Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Дзидзигури Элла Леонтьевна

Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва 2017

Оглавление

Введение	5				
1 Взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков	13				
1.1 Размерные величины, применяемые для характеристики порошковых					
материалов и нанопорошков	13				
1.2 Анализ размерных характеристик наноматериалов					
1.3 Взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков при					
логарифмически нормальном законе распределения частиц по размерам	25				
1.4 Экспериментальное определение размерных характеристик					
нанопорошков металлов	30				
Выводы по главе	47				
2 Размерные зависимости физических свойств	48				
2.1 Влияние дисперсности на физические свойства материалов	48				
2.2 Анализ закономерностей изменения физических свойств с уменьшением					
размеров материалов	52				
2.3 Влияние способа получения на размерные зависимости магнитных					
свойств нанопорошка кобальта	68				
Выводы по главе	86				
3 Влияние размерного фактора на структуру наноматериалов	87				
3.1 Особенности структуры наноматериалов	87				
3.2 Исследование структуры нанопорошков переходных металлов Ni, Cu, Fe,					
Mo, W, Co, Hf, Pt, Pd	90				
3.2.1 Эволюция кристаллической структуры наноразмерных переходных					
металлов при изменении их размеров	90				
3.2.2 Влияние размеров частиц нанопорошков металлов на период					
кристаллической решётки	108				
3.2.3 Истинные физические уширения рентгенодифракционных максимумов					
в наноразмерных материалах	111				
3.3 Проверка адекватности истинных физических уширений, полученных на					
рентгеновском дифрактометре «Дифрей»	114				
3.4 Общие закономерности влияния размерного фактора на структуру					
нанопорошков металлов	118				
Выводы по главе	126				
4 Влияние размерного фактора на состав твёрдого раствора в наноматериалах	128				

4.1 Растворимость элементов в наноразмерных материалах	128				
4.2 Методика определения состава твёрдого раствора в наноматериалах					
4.3 Определение состава наноразмерных твёрдых растворов замещения					
4.3.1 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора при наличии					
табличных данных по изменению периода решётки растворителя от					
содержания второго компонента	131				
4.3.2 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора при					
отсутствии табличных данных по изменению периода решётки растворителя					
от содержания второго компонента	140				
4.4 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора внедрения	151				
4.5 Определение форм присутствия кислорода в нанопорошках гафния с					
использованием методики оценки состава твёрдого раствора	155				
Выводы по главе	161				
5 Практические приложения	162				
5.1 Способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности					
наночастиц металлов	162				
5.2 Окисление нанопорошков переходных металлов, исследования на					
пирофорность и самовозгорание	170				
5.2.1 Низкотемпературное окисление нанопорошков переходных металлов в					
условно герметичной упаковке	170				
5.2.2 Экспериментальное определение скорости распространения пламени в					
нанопорошках переходных металлов					
5.2.3 Исследование нанопорошков, полученных методом химического					
диспергирования, на пирофорность	190				
5.2.4 Испытания нанопорошков на склонность к самовозгоранию	190				
5.2.5 Определение класса опасности нанопорошков переходных металлов	192				
5.2.6 Маркировка и упаковка нанопорошков металлов	193				
5.3 Аттестация размерных и структурных характеристик нанопорошков Fe,					
Cu и Mg, предназначенных для использования в качестве биологически					
активных препаратов	194				
5.4 Аттестация размерных и структурных характеристик наноразмерных					
металл-углеродных катализаторов системы C–Pt–Ru	202				
Выводы по главе	213				
Заключение	214				
Выводы	215				

Список использованных источников	
Приложение 1	238
Приложение 2	266
Приложение 3	277
Приложение 4	278
Приложение 5	279
Приложение 6	280
Приложение 7	281
Приложение 8	282

Введение

Актуальность исследования

Два последних десятилетия отмечено бурным развитием исследований малых атомных систем, свойства которых чрезвычайно важны как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Дело в том, что подобные объекты обладают особым комплексом свойств, которые являются промежуточными между характеристиками изолированных атомов и конденсированного состояния. Это открывает возможность перехода к новому поколению материалов, свойства которых изменяются не путём варьирования химического состава или специальной обработкой, а в результате регулирования их размеров.

Миниатюризация материалов до наноразмеров, в отличие, например, от микроэлектроники или микросистемной техники, не является самоцелью, а средством получения новых функциональных качеств. Даже в тех случаях, когда уменьшение линейных размеров материалов является технически выполнимым, оно может оказаться бессмысленным вследствие изменения поведения физических свойств при малых масштабах. В связи с этим возникает ряд вопросов, непосредственно связанных с разработкой новых технологий. Когда конечность размеров материала начинает сказываться на уровне его физических и химических свойств? Или наоборот. Какое количество атомов должно объединиться, чтобы сформировать то или иное свойство материала?

В настоящее время нет единой классификации дисперсных систем, тем более в области нанометровых размеров. Наиболее распространено определение, что к нанодисперсным относят системы, в которых размер морфологических элементов (частиц, зёрен, кристаллитов) менее 100 нм. Этот же класс дисперсных систем часто называют нанопорошками, наноразмерными средами, нанокристаллическими материалами.

Вместе с тем группа советских учёных 1981 г. предложила относить дисперсные системы к классу ультрадисперсных (в настоящее время более активно используется приставка нано-) на основе изменения физических свойств с уменьшением линейных размеров материала /1, 2/. По этому определению к ультрадисперсным (нано-) относятся среды ИЛИ материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что соизмерим или несколькими ОН с олним физическими свойствами фундаментальными этого вешества: магнитными характеристиками, аномалиями фононного спектра и теплового расширения, изменением параметров кристаллической решётки, особенностями спинодального распада, изменением границ существования фаз и др.

Другими словами, когда величина морфологических элементов в веществе совпадает или меньше каких-либо физических параметров, имеющих размерность длины, то изменение соответствующих свойств определяет принадлежность материала к наносистемам. Подобные изменения свойств материала принято называть размерными эффектами. Как правило, такие эффекты появляются, когда средний размер дисперсной фазы не превышает 100 нм, и наиболее отчётливо наблюдаются, когда её размер менее 10 нм.

Понимание и объяснение свойств, характерных для наночастиц, а также физики явлений, происходящих с подобными ограниченными системами, связано с важнейшими практическими приложениями во многих областях науки и техники. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже свойств принципиального изменения известных материалов при переходе В нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывают нанотехнологии в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера.

Например, значительным коммерческим фактором в химической промышленности является разработка катализаторов. Модификация свойств известных материалов с использованием частиц малого размера и разработка процессов формирования наночастиц являются предметом изучения современного материаловедения. Самоочищающиеся поверхности и пигменты также могут служить типичным примером использования наноструктур. Другие практические приложения связаны с физической электроникой, микроэлектроникой, оптикой, магнетизмом. Недавно открытые организованные структуры (углеродные нанотрубки, молекулярные моторы, ансамбли на основе ДНК, квантовые точки, молекулярные переключатели) и новые явления (гигантское размерного магнитосопротивление, кулоновская блокада, эффекты квантования) обеспечивают научный прорыв, указывающий пути будущего развития.

Особые строение и свойства малых атомных агрегаций представляют также значительный научный интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и массивного (объёмного) твёрдого тела. Однако вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решён. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства

6

наноматериалов. Поэтому переход от свойств наноматериалов к свойствам крупнокристаллических веществ всё ещё остаётся белым пятном, что требует систематических исследований промежуточного звена – изолированных наночастиц или компактного твёрдого тела с зёрнами нанометрового размера. Более того, именно подобные исследования могут обеспечить практическую возможность создания материалов с заданными свойствами. Все теоретические исследования, в конечном счёте, необходимы для более широкого практического использования наноразмерных материалов в различных областях жизни и деятельности человека.

С точки зрения изучения и аттестации наноматериалов весьма актуальным являются вопросы разработки, модернизации или развития методов исследования, которые функционируют в области свойств данных объектов. Как известно, далеко не все методы исследования, предназначенные для работы с крупнокристаллическими материалами, пригодны для использования в отношении наноразмерных веществ. Некоторые методы можно определённым образом видоизменить и адаптировать к изучению свойств нанообъектов. Однако ряд свойств и характеристик наноматериалов не могут быть измерены никаким из существующих в настоящее время методов исследования.

В частности, требует своего решения вопрос изучения процесса образования твёрдых растворов в наноразмерных материалах. На сегодняшний день все методы элементного анализа являются интегральными по отношению к наночастицам или нанозёрнам, что весьма затрудняет работу по созданию двух- и многокомпонентных наноматериалов. Необходима разработка метода не только качественного подтверждения факта образования твёрдого раствора, но и количественного определения его элементного состава.

Весьма нежелательным, но неизбежным у металлов является процесс образования оксидной плёнки на поверхности частиц. И если у крупнокристаллических металлов оксидирование в большинстве своём незначительное и, как правило, не сильно сказывается на свойствах материала, то на характеристики наноразмерных порошков присутствие второй фазы может оказать сильное влияние. При этом доступный интегральный метод определения толщины поверхностной оксидной плёнки на наночастицах металлов в настоящее время не разработан.

При синтезе, изучении и применении наносистем основным вопросом является размер морфологических составляющих дисперсного материала. В настоящее время существует несколько методов исследования, с помощью которых определяются размерные характеристики наноматериалов. Соответственно, измеряется ряд величин,

7

которые могут характеризовать дисперсность нано. При этом, как показывает практика, абсолютные значения данных размеров могут сильно различаться. Нет и единого мнения по поводу того, какой из полученных результатов считать истинным. Для исследования и построения размерных зависимостей требуется знание определённых размерных величин, определяющих то или иное свойство материала. Поэтому весьма актуальным является вопрос установления аналитической взаимосвязи между размерными характеристиками, измеряемыми различными методами.

В связи с этим целью настоящей работы является:

Разработка научных и методических основ изучения физических свойств, структуры и размерных характеристик нанопорошков для использования при получении металлических наноструктур на основе Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Mg, Pt, Pd с заданными свойствами.

Для реализации поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Вывод аналитических соотношений между средними размерными величинами совокупности объектов, распределённых по логарифмически-нормальному закону.

2. Разработка, развитие и внедрение методов исследования наноразмерных материалов.

3. Экспериментальное исследование дисперсных характеристик, структуры и свойств нанопорошков металлов.

4. Установление особенностей свойств нанопорошков металлов, вызванных их размерами, и размерных зависимостей свойств материалов.

5. Разработка условий получения нанопорошков металлов с заданными свойствами для практической реализации в различных областях.

Научная новизна

1. Впервые установлены аналитические зависимости между величинами средних размеров частиц нанопорошков, измеренными различными методами, которые распределены по логарифмически-нормальному закону распределения.

2. Выдвинута гипотеза, что физические свойства наночастиц зависят от размера по закону F ~ D^{-n} , где $\frac{1}{2} \le n \le 2$. Экспериментально показано, что коэрцитивная

сила частиц Со в диапазоне среднеобъёмного диаметра 86 - 43 нм зависит от размера по закону $H_c \sim d^{-2}$.

3. Химическими методами получены нанопорошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Pt, Pd, обладающие более совершенной кристаллической структурой по сравнению с крупнокристаллическими аналогами

Экспериментально измерены величины периодов кристаллических решёток
 в металлических наночастицах, которые меньше соответствующих значений для
 массивных материалов на 0,1 – 0,6 % в диапазоне размеров D_[4,3] от 20 до 75 нм.

5. Впервые экспериментально обнаружено уменьшение величины отношения истинных физических уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния, у нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W.

Практическая значимость

1. Впервые при разработке специализированного программного обеспечения «Difract» в АО «Научные приборы» (Санкт-Петербург, Россия) в практику обработки рентгенодифракционных данных внедрен метод расчёта распределения областей когерентного рассеяния по размерам.

2. Предложен способ оценки количественного состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа: зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем же способом, что и твёрдый раствор, и корректировки зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов. Способ защищён патентом РФ.

3. Разработан способ расчёта толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических наночастиц металлов известной дисперсности на основе определения содержании кислорода в материале методом термогравиметрии.

4. Определены оптимальные размерные характеристики и фазовые составы биологически активных нанопорошков на основе Fe, Mg и Cu, показавших свою

9

биологическую эффективность при применении в ранозаживляющих и антибактериальных лекарственных средствах.

5. Установлены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы твёрдого раствора Pt–Ru в углеродной матрице, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Методики, разработанные в диссертации, и результаты исследований изложены в учебных пособиях и предназначены для использования в учебном процессе для преподавания специальных дисциплин студентам и магистрантам, обучающимся по направлениям 150100 «Материаловедение и технологии материалов», 150400 «Металлургия», 152100 «Наноматериалы», 210100 «Электроника и наноэлектроника». С использованием материалов диссертационного исследования разработаны лабораторные и практические работы.

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования составляют общенаучные и специальные методы познания и основанные на них теоретические и экспериментальные научные методы исследования.

выбирались Экспериментальные методы исследования В соответствие с поставленной целью диссертационной работы с учётом особенностей изучаемых объектов и включают: метод электронной микроскопии с использованием полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F («JEOL», Япония) и просвечивающего электронного EM-301 («Philips», Нидерланды); микроскопа фирмы методы рентгеновской дифрактометрии на рентгеновских дифрактометрах «Гайгерфлекс» («Rigaku», Япония) и «Дифрей» («Научные приборы», Россия); метод измерения удельной поверхности порошковых материалов на анализаторе удельной поверхности и пористости «Acussorb 2100» («Micromeritics», Франция) по низкотемпературной адсорбции азота; метод вибрационной анизометрии на вибрационном анизометре (МГУ, Россия); метод фотоэлектронной микроскопии на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ 5500 ESCA (Physical Electronics, СЩА), метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском аналитическом микрозонде-микроскопе РАМ-30µ (АО «Научные приборы,

Россия). Для статистической обработки экспериментальных данных использовались стандартные и специально разработанные методики и программы.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика оценки состава двухкомпонентного наноразмерного твёрдого раствора по данным рентгеноструктурного анализа.

2. Методика определения толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических частиц по данным термогравиметрического анализа.

 Математические соотношения между размерными величинами совокупности частиц, распределённых по логарифмически-нормальному закону распределения.

4. Размерные зависимости параметра кристаллической решётки и коэрцитивной силы нанопорошков кобальта.

5. Экспериментально определённая взаимосвязь размеров и структурных характеристик нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pt, Pd, Mg.

6. Физико-химические характеристики биологически активных наноразмерных порошков Fe, Mg и Cu.

7. Фазовые составы, дисперсные и структурные характеристики металлуглеродных гетерогенных катализаторов C–Pt–Ru, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведённых экспериментов, использовании классических экспериментальных методов исследования материалов и высокоточного современного оборудования, воспроизводимости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в данной области исследования, и использованием классических методов математического и статистического анализа экспериментальных данных.

Методологическую основу диссертационного исследования составляют общенаучные и специальные методы познания и основанные на них теоретические и экспериментальные научные методы исследования. Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Материалы диссертационной работы изложены в 80 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук. С использованием материалов диссертационного исследования изданы 8 учебных пособий.

1 Взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков

В настоящее время при исследованиях нанопорошков применяется широкий спектр размерных величин. Производимые в работах сравнения и выводы основаны часто на анализе размерных характеристик, определённых различными методами измерений. Сопоставление результатов работ, оценка точности полученных результатов требует знания взаимосвязи размерных характеристик, что, в свою очередь, способствует правильному выбору метода исследования.

1.1 Размерные величины, применяемые для характеристики порошковых материалов и нанопорошков

Для порошков микронных размеров в существующих на сегодняшний день международных стандартах /3/ определены следующие размерные характеристики: агрегаты (агломераты), частицы и зерна (рисунок 1).



Рисунок 1 – Соотношение зерна, частицы и агрегата (агломерата): А – зерно, В – частица, С – агрегат (агломерат)

Как правило, порошковый материал характеризуется величиной составляющих его частиц. Однако понятие «частица» до сих пор строго не определено. В данной работе под *частицей* понимается единица порошка, которую нельзя легко разделить в обычных сепарационных процессах /4, 5/.

Размер частицы порошка обычно характеризуют величиной её диаметра. Для шарообразной частицы понятие «диаметра» строго определено – это отрезок (хорда), соединяющий две точки поверхности шара (сферы) и проходящий через центр шара /6/. Размер частиц сложной формы также обычно называется словом «диаметр». Однако отражать он может сильно различающиеся величины /7 – 10/. Это может быть диаметр

частицы или длина хорды, измеренные в определённом направлении, проекционный диаметр, проекционно-линейный диаметр, периметрический диаметр, диаметр Ферета, диаметр Мартина и ряд других величин.

Проекционный и периметрический диаметры являются примерами выражения размеров частицы через эквивалентный диаметр – диаметр шара (круга) с объемом (площадью), равным объему (площади) данной частицы.

К размерным характеристикам отдельной частицы необходимо также отнести её площадь поверхности и объём. В случае, если зерно имеет внутренние границы раздела, то его строение и свойства обусловлены, кроме того, размерами областей когерентного рассеяния (ОКР).

В подавляющем большинстве случаев порошки являются полидисперсными материалами, т.е. состоят из частиц различных размеров. При этом на практике для характеристики порошков удобно использовать некоторые усреднённые параметры. Поэтому для реальных дисперсных систем важной характеристикой является средний размер частиц. При этом, экспериментально определяемых «средних» размеров бывает множество, и называют их обычно, как и у отдельной частицы, «диаметрами» /11, 12/.

• Средний арифметический диаметр D_[1,0] определяется как отношение суммы индивидуальных значений диаметров частиц D_i к их количеству

$$D_{[1,0]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i}{n}$$
(1)

где n – число частиц.

