

ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА АНИЗОТРОПНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО АЭРОГЕЛЯ $AlOON$

Р.Ш. Асхадуллин*, А.А. Осипов*, Д.А. Скобеев**

**АО «ГНИЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского»*

249033 Россия, г. Обнинск, Калужская обл., пл. Бондаренко, 1

*** Обнинский Центр Науки и Технологий*

249033 Россия, Калужская обл., г. Обнинск, ул. Горького, 4



Рассматривается новый способ получения аэрогельных наноструктур (на примере аэрогеля $AlOON$) с участием жидких металлов. В отличие от традиционного золь-гель-метода получения аэрогелей в новом методе роль спиртового (водного) раствора играет жидкий металл, в котором основа будущей аэрогельной структуры диссоциирует, а сборка наноструктуры происходит в газовой фазе над жидким металлом. Последнее обстоятельство принципиально отличает жидкометаллический метод от традиционной технологии синтеза аэрогелей. В золь-гель-методе сборка аэрогельной структуры происходит в результате удаления жидкой фазы при сверхкритических параметрах, что в конечном итоге определяет стоимость продуктов. В жидкометаллическом методе нет необходимости удалять жидкую фазу, так как сборка фрактальной наноструктуры происходит в газовой фазе. Жидкометаллический метод получения аэрогеля реализуется при невысоком (как правило, атмосферном) давлении. При этом не используются вредные и агрессивные реагенты, а теплоты реакции достаточны для поддержания необходимой температуры синтеза. Представлены результаты исследований синтеза и свойств наноструктурного метатгидроксида алюминия $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$ (аэрогеля $AlOON$) методом селективного окисления бинарных жидкометаллических расплавов Ga-Al и Bi-Al водяным паром. Исследования свойств аэрогеля проведены методами электронной микроскопии (SEM), рентгеноструктурного анализа (XRD), синхронной дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (DSC/TG), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). На основании микроструктурных исследований установлено, что аэрогель обладает волокнистой ориентированной в пространстве наноструктурой с анизотропией типа «растяжение», диаметр волокон от 5 до 15 нм. Из рентгеноструктурных исследований следует, что аэрогель $AlOON$ остается аморфным, вплоть до температур 1000°C. Представлены результаты исследования теплофизических свойств аэрогеля и его элементного состава. Установлено, что аэрогель обладает низкой теплопроводностью ~ 0,01 – 0,03 Вт/(м·К) в достаточно широком диапазоне температур от 130 до 1300 К.

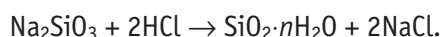
Ключевые слова: нанотехнология, аэрогель, жидкометаллический расплав, галлий, висмут, анизотропные наноструктуры, теплопроводность, оксид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Важным фактором для развития современной науки и техники являются исследования и синтез материалов с принципиально новыми свойствами. Без новых материалов невозможно развитие ни в электронике, ни в энергетике, ни в медицине, ни в любой другой области науки и техники. Поэтому сегодня большое внимание во всем мире уделяется этому направлению. Значительные усилия прилагаются и авторами этой работы в области получения наноматериалов с большим спектром применений, реализуемых практически во всех современных научно-технических разработках.

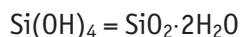
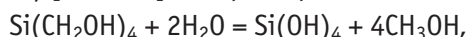
Необычные свойства аэрогелей привлекают внимание многих исследователей из различных областей научного знания. Например, за счет легкости и низкой теплопроводности аэрогели находят применение в проектах НАСА [1, 2]. Высокая пористость и большая внутренняя поверхность аэрогелей позволяют использовать их в качестве катализаторов в химическом синтезе [3, 4]. Кроме того большая емкость аэрогелей может быть использована для хранения различных жидкостей и газов, в частности, ракетного топлива или водорода [5, 6]. Эффект поглощения света аэрогелем на основе SiO_2 в четвертьволновом диапазоне длин волн позволил обосновать возможность его применения в черенковских детекторах [7]. Аэрогели характеризуются низким модулем Юнга и малой скоростью распространения звука в них, что представляет интерес для акустических применений. Особенности структуры и фазового состава аэрогеля AlOOH позволяют использовать его для получения устройств и изделий с повышенными технико-экономическими характеристиками (сенсорная, конструкционная и топливная керамика; резинотехнические, композитные, полимерные материалы; сорбенты для финишной очистки жидких радиоактивных сред и другие функциональные материалы) [8 – 10]. Аэрогели играют важную роль в исследованиях влияния примесей на критические явления в квантовых жидкостях ^4He [11, 12] и ^3He [13 – 15].

