

06

Исследование электровзрывных нанопорошков никеля

© Г. Партизан,^{1,2} Б.З. Мансуров,¹ Б.С. Медянова,^{1,2} А.Б. Кошанова,^{1,2} Б.А. Алиев²

¹ Институт проблем горения,
050012 Алматы, Казахстан

² Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
050040 Алматы, Казахстан
e-mail: gulmira.partizan@gmail.com

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2016 г.)

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 nm. На основании анализа дифрактограмм установлено, что наночастицы электровзрывных нанопорошков обладают кристаллической решеткой с параметром ячейки больше стандартного. Результаты проведенных компьютерных экспериментов хорошо согласуются с выводами рентгеноструктурного анализа. Однако вопрос о причинах искажения кристаллической решетки нанокластеров остается дискуссионным.

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 нанотехнологий 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 наноструктур [2–4].

В настоящее время существует ряд химических и физических методов получения наночастиц металлов, их соединений и сплавов. Разделение является условным, так как 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].

В настоящей работе представлены результаты исследований морфологии и структуры НП никеля, полученных методом ЭВП методами сканирующей и просвечивающей микроскопий, рентгеноструктурного анализа, а также компьютерных экспериментов, проведенных в программе ChemBio3D.

1. Экспериментальная часть

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 описаны в работах [6,7].

Для изучения морфологии образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии в Отделе поверхности и технологий новых материалов Института материаловедения университета г. Зиген (Германия). Использовался автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) 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 min, 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 ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) \sim 0.15405 \text{ nm}$). Спектральная и угловая монохроматизации зондового пучка осуществлялись 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 нанокластерах в программе ChemBio3D Ultra были проведены

