

06.4;06.5

Получение высокодисперсного порошка монооксида олова методом испарения-конденсации при нагреве сфокусированным излучением субтерагерцевого гиротрона

© А.И. Цветков^{1,2}, А.В. Водопьянов^{1,3}, Д.А. Мансфельд¹, А.А. Орловский¹, С.А. Буланова^{1,3},
Н.В. Алексеев^{1,4}, М.А. Синайский^{1,4}, А.В. Самохин^{1,4}

¹ Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

² Волжский государственный университет водного транспорта, Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

⁴ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: tsvetkov@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 10 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2020 г.

Принято к публикации 30 ноября 2020 г.

Исследован способ получения высокодисперсного порошка монооксида олова (SnO) методом испарения-конденсации при нагреве исходного материала сфокусированным излучением субтерагерцевого гиротрона с частотой 0.26 THz и мощностью 1 kW. Процесс проводился при продувке азотом, инертным по отношению к SnO. Получен порошок с весовым содержанием SnO, равным 92%. Площадь удельной поверхности составила 7.20 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц 130 nm. Проанализированы характеристики полученного порошка. Продемонстрирована применимость экспериментальной установки для получения высокодисперсных порошков из соединений, требующих специальных газовых условий в процессе испарения-конденсации.

Ключевые слова: гиротрон, оксид олова (II), высокодисперсный порошок, испарение-конденсация.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.05.50680.18544

В настоящее время высокодисперсные порошки простых неорганических веществ и их соединений представляют большой интерес для целого ряда приложений: создание новых материалов и покрытий с уникальными свойствами, направленный транспорт лекарственных веществ, создание катализаторов химических реакций и т.д. [1,2].

Существует ряд способов получения различных высокодисперсных порошков, среди которых одним из самых распространенных является метод испарения-конденсации [3–5], хорошо подходящий для получения наноразмерных порошков различных металлов и оксидов. Так, в работе [6] для нагрева и испарения исходного вещества было предложено использовать непрерывное излучение гиротрона с частотой 24 GHz и максимальной мощностью излучения до 7 kW, что позволило достичь интенсивности излучения на поверхности образца более 10 kW/cm². Дальнейшее развитие предложенный подход получил в работе [7], где для нагрева применялась установка на основе гиротрона с частотой 0.26 THz и максимальной выходной мощностью 1 kW, которая при необходимости позволяет добиться интенсивности излучения на поверхности испаряемого материала до 20 kW/cm². В описанных работах [6,7] рассмотрены экспериментальные исследования получения нанопорошков оксидов WO₃, ZnO и SnO₂. Целью настоящей работы является исследование возможности получения высокодисперсного порошка монооксида олова (SnO)

методом испарения-конденсации при нагреве исходного материала излучением субтерагерцевого гиротрона. Оксид олова (II) может быть использован, например, в литий-ионных аккумуляторах [8]. Внедрение наноматериалов в источники энергии для их миниатюризации и улучшения характеристик является одной из перспективных возможностей применения таких материалов.

В эксперименте в качестве исходного материала использовался свободно насыпанный порошок монооксида олова (SnO) с размером частиц в диапазоне 5–10 μm. Нагрев материала проводился на установке, подробно описанной в [7]. Непрерывное излучение гиротрона с частотой 0.26 THz и мощностью 1 kW аналогично экспериментам в работе [9] направлялось с помощью фокусирующего зеркала на поверхность исходного вещества через кварцевое окно толщиной 5 mm, после чего за счет микроволнового нагрева происходило испарение вещества. Схема эксперимента представлена на рис. 1, а. Через отверстие, перпендикулярное поверхности образца, подавался поток закалочного газа (азота), который смешивался с парами материала, что приводило к их быстрому охлаждению и конденсации. Полученные частицы осаждались на водоохлаждаемые стенки камеры, затем осуществлялся сбор частиц для последующего анализа. Диаметр фокальной перетяжки микроволнового пучка гиротрона составляет около 2.5 mm, что соответствует интенсивности излучения в ней около 20 kW/cm² при номинальной мощности гиротрона 1 kW. Однако

