

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Шатковский Я.А.¹, Закиров И.Ф.¹, Карташов В.В.¹

¹) Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: Shatyaroslav@mail.ru

HIGH-POROUS CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Shatkovskiy Ya.A.¹, Zakirov I.F.¹, Kartashov V.V.¹

¹) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

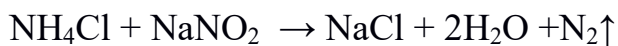
The process of preparing a porous composite ceramic material based on gadolinium zirconate, including the synthesis of foam-cryogel with the addition of $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – ceramic fiber, freezing, drying and sintering was investigated.

Пористые керамические композиционные материалы на основе $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, являются перспективным направлением в промышленности и ядерной энергетике благодаря сочетанию таких свойств, как высокая термическая, коррозионная и радиационная стойкость, низкая температура спекания и низкая теплопроводность. Могут использоваться в качестве термического барьерного покрытия, а также в качестве матричного и иммобилизационного материала для подготовки к долговременному хранению или окончательному захоронению высокоактивных отходов [1].

К одному из способов порообразования в керамике, относится проведение непосредственно в ней химической реакции, сопровождающейся выделением газа. Вязкие растворы некоторых высокомолекулярных соединений, например, ПВС обладают свойствами ПАВ, поэтому проявляют себя хорошими стабилизаторами пены [2,3]. Замораживание водного раствора ПВС и последующее его размораживание приводит к образованию упругих криогелей [4], а проведение аналогичного криогенного цикла со вспененным раствором способствует формированию пенокриогелей [5]. Одним из способов упрочнения пористых материалов является армирование.

Цель настоящей работы заключалась в совершенствовании способа получения пористой керамики. Композит получали по следующей технологии: предварительно синтезированный порошок $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ измельчали в шаровой мельнице в водной среде. Полученную суспензию смешивали с керамическим волокном, сушили при комнатной температуре. Далее в определенном соотношении вводили 10% водный раствор ПВС с добавлением вспенивателей и проводили замораживание при -20°C в течение суток. После оттаивания и сушки на воздухе при 70°C до постоянной массы (около 5 часов) образцы материалов спекали при 1200°C в течение 1 часа.

Процесс вспенивания происходил в результате смешения хлорида аммония и нитрида натрия с водным раствором поливинилового спирта (ПВС) при постоянном перемешивании за счет протекания химической реакции с выделением газообразного азота:



Кратность образующейся пены $\beta = 5$.

Достоинства предлагаемой реакции для генерирования газов состоят в том, что она является экзотермической, а нагрев реакционной смеси способствует гомогенизации исходного раствора поливинилового спирта. Во избежание образования ликваций, порошок цирконата гадолиния и керамическое волокно вводили непосредственно перед началом активного вспенивания раствора.

Установлено, что структура пенокриогелей, размер и форма пор определяются температурой и продолжительностью криогенного структурирования, концентрацией полимера в исходном растворе, молекулярной массой ПВС и содержанием в его молекулах ацетильных группировок.

По результатам исследований выявили, что наиболее прочные образцы керамики получились в соотношении 1 : 1 ($\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: 10% водный раствор ПВС). На рисунке 1 представлен внешний вид поверхности полученного композита.



Рис.1. Поверхность пористого композита состава $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – керамическое волокно

1. С.Ю. Саенко, В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, К.В. Лобач, А.Е. Сурков, Л.М. Литвиенко, А.Г. Миронова, "Высокоплотный керамический материал $\text{Cd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора для экологически безопасной изоляции РАО", Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015, № 115

2. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – Москва : Химия, 1983. – 312 с.

3. Хохлов А. Р. Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. – Москва : Мир, 2000. – 396 с.

4. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта / В. И. Лозинский, Н. Г. Сахно, Л. Г. Дамшкалн [и др.] // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73, № 2. – С. 225–234.

5. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Влияние ПАВ на свойства и структуру газонаполненных (вспененных) криогелей поливинилового спирта / Лозинский В. И., Дамшкалн Л. Г., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 5. – С. 649–662.

La₂CuO₄ AS A PROMISING OXYGEN CARRIER FOR CLOU PROCESS

Shishkin R.A.¹

¹Institute of Solid State Chemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

E-mail: shishkin@ihim.uran.ru

The Ruddlesden-Popper La₂CuO₄ phase was confirmed by Rietveld method under orthorhombic structure with Cmce space group. The oxygen content was determined by thermogravimetry in air and in reducing atmosphere.

The official share of world electricity produced by heat power plants amounted 60,2 percents in 2018 [1]. Since those operations are related with significant emissions of greenhouse gas a design of new ecological friendly technologies becomes an actual issue. One of them is chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) approach based on the using of oxygen carriers (OCs) that uptake the oxygen from air for subsequent the fuel combustion [2]. The oxygen release from OC accompanies with the partial decomposition of the oxidized form and can be expressed as:



Then the oxygen depleted OC is transferred to air reactor for reoxidation. The overall CLOU process efficiency is highly affected by OC properties. Cu-based OCs is of a special interest due to high oxygen storages and exchange rates with the gas phase, however copper oxide particles tend to melt and agglomerate within the process which leads to decrease combustion efficiency [2-5].

The Ruddlesden-Popper phase La₂CuO_{4±δ} could be promising OC for the CLOU process due to the oxygen non-stoichiometry range (δ = -0,12...0,18) and stability at temperatures up to 1300 °C [6]. Oxide was synthesized by a conventional solid state route. Previously calcined lanthanum oxide at 950 °C for 12 hours and copper oxide CuO were weighted in required ratios and mixed in ethanol media. After thorough grinding the composition was pressed and fired at 950°C for 24 hours in the air. A formation of the single phase La₂CuO₄ was confirmed by X-ray powder diffraction (XRD) technique. Rietveld analysis of experimental XRD pattern was utilized in order to refine the structural parameters.