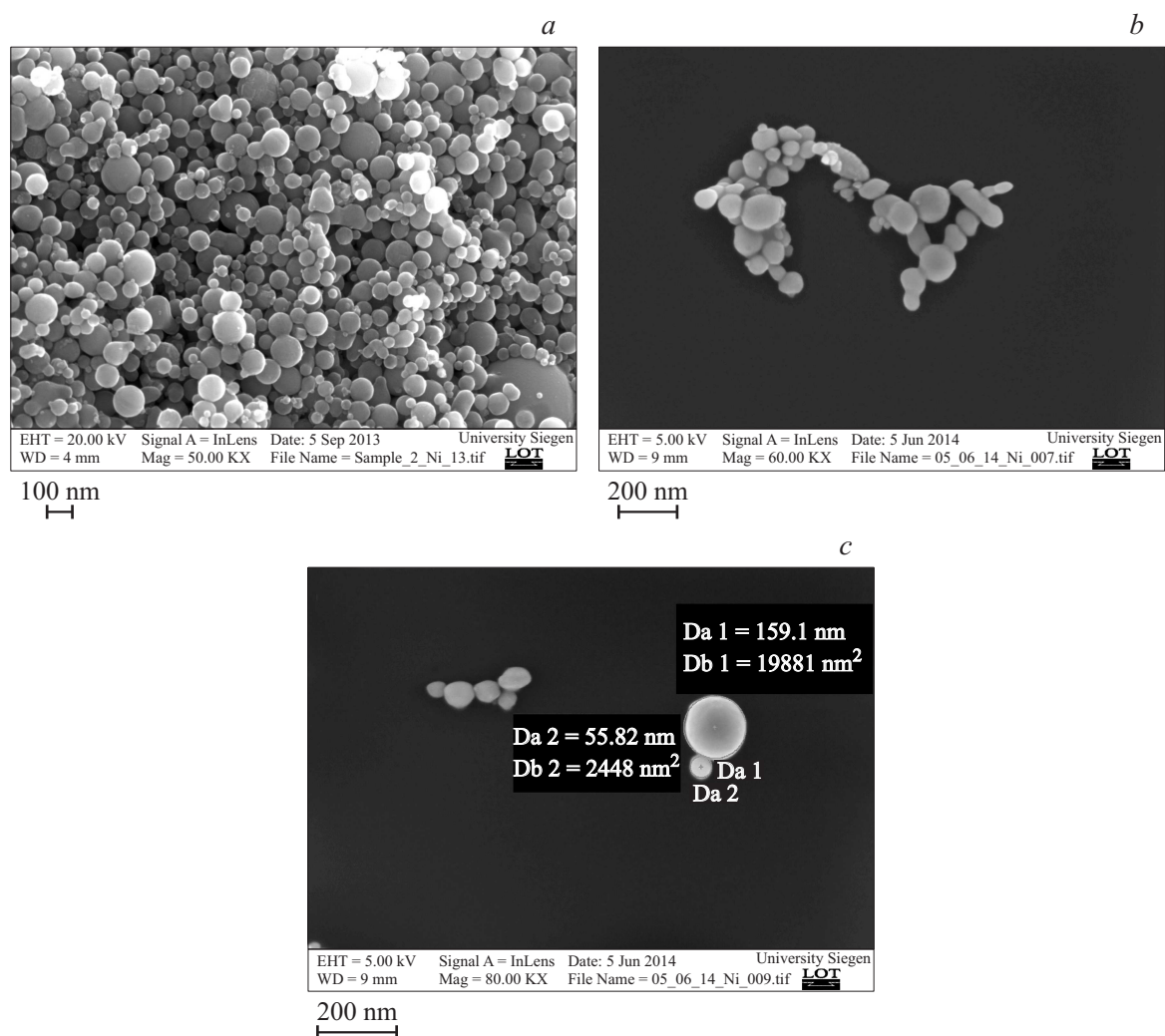


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц НП никеля. Нанопорошки (а), агломераты нанокластеров (b) и отдельные нанокластеры (с) после сепарации в гексане.

компьютерные эксперименты по минимизации энергии при разных температурах.

2. Результаты и обсуждение

2.1. СЭМ-исследования

На рис. 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 ml, частота ультразвука 27 kHz, мощность генератора 120 W, воздействие проводилось в течение 30 min), после чего капли суспензии с частицами металла наносились на кремниевую подложку.

На СЭМ-изображениях видно, что размеры подавляющего числа частиц не превышают 100 nm. При этом наблюдается образование цепочечных структур из мелких кластеров (от 10 до 30 nm), а так же частичное их

спекание между собой (образуются так называемые шейки). Форма частиц Ni близка к сферической. На рис. 2, b представлен энергодисперсионный (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, так как наиболее устойчивым для никеля является состояние окисления. Наличие примеси углерода объясняется условиями процедуры пассивации порошков.

2.2. Результаты ПЭМ

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

Результаты ПЭМ-исследований согласуются с данными, полученными с помощью СЭМ. На рис. 3, a видно, что частицы НП Ni имеют сферическую форму. Из данных гистограммы следует, что в образце преобладают частицы диаметром 40–70 nm, средний диаметр

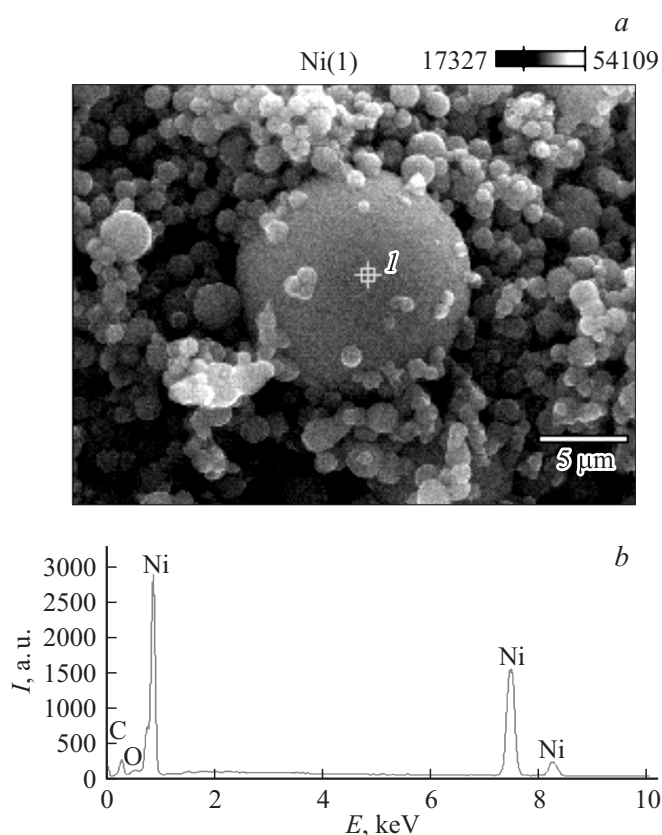


Рис. 2. Микрофотография порошка Ni (*a*) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (*b*).