Традиционно аэрогели оксидов различных металлов получают по золь-гель-технологии [16], основы которой были заложены Стивеном Кистлером, впервые получившим аэрогели в 1931 г. [17]. В способе Кистлера в качестве исходного вещества использовалась соль Na_2SiO_3 , которая помещалась в водный раствор соляной кислоты, что приводило к реакции



Избыток соли удаляли из раствора. Полученный раствор промывали, фильтровали и заменяли воду на этиловый или метиловый спирты, обладающие более низкими значениями критического давления и температуры, чем вода. Затем в автоклаве при сверхкритических условиях производилась сушка аэрогеля.

С тех пор предложенный Кистлером способ был значительно усовершенствован и доработан, что позволило получать аэрогели на основе Li_2O , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , CuO_2 , ZrO_2 , MoO_2 [5, 18 – 22]. Наибольшее распространение получил аэрогель SiO_2 . Один из современных способов получения аэрогеля SiO_2 основан на гидролизе тетраметилортосиликата (ТМОС) [7, 18, 21], который протекает по схеме



в присутствии кислого или основного катализатора.

Принципиально другой способ получения аэрогелей реализован в данной работе. Способ основан на селективном окислении бинарных металлических расплавов Bi-Al и Ga-Al водяным паром.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ АЭРОГЕЛЯ

Синтезированные образцы аэрогеля $AlOON$ представляли собой пластины толщиной от 2 – 3 мм до ~ 10 см. Размеры этих пластин, как правило, были унаследованы у «зеркала» расплава (ширина и длина до 15 см), на поверхности которого они были получены. Все синтезированные образцы были «полупрозрачны». Специальных исследований светопропускания через образцы не проводилось, но стоит отметить, что черный текст, напечатанный на линейке, при нормальном освещении можно без особых затруднений прочесть сквозь образец аэрогеля $AlOON$ толщиной около 2 см, лежащий на фрагменте текста (рис. 1).

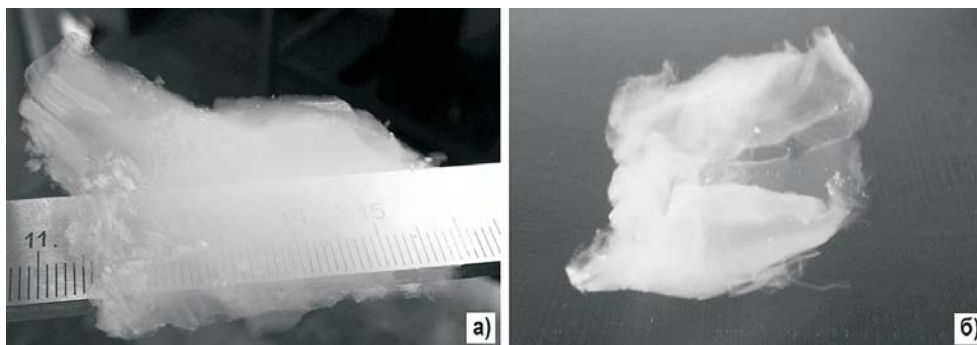
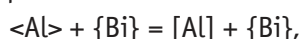


Рис. 1. Аэрогель $AlOON$: а) – полученный из расплава Ga-Al; б) – полученный из расплава Bi-Al

На всех синтезированных образцах наблюдался эффект рэлеевского рассеяния света. Изучаемые образцы имели голубоватый оттенок в отраженном свете и светло-желтый в проходящем.

Способ получения аэрогеля $AlOON$ из расплава Bi-Al заключался в последовательном осуществлении двух стадий – растворение алюминия в висмуте и окисление растворенного алюминия водяным паром:

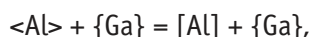


где вид скобок характеризует состояние вещества: $\langle \rangle$ – твердое, $\{ \}$ – жидкое, $[]$ – растворенное, $()$ – газообразное.

Данным способом было синтезировано несколько образцов аэрогеля $AlOON$, в экспериментах варьировались температура расплава Bi-Al, газ-носитель водяного пара (водород или аргон), способ подачи окислительной смеси (под уровень или над уровнем расплава Bi-Al), содержание водяного пара в окислительной смеси (температура увлажнителя). Визуальный осмотр образцов, полученных в режиме поверхностного окисления, не выявил существенных отличий между ними, плотность образцов составила 7 – 12 мг/см³.