• Средний поверхностный диаметр D_[2,0] рассчитывается как квадратный корень из отношения суммы квадратов индивидуальных значений диаметров частиц к их количеству n:

$$D_{[2,0]} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^2}{n}}$$
(2)

• Средний объёмный (массовый) диаметр D_[3,0] вычисляется как кубический корень из отношения суммы кубов индивидуальных значений диаметров частиц к их количеству n:

$$D_{[3,0]} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^3}{n}}$$
(3)

• Средневзвешенный поверхностно-линейный диаметр D_[2,1] равен отношению суммы квадратов диаметров к сумме диаметров частиц:

$$D_{[2,1]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^2}{\sum_{i=1}^{n} D_i}$$
(4)

• Средневзвешенный объёмно-линейный диаметр D_[3,1] рассчитывается как корень квадратный из отношения суммы кубов диаметров частиц на сумму диаметров частиц:

$$D_{[3,1]} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}}}$$
(5)

 Средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр D_[3,2] – величина, полученная делением суммы кубов диаметров частиц на сумму квадратов диаметров частиц:

$$D_{[3,2]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^3}{\sum_{i=1}^{n} D_i^2}$$
(6)

• Средневзвешенный по объёму диаметр D_[4,3] определяется делением суммы четвёртой степени диаметров частиц на сумму кубов диаметров частиц:

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{4}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}}$$
(7)

Средний размер является простым и удобным способом характеристики дисперсности порошка. Однако большой разброс по размерам сильно изменяет и усредняет физико-химические свойства материала, т.е. свойства порошков во многом определяются поведением ансамбля частиц в целом. Поэтому для точной характеристики дисперсного материала следует знать гранулометрический состав или функцию распределения частиц по размерам.

Распределение частиц по размерам может быть монодисперсным или полидисперсным – широким, узким, бимодальным или полимодальным.

Единого мнения по поводу монодисперсности материала в настоящее время не существует. В работе /13/ предлагается считать распределение по размерам монодисперным, если ширина единственного пика кривой распределения не превышает 10 % от положения максимума по шкале размеров. Не уточняется, правда, что такое «ширина»: это ширина на полувысоте или разница между максимальным и минимальным значениями диаметров.

Размеры частицы являются одинаковыми, если их значения различаются не больше, чем на величину погрешности измерений. Соответственно, можно предложить, что монодисперсным является распределение частиц, размеры которых лежат в пределах погрешности метода измерений.

Распределение по размерам характеризуются значениями математического ожидания (центр тяжести распределения), медианным диаметром, наивероятнейшим диаметром (модой распределения), максимальным и минимальными значениями диаметров /14 – 16/.

Все средние и средневзвешенные диаметры совокупности частиц совпадают только в случае монодисперного состояния системы. В полидисперсных порошках они различаются, причем различие тем больше, чем выше полидисперсность материала.

К размерным характеристикам необходимо отнести также различные эффективные размеры частиц, которые устанавливаются по результатам измерения физико-химического свойства системы в определённом методе исследования /17/. Например, в методе седиментации определяется так называемый седиментационный диаметр, который равен диаметру монодисперсных шаров, скорость оседания которых равна скорости оседания исследуемого полидисперсного порошка.

У нанопорошков размерные характеристики чаще всего определяются методами низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Единственным прямым из них является электронная микроскопия,

которая позволяет определять арифметические диаметры отдельных частиц нанопорошка, а по совокупности измерений – средний арифметический диаметр (см. формула (1)).

Методом низкотемпературной адсорбции азота измеряется удельная площадь поверхности материала S_{уд}, а затем могут быть вычислены средневзвешенные объёмноповерхностные диаметры исследуемых материалов (см. формула (6)). Действительно, в методе Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) (см. Приложение 1) диаметр сферических частиц рассчитывается по формуле /18 – 20/

$$D_{E3T} = \frac{6}{\rho \cdot S_{yy}} \tag{8}$$

где S_{vд} – удельная площадь поверхности материала, м²;

ρ – плотность материала, кг/м³.

Поскольку

$$\rho = M / V \tag{9}$$

где М – масса материала, кг;

V – объём материала, м³,

а удельная поверхность по определению равна

$$S_{y\partial} = S / M \tag{10}$$

где S – общая площадь поверхности материала, м²,

то получится

$$D_{E\ni T} = \frac{6 \cdot V \cdot M}{M \cdot S} = \frac{6 \cdot V}{S}$$
(11)

что соответствует определению объёмно-поверхностного диаметра (см. формула (6)).

По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитываются некоторые размеры областей когерентного рассеяния.

Непосредственно из эксперимента определяется истинное физическое уширение дифракционной линии, которое равно /21 – 23/

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{t \cdot \cos \theta} = \frac{C_1}{t} \tag{12}$$

где β – угловая ширина дифракционной линии;

λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

θ – брэгговский угол, градусы;

t – линейный размер кристалла;

 k, C_1 – константы.

Полная интенсивность отражения от кристалла пропорциональна его величине:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta) d\theta = C_2 \cdot t^3$$
(13)

где I – полна интенсивность отражения от кристалла;

 C_2- константа.

С другой стороны

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta) d\theta}{I_{\text{max}}}$$
(14)

где I_{max} – максимальная интенсивность отражения дифракционной линии

Из уравнений (12) – (14) следует

$$\beta = \frac{C_1}{t} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\theta) d\theta}{I_{\text{max}}} = \frac{C_2 \cdot t^3}{I_{\text{max}}}$$
(15)

Таким образом, максимальная интенсивность равна:

$$I_{\max} = \frac{C_2}{C_1} \cdot t^4 \tag{16}$$

Ширина рентгеновской линии для всех п кристаллов, находящихся в системе, будет:

$$\beta_{n} = C_{1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} t_{i}^{3}}{\sum_{i=1}^{n} t_{i}^{4}}$$
(17)

С учётом уравнения (12) средний размер кристалла, определённый по ширине рентгеновской линии, составит

$$t = \frac{\sum_{i=1}^{n} t_i^4}{\sum_{i=1}^{n} t_i^3}$$
(18)

Или, переходя к диаметрам, получится следующее выражение

$$D_{OKP} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i^4}{\sum_{i=1}^{n} D_i^3}$$
(19)

Таким образом, методом рентгеновской дифракции определяются средневзвешенные объёмные диаметры (см. формула (7)).

В нанопорошках, так же как и в микронных материалах, размеры частиц могут сильно различаться. Теоретические и экспериментальные исследования показывают /24, 25/, что у наноразмерных порошков функция распределения частиц по размерам в подавляющем числе случаев описывается логарифмически-нормальным законом распределения, плотность вероятности которого определяется следующим соотношением:

$$f(D) = \frac{1}{D \cdot b\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - a)^2}{2b^2}\right)$$
(20)

где *D* – текущий диаметр, м;

а, *b* – некоторые параметры распределения.

Распределение частиц по размерам в наноматериалах в настоящее время определяется методом электронной микроскопии и рентгеновской дифракции /26 – 28/.

Соответственно, строятся распределения линейных диаметров и взвешенных объёмных диаметров по размерам, которые сравнивать впрямую опять же нельзя.

Из сказанного следует, что при исследовании наноразмерных порошков является актуальным определение соотношения между размерными характеристиками, определёнными разными методами при логарифмически-нормальном распределении частиц по размерам.

1.2 Анализ размерных характеристик наноматериалов

Нанопорошки отличают от микронных аналогов высокие значения удельной поверхности. Удельная поверхность металлических порошков с размером частиц 1 мкм меньше 1 м²/г, у более крупных – ещё меньше. Соответственно, удельная поверхность редко определяется у традиционных порошков. У нанопорошков величина удельной поверхности является одной из основных характеристик материала. Отчасти это вызвано относительной простотой определения удельной поверхности. На ранних этапах изучения и производства нанопорошков не существовало других доступных и быстрых методов измерения размеров частиц, в связи с чем этой величиной характеризовали дисперсность данного класса материалов.

Также для нанопорошков характерна высокая степень агрегирования (на рисунке 2 и далее представлены микрофотографии наночастиц, полученных в ходе проведения настоящего исследования). Понятно, что размер агрегатов всегда больше размера отдельной частицы, поскольку агрегаты состоят из совокупности частиц.

Вызвано агрегирование в наноматериалах, в первую очередь, стремлением к уменьшению поверхностной энергии /2, 24, 29/. Также на величину агрегатов у наноматериалов влияют условия получения. В частности, у металлов, синтезируемых в большинстве случаев при достаточно высоких температурах, наблюдаются начальные стадии спекания (рисунок 2, е, ж). В случае магнитных наноматериалов склонность к образованию агрегатов (агломератов) еще более возрастает (рисунок 2, з).

Как видно из микрофотографий, в нанопорошках агрегаты (агломераты) состоят из большого числа частиц, границы раздела между которыми сохраняются и хорошо различимы.

Размеры частиц могут быть определены методом электронной микроскопии с достаточной достоверностью /30, 31/. При этом величина удельной поверхности в большинстве своём не приведёт к правильному значению размера частиц, поскольку часть поверхности окажется недоступной для анализа. Соответственно, из величины удельной

поверхности будет рассчитан некоторый эффективный объёмно-поверхностный диаметр, который



a)

б)



B)





e)



Рисунок 2 – Микрофотографии нанопорошков: a) CeO₂, б) NbO, в) Ta₂O₅, г) ZrO₂, д) Cu, e) Co, ж) Ni, 3) CrO₂

имели бы частицы одинакового диаметра с такой же площадью поверхности, что и исследуемый образец.

В случае агрегирования нанопорошка эффективный объёмно-поверхностный диаметр, определённый по удельной поверхности, должен быть больше, чем реальный размер частиц. И чем больше площадь поверхности, недоступная для анализа, тем больше будет различие между реальным и эффективным объёмно-поверхностным диаметрами.

Особо необходимо остановится на материалах с сильно развитой поверхностью. В этом случае площадь поверхности нанопорошка может быть во много раз больше, чем у частиц с гладкой поверхностью. Соответственно, и соотношение между реальным и эффективным объёмно-поверхностным диаметрами будет непредсказуемым, вплоть до случайного совпадения значений этих диаметров.

Изучение нанопорошков методом электронной микроскопии высокого разрешения показало, что во многих случаях частицы имеют внутренние границы раздела, которые с известной долей приближения можно представить, как аналогию зёренной структуры крупнокристаллических материалов (рисунок 3). На микрофотографиях видно, что многие из наночастиц состоят из нескольких областей когерентного рассеяния. В частности, у наночастицы гафния их три (рисунок 3, д).



<u>Stime</u>



Рисунок 3 – ПЭМ-изображение нанопорошков; а) CrO₂, б) Co–Pd, в) Ni, г) Fe, д) Hf – цифрами обозначены области когерентного рассеяния

Электронная микроскопия позволяет определять арифметические диаметры отдельных частиц нанопорошка – D_{эл•арифм.} При этом размеры ОКР D_{окр,} определяемые методом рентгеновской дифракции по формуле Селякова-Шеррара, являются объёмными.

Кроме того, данные электронной микроскопии – локальные, рентгеновской дифрактометрии – интегральные. Сравнение единичного измерения размера частицы с результатами расчёта средневзвешенного объёмного диаметра ОКР не корректно, т.е. сравнивать $D_{3.1 \cdot apu \phi M}$ и D_{okp} впрямую нельзя. Можно определять арифметические диаметры большого количества частиц в соответствии с требованиями статистической теории /32/, а затем рассчитывать из них средневзвешенный объёмный диаметр (см. формула (7)). Либо определять арифметические размеры ОКР. Последнее в настоящее время возможно по методике Селиванова – Смыслова /26 – 28/.

Также в наноматериалах размеры частиц и ОКР могут различаться между собой в связи с некоторыми особенностями наносостояния. Во-первых, каждая отдельная частица может состоять из нескольких областей когерентного рассеяния, что подобно зёренному строению объемных материалов (рисунок 4, а). Во-вторых, на поверхности частицы может находится фаза другого состава. Например, металлические наночастицы всегда окислены, причем, в ряде случаев, оксидная пленка достигает существенной толщины. И, наконец, наночастицы могут иметь поверхностный (или приповерхностный) аморфный слой, структура которого отлична от структуры ОКР.



 оксидный слой; 2 – аморфный слой; 3 – области когерентного рассеяния
 Рисунок 4 – Строение наночастицы: а) схема частицы б) ПЭМ-изображение нанопорошка Со

На рисунке 4, б приведена ПЭМ-микрофотография наночастиц кобальта, иллюстрирующая предложенную схему. Частицы собраны в цепочки, они спечены: между ними наблюдаются контактные перешейки. Частицы металла представляют собой одну область когерентного рассеяния. На их поверхности наблюдается аморфный слой. Далее следует кристаллический слой, а затем опять аморфный. В результате, арифметический диаметр металлической составляющей равен 40 нм, а всей частицы – 60 нм. Соответственно, арифметический диаметр ОКР, определённый из уширения рентгеновских линий, должен составлять 40 нм, а размер частиц, определённый по данным электронной микроскопии, – 60 нм.

Таким образом, размерные характеристики нанопорошков можно представить следующим образом (рисунок 5): размеры ОКР, размеры отдельных частиц и размеры некоторого скопления частиц, которое является агрегатом или агломератом.



1 – агломерат; 2 – частица; 3 – область когерентного рассеяния
 Рисунок 5 – Схема соотношения агрегатов, частиц и ОКР в наноматериале

1.3 Взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков при логарифмическинормальном законе распределения частиц по размерам

В общем случае k-ый момент непрерывной логарифмически нормальной функции равен /33/:

$$M_k(\xi^k) = e^{\frac{1}{2} \cdot k^2 \cdot \sigma^2 + k \cdot a}$$
(21)

где ξ – переменная величина,

σ, a – параметры логнормального распределения, k = 1, 2, ...N.

Для линейной случайной величины математическое ожидание будет равно:

$$M(\xi) = e^{\frac{1}{2} \cdot \sigma^2 + a} \tag{22}$$

Соответственно для квадрата, куба и четвёртой степени случайной величины получается:

$$M(\xi^2) = e^{2\cdot\sigma^2 + 2\cdot a} \tag{23}$$

$$M(\xi^{3}) = e^{\frac{9}{2} \cdot \sigma^{2} + 3 \cdot a} \quad \sqrt[3]{M(\xi^{3})} = e^{\frac{3}{2} \cdot \sigma^{2} + a}$$
(24)

$$M\left(\xi^{4}\right) = e^{8\cdot\sigma^{2} + 4\cdot a} \tag{25}$$

Тогда разность математических ожиданий кубического корня из куба случайной величины и линейной случайной величины составит:

$$\sqrt[3]{M(\xi^{3})} - M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \sigma^{2} + a} - e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a} = e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a} \cdot (e^{\sigma^{2}} - 1) = \frac{e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a} \cdot (e^{\sigma^{2}} - 1) \cdot e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a}}{e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a}} = \frac{e^{\sigma^{2} + 2 \cdot a} \cdot (e^{\sigma^{2}} - 1)}{e^{\frac{1}{2} \sigma^{2} + a}} = \frac{D(\xi)}{M(\xi)}$$
(26)
где $D(\xi) = e^{\sigma^{2} + 2 \cdot a} \cdot (e^{\sigma^{2}} - 1) -$ дисперсия логнормального распределения.

Поскольку для дискретной случайной величины среднее арифметическое значение стремится к математическому ожиданию распределения, можно записать:

$$D_{[3,0]} = D_{[1,0]} + \frac{D(\xi)}{M(\xi)}$$
(27)

Следовательно, для средневзвешенного объёмно-поверхностного диаметра справедливо соотношение

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{2}} = \frac{e^{\frac{9}{2} \cdot \sigma^{2} + 3 \cdot a}}{e^{2 \cdot \sigma^{2} + 2 \cdot a}} = e^{\frac{5}{2} \cdot \sigma^{2} + \cdot a}$$
(28)

Соответственно, разность между средневзвешенным объёмно-поверхностным и средним арифметическим диаметрами равна:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{2}} - M(\xi) = e^{\frac{5}{2}\sigma^{2} + a} - e^{\frac{1}{2}\sigma^{2} + a} = e^{\frac{1}{2}\sigma^{2} + a} \cdot (e^{2\sigma^{2}} - 1) = M(\xi) \cdot (e^{2\sigma^{2}} - 1)$$
(29)

Аналогично для средневзвешенного объёмного диаметра справедливо соотношение:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{4}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}} = \frac{e^{8 \cdot \sigma^{2} + 4 \cdot a}}{e^{\frac{9}{2} \cdot \sigma^{2} + 3 \cdot a}} = e^{\frac{7}{2} \cdot \sigma^{2} + \cdot a}$$
(30)

Разность между средневзвешенных объёмным и арифметическим диаметрами будет:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{4}}{\sum_{i=1}^{n} D_{i}^{3}} - M(\xi) = e^{\frac{7}{2} \cdot \sigma^{2} + a} - e^{\frac{1}{2} \cdot \sigma^{2} + a} = e^{\frac{1}{2} \cdot \sigma^{2} + a} \cdot (e^{3\sigma^{2}} - 1) = M(\xi) \cdot (e^{3\sigma^{2}} - 1)$$
(31)

Таким образом, средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр больше среднеарифметического в ($\exp(2\sigma^2) - 1$) раз, а средневзвешенный объёмный больше среднеарифметического в ($\exp(3\sigma^2) - 1$) раз.

