

УДК 621.762, 669.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ

Г. Партизан^{1,2}, Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, А.Б. Кошанова^{1,2}, Б.А. Алиев²¹Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан²Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, 050040, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Аннотация

В статье представлены результаты комплексного исследования структуры и морфологии нанопорошков никеля, синтезированных методом электровзрывного испарения металлической проволоки. Результаты сканирующей и просвечивающей микроскопий показали, что нанокластеры имеют сферическую форму со средним диаметром 50 нм. На основании анализа дифрактограмм установлено, что наночастицы электровзрывных нанопорошков обладают кристаллической решёткой с параметром ячейки больше стандартного. Результаты проведенных компьютерных экспериментов хорошо согласуются с выводами рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: нанопорошок никеля, метод электровзрывного испарения металлической проволоки, сканирующая и просвечивающая микроскопии, кристаллическая структура, метод молекулярной механики.

Введение

Исследование свойств нанокластеров металлов вызывает в настоящее время повышенный интерес, как с теоретической точки зрения, так и в силу многочисленных приложений. Это обусловлено необходимостью создания фундаментальных физических основ для дальнейшего развития нано-технологий и широким использованием наночастиц и наноструктур в практических приложениях [1]. Интерес связан, в частности, с применением наночастиц переходных металлов Ni, Cu, Fe и др. в качестве катализаторов для синтеза углеродных нано-структур [2-4].

В настоящее время существует ряд химических и физических методов получения наночастиц металлов, их соединений и сплавов. Разделение является условным, т.к. химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.) [1].

Одним из перспективных методов получения нанопорошков (НП) является электрический взрыв проводников (ЭВП) – неравновесный процесс, при котором под действием импульсного электрического тока проводник

диспергируется, и продукты взрыва перемешиваются с окружающей средой. ЭВП НП обладают рядом преимуществ в сравнении с НП, полученными другими способами: устойчивы к окислению и спеканию при комнатной температуре, при нагревании характеризуются высокой химической и диффузионной активностью [5].

НП были приобретены в Томском политехническом университете с целью использования в качестве катализаторов при синтезе углеродных наноструктур [4, 6]. В работе представлены результаты исследований морфологии и структуры НП никеля методами сканирующей и просвечивающей микроскопий, рентгеноструктурного анализа, а также компьютерных экспериментов проведенных в программе ChemBio3D.

Детали эксперимента

НП никеля были получены в Томском политехническом университете (Россия) группой профессора А.П. Ильина методом электровзрывного испарения металлической проволоки в атмосфере аргона. Процедура и детали экспериментов детально описаны в работах [7, 8].

Для изучения морфологии НП образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия). Использовался авто-эмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели Gemini

Ultra 55, с устройством для рентгеноспектрального микроанализа от фирмы – «Thermo Scientific».

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены в Институте ядерной физики (Алматы, Казахстан) с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 JEOL. Для подготовки образцов НП суспензировались в этанолоне с чистотой 99.9%. Далее проводилась ультразвуковая обработка раствора в течение 5 минут, после чего капли суспензии наносились на медную сетку.

Изучение структуры ЭВП НП Ni проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра Philips X'Pert PRO MRD в Университете г. Зиген (Германия) с применением медного излучения ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) \sim 0.15405$ нм). Спектральная и угловая моно-хроматизация зондового пучка осуществлялась с помощью четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (220). Обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой OriginPro 8.1. При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

Для оценки изменения параметра ячейки в наноклстерах в программе ChemBio3D Ultra были проведены компьютерные эксперименты по минимизации энергии при разных температурах.

Результаты и обсуждение

СЭМ-исследования

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения НП никеля и сепарированных образцов. Для проведения сепарации образцы НП суспензировались в гексане. Далее проводилась ультразвуковая обработка раствора (объем суспензии 30 мл, частота ультразвука 27 кГц, мощность генератора 120 Вт, воздействие проводилось в течение 30 минут), после чего капли суспензии с частицами металла наносились на кремниевую подложку.