Плотность образцов аэрогеля, полученных из расплава Bi-Al в случае подачи смеси водорода и водяного пара под уровень расплава Bi-Al, оказалась 26 мг/см³ (рис. 2).

Аэрогель из расплава Ga-Al синтезировался аналогичным способом – растворение алюминия в галлии и окисление растворенного алюминия водяным паром:



В качестве окислителя использовалась смесь водяного пара и аргона, которая подавалась на поверхность расплава Ga-Al.



Рис. 2. Образцы аэрогеля AlOOH, полученные из расплава Bi-Al в режиме объёмного окисления; образец справа покрыт пленкой на основе Bi

В экспериментах варьировалась масса алюминия, введенного в галлий. Образцы аэрогелей были получены из расплавов Ga-Al с содержанием алюминия 0,19 и 0,07 мас. %. Внешний вид аэрогеля AlOOH, полученного из расплава Ga-Al с содержанием алюминия 0,07 мас. %, показан на рис. 1а. Плотность аэрогеля, полученного из расплава Ga-Al с содержанием алюминия 0,19 мас. %, составила 30 мг/см³, другой образец аэрогеля имел плотность 8,5 мг/см³. Результаты сравнения свойств аэрогелей AlOOH и SiO₂ (табл. 1) показали хорошее соответствие свойств образцов аэрогелей.

Таблица 1

Свойства аэрогелей AlOOH и SiO₂

Свойство	Аэрогель AlOOH	Аэрогель SiO ₂
Плотность, г/см ³	0,005 – 0,10	0,0011 – 0,65
Пористость, %	90 – 99	90 – 99
Удельная поверхность, м ² /г	300 – 800	500 – 950
Толщина волокон, нм	5 – 10	2 – 3
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,02 – 0,03	0,016 – 0,03

SEM-ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ АЭРОГЕЛЯ

Проведенное SEM-исследование показало, что аэрогель имеет слоистое строение, причем поверхность раздела между слоями состоит из множества ступенек (рис. 3). Толщина отдельного слоя изменяется от ступеньки к ступеньке и находится в пределах 1 – 100 мкм. Каждый слой состоит из пучков нитевидных волокон, ориентированных в одном направлении, совпадающем с направлением роста образца аэрогеля AlOOH в процессе синтеза.

Исследование волокон при большем увеличении выявило ряд особенностей. Так, например, несмотря на то, что все волокна вытянуты в одном направлении, они не располагаются в слоях абсолютно прямолинейно и параллельно друг другу (рис. 3, 4). Внутри слоя волокна извиваются, переплетаются, сливаются и ветвятся. Толщина отдельного слоя колеблется в широких пределах – от 5 до 50 мкм. Диаметр волокон находит-

ся в пределах 5 – 15 нм, а расстояние между осями смежных волокон составляло от 5 до 400 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [23]. При этом плотность волокон в разных частях образца аэрогеля может сильно отличаться: от структуры с практически плотно прилегающими друг к другу волокнами до структуры с волокнами, отстоящими друг от друга на расстоянии до десятых долей микрометра. В отличие от образцов аэрогелей, полученных из расплава Bi-Al, аэрогель из расплава Ga-Al имеет более анизотропную структуру на микронном масштабе. Такая структура была характерна для всех образцов аэрогеля AlO₀H.

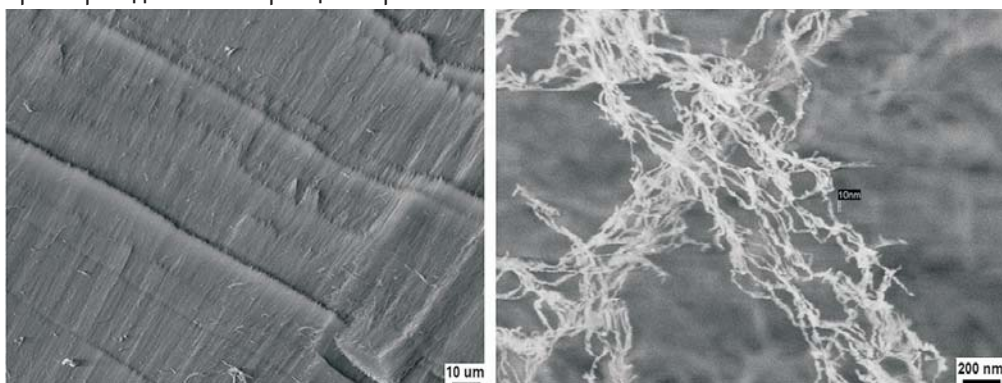


Рис. 3. Микроструктура аэрогеля AlO₀H, полученного из расплава Ga-Al в режиме поверхностного окисления

