

Краткие сообщения

05

Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов

© А.П. Ильин, Л.О. Роот, А.В. Мостовщиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: tolbanova@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 ноября 2011 г.)

Изучено действие облучения нанопорошков потоком ускоренных электронов (4 MeV) на величину запасенной в них энергии. Установлено, что облучение нанопорошков приводит к увеличению запасенной энергии, максимально — в 2.5 раза в сравнении с тепловым эффектом окисления необлученного нанопорошка.

Поиск и исследование энергоаккумулирующих веществ требуют как теоретического обоснования возможных предельных величин запасенной энергии [1] в химической или неядерной физических формах, так и решения ряда прикладных проблем [2].

Попытки накопления энергии в твердом теле в виде различных дефектов не привели к положительным результатам: предельная концентрация дефектов соответствовала состоянию твердого тела в состоянии предплавления [3], и достигнутая величина накопленной энергии в материале составила 2/3 теплоты его плавления [4]. Другим направлением было уменьшение размеров частиц, но повышение энергии становится заметным (сравнимым с теплотой плавления) при диаметре частиц 30–10 nm. В то же время, для этого размера частиц (кластеров) возрастает химическая активность, приводящая к их окислению; в вакууме они спекаются при низких температурах, а при концентрировании в растворителях также спекаются со значительным саморазогревом (взрывом). Таким образом, „закачивание“ дефектов в твердое тело и перевод последних в кластеры имеет лишь теоретическую значимость для накопления энергии [5].

Определение абсолютной величины накопленной в нанопорошках (НП) энергии является сложной научной проблемой. Во-первых, не все НП металлов имеют накопленную энергию, многие исследования накопленной энергии представлены некачественно [6], в некоторых из них не приведены данные о происхождении НП, причем это относится и к зарубежным публикациям [7]. Во-вторых, проведение, например, бомбовой калориметрии НП алюминия требует специального устройства калориметра [8], отличного от конструкции промышленного калориметра, например, В08МА. При калориметрировании НП алюминия в кислороде (2 МПа) горение сопровождается высокой температурой: сгорает тигель, держатель, внутренняя поверхность бомбы. Кроме того, достичь корректности измерений накопленной энергии мешает сравнимость величин накопленной энергии с ошибкой измерения на фоне высокой теплоты

сгорания НП алюминия (837 kJ/mol). Быстрота сгорания приводит к стабилизации метастабильных фаз оксидов алюминия и несгоревшего алюминия. Растворная калориметрия также связана с проблемами высокой активности НП при термостатировании образцов, что также не позволяет точно определить величину запасенной энергии.

Целью настоящей работы являлось повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов путем их облучения потоком ускоренных электронов.

В работе использовали НП, полученные в условиях электрического взрыва проводников в среде аргона и пассивированные добавками воздуха в аргон [9]. Форма

Зависимость запасенной энергии в образцах нанопорошков от дозы облучения потоком ускоренных электронов (4 MeV)

№ п/п	НП	Доза облучения, Mrad	Энергия, выделяющаяся при окислении, J/g	Накопленная энергия, rel.unit
1	Al	0	5943	1.00
2		0.6	6095	1.03
3		1.2	6430	1.08
4		2.4	11 076	1.86
1	Fe	0	6629	1.00
2		1	13 429	2.03
3		5	13 061	1.97
4		10	16 257	2.45
1	Ni	0	8236	1.00
2		1	9120	1.11
3		5	8497	1.03
4		10	12 358	1.50
1	Mo	0	6589	1.00
2		1	6815	1.03
3		5	6885	1.05
4		10	7798	1.18
1	Cu	0	1464	1.00
2		1	3324	2.27
3		5	1580	1.08
4		10	2976	2.03

