

## НАНОЧАСТИЦЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА (ОБЗОР)

М. К. Бернер<sup>1</sup>, В. Е. Зарко<sup>2</sup>, М. Б. Талавар<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Организация по запрещению химического оружия (ОПХВ), 2517 Гаага, Нидерланды

<sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск  
zarko@kinetics.nsc.ru

Замена порошков металлического горючего микронных размеров в составе твердых газогенерирующих топлив на наноразмерные стала в последние десятилетия общей тенденцией при создании новых видов топлива. Введение наноконпонентов позволяет получать топлива с уникальными свойствами. Появление наноструктурированных газогенерирующих топлив открывает новые направления в области разработки высококонцентрированных и эффективных источников энергии. В настоящее время стремительно развиваются технологии крупномасштабного производства нанометаллических порошков и других наноструктурированных материалов с заданными характеристиками. В статье представлены классификация, описание и критический анализ основных методов производства наноразмерных и наноструктурированных материалов, используемых для производства газогенерирующих топлив. Перечислены основные преимущества, а также трудности, возникающие при использовании наноматериалов в топливных составах. Анализируются конкретные вопросы, связанные с высокой реакционной способностью и пирофорностью наноматериалов, и обусловленные ими риски. Обсуждены методы сохранения поверхности наноматериалов и ее пассивации. Основное внимание уделено методам, которые наиболее широко используются, а также тем, которые сегодня считаются перспективными.

Ключевые слова: наночастицы, газогенерирующие топлива, энергетические материалы.

### ВВЕДЕНИЕ

Баллистические и механические свойства твердых газогенерирующих топлив (ТГТ) существенно зависят от размера частиц их компонентов. С уменьшением размера частиц дисперсной фазы скорость горения и воспламеняемость топлива повышаются. Понятное стремление к увеличению энергоемкости топлива и улучшению его эксплуатационных характеристик заставляет специалистов исследовать возможности введения ультрамелких частиц в состав топлив. Результаты исследований подтвердили, что, хотя скорость горения не увеличивается до первоначально ожидавшихся уровней, идея замены традиционных компонентов наноразмерными имеет большой потенциал. Однако использование наночастиц в массовом производстве ТГТ ограничивалось рядом конкретных технологических трудностей. Бурное развитие нанотехнологий в

последние два десятилетия, особенно методов крупномасштабного и сравнительно дешевого производства и синтеза нанопорошков различных материалов, позволило лучше раскрыть потенциал наноматериалов в качестве компонента газогенерирующих топлив. В настоящее время многие ведущие мировые научные центры проводят исследования в этой перспективной области. Ожидания связаны с созданием ТГТ с уникальной энергетикой, высокими механическими качествами и повышенной стабильностью.

Когда речь идет о наноматериалах, используемых в газогенерирующих топливах, как правило, имеются в виду нанопорошки окислителей, металлического горючего и других гетерогенных компонентов. В целом исследуются нанопорошки различной природы, однако основной акцент сделан на нанопорошки металлов, и в первую очередь — на алюминий, наиболее широко применяемый на практике. Это, конечно, не исключает интереса к мелкодисперсным порошкам других металлов (магния, сплава Al/Mg, бора,

© Berner M. K.<sup>1</sup>, Zarko V. E., Talawar M. B.<sup>1</sup>, 2013.

<sup>1</sup>Organization for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), 2517 JR, Den Haag, Netherlands.

циркония, титана и др.). Предполагается, что замена традиционно используемых в ракетной технике металлических порошков нанопорошками может привести к увеличению скорости горения ТГТ в  $5 \div 10$  раз при неизменном массовом содержании компонентов (некоторые источники прогнозируют увеличение скорости до 30 раз) [1–4].

Рост скорости горения в результате введения нанопорошков в состав топлива обусловлен в основном следующими факторами:

- увеличение реакционной способности наноматериалов (наночастиц) по сравнению с массивными материалами (микрометрическими частицами);
- повышение скорости диффузии реагентов;
- увеличение скорости энерговыделения за счет значительно более короткого времени сгорания наночастиц.

На практике использование наночастиц способствует эффективному смешиванию компонентов, что обеспечивает их более тесный контакт, — фактор, который облегчает диффузию реагентов к поверхности и увеличивает их реакционную способность. В исследованиях по горению многослойных термитных нанополенок [5] обнаружено, что скорости их горения (порядка  $1 \div 20$  м/с) значительно выше, а максимальные температуры во фронте ниже, чем в порошковых системах. Индивидуальные слои в этих пленках обычно состоят из различных металлов (Al, Ni, Pt, Co, Nb) либо оксидов (CuO и др.). Было также показано, что при нагреве до 600 К пленки Ti/Al самовоспламеняются, и эта температура на  $300 \div 400$  К ниже температуры теплового взрыва порошковых смесей с микронным размером частиц.

## 1. СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

### 1.1. Классификация по размерам

В связи со спецификой обсуждаемого вопроса важно начать с определения некоторых ключевых понятий для их более ясного и правильного использования. Согласно определению [6] порошок представляет собой дисперсную систему, состоящую из твердых частиц в дисперсном состоянии,

распределенных в газовой (обычно воздушной) среде. Другими словами, это смесь либо отдельных твердых контактирующих друг с другом тел, либо их агломератов или агрегатов. Как правило, почти все сухие материалы могут быть квалифицированы как порошки, но правильнее использовать данный термин применительно только к высокодисперсным системам с частицами такого размера, что силы межчастичного взаимодействия либо равны, либо меньше массы частиц. Это требование считается выполненным для дисперсных систем с размером частиц  $0.001 \div 1000$  мкм. Частицы размером менее 0.001 мкм, как правило, называются кластерами, а размером более 1000 мкм — гранулами.

Частица — это морфологический элемент порошка, который не может быть далее фрагментирован в ходе стандартных процессов разделения. Структура частиц может быть сложной.

Агломерат и агрегат — несколько частиц, объединенных в более крупные образования. Они отличаются наличием внутренних пор: агломераты их имеют, а агрегаты не имеют (рис. 1).

Наночастицы — образования, состоящие из связанных атомов и молекул размером менее 100 нм. Наночастицы включают в себя от нескольких десятков до  $\approx 10^6$  атомов. Этот термин не совсем точный и может рассматриваться только в качестве рабочего определения. В частности, он не учитывает различия между молекулами и наночастицами. Как известно, полимерные молекулы с большим числом атомов (в том числе биологического происхождения) имеют очень большие размеры, которые находятся в нанодиапазоне. Трудно провести четкую грань между ними и наночастицами. Наночастицы особенно склонны к агломерации и агрегации.

Кластер — группа атомов, молекул или ионов, близко расположенных и связанных друг с другом.

В настоящее время не существует последовательной и обоснованной классификации дисперсных систем, в том числе в области нанометровых размеров. Различные отрасли промышленности используют специфические определения, так называемые отраслевые классификации. Например, порошки, используемые в



Рис. 2. Дисперсные материалы и размер дисперсной фазы

металлургии, классифицируются следующим образом: сверхтонкий (ультрамелкий) — диаметром менее 500 нм, очень мелкий — от 500 нм до 10 мкм, мелкий — 10 ÷ 40 мкм, среднего размера — 40 ÷ 150 мкм, грубый — 150 ÷ 500 мкм.

Для порошков, синтезированных в плазменном источнике, принята следующая классификация: наноразмерные (ультрадисперсные) — от 1 до 30 ÷ 50 нм, высокодисперсные — от 30 ÷ 50 до 100 ÷ 500 нм,

дисперсные — от 100 ÷ 500 нм до 10 мкм. Классификация построена с учетом специфики гранулометрического состава материалов, полученных по плазменной технологии.

Ученые и исследователи используют обычно следующую классификацию: ультрадисперсные (сверхтонкие) порошки — 1 ÷ 100 нм, тонкие — от 100 нм до 10 мкм, мелкие — 10 ÷ 100 мкм, грубодисперсные — 200 ÷ 1 000 мкм (рис. 2) [7].

С физической точки зрения выглядит оправданным включать дисперсные системы в категорию наноразмерных, если при уменьшении их линейных размеров заметно изменяются свойства материала частиц. Многие основные физические и химические свойства материалов, такие как плотность, модуль Юнга, электропроводность, температура плавления, энергия ионизации и ряд других, резко изменяются при достижении определенного критического размера частиц. Чаще всего такие эффекты проявляются для частиц размером менее 100 нм, а наиболее четко это прослеживается для частиц размером менее 10 ÷ 20 нм. В частности, температура плавления алюминия понижается на 140 К [8] при уменьшении диаметра наночастиц до 5 нм (рис. 3).

Майкл Фарадей был первым ученым, обнаружившим отличие оптических свойств наночастиц золота в коллоидных растворах от свойств массивного металла. Таким образом, можно утверждать, что начало науке о наносостоянии вещества было положено в 1847 г. [9]. Экспериментально обнаружено, что температура начала интенсивного окисления частиц алюминия размером 40 нм равна приблизительно 500 °С, что значительно ниже температуры плавления металла (≈660 °С). Для сведения укажем, что температура начала интенсивного окисления частиц алюминия микронных размеров превышает 700 °С [10].

С точки зрения теории горения существуют два разных масштаба длины

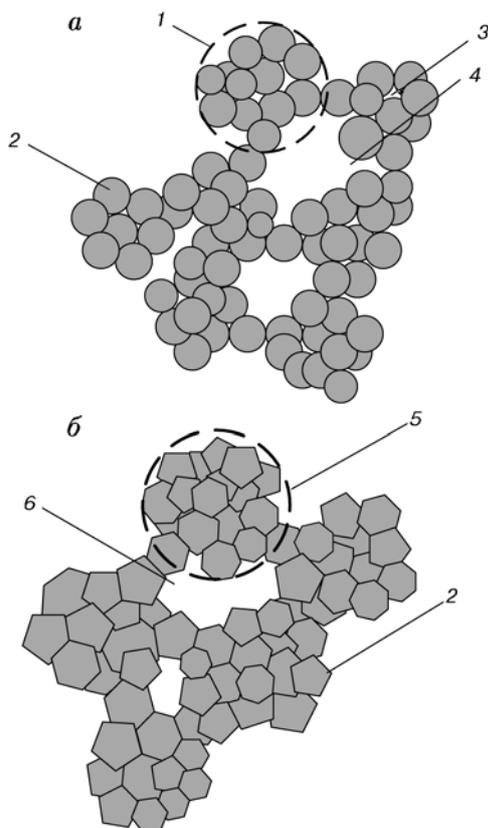


Рис. 1. Агломерированные (а) и агрегированные (б) порошки:

1 — агломерат, 2 — первичная частица, 3 — пора внутри агломерата, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора

[11], связанных с сжиганием мелких частиц топлива в газовой среде. Первый масштаб определяется числом Дамкёлера ( $Da$ ), которое равно отношению времени полного сгорания частиц в диффузионно контролируемом и кинетическом (гетерогенная реакция) режимах:  $Da_s = t_{diff}/t_{geter}$ . Условие  $Da_s = 1$  соответствует переходу от диффузионно контролируемого к кинетически управляемому режиму горения. Оно показывает, что частицы очень малых размеров  $d$  при сравнительно низких давлениях должны гореть в кинетически контролируемом режиме. Пример такой оценки приведен в [12]. Если предположить единичную вероятность прилипания молекул к поверхности и принять формулу  $t_{diff} = d^2/16D$ , получаем, что  $Da_s = F(d^4, D^{-1}, p, T^{-0.5})$ , где  $D$  — коэффициент диффузии. Было показано [12], что для системы Al/O<sub>2</sub> значение  $Da_s = 1$  достигается при  $T = 3000$  К и  $p = 10$  атм, при этом диаметр частиц Al равен  $d = 15$  нм.

Другой масштаб длины задается числом Кнудсена:  $Kn = 2\lambda/d$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега молекул в газе. При  $Kn < 1$  частицы не могут рассматриваться в качестве макроскопических частиц в континууме газа и во многом будут вести себя как большие молекулы. Условие  $Kn < 1$  выполняется при атмосферном давлении для частиц размером менее 100 нм в диапазоне температур от исходной до температуры пламени [5]. В этом случае реакционная

способность частиц определяется в основном кинетикой гетерогенной реакции, а не диффузией газообразного окислителя. Следует отметить, что в последнем случае может стать сомнительным использование континуального подхода в описании горения и движения очень мелких частиц [13]. В настоящее время получены экспериментальные доказательства перехода от диффузионного к кинетически контролируемому режиму горения в случае мелких частиц Al при изменении их размера при заданном давлении [14].

## 1.2. Влияние увеличения удельной поверхности

С уменьшением размера частиц доля атомов, расположенных на поверхности и способных участвовать в химической реакции, увеличивается. Реакционная способность наночастиц повышается именно благодаря их большой удельной поверхности. Поверхностные атомы (или молекулы) окружены уменьшенным количеством ближайших соседей, поэтому они имеют свободные (ненасыщенные) связи [15]. Из-за этого эффекта поверхностные атомы подвергаются действию сил, направленных внутрь объема частицы. В результате связи между поверхностными и подповерхностными атомами (или молекулами) становятся слабее тех, которые существуют между атомами, расположенными в объеме. Атомы влияют друг на друга на расстоянии пяти межатомных длин [16]. Таким образом, мы наблюдаем формирование поверхностного слоя, в котором атомы находятся в особом состоянии. Толщина этого слоя около 5 атомных слоев и равна  $\approx 1$  нм.

Расчеты показывают, что у наночастиц диаметром 3 нм приблизительно 50 % всех атомов принадлежат поверхностному слою (табл. 1). Очевидно, что для частиц такого размера понятия свойств поверхности и объема несут в значительной степени условный характер.

