

05;12

## **Низкотемпературный пиролиз и получение наночастиц при быстром испарении микронных капель водных растворов**

© О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск  
E-mail: fsp@hmti.ac.by

Поступило в Редакцию 30 июля 2012 г.

Представлены экспериментальные результаты по получению наночастиц оксида никеля при испарении микронных капель концентрированного водного раствора хлорида никеля в аэрозольном реакторе пониженного давления. Показано, что при испарении капель в потоке аргона формируются агломераты наночастиц с морфологией типа „дулла“. Обсуждаются механизмы низкотемпературного пиролиза как взаимодействия химических и физических процессов.

Значительный интерес вызывает метод получения наночастиц внутри микронных капель водных растворов солей металлов и полупроводников при их испарении в аэрозольном реакторе. Высокая скорость испарения достигается за счет пониженного давления (20–100 Torr) в реакторе и малого массового расхода капель раствора по сравнению с массовым расходом газа-носителя [1–4]. Важно подчеркнуть высокую производительность и универсальность этого метода, в котором могут применяться не только водные растворы. Этот метод получил название Low Pressure Spray Pyrolysis (LPSP). Считается, что при быстром испарении внутри капли возникают пересыщенные растворы, из которых в результате гомогенной нуклеации образуются кластеры, вырастающие до наноразмеров. Однако целый ряд вопросов о взаимодействии физико-химических аспектов при получении наночастиц этим методом остается не до конца исследованным. В состав установок по получению наночастиц, описанных в работах [1–3], входят высокотемпературные проходные печи. Наши расчеты показали, что высокотемпературные печи не являются необходимым элементом для формирования наночастиц,

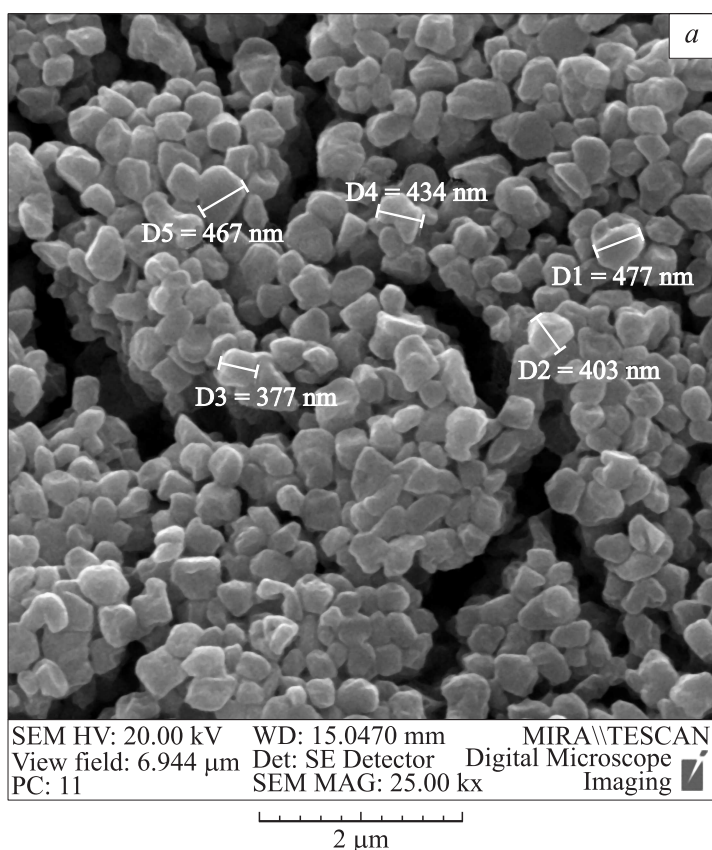
так как температура капель практически не изменяется за счет эффекта испарительного охлаждения [5].

Цель работы — представить основные результаты экспериментального исследования при пониженном давлении в реакторе низкотемпературного пиролиза микронных капель водных растворов хлорида никеля и получения наночастиц оксидов. В ряде экспериментов в качестве газа-носителя использовался воздух, так же как в [1–3]. Кроме того, были проведены эксперименты, в которых в качестве газа-носителя использовался аргон. Испарение капель проходит практически в свободномолекулярном режиме, что в силу малости размера приводит к существенному понижению их температуры [4]. Как показали расчеты, характерное время достижения стационарной температуры для микронной капли составляет около  $10^{-5}$  s. Соотношение массовых расходов газа-носителя и раствора намного больше единицы и подбирается таким образом, чтобы обеспечить максимальное охлаждение капли [4].

В экспериментах для получения наночастиц NiO использовался водный раствор NiCl<sub>2</sub>. Отметим, что макроскопические образцы NiCl<sub>2</sub> превращаются в NiO при прокаливании на воздухе при температуре 600–800°C.