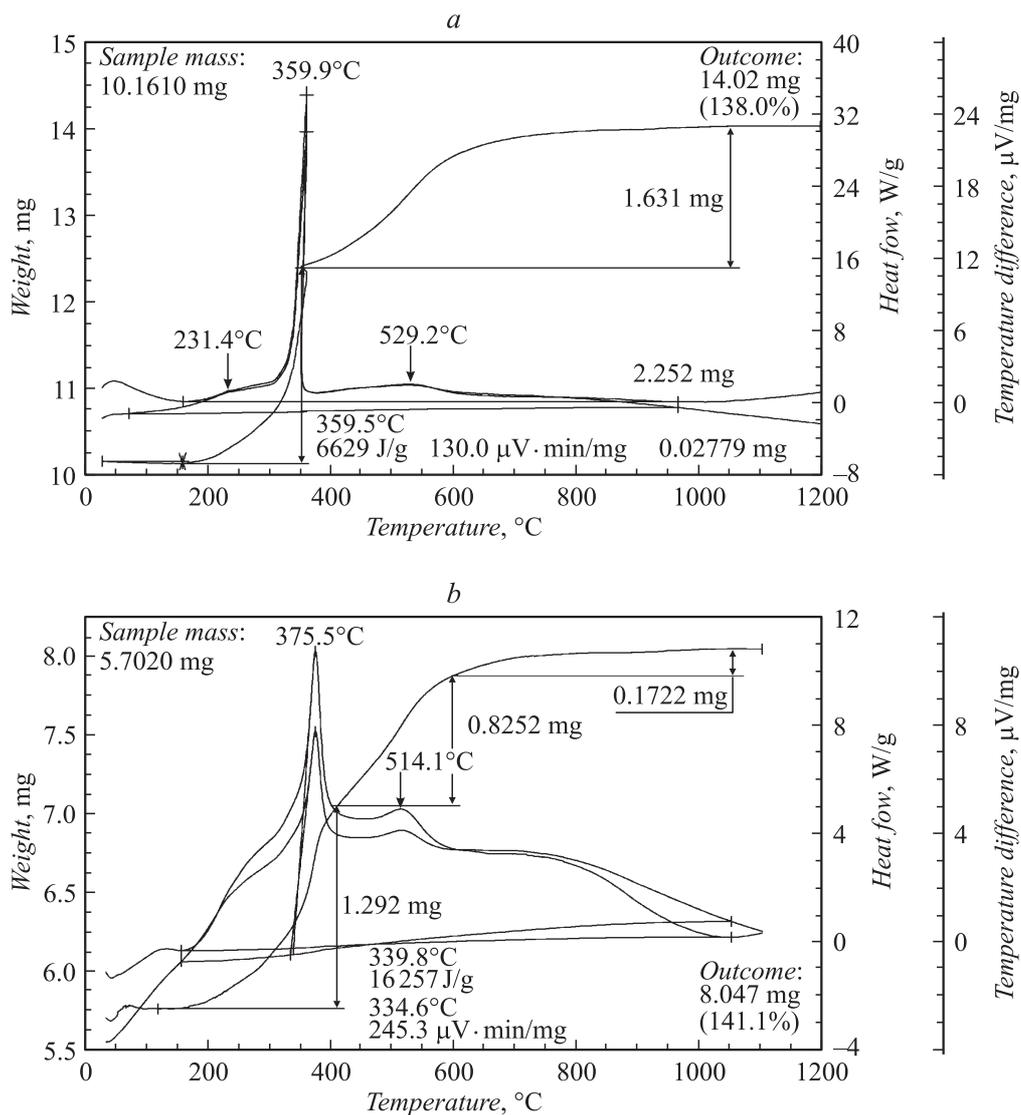


Рис. 1. Термограммы нанопорошка железа: *a* — исходного; *b* — облученного потоком ускоренных электронов (4 MeV), доза облучения — 10 Mrad.