которых равен 50 nm. Анализ гистограммы показывает, что распределение наночастиц по размерам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 36.6$ nm.

2.3. Результаты рентгеноструктурного анализа

На рис. 4 представлена рентгенограмма ЭВП нанопорошков Ni. Из результатов рентгеноструктурного анализа 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. Полученные результаты расщепления пиков могли себя проявить за счет размерных эффектов. В частности, в работе [8] 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.

2.4. 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 полуэмпирические молекулярные орбитальные вычисления, требуют намного большего количества машинного времени и мощности персонального компьютера. 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 [9]. 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.

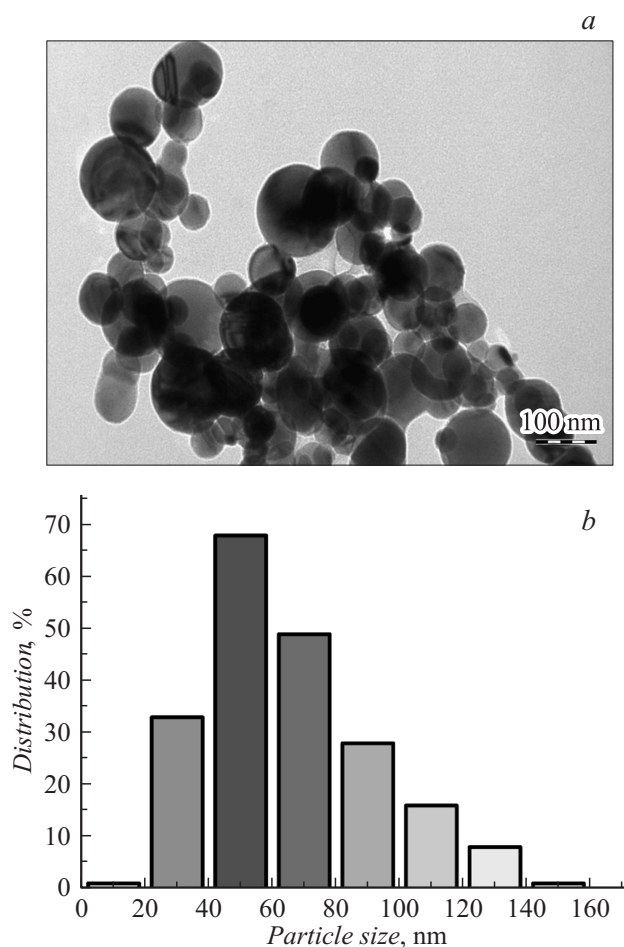


Рис. 3. ПЭМ-изображение НП Ni (*a*) и гистограмма распределения по размерам (*b*).