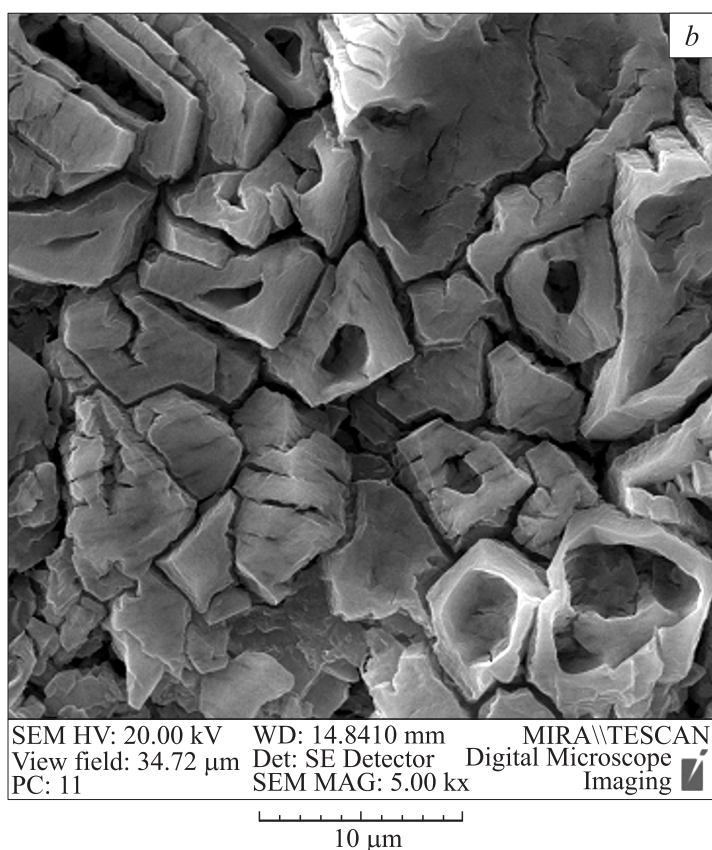
Была создана экспериментальная установка, описанная в работе [6]. В первых экспериментах для слабоконцентрированных растворов (менее 20 g/100 ml) было обнаружено, что в условиях пониженного давления происходит испарение не только молекул воды, но и соединений никеля и хлора. Известно, что при пониженном давлении в аэрозольном реакторе для микронных капель в силу эффекта испарительного охлаждения происходит достаточно сильное падение их температуры [4,7]. Температура капель иногда падает ниже 0°C, что приводит к замедлению диффузии соединений к поверхности испарения. Разная скорость диффузии к поверхности образцов качественно объясняет результаты экспериментов, представленных в [6]. Анализы образцов материала в каплях на рентгенофлуоресцентном анализаторе ED 2000 („Oxford Instrument Analytical“) показали, что пиролиз слабых растворов хлорида никеля не происходит.

Равновесная растворимость NiCl<sub>2</sub> в воде при температуре 20°C составляет 62 g/100 ml. Отметим, что равновесная растворимость NiCl<sub>2</sub> при уменьшении температуры раствора уменьшается. При использовании микронных капель достаточно концентрированного раствора (50 g/100 ml при температуре 20°C) на тыльной стороне мембраны внутри реактора образовалась зеленоватая железобетонная масса.



СЭМ-фотография агломератов наночастиц. Давление в реакторе 60 Торг. Газ-носитель: *a* — воздух, *b* — аргон.

Измерения на вибрационном магнетометре показали, что материал желеобразной массы обладает магнитными свойствами. Эти измерения проводились на вибрационном магнетометре ИТМО с величиной приложенного внешнего магнитного поля 0.5 Т. Отметим, что в то же время макроскопические кристаллы с характерным размером несколько миллиметров, выращенные нами из раствора  $\text{NiCl}_2$ , являются парамагнетиками. Наличие остаточной намагниченности свидетельствует о появлении внутри желеобразной массы наночастиц никеля или



*Продолжение рисунка.*

наночастиц оксида никеля. Остаточная намагниченность желеобразного материала составляет около 100 А/т. Малая величина может быть частично объяснена хаотической ориентацией магнитного поля наночастиц. Кроме того, был сделан анализ зеленоватой желеобразной массы, образовавшейся на мембране, на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA с рентгеноспектральным микроанализатором EDX INCA 350 X-Max. С помощью этого электронного микроскопа получены фотографии образцов. Одна из фотографий показана на рисун-

Атомный состав наночастиц

Эксперимент	Cl, at. %	Ni, at. %	O, at. %
1	48	38	14
2	50	36	14
3	49	33	18
4	45	32	23

ке. На фотографии показаны характерные длины некоторых наночастиц. В этих экспериментах в качестве газа-носителя использовался воздух.