При исследовании на электронных микроскопах нанопорошков какого-либо материала частицы могут оказываться в различном положении по отношению к падающему пучку (рисунок 6). При этом, если форма частиц близка к сферической, то визуально будет определяться максимальный размер. Для равноосных частиц это означает, что величины проекций D_1 и D_2 будут примерно одинаковы и соответствовать некоторому эффективному диаметру, близкому по значению к диаметру описывающей сферы.

Таким образом, в результате измерения размеров большого количества частиц по электронно-микроскопическим данным определяется средний арифметический диаметр (см. формула (1)).

При изучении нанопорошков методом рентгеновской дифракции лучи проникают в образец в любой точке. Пусть, для определённости, частицы имеют форму шара. Из бесконечного числа рентгеновских лучей только один пройдёт через диаметр частицы, остальные – через сечения с меньшим размером (рисунок 7).



Рисунок 6 – Схема положения наночастицы по отношению к электронному пучку; стрелками показаны потоки электронов (\bar{e}_1, \bar{e}_2)



Рисунок 7 – Схема прохождения рентгеновских лучей через наночастицу

Соответственно, средний размер частицы, через который прошли рентгеновские лучи, по сравнению с максимальным диаметром должен быть меньше.

Если текущий радиус частицы принять за *r*, то его величина, исходя из геометрии шара (рисунок 8),



Рисунок 8 – Схема расчета среднего радиуса сферической части

равна $r = \sqrt{R^2 - h^2}$, где h – расстояние от центра сферы до плоскости сечения. Или

$$D = 2 \cdot r = 2 \cdot \sqrt{R^2 - h^2} \tag{32}$$

Средний арифметический диаметр частиц по рентгеновским данным составит:

$$\overline{D}_{penm} = \frac{D_1 + D_2 + \dots + D_n}{n} = \frac{2 \cdot \sum_{i=1}^n \sqrt{R^2 - h_i^2}}{n} = \frac{2}{R} \cdot \int_0^R \sqrt{R^2 - h^2} dh$$
(33)

Проведя замену h = Rsint, можно получить

$$\overline{D}_{pehm} = \frac{2}{R} \cdot \int_{0}^{\pi/2} \sqrt{R^2 - R^2 \cdot \sin^2 t} \cdot R \cdot \cos t \, dt = 2 \cdot R \int_{0}^{\pi/2} \cos^2 t \, dt =$$

$$= R \int_{0}^{\pi/2} (1 + \cos 2t) \, dt = \frac{\pi \cdot R}{2} = \frac{\pi \cdot D}{4}$$
(34)

Таким образом, средний арифметический диаметр частиц, определённый методом рентгеновской дифракции, в π/4 раза меньше, чем рассчитанный из электронномикроскопических данных:

$$\overline{D}_{pehm} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} \approx 0,785 \cdot D_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}$$
(35)

Необходимо подчеркнуть, что последнее соотношение справедливо для частиц, форма которых представляет собой правильную сферу. В действительности так практически никогда не бывает. Чаще всего наночастицы либо неправильной формы, либо имеют огранку. Это приведет для равноосных частиц к изменению D_{рент} в сторону увеличения, поскольку уменьшится количество областей с малой длиной хода рентгеновских лучей. D_{3л} при этом не изменится, поскольку изначально форма частиц при исследовании на электронном микроскопе предполагалась только близкой (а не строго) к сферической.

С учетом сказанного для монокристаллических частиц с формой, близкой к сферической, можно принять, что арифметические $D_{_{3Л}} \approx D_{_{pehr}}$. Если частицы содержит несколько ОКР, то, очевидно, $D_{_{3Л}}$ будет больше, чем $D_{_{pehr}}$.

Все приведённые рассуждения правомерны для средних арифметических диаметров, в то время как в результате дифракционных исследований определяется другая

размерная характеристика – средневзвешенный объёмный диаметр. Сравнение линейного размера с результатами расчёта средневзвешенного объёмного диаметра ОКР не корректно. Другими словами, сравнивать D_{эл}. и D_{окр} впрямую нельзя. Диаметр D_[3,2] является эффективным, т.е. реальных морфологических единиц с таким размером в нанопорошках в большинстве своём вообще не существует.

В итоге можно заключить, что результаты определения размеров разными методами в общем случае не должны совпадать. Для соотношения дисперсных характеристик, измеренных разными методами, у совокупности монокристаллических частиц справедливо следующее неравенство:

$$D_{[1,0]} \le D_{[3,2]} \le D_{[4,3]}$$

Все средние и средневзвешенные диаметры совокупности частиц могут совпадать только в случае монодисперного и монокристаллического состояния системы. В полидисперсных порошках они различаются, причем различие тем больше, чем выше полидисперсность материала.

Таким образом, наиболее распространёнными в настоящее время методами измерения размерных характеристик нанопорошков – электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией и низкотемпературной адсорбцией азота – определяются следующие диаметры: средний арифметический диаметр частиц, средневзвешенный по объёму размер ОКР и эффективный объёмно-поверхностный диаметр, соответственно. Причём, данные размерные характеристики в общем случае должны иметь различные значения. Оказаться тождественными эти три размера могут, если исследуемый материал состоит из близких к монодисперсному состоянию неагрегированных частиц, каждая из которых не имеет внутренних границ раздела, т.е. представляет собой одну область когерентного рассеяния.

1.4 Экспериментальное определение размерных характеристик нанопорошков металлов

Для проверки полученных теоретических соотношений между размерными характеристиками, измеренными различными методами, проведены экспериментальные исследования дисперсности нанопорошков переходных металлов, полученных химическими методами. Нанопорошок железа

Нанопорошок железа получен методом химического диспергирования (см. Приложение 2) /34, 35/. Процесс синтеза образцов заключался в осаждении при комнатной температуре из растворов солей при постоянном pH кислородсодержащего соединения железа, как правило, гидроксида FeOOH, и его восстановление до металлического состояния при температурах 400, 450 и 500 °C.

По данным рентгенофазового анализа непосредственно после получения все образцы представляли собой чистое α-Fe. Оксидные фазы рентгенографически не обнаружены.

Величина удельной поверхности S_{yg} и рассчитанные из неё эффективные средневзвешенные объёмно-поверхностные размеры наночастиц железа представлены в таблице 1. Полученные результаты показывают, что повышение температуры восстановления от 400 до 500 °C приводит к уменьшению значений S_{yg} в 2 раза и, соответственно, увеличению эффективных характеристик дисперсности, рассчитанных по адсорбционным данным.

Температура восстановления, °С	$S_{yд}, m^2/\Gamma$	D _{эф[3,2]} , нм	D _{эл[1,0]} , НМ	D _{эл[3,0]} , нм	D _{эл[4,3]} , нм	D _{[4,3]Шер} *, НМ	[*] НМ
400	8,1	94	72	77	85	43	41
450	6,4	124	117	122	133	60	58
500	4,0	194	181	190	208	70	67

Таблица 1 – Размерные характеристики нанопорошка железа

^{*} D_{[4,3]Шер} и D_{[4,3]Сел} - расчёт по методу Шеррера и Селиванова, соответственно

Результаты электронно-микроскопических исследований морфологии частиц приведены на рисунке 9, из которых следует, что нанопорошки железа имеют форму частиц, близкую к сферической. Во всех порошках частицы, соединяясь, образуют пространственные пористые структуры. Каждая частица связана с несколькими соседями контактными перешейками. Размер материала и пор в агрегатах примерно одинаков. Средний арифметический диаметр частиц с увеличением температуры восстановления монотонно возрастает (см. таблицу 1).

На рисунке 10 представлены гистограммы распределения арифметических и объёмных диаметров наночастиц железа, восстановленных при 450 °C. Общее число

измеренных частиц составило 1060. Гистограмма распределения объёмных диаметров получена путём пересчёта из арифметических размеров наночастиц в предположении их сферичности.

Из рисунка видно, что гистограмма распределения арифметических диаметров по размерам имеет слабо асимметричный характер с «хвостом» в область больших значений диаметров. Математическое ожидание дискретного распределения равно 117, среднеквадратическое отклонение – 25,72. Соответственно по формуле (26) рассчитан средний объёмный диаметр, который равен 122 нм (см. таблица 1).

Средний арифметический и средний объёмный размеры незначительно отличаются друг от друга (см. таблица 1), что обусловлено малым количеством частиц большого диаметра.





a)

б)



Рисунок 9 – Электронные микрофотографии нанопорошков Fe, восстановленных при а) 400 °C; б) 450 °C; в) 500 °C

Зависимости доли частиц на каждом интервале от среднего значения арифметического и объёмных диаметров на этом интервале аппроксимируются функцией логарифмически-нормального закона распределения (рисунок 11).



Рисунок 10 – Гистограммы распределения по размерам частиц нанопорошка железа: светлые – средние арифметические диаметры, тёмные – средние объёмные диаметры



Рисунок 11 – Распределения по размерам частиц нанопорошка железа: а) арифметические диаметры, б) объёмные диаметры

Или в аналитическом виде для арифметических диаметров

$$f(x) = \frac{1}{x \cdot \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot 0.217} \cdot e^{-\frac{(\ln x - 4.736)^2}{0.0949}}$$
(36)

В этом уравнении *a* = 4,736, σ = 0,217. В соответствии с формулой (24) средний объёмный диаметр можно вычислить:

$$M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \cdot 0.0474 + 4.736} = 122$$
(37)

Полученная величина D_{эл[3,0]} эквивалентно значению среднего объёмного диаметра, определённому в результате пересчёта гистограммы распределения арифметических диаметров в гистограмму распределения объёмных диаметров.

На рисунке 12 представлены кривые распределения ОКР по размерам нанопорошков железа.



Рисунок 12 – Распределение ОКР по размерам нанопорошков железа, восстановленных при температурах, °C: 1 – 400; 2 – 450; 3 – 500

Средние размеры ОКР нанопорошка железа, рассчитанные по двум различным методикам по данным рентгеновского анализа, близки по значениям (см. таблицу 1).

С ростом температуры восстановления средневзвешенные объёмные диаметры ОКР D_{шер[4,3]} и D_{сел[4,3]} увеличиваются, кривые распределения ОКР по размерам смещаются в область больших значений. Это вызвано более интенсивным ростом фазы металла с повышением температуры получения.

Из полученных результатов видно, что эффективный средневзвешенный объёмноповерхностный диаметр $D_{3\phi[3,2]}$ не сильно отличается от величины среднего арифметического диаметра частиц $D_{3\pi[1,0]}$ (см. таблица 1). При этом морфологической единицы с размером $D_{3\phi[3,2]}$ в изученных материалах не наблюдается. По-видимому, большинство пор в данных порошках являются открытыми, что делает доступной для анализа большую часть поверхности материала. С ростом температуры восстановления одновременно протекает несколько процессов: спекание порошков, образование внутренних пор, увеличение арифметического размера частиц. Все эти факторы приводят к уменьшению удельной поверхности образцов и росту значений $D_{9\phi[3,2]}$. Однако по отношению к данным материалам размер $D_{9\phi[3,2]}$ является некоторой эффективной величиной, позволяющей судить о спеченности порошка, степени контакта частиц друг с другом, наличии закрытых пор, величине реакционной поверхности и т.п.

Из сравнения величин D_{эл[4,3]} и D_{шер[4,3]} следует, что каждая частица состоит из нескольких ОКР. Этот результат подтверждается данными электронной микроскопии высокого разрешения (рисунок 13).

Таким образом, распределение частиц по размерам в нанопорошках железа подчиняется логарифмически-нормальному закону, в связи с чем значения $D_{3\pi[1,0]}$, $D_{3\pi[3,0]}$ и $D_{3\pi[4,3]}$ различаются между собой. Получено хорошее соответствие между средними



Рисунок 13 – ПЭМ-изображения нанопорошка железа

величинами диаметров, рассчитанными по дискретным значениям и из аналитической функции. Диаметры D_{эф[3,2]}, D_{эл[1,0]} и D_{шер[4,3]} в нанопорошках железа имеют различные значения, что связано с особенностями морфологии и кристаллического строения нанопорошков железа, полученных методом химического диспергирования.

Нанопорошок меди

Нанопорошки меди получены методом плазмохимического синтеза в плазменном реакторе с принудительной газовой закалкой (см. Приложение 2). Исследованные

порошки различаются интенсивностью закалки: в образце № 2 интенсивность закалки была выше, чем в образце № 1. Анализировались образцы непосредственно после синтеза (исходные) и после выдержки при комнатной температуре в негерметичной упаковке в течение 8 месяцев /36/.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исходные нанопорошки Си состояли только из фазы металлической меди (рисунок 14). Оксидные фазы рентгенографически не обнаруживались.

Также на рисунке 14 представлены рентгенограммы образцов после длительной выдержки на воздухе. Как видно из полученных данных, нанопорошки сильно окислены. В материале содержится порядка 90 % оксида CuO и небольшое количество металлической фазы.

Электронные микрофотографии образцов исходных нанопорошков Си представлены на рисунке 15. Как видно из микрофотографий, форма частиц нанопорошков близка к равноосной. Они собраны в пространственные пористые структуры. Образец № 2 визуально значительно мельче первого, однако в нём наблюдаются крупные включения размером более 100 нм. Гистограммы распределения частиц по размерам, построенные по результатам измерения не менее 1000 частиц в каждом образце, представлены на рисунке 16. У образца № 2 измерялись только частицы мелкой фракции.



Рисунок 14 – Фрагменты рентгенограмм исходных (1, 2) и окисленных(1^{ок}, 2^{ок}) нанопорошков меди


Рисунок 15 – Микрофотографии исходных нанопорошков меди: а – № 1; б – № 2



Рисунок 16 – Гистограммы распределения по размерам частиц исходных нанопорошков меди: а – № 1; б – № 2; светлые – средние арифметические диаметры, тёмные – средние объёмные диаметры

Гистограммы распределения арифметических диаметров у обоих образцов меди имеют слабо асимметричный характер. Математическое ожидание дискретного распределения для образца № 1 составляет 45, для образца № 2 – 21 (таблица 2), среднеквадратические отклонения равны 14 и 6, соответственно. Расчёт по формуле (27) показывает, что средний объёмный диаметр у образца № 1 равен 49 нм, у образца № 2 – 23 нм.

Гистограммы распределения объёмных диаметров у обоих образцов сдвигаются в область больших значений (см. рисунок 16). При этом средний арифметический и средний объёмный размеры незначительно отличаются друг от друга (см. таблица 2), что связано с малым количеством частиц большого диаметра.

Таблица 2 – Размерные характеристики нанопорошков меди, полученных методом плазмохимического синтеза

Образец	Фаза	S _{уд} ,	D _{эφ[3,2]} ,	D _{эл[1,0],}	D _{эл[3,0],}	D _{эл[4,3],}	D _{[4,3]Шер} *,	D _{[4,3]Сел} *,
		M_2/Γ	НМ	НМ	НМ	НМ	НМ	НМ
<u>№</u> 1	Cu	13,5	50	45	49	72	46	44
исходный								
№ 1 после	CuO	-	-	-	-	-	11	13
окисления								
<u>№</u> 2	Cu	26	26	21	23	37	36	34
исходный								
№ 2 после	CuO	-	-	-	-	-	8	7
окисления								

D_{[4,3]Шер} и D_{[4,3]Сел} – расчёт по методу Шеррера и Селиванова, соответственно

Зависимости доли частиц на каждом интервале от среднего значения арифметического и объёмного диаметра на этом интервале у обоих образцов меди аппроксимируются функцией логарифмически-нормального закона распределения (рисунок 17 и 18).



Рисунок 17 – Распределения по размерам частиц нанопорошка меди № 1: а) – арифметические диаметры, б) – объёмные диаметры

В аналитическом виде для первого образца функция распределения частиц по размерам имеет следующий вид:

$$f(x) = \frac{1}{x \cdot \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot 0.304} \cdot e^{-\frac{(\ln x - 3.760)^2}{0.185}}$$
(38)



Рисунок 18 – Распределения по размерам частиц нанопорошка меди № 2: а) арифметические диаметры, б) объёмные диаметры

В уравнении (38) *a* = 3,760, σ = 0,304. В соответствии с формулой (23) средний объёмный диаметр образца № 1 можно вычислить:

$$M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \cdot 0.0924 + 3.760} = 49$$
(39)

Соответственно, для второго образца функция логарифмически-нормального распределения частиц по размерам выглядит следующим образом:

$$f(x) = \frac{1}{x \cdot \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot 0,280} \cdot e^{-\frac{(\ln x - 3,005)^2}{0,157}}$$
(40)

В последнем уравнении параметры распределения равны *a* = 3,005, σ = 0,280. В соответствии с соотношением (24) средний объёмный диаметр нанопорошка меди № 2 определяется:

$$M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \cdot 0.0785 + 3.005} = 23$$
(41)

Аналитически рассчитанные D_{эл[3,0]} исходных нанопорошков меди эквивалентны значениям средних объёмных диаметров, определённых в результате пересчёта гистограмм распределения арифметических диаметров в гистограммы распределения объёмных диаметров.

Результаты расчета средневзвешенных объёмных диаметров ОКР D_{[4,3]Шер} и D_{[4,3]Сел} для фазы меди исходных нанопорошков представлены в таблице 2. Там же приведены величины удельной поверхности и рассчитанные по этим значениям эффективные средневзвешенные объёмно-поверхностные диаметры D_{эф[3,2]} нанопорошков.

На рисунке 19 приведены зависимости распределения ОКР по размерам для исходных образцов меди. Распределения довольно широкие и асимметричны в область больших размеров.

У окисленных образцов для фазы CuO по рентгеновским данным рассчитаны средневзвешенные объёмные диаметры OKP D_{[4,3]Шер} и D_{[4,3]Сел} (см. таблица 2) и распределения OKP по размерам (см. рисунок 19). Расчёты средних величин по разным методикам показали близкие значения.