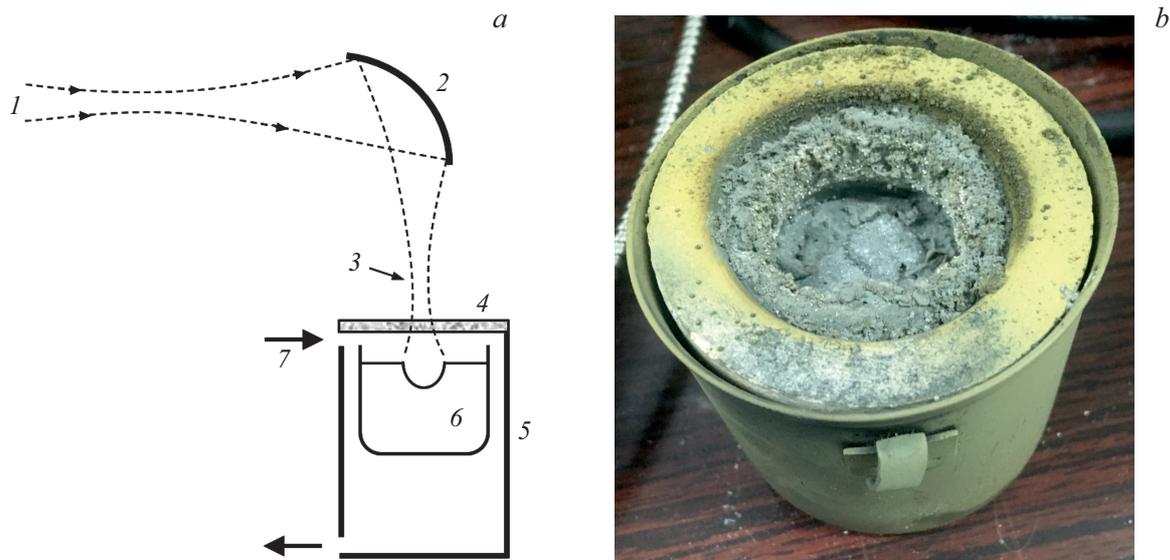


Рис. 1. Схема эксперимента (а) и тигель с порошком SnO после процесса испарения (диаметр внешнего тигля из нержавеющей стали составляет 55 mm) (b). 1 — излучение гиротрона, 2 — фокусирующее зеркало, 3 — фокальная перетяжка пучка излучения гиротрона, 4 — кварцевое стекло, 5 — камера с водоохлаждаемыми стенками, 6 — тигель с испаряемым материалом, 7 — поток закалочного газа (азота).

в экспериментах с фокусировкой непосредственно на поверхности материала быстро образовывался слишком глубокий кратер, в результате чего резко изменялся поток закалочного газа и уменьшался выход конечного продукта. Поэтому тигель с исходным материалом был сдвинут немного ниже фокальной перетяжки пучка, расстояние до которой выбиралось экспериментальным путем с целью максимизации выхода вещества. Для компенсации возможного недостатка интенсивности излучения в области расплава за счет дополнительной теплоизоляции исходный материал помещался в керамический тигель, который в свою очередь устанавливался в тигель из нержавеющей стали. Фотография тиглей после процесса испарения представлена на рис. 1, b.

В наших экспериментах в качестве закалочного газа применялся азот по следующим соображениям. При нагревании оксид олова (II) разлагается при температуре выше 400°C с образованием оксида олова (IV) и металлического олова: $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$. При этом нагрев свыше 1000°C приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования исходного монооксида олова. Данный процесс может не произойти, если в системе присутствует кислород. Оксид олова (II) окисляется кислородом воздуха при нагревании выше 220°C , что приводит к образованию оксида олова (IV): $2\text{SnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2$; аналогично ведет себя и олово при нагреве выше 200°C : $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$ [10]. В связи с этим проведение процесса при продувке азотом (инертным по отношению к монооксиду олова) было необходимо, чтобы предотвратить побочные реакции окисления. Для генерации азота использовался криогенный газификатор DPL450-175-2.3I (Zhangjiagang CIMC

Sanctum Cryogenic Equipment Co., Ltd., Китай). Скорость потока закалочного газа подбиралась так, чтобы обеспечить эффективное протекание процесса с точки зрения скорости и количества наработки порошка.

Площадь удельной поверхности S порошка измерялась методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) на анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 (Micromeritics) и составила $7.20 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$, что соответствует среднему диаметру частицы $D = 130 \text{ nm}$. Значение D определялось исходя из измеренного значения удельной поверхности по формуле $D = 6/(S\rho)$, где $\rho = 6.45 \text{ g/cm}^3$ — плотность монооксида олова. В эксперименте расход закалочного газа (азота) равнялся $4.4 \text{ m}^3/\text{h}$, а средняя скорость наработки вещества составила около 55 g/h .