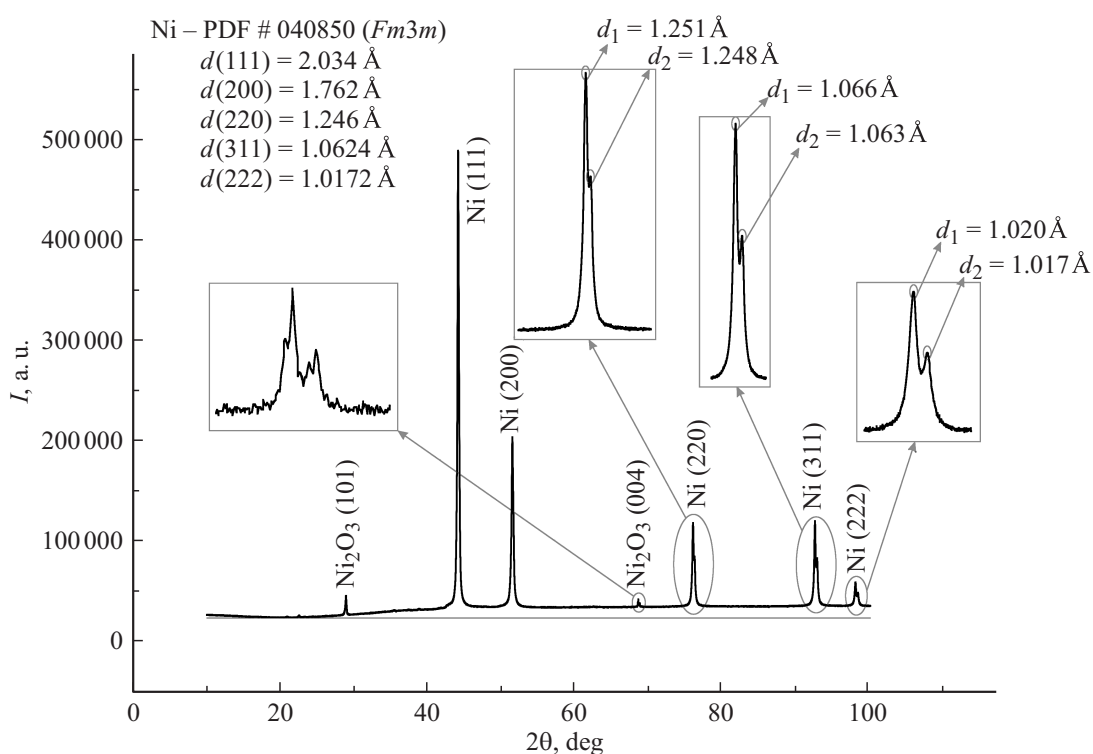


Рис. 4. Рентгенограмма ЭВП нанопорошков Ni.

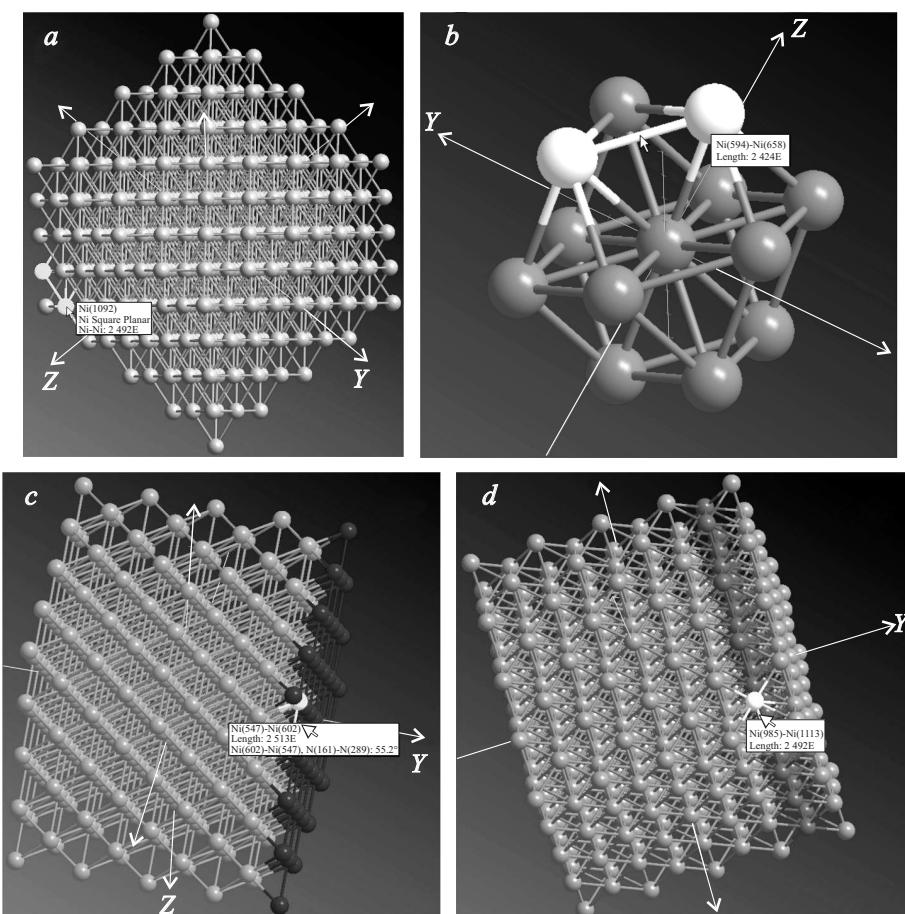


Рис. 5. Трехмерные модели нанокластеров никеля. *a* — модель 3D нанокластера из 1152 атомов, *b* — внутреннее ядро (ВЯ) — 13 атомов, *c* — поверхностный слой (ПС) — 64 атома, *d* — приповерхностный слой (ПрС) — 64 атома.