На СЭМ-изображениях видно, что размеры подавляющего числа частиц не превышают 100 нм. При этом наблюдается образование цепочечных структур из мелких кластеров (от 10 до 30 нм), а так же частичное их спекание между собой (образуются так называемые шейки). Форма частиц Ni близка к сферической. На рисунке 2 представлен энер-

годисперсионный (EDX) спектр ЭВП НП Ni. Как видно из спектра EDX, в составе порошка Ni присутствуют в незначительном количестве примеси углерода и кислорода, что является нормальным, т.к. наиболее устойчивым для никеля является состояние окисления. Наличие примеси углерода объясняется условиями процедуры пассивации порошков.

Результаты ПЭМ

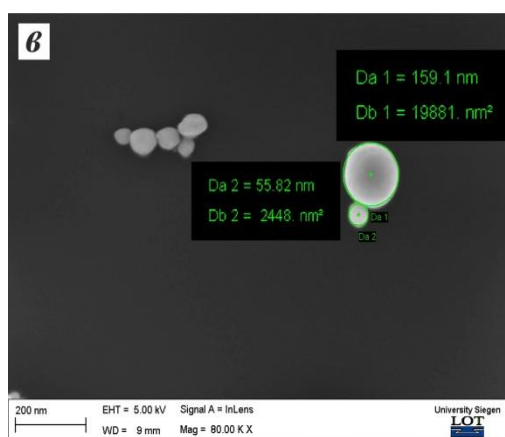
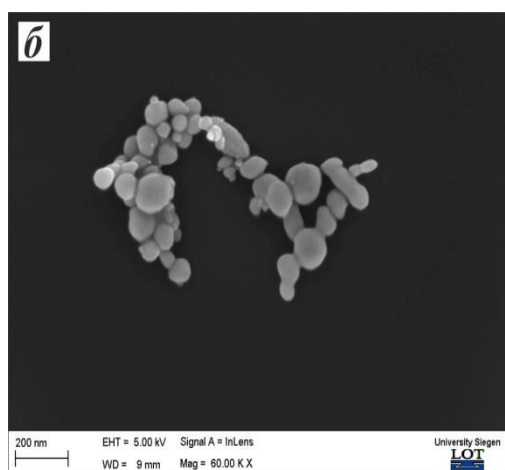
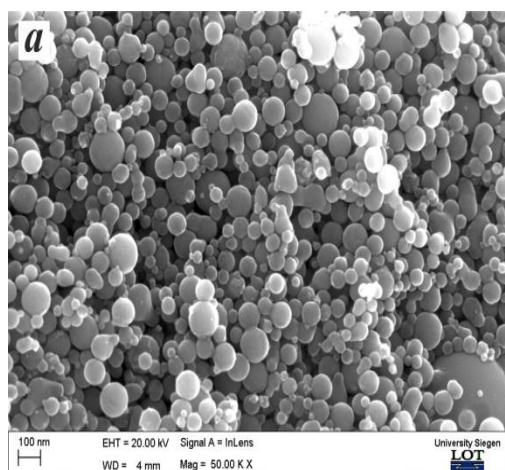
На рисунке 3 представлены ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам ЭВП НП Ni.

Результаты ПЭМ исследований согласуются с данными, полученными с помощью СЭМ. На рисунке 3а видно, что частицы НП никеля имеют сферическую форму. Из данных гистограммы следует, что в образце преобладают частицы диаметром 40-70 нм, средний диаметр которых равен 50 нм. Анализ гистограммы показывает, что распределение наночастиц по размерам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 36.6$ нм.