Другой эффект, характерный для металлических наночастиц, полученных по взрывным технологиям, связан с наличием дополнительной или избыточной энергии. Причиной такого эффекта может стать экстремально быстрое образование частиц при конденсации паров металла и связанное с ним появление несбалансированных, метастабильных и напряженных структур

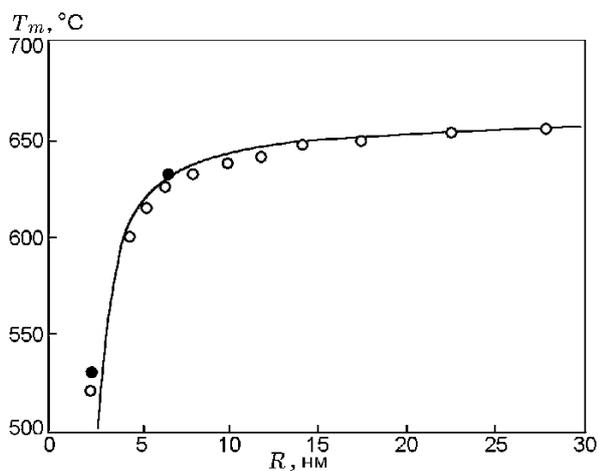


Рис. 3. Температура плавления алюминия как функция радиуса наночастиц [8]

в кристаллической решетке. В нормальных условиях эти дефекты могут существовать в течение длительного времени. При нагревании, однако, метастабильные структуры могут ослабляться вследствие реструктуризации кристаллической решетки, при этом происходит выделение дополнительной (избыточной) энергии в виде тепла. Эти релаксационные процессы протекают при температурах значительно ниже температуры плавления массивного материала. Предполагается, что частицы, полученные по технологии электрического взрыва металлических проволочек (ЭВП), могут содержать большое количество дополнительной энергии в метастабильных структурах.

Идея существования избыточной энергии (до 400 кал/г) в наночастицах алюминия была введена в обиход в работе [18] и подробно исследована в [19]. В экспериментах по дифференциально-термическому анализу найдено [19], что для изготовленных методом ЭВП наночастиц Al ( $50 \div 100$  нм), имеющих возраст  $0.5 \div 1.5$  года, не удается обнаружить какого-либо эффекта запасенной энергии. Наблюдаемый слабый экзотермический пик при  $580^\circ\text{C}$  связан с окислением частиц благодаря наличию небольших количеств примесей в продувочном газе (аргон или гелий), а также с возможным действием адсорбированного воздуха. В итоге был сделан вывод, что по крайней мере для наночастиц, которые хранятся в течение шести и более месяцев, не существует никакой

дополнительной энергии, которая может быть использована для увеличения эффективности твердого топлива [19]. Следует отметить, что эффект запасенной энергии должен проявляться в значениях удельного импульса твердого топлива. В то же время повышенное количество оксида в наноразмерных частицах Al может уменьшить и замаскировать этот эффект. Поэтому для его обнаружения необходимы специализированные детальные измерения, которые могут быть выполнены в будущем.

Эффективность работы твердотопливных двигателей при использовании нанопорошков металлов повышается в результате уменьшения потерь энергии, связанных как с неполнотой сгорания частиц металла в камере сгорания (что часто наблюдается для традиционных металлических порошков микронных размеров), так и с наличием так называемых двухфазных потерь и шлаковых остатков, обусловленных присутствием частиц относительно больших размеров в конденсированных продуктах сгорания. Вместе с тем существенно увеличенная скорость горения [20–23] позволяет значительно упростить конфигурацию заряда топлива и конструкцию двигателя в целом. Для классических ТГТ в большинстве случаев приходится проектировать заряды с центральным отверстием (зачастую сложной геометрической формы), что позволяет реализовать радиальное горение и обеспечивает большую поверхность горения, требуемую для генерации увеличенного объема газообразных продуктов горения в единицу времени. Можно ожидать, что при использовании твердых топлив, содержащих наноконпоненты и имеющих высокую скорость горения, отпадет необходимость применения зарядов сложной формы.

### 1.3. Метастабильные композиты

Нанопорошки применяют также для получения так называемых метастабильных межмолекулярных композитов (ММК). Это смеси наноразмерных реагентов, стабильные при нормальных условиях и способные взаимодействовать друг с другом с выделением большого количества энергии при срабатывании запускающего импульса (теплового, механического или электрического). Примером таких ММК

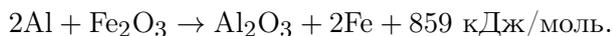
Таблица 1

Число атомов в наночастицах алюминия различного диаметра (диаметр атома алюминия 0.286 нм) [17]

Диаметр наночастиц, нм	Общее число атомов в наночастице	Число атомов на поверхности
0.858	13	12 (92.3 %)
1.43	55	42 (76.4 %)
2.574	309	162 (52.4 %)
3.146	561	252 (44.9 %)
4.862	2 057	642 (31.2 %)
14.014	$4.09 \cdot 10^4$	$5.76 \cdot 10^3$ (14.1 %)
56.914	$3.28 \cdot 10^6$	$9.80 \cdot 10^4$ (3.0 %)

служат смеси нанопорошков таких металлов, как Al, Mg, Zr, Hf и т. д., и нанопорошков оксидов металлов —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . В сущности, это известные композиции типа термитов, с той лишь разницей, что в данном случае реагенты находятся в наносостоянии и тесном контакте друг с другом (в некоторых случаях эти смеси называют супертермитами). В случае классических термитов реакция горения протекает медленно из-за сравнительно медленного процесса диффузии. Когда реагенты находятся в наносостоянии, диффузионное расстояние становится намного короче и скорость реакции увеличивается на несколько порядков по сравнению со скоростью реакции обычных термитов. При определенных условиях реакция проходит в режиме взрыва.

Взаимодействие алюминия и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  может быть представлено следующим уравнением:



Реакция сопровождается выделением большого количества тепла. Добавки полимерных материалов или связующих либо газообразующих реагентов к ММК на основе металла и оксида металла способны обеспечить получение необходимого рабочего тела в процессе горения. Предполагается, что такие смеси найдут применение в качестве композиций для генерации газа. Они могут сочетать высокие энергетические характеристики с беспрецедентной стабильностью, безопасностью и возможностью точной регулировки скорости горения в широких пределах путем варьирования гранулометрического состава.

Особый интерес представляет применение ММК в микродвигателях. Это связано с получением реактивной тяги в микромасштабе и использованием названных энергетических материалов в микродвигателях и даже в небольших космических аппаратах. Гексоген и октоген, широко используемые в обычных силовых установках, не могут найти применения в микродвигателях из-за высоких потерь энергии в окружающую среду (в том числе в стенки камеры). В случае с нанотермитами потери энергии в стенки камеры пренебрежимо малы. Например, скорость горения нанотермита  $\text{MoO}_3\text{—Al}$ , изготовленного механическим смешиванием

частиц алюминия размером 79 нм и хлопьев  $\text{MoO}_3$  размером  $30 \times 200$  нм, достигает 790 м/с в металлической трубке диаметром 0.5 мм. Эта композиция считается перспективной основой для топлив в микромасштабных ракетах [24]. Другие возможные применения наноразмерных ММК — в средствах детонации и электрических запалах [25].

В настоящее время изучаются три технологических подхода к получению таких ММК: механическое перемешивание, перемешивание с прерванным реагированием и золь-гель технологии. Первый подход — самый простой и наиболее распространенный способ производства нанотермитов. Нанопорошки оксидов металлов и горючий компонент смешивают в легколетучей инертной жидкости (для снижения статического заряда) и обрабатывают ультразвуком, чтобы гарантировать равномерное распределение компонентов и их дезагрегацию. После испарения жидкости термит готов к использованию. Технология механического перемешивания пригодна практически для всех термитных систем. Ее простота обеспечивает ей широкое применение. Основной недостаток связан с необходимостью использования наноразмерных исходных материалов. Два других метода производства нанотермитов будут обсуждены ниже.

#### 1.4. Катализаторы

Другая область применения наноразмерных материалов, которая в настоящее время интенсивно исследуется, — это наноразмерные катализаторы в составе смесевых ТГТ. Поскольку каталитическая активность гетерогенных катализаторов зависит от их удельной поверхности, интуитивно можно ожидать, что уменьшение размера зерна катализатора приведет к увеличению каталитической активности. И действительно, исследования многих авторов подтверждают, что эффективность многих гетерогенных катализаторов значительно возрастает при переходе от микронного к наноразмерному масштабу. В работе [26] обобщены результаты многих исследований по применению нанокатализаторов в смесевых ТГТ.

Классический катализатор для топлив на основе перхлората аммония (AP) — оксид трехвалентного (III) железа —

Таблица 2  
Скорость разложения АР с наноразмерным  
и микрометрическим катализаторами [26]

Образец	Скорость разложения, мин <sup>-1</sup> (25 % разложения)	
	наноразмерный катализатор (1 % (масс.))	микрометрический катализатор (1 % (масс.))
АР	0.142	0.142
АР + CuO	0.819	0.167
АР + NiO	0.745	0.156
АР + Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.600	0.180
АР + MnO <sub>2</sub>	0.595	0.151

при использовании в наноразмерной форме (3.5 нм,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в количестве 5 % (масс.) снижает температуру начала высокотемпературного разложения АР на 77 °С. Многие другие оксиды переходных металлов также демонстрируют повышенную каталитическую активность в наноразмерном виде, если сравнивать с массивными образцами (табл. 2). Очевидно, что при переходе от микронных к нанометровым размерам и увеличении удельной поверхности порошка число активных центров и кислородных вакансий на поверхности частиц резко возрастает. Эти морфологические изменения улучшают каталитическое действие названных наноразмерных материалов и обеспечивают возможности их использования в качестве эффективных катализаторов.

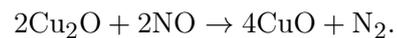
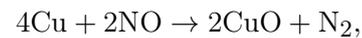
Другая группа катализаторов разложения АР — феррошпинели — также приводит к росту каталитической активности при переходе к наноразмерным формам. Модельное смесевое ТГТ на основе АР и НТРВ (полибутадиена с гидроксильными концевыми группами) демонстрирует многократное увеличение скорости горения в присутствии феррошпинельных наночастиц в составе топлива. Относительная эффективность некоторых наноразмерных катализаторов этого типа уменьшается в следующем ряду:



В дополнение к вышеприведенным примерам отметим, что наноразмерные порошки Cu, Ni и Al при добавлении к АР снижают энергию активации

его высокотемпературного разложения соответственно на 22, 10 и 5 кДж/моль.

Наноразмерные частицы меди легко реагируют с оксидами азота по схеме



Известно, что наночастицы меди содержат многочисленные дефекты кристаллической решетки на поверхности. Атомы меди на дефектах имеют тенденцию адсорбировать вещества с избытком электронов, чтобы перейти к устойчивым состояниям. Атомы азота в составе АР содержат избыток электронов и вступают в реакцию с атомами меди. Связь N—Cl становится слабее и легко разрывается. Это облегчает образование NH<sub>3</sub>. Небольшое количество наночастиц магния также существенно катализирует разложение АР через снижение температуры разложения.

### 1.5. Проблемы использования

Замена традиционных компонентов их аналогами в наноразмерной форме наряду со многими преимуществами и перспективами использования создает ряд технических проблем. Эти проблемы связаны с обсуждавшимися выше огромной удельной поверхностью порошков и повышенной реакционной способностью частиц [27]. Наночастицы, как правило, быстро взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха. На практике металлические наночастицы, кроме случаев, когда приняты специальные меры, покрыты слоем оксида. Так, например, частицы алюминия размером  $\approx 10$  нм покрыты слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 2.5 ÷ 3 нм, который понижает суммарную реакционную способность частиц в процессе сгорания и вносит заметный балласт в исходный состав ТГТ, что приводит к потерям энергии. Если же алюминий используется в виде частиц микрометрических размеров, массой оксида можно пренебречь. Высокая реакционная способность наночастиц требует специальных мер для их защиты. Некоторые методы защиты рассмотрены ниже.

Еще одна серьезная техническая проблема применения нанопорошков связана с увеличением вязкости массы неотвержденного смесевое ТГТ и с обусловленными

этим трудностями его переработки. При использовании традиционных для ТГТ гетерогенных компонентов удельная поверхность вещества  $S_{уд}$  (т. е. суммарная поверхность, соответствующая 1 г данного материала) находится в пределах  $0.05 \div 2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для непокрытых нанопорошков металлов  $S_{уд} = 7 \div 40 \text{ м}^2/\text{г}$  и даже выше. Наличие оксидного покрытия может повысить это значение до  $50 \div 70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Сфероидизация частиц уменьшает удельную поверхность порошков, и, наоборот, в случае частиц неправильной формы, особенно с неровной и развитой поверхностью, удельная поверхность может достигать огромных значений. Увеличение  $S_{уд}$  приводит к росту влияния поверхностных эффектов (адгезия, трение и т. п.). Исходя из результатов исследования реологических характеристик суспензий на основе НТРВ, наполненных наночастицами алюминия, выведено следующее соотношение для относительной вязкости суспензии  $\eta_{rel, Alex-S}$  в зависимости от объемной концентрации  $C_v$  твердой добавки [10]:

$$\eta_{rel, Alex-S} = \eta_{suspension} / \eta_{НТРВ} = 1 + 5.5C_v - 31.4C_v^2 + 74.5C_v^3.$$

Это уравнение справедливо при объемной концентрации металлических наночастиц  $C_v \leq 50 \%$ .

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

В настоящее время для получения наночастиц используются различные методы. С одной стороны, это связано с разнообразными свойствами исходного сырья, а с другой — обусловлено различными сферами применения нанопорошков и соответствующими конкретными требованиями к ним. Надо иметь в виду, что ряд важных характеристик наноматериалов, таких как форма, размер, средний диаметр частицы, удельная поверхность, чистота и другие, изменяются в широких пределах в зависимости от выбранного способа производства. Например, путем изменения технологии синтеза и условий получения можно производить наночастицы сферической, игольчатой или неправильной формы и с очень развитой поверхностью. Дисперсным составом также можно управлять путем изменения

условий процесса получения. Иначе говоря, сегодня можно выбирать метод синтеза наночастиц в зависимости от области их применения.

Методы получения нанопорошков должны отвечать следующим общим требованиям:

- высокий уровень производительности труда;
- долгосрочная стабильность, т. е. поверхность частиц должна быть защищена от окисления и спекания порошка в процессе производства и хранения;
- гарантированное качество производства и получение нанопорошков с контролируемым составом;
- гарантированное производство продуктов с определенным размером частиц и узким диапазоном размеров (гранулометрический состав должен быть управляемым).

