

06

Низкотемпературный синтез наночастиц оксидов металлов при испарительном охлаждении фемтолитровых капель водных растворов

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

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
e-mail: fsp@hmti.ac.by

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2013 г.)

Приведены экспериментальные результаты по синтезу и росту наночастиц, возникающих при испарении микронных капель концентрированных растворов в аэрозольном реакторе пониженного давления. В частности, показано, что макроскопические соединения оксида никеля в форме наночастиц формируются при комнатной температуре из пересыщенного раствора хлорида никеля. Исследованы особенности электростатического осаждения фемтолитровых капель на подложку при пониженном давлении. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных морфологий ансамблей наночастиц, получаемых этим способом.

Введение

Широкий интерес среди специалистов по прикладной физике вызывает внешне простой метод получения наночастиц при испарении фемтолитровых капель водных растворов солей металлов и полупроводников в аэрозольном реакторе. Этот метод получил название low pressure spray pyrolysis (LPSP) [1–5]. Важно подчеркнуть высокую производительность и универсальность этого метода, в котором могут применяться не только водные растворы солей. Как было показано экспериментально и теоретически, для синтеза наночастиц в достаточно концентрированном растворе требуется высокая скорость испарения капель. Эта скорость достигается в условиях пониженного давления (20–100 Torr) в реакторе и малого массового расхода раствора по сравнению с массовым расходом газа-носителя.

Испарение капель в аэрозольном реакторе идет весьма интенсивно, практически в свободномолекулярном режиме, что приводит к существенному понижению их температуры [6]. Как показали наши расчеты, характерное время достижения стационарной температуры при испарительном охлаждении для фемтолитровой капли составляет около 10^{-5} s. При этом внутри капли концентрированные растворы превращаются в пересыщенные растворы солей [7], из которых в результате гомогенной или гетерогенной нуклеации образуются кластеры, быстро вырастающие до десятков нанометров. Представляется, что на поверхности этих кластеров идут химические реакции между ионами раствора, приводящие к образованию оксидов металла.

Цель работы — представить основные результаты экспериментального исследования низкотемпературного синтеза наночастиц оксида никеля внутри фемтолитровых капель достаточно концентрированных водных растворов хлорида никеля при их испарении при пониженном давлении. В качестве газа-носителя в наших экспериментах мы использовали воздух [8] и аргон [9].

Отметим важные результаты экспериментов, в которых наночастицы оксидов железа были получены в водных растворах в [10 и ссылки в ней]. Важно подчеркнуть, что в работе [2] для получения наночастиц оксида никеля при помощи LPSP были использованы и другие соли никеля.

Химические аспекты превращения хлоридов никеля в оксиды при комнатной температуре в этой работе рассматриваются достаточно схематически, так как окончательного описания химической кинетики этого процесса еще не развито. Напомним, что макроскопические образцы NiCl_2 превращаются в NiO при прокаливании на воздухе при температуре 600–800°C.

В краткой форме результаты нашей работы опубликованы в [9,11].

Экспериментальное оборудование

В ходе проведения исследования были созданы два экспериментальных стенда, каждый из которых состоит из трех основных элементов — системы генерации капель, аэрозольного реактора и системы улавливания наночастиц. Схема первого стенда показана на рис. 1.

В этом стенде система генерации капель состоит из трех основных элементов: аэродинамического распылителя, поворотного колена и калибровочной мембраны. Аэродинамический распылитель предназначен для

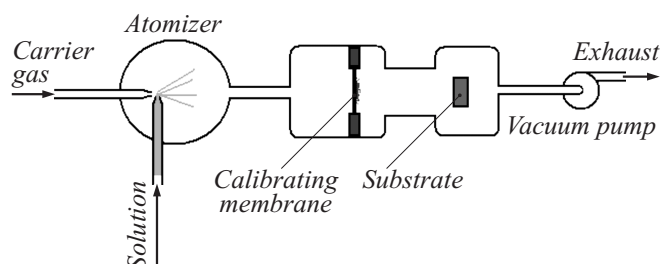


Рис. 1. Схема первой установки.

дробления начальных капель в поперечном потоке газ-носителя. В нашей установке большинство капель после дробления находилось в диапазоне радиусов порядка $10\ \mu\text{m}$ [8]. Поворотное колено служит для отделения оставшихся крупных капель от потока. Осевшие капли стекают в виде жидкой пленки в корпус распылителя под действием силы тяжести, это позволяет в стационарном режиме измерить расход раствора, осевшего на стенки. Калибровочная никелевая мембрана площадью $1\ \text{cm}^2$ имеет систему одинаковых отверстий с диаметром $\sim 5\ \mu\text{m}$. Для предотвращения развития неустойчивости Релея–Тейлора в жидкой пленке на мембране проводилось набрызгивание микронных капель раствора на мембрану таким образом, чтобы не возникало сплошной пленки раствора. В результате через часть отверстий проходил газ-носитель, а через часть отверстий во вторую часть установки — аэрозольный реактор — попадали только фемтолитровые капли [12].

Аэрозольный реактор выполнен в виде кварцевой трубки длиной полметра и диаметром $20\ \text{mm}$, в котором капли летят и испаряются в условиях пониженного давления. Выяснилось, однако, что весь процесс испарительного охлаждения капель происходит в самом начале реактора.

Образцы осадка брались для химического анализа. Пониженное давление в системе улавливания наночастиц, а также в реакторе было достигнуто с помощью пластинчатого вакуумного насоса и контролировалось манометром. Во всех экспериментах поддерживалось постоянное пониженное давление в реакторе, равное $60\ \text{Torr}$, начальная температура раствора составляла около 20°C .