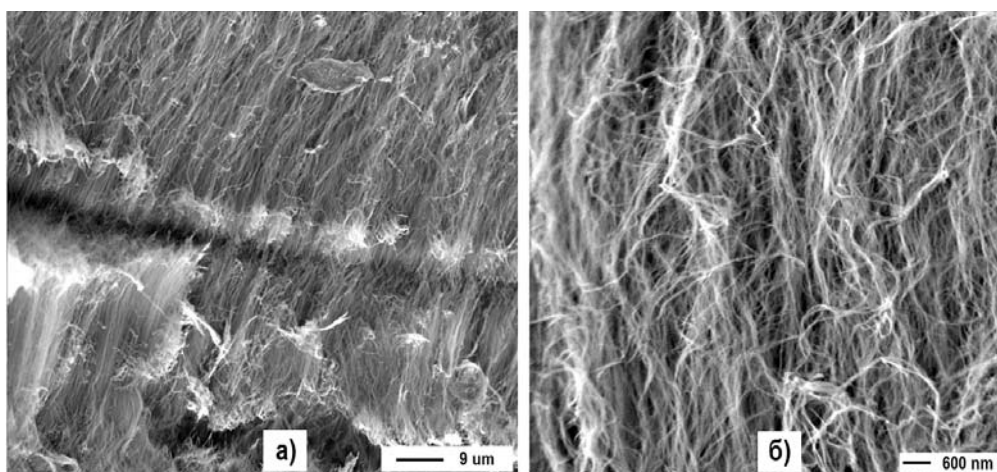


Рис. 4. Микроструктура аэрогеля AlO₀H, полученного из расплава Bi-Al: а) – в режиме поверхностного окисления; б) – в режиме объёмного окисления

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведены синхронные термические исследования (DSC/TG) образцов аэрогеля AlO₀H. Эксперименты были проведены с помощью прибора синхронного термического анализа STA Jupiter F3. Исследуемый интервал температур при DSC/TG составил от 20 до 1400 °С. Полученные термограммы выявили несколько фазовых превращений с эндотермическими и экзотермическими эффектами. При охлаждении фазовые превращения отсутствовали. У образца аэрогеля AlO₀H, прокаленного при 350 °С на воздухе, фазовых превращений в интервале температур от 320 до 500 °С не обнаружено. Очевидно, эти превращения связаны с этапами десорбции влаги и других веществ, физически и химически связанных с поверхностью волокон аэрогеля. Тепловой эффект при тем-

пературах 830 – 1000°C сопровождается потерей массы порядка 3%, что, возможно, связано со структурными изменениями в аэрогеле, а именно, с потерей водорода. Суммарная потеря массы исходного образца аэрогеля составила примерно 34%. Исходя из данных элементного состава (energy-dispersive X-ray spectroscopy EDS (EDAX)) исходных образцов аэрогеля следует, что их состав включает в себя углерод в пределах от 16 до 22 мас. %. Так как в технологии получения аэрогелей не использовался углерод, то можно предположить, что он адсорбирован из окружающей среды. Тогда локальный максимум на кривой d DSC при температуре порядка 180°C принадлежит углероду, а при температуре порядка 110°C – воде. Следует отметить, что температура образца может быть несколько ниже, чем внешняя температура, поэтому можно сделать поправку порядка 10°C. Как это следует из кривой d DSC, тепловые эффекты десорбции влаги и углерода сравнимы между собой.

Результаты рентгеноструктурных исследований представлены в табл. 2, откуда следует, что аэрогель AlOOH остается аморфным вплоть до 1000°C. Обнаруженные дифракционные пики можно отнести к полиморфным модификациям, которые стабилизируются незначительными примесями посторонних оксидов. При прокаливании эти примеси могут удаляться.