Как правило, методы получения наноразмерных частиц классифицируются в зависимости от характера процесса, приводящего к образованию частиц, и, следовательно, речь идет о механических, физических и химических методах. В статье мы будем придерживаться этой классификации, а также рассмотрим методы, которые используются для получения наноматериалов для производства смесевых ТГТ.

### 2.1. Механические методы

Механические методы основаны на применении интенсивных деформирующих усилий к исходному сырому материалу (давление, трение, изгиб, вибрация и др.). Эта группа методов включает в себя механическое дробление, интенсивную пластическую деформацию и механическое воздействие различных сред на исходное вещество. Методы механического фрагментирования часто называют механическим синтезом.

При фрагментации механическое воздействие носит импульсный характер: давление не является постоянным и производит воздействие на протяжении всего времени присутствия частиц в реакторе, но только в моменты столкновения частиц и в течение короткого времени после них. Механическая фрагментация (механический синтез) осуществляется внутри различных видов оборудования, таких как шаровые, планетарные, вибрационные, водоструйные, вихревые мельницы и аттриторы [10, 28].

С точки зрения механической конструкции проще всего устроена шаровая мельница. Это стальной барабан, содержащий мелющие тела, как правило сферические, выполненные из твердых сплавов или стали. Барабан вращается, и измельчающие тела поднимаются в направлении движения до момента, когда сила тяжести превышает сумму всех других сил, действующих на тела. Дойдя до критической высоты, мелющее тело падает вниз и разбивает основное сырье, ударяя по нему и измельчая его о стены барабана и поверхность других мелющих тел.

Механизм и интенсивность фрагментации в шаровых мельницах зависят от различных технологических параметров, таких как скорость вращения, масса и количество измельчающих тел, продолжительность процесса, масса основного материала, форма мелющих тел, среда, в которой происходит процесс. Часто, чтобы свести к минимуму загрязнение конечного продукта материалами оборудования, измельчающие тела изготавливают из карбида вольфрама и процесс проводят в среде инертного газа. Форма частиц, полученных в шаровых мельницах, неправильная, а их поверхность гладкая.

Существуют различные типы шаровых мельниц. Шаровые вибрационные мельницы имеют несбалансированный вал, и вся конструкция крепится на демпфированном основании (рис. 4). Вращение вызывает круговые колебания барабана с амплитудой  $3 \div 4$  мм, траектория которых лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости вращения вибрирующей оси. При этом по сравнению с классическими шаровыми мельницами момент индивидуальных мелющих тел ниже, но большое количество и высокая частота ударов вызывают интенсивное измельчение основного материала. Мелющие тела изготавливаются из стали или твердых сплавов и имеют сферическую или цилиндрическую форму. Частицы порошков, полученных в вибрационных мельницах, в основном круглой формы, что связано с окклюзией (обтюрацией) частиц. Высокая частота воздействия не позволяет происходить самовосстановлению трещин и залечиванию дефектов на поверхности частиц. В результате материал приобретает высокий уровень усталости, и процесс измельчения происходит

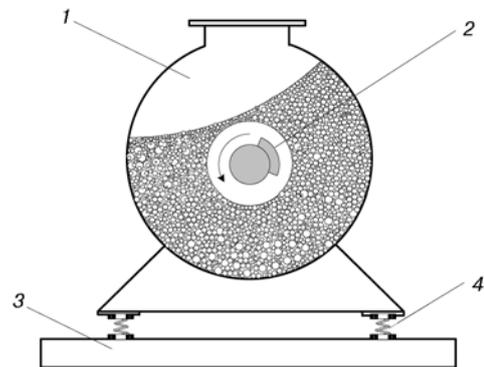


Рис. 4. Схема вибрационной мельницы:

1 — корпус, 2 — несбалансированный вал, 3 — основание, 4 — пружинные амортизаторы

гораздо быстрее.

Шаровые мельницы и вибрационные шаровые мельницы могут быть использованы также для приготовления некоторых ММК (нанотермиты) по технологии измельчения с прерванным реагированием (ИПР). Суть метода состоит в совместном помоле частиц оксида металла и металла, причем частицы компонентов могут быть как наноразмерными, так и микронных размеров. В процессе измельчения компоненты частицы смешиваются и образуют нанокompозитные частицы, в которых горючее и окислитель содержатся в одной и той же частице. Размеры частиц, изготовленных по технологии ИПР, находятся в диапазоне  $1 \div 50$  нм, частицы состоят из слоев металла (например, Al) и окислителя толщиной около 10 нм. Размер частиц является функцией времени измельчения, однако вследствие высокой реакционной способности смеси через некоторое время обработки (в зависимости от начального размера частиц, типа компонентов и среды измельчения), когда частицы уменьшаются ниже определенного размера, в процессе измельчения происходит воспламенение смеси. Во избежание накопления статического электричества в камеру мельницы, как правило, добавляется жидкость, например гексан. Термин ИПР подразумевает, что измельчение прекращается до момента воспламенения смеси. Преимуществами этого метода являются: возможность использования микрометрических начальных частиц; производство нанокompозитных

частиц с плотностью, приближающейся к теоретической; сильно уменьшенное присутствие оксида металла из-за инкапсуляции металла в матрице частиц; точный контроль степени перемешивания и, соответственно, реактивности путем изменения времени измельчения. Основной недостаток метода в том, что лишь немногие термитные смеси могут быть получены методом ИПР, в то время как большинство смесей слишком чувствительны и загораются до достижения достаточного перемешивания.

Гироскопические мельницы представляют еще один тип шаровых мельниц. Их рабочий барабан вращается вокруг как горизонтальной, так и вертикальной оси. Измельчающие тела выполняют сложные движения, и, как следствие, материал подвергается интенсивной фрагментации.

В атриторах (рис. 5) измельчающие тела размещаются в вертикальном неподвижном барабане, в котором имеется вертикальный лопастной смеситель, вращающийся со скоростью выше 100 об/мин. Такие измельчители просты для изготовления, удобны в использовании и позволяют вести непрерывный процесс. Процесс фрагментации производит частицы в узком диапазоне размеров и позволяет достичь результата намного быстрее по сравнению с другими типами шаровых мельниц. Атриторы имеют самую высокую емкость по загрузке основного материала.

Газоструйные мельницы [6] обеспечивают тонкое измельчение основного материала при действии газовой струи под давлением (воздух, инертные газы), подаваемой в рабочую камеру через сопла со скоростью звука или сверхзвуковой. В камере исходные частицы соударяются с металлической стенкой или друг с другом, особенно эффективно при наличии встречных струй. Струйные мельницы часто используются совместно с другими устройствами. В частности, исходным материалом могут служить порошки с частицами большого размера, полученные в других видах оборудования. В струйных мельницах, например, можно измельчать губку металлов, полученную электрохимическими методами. Как правило, для того чтобы предотвратить окисление, требуется создать инертную среду в рабочей камере. Кроме того, в целях повышения эффективности

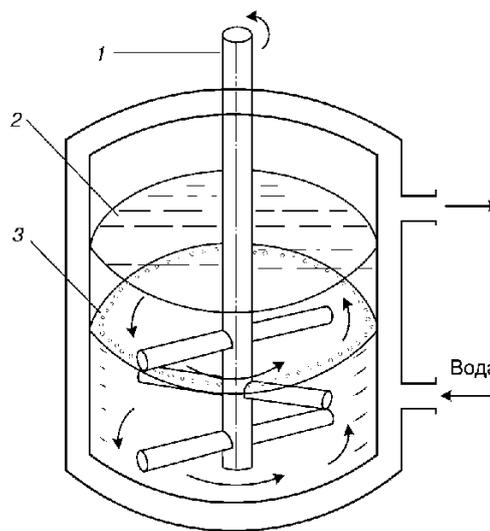


Рис. 5. Схема атритора:

1 — вал мешалки, 2 — измельчаемый материал, 3 — мелющие тела

измельчения этот процесс может проводиться в жидких органических средах.

Вихревые мельницы используются в основном для получения нанопорошков из ковкого металла. Измельчение происходит за счет столкновения частиц перемалываемого материала. Рабочая камера вихревой мельницы имеет лопасти, расположенные напротив друг друга и вращающиеся в противоположных направлениях с высокой скоростью ( $\approx 3000$  об/мин — обязательно с постоянной скоростью). Частицы базового материала поступают в закрученный лопастями поток, где сталкиваются друг с другом и распадаются. С помощью газа-носителя измельченные частицы перемещаются за пределы рабочей камеры и направляются в приемную камеру. В приемной камере крупные частицы осаждаются на дно и снова возвращаются в рабочую камеру для дальнейшей обработки. Мелкие частицы уносятся газовым потоком в отдельный бункер, который периодически выгружается. В зависимости от типа материала частицы, полученные на вихревых мельницах, могут иметь неправильную форму или быть пористыми либо сферическими. Основным преимуществом вихревой мельницы является то, что порошок не загрязняется материалом от мелющих тел.

Разновидностью вихревой мельницы служит пневматический измельчитель

оригинальной конструкции [29]. В запатентованном устройстве струя газа под давлением  $4 \div 8$  атм подается в насыпной слой металлического порошка, при этом исходные частицы микронных размеров увлекаются газовым потоком и попадают на вращающийся центробежный классификатор. Мелкие (измельченные) частицы проникают через классификатор в устройство пылеотделения, а крупные частицы возвращаются в слой исходного порошка. Таким способом удается получать наночастицы алюминия среднего размера 220 нм ( $S_{уд} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с содержанием активного металла до 94.7 %.

Для получения нанопорошков из трудноизмельчаемых материалов достаточно успешно используются планетарно-центробежные мельницы. В работе [30] приведены результаты высокоинтенсивного измельчения  $\alpha$ -оксида алюминия с добавлением вещества, предотвращающего агрегацию и рост частиц. Найдено, что в зависимости от условий получения средний размер частиц порошка находится в диапазоне  $18 \div 25$  нм. Такие порошки применяются для изготовления керамик, обладающих низкотемпературной пластичностью.

В категорию механических методов попадает гидродинамический метод кавитации. Кавитация представляет собой процесс образования газовых каверн внутри жидкости вследствие местного понижения давления в ней. Кавитация может быть вызвана увеличением скорости движения жидкости и наблюдается при прохождении акустической волны через жидкость или при движении твердого тела в жидкости. В гидродинамическом методе кавитации для получения наночастиц используется ультразвук с частотой 16 кГц. В полупериоде разрежения в жидкости образуются быстро растущие полости газа. В полупериод сжатия полости сжимаются и разрушаются. Сокращение и последующее уничтожение полостей в жидкости под действием звукового давления происходит в очень короткий промежуток времени —  $10^{-3} \div 10^{-5}$  с. Мгновенное уничтожение полости приводит к образованию ударной волны, на фронте которой давление достигает 1000 МПа, а температура  $\approx 3000$  К. Этой энергии вполне достаточно для разрушения твердых поверхностей, соседствующих с

микровзрывами. Формирование наночастиц имеет тенденцию к агрегированию. Для предотвращения агрегации и обеспечения равномерной концентрации материала в камере используются поверхностно-активные вещества.

При механической фрагментации продолжительность технологического цикла зависит от типа измельчаемого материала, мощности оборудования и требуемого уровня дисперсии. Цикл может длиться от нескольких часов до нескольких дней. Так, например, в шаровых мельницах процесс продолжается от 1 до 100 ч, а в вихревых — до 300 ч. Как уже было сказано, механическое измельчение производит частицы различной формы. Размер частиц зависит также от условий технологического процесса и типа используемого материала и составляет от нескольких единиц до сотен нанометров. Доказана зависимость между температурой плавления металла и достижимым минимальным размером частиц. В большинстве случаев чем выше температура плавления, тем меньше минимальный размер частиц. Во время измельчения часть механической энергии преобразуется в тепло. В результате отдельные частицы спекаются. При обработке металлов с низкой температурой плавления этот эффект выражен наиболее сильно.

Как правило, в механических измельчителях металлических порошков минимальный размер частиц зависит от двух конкурирующих процессов — спекания, чему способствует повышение температуры, и фрагментации под действием механического разрушения, связанного с соударением частиц с измельчающими телами и стенками оборудования, а также с столкновениями между частицами. Судя по всему, снижение температуры плавления при попадании размера частиц в нанометровую область (особенно ниже 10 нм) является еще одним фактором влияния.

Фракция мелких частиц может быть увеличена за счет применения технологии криоизмельчения. Процесс ведется в среде жидкого азота или другого жидкого инертного газа. Жидкий азот регулирует температуру оборудования, и процесс измельчения занимает меньше времени. Жидкий азот может взаимодействовать с металлом, образуя тонкий слой нитрида на поверхности, который

препятствует спеканию (он действует как диспергатор). Кроме того, он препятствует загрязнению наночастиц материалами стенок камеры или мелющих тел.

Механические методы имеют следующие преимущества:

- сравнительно простая технология;
- возможность получения нанопорошков из сплавов и соединений;
- универсальность.

К их недостаткам относят:

- трудность контроля формы и дисперсного состава наночастиц;
- невозможность получения нанопорошков металлов сверхвысокой чистоты.

## 2.2. Физические методы

Группа физических методов для получения наноматериалов включает в себя методы, основанные на испарении и последующей конденсации, на диспергировании расплавов, а также методы вакуумной сублимации.

Метод испарения и конденсации [31] основан на быстром изменении агрегатного состояния материала, происходящего в результате изменения состояния вещества: от пара до твердого состояния или от пара до жидкого и затем твердого состояния. Существуют различные варианты реализации этого метода. Испарение может происходить в вакууме или инертной газовой среде. Нагрев осуществляется с помощью плазмы, лазера, индукции, электрической дуги разряда, ионизации или других средств.

Отметим, что один из первых способов получения наночастиц методом конденсации паров металлов был предложен в 1959 г. в Институте химической физики АН СССР (Москва). Он основан на индукционном разогреве и испарении небольшого образца металла с последующей конденсацией капель металла в проточной камере [32].