Некоторые результаты элементного анализа материала наночастиц показаны в таблице. Мы видим, что с достаточной точностью выполняется соотношение

$$0.5N_{\text{Cl}} + N_{\text{O}} \simeq N_{\text{Ni}},$$

где  $N_{\text{Cl}}$ ,  $N_{\text{O}}$ ,  $N_{\text{Ni}}$  — процентное содержание соответственно атомов хлора, кислорода и никеля в анализируемом веществе. Как следует из материалов таблицы, налицо присутствие оксида никеля NiO в продуктах низкотемпературного пиролиза. Некоторые измерения также свидетельствуют о присутствии пероксида никеля NiO<sub>2</sub> в малом количестве. При этом примерно 30–40% атомов никеля находится в оксидах никеля. Оставшаяся часть остается в форме исходной соли.

Для подтверждения факта низкотемпературного пиролиза хлорида никеля внутри водного раствора образец осажденного материала с мембраны был исследован на рентгенофазовом анализаторе ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. В результате было установлено, что в исследуемом образце соединение NiO присутствует. Это является дополнительным подтверждением существования низкотемпературного пиролиза при быстром испарении микронных капель концентрированного водного раствора NiCl<sub>2</sub> и образования наночастиц оксида никеля.

Чтобы ответить на вопрос, откуда берется кислород для образования NiO — из воздуха или из воды, были проведены эксперименты, в которых в качестве газа-носителя вместо воздуха использовался аргон. Анализы показали, что элементный состав образцов, полученных в аргоне, такой же, как и у образцов, полученных в воздухе. Это значит, что NiO образуется за счет кислорода, содержащегося в воде. В этой связи отметим сходные результаты по получению оксидов металла в сверхкритической воде [8].

Эксперименты по испарению микронных капель в потоке аргона выявили важные особенности LPSP. На рисунке, *b* показаны фотографии агломератов наночастиц, образовавшихся в каплях при использовании аргона в качестве газа-носителя. Полное давление в реакторе поддерживалось равным 60 Torr. Отметим, что при использовании воздуха как газа-носителя при прочих равных параметрах агломератов наночастиц с геометрической структурой типа „дупла“ мы не наблюдали. Этот результат можно качественно объяснить следующим образом. Очевидно, что скорость охлаждения капли при использовании аргона в свободномолекулярном режиме испарения существенно выше [7]. Поэтому ввиду более высокой скорости движения фронта испарения броуновская диффузия внутри капли не успевает „растащить“ наночастицы, и образуются их агломераты в виде „дупла“ [9].

Представляется, что к образованию наночастиц и пиролизу ведет следующая совокупность физико-химических процессов. При испарительном охлаждении микронных капель концентрированный раствор внутри капли становится пересыщенным и в нем путем гомогенной нуклеации образуются кластеры хлорида никеля. Эти кластеры имеют характерный размер около 1 nm и растут, существенно уменьшая пересыщение раствора [9]. Следуя [10], можно предположить, что нанометровые кластеры обладают повышенной каталитической способностью. Вблизи поверхности кластера возникает достаточное большое количество промежуточных и метастабильных соединений, природа которых пока неясна. В частности, кислород из воды диффундирует внутрь кластера (наночастицы хлорида никеля). Характерное время диффузии кислорода внутрь наночастицы с радиусом 1 nm можно оценить как не превышающее  $10^{-5}$  s. В настоящее время мы работаем над экспериментальной проверкой этой гипотезы, пытаясь обнаружить в газовой фазе молекулы HCl.

## Список литературы

- [1] *Lenggoro I.W., Itoh Y., Iida N., Okuyama K.* // *Materials Research. Bull.* 2003. V. 38. P. 1819.
- [2] *Nandiyanto A.B.D., Okuyama K.* // *Advanced Powder Technology.* 2011. V. 22. P. 1.
- [3] *Okuyama K., Lenggoro I.W.* // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 537.
- [4] *Fisenko S.P., Khodyko J.A.* // *Intern. J. Heat and Mass Transfer.* 2009. V. 52. N15/16. P. 3842.

- [5] Бринь А.А., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. С. 274.
- [6] Делендик К.И., Саверченко В.И., Фисенко С.П. // Инженерно-физический журнал. 2012. Т. 85. С. 512.
- [7] Matsuoka H., Sekiguchi S., Nishizawa K., Suzuki T. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 4686.
- [8] Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 20. С. 88.
- [9] Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // Препринт ИТМО НАНБ. 2010. № 7. 41 с.
- [10] Пармон В.Н. // Вестник РАН. 2012. Т. 82. № 6. С. 531.