Рентгенофазовый анализ полученного порошка проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре X'pertPro (MPD, PANanalytical) с использованием базы данных ICSD и программного пакета X'pert в монохроматизированном медном излучении при комнатной температуре. Согласно результатам, полученным с использованием количественного программного анализа на базе метода Ритвельда, в исследуемом образце порошка относительное весовое содержание фаз следующее: SnO — 92%, Sn — 5%, SnO₂ — 3%, все представленные фазы имеют тетрагональную решетку. Рентгенограмма порошка с расшифровкой фаз приведена на рис. 2, a.

Анализ морфологии и характерного размера частиц проводился на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Scios (FEI). В исследуемом порошке (рис. 3) обнаружены частицы округлой/сферической формы, а

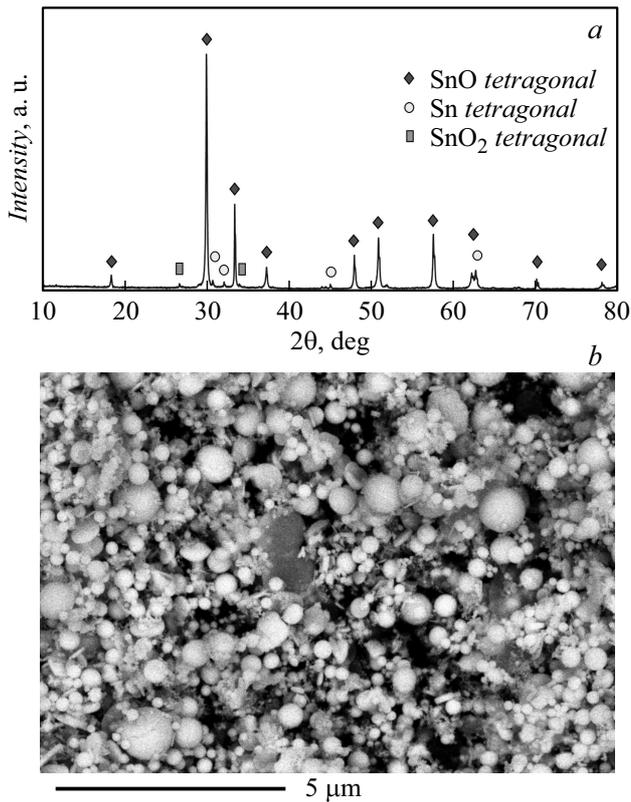


Рис. 2. Анализ полученного высокодисперсного порошка. *a* — рентнограмма полученного порошка оксида олова, *b* — РЭМ-фотография полученного порошка SnO в режиме комбинированного детектора, захватывающего отраженные и вторичные электроны.

также частицы в форме диска с размерами от 10 nm до 1 μm .

Образец многофазной композиции был исследован на РЭМ в режиме комбинированного детектора, захватывающего обратно отраженные и вторичные электроны, что позволяет характеризовать атомный контраст материалов (чем светлее оттенок, тем тяжелее элемент). На РЭМ-фотографии (рис. 2, *b*) видны частицы и их области различных оттенков, характеризующих присутствие разных элементов и соединений в порошках. Для исследуемой композиции разные оттенки могут быть обусловлены частицами с различным содержанием кислорода: в ряду $\text{Sn} \rightarrow \text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$ оттенки отображения материалов на РЭМ-фотографии будут меняться от светлого к темному. Видно, что ярких областей (Sn), как и темных (SnO_2), не так много. Основной объем порошка составляют частицы одного оттенка (SnO).

Измерение гранулометрического состава порошка проводилось на анализаторе размера частиц методом лазерной дифракции Mastersizer 2000M с помощью автоматического модуля диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S (Malvern).

Результаты гранулометрического анализа порошка SnO показывают, что образец имеет тримодальное

объемное распределение частиц по размерам (рис. 3, *a*) с присутствием основной моды в диапазоне 0.5–4 μm с пиком около 1.5 μm и дополнительных мод мелких частиц в диапазоне 0.04–0.5 μm с пиком около 0.2 μm и крупных частиц (и/или агломератов из частиц) в диапазоне 4–25 μm без характерного пика. Многомодальность распределения частиц по размерам, как правило, характеризует полидисперсные порошки, полученные в неравновесных условиях газозафазных процессов. Кроме того, частицы нанопорошков всегда склонны к образованию агломератов и агрегатов, что может объяснять образование различных мод, установленное по результатам гранулометрического анализа.

Полученный порошок имеет одномодальное счетное (количественное) распределение частиц по размерам (рис. 3, *b*) с присутствием одной моды в диапазоне 0.02–0.5 μm с пиком около 0.06 μm . Такое распределение (с характером, близким к логарифмически нормальному) характеризует порошки, полученные в результате газозафазного процесса с преимущественно коагуляционным механизмом формирования частиц.