Технология нагрева плазмой [33] нашла широкое применение в производстве металлических наночастиц. Обычно параметры плазмы таковы: температура  $2000 \div 10\,000$  К (низкотемпературная плазма) и давление  $10^{-5} \div 10^3$  МПа, создаваемые в электродуговых плазматронах высокой или сверхвысокой частоты. Стабильная плазма низкого давления может быть получена за счет

использования инертных газов с небольшими добавками водорода.

Испаряемый материал вводится в зону плазмы в виде порошка или испаряемого анода. В результате образуется сильно нагретый газ, который впоследствии подвергают резкому охлаждению. Получение дисперсного материала происходит при взаимодействии с потоком охлаждающего газа или на холодной поверхности. Таким образом, достигается градиент температуры  $10^5$  К/м, достаточный для получения частиц размером  $5 \div 100$  нм, даже для очень вязких металлов. При скорости охлаждения  $10^5 \div 10^8$  К/с можно получить порошок алюминия с размером частиц  $0.5 \div 50$  нм и удельной поверхностью  $(30 \div 70) \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Форма частиц, полученных в плазме, — сферическая и часто с неровной поверхностью.

Схема установки для получения металлических наночастиц способом плазменного плавления и испарения микронных частиц металла [34] представлена на рис. 6. Частицы порошка металла поступают в электродуговой плазменный поток внутри вихря технологического газ-носителя (аргона). Здесь они испаряются, и образовавшаяся парогазовая смесь подается в конденсатор и холодильник-теплообменник. Неиспарившиеся частицы отделяются от парогазового потока в испарительной камере за счет центробежных сил газового вихря

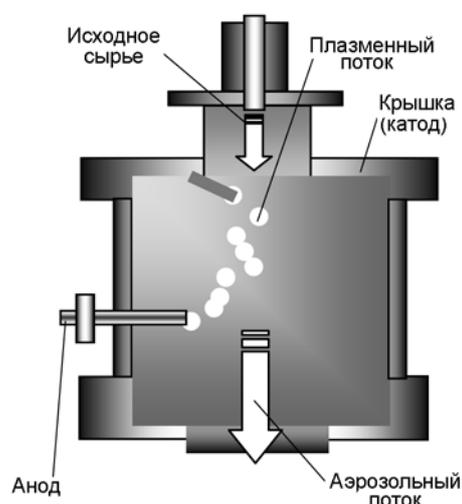


Рис. 6. Принципиальная схема метода плазменной переконденсации металлических частиц [34]

и улавливаются с помощью фильтра. Охлажденный до  $50 \div 60$  °С аэрозольный поток с наночастицами металла проходит через тонкие фильтры, на которых осаждаются полученные наночастицы. Установка может работать в непрерывном режиме. Этот метод обладает достаточно большой производительностью, которая на единичном блоке достигает 10 г порошка в час. Средний размер частиц алюминия, произведенных методом плазменной переcondенсации, находится в диапазоне  $40 \div 60$  нм.

Преимуществом этого метода являются стабильность испарения металлов с высокой температурой плавления и низкое давление пара. Его недостатки связаны с трудностями фокусировки струи плазмы при низких давлениях (до 25 кПа) и с ненадежной работой плазмотрона при длительных режимах нагревания, что снижает эффективность этой технологии.

При использовании метода комбинированного плазменного нагрева [35] эффективность испарения дисперсного материала повышается. Происходит двухступенчатый процесс нагревания. Первоначально материал нагревается до высокой температуры с помощью плазмы, полученной при постоянном токе. После этого вещество плавится и испаряется в плазме, полученной посредством высокочастотных зарядов. Исходный материал находится в виде порошка крупного размера или стружки. Образующиеся частицы имеют сферическую форму размером более 50 нм.

Метод лазерного нагрева (лазерной абляции) позволяет более строго контролировать состав получаемых материалов и проводить испарение при более низких температурах нагрева исходного вещества [36]. По данной технологии производят порошки алюминия, титана, вольфрама и магния со средним размером частиц в несколько десятков нанометров. Кроме того, можно получать наночастицы из многокомпонентных материалов, таких как сплав Al/Mg.

Плавление в электрической дуге [37] позволяет испарять основное вещество в электрической дуге плазмотрона постоянного тока. Первоначально процесс проводился в среде инертного газа, но позже было доказано, что он гораздо более эффективен

в смеси инертного газа (как правило, аргона) и водорода. В этом случае происходит взаимодействие между металлом и атомарным водородом (растворимость атомарного водорода намного выше, чем у молекулярного водорода). Расплав оказывается пересыщенным водородом, и это ускоряет испарение соответствующего металла. Производительность процесса при реализации этой технологии повышается от 10 до  $10^4$  раз. Форма полученных частиц близка к сферической.

В последние годы нашел широкое применение метод электрического взрыва проводников (ЭВП) [10, 38]. В сущности, это вариация метода испарения-конденсации. Истоки метода восходят к опытам Наирне [39], продемонстрировавшего в 1774 г. возможность взрывного испарения металлических проводников при импульсном пропускании электрического тока (разряд конденсатора через серебряные и медные проводники). В методе ЭВП тонкие металлические проволоки диаметром  $0.1 \div 1$  мм помещают в камеру и подвергают действию импульсов электрического тока большой плотности (рис. 7). Давление в камере обычно задается в диапазоне  $0.1 \div 60$  МПа. Длительность импульса находится в пределах  $10^{-5} \div 10^{-7}$  с, а плотность тока —  $10^4 \div 10^6$  А/мм<sup>2</sup>. В этих условиях металлическая проволока мгновенно нагревается и испаряется. Процесс носит характер взрыва. Электрический взрыв сопровождается генерацией ударных

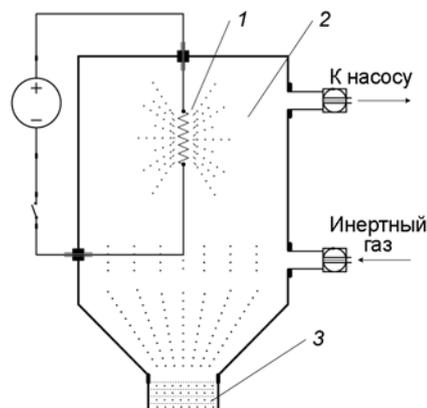


Рис. 7. Принципиальная схема установки для получения наночастиц методом ЭВП:

1 — проволочки, 2 — камера, 3 — коллектор наночастиц

волн и быстрым нагревом металла до температуры  $10^4$  К со скоростью более  $10^7$  К/с. На начальной стадии электрического взрыва нагрев металлического проводника сопровождается линейным расширением со сравнительно невысокой скоростью —  $1 \div 3$  м/с. Непосредственно во время взрыва металл нагревается выше температуры его плавления и расширяется со скоростью до  $5 \cdot 10^3$  м/с, так что раскаленный металл диспергирует взрывообразно. Давление в передней части ударной волны достигает нескольких сотен мегапаскалей, а температура — около  $10^4$  К. Затем в быстро расширяющихся парах металла начинается процесс конденсации и формирования наночастиц. Если процесс проводится в инертной среде, получают порошки металлов или сплавов металлов; с введением в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь  $O_2$ —Ar, азот, водяной пар, парафин и др.) образуются нанопорошки оксидов, нитридов, карбидов и др. Варьируя состав и концентрацию реагентов, можно получать частицы с пассивирующим покрытием. Таким образом, при проведении электрического взрыва на воздухе или в азотно-аргоновой среде получают алюминиевые и титановые частицы, покрытые слоем  $Al_2O_3$  или  $AlN$  и  $TiN$  или  $TiO_2$  (табл. 3).

Частицы, полученные путем

электрического взрыва проволочек, имеют сферическую форму. Распределение частиц по размерам описывается логарифмически-нормальным законом с  $\sigma_g = 1.3 \div 1.8$ , максимум распределения лежит в диапазоне  $10 \div 500$  нм. Средний размер частиц монотонно уменьшается с ростом плотности электрического тока и сокращением длительности импульса.

Как уже было сказано выше, частицы нанопорошков, полученных по технологии ЭВП, характеризуются множественными дефектами кристаллической решетки. При нагреве таких порошков на воздухе регистрируют две фазы зажигания. Первая происходит при температуре  $400 \div 500$  °С, а физический процесс перегруппировки кристаллической решетки связан с выделением тепла (эта фаза может сопровождаться расплавлением и поверхностным горением). Второй этап представляет собой химический процесс окисления металла. Релаксационные процессы в металлических наночастицах могут быть инициированы и за счет облучения потоком электронов. Такие случаи происходят, например, при исследовании образцов нанопорошков с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Под действием электронного пучка поверхность частиц в поле зрения становится неравномерной, в результате частицы плавятся и сливаются в более крупные.

По технологии ЭВП производят нанопорошки алюминия, титана, циркония, магния и других металлов с размером частиц  $40 \div 100$  нм и удельной поверхностью  $10 \div 20$  м<sup>2</sup>/г. Такие нанопорошки применяют в производстве смесевых ТГТ и пиротехнических средств. Этот метод используется в широком масштабе, производительность достигает нескольких сотен граммов в час.

Криогенная плавка металлов [40] является еще одним высокоэффективным методом получения нанопорошков. В этом случае металлические частицы образуются в результате спонтанной конденсации паров металла в среде криогенной жидкости. Пары металла получают путем быстрого индукционного нагрева металлического стержня мощным высокочастотным генератором. Такой метод нагрева позволяет создать высокое давление пара за очень

Таблица 3

Продукты, полученные в различных средах методом электрического взрыва проволочек

Среда	Al	Ti	Fe
Вакуум < $1.3 \cdot 10^{-6}$ Па	<i>n</i> -Al	<i>n</i> -Ti	<i>n</i> -Fe
Воздух	<i>n</i> -Al, покрыт слоем оксида	<i>n</i> -Ti, покрыт слоем оксида	<i>n</i> -Fe, покрыт слоем оксида
Азот	<i>n</i> -AlN	<i>n</i> -TiN <sub>γ</sub>	—
Вода	<i>n</i> -Al(OH) <sub>3</sub> или $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i> -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i> -FeO
Декан C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	<i>n</i> -Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	<i>n</i> -TiC <sub>γ</sub>	<i>n</i> -FeC
Керосин	Смесь карбидов	Смесь карбидов	Смесь карбидов

Примечание. Приставка *n* (*n*-Al, *n*-Ti) означает <нано>.

короткий период времени. В реактор постоянно подается криогенная жидкость, и наночастицы образуются в результате быстрой конденсации насыщенных паров металла. Пространственная область образования частиц характеризуется высокой разницей температур: около 2200 К на поверхности металла и 77 К в среде криогенной жидкости. Низкая температура среды обеспечивает высокую скорость формирования частиц и быстрое охлаждение. Для производства нанопорошков алюминия вместо жидкого азота может быть использован жидкий аргон. В этом случае можно избежать формирования AlN. Алюминиевые частицы имеют сферическую форму и диаметр менее 70 нм. Распределение частиц по размерам является логарифмически-нормальным. Выход составляет 75 % от массы основного материала, а производительность около 60 г/ч.

Проведение процесса в вакууме позволяет получать порошки из материалов с особыми свойствами. Этот способ подходит для производства нанопорошков из металлов, которые трудно расплавить. Установка для конденсации паров поддерживает давление в среде инертных газов примерно на уровне  $10 \div 10^2$  Па (в некоторых случаях даже в несколько раз выше). Для создания инертной среды используют гелий, аргон, ксенон или азот — они инертны в отношении многих химических элементов и веществ. В ходе рабочего процесса атомы, вылетевшие с твердой поверхности, сталкиваются с атомами и молекулами вещества инертных сред. Эти столкновения ограничивают свободный путь испарившихся атомов и замедляют их диффузию. Медленная диффузия создает возможность для достижения насыщения паров над твердой поверхностью. В насыщенных парах начинается процесс зарождения и формирования кластеров, которые быстро растут. В зависимости от типа оборудования частицы осаждаются на разных по конструкции поверхностях, охлаждаемых жидким азотом. При конденсации паров в среде инертного газа размеры частиц, их форма и производительность процесса зависят от трех факторов: скорости доставки атомов в область насыщения, интенсивности передачи энергии от горячих атомов к атомам и молекулам инертной среды, скорости эвакуации частиц из зоны насыщения.

Производство наночастиц путем

конденсации в инертных средах имеет следующие основные закономерности:

— чем ниже давление в камере, тем шире зона насыщения (конденсации). Внутренняя граница области находится непосредственно над поверхностью испарения, а внешняя граница, в зависимости от давления, может быть ограничена стенками камеры. При давлении до нескольких сотен паскалей толщина зоны  $250 \div 350$  мм;

— с увеличением давления свыше 500 Па размер частиц растет быстро, а свыше 2.5 кПа продолжает расти медленно, достигая максимального размера;

— при одинаковом уровне давления газа переход от гелия к ксенону, т. е. к более плотному инертному газу, сопровождается увеличением размера частиц в несколько раз.

В последнее время получила распространение вакуум-сублимационная технология [41], которая используется для получения нанопорошков из оксидов, нитридов, солей и др., а также их смесей, применяемых при производстве смесевых топлив. Процесс включает в себя три основных этапа. На первом приготавливается раствор исходных веществ (вода, а также органические растворители) с концентрацией, приближенной к точке насыщения. Второй этап связан с замораживанием резервуара с целью достижения равномерного распределения компонентов, характерных для реальных растворов. Третий этап включает в себя сублимацию растворителя и формирование наночастиц.

После завершения всех трех технологических этапов формируется пористое тело из кристаллов растворенного вещества. Кристаллиты слабо связаны друг с другом хрупкими <мостиками>. Достаточно незначительного механического усилия, чтобы разрушить это тело и затем получить нанопорошки соответствующего вещества или смеси веществ. Эффективность процесса зависит прежде всего от параметров второго этапа, так как именно замораживание исходного раствора определяет структуру и свойства продукта. Вообще говоря, с увеличением скорости замораживания размеры структурных элементов уменьшаются и границы распределения частиц по размерам сужаются.