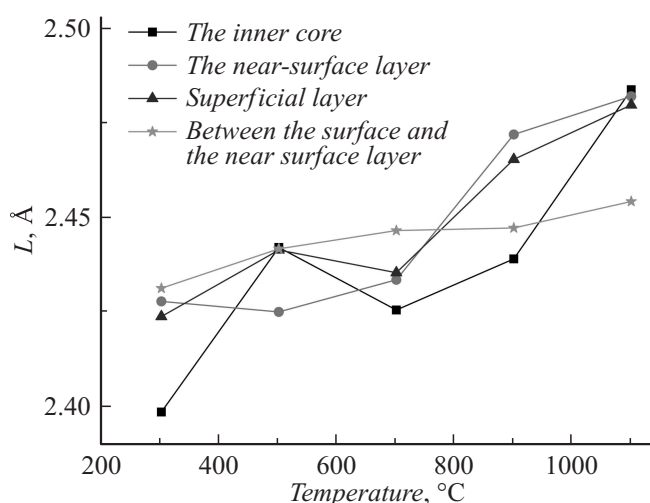


Рис. 6. Межатомные расстояния (L) в наноклстерах, в зависимости от температуры.

При минимизации энергии [9–11] 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 [12–17]. 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 [12,18], увеличению [13,17] и отсутствию изменений [14,19] параметра решетки в пределах ошибок для золотых кластеров, по сравнению с объемными образцами. 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 nm. При этом наблюдается образование цепочечных структур из мелких частиц (от 10 до 30 nm), а так же частичное их спекание между собой. Форма частиц Ni близка к сферической. Результаты ПЭМ-исследований НП Ni 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.

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество и предоставление аналитической базы директору Института материаловедения университета г. Зиген (Германия) проф. Ксин Джанга (Xin Jiang). Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки МОН РК № 3823/ГФ4.

Список литературы

- [1] Автореф. канд. дис. Васильев О.С. Плавление, огрубление поверхности и электронные свойства нанокластеров металлов различной размерности. 01.04.07. Москва. 2004. 120 с.
- [2] Wang H., Yuan Y., Wei L., Goh K., Yu D., Chen Y. // Carbon. 2015. Vol. 81. P. 1–19.
- [3] Yan Y., Miao J., Yang Zh., Xiao F., Yang H.B., Liu B., Yang Y. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 3295–3346.
- [4] Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Aliyev B.A., Xin Jiang. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2015. Vol. 88. N 6. P. 1451–1458.
- [5] Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. Вып. 11–12. С. 56–68.
- [6] Автореф. канд. дис. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения. 01.04.07. Томск. 2007. 325 с.
- [7] Ильин А.П. // Известия ТПУ. 2003. Т. 306. Вып. 1. С. 133–139.
- [8] Коршунов А.В. // Изв. ТПУ. 2012. Т. 320. Вып. 3. С. 16–22.
- [9] Stan Tsai C. An Introduction to Computational Biochemistry. Wiley–Liss, Inc., 2002. 368 p.
- [10] Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН–Пресс, 2005. 535 с.
- [11] Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Mansurova M.E., Aliyev B.A. // Proc. of the Annual Intern. World Conf. on Carbon. Jeju, Korea, 2014. POT3–02.
- [12] Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. // Phys. Stat. Sol. A. 1980. Vol. 61. N. 2. P. 469–475.
- [13] Boswell F. // Proc. Phys. Soc. 1951. Vol. 64. P. 465–476.
- [14] Vook R., Onooni M. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 2471.
- [15] Harada J., Yao S., Ichimiya A. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. Vol. 48. P. 1625.
- [16] Montano P., Shenoy G., Alp E. et al. // Phys. Rev. Letters. 1986. Vol. 56. N. 19. P. 2076.
- [17] Onodera S. // J. Phys. Soc. Jap. 1992. Vol. 61. N. 7. P. 2190–2193.
- [18] Solliard C., Flueli M. // Surf. Sci. 1985. Vol. 156. P. 487–494.
- [19] Schamp C.T., Jesser W.A. // Ultramicroscopy. 2005. Vol. 103. N 2. P. 165–172.