Кроме того, был создан второй стенд, использующий ультразвуковой небулайзер АЛЬБЕДО ИН-7 (Россия), схематически показанный на рис. 2. В стенде дополнительно установлен разработанный в ИТМО НАНБ электростатический уловитель капель. Габариты этого стенда вместе с источником высокого напряжения составляют примерно $0.5 \times 0.5 \times 1\ \text{m}$.

Небулайзер и система улавливания капель растворов находятся в одной вакуумной камере. Система улавливания состоит из отрицательного заостренного электрода — коронатора, помещенного внутри входного патрубка, и плоского заземленного электрода — уловителя. Газ-носитель поступает в небулайзер через регулировочный кран, что дает возможность регулировать его расход газа. Подогрев металлической пластины

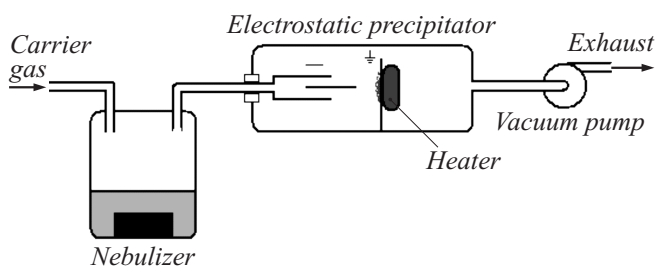


Рис. 2. Эскиз второй экспериментальной установки.

уловителя осуществляется электрическим нагревателем мощностью $25\ \text{W}$. Данная конструкция установки позволила провести эксперименты, в том числе уловить капли раствора и получить образцы осажденного материала. Отметим, что в работе [13] экспериментально показано, что время испарения пиколитровой капли на подложке составляет порядка $10^{-2}\ \text{s}$ и оно уменьшается при уменьшении высоты осажденной капли. Следовательно, время испарения фемтолитровой капли на подложке еще меньше. Как нам представляется, в ходе испарения на подложке внутри капли вновь возникает пересыщенный раствор и идет осаждение растворенной соли на наночастицы оксида никеля. В результате несколько увеличивается размер полученных наночастиц и они имеют структуру „ядро–оболочка“. Внешнюю оболочку образует осажденный слой NiCl_2 во время испарения капли на подложке.

В наших экспериментах объемный расход воздуха через небулайзер составлял порядка $2\ \text{l/min}$, а расход раствора равен $0.5\ \text{cm}^3/\text{min}$. Таким образом, отношение массовых расходов воздуха Q_c и раствора Q_w $Q_w/Q_c \sim 2 \cdot 10^{-3}$, что обеспечивает интенсивное испарение капель в потоке газ-носителя. Зная средний размер капель из паспорта небулайзера $3.94\ \mu\text{m}$, находим, что концентрация капель в тумане примерно равна $10^7\ \text{cm}^{-3}$. Отсюда также следует, что производительность небулайзера равна $3 \cdot 10^9\ \text{s}^{-1}$. Обратим внимание, что зарядка капель в поле с напряженностью $10^5\ \text{V/m}$ резко уменьшает скорость коагуляции капель в газовой фазе, что положительно сказывается на работе установки.

При попадании облака капель в зону разряда ток падал от 50 до $10\ \mu\text{A}$ вне зависимости от плотности облака капель. Это значит, что почти все подвижные носители заряда (электроны) участвуют в зарядке капель. На основании данного предположения был рассчитан максимальный заряд капель из условия, что зарядка идет до тех пор, пока кинетическая энергия электрона преодолевает кулоновское отталкивание от заряженной капли. Средняя кинетическая энергия электронов в однородном поле с напряженностью E и средней длиной пробега электронов λ равна [14]

$$\frac{m_e v^2}{2} \approx eE\lambda, \quad (1)$$

причем, как известно, λ обратно пропорционально давлению газа P и зависит от влажности [8], e — заряд электрона. Имеем хорошо известное соотношение

$$\lambda \sim \frac{1}{P\sigma},$$

где σ — транспортное сечение электрона. Тогда из условия равенства кинетической и потенциальной энергии электронов в поле заряженной капли имеем равенство

$$\frac{eq_m}{4\pi R\epsilon\epsilon_0} = Ee\lambda, \quad (2)$$

где R — радиус капли, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ — относительная диэлектрическая

проницаемость среды, q_m — максимальный заряд капли. Таким образом, как следует из (2), максимальный заряд капли прямо пропорционален ее радиусу. Считая $\varepsilon = 1$, после подстановки табличных данных имеем для микронной капли, что максимальный заряд капли

$$q_m = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0 E\lambda R = 3 \cdot 10^{-16} \text{ C} \simeq 2000 \text{ e.}$$

При этом время зарядки капле можно получить из дифференциального уравнения, описывающего начало этого процесса. Имеем для изменения заряда капли $q(t)$ вследствие потока электронов

$$\frac{dq}{dt} = \pi R^2 n_e v, \quad (3)$$

где n_e — числовая плотность электронов, v — средняя скорость электронов. Тогда приближенное решение этого уравнения дает оценку характерного времени τ зарядки капли

$$\tau \sim q_m (\pi R^2 n_e v)^{-1} = \frac{Sq_m}{\pi R^2 I},$$

где S — площадь пучка электронов, I — ток. Величина тока измеряема, а площадь пучка электронов легко оценить из параметров экспериментальной установки. Тогда для наших условий имеем $\tau \sim 10^{-4}$ s. Отсюда следует, что время зарядки пренебрежимо мало по сравнению со временем пролета капле с потоком газа через зону разряда.

