

04;05;12

Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки

© Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов, А.М. Мурзакаев, О.М. Саматов, А.И. Медведев, Н.И. Москаленко, О.Р. Тимошенкова, Т.М. Демина, А.К. Штольц

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: kotov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 21 января 2005 г.)

Представлены условия получения и характеристики нанопорошков NiO, полученных электрическим взрывом проволоки в газе, содержащем кислород. Установлено, что почти все нанопорошки NiO имеют избыток кислорода и его величина зависит в основном от концентрации паров никеля. Представлены и обсуждаются зависимости размера частиц от концентрации кислорода и перегрева взрывающегося металла. Получаемые частицы нанодисперсии являются как монокристаллическими, так и поликристаллическими с ромбоэдрической решеткой и имеют различную внешнюю форму, от кубической до сферической, при характерном размере частиц от 15 до 50 nm в зависимости от условий взрыва.

Введение

Порошки NiO приготавливались методом электрического взрыва проволоки для исследований их активности в различных твердофазных реакциях, а также для создания проводящей фазы в анодных электродах топливных элементов.

При получении порошков оксидов Al [1,2], Zr и Ti [3], т. е. металлов, теплота окисления которых существенно выше энергии сублимации (Al — в 2.6; Ti — в 2.2; Zr — в 1.3 раза) было установлено, что снижение перегрева металла позволяет уменьшить размер получаемых частиц за счет снижения концентрации паров при разлете горящих жидких металлических капель. Эта же причина (снижение концентрации паров) обуславливает снижение характерного размера частиц при уменьшении диаметра взрывающейся проволоки при прочих равных условиях. Было также установлено, что дополнительный размер частиц можно уменьшить затягиванием процесса горения за счет снижения концентрации кислорода [4].

Эти закономерности интересно было исследовать при получении порошков оксида никеля, так как энергия окисления Ni составляет только 0.66 от его энергии сублимации.

Условия эксперимента

Порошки получались из никелевой проволоки марки НП2 (99.5% Ni) с диаметром $d = 0.3$ mm при длине 227 mm и диаметром 0.5 mm при длине 150 mm. Разрядный контур имел индуктивность $0.5 \mu\text{H}$ и емкость батареи конденсаторов $3.1 \mu\text{F}$. Зарядное напряжение изменялось от 10 до 33 kV, что обеспечивало перегрев $K = W/W_c$ (W — введенная в проволоку энергия, W_c — энергия сублимации металла проволоки) в области от 0.4 до 1.3. Взрыв производился при нормальном дав-

лении в смеси N_2 и O_2 и изменении концентрации последнего, $k\text{O}_2$, от 8 до 30% объемных.

Поскольку в режиме горения получается смесь нанопорошка с остатками недоиспарившихся капель, размер которых может достигать десятков микрометров, газовый тракт установки содержал различные устройства сепарации частиц [5], а именно подключенный к взрывной камере шнековый сепаратор–первый циклон диаметром 40 mm–второй циклон диаметром 40 mm–электрофильтр–тканевый фильтр. Эта схема применялась ранее при получении оксидов Al, Zr, Ti и др. При этом сечение трубопроводов и шнекового сепаратора было 690 mm^2 . Здесь рассматриваются только порошки из электрофильтра.

Полученные порошки аттестовывались по удельной поверхности S методом сорбции–десорбции аргона из его смеси с гелием на приборе ГХ-1, а также анализировались на содержание летучих (дериватограф Q-1500), на фазовый состав (дифрактометр ДРОН-4), на элементный состав (спектрометр Jobin Yvon 48). Кроме того, делалась просвечивающая электронная микроскопия и электронография (микроскоп JEM-200), а также сканирующая микроскопия (LEO-982).

Результаты и обсуждение

Полученные результаты показывают, что, как и для ранее исследованных металлов, режим горения позволяет уменьшить размер частиц в ~ 3.5 раза при снижении перегрева с 1.3 до 0.45–0.4 (рис. 1).

При этом выход порошка в электрофильтр составляет $\sim 8\%$. Однако в связи с сильным прилипанием тонкой фракции порошков к стенкам газового тракта снять надежно зависимость выхода порошка от перегрева на небольших партиях не удалось. Основная часть порошка (до 80% от массы взорванной проволоки) оседает в устройствах первичной сепарации (ловушки, шнеки,

1 циклон) и в самой камере, унося при этом и часть нанофракции. Для определения общего выхода порошка с размером частиц < 200 nm был выполнен седиментационный анализ порошков по всем местам сбора с измерением массы собираемого в них порошка, который показал, что реальное содержание наночастиц в порошке составляет от 15 до 30 mass% при увеличении перегрева от 0.5 до 1.