Результаты рентгеноструктурного анализа

Из результатов рентгеноструктурного анализа (рис. 4) следует, что основной фазой в составе исследованных образцов является термодинамически устойчивая кристаллическая модификация (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$), свойственная массивному состоянию (Ni – PDF # 040850). Однако, на рентгенограммах было обнаружено расщепление и асимметричность пиков. Расщепление пиков наблюдается в области максимумов – (220), (311) и (222). Для всех трех плоскостей выявлено увеличение межплоскостного расстояния ($\Delta'_{(220)} = 0.005$ Å, $\Delta''_{(220)} = 0.002$ Å, $\Delta'_{(311)} = 0.0036$ Å, $\Delta''_{(311)} = 0.0006$ Å, $\Delta'_{(222)} = 0.0028$ Å, $\Delta''_{(222)} = 0.0002$ Å). Полученные результаты расщепления пиков могли себя проявить за счет размерных эффектов. В частности в работе [9] это связывают с влиянием оксидного слоя.

При формировании на границе раздела металл/оксид возможно искажение решетки вследствие ориентирующего влияния решетки оксида металла (энергии кристаллических решеток отличаются в несколько раз). Однако, в работе [1] расщепление пиков объясняется изменением параметра решетки нанокластеров металлов.



Нанопорошки (а), агломераты нанокластеров (б) и отдельные нанокластеры (в) после сепарации в гексане

Рис. 1 – СЭМ-изображения частиц НП никеля

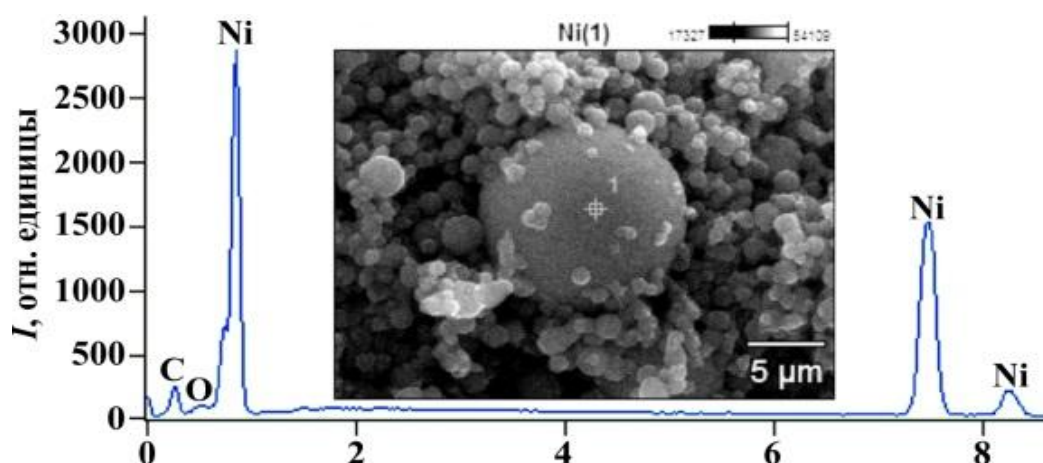


Рис. 2 – Микрофотография порошка Ni и EDX

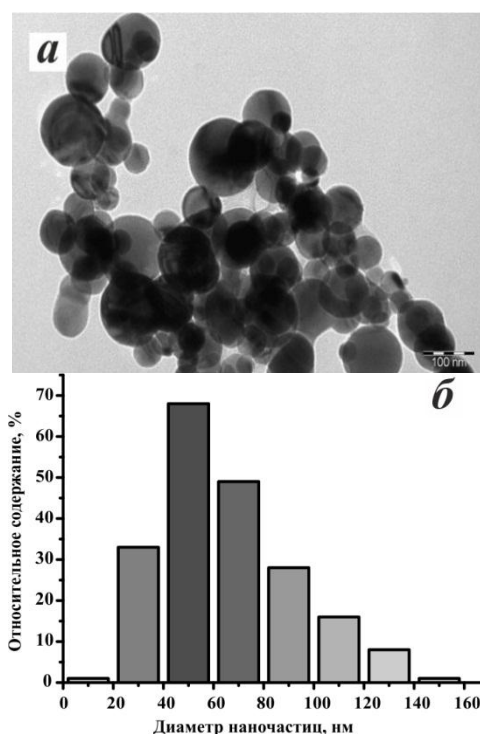


Рис. 3 – ПЭМ-изображение НП никеля (а) и гистограмма распределения по размерам (б)

Компьютерные эксперименты

В последнее время метод молекулярной механики (МММ) широко используется для анализа структуры и свойств наноматериалов. Главная причина популярности МММ – скорость, которая делает его в вычислительном отношении выполнимым для обычного использования.