Экспериментальная вольт-амперная характеристика системы электростатического осаждения представлена на рис. 3. Видно, что при давлении 150 Торг на промежутке 0–2.8 кВ коронный разряд отсутствует. При напряжении 3 кВ в системе воздух–капли раствора загорается коронный разряд, который можно наблюдать невооруженным глазом. В диапазоне 3–4 кВ зависимость тока от напряжения в пределах точности проводимых измерений является линейной. При напряжении свыше 4 кВ коронный разряд переходит в тлеющий разряд, что приводит к резкому увеличению тока до максимального значения, обеспечиваемого данным источником питания, — 200 мА. При давлении 250 Торг и межэлектродном расстоянии 1 см коронный разряд загорается не при 3 кВ, а при 4.5 кВ. Основная причина в том, что длина свободного пробега электронов уменьшается при увеличении давления и пропорционально уменьшается средняя кинетическая энергия электронов [14]. Погрешность измерений составляет не более 5%.

Заметим, что из простых кинематических соотношений можно показать, что система электростатического осаждения на подложке с полушириной L работает эффективно, если выполняется неравенство

$$\frac{dR\mu u_0}{\varepsilon_0 E^2 \lambda L} \ll 1, \quad (4)$$

где d — диаметр пучка капле, μ — вязкость воздуха, u_0 — начальная скорость газового потока. Отметим,

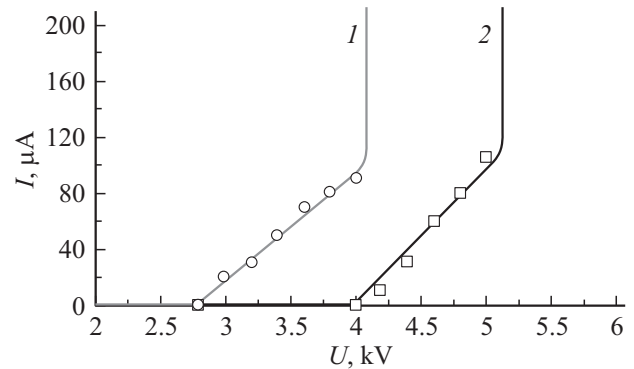


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика разряда при пониженном давлении: 1 — 150, 2 — 300 Торг; межэлектродное расстояние 1 см.

что в наших экспериментах левая часть неравенства (4) равна 10^{-4} .

За одну минуту работы установки вес осажденного материала на подложке, составлял около 0.2 г (после сушки при комнатной температуре). Зная расход и начальную концентрацию раствора хлорида никеля (50 г/100 мл), а также плотность твердого NiCl_2 (3.5 g/cm^3), из условия сохранения массы хлорида никеля получаем, что эффективность электростатической системы улавливания фемтолитровых капле составляет около 90%. Работы по оптимизации системы электростатического осаждения в настоящее время продолжают.

Низкотемпературный синтез

Первые эксперименты по исследованию низкотемпературного синтеза были проведены на установке, показанной на рис. 1. В качестве исходного вещества использовался водный раствор хлорида никеля NiCl_2 . Как известно, максимальная растворимость NiCl_2 в воде при температуре 20°C составляет 62 г на 100 мл дистиллированной воды. Важно отметить, что растворимость NiCl_2 при падении температуры раствора уменьшается, что является важной предпосылкой для эффективной работы LPSP.

Мы получали фемтолитровые капли достаточно концентрированного раствора (50 г/100 мл при температуре 20°C) и при этом на тыльной стороне мембраны внутри аэрозольного реактора оставалась полузамёрзшая масса. Это обстоятельство позволило не создавать в первом стенде достаточно сложную систему улавливания капле.

Измерения на вибрационном магнетометре, выполненные после медленной сушки осажденного материала, показали, что осажденный материал обладает собственным магнитным моментом. Остаточная намагниченность конденсата составляет около 100 А/м. Эти измерения проводились на вибрационном магнетометре (разработка ИТМО НАНБ) с величиной приложенного внешнего магнитного поля 0.5 Т. Отметим, что в то же время

Результаты анализа элементного состава

Эксперимент	Cl (атомные %)	Ni, %	O, %
1	48	38	14
2	50	36	14
3	49	33	18
4	45	32	23
5	47	38	15
6	49	36	15
7	46	35	19
8	48	36	16
9	50	35	15
10	50	35	15

макроскопические кристаллы с характерным размером несколько миллиметров, выращенные нами из раствора NiCl_2 , являются парамагнетиками. Наличие остаточной намагниченности осажденного материала свидетельствует о появлении внутри него соединений никеля или оксида никеля.

Кроме того, на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения MIRA с рентгеноспектральным микроанализатором EDX INCA 350 X-Max фирмы TESCAN (Чехия) был сделан анализ осажденного материала, образовавшегося на мембране. Некоторые результаты элементного анализа показаны в таблице.