Для снижения прилипания к внутренним поверхностям газового тракта и повышения выхода порошка в места сбора было решено снизить концентрацию частиц в потоке. Для этого сечение труб пневмотракта было увеличено в 5 раз и в 7.5 раза увеличен диаметр первого циклона.

Результаты эксперимента показали, что использование труб большего поперечного сечения позволило на порядок снизить долю оставшегося в пневмотракте порошка. Увеличенная поверхность теплообмена и сниженная концентрация частиц в потоке обеспечили более быстрое остывание частиц, что, как следствие, уменьшило адгезионные потери.

Следует отметить, что, как видно из рис. 1, удельная поверхность порошка из электрофильтра при взрыве проволоки с $d = 0.5$ mm оказалась выше, чем у порошка, полученного при взрыве проволоки с $d = 0.3$ mm при аналогичных условиях, что, казалось бы, противоречит известным данным по зависимости удельной поверхности от диаметра взрывающейся проволоки [2]: при прочих равных условиях S возрастает с уменьшением диаметра проволоки. Однако в [2] и других выполненных ранее работах сравнивались удельные поверхности порошков без сепарации, т.е. всего порошка, получающегося при взрыве и собирающегося во взрывной камере. Поэтому были выполнены специальные эксперименты, в которых, как и в [2], весь порошок собирался во взрывной камере. Полученные результаты показали (рис. 2), что зависимость общей удельной поверхности от диаметра проволоки не изменилась.

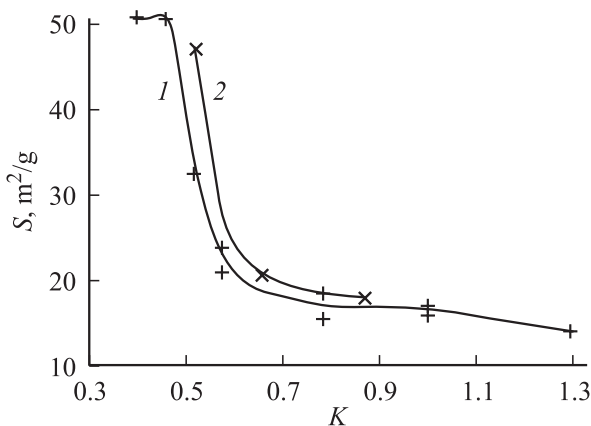


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошка NiO в электрофильтре от перегрева проволоки при $kO_2 = 21$ vol%. 1 — $l = 227$ mm, $d = 0.3$ mm; 2 — $l = 150$ mm, $d = 0.5$ mm.

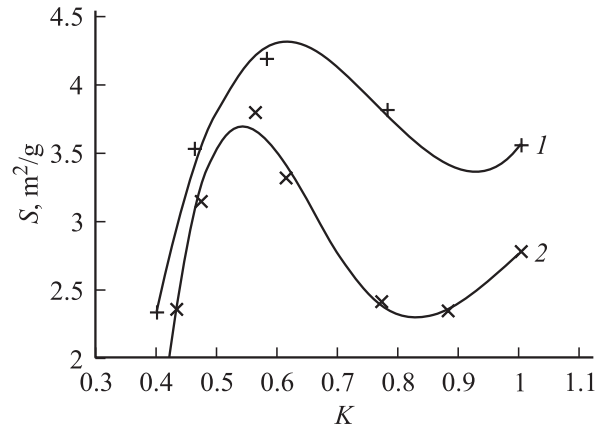


Рис. 2. Зависимость суммарной удельной поверхности порошка NiO от перегрева при $kO_2 = 21$ vol%. 1 — $l = 227$ mm, $d = 0.3$ mm; 2 — $l = 150$ mm, $d = 0.5$ mm.