В исходном образце № 1 диаметры $D_{3\phi[3,2]}$ и $D_{OKP[4,3]}$ примерно совпадают. В образце № 2 диаметры $D_{3\phi[3,2]}$ и $D_{3\pi[4,3]}$ значительно различаются. При этом размеры OKP больше размеров частиц, определённых по данным электронной микроскопии. Данный результат получен по той причине, что по микрофотографиям измерялись только размеры мелкой фракции. При дифракционных исследованиях фиксируется информация от всех частиц, находящихся в образце. Небольшое количество крупных частиц может сильно изменить средние размеры, что и произошло в данном случае.

Из этого следует, что в исходных порошках меди наночастицы слабо контактируют друг с другом, вся поверхность доступна для адсорбции. Соответственно, методом БЭТ в данном случае определяется размер наночастиц меди. При этом в образце № 1 каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.



Рисунок 19 – Распределения ОКР по размерам фазы меди в исходных нанопорошках меди № 1 и № 2, полученных плазмохимическим методом



Рисунок 20 – Распределения ОКР фазы оксида меди по размерам в окисленных нанопорошках меди № 1 и № 2, полученных плазмохимическим методом

Сравнение исходных диаметров наночастиц меди и диаметров ОКР оксида меди (см. таблица 2) показывает хорошее соответствие полученных размерных характеристик, что позволило определить строение окисленной наночастицы меди и рассчитать размер металлического ядра.

Как известно /37/, окисление любого вещества начинается с поверхности и направлено внутрь материала. Соответственно, оксидная плёнка должна располагаться на наночастице в виде шарового слоя, а её ядро состоять из непрореагировавшего металла. При этом, размер области когерентного рассеяния фазы оксида меди должен соответствовать толщине образовавшейся оксидной пленки. Данное приближение допустимо при относительно небольших размерах оксидной плёнки. Если основываться на опытных данных – до 30 нм. Схема окисленной наночастицы меди представлена на рисунке 21.



Рисунок 20 – Схема строения частицы меди

Внешние размеры наночастиц в результате окисления существенно измениться не должны, поскольку плотность металлической меди и её оксида различаются примерно на 30 % /38/. При образовании оксидного слоя толщиной в 7 – 11 нм размер частиц может измениться на 4 – 6 нм, что находится в пределах ошибки измерений. Поэтому с некоторой долей приближения можно считать, что окисление происходит в пределах первоначальных размеров частиц.

В результате несложных расчётов можно оценить размеры металлического ядра. Оно составляет около 20 нм для первого образца и 5 – 20 нм для второго образца.

На основании полученных геометрических размеров усредненной частицы можно оценить соотношение объемов металлического ядра и оксидной оболочки. Для образца № 1 объемная доля металлического ядра составляет 0,09, что находится в хорошем соответствии с результатами количественного фазового анализа.

Таким образом, распределение по размерам фазы меди в исходных нанопорошках подчиняется логарифмически нормальному закону, что обуславливает различие значений $D_{3n[1,0]}$, $D_{3n[3,0]}$ и $D_{3n[4,3]}$ между собой. Получено хорошее соответствие между средними величинами диаметров, рассчитанными по дискретным значениям и из аналитической функции. Определение размерных характеристик позволило установить строение окисленной наночастицы меди.

Нанопорошок вольфрама

В проведённых исследованиях были использованы образцы вольфрама, полученные плазмохимическим методом и восстановлением из вольфрамовой кислоты при T = 900 °C (см. Приложение 2) /39/.

По результатам рентгенофазового анализа исследованные порошки состояли из фазы металлического вольфрама. Оксидные фазы рентгенографически не обнаружены.

Результаты электронно-микроскопических исследований приведены на рисунке 22. Из СЭМ-микрофотографий видно, что нанопорошок вольфрама, полученный плазмохимическим методом, состоит из частиц различной крупности, большинство из которых имеет размер 20 – 30 нм. В образце присутствуют также частицы размером 50 – 60 нм, соединённые контактными перешейками, и крупные, более 100 нм, индивидуальные частицы. Также в материале наблюдается образование довольно рыхлых агрегатов, включающих в себя частицы разной крупности. Форму частиц можно оценить как близкую к сферической.



a)



б)

Рисунок 22 – СЭМ-микрофотографии: а) нанопорошка вольфрама, полученного плазмохимическим методом; б) порошка вольфрама, восстановленнного из вольфрамовой кислоты

Порошок вольфрама, полученный восстановлением вольфрамовой кислоты, значительно крупнее: размер частиц находится в диапазоне от 200 до 4000 нм. Образование агрегатов в материале не наблюдается. На микрофотографиях хорошо видна кристаллическая огранка частиц, но в целом их геометрия равноосная, форма близка к сферической.

Гистограммы распределения арифметических диаметров, определённых по электронно-микроскопическим данным, представлены на рисунке 23. Для образца, полученного плазмохимическим методом, при построении гистограммы измерялись только частицы мелкой фракции.



Рисунок 23 – Гистограммы распределения по размерам: а) нанопорошков вольфрама, полученных плазмохимическим методом; б) порошков вольфрама, полученных восстановлением из вольфрамовой кислоты; светлые– арифметические диаметры, тёмные – объёмные диаметры

Из рисунка 23 видно, что гистограммы распределения арифметических диаметров по размерам у обоих образцов сильно асимметричны с длинным «хвостом» в область больших значений.

Гистограмма распределения объёмных диаметров у образца, полученного плазмохимическим методом, имеет полимодальный вид. У нанопорошка, полученного восстановлением из вольфрамовой кислоты, после пересчёта в объёмные диаметры гистограмма приобретает вид, близкий к нормальному распределению. При этом средний арифметический и средний объёмный диаметры значительно отличаются друг от друга в обоих случаях (таблица 3).

Расчет среднего размера ОКР наночастиц W по двум различным методикам показал схожие результаты (см. таблица 3). Как видно из таблицы, $D_{3\pi[1,0]}$ у порошка, полученного плазмохимичесим методом, несколько меньше, чем размеры ОКР. Это можно объяснить тем, что при расчете гистограмм измерялась только мелкая фракция данного материала. Из сравнения размеров частиц и ОКР следует, что каждая частица состоит из большого числа кристаллитов.

Зависимости доли частиц на каждом интервале от среднего значения арифметического диаметра на этом интервале у обоих образцов вольфрама можно аппроксимировать функцией логарифмически-нормального закона распределения, что представлено на рисунках 24a и 25a.

44

Метод получения	S _{уд} , м ² /г	D _{эф[3,2]} ,	D _{эл[1,0],}	D _{эл[3,0]} ,	D _{эл[4,3],}	D _{[4,3]Шер} *,	D _{[4,3]Сел} *,
		НМ	НМ	НМ	НМ	НМ	НМ
Плазмо-	7,1	43	29	64	218	40	36
химический							
Восстановление	0,6	530	1400	1800	3700	78	75
из гидроксида							

Таблица 3 – Размерные характеристики образцов вольфрама

D_{[4,3]Шер} и D_{[4,3]Сел} – расчёт по методу Шеррера и Селиванова, соответственно



Рисунок 24 – Аналитический вид распределения по размерам частиц нанопорошка вольфрама, полученного плазмохимическим методом: а) арифметические диаметры, б)

объёмные диаметры



Рисунок 25 – Аналитический вид распределения по размерам частиц порошка вольфрама, полученного восстановлением из кислоты: а) арифметические диаметры, б) объёмные

диаметры

После пересчёта арифметических размеров в объёмные гистограммы распределения частиц по диаметрам у обоих образцов логарифмически-нормальным законом не аппроксимируется (см. рисунок 24б и 25б).

Математическое ожидание дискретного распределения арифметических диаметров для образца, полученного плазмохимическим методом, равно 29, для образца, восстановленного из кислоты составляет 1400 (см. таблица 3), среднеквадратические отклонения – 34 и 750, соответственно. Математическое ожидание распределения объёмных диаметров, рассчитанное исходя из законов логарифмически-нормального распределения по формуле (24), у образца № 1 оказалось равным 163 нм, у образца № 2 – 2317 нм. Аналитически полученные значения математического ожидания логарифмически-нормального распределения не соответствуют средним объёмным диаметрам D_{эл[3,0]} (см. таблица 3).

Таким образом, из результатов расчёта размерных характеристик порошков вольфрама можно сделать вывод, что расчёт средних объёмных диаметров по формуле (24) возможен только при соответствии логарифмически-нормальному закону как распределения арифметических, так и объёмных диаметров.

Суммируя результаты исследований размеров нанопорошков переходных металлов, проведённые различными методами, и их аналитического описания можно заключить, что полученные в ходе данного исследования теоретические соотношения между размерными характеристиками соответствуют экспериментальным результатам и могут быть использовании при исследовании и характеризации материалов.

Результаты исследований по определению размерных характеристик наноматериалов использованы в АО «Научные приборы» при разработке программного обеспечения Difract к рентгеновским дифрактометрам «Дифрей», что подтверждено Актом о внедрении результатов диссертационного исследования, № 100-059/Е от 06.02.2015 (Приложение 3).

Результаты диссертационной работы по расчёту распределения областей когерентного рассеяния по размерам И методологии определения размерных характеристик наноматериалов используются в процессе обучения студентов различных ступеней высшего образования на кафедре Функциональных систем И высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (Приложение 4).

Выводы по главе

1 Проанализированы размерные величины, используемые при характеризации наночастиц; определена взаимосвязь между размерными характеристиками нанопорошков, измеренными с использованием различного аналитического оборудования.

2 Установлены аналитические зависимости между размерными характеристиками нанопорошков, частицы которых распределены по логарифмически-нормальному закону распределения.

2 Размерные зависимости физических свойств

2.1 Влияние дисперсности на физические свойства материалов

Изучение наноматериалов выявило немало пробелов в фундаментальных знаниях о природе данного состояния, его стабильности при различных условиях. При этом научный и практический интерес к нанокристаллическому состоянию твёрдого тела связан, прежде всего, с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах данных материалов.

Размерные эффекты в наиболее широком их понимании представляют собой явления, состоящие в изменении физических, химических, механических свойств с уменьшением геометрических размеров материала. Или, другими словами, размерная зависимость – это изменение какого-либо свойства твёрдого тела при последовательном уменьшении его размера.

Теоретическое изучение проблем наносостояния вещества и процессов в ограниченных системах является непростой задачей. Обычные методы квантовой химии оказываются непригодными для описания частиц, содержащих даже сотни атомов, если не прибегать к существенным приближениям и допущениям. С другой стороны, к очень малым частицам неприменима и макроскопическая термодинамика, в частности, из-за невозможности разделения объёмных и поверхностных свойств и проявления квантовых эффектов. Прогресс в этом направлении возможен при разработке теории, учитывающей эти факторы и обладающей хорошими экстраполяционными свойствами.

Сложность экспериментального исследования размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием различных факторов на их свойства. Помимо размера кристаллов значительное влияние оказывают состав и распределение основных компонентов и примесей, пористость, содержание дефектов, наличие остаточных напряжений, присутствие неравновесных и аморфных фаз.

Особую проблему представляет склонность наночастиц к агрегированию. Понятно, что характеристики ансамбля малых частиц, в конечном счёте, обусловлены теми свойствами, которые получает твёрдое тело при уменьшении его размеров. Даже если какое-то свойство ансамбля частиц имеет кооперативный характер, то и тогда в качестве начального приближения важно знать, что происходит с отдельно взятой малой частицей твёрдого тела. Поэтому понятно, что целью теоретического и экспериментального изучения наноматериалов должно быть определение свойств отдельной частицы.

Миниатюризация материалов до наноразмеров, в отличие, например, от микроэлектроники или микросистемной техники, не является самоцелью, а средством

получения новых функциональных качеств. Даже в тех случаях, когда уменьшение линейных размеров материалов является технически выполнимым, оно может оказаться бессмысленным вследствие изменения поведения физических свойств при малых масштабах.

В настоящее время точно установлено, что любой переход «вниз», в конечном счёте, приводит к эволюции законов изменения физических свойств материала, поэтому сама постановка технологической задачи по уменьшению размеров материала может привести к ухудшению потребительских свойств конечной продукции. Например, обычный современный транзистор включает в себя от 10¹⁰ до 10¹² атомов, но нанотранзистор может состоять только из 1000 атомов, в результате чего в нём начнёт проявляться «индивидуальность» отдельных атомов (в объёмных образцах атомы являются и считаются «идентичными»). Результатом такого изменения масштабов и соотношений станет тот факт, что нанотранзистор не будет работать в соответствии с первоначальными критериями проектировщика.

К настоящему времени в изучении размерных явлений уже имеются определённые результаты, основанные на экспериментальных данных. В таблице 4 представлены аналитические соотношения, определяющие изменение свойств частицы в зависимости от её радиуса R /2, 24, 40 – 51/.

Зависимость коэрцитивной силы H_c от размеров нанопорошка выглядит следующим образом /52 – 54/. При уменьшении радиуса частиц до значения R_н коэрцитивная сила начинает возрастать (рисунок 26) по сравнению со значениями, характерными для массивного материала.



Рисунок 26 – Размерная зависимость коэрцитивной силы от радиуса частицы: R_н – радиус частицы при начале изменения коэрцитивной силы; R_{max} – радиус частицы, при котором коэрцитивная сила максимальна

Свойства	Аналитическая зависимость «размер-свойство»	Обозначения
Электросопротивление (р)	$\rho = \rho_0 (1 + \frac{l_0}{2R})$	 ρ₀ – сопротивление монокристалла; <i>l₀</i> – средняя длина свободного пробега в объёме
Работа выхода (Ф)	$\Phi = \Phi_{\infty} \left(1 + \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^2}\right)$	Φ_{∞} – работа выхода в объёме материала; α , β – некоторые константы
Температура Дебая (Q)	$Q = Q_{\mathcal{A}} \left(1 - \frac{3\pi}{8kR}\right)$	 Q_Д – температура Дебая крупнокристаллического материала; k – волновой вектор
Решёточная теплопроводность (λ)	$\lambda = AT^3 + \frac{BT^2S}{V} + \frac{CTL}{V}$	А, В, С – некоторые коэффициенты; V, S, L – объём, площадь поверхности и общая длина рёбер наночастиц
Теплоёмкость (С) для области температур hv _{min} < k _B T	$C = C_{\nu} + k_1 \frac{T^2}{R} + k_2 \frac{T}{R^2}$	C_{ν} — теплоёмкость крупнокристаллического материала; k_1 , k_2 — некоторый коэффициенты; T — температура; k_B _ константа Больцмана; ν_{min} — минимальная частота колебаний
Твёрдость (Н)	$H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{2R}}$	Н ₀ – твёрдость монокристалла; К – некоторый коэффициент
Предел текучести (σ)	$\sigma = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{2R}}$	σ0 – напряжение, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле; К – некоторый коэффициент
Температура плавления (Т)	$T = T_m (1 - \frac{2\sigma M}{R\rho\lambda})$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$

T 7 1	•			
1 abrutta 4 –	- Анапитические	зависимости	unasmen-	-CROUCTROW
таолица ч		Judnemmoern	wpasmep	cboncibo//

При некоторых размерах R_{max} величина коэрцитивной силы достигает максимума. Затем наблюдается резкое падение H_c, значения которой стремиться к нулю в области суперпарамагнитного состояния.

Немонотонный характер этой зависимости объясняется различной доменной структурой частиц разного диаметра. В области, где размеры зёрен намного превышают ширину доменной стенки, границы структурных единиц являются препятствием для движения доменов при перемагничивании. В этом случае зависимость H_c ~ 1/R, что совпадает с опытными данными для обычных поликристаллических магнитов. В области, частиц соизмерим с междоменными промежутками, наблюдаются где размер максимальные значения Н_с. Дальнейшее резкое падение величины коэрцитивной силы связано не со свойствами отдельной частицы, а с поведением ансамбля ферромагнитных однодоменных частиц при хаотическом вращении векторов магнитного момента вследствие тепловых флуктуаций. Другими словами, каждая отдельная частичка остаётся ферромагнитной, а разупорядочение в их совокупности снижает коллективную коэрцитивную силу вплоть до нулевого значения. Это качественно другой процесс, связанный с изменением природы формирования данного физического свойства материала.

Различные экспериментальные данные показывают, что максимальные значения H_c для железа и кобальта наблюдаются при размерах частиц 24 – 30 и 28 – 35 нм, соответственно /55 – 63/. При этом уменьшение размера наночастиц Fe от 80 до 10 – 30 нм сопровождается увеличением H_c почти в 3 раза /56/.

Как показывает практика, для каждой определённой реакции существуют оптимальные размеры каталитических частиц /17/. С точки зрения квантовых размерных эффектов, наибольшая каталитическая активность у малых частиц должна наблюдается, когда расстояния между энергетическими уровнями электронов δ близко к тепловой энергии k_BT, где k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Это позволяет оценить размер частицы, при котором каталитические свойства наноматериалов выражены наиболее сильно. Если число атомов в изолированной частице принять за N, то расстояние δ между энергетическими уровнями электронов $\delta \sim E_F / N$, где E_F – энергия Ферми, будет сравнимо с тепловой энергией k_BT. Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эB, при температуре 300 К величина $\delta = k_B T \approx 0,025$ эB. Поэтому N \approx 400 атомов, что соответствует диаметру частицы 2 нм. Действительно, в соответствии с опытными данными максимум каталитической активности наночастиц во многих случаях приходится на размер 2 – 8 нм /63/.