Основные методы второго этапа —

испарительное замораживание (так называемое самозамораживание) и диспергирование раствора либо нанесение тонкой пленки раствора на поверхность металла, охлаждаемую жидким азотом (также известное как контактная кристаллизация). Испарительное замораживание происходит за счет интенсивной сублимации замороженного растворителя в вакууме при давлении, значительно меньшем давления, соответствующего тройной точке. В этих условиях происходит самозамораживание частиц. Давление в камере, как правило, около 6.5 Па, а температура не превышает  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из смесителя начальный раствор подается под давлением в сопло дисперсионного устройства, при этом образуются небольшие капли, которые замораживаются в полете. После осаждения криогранулы оказываются в приемнике, где происходит сублимация растворителя. Продукт получают в виде пористых сферических гранул, состоящих из растворенного вещества. Затем следует тщательное измельчение продукта при низкой механической нагрузке. Обычно помол гранул в нанопорошок осуществляется непосредственно перед применением данного материала. По этой технологии получают многие окислители, катализаторы и модификаторы горения и др.

Малые количества таких материалов удается производить методом вакуумного

осаждения паров вещества на стеклянную подложку [42]. Схема установки показана на рис. 8. Исходное вещество помещается на катодный нагреватель, испаряется в вакууме, и его пары конденсируются на охлаждаемой жидким азотом подложке из кварцевого стекла. Таким способом можно получать наночастицы индивидуальных веществ, а также композитные материалы, состоящие из набора (два, три) веществ. В работе [42] сообщается о получении методом вакуумного осаждения наночастиц нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) и гексогена ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ ). При этом средние размеры частиц нитрата аммония составили 50 нм, а частиц гексогена — 35 нм. Термический анализ показал, что энергия активации термического разложения в случае наноразмерного порошка нитрата аммония понижается со 174 до 156 кДж/моль, а в случае гексогена — с 203 до 157 кДж/моль. При этом на кривой дифференциально-термического анализа наноразмерного нитрата аммония появляются четыре пика экзотермической реакции вместо одного, характерного для термораспада микронных (200 мкм) частиц. Это свидетельствует об изменении кинетического механизма реакции. Снижение температуры плавления наночастиц нитрата аммония составляет единицы градусов, для наночастиц гексогена оно равно  $10^{\circ}$ . Отметим, что эти данные соответствуют конкретным размерам частиц.

Технология вакуумной сублимации имеет следующие преимущества:

- получение продукта в гранулированном виде, что облегчает его транспортировку и хранение и уменьшает распыление порошка;
- безопасные и хорошие санитарные условия процесса (нет опасности взрыва);
- непрерывность производства.

В то же время следует отметить, что ограниченная растворимость некоторых веществ в определенной степени сужает возможности использования этого метода.

Метод распыления расплава [43] основан на использовании тонкой струи расплава соответствующего материала, которая поступает под давлением в камеру и рассеивается в мелкие капли в потоке инертного газа или жидкости. Существуют различные режимы реализации метода. Наиболее широко используется вариант, при котором струя расплава рассеивается потоками

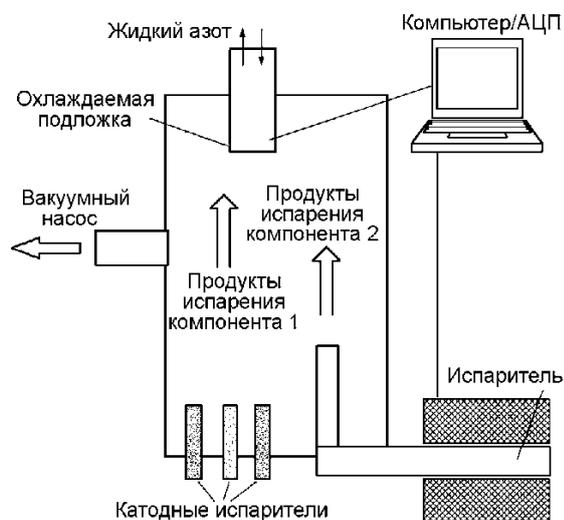


Рис. 8. Методика вакуумного напыления наночастиц [42]

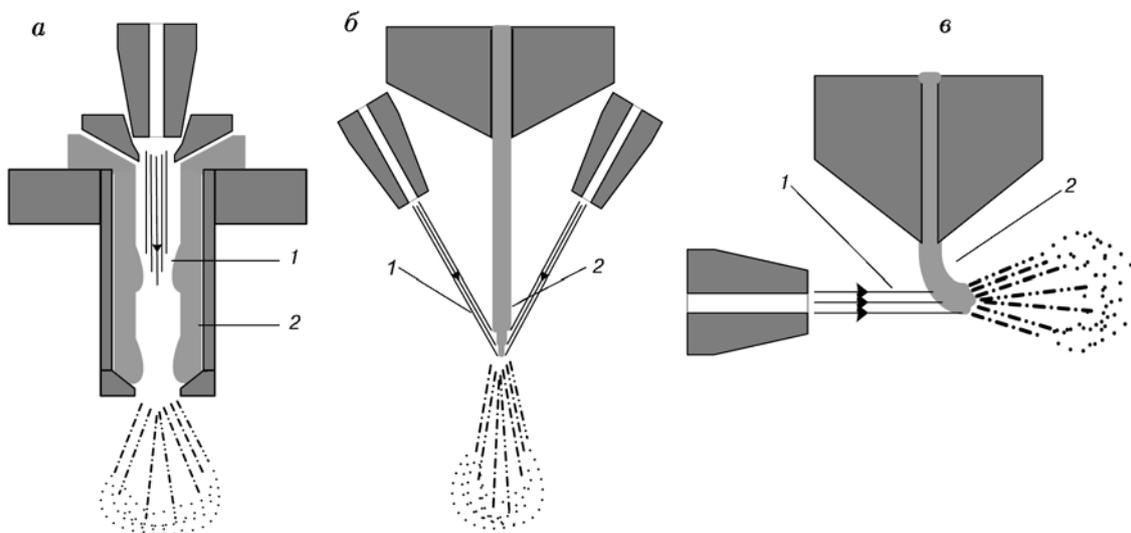


Рис. 9. Варианты реализации метода распыления расплавов металлов [43]:

*a* — ось газообразной струи совпадает с осью потока расплавленного металла, *б* — газообразная (или жидкая) струя направлена под углом к потоку расплавленного металла, *в* — газообразная (жидкая) струя направлена перпендикулярно потоку расплавленного металла, 1 — газовая или жидкая струя, 2 — поток расплавленного металла

газа или жидкости, направленными к оси струи расплава под углом  $90^\circ$ . В другой реализации процесса рассеивающий поток направлен к оси струи расплава металла под углом меньше  $90^\circ$ . В этом случае струя расплава, как правило, разрушается более чем одним потоком газа. Еще одним вариантом является разрушение струи расплава спутным газовым потоком, ось которого параллельна струе расплава (рис. 9).

В этом методе используются рабочие газы, такие как аргон или азот, и рабочие жидкости, такие как этанол, вода, ацетон, ацетальдегид. Процесс диспергирования расплава включает в себя распад на первичные, сравнительно крупные капли, а затем их превращение в потоке во вторичные, более мелкие частицы.

Для получения наноматериалов с размером частиц менее 100 нм расплав распыляется сильно охлажденным газом или жидкостью, что создает дополнительный градиент температуры. Это также обеспечивает охлаждение поверхности осаждения. Размер и морфология частиц зависят от рабочего давления диспергирующего потока, а также от температуры расплава и ее поперечного профиля в струе расплава. В целом, с повышением скорости диспергирующего потока и температуры расплава размер полученных частиц падает. С уменьшением

сечения струи расплава диаметр частиц также уменьшается.

Описанный метод позволяет производить нанопорошки металлов с размером частиц  $50 \div 100$  нм. Форма частиц, как правило, сферическая или каплевидная, но когда скорость охлаждения очень высока, могут образовываться также частицы неправильной формы. Чистота материала частиц в значительной степени зависит от чистоты основного материала, но в ходе диспергирования может произойти загрязнение материалом диспергирующих веществ (внедрение азота и инертного газа либо углерода при использовании органических веществ). Использование воды в качестве диспергирующей жидкости может привести к получению частиц, покрытых слоем оксида.

Существуют некоторые модификации метода диспергирования расплава, например, метод двойного диспергирования. Расплав вначале насыщают растворимыми газами под высоким давлением, а затем струи разрушаются иным, нерастворимым газом. После остывания газонасыщенных капель протекает процесс взрывной эмиссии растворенных газов и полутвердые капли распадаются на более мелкие частицы. Происходит двойное диспергирование материала. Эта технология позволяет получать

порошки с частицами диаметром  $1 \div 10$  нм.

Методом центробежного диспергирования вращающегося электрода [44] производят нанопорошки за счет разбрызгивания расплавленного материала электрода в среде инертного газа под действием центробежной силы (рис. 10). Плавление происходит в электрическом дуговом разряде (дуговая плавка) или при нагреве в низкотемпературной плазме. Основное вещество представлено в виде плавкого электрода, вращающегося с высокой скоростью. Капли вылетают из расплавленной поверхности вращающегося электрода, замораживаются в полете и образуют нанопорошок. Этот метод подходит для получения нанопорошков из материалов с высокой температурой плавления, размер частиц составляет около 100 нм. Основным преимуществом метода является возможность распыления материалов в вакууме или в инертной среде.

В целом, преимущества метода диспергирования расплавов можно резюмировать следующим образом:

- универсальность, т. е. может быть получен широкий набор веществ в виде наночастиц;
- относительно недорогое оборудование;
- высокая производительность и низкие затраты энергии.

Основным недостатком метода является широкий диапазон размеров частиц в полученных порошках.

### 2.3. Получение наноматериалов в ходе химических реакций

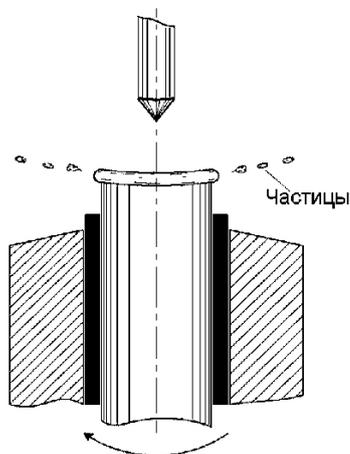


Рис. 10. Метод центробежного распыления расплава из вращающегося электрода

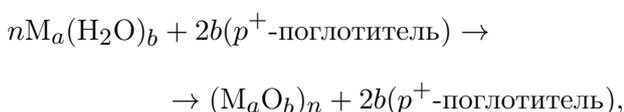
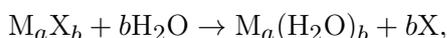
Существует множество химических реакций, которые могут быть использованы для получения различных наноматериалов. Как правило, их можно разделить на две группы: методы, в которых дисперсная фаза образуется непосредственно в ходе специфических химических реакций (синтез, разложение и т. д.), и электрохимические методы с различными режимами реализации.

Золь-гель метод [10] получения наноструктурированных материалов основан на следующем химическом процессе: реакционные прекурсоры (мономеры) смешивают в растворе, в котором происходит полимеризация, приводящая к образованию сильноспитой трехмерной твердотельной сетки, в результате чего образуется гель. Энергетические материалы могут быть внесены в ходе формирования раствора или на стадии образования геля. Состав и размер первородных частиц, время образования геля, площадь поверхности и плотность варьируются и контролируются методами химии растворов. Затем гель сушат с использованием метода сверхкритической экстракции или контролируемого медленного испарения для получения образцов высокопористых аэрогелей низкой плотности. Методом контролируемого медленного испарения можно также получать ксерогели. Применение механического напряжения во время экстракции обеспечивает образование высокоэнергетических материалов высокой плотности. Таким образом, золь-гель метод может быть использован для производства взрывчатого вещества для прецизионных детонаторов, а также для производства взрывчатых веществ и пиротехнических составов для изготовления композитных энергетических материалов высокой мощности [45].

Одной из областей, где весьма успешно применяется золь-гель метод, является синтез наноструктурированных оксидов металлов, которые используются для получения различных ММК (в основном металл/металлоксидные нанотермиты). Исходя из характера предшественника используются два подхода для синтеза наноструктурированного оксида металла: с применением или соли металла, или алкоксида металла.

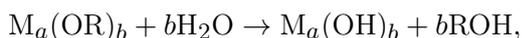
В первом подходе участвуют соли прекурсоров металлов, растворенные в

подходящем растворителе (чаще всего хлориды или нитраты). Для того чтобы дестабилизировать раствор (золь), а также инициировать образование геля, вводятся поглотители протона. Используются такие вещества, как оксид пропилен, оксид бутадиена, 1,2-эпоксибутен, 1,2-эпоксиэтан, цис-2,3-эпоксибутан, оксид циклогексена, оксид триметилена, 2,3-эпокси(пропил)бензол, эпихлорогидрин, эпибромгидрин и глицидол. Схема реакции может быть представлена следующим образом:



где  $M$  — катион металла,  $X$  — соль аниона,  $p^+$ -поглотитель — поглотитель (скэвенджер) протонов.

Во втором подходе применяется алкоксид металла, который подвергается гидролизу и затем конденсируется, а далее при введении основного или кислотного катализатора в раствор происходит гелеобразование. Реакция в этом случае может быть представлена следующим образом:



Вторая реакция проводится в присутствии  $H^+$  и  $OH^-$ .

Полученный гель дополнительно перерабатывается в ксерогель путем сушки в условиях окружающей среды или в вакуумной печи при повышенной температуре (+70, +85 °C) либо перерабатывается в аэрогель путем сушки в условиях сверхкритической точки. При этом растворитель заменяется жидким  $CO_2$ . Образование аэрогеля происходит медленно. После насыщения геля жидким  $CO_2$  под давлением ( $\approx 10$  МПа) температура повышается до 40 ÷ 45 °C, а затем камера медленно разгерметизируется. Вода не смешивается с жидким  $CO_2$ , и процесс сушки проходит в два этапа. Вода внутри ксерогелей сначала замещается метанолом или ацетоном (образцы помещаются в органический растворитель до сушки), а затем органический растворитель замещается

жидким  $CO_2$ . Последний процесс длится несколько дней.