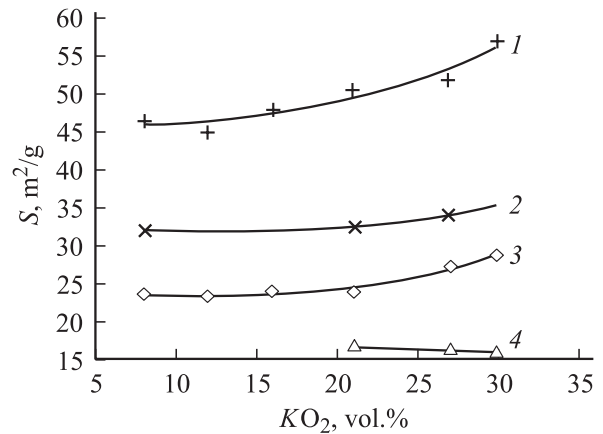


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности NiO в электрофильтре от концентрации кислорода при $l = 227$ mm, $d = 0.3$ mm. $K = 0.46$ (1), 0.52 (2), 0.58 (3), 1 (4).

В отличие от ранее исследованных металлов увеличение концентрации кислорода при прочих равных условиях приводит не к снижению, а к возрастанию удельной поверхности (рис. 3). В исследованной области концентраций (от 8 до 30 vol.%) это увеличение составляет до 25%. Однако с ростом перегрева никеля увеличение концентрации кислорода дает все меньший прирост S , и при $K \geq 1$ уже наблюдается снижение удельной поверхности.

Качественно это можно объяснить следующим. Известно, что скорость химической реакции определяется концентрациями реагирующих веществ. В условиях электрического взрыва проволоки это означает, что чем выше концентрация кислорода в газе, тем интенсивнее происходят горение и испарение капель. Это должно приводить к росту концентрации паров, при этом возникает вероятность их пересыщения с последующей конденсацией на зародышах конденсата. Чем выше пересыщение, тем выше скорость и в итоге

| № партии | $S, m^2/g$ | Содержание Ni из ICP анализа, mass% | Содержание летучих из ТГА, mass% | Содержание Ni металлического из РФА, mass% | Содержание Ni в NiO, mass% | Содержание кислорода в оксиде |
|----------|------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------|-------------------------------|
| NiO-6ns | 36 | 75.9 | 2.75 | 0 | 78.05 | NiO _{1.033} |
| NiO-7ns | 54 | 74.4 | 3.5 | 0 | 77.1 | NiO _{1.09} |
| NiO-9ns | 30 | 76.05 | 1.94 | 0 | 77.6 | NiO _{1.06} |
| NiO-10ns | 45 | 75.4 | 3.3 | 0 | 78.0 | NiO _{1.04} |
| NiO-9 | 24 | 77.4 | 1.48 | 3.7 | 74.9 | NiO _{1.23} |
| NiO-13 | 21 | 76.8 | 1.73 | 1.3 | 76.8 | NiO _{1.11} |
| NiO-50 | 47 | 75.8 | 2.82 | 1.0 | 77.0 | NiO _{1.096} |
| NiO-52 | 27 | 75.1 | 2.71 | < 0.5 | 76.7 | NiO _{1.11} |
| NiO-56 | 57 | 75.5 | 4.0 | 0 | 78.6 | NiO _{1.0} |
| NiO-61 | 16 | 77.2 | 1.77 | < 0.5 | 78.1 | NiO _{1.029} |

Примечание. Ошибка в определении Ni обоими способами составляет $\pm 0.3\%$. Стехиометрическое значение Ni в оксиде NiO составляет 78.58 mass%. Буквы ns в обозначении партии показывают, что порошок прошел седиментацию в изопропиловом спирте и не содержит частиц более 300 nm.

крупнее частицы образующегося порошка, что и было замечено при получении и изучении порошков оксидов активных металлов Al, Ti, Zr и $MgAl_2O_x$ [1–4]. Поэтому в отмеченных работах для снижения размера частиц концентрация кислорода снижалась, что приводило к уменьшению скорости горения и соответственно к снижению концентрации паров.

Из-за сравнительно небольшой теплоты окисления никеля интенсивность испарения его капель намного ниже. Поэтому за счет увеличения концентрации кислорода до некоторого значения ее можно увеличивать без риска создания пересыщенного пара. Более интенсивное окисление и испарение приводят к увеличению количества паровой фазы, а также ее температуры, что расширяет область конденсации из-за более позднего остывания и в конечном счете снижает размер образующихся частиц. С ростом перегрева концентрация паровой фазы нарастает, что приводит к снижению влияния увеличения концентрации O_2 в рабочем газе. При $K = 1$ процесс уже в начале расширения, видимо, идет с пересыщением паров, что и приводит к росту размера частиц, и удельная поверхность порошка падает (рис. 3).