Альтернативные методы для генерации молекулярной конфигурации, такие как *ab initio* или полужемпирические молекулярные орбитальные вычисления требуют намного

большого количества машинного времени и мощности ПК.

Основная задача в вычислительной части МММ состоит в том, чтобы минимизировать энергию напряжения в молекулах, приближая атомные положения к оптимальной геометрии.

Это означает уменьшение полной нелинейной энергии напряжения, представленной уравнением силового поля относительно независимых переменных, которые являются декартовыми координатами атомов [10].

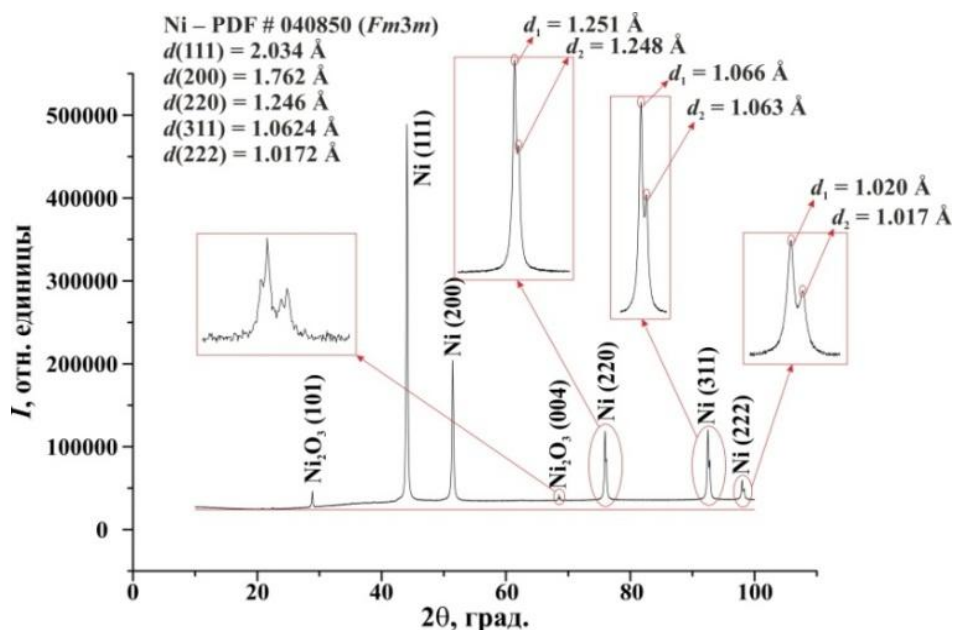


Рис. 4 – Рентгенограмма ЭВП нанопорошков Ni

Для оценки изменения параметра ячейки в нанокластерах в программе ChemBio3D Ultra были рассмотрены трехмерные модели (рис. 5) и проведены компьютерные эксперименты по минимизации энергии при разных температурах.

При минимизации энергии [10-12] имеет место упругая деформация кристаллической решетки и соответственно смещение атомных координат.

Основываясь на этом, были рассчитаны средние межатомные расстояния для внутренних и внешних атомов (рис. 6).