С помощью описанных золь-гель методов могут быть синтезированы наноструктуры различных оксидов металлов и металлоидов: Fe, Cr, Al, Ga, In, Hf, Sn, Zr, Mo, Ti, V, Co, Ni, Cu, Y, Ta, W, Pb, B, Nb, Ge, Pr, U, Ce, Er и Nb [46]. Свойства полученных наноматериалов зависят от типа предшественника, концентрации реагентов, температуры и pH раствора, типа растворителя и условий сушки. Одним из наиболее важных факторов является тип растворителя.

От природы растворителя — его диэлектрической проницаемости, дипольного момента и поверхностного натяжения — зависят кинетика гелеобразования, структура геля и режим сушки. Установлено, что полярные протонсодержащие растворители больше подходят для формирования монолитных  $Fe_2O_3$  наноструктурированных блоков, чем полярные апротонные растворители. Это может быть объяснено на основе анализа характеристик гидроксильных связей протонных растворителей. Рост  $Fe_2O_3$  может быть облегчен за счет образования водородных связей между растворителем и гидроксильными группами на поверхности первичных частиц (и их кластеров). Вода, метанол, этанол, формамид и  $n$ -пропанол служат подходящими растворителями.

Размер кластеров, которые составляют каркас геля, может варьировать в широких пределах в зависимости от параметров процесса. Как правило, размер кластеров 5 ÷ 10 нм. Они состоят из первичных частиц диаметром 1 ÷ 3 нм. Диаметр пор в аэрогелях колеблется в пределах 2 ÷ 25 нм. Удельная масса аэрогеля  $Fe_2O_3$  изменяется в диапазоне 0.04 ÷ 0.2 г/см<sup>3</sup>, а ксерогеля — 0.9 ÷ 2.00 г/см<sup>3</sup>. Если необходимо, аэрогели оксида металла могут быть дополнительно переработаны в наночастицы измельчением.

Для получения энергетических нанокмозитов, содержащих оксид металла и металл, порошок металлического горючего необходимо вводить в золь перед началом гелеобразования, т. е. перед тем, как вязкость начнет быстро расти. Таким образом, если при интенсивном перемешивании алюминиевый порошок добавить в раствор соли с ионами Fe (III) до момента, когда

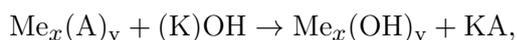
начинает увеличиваться вязкость жидкости, то после введения оксида пропилена удается получить матрицу геля оксида металла с равномерно распределенными частицами Al. При этом алюминиевый порошок может состоять из частиц микрометрических или нанометровых размеров. Повышенная вязкость и перемешивание предотвращают оседание металла. С помощью той же технологии сушки, как описано выше, может быть получен продукт в виде ксерогеля или аэрогеля. Когда в качестве горючего используются другие вещества (не алюминий), для предотвращения агломерации частиц может быть применено ультразвуковое перемешивание.

Для достижения специальных эффектов наряду с металлическим горючим в металлоксидную матрицу могут быть включены другие модифицирующие компоненты (полимеры, генераторы газов, инертные оксиды металлов и т. д.). Смешивание с инертными оксидами металлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.) снижает чувствительность, скорость и температуру горения термитных материалов.

Золь-гель химия может быть использована для подготовки еще и другого типа наноструктурированных энергетических материалов, в которых органическое горючее образует трехмерный скелет, а окислитель кристаллизуется и фиксируется в наноразмерных порах. Для получения таких наноструктур применяют некоторые реакции водной поликонденсации. Чаще всего для этой цели используют резорцинол-формальдегидные смеси, так как технология и химизм этого типа реакций хорошо известны. Такие смеси могут быть обработаны по золь-гельной технологии.

Теоретически многие полифункциональные мономеры могут быть полимеризованы в разбавленных растворах и стать основой для получения аэрогелей. Такие аэрогели образуются с помощью сверхкритической экстракции с  $\text{CO}_2$  по аналогии с технологией получения неорганических аэрогелей.

Метод осаждения [47] базируется на осаждении гидроксидов металлов в солевых растворах. Щелочные растворы ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) используются в качестве осадителей:

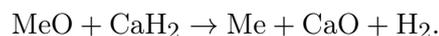


Здесь  $\text{A} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{K} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+$ . При подходящих условиях (значения pH, температуры и концентрации) достигается высокая скорость осаждения и образуется высокодисперсный продукт. Осадок промывают, сушат и прокаливают. Нанопорошки металлов, полученные этим методом, имеют размер частиц  $50 \div 150$  нм. Размер частиц можно варьировать путем изменения условий процесса. Форма частиц может быть сферической, игольчатой или нерегулярной, ее можно контролировать путем изменения условий.

Метод сублимационной сушки [48] основан на диспергировании водных растворов солей металлов в охлажденное жидкое органическое вещество. Это вызывает быстрое замораживание капель водного раствора. Из осадков вода может быть удалена при низких температурах и низком давлении. В ходе этого процесса образуются частицы солей металлов с сильно развитой поверхностью. Металлические порошки затем производятся путем термического разложения солей.

В методе испарительного термического разложения [49] раствор соли металла диспергируют в газовой среде, нагретой до высокой температуры. При этом происходит испарение растворителя и термическое разложение соли. Чтобы использовать теплоту горения, в качестве растворителя часто применяют спирты. Этим методом можно производить металлические порошки с очень небольшим размером частиц —  $5 \div 15$  нм, но его осуществление требует сложного оборудования и точного контроля условий.

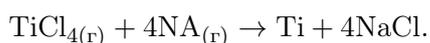
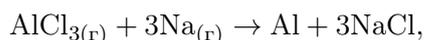
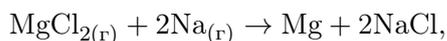
Методом восстановления получают наноматериалы в процессе восстановления кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов). Естественно, этот метод также может использоваться на заключительном этапе получения порошков нанометаллов любыми другими способами. Восстановителями являются угарный газ, углерод, металлы (Na, K), гидриды металлов (обычно  $\text{CaH}_2$ ) и другие соединения. Нанопорошки бора и циркония получают с использованием гидридов металлов в качестве восстановителя. Реакция может быть представлена в следующем виде:



Чистота конечного продукта зависит от уровня

чистоты базового сырья и восстановителя.

Метод газообразных химических реакций [50] основан на химическом взаимодействии паров летучих соединений. Сырьем служат преимущественно галогениды металлов — как правило, хлориды или фториды. Иногда, но реже реакции проводят с алкоксидами  $M(OR)_n$ , оксихлоридами  $MO_nCl_m$ , алкильными соединениями  $M(R)_m$  или с парами металлов. Качество наноматериалов в данном случае во многом зависит от конструкции реактора, способа нагрева, температурного градиента в системе, температуры реакционной смеси газов, скорости диффузии и т. п. Наиболее широко используемыми до сих пор являются реакторы с внешним нагревом реакционной зоны (рис. 11). Пары металла поступают в холодильную камеру, где они конденсируются в виде нанопорошков. Этот метод позволяет получать многие металлы и их соединения, включаемые в состав смесевых ТГТ. Таким способом, например, получают порошки магния, алюминия и титана из соответствующих летучих хлоридов и фторидов при их взаимодействии с парами натрия:



Интересным методом получения нанопорошков алюминия с потенциальными возможностями промышленного применения является разложение  $(CH_3)_2C_2H_3NAlH_3$  в толуоле

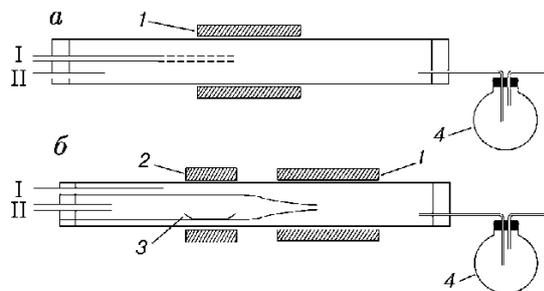


Рис. 11. Схема с внешним нагревом реакционной зоны:

*a* — газобразные реагенты, *б* — газобразные и твердые реагенты; 1, 2 — нагревательный элемент, 3 — чашка, 4 — сосуд для продукта реакции

с последующим двухчасовым нагревом при температуре 105 °С. В качестве катализатора используются титан или изопророксид титана. Катализатор влияет на размер частиц. При использовании металлического Ti нанопорошки Al имеют средний размер 80 нм. В целях предотвращения агломерации и агрегации частиц в реакционные смеси добавляют поверхностно-активные вещества.

#### 2.4. Электрохимические методы получения наноматериалов

В методе электрического осаждения [51, 52] электрический ток проходит через водные растворы солей металлов, что приводит к выпадению металлического порошка. Электроды (катод и анод) обычно выполнены в виде сетки либо имеют пластинчатую форму. Желательно, по возможности, чтобы анод был из того же материала, что и осаждаемый металл. Такой подход гарантирует чистоту полученного продукта. В результате электрохимических реакций на катоде образуется металл (в зависимости от используемого электролита). Катод периодически освобождают от продукта реакции, чтобы обеспечить требуемый размер частиц. В ходе реакции состав электролита постоянно меняется. Поэтому необходимо обеспечить принудительную циркуляцию электролита в сосуде во время реакции.

После того как паста металлического порошка собрана с катода, ее очищают путем перемешивания и центробежного отделения воды. Сушка осуществляется в вакууме, чтобы избежать окисления. Методом электрического осаждения производят нанопорошки очень высокой чистоты.

Процесс электролиза расплава проводится в расплавленной соли соответствующего металла, выступающей в качестве электролита. Этот метод используется для получения титана, циркония и нанопорошков бериллия.

Электролиз с ртутным катодом проводится в растворах неорганических кислот. В этом случае металлический порошок осаждается на жидкий ртутный катод. Этим методом производят нанопорошки циркония. Частицы имеют неправильную форму, их размер варьируется в диапазоне 10 ÷ 20 нм [53].

Химические методы имеют ряд преимуществ:

- относительно узкий диапазон распределения частиц по размерам;
- высокая чистота продукта;
- высокая производительность;
- возможность эффективного контроля качества порошка.

К недостаткам химических методов синтеза нанопорошков следует отнести использование дорогого и конструктивно сложного оборудования, высокую стоимость продукта и большие затраты энергии (в основном связанные с электрохимическими методами).

### 3. ОКИСЛЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ СОХРАНЕНИЯ

#### 3.1. Окисление наноматериалов

Скорость окисления наноматериалов зависит от температуры материала [54] (рис. 12). Исследование процесса окисления на воздухе различных наноматериалов и микроразмерных порошков, полученных из тех же материалов, показывает, что наноматериалы начинают окисляться со значительной скоростью при существенно более низких температурах. Например, нанопорошки алюминия с размером частиц 120 нм и  $S_{уд} = 18.5 \text{ м}^2/\text{г}$  начинают окисляться с измеримой скоростью при 420 °С, в то время как порошки с частицами больших размеров (20 мкм) окисляются при 870 °С.

Общее кинетическое уравнение процесса окисления может быть представлено в безразмерной форме:

$$v = k_0 \exp(-E/RT) \eta^{-n} \exp(-k_1 \eta),$$

где  $v$  — скорость реакции,  $\eta$  — степень окисления металла (определяется с помощью термогравиметрических данных, в зависимости от изменения массы порошка в процессе

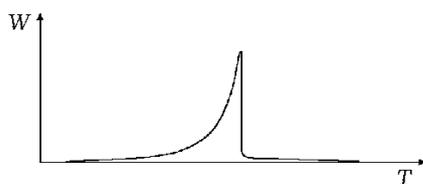


Рис. 12. Типичный вид кривой удельной скорости окисления  $W$  в зависимости от температуры нанопорошков [54]

нагрева),  $k_0$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации реакции,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура реакции,  $n$  — показатель степени в законе окисления,  $k_1$  — коэффициент закона окисления.

Энергия активации в законе окисления наноматериалов обычно совпадает с этой величиной в законе для большемерных порошков, но значение предэкспонента оказывается в 2 ÷ 5 раз выше. Для порошков алюминия в интервале  $T = 700 \div 830 \text{ °С}$  соблюдается линейный закон окисления ( $k_0 = 2.2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ), а при  $T > 830 \text{ °С}$  реакция определяется логарифмическим законом ( $k_1 = 11$ ,  $k_0 = 4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ). В обоих случаях энергия активации реакции составляет 155 кДж/моль. Этот процесс следует линейному закону до степени окисления 0.1 ÷ 0.3. Скорость реакции на начальном этапе (при  $n = 0$ ) не зависит от степени окисления, и процесс аналогичен мономолекулярным реакциям. На этой стадии происходит быстрое окисление свободной поверхности частиц. На втором этапе процесс сильно замедляется, и закон окисления изменяется на логарифмический. Скорее всего, это связано с формированием относительно толстого слоя оксида.

Образование оксидного покрытия при контакте с воздухом, одновременно с адсорбированием газов, обеспечивает определенный уровень стабильности наночастиц на воздухе вплоть до определенной температуры. При дальнейшем увеличении температуры при достижении точки, где происходит быстрая десорбция газа, реакционная способность нанопорошков резко возрастает. Это объясняет наличие пороговой температуры, представленной на кривой, изображенной на рис. 12. Можно предположить, что низкотемпературная стойкость к окислению нанопорошков металла определяется прежде всего качеством покрытия адсорбированным газом, а не слоем оксида.

С процессами окисления на воздухе связано явление пирофорности, особенно характерное для наноматериалов. Пирофорность — это свойство некоторых материалов самовозгораться на воздухе без действия теплового импульса от внешнего источника тепла.

Температура саморозогрева ( $T_{sh}$ ) представляет минимальную температуру,

при которой при определенных условиях начинается выделение тепла в материале. Это соответствует началу процесса воспламенения. При достижении определенной температуры в ходе саморазогрева, называемой температурой самовоспламенения ( $T_{ig}$ ), реагирование материала происходит затем в режиме тления или горения. Пирофорные свойства зависят от химической природы веществ, их массы, гранулометрии, формы частиц, морфологии поверхности и наличия защитных покрытий.