Претерпевают изменения при уменьшении размеров материалов и другие свойства. Например, в образцах Си, полученных методами интенсивной пластической деформации, электросопротивление становится выше значения, характерного для крупнокристаллического материала, когда зёрна при измельчении достигают величины /40/. Изменение намагниченности насыщения, 10 мкм температуры плавлении наблюдаются при размерах частиц менее 100 нм /40, 44, 46/. Работа выхода электронов и удельная каталитическая активность, согласно расчётным и экспериментальным данным /40, 44, 64/, изменяются только при размере частиц менее 10 нм. Температура Дебая выше, чем в крупнокристаллическом материале, начиная с 20 нм /40, 42/. Температура перехода в сверхпроводящее состояние изменяется, когда размер частиц становится меньше 1000 нм /42/.

В связи с этим решения требуют вопросы, непосредственно связанные с разработкой новых технологий. Необходимо знать закономерности, в соответствии с которыми изменяются свойства при уменьшении размеров материала. Также актуален ответ на вопрос, при каких размерах материала требуемое свойство достигает максимального значения.

2.2 Анализ закономерностей изменения физических свойств с уменьшением размеров материалов

Вопрос о размерных явлениях задавали себе ещё мыслители древности /65 – 67/. Предание гласит, что философ Демокрит однажды размышлял так: «Если я буду откусывать от яблока по кусочку, какой самый наименьший кусочек сохранит все свойства яблока?».

Также в основе софизмов Евбулида «Сорит» и «Лысый» лежит диалектика перехода количественных изменений в качественные.

Диаген Лаэртский излагает софизм «Сорит» так: «Не образуют ли два (предмета) многое? Также и три? То же самое (можно сказать) и о четырёх и так далее вплоть до десяти. Так как, однако, два – есть немногое, то таково и десять». В другой, более конкретной, формулировке речь идёт о зерне, и спрашивается о том, с какого по счёту зерна множество зёрен можно назвать кучей. Некоторые древние авторы приводят и другой вариант «Сорита»: если первая капля, падающая на камень, производит действие, то это должно быть заметно; если же она не производит никакого действия, то точно также и вторая, третья и так далее вплоть до последней. Как же в таком случае камень становится выдолбленным?

От «Сорита» ничем принципиально не отличается софизм «Лысый». Однако здесь новое качество возникает не через рост, а через убыль, поскольку спрашивается о том, начиная с какого по счёту выпавшего волоска можно голову назвать лысой.

Парадоксальность этих софизмов порождена столкновением объективной диалектики с представлениями «здравого смысла», согласно которому всякое изменение должно совершаться или только постепенно, или же мгновенно, так чтобы всегда можно было указать точную границу, на которой кончается старое качество и начинается противоположное ему новое.

В графическом виде софизм «Лысый» можно представить следующим образом: по оси абсцисс – количество волос на голове N (размерный фактор), по оси ординат – количество людей (экспертов), которые при данном N не определяют человека как лысого. Количество экспертов предполагается достаточно большим для того, чтобы процесс признания можно было считать непрерывным.

Понятно, что до определённого критического количества оставшихся волос N_k все эксперты не будут считать человека лысым. Очевидно также, что когда на исследуемой голове не останется ни одного волоса, все эксперты признают человека лысым. Исходя из повседневного опыта, более вероятен случай, когда человека единогласно признают лысым, но какое-то количество волос на его голове ещё остаётся. Таким образом, определены конечные состояния искомой размерной зависимости (рисунок 27).



Рисунок 27 – Графическое изображение конечных состояний размерных зависимостей

Неизбежно наступит момент, когда после очередного выпавшего волоса найдётся эксперт, который признает человека лысым. Как далее будет развиваться процесс

53

признания? Теоретически можно предложить ряд закономерностей, которые схематично представлены на рисунке 28.



Рисунок 28 - Схематическое изображение размерных зависимостей

Кривая 2 в условиях поставленной задачи выглядит абсурдно. Действительно, на определённых участках кривой реализуется ситуация, когда при уменьшении количества волос число экспертов, не признающих человека лысым, увеличивается. Понятно, что на практике это невозможно. В малых объектах, однако, встречаются осциллирующие зависимости некоторых свойств от размера материала. Например, в частице (или кластере), состоящей из небольшого количества атомных слоёв (или координационных сфер) при удалении каждого нового слоя немонотонно изменяется значение атомной плотности поверхности. Вместе с этим свойством возможна осциллирующая или даже дискретная размерная зависимость работы выхода электрона, потенциала ионизации, адсорбционной и химической активности материала и ряда других характеристик. Однако приведённый пример всё же представляет собой несколько другую задачу, в которой размеры материала или количество волос на голове настолько мало, что процесс изменения свойств уже не может рассматриваться как непрерывный.

На кривых 1 и 3 имеется особая точка, в которой небольшое изменение аргумента приводит к большим изменениям функции. В рассматриваемом софизме это означает, что выпадение очень небольшого числа волос на фоне большого их количества «ломает» восприятие человека. В физических процессах подобные зависимости возможны как результат интенсивного воздействия на систему. Например, взрыва. До взрыва реакция идёт по одному закону, после – по-другому. При плавном течении процесса

существование особых точек невозможно. Соответственно, в условиях рассматриваемой задачи невозможна и реализация процесса по кривым 1 и 3.

Зависимость 4 является монотонной. Вначале число экспертов, признающих человека лысым, незначительно и нарастает медленно. Начиная с определённого количества волос, процесс признания резко увеличивается, и в некоторый момент все эксперты считают человека лысым. Такое развитие ситуации вполне соответствует представлениям «здравого смысла». Когда волос на голове ещё много, только эксперт с каким-то особым восприятием может признать человека лысым. Если сквозь редеющие волосы видна кожа головы, то большинство экспертов определят человека как лысого.

Подобным образом должно происходить изменение физических свойств при медленном, атом за атомом, уменьшении размеров материала. Вначале ничего не происходит. Материя пока «не замечает» уменьшения своих линейных размеров. Затем наблюдаются очень небольшие, слабо нарастающие изменения. При дальнейшем уменьшении размеров материала физическое свойство уже значительно отличается по величине от своего значения в массивном веществе. При определённом размере данное свойство может исчезнуть вообще.

Исходя из приведённых рассуждений и имеющихся на настоящий момент аналитических закономерностей (см. таблица 4), зависимости «размер-свойство» для малых объектов можно представить в виде соотношения:

$$\mathbf{F} \sim \mathbf{1}/\mathbf{R}^{\mathbf{n}} \tag{42}$$

где F – свойство материала.

Причём величина показателя n изменяется в интервале ½ ≤ n ≤ 2. Другими словами, изменения физических свойств при уменьшении размеров материалов происходят по степенной зависимости.

Изменение показателя «п» в указанных интервалах качественно можно объяснить следующим образом. Для большинства свойств наноматериалов, которые представляют интерес для практики, характерны классические размерные эффекты. В классическом приближении свойства и характеристики веществ создаются зарядами и токами, сосредоточенными в объёмах, неизмеримо больших, чем размеры атомов. Кроме того, периоды изменения этих свойств считаются значительно превосходящими периоды внутриатомных процессов. Другими словами, носители зарядов можно считать точечными и неподвижными. В таком случае формирование свойств в материале в конечном счёте обусловлено действием закона Кулона: сила взаимодействия двух

точечных зарядов пропорциональна их величинам и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними.

Таким образом, показатель n в уравнении (42) должен быть равен двум. Однако на формирование свойств материала оказывает влияние не только взаимодействие точечных зарядов, но и различные другие процессы. В результате величина n изменяется.

В рассмотренном выше софизме «Лысый» отражён случай, когда величина свойства уменьшается при измельчении материала. На практике также реализуется ситуация, когда уровень свойств растёт с уменьшением диаметра частиц. Это, в принципе, понятно, поскольку большинство характеристик материала имеют себе обратную. Например, электропроводность падает – электросопротивление растёт, твёрдость увеличивается – пластичность уменьшается.

В случае изменения физических свойств согласно графикам, изображённым на рисунке 29, уменьшение размера материала будет приводить к постепенному росту (или снижению) уровня физического свойства.



Рисунок 29 – Схематическое изображение размерных зависимостей «свойства» и «антисвойства»

На практике реализуется также случай, когда в результате уменьшения размеров изменяется качество объекта. В этой ситуации на кривой «размер-свойство» наблюдается излом, а реальный объект приобретает совершенно иные характеристики.

В связи с этим возникает вопрос об интервалах размеров, в пределах которых происходит изменение свойств материалов. И надо ли во всех прикладных использованиях добиваться наименьших размеров материалов?

При размерах, меньше атомных, зависимость «размер материала – свойство» становится бессмысленной. Невозможно, например, представить себе устройство с размером меньше отдельного атома, то есть меньше 0,1 нм. Также и многие свойства материала не существуют для отдельного атома. В частности, плотность или электропроводность характеризуют некоторый объём вещества, а не единичную его составляющую. Поэтому нижней границей миниатюризации является сама физическая природа того или иного свойства. Например, межплоскостные расстояния можно измерить только в сформировавшемся кристалле. Граница, после которой материал является рентгеноаморфным, проходитмч на размеры частиц в 5 – 8 нм. Ниже этого значения кристалл теряет свойство дальнего порядка. Соответственно и о величине межплоскостных расстояний можно говорить с большой осторожностью.

Значения нижней границы физического свойства с точки зрения его изменения можно проиллюстрировать несколькими примерами.

Для величины межатомных расстояний в зависимости от числа соседних атомов в настоящее время нет аналитической зависимости. Однако известно, что атомы при сближении меняют свои размеры. При этом межъядерные расстояния зависят от количества соседей. В частности, в крупнокристаллическом материале межъядерное расстояние примерно на 15 % больше, чем в димерах металлов /40/. На график «размер материала – межъядерное расстояние» (рисунок 30) нанесены некоторые межатомные расстояния в кластерных структурах меди, которые имеют ещё меньшие величины, чем в нанопорошках этого металла.



Рисунок 30 – Зависимость межъядерного расстояния от размера кластера

Размерная зависимость периода *а* кристаллической решетки CrO₂, модифицированного соединениями молибдена и сурьмы, от среднего объёмного диаметра наночастиц приведена на рисунке 31. Нанопорошок диоксида хрома получен методом



Рисунок 31 – Зависимость параметра решетки *а* фазы CrO₂ от среднеобъемного диаметра

гидротермального синтеза (см. Приложение 2). Из рисунка видно, что с уменьшением размера частиц параметр решетки a фазы CrO₂ убывает. Наблюдаемые изменения происходят в области постепенного нарастания признака (см. рисунок 30). На графике также приведена величина параметра a для чистого порошка диоксида хрома микронных размеров, которая обозначена пунктирной линией. Средний диаметр частиц не модифицированного материала составляет около 3 мкм, что с точки зрения влияния размерного фактора является массивным материалом. Поэтому и наблюдаемый в этом образце CrO₂ период решетки близок к табличному значению для фазы диоксида хрома – 0,4421 нм /68/. При модифицировании, в данном случае – добавлении сурьмы, размеры частиц порошка уменьшаются более чем на два порядка – до 26 нм. Это может приводить к уменьшению периода решетки диоксида хрома.

Вообще говоря, уменьшение параметра решётки диоксида хрома может быть связано, по крайней мере, ещё с двумя причинами.

Прежде всего, уменьшение величины периода кристаллической решётки в многокомпонентной системе, например, в твёрдом растворе, при добавлении ещё одного элемента может происходить в результате замещения атома-растворителя атомом элемента-примеси с меньшим радиусом. В данном случае – это замещение хрома сурьмой. Но радиус иона Cr^{+4} составляет 0,053 нм, что меньше, чем диаметр иона Sb^{+5} , равного 0,062 нм /69/. Соответственно, модифицирование диоксида хрома сурьмой не должно приводить к уменьшению периода решётки CrO_2 .

Необходимо заметить, что существуют системы, в которых растворение элементов с меньшими радиусами в некотором интервале концентраций приводит к увеличению периода решетки растворителя. В частности, подобный эффект наблюдается при образовании твёрдого раствора кобальта в железе /70/. У железа диаметры атома и катионов всех степеней окисления больше, чем у кобальта /69/. Однако период решетки твердого раствора несколько увеличивается вплоть до содержания в материале кобальта 20 массовых долей, %. Уменьшение периода решетки твердого раствора Fe-Co наблюдается только при большем количестве кобальта, что вполне закономерно с точки зрения размеров атомов. Другими словами, при небольших добавках элемента с большим радиусом или большим зарядом ионов может происходить некоторое уменьшение периода решетки решетки растворателя.

Другой причиной уменьшения периода решетки кристаллической решётки может быть образование вакансий. В рассматриваемой системе ионы Sb^{+5} замещают в решетке диоксида хрома катионы Cr^{+4} . При этом из стехиометрии соединения $SbCrO_4$ следует, что ионы Cr^{+4} должны изменять свою степень окисления на Cr^{+3} . В том случае, если изменение валентности иона хрома менее выгодно, чем образование вакансий, возникновение последних необходимо для соблюдения электронейтральности материала. Однако, поскольку при уменьшении заряда катиона энергия выделяется, а на образование вакансий, наоборот, требуется затрата энергии, данный процесс представляется маловероятным.

На зависимости коэрцитивной силы от размера частиц Ni, полученного методом химического диспергирования (см. Приложение 2), наблюдается максимум, соответствующий диаметру 20 – 25 нм (рисунок 32). При изменении размера частиц никеля до 12 нм H_c уменьшается, что связано с переходом материала в суперпарамагнитное состояние (см. рисунок 26).



Рисунок 32 – Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц нанопорошка никеля

Размерные зависимости коэрцитивной силы нанопорошков диоксида хрома с

различными модифицирующими добавками от среднего объёмно-поверхностного (эффективного) диаметра частиц приведена на рисунке 33. Как видно из графиков, в области размеров $D_{[3,2]}$, равных от 20 до 40 нм, зависимость Нс выходит на максимальное значение. Этому соответствует области однодоменного состояния. Затем наблюдается резкое уменьшение коэрцитивной силы, что обусловлено переходом материала в суперпарамагнитное состояние. Общий ход размерных зависимостей Нс образцов модифицированного диоксида хрома хорошо согласуется с теоретическим подходом (см. рисунок 26).



Рисунок 33 – Размерная зависимость коэрцитивной силы образцов CrO₂ с различным содержанием модифицирующих добавок

На рисунках 34 представлены кривые скорости изменения массы от температуры образцов чистого порошка диоксида хрома со средним линейным диаметром частиц 3 мкм и трёх наноразмерных порошков с модифицирующими добавками Mo-Sb, Te-Sn, Te-Sn-Fe с линейными диаметрами частиц 51, 30 и 27 нм соответственно.

Разложение образца микронного размера происходит в одну стадию, максимуму соответствует температура 580 °C. Однако пик имеет асимметрию в сторону низких температур. Другими словами, наблюдается тенденция к раздвоению максимума разложения диоксида хрома.



Рисунок 34 – Графики скорости изменения массы от температуры образцов диоксида хрома с различными модифицирующими добавками

Графикам скорости изменения массы наноразмерных порошков диоксида хрома присущи две особенности. Во-первых, это чёткое раздвоение пика разложения CrO₂, максимумы которого приходятся на температуры приблизительно 470 и 500 °C. И, вовторых, сдвиг примерно на 100 °C в сторону низких температур по сравнению с микронным порошком диоксида хрома.

Раздвоение максимума на кривой скорости изменения массы при исследовании материалов может быть обусловлено рядом причин, а именно:

- 1 наложением различных реакций;
- 2 двухступенчатым протеканием процесса с образованием промежуточных соединений;
- 3 сменой режима протекания реакции (например, с кинетического на диффузионный);
- 4 двухмодальным распределением частиц по размерам.

Для установления причины раздвоения пика разложения диоксида хрома в наноразмерном состоянии, необходимо проанализировать каждый из возможных факторов. 1 В рассматриваемой системе диоксид хрома является основной фазой, разложение которой вносит наибольший вклад в тепловой и материальный балансы превращений, согласно уравнению (43):

В системе также возможны тепловые эффекты от процессов: разложения оксигидроксида до CrO_{1,5} и окисления оксигидроксида до диоксида кислородом воздуха и соединениями Cr(VI) – условно частично гидратированным триоксидом хрома с последующим разложением до CrO_{1,5}.

В том случае, когда в результате модифицирования образец содержит порядка 50 мольных долей, % соединений железа, в нанопорошках возможно присутствие Fe(III), по крайней мере, в трёх формах: в виде твёрдого раствора $Fe_xCr_{1-x}O_2$, в виде твёрдого раствора ($Fe_xCr_{1-x})_2O_3$, а также в поверхностном слое на основе оксигидроксида хрома. Изза разложения данных соединений на кривой скорости изменения массы возможно появление дополнительных пиков или наплывов на максимумах других превращений.

В данной системе могут проходить следующие реакции /71/:

1 экзотермический процесс

$$CrOOH + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow CrO_2 + \frac{1}{2}H_2O - 13,2$$
кДж; (44)

2 превращение с небольшим выделением тепла

$$CrOOH \rightarrow CrO_{1,5} + \frac{1}{2} H_2O - 4,8 кДж;$$
 (45)

Вследствие высокой погрешности оценки теплового эффекта, в этой реакции его можно считать близким к нулю.

3 наконец, возможно эндотермическое превращение

$$\frac{1}{3}$$
 CrO₃ + $\frac{2}{3}$ CrOOH → CrO₂ + 1/3 H₂O + 8,2 кДж (46)

Согласно элементному анализу /71/, в данных нанопорошках нет другой фазы, которая имеет массу, соизмеримую с диоксидом хрома, или претерпевающую превращение с большим тепловым эффектом (см. уравнения 44 – 46). Исходя из этого,

можно заключить, что раздвоение пика связано с протеканием разложения CrO₂, а не каким-либо другим превращением.