Мы видим, что с достаточной точностью выполняется соотношение

$$0.5N_{\text{Cl}} + N_{\text{O}} = N_{\text{Ni}}, \quad (5)$$

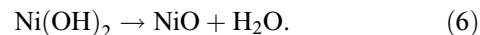
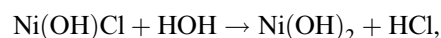
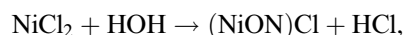
где N_{Cl} , N_{O} , N_{Ni} — процентное содержание соответственно атомов хлора, кислорода и никеля в осажденном веществе. Как следует из материалов таблиц, налицо присутствие оксида никеля NiO в продуктах низкотемпературного синтеза. Некоторые измерения также свидетельствуют о присутствии пероксида никеля NiO_2 в малом количестве. При этом примерно 30–40% атомов никеля находится в оксидах никеля. Оставшаяся часть остается в форме исходной соли.

На рис. 4 показаны полученные на этом же сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) фотографии образовавшихся наночастиц. Газ-носитель в аэрозольном реакторе — воздух. Несферическая форма наночастиц с большой вероятностью свидетельствует об их, по крайней мере, частичной кристаллизации.

Кроме того, для дополнительного подтверждения факта низкотемпературного синтеза образец с мембраны был исследован на рентгенофазовом анализаторе ДРОН-3 (НПО „Буревестник“, С.-Петербург) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. В результате было независимо установлено, что в исследуемом образце соединение NiO присутствует.

Оксид никеля, NiO , образуется вследствие формирования и распада множества промежуточных соединений. В водном растворе вблизи поверхности твердого кластера хлорида никеля можно предложить следующую схему

важнейших реакций между диссоциированными ионами:



Важно подчеркнуть, что при этом кластеры оксида никеля нерастворимы в воде, а молекулы соляной кислоты интенсивно испаряются из капли при пониженном давлении в системе. Тем самым в результате взаимодействия химических и физических факторов возникает необратимый путь формирования оксида никеля.

На рис. 5 приведена деривотограмма продуктов синтеза. Для ее получения был использован деривотограф MOM-1200 (Венгрия). Измерения проводились в воздушной атмосфере в интервале температур 20–900°C. Обратим внимание, что на сплошной кривой участок в диапазоне 300–350°C почти горизонтальный. Можно говорить об отсутствии в образце соединения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, поскольку при такой температуре происходит превращение $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$, при этом значительная часть воды испаряется и масса образца должна существенно уменьшиться.

Интересные особенности испарительного охлаждения фемтолитровых капель были обнаружены при работе с низкоконцентрированными водными растворами хлорида никеля. Эти результаты были изложены в [8], и можно считать доказанным, что летящие фемтолитровые капли замерзают. Отметим, что впервые прямые измерения температуры летящей фемтолитровой капли выполнены группой японских исследователей, они опубликованы в [15]. Их результаты подтверждают вывод о замерзании

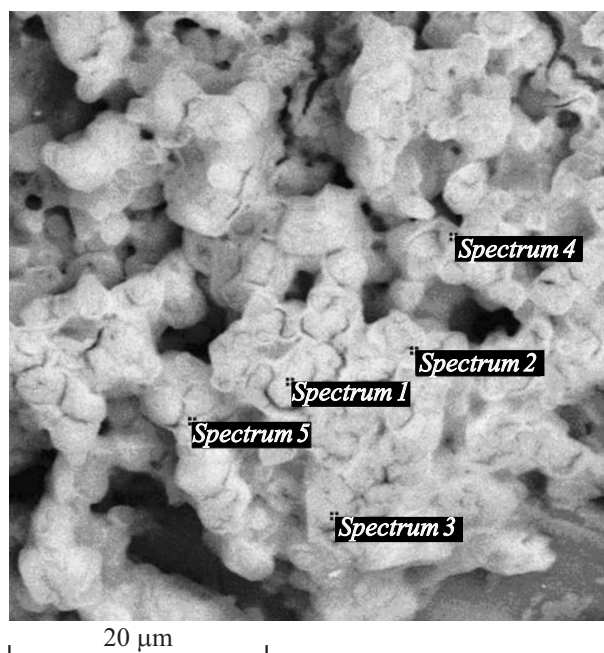


Рис. 4. Фотография образца на сканирующем электронном микроскопе.

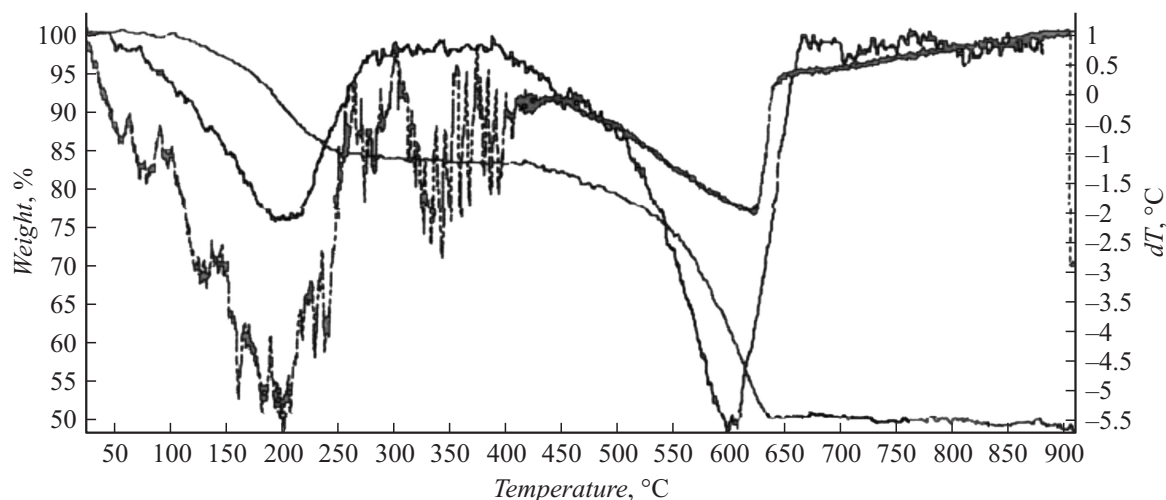


Рис. 5. Дериватограмма образца продуктов синтеза.