С физической точки зрения развитие процесса саморазогрева определяется балансом потоков тепла, т. е. соотношением между скоростью выделения тепла в самой системе (и, возможно, извне) и потерями тепла в окружающую среду. Когда масса нанопорошков и скорость нагрева достаточно велики, саморазогрев приводит к воспламенению. Как правило, увеличение массы нанопорошков до  $100 \div 200$  г значительно увеличивает выделение тепла, которое вызывает самовоспламенение в воздухе.

Экспериментальные данные по кинетике окисления нанопорошков (линейный закон окисления) позволяют оценить критические температуры ( $T_{sh}$  и  $T_{ig}$ ) металлов в наносостоянии. Самовоспламеняемость — явление опасное и нежелательное, и это сильно затрудняет получение и использование наноматериалов. Для сохранения качества порошков и снижения рисков, связанных с воспламеняемостью, необходимо принять меры для их защиты.

Главной задачей защиты нанопорошков от взаимодействия с окружающей средой является предотвращение доступа к ним реакционно-активных веществ. Это может быть достигнуто путем сохранения нанопорошков в подходящем инертном носителе или через пассивацию поверхности наночастиц. Когда нанопорошки хранятся в инертной среде, химический состав, свойства материалов и поверхности частиц не меняются. Пассивация, напротив, направлена на стимулирование подходящей химической реакции с целью снижения химической активности поверхности частиц. Суть пассивации состоит в создании вокруг частицы слоя молекул другого вещества (пассиватор), которые компенсируют химическую активность поверхности и

защищают, таким образом, материал от нежелательного воздействия окружающей среды.

### 3.2. Защита нанопорошков путем сохранения в инертной среде

Для защиты нанопорошков используется хранение в инертных средах, в том числе в газе, жидкости, твердом веществе или вакууме [55]. Удобнее всего применять суперчистые инертные газы. Технические инертные газы не обеспечивают полной защиты, поскольку в них присутствуют различные примеси. В среде технического аргона скорость окисления снижается в  $2.5 \div 3$  раза. В некоторых случаях инертные газы могут быть заменены газообразным или жидким азотом, парами тяжелых углеводородов или силиконовым маслом. В качестве защитных сред, кроме перечисленных выше, могут быть использованы практически все безводные органические растворители (эфир, спирты, бензол, толуол, гексан и др.). Также удобно сохранять нанопорошки в среде сухого льда (твердый  $\text{CO}_2$ ).

Эффективным способом защиты служит уплотнение нанопорошков в среде инертного газа до  $0.5 \div 0.6$  их свободного (насыщенного) объема, а также формирование не очень плотных брикетов. Прессование вызывает заполнение пор между частицами, что значительно ограничивает доступ кислорода к внутренним слоям брикетов. Окисление происходит в основном на внешней поверхности материала. Прессование приводит к снижению скорости окисления в  $2 \div 3$  раза.

Создание инертной среды в процессе промышленного производства нанопорошков является довольно сложной задачей, поскольку защита от реакционно-активных веществ должна быть обеспечена на всех этапах производственных операций и во время возможной обработки материалов. Это связано с работой в сухих боксах, изолированных камерах, герметичных контейнерах, наполненных инертной средой, и т. п. Кроме того, процессы фрагментации, термической обработки, химических реакций и другие операции, связанные с синтезом наноматериалов, должны проводиться на оборудовании, гарантирующем контролируемую инертную среду. Если в процессе получения материал

нагревается, охлаждать его следует в том же аппарате, потому что во время охлаждения наноматериалы поглощают газы из окружающей среды, в том числе кислород и влагу. Поглощаемые кислород и влага приводят к образованию крупных и прочных агрегатов в нанопорошках.

Нанопорошки должны быть упакованы сразу после получения. Пирофорные порошки, как правило, упаковываются в сварные, вакуумированные металлические контейнеры или металлические контейнеры, заполненные инертной средой. Менее активные порошки можно хранить в стеклянных или металлических сосудах, двухслойных полиэтиленовых мешках и т. д. В каждом конкретном случае должны быть сделаны оценки совместимости наноматериалов и упаковочного материала.

### 3.3. Защита нанопорошков путем обработки поверхности частиц

Методы защиты можно разделить на следующие группы:

- создание защитного слоя на поверхности частиц через контролируемые взаимодействия наноматериалов в реакционно-активной среде;
- создание защитного полимерного слоя;
- нанесение защитного слоя органических соединений;
- адсорбирование защитного слоя газа на поверхности частицы.

Защитный слой на частицах, как правило, создается с помощью контролируемого окисления поверхности. Цель заключается в формировании относительно плотного и равномерного микрокристаллического оксидного слоя. Это достигается за счет воздействия на нанопорошки инертного газа, содержащего  $10 \div 1000$  ppm кислорода. В качестве инертного газа обычно используется аргон. Нейтральная среда и низкое содержание окислителя не позволяют реакции идти быстро, сдерживая тем самым рост оксидного слоя. Нанопорошки подвергаются воздействию газовой среды при атмосферном давлении в течение 1–2 дней. Температура среды поддерживается ниже  $20$  °С. В ходе процесса она может медленно повышаться, поэтому должны быть приняты меры для надлежащего охлаждения реакционной системы. Во время пассивации порошок необходимо перемешивать, чтобы добиться

одинакового влияния пассивирующей среды на все слои порошка. В этих условиях обработка нанопорошка алюминия приводит к образованию плотного слоя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на поверхности частиц толщиной  $1.5 \div 5$  нм. Таким образом, в случае порошка Alex защитный слой составляет  $10 \div 15$  % от массы частицы и обеспечивает практически полную защиту в течение 40 дней при температуре  $45$  °С и относительной влажности 32 % [56].

Для пассивации металлических наночастиц также могут быть использованы технические инертные газы, потому что они всегда содержат определенное количество кислорода. Пассивация частиц в газе, содержащем следовые количества паров воды, также приводит к окислению поверхности.

В некоторых случаях, например для нанопорошков титана, оправдано создание поверхностного слоя нитрида. Это может быть реализовано либо в процессе синтеза (путем проведения его в среде азота), либо через воздействие на нанопорошки пассивирующей среды.

Получение нанопорошков по технологии ЭВП в среде алифатических углеводородов (или паров углеводородов — декана, парафинов) вызывает карбидизацию поверхности частиц и формирование слоя углерода, который также обеспечивает защиту нанопорошков.

Недостатком этой технологии является частичное (иногда заметное) расходование активного материала частиц в процессе формирования защитного слоя.

Покрытие поверхности частиц полимерами может быть выполнено разными способами: осаждение полимера из раствора путем замещения или испарения растворителя, совместная экструзия нанопорошков с подходящим пленкообразующим материалом, *in situ* полимеризация или поликонденсация. Для создания защитных слоев подходит широкий спектр полимеров: фторполимеры, полистирол, силаны, полиуретан и др.

Метод струйного распыления суспензий наночастиц алюминия в ацетоновом растворе CL-20 (Hexanitrohexaazaisowurtzitane) был использован [57] для приготовления нанокompозитных частиц с содержанием алюминия до 15 %. В исследованиях по детонации таких нанокompозитов обнаружено, что их теплота взрыва значительно выше,

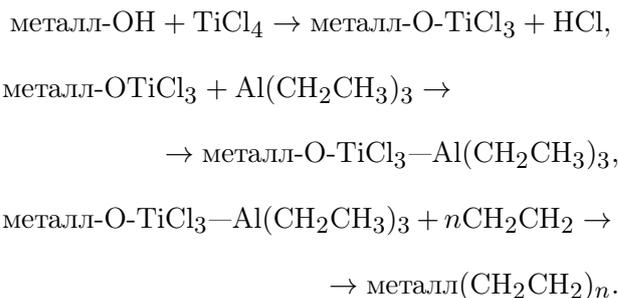
чем теплота взрыва чистого CL-20. Это подтверждает тот факт, что наночастицы алюминия успевают прореагировать в волне детонации, в отличие от частиц металла микронных размеров. Для пассивации использованных наночастиц алюминия, произведенных по методу [32], также применялся метод струйной сушки. С этой целью свежеприготовленные наночастицы металла смешивались с жидкими кислотами (акриловой, пропиононковой и др.) либо с гексаметилдисилазаном (прекурсор триметилсилоксана). Затем полученная суспензия распылялась через форсунку, и капли высушивались, образуя наночастицы металла с защитным покрытием [57]. Установлено, что для большинства покрытий доля <активного> металла в частицах составляет около 90 %.

В работе [58] описан процесс осаждения поливинилфторида на алюминиевые наночастицы с использованием потока сверхкритического CO<sub>2</sub>. Раствор силана с концентрацией 5 % также создает надежную защиту металлических наночастиц. Широкое применение находят низкомолекулярные хлор-фтор полимеры с концевыми функциональными группами противоположной химической природы, например Н и ОН или Cl и CCl<sub>3</sub>. Примером такого полимера является полихлортрифторэтилен (KELF) [59].

В большинстве указанных методов используется принцип нанесения полимерных молекул на поверхность наночастиц, которые действуют в качестве ядер конденсации. В этом случае в связи с тенденцией наночастиц к агрегации часто полимерный слой охватывает не отдельные частицы, а большие агрегаты, что приводит к изменению гранулометрии порошков и ухудшению их качества. Этой проблемы можно избежать в случае применения способов *in situ* полимеризации или поликонденсации, в которых полимеры образуются непосредственно на поверхности частиц.

Подробное описание *in situ* технологии получения покрытий из полиолефинов и некоторых полиуретанов дано в [60]. В обоих случаях используется наличие гидроксильных групп на поверхности наночастиц металла. В процессе получения покрытия из

полиолефинов применяются катализаторы Циглера — Натта. Первоначально катализатор, четыреххлористый титан, распределяют по поверхности частиц. Далее в реакционную смесь добавляют триэтилалюминий и мономер в газовой форме [61, 62]. Реакция может быть представлена следующим образом:



В результате второй реакции образуется координационный комплекс, а в результате третьей получают частицы с полимерным покрытием. Полимеризация проводится в стеклянном реакторе, оснащенном водяной рубашкой, механической мешалкой и ультразвуковой головкой (датчиком) для получения суспензии и гомогенизации в течение всего процесса. В соответствии с описанным способом 20 г предварительно высушенного алюминиевого порошка диспергируют в 800 мл осушенного гексана в течение 30 мин путем механического перемешивания. Температура в реакторе поддерживается на уровне  $\approx 60$  °С. После получения однородной взвеси в реактор вводят несколько микролитров TiCl<sub>4</sub> и включают ультразвуковой генератор. Через 10 мин в суспензию добавляют сокатализатор Al(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [63]. При этом TiCl<sub>4</sub> и Al(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> образуют в течение 3 мин комплекс на поверхности частиц, после чего в систему может быть введен мономер. Полимеризация проводится при низком давлении (30 кПа для полиэтилена и 300 кПа для полипропилена) в течение 5 ÷ 20 мин. Для получения покрытий из полипропилена требуется больше времени. Полимеризация прерывается введением в реактор 10 мл этанола, который гидролизует катализатор. Далее следуют фильтрация, затем промывка гексаном и сушка порошка при 60 °С. Толщина и масса покрытия зависят от длительности процесса и от гранулометрического состава порошка. В течение 5 ÷ 20 мин около 8 ÷ 19 % полиэтилена осаждается на частицы. С

увеличением содержания полимера степень агломерации частиц возрастает.

Исследования подтверждают эффективность данного покрытия. Обработанный нанопорошок алюминия (диаметр 43 нм) сохраняет около 55 % первоначального количества активного металла после экспонирования в течение 120 ч при 100%-й влажности и температуре 60 °С. В чистом виде в тех же условиях экспонирования порошок практически полностью окисляется в течение 20 ч.

Для образования полиуретановых покрытий реакция проводится в осушенном ацетонитриле при 60 °С в азоте при давлении 1 атм. Предварительно высушенный образец наноалюминия (20 ÷ 40 г) диспергируется в растворителе с одновременным использованием механической мешалки и ультразвукового источника. После получения однородной суспензии раствор катализатора — дилаурата дибутилолова в метилхлориде и диизоцианате (например, диизоцианате толуола) вводится в реактор. Концентрация катализатора в реакторе должна быть 0.05 М, а для диизоцианата необходимо иметь молярный избыток 30 ÷ 50 %. Время взаимодействия гидроксильных групп на поверхности частиц и диизоцианата составляет около 3 ч. В течение этого времени должно быть гарантировано интенсивное перемешивание суспензии. Полиол также вводится с (30 ÷ 50)%-м молярным избытком. Реакция с изоцианатными цепочками, имплантированными на поверхность частиц, также занимает около 3 ч. Затем следуют фильтрация и промывка порошков с целью устранения оставшихся, непрореагировавших растворимых олигомеров. Описанная реакция повторяется, что гарантирует рост имплантированных полиуретановых цепочек. В качестве полиолов могут быть использованы полибутадиев с концевыми гидроксильными группами, дифенилол пропан (бисфенол А) и фторированные алифатические олигомеры с концевыми гидроксильными группами (Zonyl BA-L, F—(CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—OH). Постепенное проведение реакций препятствует агломерации частиц. Частицы остаются разделенными, даже если полимерное покрытие составляет значительную долю (≈12 %).

Защитный слой органических соединений

наносится на предварительно осушенные наночастицы. Как правило, для покрытия используются алифатические карбоновые кислоты, с длиной цепи от C10 до C19. С удлинением цепи температура плавления, плотность кислоты и защитные свойства покрытия повышаются. В случае порошков наноалюминия для защиты частиц используется пальмитиновая кислота (≈5 % для порошков со средним диаметром частиц 110 нм, L-Alex, и 7 ÷ 9 % для частиц со средним диаметром 77 нм, P-Al(50)). Тесты, проведенные при температуре 45 °С и относительной влажности 75 %, показывают, что покрытие обеспечивает надежную защиту металла даже после 40 дней хранения.

Покрывая, как правило, наносятся путем обработки порошков раствором соединения в подходящем осушенном растворителе (бензол, этанол, метанол и др.), который затем испаряется. Покрытие может быть нанесено также посредством совместной экструзии порошков и органических соединений или с помощью другого подходящего метода механического смешивания и обваловки.