2 В литературе /72/ есть сведения о протекании разложения диоксида хрома в два этапа: через образование нестехиометрического диоксида или полуторного оксида хрома. Согласно имеющимся данным по оксидам хрома /73, 74/, при таком механизме процесса должны образовывать соединения либо имеющие другую кристаллическую решётку, поскольку только диоксид имеет тетрагональную структуру среди всех оксидов хрома, либо в ходе постепенной потери кислорода должно наблюдаться уменьшение периода решётки фазы CrO₂.

Проведённые исследования по определению фазового состава частично разложившихся нанопорошков модифицированного диоксида хрома показали, что во всех изученных образцах не фиксируются какие-либо промежуточные соединения. В материалах присутствую только исходный и конечный оксиды – CrO₂ и CrO_{1,5}, соответственно (рисунок 35).



Рисунок 35 – Дифрактограммы образца модифицированного диоксида хрома после частичного разложения при различных температурах

Представленные в таблице 5 результаты исследования структурных параметров диоксида хрома после нагрева до 470 и 510 °C показывают, что изменений в величине периода решётки фазы CrO_2 не наблюдается. Таким образом, в прокалённых образцах не обнаружено образование промежуточных соединений, что исключает возможность раздвоения пика разложения диоксида хрома по этой причине.

4 Смена режима реагирования наблюдается в том момент, когда, например, скорость диффузионных процессов начинает тормозить протекание реакции. В рассматриваемом случае разложения диоксида хрома это может быть медленная диффузия выделившегося кислорода через слой продукта реакции CrO_{1,5}. При комнатной

Название	Параметр элементарной ячейки а, нм			Параметр элементарной ячейки с, нм			ки с, нм	
образца	25 °C	430 °C	470 °C	500 °C	25 °C	430 °C	470 °C	500 °C
CrO ₂	0,44215	-	-	-	0,2915	-	-	-
CrO ₂ (Mo-								
Sb)	0,44138	0,44109	0,44364	0,44237	0,2912	0,2916	0,2908	0,2914
CrO ₂ (Te-								
Sn)	0,44233	0,44463	0,44053	0,44237	0,2916	0,2916	0,2898	0,2888
CrO ₂ (Te-								
Sn-Fe)	0,44279	0,44194	0,44265	0,44279	0,2916	0,2914	0,2900	0,2916

Таблица 5 – Периоды решетки *а* и *с* для фазы CrO₂, измеренные до и после прокаливания при различных температурах

температуре коэффициент диффузии кислорода в оксиде хрома (III) составляет $1,6\cdot 10^{-15}$ m^2/c /75/. Оценка пути диффузии при нагреве образца, например, от 420 до 470 °C в течение 300 с равен 1400 нм. Эта величина намного больше размеров изучаемых наночастиц. Согласно литературным данным /17/, в наноматериалах коэффициент диффузии значительно выше, чем в крупнокристаллических аналогах. Следовательно, путь, проходимый атомами в наноматериалах, должен быть значительно больше, чем оцененный из данных для массивного вещества. Соответственно, диффузионный фактор не может оказывать значимого влияния на кинетику процесса разложения.

4 На СЭМ-микрофотографиях образцов диоксида хрома, прокалённых при различных температурах (рисунок 36), видно, что в нанопорошках присутствует небольшое количество сферических частиц размером около 10 нм.

Данная фракция представляет собой, скорее всего, зародыши модификаторов, на которых не выросли частицы диоксида хрома. В этом случае данные наночастицы не содержат фазы CrO_2 и, соответственно, вносить вклад в кинетику его разложения не могут. В том случае, если частицы мелкой фракции представляют собой диоксид хрома, то их содержание в материале, согласно результатам таблицы 6, рассчитанным по данным рентгеновской дифрактометрии, должно быть около 20 массовых долей, %. Однако из микрофотографий видно (см. рисунок 36), что частиц размером 10 нм немного, соответственно, по массе их содержание тоже невелико. Поэтому их разложение не может обуславливать раздвоение на две равнозначные части.

Вместе с тем, в ходе термогравиметрического эксперимента в исследуемых нанопорошках фаза диоксида хрома имеет две размерные характеристики. Это основная



Рисунок 36 – СЭМ-микрофотографии образца диоксида хрома после прокаливания при различных температурах

Таблица 6 – Количественное содержание фазы Cr₂O₃ в образцах модифицированного CrO₂ в зависимости от температуры разложения

Название	C	Содержание Cr ₂ O ₃ при различных температурах, %					
образца	270 °C	430 °C	470 °C	500 °C	560 °C		
CrO ₂ (Mo-Sb)	0	0	10,3	43,2	100		
CrO ₂ (Te-Sn)	—	4,6	46,3	69,4	100		
CrO ₂ (Te-Sn-Fe)	—	4,1	30	56,3	100		

часть частицы и поверхностный слой (рисунок 37), который образуется при температурах 200 – 400 °C из оксигидроксида (см. реакции 44 – 46).

Данные размерные характеристики диоксида хрома представляют собой, в некотором приближении, диаметр частицы и толщину поверхностного слоя, что схематично показано на рисунке 38.



Рисунок 37 – ПЭМ-микрофотография образца диоксида хрома с модифицирующими добавками молибдена и сурьмы; стрелкой указана поверхностная пленка CrOOH



поверхностный слой наночастицы, 2 – диоксид хрома
 Рисунок 38 – Модель наночастицы диоксида хрома

Как известно из литературных данных /1, 40, 42–44, 46/, в наноразмерных системах наблюдается понижение температуры фазовых превращений в более низкотемпературную область по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. И более того, чем меньше линейные размеры наноматериала, тем больше будет сдвиг по температурной шкале. Из этих данных можно предположить, что первый максимум из раздвоенного пика обусловлен распадом CrO₂ в поверхностном слое, как меньшей по геометрическим размерам, второй максимум – разложением диоксида хрома в самой частице.

Изложенную гипотезу можно подтвердить расчётами. В соответствии с уравнением (44), поверхностный гидроксид CrOOH в результате реакции окисления теряет один атом водорода. В образце CrO₂ (Te-Sn) в интервале температур 200 – 400 °C происходит уменьшение массы на 0,12 мг. Тогда, учитывая молярные массы CrOOH (85 г/моль) и водорода (1 г/моль), получается, что исходная масса гидроксида равна около 10 мг. Начальный вес материала для термоанализа – 39 мг, поэтому массовая доля гидроксидной фазы ξ_{CrOOH} в исходной навеске равна приблизительно 25 %.

Поскольку форма частиц оксида хрома с оболочкой из CrOOH близка к правильной четырехугольной призме (см. рисунок 37 и 38), то, используя методику определения толщины оксидной пленки на поверхности наночастиц металлов (см. п. 5.1), можно количественно оценить размер гидроксидного слоя. Как видно из электронномикроскопических исследований, толщина поверхностной фазы заведомо меньше по диаметра частицы, поэтому объем оболочки V_{CrOOH} можно выразить как

$$V_{CrOOH} = 4a \cdot l \cdot h \tag{47}$$

где *а* – сторона основания частицы, м;

l – длина частицы, м;

h – толщина гидроксидного слоя, м.

Исходя из экспериментальных результатов, отношение $l/a = 7 \div 10$, поэтому вкладом оснований призмы в расчете можно пренебречь. В то же время V_{CrOOH} можно представить как $\xi_{CrOOH}V_{uacmuubou}$ или $\xi_{CrOOH}a^2 \cdot l$. Приравнивая полученные выражения для объёма гидроксидной оболочки, получается, что толщина поверхностного слоя h, приблизительно равная 2 нм. Этот результат согласуется с данными электронной микроскопии (см. рисунок 37).

По результатам термогравиметрических исследований построена размерная зависимость температуры разложения диоксида хрома от линейных диаметров частиц, представленная на рисунке 39.



Рисунок 39 – Размерная зависимость температуры разложения диоксида хрома

Таким образом, на порошках диоксида хрома при уменьшении их размеров наблюдается значительное повышение коэрцитивной силы, но термическая стабильность материала при этом падает.

Из приведённых результатов ясно, что в зависимости от требуемых характеристик продукции измельчать материал необходимо до оптимальных, а не минимально возможных величин. Например, в случае использования коэрцитивной силы максимальный эффект будет достигаться при радиусе частиц R_{max} (см. рисунок 26). Если значения H_c требуются меньшие, то размер нанопорошка должен быть в интервале от R_н до R_{max}. При этом оптимальные величины других потребительских характеристик материала могут иметь иные значения.

Таким образом, каждое определённое физическое свойство для конкретного материала имеет свой «критический» радиус, с которого начинается его изменение. Также размерная зависимость может иметь «максимальный» радиус, когда свойство достигает наивысших значений. Это наблюдается, в частности, у размерной зависимости коэрцитивной силы и межатомных расстояний.

Из вышеизложенного следует, что свойства материалов изменяются, причём весьма значительно, с уменьшением их размеров. При этом для правильного построения размерной зависимости необходимо корректно определять размеры того структурного или морфологического элемента, который «отвечает» за данное свойство. Для достижения наибольшего эффекта от миниатюризации необходимо при разработке продукции основываться на зависимостях «размер-свойство» и производить наноматериалы оптимальных размеров.

2.3 Влияние способа получения на размерные зависимости магнитных свойств нанопорошка кобальта

Техническое и экономического развитие общества обусловлено разработкой новых материалов и технологий. Достижения в этом процессе в ближайшем будущем будет определяться, в том числе, решением проблемы создания наноматериалов с требуемым уровнем потребительских характеристик /76 – 79/.

Для получения наноматериалов в настоящее время разработано большое количество методов /80 – 84/. При этом свойства материалов в значительной мере формируются на стадии их изготовления, что может приводить к различиям в свойствах получаемого продукта. В ещё большей степени это должно относится к наноматериалам, поскольку

добавляется влияние размерного фактора. Возникает вопрос взаимозаменяемости наноматериалов, полученных различными методами, при их практическом использовании.

В связи с этим необходимо получение наноматериала различными методами, исследование и сравнение его основных потребительских характеристик: состава, дисперсности, структуры, морфологии.

В данной работе нанопорошки кобальта получены методами плазмохимического синтеза, химического диспергирования и ИК-пиролиза (см. Приложение 1), далее изучены элементный и фазовый составы, структурный характеристики, дисперсность и магнитные свойства (см. Приложение 2).

Исследования элементного состава показали, что суммарное количество примесей в изученных нанопорошках, за исключением кислорода, не превышало 1,5 – 2 массовые доли, %.

По результатам рентгенофазового анализа нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, установлено (таблица 7), что все изученные образцы

Метод получения	Температура	Фаза, объём		иная доля, %	
	получения,	Со-ГЦК	Со-ГПУ	CoO	Co ₃ O ₄
	°C				
Плазмохимический	исходный	83	0	2	15
синтез	300	88	6	4	2
	500	82	3	6	9
Химическое	200	13	87		
диспергирование	230	14	86		
	270	15	85	Рентгеногр	афически не
	300	19	89	обнаруж	киваются
	330	20	80		
	370	27	72		
	400	37	63		
	470	53	47		
	500	100	0		
ИК-пиролиз	500	100	0	1	
	600	100	0	1	
	700	> 98	следы	1	

Таблица 7 – Результаты количественного фазового анализа нанопорошков Со

состоят из нескольких фаз: α-Со (ГПУ структура), β-Со (ГЦК структура) и оксидные фазы – СоО и Со₃О₄.

Количественное содержание фаз в образцах составило от 82 до 88 % ГЦК фазы, до 6 % ГПУ фазы, суммарное содержание оксидных фаз от 6 до 17 объёмных процента. Однако чёткой зависимости изменения количества оксидов от температуры термообработки не наблюдается. Поскольку термообработка проводилась в атмосфере водорода, оксидные фазы являются продуктом вторичного окисления.

Образцы, полученные методом химического диспергирования при восстановлении в интервале 200 – 470 °C, содержат кобальт двух модификаций: ГЦК и ГПУ (см. таблицу 7). С повышением температуры процесса количество Со-ГЦК увеличивается. В результате восстановления при 500 °C получен однофазный ГЦК-нанопорошок. Оксидная оболочка толщиной 3 – 4 нм на частицах присутствует (рисунок 40), однако методом рентгенофазового анализа она не обнаруживается.



Рисунок 40 – ПЭМ-изображение наночастицы кобальта

На дифрактограммах нанопорошков, синтезированных методом ИК-пиролиза, идентифицируются пики металлического кобальта с ГЦК решеткой и углеродной фазы. Оксиды кобальта не обнаруживаются как на рентгенограммах, так и методом электронографии.

На рисунке 41 приведены дифрактограммы образцов С–Со, полученных при температурах T = 500 и 600 °C. На дифрактограммах идентифицируются пики, характерные для фазы металлического кобальта, имеющего гранецентрированную кубическую решетку. У образцов, полученных при 500 °C, на углах 20 – 40° фиксируется



Рисунок 41 – Дифрактограммы образцов С–Со, полученные при T = 500 °С (1) и 600 °С (2) в течение 2 минут

аморфное гало. Аморфное состояние данной фазы может быть связано, во-первых, с малым размером областей когерентного рассеяния, а, во-вторых, с нерегулярностью смещения формирующихся графеновых плоскостей относительно друг друга.

Более четко отражение от углеродной фазы наблюдается для образцов, пиролизованных при температуре 600 °C. Дифракционный максимум находится на угле 26°, что соответствует отражению от плоскости (002) графита. Данный факт свидетельствует о том, что происходящие в углеродной матрице химические и структурные превращения приводят к образованию графитоподобной фазы.

Таким образом, исследования показали, что синтезированные различными методами образцы нанопорошков Со имеют отличный друг от друга фазовый состав.

На магнитные свойства большое влияние оказывает структурное состояние материалов, что обусловило необходимость изучения влияния метода получения на структуру нанопорошков Со.

В таблице 8 представлены результаты исследования структурных характеристик образцов кобальта, полученных плазмохимическим методом. Период решётки во всех образцах меньше,

Температура отжига, °С	Период решётки, нм
исходный	0,3532
300	0,3523
500	0,3523
700	0,3523
900	0,3530
1100	0,3530
массив	0,3544

Таблица 8 – Периоды решётки ГЦК фазы наночастиц Со, полученных плазмохимическим методом

чем табличные данные. Отжиг при 300 °С приводит к резкому уменьшению периода решётки, что связано с релаксацией структуры. Увеличение термообработки до 500 и 700 °С не изменяет величину период решётки, и, следовательно, в материале при этих температурах не происходят какие-либо значимые изменения структуры. Однако отжиг при температуре 900 °С приводит к заметному росту периода решётки фазы ГЦКкобальта. Подобные изменения могут быть связаны с возникновением в материале внутренних границ раздела и(или) дефектов структуры, обусловленных спеканием и укрупнением частиц порошка.

На рисунке 42 представлены дифракционные максимумы отражения от плоскости (111) ГЦК фазы кобальта, полученные от исходного нанопорошка и образцов, отожжённых при температурах 300 и 500 °C. Из рисунка видно, что пики интенсивности имеют одинаковую геометрию и уширение. Из представленных результатов можно сделать вывод, что структура материала в ходе термообработки не претерпевает скольконибудь значимых изменений.

В образцах, полученных методом химического диспергирования, периоды решёток определялись для двух аллотропических модификаций кобальта, образовавшихся в нанопорошках (таблица 9). Как показали результаты исследования, в фазе ГПУ во всех образцах период решётки *а* меньше, а период *c* больше соответствующих значений для массивного состояния /68/. В фазе ГЦК наблюдается отклонение величины периода решетки от табличных данных в сторону уменьшения. Рост температуры восстановления ведёт к увеличению значений периодов решёток *a* и *c* в обеих присутствующих в образцах фазах кобальта.


Рисунок 42 – Фрагменты дифрактограмм образцов Со: исходного, отожжённых при 300 и 500 °С, полученных плазмохимическим методом, демонстрирующие профили отражения от линии (111) кобальтовой фазы

Таблица 9 – Результаты структурного анализа нанопорошков кобальта, полученных методом химического диспергирования

Температура восстановления, ° С	Период решётки		
	ГЦК	ГПУ	ГПУ
	а, нм	а, нм	с, нм
200	0,3523	0,2491	0,4107
230	0,3523	0,2491	0,4107
270	0,3523	0,2492	0,4124
300	0,3524	0,2493	0,4124
330	0,3525	0,2493	0,4124
370	0,3527	0,2501	0,4135
400	0,3530	0,2501	0,4145
430	0,3531	0,2502	0,4150
470	0,3534	0,2500	0,4184
500	0,3535	-	—
массив	0,3544	0,2504	0,4067

Результаты определения периодов решетки ГЦК-фазы образцов наноразмерного кобальта в углеродной матрице, полученных методом ИК-пиролиза, представлены в таблице 10.

Время выдержки, мин	Температура пиролиза, ° С		
	500	600	700
2	0,3530	0,3537	0,3540
5	0,3531	0,3537	0,3541
7	0,3533	0,3539	0,3539
10	0,3533	0,3538	0,3539
15	0,3534	0,3540	0,3640
20	0,3535	0,3539	0,3542
25	0,3537	-	0,3542

Таблица 10 – Периоды решёток фазы ГЦК-Со в образцах, полученных методом ИКпиролиза

У нанопорошков, полученных при температурах пиролиза 500 и 600 °С, периоды решёток фазы кобальта меньше, чем для массивного материала. В случае синтеза при 700 °С период решётки Со становится примерно равным табличным значениям. С увеличением температуры пиролиза и времени выдержки до 15 минут период решётки кобальта увеличивается.