фемтолитровых капель при испарении при пониженном давлении. Однако, как нам представляется, самым главным выводом, следующим из результатов экспериментов с относительно низко концентрированными водными растворами, является то, что низкотемпературный синтез в не пересыщенном растворе хлорида никеля не происходит. Таким образом, можно сделать вывод, что создание пересыщенного раствора и формирование в нем кластеров исходной соли с характерным размером около 1 nm в результате гомогенной нуклеации является важнейшей предпосылкой синтеза наночастиц оксидов металла. Естественно, пересыщенный раствор образуется в процессе испарительного охлаждения только при достаточно высокой начальной концентрации растворенной соли [16].

Откуда берется кислород?

Чтобы ответить на этот вопрос, вынесенный в заголовок раздела, откуда берутся атомы кислорода для образования NiO — из воздуха или из воды, были проведены эксперименты, в которых в качестве газ-носителя вместо воздуха использовался аргон. Анализы результатов экспериментов показали, что элементный состав образцов из наночастиц, полученных в потоке аргона такой же, как и у образцов, полученных в потоке воздуха (см. таблицу). Это значит, что NiO образуется за счет кислорода, содержащегося в воде.

Можно предположить, что кислород, образовавшийся в результате поверхностных химических реакций воды и хлорида никеля, диффундирует в первоначальный кластер хлорида никеля. Время диффузии кислорода через сферу радиусом 1 nm составляет, как показывают численные оценки, $\sim 10^{-5}$ s.

Тем не менее эксперименты в аргоне выявили важные особенности процесса роста наночастиц. На рис. 6 показаны фотографии агломератов наночастиц при использовании аргона в качестве газ-носителя, давление в

ректоре 60 Torr. Агломераты типа дупла при использовании воздуха как газ-носителя при прочих равных параметрах не образовывались. Этот результат можно качественно объяснить следующим образом. Очевидно, что скорость охлаждения капли в свободномолекулярном режиме испарения при использовании аргона как газ-носителя существенно выше. Поэтому ввиду более высокой скорости движения фронта испарения броуновская диффузия внутри капли не успевает „растачить“ наночастицы, и образуются пустотелые агломераты (рис. 6).

Механизмы формирования ансамблей наночастиц

На снимках, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа, показанных на рис. 5, видны различные морфологии наночастиц, образовавшихся в наших экспериментах по синтезу наночастиц при помощи LPSP. В работах [6,7] было показано, что конечную морфологию ансамбля наночастиц в LPSP определяют 3 физических процесса: скорость испарения капли, коалесценция наночастиц внутри капли и броуновская диффузия наночастиц. Броуновская диффузия действует с момента окончания процесса нуклеации и ее влияние уменьшается по мере роста радиуса наночастицы, так, коэффициент броуновской диффузии обратно пропорционален радиусу наночастицы.

На рис. 5 показана разработанная классификация морфологий ансамблей наночастиц для LPSP. Для описания влияния броуновской диффузии на распределение наночастиц внутри испаряющейся капли введен безразмерный параметр D_b/vR_d , где D_b — коэффициент броуновской диффузии наночастицы в растворе, v — скорость изменения радиуса капли, R_d — радиус капли. В случае быстрого испарения капли безразмерный параметр $D_b/vR_d < 1$. При медленном испарении капли, когда этот параметр существенно больше едини-