Имеются данные о существовании высших оксидов никеля [6]. Для определения содержания кислорода нами использовалась следующая процедура. Определялось содержание никеля элементным (ICP) анализом. Рентгенофазовым анализом (РФА) определялось содержание Ni и NiO в порошке. На количество Ni, определенного ICP-анализом, делалась поправка на содержание „летучих“, полученное из термогравиметрического (ТГА) анализа. Из этого значения вычиталось содержание никеля, полученного из РФА. После этого выполнялся расчет содержания кислорода. Данные таблицы показали, что приготовленные порошки, в которых отсутствовал металлический никель, имеют как стехиометрическое содержание кислорода (NiO-56), так и его избыток до 9%. Количество кислорода в партиях, содержащих металлический Ni (NiO-9 и другие), определено ориентировочно,

так как дериватограф Q-1500 не позволил провести корректно определение „летучих“ в нейтральном газе. Полученные данные ТГА являлись суммой процесса десорбции и окисления металлического никеля. Анализ условий взрыва и содержания кислорода показал, что содержание последнего возрастает с уменьшением концентрации паров никеля. В порошках, полученных при взрыве более тонких проволок при прочих равных условиях, концентрация кислорода выше.

Имеющиеся данные [6] о существовании высших оксидов никеля (Ni_2O_3) позволяют предположить, что, возможно, избыток кислорода в нанопорошках оксида никеля объясняется присутствием Ni_2O_3 в NiO в виде твердого раствора. Однако там же [6] признается, что существование Ni_2O_3 не является точно установленным фактом.

Так как после седиментации в выбранном режиме порошки содержат частицы до 300 nm, но не содержат металлического никеля (таблица, данные РФА), можно заключить, что Ni содержится в частицах с размером > 300 nm.

Полученные снимки частиц порошка и обработка электронограмм (рис. 4, а, с) позволили установить, что частицы имеют разнообразную форму, от кубической до сферической, и кристаллическую структуру, в которой основной фазой является ромбоэдрический NiO. Последнее подтвердилось и РФА. При этом было установлено, что параметры решетки по гексагональным осям такие: $a = 0.2952$ и $c = 0.7237$ nm. Сравнение полученных РФА размеров зерна (34–49 nm) со средним объемно-поверхностным диаметром частиц ($d_{BET} = 15–50$ nm) для различных партий порошка показало как совпадение, так и разницу примерно в 2 раза. Это позволяет заключить, что частицы NiO находятся как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом состоянии. Какой-либо корреляции размера зерна с условиями взрыва установить не удалось.

На фотографиях осадков порошков (рис. 4, *b*), полученных при седиментации видны частицы, образующиеся, видимо, при выплескивании жидкого металла сквозь затвердевший поверхностный слой (температура плавления никеля ниже, чем у его оксида) вследствие нагрева частицы энергией окисления. Это подтверждает наши представления о механизме образования частиц.

Построенное распределение частиц седиментированного порошка по размерам (2448 частиц, рис. 5) оказалось близким к нормально-логарифмическому со средне-геометрическим диаметром $d_g = 24.4$ nm и отклонением от него $\sigma_g = 2.3$. При этом в диапазоне > 100 nm

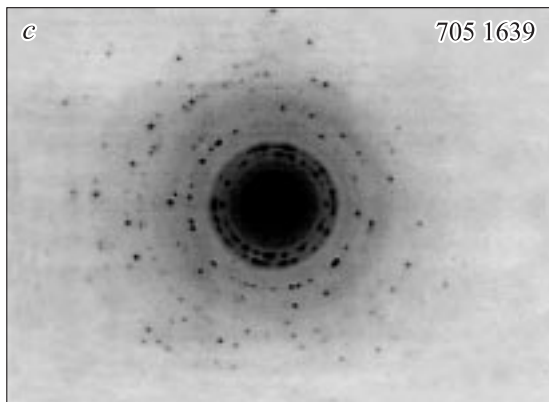
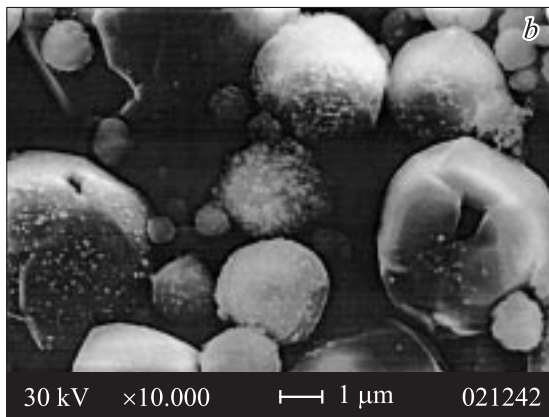
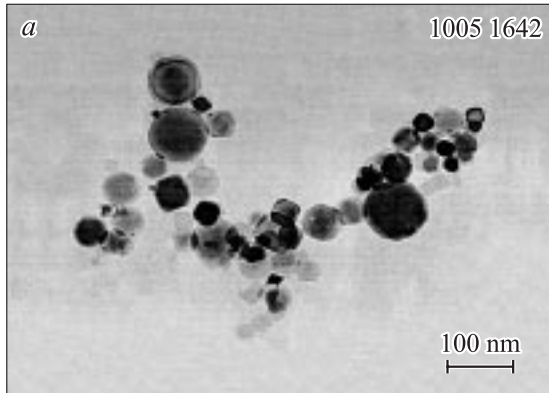