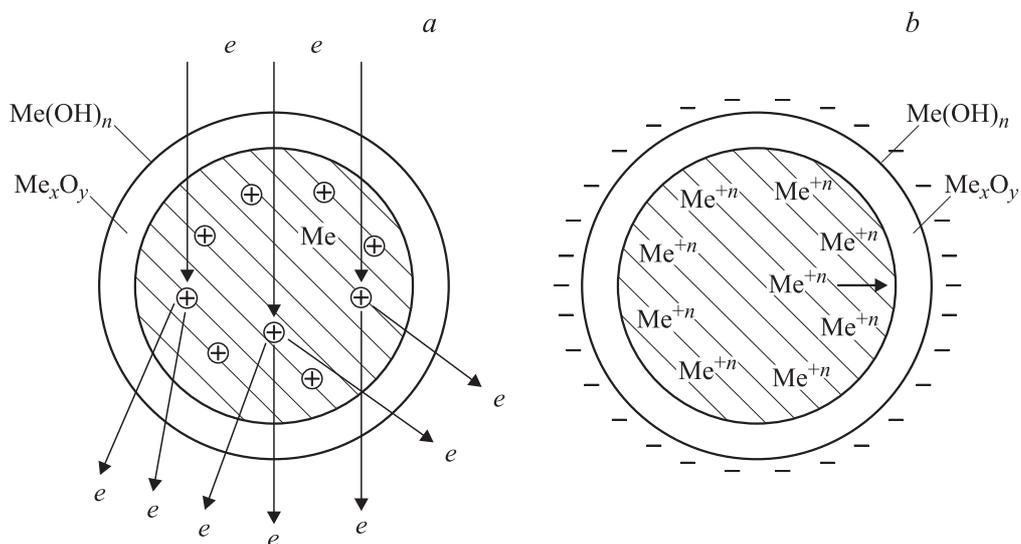


Рис. 2. Структура наночастицы металла: *a* — при облучении потоком ускоренных электронов, *b* — после облучения потоком ускоренных электронов.

частиц была близка к сферической, распределение частиц — нормальнологарифмическое, содержание металлического алюминия — 89 wt.%, среднеповерхностный диаметр частиц — 120 nm.

Для повышения накопленной энергии нанопорошки алюминия, железа, никеля, молибдена и меди помещали в алюминиевую фольгу толщиной 40 μm , придавая образцам плоскую форму, толщина каждого образца в фольге была 1–2 mm. Образцы помещали в охлаждаемую ячейку и облучали потоком ускоренных электронов без доступа воздуха с использованием ускорителя ЭЛУ-4. Дозиметрию поглощенного излучения осуществляли с использованием ферриоксалатного дозиметра [10]. Экспериментально была подобрана интенсивность излучения, не приводящая к значительному разогреву образца.

Для измерения накопленной энергии использовали термоанализатор SDT Q600 Научно-аналитического центра Национального исследовательского Томского политехнического университета. Точность определения теплового эффекта составляла $\pm 1\%$. За величину накопленной энергии принимали разность между тепловыделением при нагревании облученного образца НП и тепловыделением при нагревании исходного образца. Условия записи термограмм были одинаковыми для всех образцов (навеска — 5 или 10 mg, скорость нагрева — 10 deg/min, атмосфера — воздух).

По результатам обработки термограмм образцов НП были определены значения запасенной энергии в rel. unit, т.е. в величинах превышения теплового эффекта облученного образца НП над эффектом для исходного НП (см. таблицу).

Результаты экспериментов показали, что все исследуемые НП после облучения характеризовались более высокими тепловыми эффектами. Минимальный рост теплового эффекта был получен для НП молибдена, максимальный — для НП железа: почти в два с половиной раза больше по сравнению с тепловым эффектом необлученного НП железа (рис. 1). Полученные данные объясняются тем, что стабилизации накопленной энергии и сохранению положительного заряда внутри наночастиц способствовали оксидно-гидроксидные оболочки. Высокая проводимость MoO_3 не способствовала запасанию энергии, в то время как оксидная оболочка $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет низкую электропроводность, что способствует накоплению энергии.

На рис. 2 показаны процессы накопления положительного заряда внутри наночастиц металлов, приводящие к повышению запасенной энергии.

Таким образом, экспериментально показано, что при облучении дозами 1–10 Mrad потоком ускоренных электронов (4 MeV) запасенная энергия в нанопорошках металлов повышалась, особенно в нанопорошках железа и меди: накопленная энергия превышала теплоту окисления необлученных нанопорошков металлов в 2.3–2.5 раза. Возможность накопления энергии в нанопорошках металлов при их облучении потоком

электронов зависит от дозы и, по-видимому, определяется проводимостью оксидно-гидроксидной защитной оболочки.

Список литературы

- [1] Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Кузьмина А.В. Запасенная энергия в щелочногалоидных соединениях. Томск: Изд-во ТГУ, 1969. 322 с.
- [2] Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. / Под ред. акад. Б.П. Жукова. М.: Янус-К, 2000. 595 с.
- [3] Металлические стекла, ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. / Под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.
- [4] Ильин А.И., Краношин В.С. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 6. С. 5.
- [5] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [6] Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 27.
- [7] Mench M.M., Yeh C.L., Kuo K.K. // 29th International Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 1998. P. 30.
- [8] Ключников В.А., Шебалин А.И., Сухушин Ю.Н. и др. // Физикохимия ультрадисперсных порошков. Томск: Изд-во ТГУ, 1990. С. 24.
- [9] Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. проф. А.П. Ильина. Томск: Изд-во ТГУ, 2005. 148 с.
- [10] Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 625 с.