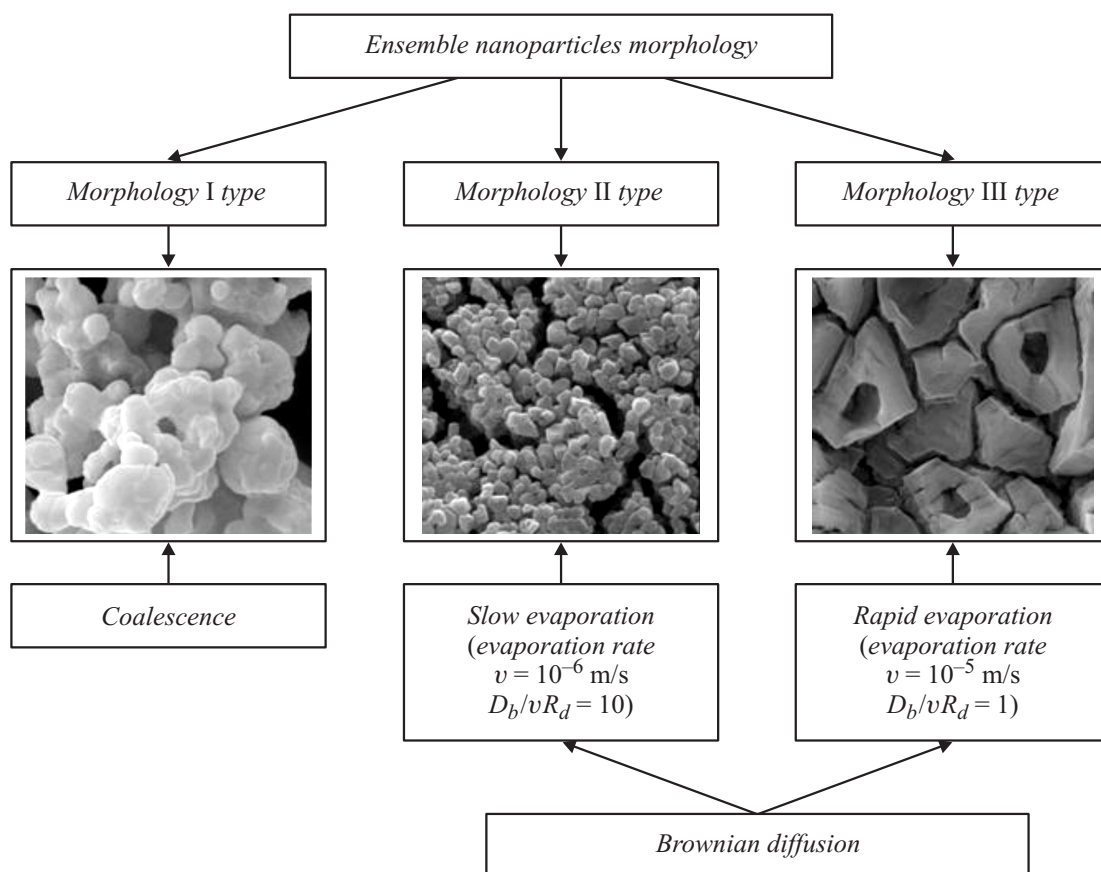


Рис. 6. Частицы, образованные под влиянием различных факторов.

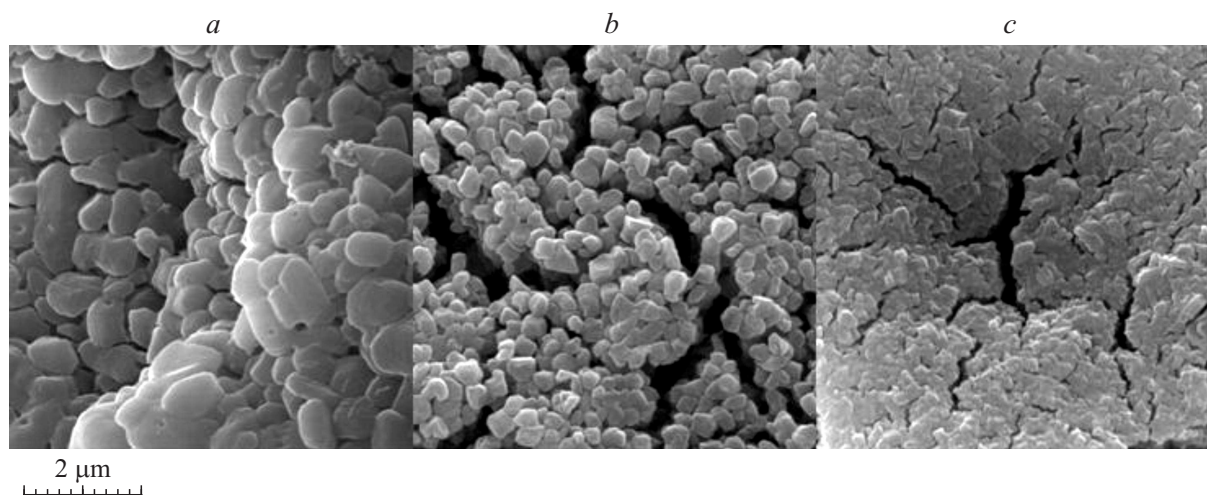


Рис. 7. СЭМ-фотографии образцов материала.

цы, $D_b/vR_d > 1$, броуновская диффузия успевает растащить наночастицы примерно равномерно по объему капли. Следовательно, при медленном испарении капли функция распределения наночастиц по объему капли является равновесной и постоянна по объему капли. В результате при медленном испарении появляется либо агломерат примерно одинаковых частиц (морфология

II типа), либо в силу коалесценции к появлению одной субмикронной наночастицы и небольшого остаточного количества первичных наночастиц (морфология I типа).

Если капля существует достаточно большое время, больше примерно 0.01 s для капли с радиусом $2 \mu\text{m}$, то в силу эффекта коалесценции возникает морфология только II типа. Третий тип возможной морфологии

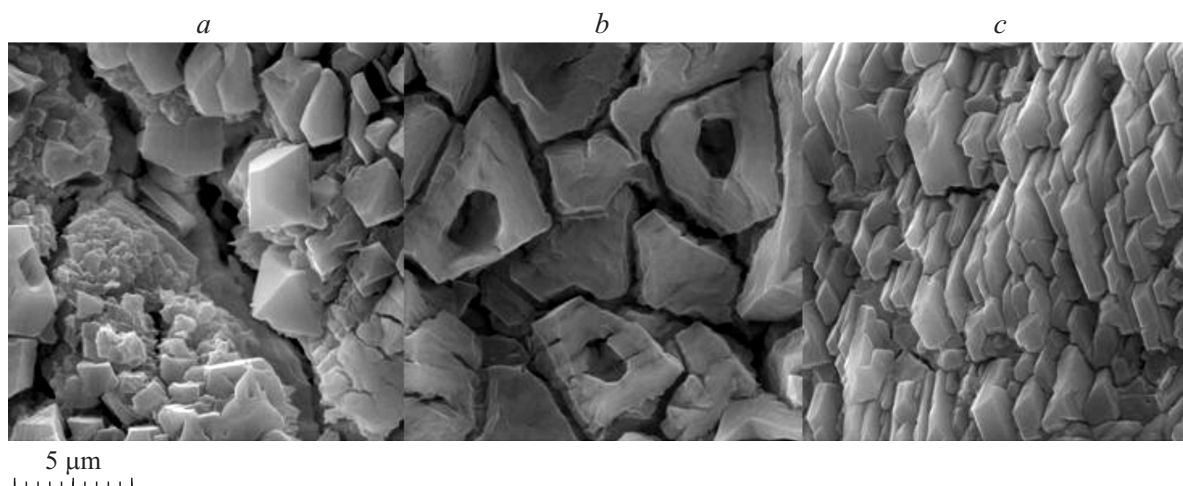


Рис. 8. Агломераты наночастиц, полученных при испарении в потоке аргона. СЭМ-фотографии.