Исследована возможность получения высокодисперсных порошков оксида олова SnO методом испарения-конденсации из исходного свободно насыпанного крупнодисперсного порошка (со средним размером частиц около 5–10 μm) при нагреве сфокусированным излучением субтерагерцевого гиротрона. В полученном порошке содержались следующие фазы: SnO — 92%, Sn — 5%, SnO_2 — 3% (весовое содержание). Площадь удельной поверхности составила 7.20 m^2/g , что соответствует среднему размеру частиц 130 nm. Продемонстрирована применимость экспериментальной установки для получения высокодисперсных порошков соединений,

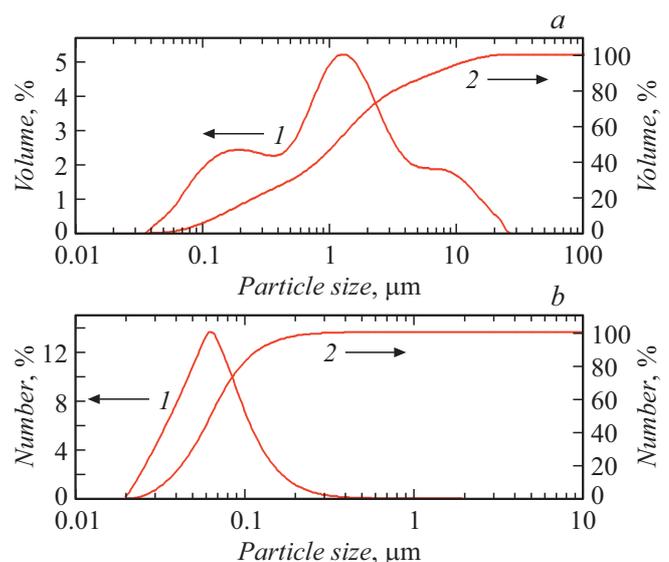


Рис. 3. Распределения частиц полученного порошка SnO по размерам: *a* — объемное, *b* — счетное (количественное). 1 — дифференциальная функция распределения, 2 — интегральная функция распределения.

требующих специальных газовых условий в процессе испарения-конденсации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10194).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8** (1), 127 (2003). DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00007-4
- [2] C. Granqvist, L. Kish, W. Marlow, *Gas phase nanoparticle synthesis*, 1st ed. (Springer Science & Business Media, Berlin, 2004). DOI: 10.1007/978-1-4020-2444-3
- [3] A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel, C. Schulz, *Nanoparticles from the gasphase: formation, structure, properties* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2012). DOI: 10.1007/978-3-642-28546-2
- [4] R. Vajtai, *Springer handbook of nanomaterials* (Springer Science & Business Media, Berlin–Heidelberg, 2013). DOI: 10.1007/978-3-642-20595-8
- [5] Z. Guo, L. Tan, *Fundamentals and applications of nanomaterials* (Artech House, Norwood, MA, 2009).
- [6] A.V. Samokhin, N.V. Alexeev, A.V. Vodopyanov, D.A. Mansfeld, Y.V. Tsvetkov, *J. Nanotechnol. Eng. Med.*, **6** (1), 011008 (2015). DOI: 10.1115/1.4032015
- [7] A.V. Vodopyanov, A.V. Samokhin, N.V. Alexeev, M.A. Sinayskiy, A.I. Tsvetkov, M.Yu. Glyavin, A.P. Fokin, V.I. Malygin, *Vacuum*, **145**, 340 (2017). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.09.018
- [8] C. Gervillie, A. Boisard, J. Labbé, S. Berthon-Fabry, K. Guérin, *Synth. Met.*, **267**, 116477 (2020). DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116477
- [9] M.Y. Glyavin, A.V. Chirkov, G.G. Denisov, A.P. Fokin, V.V. Kholoptsev, A.N. Kuftin, A.G. Luchinin, G.Y. Golubyatnikov, V.I. Malygin, M.V. Morozkin, V.N. Manuilov, M.D. Proyavin, A.S. Sedov, E.V. Sokolov, E.M. Tai, A.I. Tsvetkov, V.E. Zapevalov, *Rev. Sci. Instrum.*, **86** (5), 054705 (2015). DOI: 10.1063/1.4921322
- [10] C.M. Campo, J.E. Rodríguez, A.E. Ramírez, *Heliyon*, **2** (5), e00112 (2016). DOI: 10.1016/j.heliyon.2016.e00112