Многими авторами эти модификации рассматриваются как метастабильные образования, возникающие на пути превращения гидратов в стабильную фазу α -Al₂O₃. При 1000°C аэрогель переходит в γ -Al₂O₃, а при 1700°C – в α -Al₂O₃. Обнаруженные другие дифракционные пики можно отнести к нестабильным полиморфным превращениям.

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурных исследований аэрогеля AlOOH, полученного из расплава Ga-Al

Характеристика порошка	Фазовый состав	Примечание
Исходный порошок, AlOOH	Дифракционных пиков, соответствующих оксидным или гидратным соединениям, нет; имеется только слабый пик $d = 4,17 \text{ \AA}$	
AlOOH после отжига при 100°C на воздухе	Дифракционных пиков, соответствующих оксидным или гидратным соединениям, нет; имеется только слабый пик $d = 4,17 \text{ \AA}$	
AlOOH после отжига при 350°C на воздухе	Дифракционных пиков, соответствующих оксидным или гидратным соединениям, нет. Зафиксированы слабые пики $d = 4,17 \text{ \AA}$; $d = 3,15 \text{ \AA}$	
AlOOH после отжига при 600°C на воздухе	Дифракционных пиков, соответствующих оксидным или гидратным соединениям, нет. Зафиксированы слабые пики $d = 4,17 \text{ \AA}$; $d = 3,15 \text{ \AA}$; $d = 2,75 \text{ \AA}$	
AlOOH после отжига при 1000°C на воздухе	Дифракционные пики соответствуют фазе γ -Al ₂ O ₃ .	Дифракционные пики слабы по интенсивности и уширены
AlOOH после отжига 1700°C в гелии	Дифракционные пики соответствуют фазе α -Al ₂ O ₃ . Зафиксированы пики $d = 3,15 \text{ \AA}$; $d = 1,96 \text{ \AA}$; $d = 1,33 \text{ \AA}$	

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АЭРОГЕЛЯ AlOOH

Аэрогели составляют класс материалов, которые наряду с другими уникальными свойствами обладают минимальной теплопроводностью в широком диапазоне температур. Поэтому аэрогели начинают все шире использоваться для создания теплоизоляционных конструкций: в криогенной технике, для теплоизоляции емкостей со сжиженными газами; для специальной теплоизоляции при высоких уровнях и градиентах температуры.

Можно сформулировать основные особенности, характерные для теплопроводности аэрогелей:

- теплопроводность твердого скелета оказывает незначительное влияние на общую теплопроводность;
- контактный теплообмен между частицами (зернистые и волоконные структуры) играет определяющую роль при низком давлении (вакуумная теплоизоляция) и умеренных температурах; при нормальном давлении им можно пренебречь;
- теплообмен излучением является основным при высоких температурах;
- конвективным теплообменом в порах и капиллярах $d < 1 - 2$ мм можно пренебречь, так как в таких ячейках конвективные токи не возникают;
- величина общей теплопроводности сильно зависит от теплопроводности газа, заполняющего поры и капилляры;
- на величину общей теплопроводности существенно влияет влажность окружающей среды;
- на общую теплопроводность аэрогеля влияют диаметр пор и плотность порошка.

В таблице 3 представлены результаты измерений коэффициента теплопроводности образцов аэрогеля AlOON для стационарных тепловых режимов и различных условий измерения и подготовки образцов.

Таблица 3

Коэффициенты теплопроводности аэрогеля, Вт/(м·К)

Исходный образец	Температура отжига				При температуре 130 К (исходный образец)
	300°C	600°C	900°C	1300°C	
0,020	0,022	0,024	0,026	0,027	0,010

Образцы аэрогеля (неотожженного и отожженного) имели практически одинаковую теплопроводность ($\lambda = 0,020 - 0,027$ Вт/(м·К)). Для сравнения величина λ для порошка Al_2O_3 колеблется при 200°C в пределах 0,08 – 0,1 Вт/(м·К).

Исследования, проведенные на аэрогелях ряда других веществ, показывают, в частности, что с понижением температуры уменьшается их теплопроводность. Известно также, что теплопроводность порошка аэрогеля повышается с увеличением теплопроводности газа-носителя. При атмосферном давлении в гелиевой среде λ аэрогеля увеличивается примерно в три раза по сравнению с теплопроводностью данного материала на воздухе, а в водородной среде – в четыре раза. Существенное влияние на теплопроводность аэрогеля оказывает давление газовой среды (в глубоком вакууме λ снижается более чем на порядок).