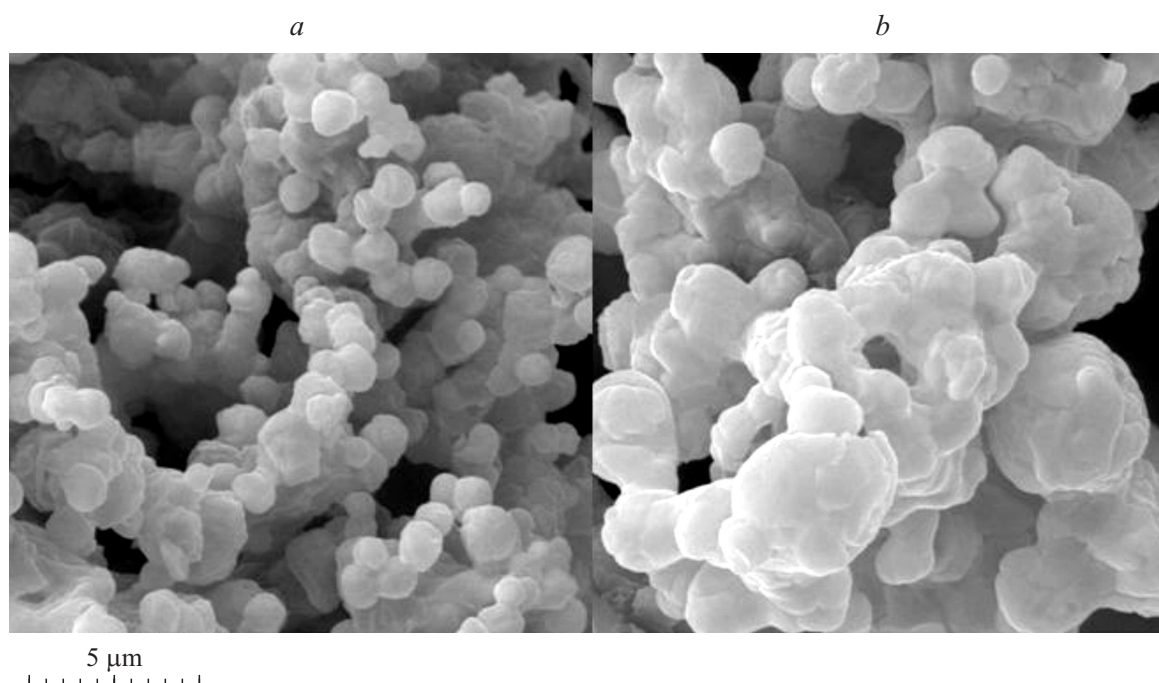


Рис. 9. Агломераты наночастиц, полученные из капель, сгенерированных небулайзером. СЭМ-фотографии.

ансамбля наночастиц, типа дупла, получается при быстром испарении капли (рис. 6). При быстром испарении капля броуновская диффузия не успевает подстроиться к быстрому изменению радиуса капли. В результате происходит формирование узкого слоя наночастиц вблизи поверхности капли. Кроме того, отметим дополнительный важный эффект, возникающий от повышения числовой плотности наночастиц в узком слое вблизи поверхности капли, приводящий к локальному повышению эффективной вязкости раствора. В результате повышение вязкости раствора ведет к уменьшению коэффициента броуновской диффузии. Если число наночастиц в капле достаточно велико, $N \sim 10^3$, то появляется структура типа „дупла“.

На рис. 7 показаны образцы из агломерированных наночастиц, когда в наших экспериментах в качестве газа-носителя использовался воздух. Эксперименты проводились на первой установке при температурах газа-носителя 10°C и 85°C . Отметим, что образцы *a* и *b* получены при температуре газа-носителя 85°C , а образец *c* — при 10°C . Видно, что степень агломерации образца *c* существенно выше, чем у двух других образцов. Измерения на фотографиях показали, что дисперсия размеров частиц, полученных при 85°C , существенно уже, чем для частиц, полученных при 10°C . Этот результат можно объяснить тем, что при более высокой температуре средний радиус капель исходного раствора меньше в силу меньшего значения поверхностного на-

тяжения водного раствора. Поэтому даже коалесценция наночастиц внутри меньших капель ведет к образованию меньших по размеру субмикронных частиц.

Как уже отмечалось, были проведены эксперименты, где в качестве газа-носителя использовался аргон. Фотографии полученных образцов показаны на рис. 8. Причем образец *a* получен при температуре газа-носителя 85°C, а остальные при 10°C. В образце *a* сформированные частицы представляют собой кристаллы. Частицы *b* имеют форму дупел. Появление дупел свидетельствует о высокой скорости испарения капель. Кроме дупел при таких же параметрах эксперимента были обнаружены частицы в форме кирпичиков (рис. 8, *c*).