Из графика (рис. 6) видно, что с увеличением температуры увеличивается параметр решетки, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

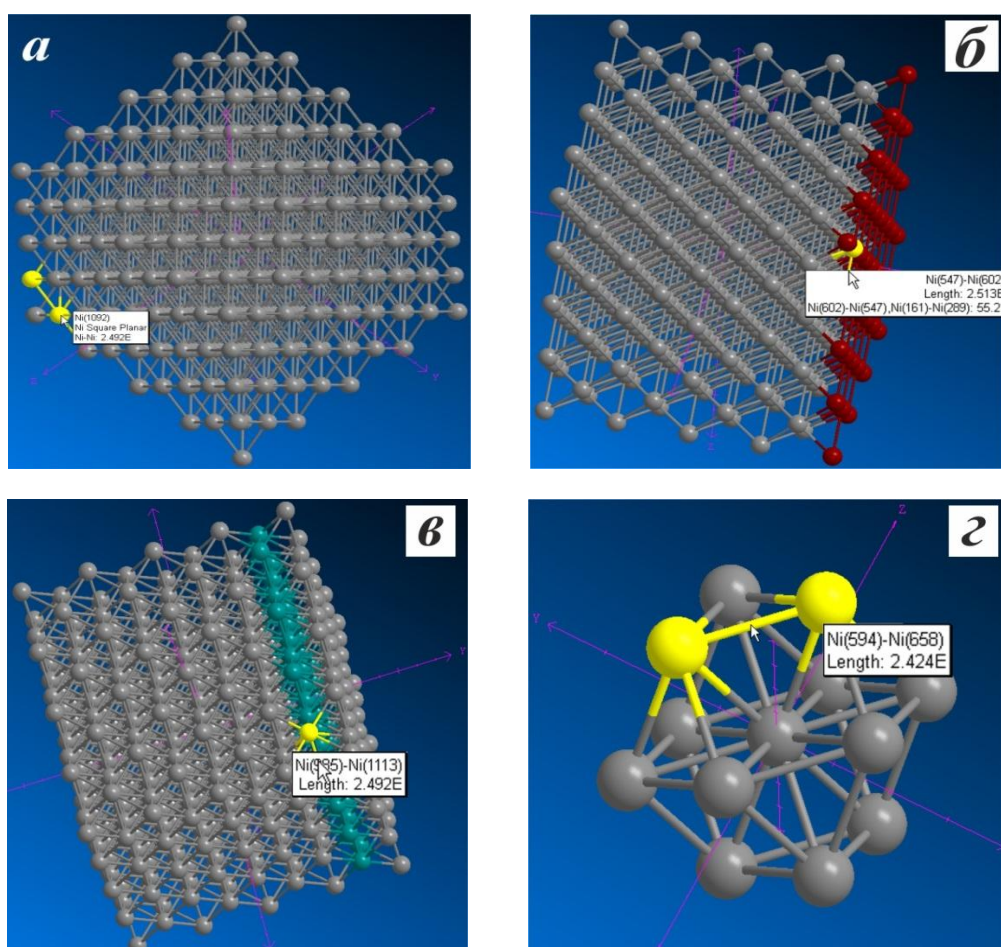
На сегодняшний день не существует модели, позволяющей с единой точки зрения описать изменение температуры плавления, параметра решетки, а также экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности нанокластеров металлов. Одним из эффектов, возникающих при уменьшении размеров кластеров, является изменение параметра решетки [13-18]. При этом в ряде случаев знак изменения параметра различен для частиц одних и тех же веществ и зависит от условия их получения. Так, например, имеются экспериментальные данные по уменьшению [13, 19], увеличению [14, 18] и отсутствию изменений [15, 20] параметра решетки в пределах ошибок для золотых кластеров, по сравнению с объемными образ-

цами. Такая неоднозначность в экспериментальных результатах в значительной мере затрудняет ответ на вопрос, в какой мере изменение параметра обусловлено малостью размера, а в какой – другими факторами, например, примесями, и каков механизм размерного изменения параметра решетки [1].