Низкое значение теплопроводности аэрогеля $\sim 0,01 - 0,03$ Вт/(м·К) в достаточно широком диапазоне температур 130 – 1300 К позволяет говорить о его перспективности для разработки специальных высокоэффективных теплоизоляционных материалов, способных работать при достаточно высоких температурных градиентах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены образцы наноструктурного аэрогеля AlOON методом селективного окисления бинарных жидкометаллических расплавов Ga-Al и Bi-Al водяным паром. На основании микроструктурных исследований установлено, что аэрогель AlOON обладает устойчивой волокнистой ориентированной в пространстве наноструктурой с анизотропией типа «растяжение» и диаметром волокон от 5 до 15 нм. Показано, что свойства аэрогеля AlOON и кварцевого аэрогеля SiO_2 , получаемого по золь-гель-технологии очень похожи. Однако в отличие от «автоклавной» золь-гель-технологии синтез аэрогеля AlOON происходит при атмосферном давлении, при

этом не используются вредные и агрессивные реагенты, что позволяет снизить трудоемкость и стоимость аэрогеля. Это открывает качественно новые возможности практического применения наноструктурного аэрогеля $AlOOH$, синтезируемого по жидкометаллической технологии, при разработке специальной тепло- и электроизоляции, высокотемпературных керамических материалов с повышенной прочностью (для использования в качестве конструкционных материалов, ядерных топливных элементов, сенсоров для контроля примесей в жидких металлах и др.), новых сорбентов для очистки жидкостей и газов, нового поколения катализаторов и их носителей для использования в химических производствах, разработке новых полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57914X0062).

Литература

1. Baker J. Look into the Seeds of Time // Science. – 2006. – Vol. 314. – P. 1707.
2. Brownlee D. Comet 81P/Wild 2 under a microscope // Science. – 2006. – Vol. 314. – P. 1711.
3. Miller J.B., Rankin S.E., Ko E.I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties // Journal of Catalysis. – 1994. – Vol. 148. – P. 673.
4. Иванов И.И., Шелеметьев В.М., Ульянов В.В. Кинетика восстановления водородом свинца из его оксидов ромбической и тетрагональной модификации // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 3. – С. 305-309.
5. Friske J., Emmerling A. Aerogels – Preparation, properties, applications // Structure and Bonding. – 1992. – Vol. 77. – PP. 37-87.
6. Gulevich A.V., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Ulyanov V.V. Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb and Pb-Bi. // Energy conversion and management. – 2008. – Vol. 49. – № 7. – PP. 1946-1950.
7. Poelz G., Riethmuller R. Preparation of silica aerosol for Cherenkov counters // Nuclear Instruments and Methods. – 1982. – Vol. 195. – P. 491.
8. Hrubesh L.W., Tillotson T.M., Poco J.F. in: Zelinski B.J.J., Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (Eds.). Better Ceramics Through Chemistry IV, MRS Symposia Proceedings No. 180, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990. – P. 315.
9. Askhadullin R. Sh., Martynov P.N., Osipov A.A. Liquid metal based technology of synthesis of nanostructured materials (by the example of oxides). These materials properties and applications areas // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98.
10. Orlov Y.I., Efanov A.D., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Papovyants A.K., Levchenko Y.D., Ulyanov V.V. Hydrodynamic problems of heavy liquid metal coolants technology in loop-type and mono-block-type reactor installations. // Nuclear engineering and design. – 2007. – Vol. 237. – No. 15-17. – PP. 1829-1837.
11. Chan M., Mulders N., Reppy J. Helium in aerogel // Physics Today. – 1996. – Vol. 49. – No. 8. – PP. 30-38.
12. Porto J.V., Parpia J.M. Superfluid 3He in aerogel // Physical Review Letters. – 1995. – Vol. 74. – No. 23. – PP. 4667-4670.
13. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Krasnikhin D.A., Senin A.A., Yudin A.N. Phase diagram of superfluid 3He in «nematically order» aerogel // JETP Letters. – 2012. – Vol. 95. – No. 6. – PP. 355-360.
14. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Senin A.A., Yudin A.N. Anisotropic 2D Larkin - Imry - Ma stste in polar distorted ABM phase of 3He in «nematically order» aerogel // JETP Letters. – 2014. – Vol. 100. – No. 10. Доступно на странице <http://arxiv.org/abs/1410.5194>.
15. Dmitriev V.V., Senin A.A., Soldatov A.A., Yudin A.N. Polar phase of superfluid 3He in anisotropic aerogel. Доступно на странице <http://arxiv.org/abs/1507.04275>.
16. Teichner S.J., in: Fricke J. (Ed.) Aerogels: Proceedings of the First International

Symposium, Wurzburg, Fed. Rep. of Germany, September 23-25, 1985, Springer, Berlin, New York. – 1985. – P. 22.

17. Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies // Nature. – 1931. – Vol. 127. – No. 3211. – P. 741.

18. Teichner S.J. Method of preparing inorganic aerogels // Colloid and Interface Science. – 1976. – Vol. 5. – No. 3. – P. 245.

19. Astier M. Preparation of Catalyst / Ed. B. Delmon et.al. – Amsterdam: Elsevier, 1976. – 315 p.

20. Schmidt H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 100. – PP. 51-64.

21. Woignier T., Phalippou J., Zarzucki J. Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1984. – Vol. 63. – PP. 117-130.

22. Husing N., Schubert U. Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften // Angew. Chem. – 1998. – Vol. 110. – PP. 22-47.

23. Дмитриев В.В. Структура и свойства «нематически упорядоченных» аэрогелей // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 101. – Вып. 8. – С. 613-619.

Поступила в редакцию 19.04.2016 г.

Авторы

Асхадуллин Радомир Шамильевич, зам. директора отделения физико-химических технологий, доцент, кандидат техн. наук
E-mail: raskhadullin@ipre.ru.

Осипов Александр Александрович, научный сотрудник
E-mail: osipov@ipre.ru

Скобеев Денис Анатольевич, зам. начальника лаборатории
E-mail: skobeevdenis@mail.ru

UDC 539.213.2

LIQUID METAL TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF AL_{00H} ANISOTROPIC NANOSTRUCTURED AEROGEL

Askhadullin R.Sh.*, Osipov A.A.*, Skobeev D.A.**

*JSC «State Scientific Centre of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering»

1 Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

**Obninsk Centre for Science and Technology

4 Gorkogo str., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

New method for production of aerogel nanostructures (for example, AL_{00H} aerogel) with involvement of liquid metals is examined. In contrast with conventional sol-gel method for producing aerogels the role performed by the alcohol (aqueous) solution is played in the new method by liquid metal in which the base of the future aerogel structure dissociates and assembling of the nanostructure takes place within the gas phase covering the liquid metal. The latter obstacle fundamentally distinguishes the liquid metal method from the conventional technology of aerogel synthesis. Assembling of aerogel structure in the sol-gel method takes place as the result of removal of liquid phase at supercritical parameters which ultimately determines the value of the products. In the liquid-metal method there is no need to remove the liquid phase, because assembling of fractal nanostructure occurs in the gas phase. Liquid-metal aerogel production method is realized at low (usually

atmospheric) pressure without the need to use of hazardous and corrosive reagents, and the heat released in the reaction is sufficient for maintaining the desired synthesis temperature. Results of studies of synthesis and properties of ultraporous aluminum oxyhydroxide $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$ (AlOOH aerogel) produced using the method of selective oxidation of Ga-Al and Bi-Al binary liquid metal fusions by water steam are presented in the preset paper. Studies of aerogel properties were performed using methods of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), synchronous differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC/TG), as well as by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. It was established on the basis microstructure analysis that the aerogel has space-oriented fibrous nanostructure with «tensile» type anisotropy and fiber diameters varying from 5 to 15 nm. It follows from XRD studies that AlOOH aerogel remains to be amorphous up to 1000°C. Results of studies of thermal physical properties of the aerogel and its elemental composition are presented. It was established that aerogel has low thermal conductivity ($\sim 0.01 - 0.03$ W/(m·K)) within rather wide temperature range from 130 to 1300 K.

Key words: aerogel, liquid metal fusions, gallium, bismuth, ceramic materials, anisotropic nanostructure, thermal conductivity.