На рентгенограммах нанопорошков системы С–Со, полученных при различных энергетических воздействиях, но одном времени выдержки (см. рисунок 41), видно, что температурный фактор оказывает значительное влияние на структурное состояние материала. Так, у образца, синтезированного при 600 °С, пики отражения интенсивнее и уже, чем у наноматериала, полученного при 500 °С. Это свидетельствует о более совершенном строении кристаллических решёток всех фаз нанопорошка и, в частности, у ГЦК-Со. Можно ожидать, что упорядочение и равновесность структуры отразиться на уровне магнитных свойств материала.

На рисунке 43 представлены фрагменты дифрактограмм образцов, полученных при одной температуре, но разных временах выдержки. По профилям отражения видно, что при температуре синтеза 500 °C увеличение времени выдержки приводит к сужению дифракционных максимумов фазы ГЦК-кобальта. Соответственно, структура металлических наночастиц, восстановленных при 500 °C в течение 25 минут, имеет более совершенное строение.

Ширина дифракционных пиков отражения у образцов кобальта, полученных при 600 и 700 °C, не зависит от времени выдержки. На рисунке 44 в качестве примера приведены рентгенограммы нанопорошков, синтезированных при 600 °C. По всей видимости, энергетического воздействия на материал в ходе ИК-пиролиза при температуре 600 и, тем более, 700 °C достаточно для получения равновесной ГЦК-структуры металла.



Рисунок 43 – Фрагменты дифрактограмм образцов С–Со, полученных при 500 °С, демонстрирующие профили отражения от линии (111) кобальтовой фазы; 1 – выдержка 25 мин, 2 – выдержка 2 мин



Рисунок 44 – Фрагменты дифрактограмм образцов С–Со, полученных при 600 °С при различных временах выдержки (см. таблица 8), демонстрирующие профили отражения от линии (111) фазы ГЦК-Со

Таким образом, исследование структуры нанопорошков кобальта показало, что метод получения определяет фазовый состав и величину периода решётки фаз кобальта. Кроме того, условия синтеза оказывают большое влияние на совершенство кристаллического строения материала, что должно, в свою очередь, влиять на енр магнитные свойства.

Поскольку размерная зависимость коэрцитивной силы представляет собой сложную кривую с экстремумом (см. рисунок 26), то формирующиеся в ходе синтеза дисперсные характеристики нанопорошков также оказывают существенное влияние на магнитные свойства конечных материалов.

Результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошков кобальта, полученных плазмохимическим синтезом, показали следующие результаты. Исходный образец (рисунок 45, а) состоит из частиц двух фракций: мелкой – с размером порядка 20 – 40 нм и крупной – с размером 150 – 200 нм. При этом нанопорошок содержит в основном частицы мелкой фракции, крупных частиц визуально в материале присутствует немного. Форма частиц обеих фракций можно аппроксимировать как сферическую. Из микрофотографий видно, что исходный нанопорошок слабо агрегирован. В образце кобальта, полученном отжигом при температуре 300 °C, наблюдается образование рыхлых агрегатов из наночастиц мелкой фракции (см. рисунок 45, б). Термообработка при более высокой температуре – 500 °C – приводит к образованию в данном наноматериале довольно плотных агрегатов, частицы мелкой фракции при этом хорошо различимы, что видно на рисунке 45, в.





76

a)



Рисунок 45 – ПЭМ (а, б, в) и СЭМ (г, д, е) изображения нанопорошков кобальта: а – исходный образец, б – отжиг при 300 °С, в – отжиг при 500 °С, г – отжиг при 700 °С, д – отжиг при 900 °С, е – отжиг при 1100 °С

До температуры 700°С признаки спекания и коагуляции не проявляются. В результате термообработки при 700, 900 и 1100 °С средний размер частиц и степень агрегирования резко увеличиваются (см. рисунок 45, г, д, е).

Значения удельной поверхности и рассчитанные из нее эффективные диаметры частиц, представлены в таблице 11.

Как видно, повышение температуры отжига в плазмохимическом методе до 1100 °С приводит к уменьшению удельной поверхности почти на три порядка. Соответственно, эффективный диаметр увеличивается от 67 нм в исходном нанопорошке до 3750 нм в порошке, термообработанном при 1100 °С.

Температура	Удельная	Средневзвешенный	Средний	Средний	Средневзвешенный
отжига, °С	поверхность,	объёмно-	арифметический	объёмный	объёмный диаметр
	M^2/Γ	поверхностный	диаметр частиц	диаметр	D _[4,3] ОКР, нм
		диаметр D _[3,2] , нм	D _[1,0] , нм	частиц	
				D _[3,0] , нм	
исходный	10,14	67	30	76	29
300	8,41	80	35	86	28
500	7,18	94	40	95	25
700	3,11	217	600	> 1000	35
900	0,22	3000	700	> 1000	40
1100	0,018	3750	800	> 1000	68

Таблица 11 – Размерные характеристики нанопорошков Со, полученных методом плазмохимического синтеза

С повышением температуры термообработки средний арифметический диаметр частиц изменяется от 30 до 800 нм (см. таблица 11). При этом $D_{[1,0]}$ исходного и восстановленных при 300 и 500 °C образцов очень незначительно увеличиваются с ростом температуры термообработки. Образцы, отожжённые при 700, 900 и 1100 °C, наноразмерными уже не являются.

Средний объёмный диаметр нанопорошков приблизительно в 2,5 раза выше среднего арифметического, что количественно подтверждает высокую полидисперсность данных материалов (см. таблица 11).

До термообработки при 700 °С практически не происходит рост средневзвешенного объёмного диаметра ОКР (см. таблица 11). Значительное увеличение $D_{[4,3]}$ ОКР происходит в ходе обработки при 1100 °С. Сравнение среднего арифметического диаметра $D_{[1,0]}$ и размеров кристаллитов $D_{[4,3]}$ показывает, что в исходном образце частицы состоят из одной ОКР. С увеличением температуры термообработки количество ОКР в одной частице резко возрастает.

Из результатов СЭМ-исследований образцов кобальта, полученных методом химического диспергирования (рисунок 46), следует, что нанопорошки сильно агрегированы, каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками. Форма наночастиц кобальта близка к сферической. При увеличении температуры восстановления средний арифметический диаметр наночастиц возрастает с 56 до 83 нм (таблица 12).

Характерной особенностью этих образцов является практически монодисперсный размер частиц порошка при всех температурах получения. Средний арифметический диаметр незначительно отличается от среднего объёмного.





г)

Рисунок 46 – СЭМ-изображения нанопорошка кобальта, полученного методом химического диспергирования при температурах, °C: а – 200, б – 300, в – 400, г – 500

Увеличение температуры восстановления от 200 до 500 °С приводит к уменьшению удельной поверхности в два раза и, соответственно, росту средневзвешенных объёмноповерхностных диаметров частиц, что объясняется протеканием процесса агрегирования наночастиц. При температурах восстановления 200 и 300 °С значения D_[3,2] близки к средним размерам частиц, что свидетельствует об отсутствии в материале внутренней пористости.

При повышении температуры восстановления до 400 и 500 °C средневзвешенные объёмно-поверхностные диаметры становятся заметно больше средних размеров частиц. Однако морфологических элементов, соответствующих D_[3,2], в материале не наблюдается (см. рисунок 46). По всей видимости, увеличение средневзвешенных объёмно-поверхностных диаметров связано со спеканием частиц.

Температура	Удельная	Средневзвешенный	Средний	Средний	Средневзвешенный
восстанов-	поверхность,	объёмно-	арифметический	объёмный	объёмный диаметр
ления, °С	M^2/Γ	поверхностный	диаметр частиц	диаметр	ОКР D _[4,3] , нм
		диаметр D _[3,2] , нм	D _[1,0] , нм	частиц	
				D _[3,0] , нм	
200	11,6	58	40	58	14
230	10,9	61	40	43	14
270	10,5	64	47	50	13
300	9,4	72	55	59	12
400	8,1	84	60	64	10
430	7,8	87	68	72	11
500	5,2	131	83	86	57

Таблица 12 – Размерные характеристики нанопорошков Со, полученных методом химического диспергирования

Средневзвешенный объёмный диаметр ОКР в образцах, восстановленных при температурах 200 – 400 °C, значительно меньше диаметра частиц. В случае получения нанопорошка при 500 °C размер $D_{[4,3]}$ ОКР резко возрастает (см. таблица 12). Это может быть связано со структурой материала. Образцы, восстановленные при температурах 200 – 400 °C, состоят преимущественно из ГПУ-фазы, решётка которой относительно легко деформируется. Нанопорошок, полученный при температуре 500 °C, имеет только фазу с ГЦК структурой, которая более устойчива к микроискажениям. Однако при любом фазовом составе частицы состоят из нескольких ОКР и, следовательно, имеют внутренние границы раздела.

ПЭМ-изображения нанопорошков кобальтм, полученных методом ИК-пиролиза, представлены на рисунке 47. Как видно из микрофотографий, наночастицы металлатемные включения – неравномерно распределены в полупрозрачной углеродной матрице. В результате этого наночастицы кобальта, имеющие преимущественно сферическую или близкую к таковой форму, не контактируют друг с другом. Морфологически углеродная фаза представляет собой чешуйки. Изменение температуры (см. рисунок 40 а, в, г) или времени (см. рисунок 47 а, б) пиролиза не приводит к заметным изменениям в морфологии нанопорошков.

Как видно из результатов расчётов средних размеров частиц кобальта в нанопорошках системы С–Со, температура очень незначительно влияет на диаметры металлических включений (таблица 13).



a)

б)



Рисунок 47 – ПЭМ-изображения нанопорошков С–Со, полученных при температурах: a) 500 °C в течение 2 минут; б) 500 °C в течение 25 минут; в) при 600 °C в течение 20 минут; г) при 700 °C в течение 5 минут

Средние арифметические диаметры частиц Со в образцах, полученных при 500, 600 и 700 °С, составляет 9, 12 и 13 нм, соответственно. Средний объёмный диаметр $D_{[3,0]}$ примерно в 1,5 раза больше среднего арифметического размера $D_{[1,0]}$, что вызвано присутствием в нанопорошках небольшого количества крупных металлических включений. Поскольку $D_{[3,0]}$ и $D_{[4,3]}$ близки по значения, каждая частица состоит из одной ОКР во всех образцах. При одной температуре получения размерные характеристики наночастиц кобальта практически не изменяются от времени пиролиза.

Таблица 13 – Размерные характеристики нанопорошков Со, полученных методом ИКпиролиза при различных температурах

Температура	Время	Средний	Средний	Средневзвешенный
пиролиза, °С	пиролиза, мин	арифметический	объёмный	объёмный
		диаметр частиц	диаметр D _[3,0] ,	диаметр D _[4,3] ОКР,
		D _[1,0] , нм	HM	НМ
	2	8	12	10
	5	8	13	12
	7	9	13	12
500	10	8	13	14
	15	9	14	11
	20	10	14	12
	25	10	15	15
	2	11	16	17
	5	13	17	18
600	7	12	16	18
	10	12	18	20
	15	14	19	20
	20	15	20	21
	2	13	19	19
	5	14	19	20
	7	14	19	18
700	10	13	18	19
	15	11	18	18
	20	13	20	20
	25	15	21	20
1100	2	19	_	19
1200	2	_	_	36

Таким образом, изучение размерных характеристик позволяет заключить, что в результате получения тремя методами синтезируются различные по диаметрам и полидисперсности наночастицы Со.

Изучение магнитных характеристик нанопорошков кобальта показало следующие результаты.

У всех изученных нанопорошков петли гистерезиса имеют типичный ферромагнитный характер. Кривые симметричны относительно начала координат, что свидетельствует об отсутствии в образцах анизотропии, обусловленной наличием ферромагнитного ядра кобальта и антиферромагнитной оболочки оксидов кобальта /52/. Магнитные характеристики нанопорошков представлены в таблице 14.

Самые низкие значения магнитных свойств наблюдаются в образцах, полученных плазмохимическим синтезом, что, по всей видимости, связано с полидисперсным составом данных нанопорошков.

В образцах, полученных методом химического диспергирования, коэрцитивная сила H_c и коэффициент прямоугольности имеют некоторые средние значения, в то время как намагниченность насыщения M_s и остаточная намагниченность M_r – самые высокие из изученных материалов. Это может быть связано с морфологическим строением данных нанопорошков, представляющих собой большие агрегаты, в которых частицы контактируют друг с другом в нескольких местах.

Наибольший уровень коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности наблюдаются в образцах, полученных ИК-пиролизом. Коэффициент прямоугольности M_r/M_s при этом достигает значения, близкого к максимально возможному для произвольно ориентированных частиц – 0,48 /59/. Высокие значения H_c объясняется тем, что в данных нанопорошках частицы кобальта находятся в однодоменном состоянии, поскольку их средний диаметр составляет около 20 нм /57, 58/. В образцах, полученных при 500 °C в течение 2, 5 и 7 минут, коэрцитивная сила и коэффициент прямоугольности меньше, чем в нанопорошках, синтезированных при других условиях, и увеличиваются с ростом времени выдержки (рисунок 48).



Рисунок 48 – Зависимость коэрцитивной силы нанопорошков С-Со от времени отжига при температурах пиролиза: 500 °С (ромбы) и 600 °С (квадраты)

Метод получения	Условия	Коэрцитивная	Намагниченность	Остаточная	M_r/M_s
	получения	сила Н _с , Э	насыщения,	намагниченность	
	Температура,		M_s , Гс·см ³ /г	M _r ,	
	°C			$\Gamma c \cdot c m^3 / \Gamma$	
	Время, мин				
Плазмохимический	исходный	193	88	4	0,04
синтез	300	283	129	9	0,07
	500	214	102	6	0,06
Химическое	200	365	148	29	0,21
диспергирование	230	780	141	52	0,37
	270	539	_	_	_
	300	530	121	38	0,32
	400	204	137	18	0,13
	430	229	_	_	_
	500	152	147	16	0,11
	2	280	11,0	3,5	0,32
ИК-пиролиз	5	500	12,5	4,4	0,35
	7	584	14,7	5,0	0,34
	500 10	625	11,0	4,4	0,40
	15	650	12,1	4,8	0,40
	20	625	11,8	4,8	0,40
	25	675	14,6	5,8	0,40
	2	677	19,7	8,7	0,44
	5	621	19,6	8,6	0,44
	7	651	20,1	9,0	0,45
	600 10	636	23,3	10,3	0,44
	15	647	22,0	9,8	0,45
	20	661	23,6	10,7	0,45

Таблица 14 – Магнитные характеристики нанопорошков кобальта

Такая зависимость, по всей видимости, связана с процессами релаксации в кристаллической решётке металлического кобальта (см. рисунок 36). В образцах, синтезированных при данных условиях, существуют области высокого несовершенства кристалла, близкого к аморфному состоянию. Выдержка в течение 10 минут, по всей видимости, достаточна для формирования структуры кобальта, близкой к равновесной для

данного размера частиц. При этом магнитные свойства достигают некоторого характерного для нанокобальта значения, и дальнейшая выдержка на величинах H_c и M_R/M_S уже не сказывается. Не влияет на значения данных свойств и повышение температуры до 600 и 700 °C. Низкий уровень намагниченности насыщения в данных образцах связан с небольшим количеством наночастиц кобальта в образце – около 20 %, массовая доля.

Размерные зависимости коэрцитивной силы нанопорошков кобальта, полученных тремя методами, приведены на рисунке 49.



ПХС – плазмохимический синтез, Хим. дисп. – химической диспергирование, $y = x^2$ соответствует $y = x^2$

Рисунок 49 – Размерные зависимости коэрцитивной силы нанопорошков Со, полученных различными методами

Размерная зависимость коэрцитивной силы представляет собой кривую с экстремумом (см. рисунок 26), максимум которой для наночастиц кобальта приходится по разным оценкам на интервал 20 – 35 нм /57, 58, 85 – 91/ (правда, в данных работах не уточняется, какой именно исследуется диаметр частиц). Если экстраполировать полученную зависимость H_c для метода химического диспергирования, то предполагаемый максимум окажется в области объёмных диаметров частиц 30 – 40 нм, что соответствует литературным данным.

Значения коэрцитивной силы у нанопорошков, полученных ИК-пиролизом, находятся на левой части графика. При этом H_c несколько увеличивается с ростом среднего объёмного диаметра частиц. Для нанопорошков кобальта, полученных методом химического диспергирования, значения коэрцитивной силы лежат как в левой, так и в правой части графика. На правой части графика H_c монотонно уменьшается с увеличением объёмного диаметра частиц по закону у $\approx x^2$, что соответствует ранее полученным зависимостям.

Изменение *H_c* в образцах, полученных плазмохимическим методом, носит сложный характер и обусловлено, очевидно, полидисперсным составом материала.

Таким образом, комплексное исследование нанопорошков кобальта, полученных методами химического диспергирования, плазмохимического синтеза и ИК-пиролиза, показало различный фазовый состав, дисперсность, морфологию, а также уровень магнитных свойств в изученных материалах.

Выводы по главе

В результате проведённых исследований

- 1 С применением метода правдоподобных рассуждений и на основе анализа экспериментальных зависимостей «размер-свойство» показано, что изменение физических свойств при непрерывном монотонном уменьшении размеров материалов происходят по аналитическому соотношению вида F ~ 1|Rⁿ, ½ ≤ n ≤ 2.
- 2 На основе комплексного экспериментального исследования установлено, что размерные характеристики, фазовый состав и магнитные свойства нанопорошков кобальта, полученных разными методами, сильно различаются; взаимозаменяемость изученных нанопорошков в технологических применениях невозможна.