Заключение

СЕМ-исследования НП Ni показали, что размеры подавляющего числа частиц не превышает 100 нм. При этом наблюдается образование цепочечных структур из мелких частиц (от 10 до 30 нм), а так же частичное их спекание между собой. Форма частиц Ni близка к сферической. Результаты ПЭМ исследований НП никеля согласуются с результатами, полученными с помощью СЭМ. Анализ дифрактограмм показал расщепление пиков, которое наблюдается в области максимумов – (220), (311) и (222). Для всех трех плоскостей наблюдается увеличение межплоскостного расстояния. Компьютерные эксперименты показали результаты, которые хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было показано, что полученные в неравновесных условиях электровзрыва проводников наноразмерные частицы Ni обладают кристаллической структурой с параметром решетки, отличным от стандартного.



a – модель 3D нанокластера из 1152 атомов,
б – поверхностный слой (ПС) – 64 атома,
в – приповерхностный слой (ПрС) – 64 атома,
з – внутреннее ядро (ВЯ) – 13 атомов

Рис. 5 – Трехмерные модели нанокластеров никеля

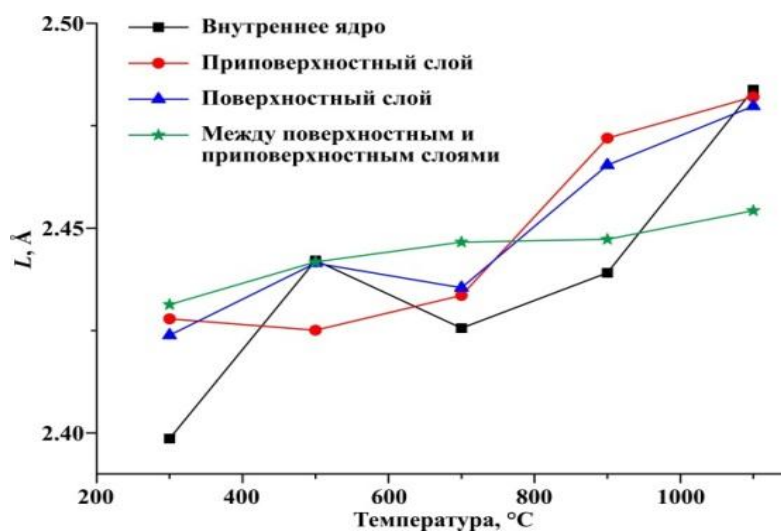


Рис. 6 – Межатомные расстояния (L) в нанокластерах, в зависимости от температуры

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество и предоставление аналитической базы директору Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) проф. Ксин Джианга (Xin Jiang).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК № 3823/ГФ4.