REFERENCES

1. Baker J. Look into the Seeds of Time. *Science*. 2006, v. 314, p. 1707.
2. Brownlee D. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science*. 2006, v. 314, p. 1711.
3. Miller J.B., Rankin S.E., Ko E.I. Strategies in controlling the homogeneity of zirconia-silica aerogels: effect of preparation on textural and catalytic properties. *Journal of Catalysis*. 1994, v. 148, p. 673.
4. Ivanov I.I., Shelemetiev V.M., Ulyanov V.V., Teplyakov Yu.A. Kinetics of the reduction of orthorhombic and tetragonal lead oxides with hydrogen. *Kinetics and catalysis*. 2015, v. 56, no. 3, pp. 305-309 (in Russian).
5. Friske J., Emmerling A. Aerogels – Preparation, properties, applications. *Structure and Bonding*. 1992, v. 77, pp. 37-87.
6. Gulevich A.V., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Ulyanov V.V. Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb and Pb-Bi. *Energy conversion and management*. 2008, v. 49, no. 7, pp. 1946-1950.
7. Poelz G., Riethmuller R. Preparation of silica aerosol for Cherenkov counters. *Nuclear Instruments and Methods*. 1982, v. 195, p. 491.
8. Hrubesh L.W., Tillotson T.M., Poco J.F. in: Zelinski B.J.J., Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (Eds.). Better Ceramics Through Chemistry IV, MRS Symposia Proceedings No. 180, Materials Research Society. Pittsburgh, 1990, p. 315.
9. Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Yuditsev P.A., Osipov A.A., Simakov A.A., Chaban A.Yu., Matchula E.A. Liquid metal based technology of synthesis of nanostructured materials (by the example of oxides). The materials properties and applications areas. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008, v. 98.
10. Orlov Y.I., Efanov A.D., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Papovyants A.K., Levchenko Yu.D., Ulyanov V.V. Hydrodynamic problems of heavy liquid metal coolants technology in loop-type and mono-block-type reactor installations. *Nuclear engineering and design*. 2007, v. 237, no. 15-17, pp. 1829-1837.
11. Chan M., Mulders N., Reppy J. Helium in aerogel. *Physics Today*. 1996, v. 49, no. 8, pp. 30-38.
12. Porto J.V., Parpia J.M. Superfluid ^3He in aerogel. *Physical Review Letters*. 1995, v. 74, no. 23, pp. 4667-4670.
13. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Krasnikhin D.A., Senin A.A., Yudin A.N. Phase diagram of superfluid ^3He in «nematically order» aerogel. *JETP Letters*. 2012, v. 95, no. 6, pp. 355-360.
14. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Senin A.A., Yudin A.N. Anisotropic 2D Larkin-Imry-Ma state in polar distorted ABM phase of ^3He in «nematically order» aerogel. *JETP Letters*. 2014, v. 100, no. 10. Available at: <http://>

arxiv.org/abs/1410.5194.

15. Dmitriev V.V., Senin A.A., Soldatov A.A., Yudin A.N. Polar phase of superfluid ^3He in anisotropic aerogel. Available at: <http://arxiv.org/abs/1507.04275>.

16. Teichner S.J. in: J. Fricke (Ed.), *Aerogels: Proceedings of the First International Symposium, Wurzburg, Fed. Rep. of Germany, September 23-25, 1985*, Springer, Berlin, New York, 1985, p. 22.

17. Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*. 1931, v. 127, no. 3211, p. 741.

18. Teichner S.J., Nicolao G.A. Method of preparing inorganic aerogels. *Colloid and Interphase Science*. 1976, v. 5, no. 3, pp. 245-273.

19. Astier M., Bertrand A., Bianchi D., Chenard A., Gardes G.E.E., Pajonk G., Taghavi M.B., Teichner S.J., Villemain B. Preparation of catalyst. Eds. B. Delmon et al. Amsterdam. Elsevier, 1976, 315 p.

20. Schmidt H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988, v. 100, pp. 51-64.

21. Woignier T., Phalippou J., Zarzucki J. Monolithic aerogels in the systems $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984, v. 63, pp. 117-130.

22. Husing N., Schubert U. Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem*. 1998, v. 110, pp. 22-47.

23. Asadchikov V.E., Askhadullin R.Sh., Volkov V.V., Dmitriev V.V., Kitaeva N.K., Martynov P.N., Osipov A.A., Senin A.A., Soldatov A.A., Chekrigina D.I., Yudin A.N. Structure and properties of «nematically oriented» aerogels. *Pisma v ZhETPh*. 2015, v. 101, no. 8, pp. 613-619 (in Russian).

Authors

Ashadullin Radomir Shamilievich, Deputy Director, Associate Professor, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Osipov Aleksander Aleksandrovich, Researcher

E-mail: osipov@ippe.ru

Skobeev Denis Anatolievich, Deputy Head of Laboratory

E-mail: Skobeevdenis@mail.ru