На рис. 9 показаны наночастицы, полученные на второй установке с использованием небулайзера (рис. 2). Видны примерно одинаковые частицы *a*, которые сформировали агломераты. Формирование таких структур связано, судя по всему, с низкой скоростью испарения капель в силу достаточно высокого давления в системе (150 Torr). На рис. 9, *b* видны крупные наночастицы, окруженные более мелкими наночастицами, что является характерным признаком коалесценции. В экспериментах при давлении 60 Torr таких систем наночастиц, как показано на рис. 9, *b*, обнаружено не было.

Заключение

Впервые с помощью различных инструментальных средств обнаружен низкотемпературный синтез наночастиц оксида никеля, возникающий при быстром испарении фемтолитровых капель концентрированного водного раствора NiCl_2 в условиях пониженного давления (20–100 Torr). Ранее исследователи использовали для получения этого оксида при помощи LPSP высокотемпературный реактор [2]. В частности, анализы на рентгенофазовом анализаторе ДРОН-1 установили присутствие соединения NiO в образце, а анализы образцов полученного материала на вибрационном магнетометре ИТМО выявили ферромагнитные свойства, что свидетельствует о наличии макроскопических количеств NiO или чистого Ni в образце. Заметим, что дериватограммы образцов, выполненные на дериватографе MOM-1200, свидетельствуют об отсутствии внутри образцов долгоживущих соединений NiOH_2 . Интересно также отметить, что попытки растворить осажденный образец в воде не увенчались успехом.

Соотношения между атомным составом веществ позволяют предположить (см. таблицу), что около 30–40% атомов Ni находятся в составе оксида никеля. Разброс атомного процентного содержания никеля, по видимому, обусловлен стохастической природой влияния физико-химических факторов.

Также можно предположить, что в силу физических процессов, связанных с испарением осажденных капель растворов на подложке, полученные наночастицы обладают структурой „ядро–оболочка“.

При использовании в качестве газа-носителя аргона экспериментально установлено, что оксид никеля образуется только за счет кислорода, который содержится в воде. Этот вывод хорошо коррелирует с результатами, полученными ранее о влиянии кислорода на образование наночастиц оксидов металлов, сделанными в работах [8,15]. Кроме того, впервые экспериментально обнаружено, что природа газа-носителя оказывает существенное влияние на морфологию ансамблей наночастиц.

Анализ результатов экспериментов с низко концентрированными растворами хлорида никеля показал, что низкотемпературный синтез наночастиц происходит только при высокой начальной концентрации раствора. Интересно отметить, что часть результатов экспериментальных результатов может быть объяснена только за счет замерзания капель в аэрозольном реакторе и тем самым снижения подвижности ионов растворенного вещества внутри капли. Такие режимы реализуются при $Q_w/Q_c \ll 1$.

С термодинамической точки зрения свободная энергия системы наночастиц уменьшается при их агломерации за счет уменьшения поверхностной свободной энергии. В экспериментах с применением LPSP обнаружено, что при разных режимах работы получаются различные морфологии ансамблей наночастиц. Таким образом, на морфологию наночастиц влияют и кинетические факторы, в частности броуновская диффузия наночастиц. В частности, показано, что природа газа-носителя влияет на морфологию ансамбля наночастиц через скорость испарения капли.

Авторы выражают благодарность Г.П. Шевченко (БГУ, Минск) за консультацию по химическим превращениям в процессе синтеза оксидов никеля при быстром испарении капель водных растворов.

Список литературы

- [1] Wang W.N., Lenggoro I.W., Okuyama K. Encyclopedia of Nanotechnology / Ed. B. Brushan. NY: Springer. 2011. Vol. 2. P. 435–458.
- [2] Wang W.N., Itoh Y., Lenggoro I., Okuyama K. // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. 111. P. 69.
- [3] Nandiyanto A., Kaihatsu Y., Iskandar F., Okuyama K. // Mater. Lett. 2009. Vol. 63. P. 1847.
- [4] Nandiyanto A.B.D., Okuyama K. // Adv. Powder Technol. 2011. Vol. 22. P. 1.
- [5] Okuyama K., Lenggoro I.W. // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58. P. 537.
- [6] Fisenko S.P., Khodyko J.A. // Int. J. Heat. Mass Trans. 2009. Vol. 52. N 15/16. P. 3842.
- [7] Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. // Инженерно-физический журн. 2013. Т. 86. С. 331–337.
- [8] Делендик К.И., Саверченко В.И., Фисенко С.П. // Инженерно-физический журн. 2012. Т. 85. № 3. С. 512–515.
- [9] Penyaz'kov O.G., Saverchenko V.I., Fisenko S.P. // Techn. Phys. Lett. 2013. Vol. 39. N 2. P. 168–170.

- [10] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Зайковский А.В.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 20. С. 88.
- [11] *Fisenko S.P., Khodyko Yu.A., Penyazkov O.G., Saverchenko V.I.* Chemistry and Applications of Nanostructures. / Ed. by V.I. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. Singapore: World Scientific, 2013. P. 378–380.
- [12] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 700 с.
- [13] *Саверченко В.И., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А.* // Инженерно-физический журн. 2011. Т. 84. № 4. С. 723–726.
- [14] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1990. 335 с.
- [15] *Matsuoka H., Sekiguchi S., Nishizawa K., Suzuki T.* // J. Phys. Chem. 2009. Vol. 113. P. 4686–4690.
- [16] *Павлюкевич Н.В., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А.* // Коллоидный журн. 2010. Т. 72. С. 871–821.