Литература

1. Васильев О.С. Плавление, огрубление поверхности и электронные свойства нанокластеров металлов различной размерности: дис. ... канд. Физ.-мат. наук: 01.04.07. – 2014. – М. – С.120.
2. Wang H, Yuan Y, Wei L, Goh K, Yu D, Chen Y. Catalysts for Chirality Selective Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. Carbon 2015; 81:1–19.
3. Yan Y, Miao J, Yang Zh, Xiao F, Yang HB, Liu B, Yang Y. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. Chem. Soc. Rev. 2015, 44:3295–3346.
4. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Aliyev B.A., Xin Jiang. Synthesis of carbon nanostructures by thermal CVD on nickel nanoparticles // Journal of Engineering Physics and Thermophysics, –2015. –Vol. 88, No. 6. P. 1451–1458.
5. Партизан Г., Мансуров Б.З, Медянова Б.С., Кошанова А., Алиев Б.А., Xin Jiang. Низкотемпературный синтез углеродных наноструктур на электровзрывных нанопорошках никеля // Вестник КБТУ. – 2015. –Т. 12, №3. –С. 97-103.
6. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Том 4. – №11–12. С. 56–68.
7. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ...док.тех.наук: 01.04.07. – Томск: 2007. –325с.
8. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия ТПУ. – 2003. –Т. 306, №1. –С.133–139.
9. Коршунов А.В. Размерная зависимость параметров структуры частиц электровзрывных порошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, – № 3. – С. 16–22.
10. C. Stan Tsai. An Introduction to Computational Biochemistry. Copyright ©2002 by Wiley–Liss, Inc. pp. 285–314.
11. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. –М.: СОЛОН–Пресс, 2005.
12. Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Mansurova M.E., Aliyev B.A. Computer Simulations for Calculating of the Strain Energy in Heteroepitaxial Growing Diamond Films // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2014), Jeju island, Korea, June 29 – July 4, –2014. –POT3–02.
13. Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // Physica status solidi (a). – 1980. – Vol. 61, – № 2. – P. 469–475.
14. Boswell F. Precise Determination of Lattice Constants by Electron Diffraction and Variations in the Lattice Constants of Very Small Crystallites // Proc. Phys. Soc. – 1951. – Vol. 64, – P. 465.
15. Vook R., Onooni M. // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol. 39, – P. 2471.
16. Harada J., Yao S., Ichimiya A. X-Ray Diffraction Study of Fine Gold Particles Prepared by Gas Evaporation Technique. I. General Feature // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 48, – P. 1625.
17. Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon / P. Montano, G. Shenoy, E. Alp et al. // Phys. Rev. Letters. – 1986. – Vol. 56, – No. 19. – P. 2076.
18. Onodera S. Lattice parameters of fine copper and silver particles // Journal of the Physics Society Japan. – 1992. – Vol. 61, – No. 7. – P. 2190–2193.
19. Solliard C., Flueli M. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum // Surface Science. – 1985. – Vol. 156, – P. 487–494.
20. Schamp C. T., Jesser W. A. On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction // Ultramicroscopy. – 2005. – Vol. 103, – No. 2. – P. 165–172.

ЭЛЕКТРЛІК ЖАРЫЛЫС ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН НИКЕЛЬ НАНОҰНТАҚТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Г. Партизан^{1,2}, Б.З. Мансуров¹, Б.С. Медянова^{1,2}, А.Б. Кошанова^{1,2}, Б.А. Алиев²¹Жану проблемалары институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Аннотация

Мақалада металл сымының электрлік жарылысы әдісімен алынған никель наноұнтақтарының құрылымы мен морфологиясын кешенді зерттеу нәтижелері келтірілген. Сканирлеуші және айқындаушы микроскопия нәтижелері нанокластерлер орташа диаметрі 50 нм болатын сфералық пішінге ие екенін көрсетті. Дифрактограммаларды сараптау негізінде электржарылысты наноұнтақтардың нанобөлшектері ұяшық параметрі қалыпты мәнінен үлкен кристалдық торға ие болатыны табылды. Жүргізілген компьютер тәжірибелерінің нәтижелері рентгенқұрылымдық сараптаманың қорытындыларымен сәйкес болып табылады.

Түйінді сөздер: никель наноұнтақтары, металл сымының электрлік жарылысы әдісі, сканирлеуші және айқындаушы микроскопия, кристалдық құрылым, молекулярлы механика әдісі.

**STUDY OF NICKEL NANOPOWDERS OBTAINED
BY THE METHOD OF ELECTRIC EXPLOSION OF WIRES**G. Partizan^{1,2}, B.Z. Mansurov¹, B.S. Medyanova^{1,2}, A.B. Koshanova^{1,2}, B.A. Aliyev²¹The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan²Al-Farabi Kazakh National University, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

E-mail: gulmira.partizan@gmail.com

Abstract

This article presents the results of comprehensive study on the structure and morphology of nickel nanopowders synthesized by electric explosive evaporation of metal wire. The results of scanning and transmission electron microscopy showed that nanoclusters have a spherical shape with an average diameter of 50 nm. It was revealed based on the analysis of the diffraction patterns that nanoparticles of electro-explosive nanopowders have a crystal lattice with a parameter larger than a standard cell. The results of computer experiments are in good agreement with the findings of X-ray analysis.

Keywords: nickel nanopowder, method of electric explosion of wires, scanning and transmission microscopy, crystal structure, the method of molecular mechanics.