Рис. 4. Характерные фотографии наночастиц (*a*) и осадков (*b*) и электронограмма от наночастиц (*c*).

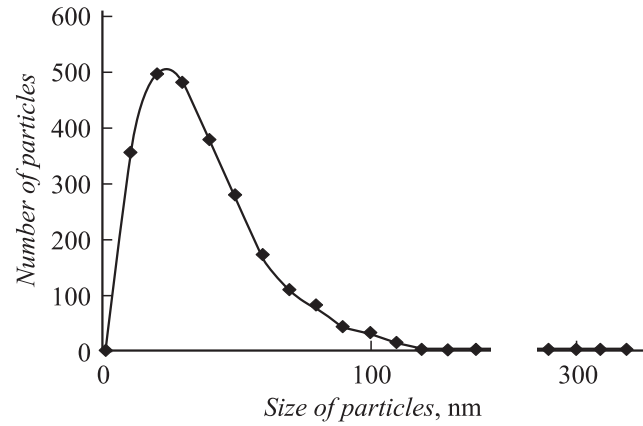


Рис. 5. Распределение частиц порошка 10 ns по размерам.

обнаружено 28 частиц, в диапазоне 200 nm 4 частицы и одна частица с диаметром 317 nm. Расчет, выполненный по распределению, показал, что масса частиц меньших 100 nm составила 58%. При этом количество таких частиц выше 98%.

Заключение

Исследованы условия получения нанопорошков оксида никеля электрическим взрывом проволоки. При этом установлено, что снижение перегрева и повышение концентрации кислорода позволяют получать порошки с размером частиц нанодиапазона ~ 15 nm при взрывах в газовой среде с нормальным давлением.

Выход фракции порошка с размером частиц менее 100 nm составляет около 15% от массы взорванной проволоки при взрывах с низким перегревом и возрастает до 30% при $K = 1$.

Снижение концентрации частиц в потоке за счет увеличения поперечного сечения труб пневмотракта и диаметра циклонов существенно улучшает сепарацию порошка и увеличивает массу получаемой нанодиапазона.

Получаемые частицы имеют разнообразную форму и имеют как монокристаллическую, так и поликристаллическую структуру.

В области исследованных условий получаемый оксид никеля имеет до 9% избыточного кислорода относительно стехиометрического.

Авторы выражают признательность Т.М. Деминой и В.М. Тельновой, выполнявших ряд работ по теме, и Е.И. Азаркевичу за ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“.

Список литературы

- [1] *Котов Ю.А., Саматов О.М.* // Поверхность. 1994. № 10–11. С. 90–94.
- [2] *Kotov Yu.A., Azarkevich E.I., Beketov I.V. et al.* // J. Key Engineering Materials. 1997. Vol. 132–136. P. 173–176.
- [3] *Азаркевич Е.И., Бекетов И.В., Котов Ю.А.* и др. // Сб. науч. тр. V Всероссийской конф. „Физикохимия ультрадисперсных систем“. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Ч. 1. С. 104–108.
- [4] *Kotov Yu.A., Beketov I.V., Azarkevich E.I. et al.* // Proc. 9th (CIMTEC) World Ser. Congr. and Forum on New Materials. Pt B. Faenza: TECHNIA, 1999. P. 277–284.
- [5] *Котов Ю.А., Азаркевич Е.И., Бекетов И.В.* и др. // Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 28–36.
- [6] *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 2. Металлокислородные соединения силикатных систем. Л.: Наука, 1970.