В качестве защитного покрытия могут быть использованы также соли органических кислот и их эфиры с моно- и поливалентными спиртами. Недостатком этого метода защиты является сильная агломерация частиц [59, 64]. Кроме того, кислотная природа покрытия несовместима с другими компонентами ракетного топлива, и во многих случаях покрытие должно быть удалено до введения порошков в смеси. Это трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Адсорбирование защитного слоя газа на поверхности частиц [65] может быть осуществлено, например, с использованием углекислого газа, который обладает сильной адсорбцией к поверхности частиц и проявляет сильное пассивирующее действие. Адсорбция может быть реализована путем обработки порошков смесью аргона и углекислого газа или в результате смешивания порошков с измельченным сухим льдом (СО<sub>2</sub>). Возможно применение и других газов.

Для защиты металлов в наносостоянии используется также обработка тщательно очищенным водородом при температуре до 700 °С. Это приводит к резкому снижению активности металлов в атмосферном кислороде.

Преимуществом метода адсорбции является сохранение гранулометрического состава и морфологии частиц, т. е. во время обработки не происходит изменения формы или размера частиц, его недостаток — короткий период действия защиты из-за десорбции или химического разложения молекул газового покрытия. Следует иметь в виду, что длительное сохранение свойств наночастиц может быть гарантировано лишь при их хранении в инертной среде и с применением защитных покрытий поверхности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование энергетических наноматериалов по-прежнему находится на переднем фронте при разработке новых композиций твердых топлив [66, 67]. Использование наноматериалов открывает возможности для создания топлив с высоким удельным импульсом и заданными свойствами. Нанозергетические материалы, включенные в состав топлив, могут обеспечить значительное увеличение веса полезной нагрузки и более широкий диапазон практического применения систем. Вместе с тем использование наноматериалов в топливных составах неизбежно приводит к необходимости совершенствования технологии их производства в связи с быстрым увеличением рыночного спроса и повышением требований к качеству материалов.

По мнению авторов статьи, в настоящее время наиболее перспективными технологиями производства наноматериалов являются методы механического измельчения и плазменного нагрева в сочетании с жестким контролем качества продукции и пассивацией поверхности частиц. Очевидно, что эти технологии сохраняют свои востребованность и станут предметом дальнейшего совершенствования.

Исследование каталитических свойств материалов в наносостоянии следует продолжать с акцентом на поиск материалов комбинированного действия (например, катализаторов-горючих). Золь-гель технология также предлагает огромные возможности для разработки новых энергетических составов, в том числе для микродвигательных устройств, и может рассматриваться как одно из основных направлений дальнейшего развития в области создания энергетических материалов в целом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Committee** on advanced energetic materials and manufacturing technologies. National research council // *Nanomixtures and Nanocomposites in Advanced Energetic Materials*. — Washington: National Acad. Press, 2004 (www.nap.edu/openbook). — P. 24–27.
2. **Wilson W. H., Kramer M. P., Armstrong R. W.** Symposium on defense applications of nanomaterials // 21st ACS National Meeting, San Diego, CA, 1–5 April 2001.
3. **Chiaverini M. J., Serin N., Johnson D. K., et al.** Instantaneous regression behavior of HTPB solid fuels burning with GOX in simulated hybrid rocket motor // *Challenges in Propellants and Combustion: 100 Years after Nobel* / K. K. Kuo (Ed.). — New York: Begell House, 1997. — P. 719–733.
4. **De Luca L. T., Verri M., Cozzi F., et al.** A survey of pressure-driven burning of energetic solids with Arrhenius surface pyrolysis // *Ibid.* — P. 493–514.
5. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // *Физика горения и взрыва*. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 3–30.
6. **Nanoscale Materials in Chemistry** / K. J. Klambunde (Ed.). — New York: Wiley, 2001. — P. 10–12, 41–50.
7. **Nanostructured Materials. Selected Synthesis Methods, Properties and Applications** / Ph. Knauth, J. Schoonman (Eds.). — Kluwer Acad. Publ., 2004.
8. **Lai S. L., Carlsson J. R. A., Allen L. H.** Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 72. — P. 1098–1100. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.120946>.
9. **Faraday M.** Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Phil. Trans. Roy. Soc.* — 1847. — V. 147. — P. 145–181.
10. **Teipel U.** *Energetic Materials. Particle Processing and Characterization*. — Weinheim: Wiley-VCH, 2005. — P. 7–27, 203–226, 450–457, 509–528.
11. **Glassman I., Yetter R. A.** *Combustion*. — 4th Ed. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2008. — P. 528.
12. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 2021–2028.
13. **Hiers R. S.** Critical behavior in small particle combustion // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2000. — V. 14. — P. 53–58.
14. **Glumac N., Krier H.** On the transition from classical diffusion-limited combustion behavior for fine and ultrafine aluminum particles // *Advancements in Energetic Materials and Chemical Propulsion* / K. K. Kuo, K. Hori (Eds.). —

- ISSN: 1944-5563. — New York: Begell House, 2008. — P. 619–628.
15. **Advancing Materials Research** / A. P. Psaras, H. D. Langford (Eds). — Washington, DC: National Acad. Press, 1987. — <http://www.nap.edu/catalog/10291.html>.
  16. **Van der Heijden A. E. D. M., Bouma R. H. B., Carton E. P., et al.** Processing application and characterization of ultra fine and nanomaterials in energetic compositions // *Shock Compression and Condensed Matter*. — 2005. — P. 1–7.
  17. **Poole C. P., Owens F. J.** Introduction to Nanotechnology. — Wiley & Sons, 2003. — P. 26–28, 99–102.
  18. **Ivanov G. V., Tepper F.** Activated aluminum as a stored energy source for propellants // *Challenges in Propellants and Combustion: 100 Years after Nobel* / K. K. Kuo (Ed.). — New York: Begell House, 1997. — P. 636–645.
  19. **Mench M. M., Yeh C. L., Kuo K. K.** Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine. Aluminum powders (ALEX) // 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. — 1998. — P. 30.1–30.15.
  20. **Simonenko V. N., Zarko V. E.** Comparative studying the combustion behavior of fine aluminum // 30th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. — 1999. — P. 21.1–21.10.
  21. **Rossi C., Estève A., Vashishta P.** Nanoscale energetic materials // *J. Phys. Chem. Solids*. — 2010. — V. 71, N 2. — P. 57–58.
  22. **Jayaraman K., Anand K. V., Chakravarthy S. R., Sarathi R.** Effect of nano-aluminium in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion // *Combust. Flame*. — 2009. — V. 156, N 8. — P. 1662–1673.
  23. **Meda L., Marra G., Galfetti L., Severini F., L. De Luca.** Nano-aluminum as energetic material for rocket propellants // *Mater. Sci. and Eng. C*. — 2007. — V. 27, N 5. — P. 1393–1396.
  24. **Klapötke T. M.** Chemistry of High-Energy Materials. — Berlin: Walter de Gruyter, 2011.
  25. **Gibson A., Haws L. D., Mohler J. H.** Integral low-energy thermite igniter. — US Pat. 4,464,989. — 1984.
  26. **Dave P., Chaturvedi S.** Nanocatalyst for Composite Solid Rocket Propellants. — Lambert Acad. Publ., Germany, 2010.
  27. **Luman J. R., Wehrman B., Kuo K. K., et al.** Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 2089–2096.
  28. **Prior M. H.** Size reduction // *Principles of Powder Technology* / M. Rhodes (Ed.). — Chichester: Wiley, 1990. — P. 227–297.
  29. **Бирюков Ю. А., Богданов Л. Н., Дунаевский Г. Д. и др.** Порошок активированного алюминия, способ его получения, устройство для реализации способа и блок управления устройством. — Пат. RU 2371284 С2. — 27.10.2009.
  30. **Карагедов Г. Р., Ляхов Н. З.** Получение и спекание нанокристаллического порошка  $\alpha$ - $A_2O_3$  // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 1999. — Т. 7, № 3. — С. 229–238.
  31. **Cao G.** Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — London: Imperial College Press, 2004. — P. 112.
  32. **Ген М. Я., Зискин М. С., Петров Ю. И.** Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // *Докл. АН СССР*. — 1959. — Т. 127, № 2. — С. 366–368. — [http://nanorf.ru/events.aspx?cat\\_id=223&d\\_no=4188](http://nanorf.ru/events.aspx?cat_id=223&d_no=4188).
  33. **Altavilla C., Ciliberto E.** Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives. — London: Boca Raton, CRC, 2010. — P. 547–558.
  34. **Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Иванов Д. А. и др.** Свойства энергетических наноматериалов и горение ЭКС на их основе // *Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники* / под ред. А. А. Берлина, И. Г. Ассовского. — М.: Торус пресс, 2007. — Т. 3. — С. 274–278.
  35. **Vollath D.** Nanomaterials: an Introduction to Synthesis, Properties and Applications. — Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
  36. **Tjong S. C., Chen H.** Nanocrystalline materials and coatings // *Mater. Sci. and Eng. R*. — 2004. — V. 45, N 1–2. — P. 1–88.
  37. **Nanomaterials: Research Towards Applications** / H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, K. J. D. MacKenzie (Eds). — Great Britain: Elsevier Sci. Publ., 2006.
  38. **Singh M. R., Lipson R. H.** Transport and optical properties of nanomaterials // *Proc. of the Intern. Conf. Ser: AIP Conf. Proc./Mater. Phys. and Appl. Ser.* — 2009. — P. 1147.
  39. **Nairne E.** Electrical experiments by Mr. Edward Nairne // *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*. — 1774. — V. 64. — P. 79–89.
  40. **Nanomaterials and Nanochemistry** / C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani (Eds). — Berlin; Heidelberg: Springer-Verl., 2008.
  41. **Rodriguez J. A., Fernandez-Garcia M.** Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials. — New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Hoboken, 2007. — Ch. 15. — P. 411–450.
  42. **Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Ульянова П. А., Завьялов С. А.** Получение наноразмерных энергоемких материалов // *Физика горения и взрыва*. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 113–117.
  43. **Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K.** Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA, 2007.

44. **Capek I.** Nanocomposite Structures and Dispersions. — Amsterdam: Elsevier, 2006.
45. **Gash A. E., Simpson R. L., Satcher J. H., Jr.** Direct preparation of nanostructured energetic materials using sol-gel methods // Defense Applications of Nanomaterials/ACS Symp. Ser. — 2005. — V. 891. — P. 198–210.
46. **Tillotson T. M., Simpson R. L., Hrubesh L. W.** Metal-Oxide-Based Energetic Materials and Synthesis Thereof. — US Pat. 6,986,819. — 2006.
47. **Rao C. N. R., Müller A., Cheetham K.** The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA, 2004.
48. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications** / A. S. Edelstein, R. C. Cammaratra (Eds).— 2nd Ed. — Great Britain: Taylor and Francis, 1998.
49. **Geckeler K. E., Nishide H.** Advanced Nanomaterials. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag, GmbH and Co., KGaA, 2010.
50. **Schwartz M.** New Materials, Processes, and Methods Technology. — Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor and Francis, 2005.
51. **Ping L. J., Fullerton E., Gutfleisch O., Sellmyer D. J.** Nano Scale Magnetic Materials and Applications. — New York: Springer Publ., 2009.
52. **Reithmaier J., Petkov P., Kulisch W., Popov C.** Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics). — Dordrecht, Netherlands: Springer Publ., 2009.
53. **Groult H., Kaplan B., Lantelme F., et al.** Preparation of carbon nanoparticles from electrolysis of molten carbonates and use as anode materials in lithium-ion batteries // Solid State Ionics. — 2006. — V. 177, N 9–10. — P. 869–875.
54. **Guyadec F. L., Génin X., Bayle J. P., Dugne O., Duhart-Barone A., Ablitzer C.** Pyrophoric behaviour of uranium hydride and uranium powders // J. Nuclear Mater. — 2010. — V. 396, N 2–3. — P. 294–302.
55. **Conte M., Prosini P. P., Passerini S.** Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials // Mater. Sci. and Eng. B. — 2004. — V. 108. — P. 1–2.
56. **Ballard S. G.** — Pat. US 6, 972, 115. — 2005.
57. **Zhigach A. N., Leipunsky I. O., Kudrov B. V., et al.** Aluminized HNIW-based nanocomposite-synthesis and explosive properties // Proc. of EUROPYRO 2011 Seminar, Reims, France, May 2011. — Session S11b.
58. **Glebov E., Yuan L., Kishtopa L., et al.** Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide // Ind. Chem. Res. — 2001. — V. 40, N 19. — P. 4057–4068.
59. **Cheng Zhi-Peng, Yang Yi, Li Feng-Sheng, Pan Zhen-Hua.** Synthesis and characterization of aluminum particles coated with uniform silica shell // Trans. of Nonferrous Metals Soc. of China. — 2008. — V. 18. — P. 378–382.

60. **Dubois C., Lafleur P., Roy C.** Polymer-grafted metal nanoparticles for fuel applications // J. Propulsion and Power. — 2007. — V. 23, N 4. — P. 651–658.
61. **Meda L., Marra G., Galfetti L., et al.** Nanocomposites for rocket solid propellants // Composites Sci. and Technol. — 2005. — P. 769–773.
62. **Ramaswamy A. L., Kaste P., Miziolek A. W., et al.** Nanoenergetics weaponization and characterization technologies, defense applications of nanomaterials // ACS Symp. Ser. — 2005. — V. 891. — P. 180–197.
63. **Murday J. S., Guenther B. D., Lau C. G., et al.** Overview of the nanoscale science and technology program in the department of defense, defense applications of nanomaterials // Ibid. — P. 2–14.
64. **Gromov A., Ilyin A., Förster-Barth U., Teipel U.** Characterization of aluminum powders: II Aluminum nanopowders passivated by non-inert coatings // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2007. — V. 31, N 4. — P. 401–409.
65. **Pourmortazavi S. M., Hajimirsadegh S. S.** Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes // Ind. Eng. Chem. Res. — 2005. — V. 44. — P. 6523–6533.
66. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е., Кайзерс Х.** Анализ химических процессов в пламени HNF // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 20–31.
67. **Talawar M. B., Sivabalan R., Mukundan T., et al.** Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) // J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 161. — P. 589–607.

*Поступила в редакцию 25/V 2012 г.,  
в окончательном варианте — 2/II 2013 г.*

---