3 Влияние размерного фактора на структуру наноматериалов

3.1 Особенности структуры наноматериалов

В данном разделе рассматривается структура как отражение строения и формы организации вещества, обусловленная дискретностью его внутреннего наполнения. Структура твёрдых тел определяется на атомном или молекулярном уровне, что может соответствовать дальнему или ближнему порядку в расположении последних.

Большинство твердых веществ, как массивных, так и порошковых, имеет поликристаллическую структуру, то есть состоит из множества кристаллов, от формы, размеров и характера упорядоченности которых зависят свойства материала: плотность, твердость, пластичность, магнитные характеристики, электропроводность, каталитическая и химическая активности и многое другое. Изменяя кристаллическую структуру вещества, например, путём полиморфных превращений, можно добиться изотропности или сильной анизотропии материала, модифицировать морфологию частиц и зёрен, изменить растворимость компонентов друг в друге, снизить уровень дефектности.

В веществах наноразмеров наблюдается ряд особенностей фазового состояния, нехарактерных для массивных материалов. Экспериментальные результаты показывают, что в наноматериалах происходит смещение температуры фазовых превращений по сравнению с массивными образцами. В частности, наблюдается смещение температуры полиморфного превращения, стабилизация неравновесных состояний, а также образование структур, которые в массивных образцах не наблюдаются /24, 40, 42, 90, 91/.

В частности, для полиморфных превращений с уменьшением размеров частицы должен происходить переход к фазе с меньшей поверхностной энергией, т.е. к фазе с более плотной упаковкой /40, 44, 46/. Например, из двух распространенных для металлов кристаллических решеток, ГЦК и ОЦК, первая может оказаться более выгодной, т.к. ее удельный объем и поверхностная энергия меньше. Если в массивном состоянии металл имел ГПУ решетку, то наночастицы этого металла будут иметь, как правило, ГЦК решетку. В общем случае граница стабильности высокотемпературной фазы смещается в область более низких температур.

Многие исследователи считают /24, 42. 92 – 94/, что уникальность структуры наноматериалов обусловлена резким возрастанием доли поверхностных атомов при малом размере морфологических составляющих. В частности, при размере частиц около 10 нм в объёмном слое поверхности толщиной 5 атомных слоёв содержится приблизительно 50 % атомов частицы /17/. При уменьшении диаметра частицы менее 10 нм разделение атомов на

объёмные и поверхностные становится уже невозможным, все атомы фактически оказываются на поверхности. В случае более крупных частиц разделить поверхностную и объемную структуры становится уже возможным, однако доля поверхности всё равно очень велика. Например, в частице радиусом 30 нм около 10 % атомов находятся в поверхностном слое толщиной в 1 нм.

В поверхностной области атомы имеют меньшее по сравнению с объёмом число соседей. При этом все «соседи» расположены с одной стороны. Это нарушает симметрию в распределении сил в кристаллической решётке и приводит к изменению межатомных расстояний по сравнению с их значениями в объёме материала. Изменяющийся характер упорядочения в поверхностных областях, в свою очередь, приводит к сдвиговым и угловым деформациям межатомных связей во всем объеме наночастицы.

Согласно наиболее распространённой точки зрения, сжатие внутренних атомных слоев является результатом влияния лапласовского давления /24, 95, 96/, действие которого со стороны поверхности (аналогично жидкой капле) приводит к изменению среднего межатомного расстояния во всём объёме наноразмерной частицы.

В работе /97/ особенности дефектов и несовершенств структуры наночастиц предлагается разделить на две группы. К первой относятся искажения, вызванные «чисто размерным эффектом», в частности, деформация решетки, обусловленная влиянием поверхностной оболочки. Последняя, при наличии когерентной связи с объёмом частицы, может вызывать в ней однородную деформацию сжатия или растяжения. Ко второй группе относятся искажения структуры, существующие лишь на поверхности или в приповерхностных слоях. Это может быть неоднородная деформация решетки наночастицы, вызванная обрывом атомных связей на поверхности, а также дефекты поверхностных слоев, связанные с внедрением примесных атомов.

Наноматериалам, как считается /24, 44, 46, 91, 93/, присуща нестабильность, которая обусловлена избыточной свободной энергией, содержащейся в развитой поверхности раздела. Вследствие этого наносистемы отличаются высокой химической активностью, склонны к агрегированию частиц, возрастанию размеров морфологических элементов и, в результате, к потере уникальных свойств. Нестабильной, соответственно, должна быть и структура наноматериалов.

Таким образом, наноматериалы отличает ряд особенностей, которые, в свою очередь, находят свое отражение в их кристаллическом строении. Поскольку вещества наноразмеров, кроме самых мелких, имеют кристаллическую решётку, в работе проведено исследование структуры нанопорошков металлов. В значительной степени структура, и, следовательно, свойства материалов формируются на стадии их изготовления. В работе /98/ отмечается, что движущие силы в процессах перестройки в твердом состоянии могут быть различными: атомы занимают новые положения относительно друг друга под действием упругой энергии, поверхностной энергии или внешнего напряжения, а не вследствие того, что свободная энергия одного расположения сама по себе ниже, чем другого. Однако в значительном количестве способов синтеза наноматериалы формируются в сильно неравновесных условиях. В случае механических методов получения – это большие деформационные нагрузки /41/; в методе испарения-конденсации – резкое охлаждение /99, 100/. Вследствие сильно неравновесных условиих и дефектов кристаллической решётки /101/.

Из этого следует, что для изучения именно кристаллической структуры наноматериала необходимо иметь образцы, максимально свободные от различного рода искажений и нарушений в решётке, вызванных внешними факторами, а не его размерами.

Как показывает анализ /45, 102, 103/, наиболее равновесную кристаллическую структуру должны иметь наноматериалы, полученные химическими методами. Процессы в этих методах, как правило, таковы, что вещество синтезируется или выдерживается определённое время при высоких температурах. Вследствие энергетического воздействия кристаллическая структура материала имеет возможность для релаксации. Поэтому наноматериалы, полученные химическими методами, обладают наиболее равновесной для данного класса веществ структурой, максимально свободной от внутренних напряжений, деформаций и дефектов /104 – 100/.

В связи с этим в работе исследована структура нанопорошков металлов, полученных различными химическими метод6ми.

Нанопорошки никеля, меди, железа и кобальта получены методом химического диспергирования (см. Приложение 2) /107/. Процесс синтеза образцов заключался в осаждении при комнатной температуре из растворов солей при постоянном pH гидроксидов металлов и их восстановлении до металлического состояния при различных температурах.

Структура наноразмерного Со изучена также в нанопорошках композита ППАН/Со, синтезированных методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) /108/. Кобальт-углеродные нанокомпозиты получены в результате ИК-пиролиза композиции-предшественника на основе полиакрилонитрила и ацетилацетоната кобальта при нагреве до температур 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200 °C.

Нанопорошки Мо и W восстановлены из молибденовой и вольфрамовой кислот (см. Приложение 2) /109/

Нанопорошок гафния получен методом металлотермического восстановления соединений гафния (см. Приложение 2) /110/. В качестве исходных материалов использовалась смесь солей гафния, металл-восстановитель в виде стружки и 0,1N раствор соляной кислоты (HCl).

Образцы палладия на наноалмзах получены методом ИК-пиролиза из хлорида палладия при 900 °С (см. Приложение 2).

Нанокопозит системы углерод-платина путём ИК-пиролиза смеси полиакрилонитрила и хлорида платины при 700 °C (см. Приложение 2)

Для исследования структуры нанопорошков металлов использовались методы рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения (Приложение 1). Метод рентгеновской дифрактометрии обладает большой статистической глубиной, поскольку собирает информацию со всего объёма изучаемого материала. Но это исследование косвенное. Данного недостатка лишена электронная микроскопия высокого разрешения, в которой визуально можно наблюдать строение кристалла и измерять межплоскостные расстоянии. Существенным ограничением данного метода является его локальность. Таким образом, эти методы исследования взаимно дополняют друг друга и позволяют получить объективную информацию о строении материала /111 – 113/.

3.2 Исследование структуры нанопорошков переходных металлов Ni, Cu, Fe, Mo, W, Co, Hf, Pt, Pd

3.2.1 Эволюция кристаллической структуры наноразмерных переходных металлов при изменении их размеров

По данным рентгенофазового анализа восстановленный нанопорошок никеля содержит только ГЦК фазу. В ходе 20-ти месячной выдержки окисление нанопорошка никеля рентгенографически не обнаружено. На рисунке 50 приведены микрофотографии полученных нанопорошков никеля.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что после восстановления частицы нанопорошка собраны в крупные агрегаты, которые, в свою очередь, образуют довольно рыхлые пространственные образования. Средний арифметический диаметр







Рисунок 50 – Нанопорошки никеля, полученные методом химического диспергирования при температурах, °C: а – 200; б – 260; в – 300; г – 360; д – 400; е – 500

отдельных частиц составляет от 30 до 70 нм при температурах восстановления 200 – 360 °C (таблица 15). При более высоких температурах интенсивное спекание не позволяет корректно определить размеры отдельных частиц (см. рисунок 50 д, е)

Средневзвешенные объёмные диаметры ОКР, рассчитанные по данным рентгеновской дифрактометрии, приведены в таблице 15.

Значения этих величин при увеличении температуры восстановления изменяются от 24 до 59 нм. Таким образом, размерные характеристики показывают, что полученный порошок никеля имеет наноразмеры.

Условия металлі	изации	Средний арифметический	Средневзвешенный объёмный
температура, °C	время,	диаметр частиц D _[1.0] , нм	диаметр ОКР D _[4.3] , нм
	МИН		
200	60	30	24
250	60	34	34
260	60	40	36
300	60	45	46
360	60	70	49
500	60	-	49
500*	60*	-	53
500	180	-	53
650	60	-	53
650	120	-	50
650	200	-	59

Таблица 15 – Размерные характеристики нанопорошков никеля

* – образец, выдержанный на воздухе в течение 20 месяцев

По изменению профилей дифракционных максимумов от плоскости (222) на рентгенограммах изученных нанопорошков, которые представлены на рисунке 51, обнаруживается, что кристаллическая структура никеля претерпевает значительные изменения при увеличении средневзвешенного объёмного диаметра ОКР. Так, при величине $D_{[4.3]OKP}$ 24 нм профиль отражения (222) от ГЦК фазы никеля имеет очень размытый вид (см. рисунок 51, а). Рост средневзвешенного объёмного диаметра ОКР приводит к сужению дифракционных профилей (222) и разделению α -дублетности (см. рисунок 51, б – ж). Ширина рентгеновского максимума достигает наименьшего значения значении при значениях диаметров $D_{[4.3]OKP}$ около 60 нм, минимум между линиями α -дублета очень глубокий (см. рисунок 51, ж).

Исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что наночастицы никеля не содержат дислокаций и плоскостей двойникования (рисунок 52) и состоят, в основном, из одной ОКР.

Аналогичные результаты получены при исследованиях структуры нанопорошков другого металла с ГЦК решёткой – меди, синтезированной методом химического диспергирования. По данным рентгеновской дифрактометрии полученный нанопорошок содержал только фазу металлической меди.





e

2θ

2θ



I, отн. ед.

I, отн. ед.









Средневзвешенный объёмный диаметр D_{[4.3]OKP}:



Рисунок 51 – Дифракционные максимумы от плоскости (222) ГЦК фазы нанопорошков



Рисунок 52 – ВРЭМ-изображения наночастиц никеля

Электронные микрофотографии показывают, что частицы нанопорошка меди сильно агрегированы (рисунок 53). Агрегаты представляют собой объёмные пористые морфологические элементы, в которых размер пор и частиц примерно одинаков. С ростом температуры восстановления происходит увеличение размеров наночастиц и образование более крупных и плотных агрегатов. Средние арифметические диаметры наночастиц возрастают от 24 до 80 нм с изменением температуры восстановления от 120 до 300 °C (таблица 16). Определение D_[1.0] при более высоких температурах затруднительно из-за образования крупных агрегатов и спекания частиц.

Средневзвешенные объёмные диаметры ОКР D_{[4.3]ОКР} при увеличении температуры восстановления изменяются от 20 до 57 нм (см. таблица 16).

Таким образом, в результате определения размерных характеристик установлено, что получены наноразмерные порошки меди.

При увеличении средневзвешенного объёмного диаметра ОКР кристаллическая структура меди претерпевает значительные изменения, что обнаруживается по изменению профилей интенсивности (222) на дифрактограммах исследованных нанопорошков. Увеличение величины D_{[4.3]OKP} приводит к сужению профилей интенсивности и разделению α-дублетности. Ширина дифракционной линии достигает самого низкого значения при значении средневзвешенного объёмного диаметра ОКР 57 нм, разделение К_α и К_β линий очень глубокое (рисунок 54, ж).

Исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что наночастицы меди не содержат дислокаций, что также обнаруживалось в работах /93, 111 – 113/. Из протяжённых дефектов наблюдаются только плоскости двойникования, причем



Рисунок 53 – Микрофотографии нанопорошка Cu, полученные при температурах: а) 140 0 C, б) 160 0 C

Таблица 16 – Размер	оные характеристики	нанопорошков	меди
---------------------	---------------------	--------------	------

Условия метал	лизации	Средний арифметический	Средневзвешенный объёмный
TeMHenatyna °C	время,	диаметр частиц D _[1.0] , нм	диаметр ОКР D _[4.3] , нм
температура, с	МИН		
120	120	24	20
130	90	29	29
130	120	32	31
140	90	35	34
140	120	41	41
160	60	38	31
200	60	40	36
260	60	52	35
300	60	80	36
500	60	-	34
500	180	-	34
650	60	-	43
650	120	-	56
650	200	-	57

встречается множественное двойникование (рисунок 55, в), в результате чего наночастицы оказываются разделенными на 2 – 3 ОКР. При этом в материале присутствуют и наночастицы, состоящие только из одной ОКР.

Обращает на себя внимание, что поверхностная область частицы не отличается от объема: атомные плоскости сохраняют прямолинейное распространение от одного края



Рисунок 54 – Дифрактограммы от плоскости (222) ГЦК фазы меди



B)



частицы до другого (см. рисунок 55). Также в поверхностной области не происходит отклонений в положении атомов и не наблюдается образование аморфноподобной структуры.

По результатам фазового анализа все образцы нанопорошков железа после восстановления состоят из ОЦК фазы металла – α-Fe. Оксидные фазы при восстановлении более 60 минут рентгенографически не обнаруживаются.

Электронная микроскопия высокого разрешения показывает (рисунок 56, см. рисунок 3), что для наночастиц железа характерно двойникование.

Также наблюдаются множественное двойникование, но есть и частицы, состоящие только из одной ОКР. Дислокации не обнаружены. На поверхности частиц присутствует оксидная плёнка. При этом строение поверхностной области наночастицы не отличается от объема: атомные плоскости сохраняют прямолинейное распространение от одного края ОКР до другого, не происходит отклонений в положении атомов и не наблюдается образование аморфной структуры.



Рисунок 56 – ВРЭМ-изображения наночастиц железа

По СЭМ-изображениям нанопорошка железа, восстановленного при 440 °С, видно, что частицы агрегированы, их форма близка к сферической (рисунок 57). Поскольку наночастицы соединены между собой контактными перешейками, в материале наблюдается начальная стадия спекания.

Размерные характеристики нанопорошков железа приведены в таблице 17.



Рисунок 57 — Электронные микрофотографии на
нопорошка железа, восстановленного при $440\ ^{\rm o}{\rm C}$

Таблица 17 – Размерные характеристики нанопорошков железа, полученного методом химического диспергирования

Условия металли	зации	Средний арифметический	Средневзвешенный объёмный
температура, °С	время, мин	диаметр частиц D _[1.0] , нм	диаметр ОКР D _{[4.3]ОКР} , нм
400	60	84	43
440	10	—	51
440	50	_	60
440	90	115	61
470	10	—	54
470	65	_	62
470	75	180	65
510	30	205	56
515	60	210	72
600	60	360	74
600	80	390	75
800	60	540	74
1000	120	1200	73

Диаметры частиц и ОКР с ростом температуры восстановления увеличиваются, при этом D_[1.0] возрастает более интенсивно, чем D_[4.3]. При всех температурах каждая частица состоит из нескольких ОКР, что согласуется с результатами ПЭМ о присутствии в материале плоскостей двойникования.

Профили отражения от плоскостей (110) и (220) образцов железа, восстановленных при 515 °C в течение 60 мин и при 1000 °C в течении 120 мин, представлены на рисунке 58. Получение нанопорошка при 1000 °C предпринято с целью определения структуры металла

при условиях синтеза, не соответствующих получению наносостояния. Температура 1000 °C составляет примерно 2/3 от температуры плавления крупнокристаллического железа,



Рисунок 51 – Дифракционные пики (110) и (220) образцов нанопорошка железа, среднеарифметический диаметры: 210 нм (а) и 1200 нм (б)

соответственно, формирование материала в таких условиях должно приводить к интенсивному росту частиц порошка.

По данным электронной микроскопии, средний арифметический размер частиц в результате восстановления при 515 °C составил 210 нм, при 1000 °C – более 1 мкм, средневзвешенные объёмные диаметры ОКР 72 и 73 нм, соответственно (см. таблица 17). Таким образом величина $D_{[1.0]}$ увеличилась в 6 раз, в то время как размер $D_{[4.3]OKP}$ на изменился. Данная картина может быть реализована, когда при воздействии температуры коагулируют несколько частиц, в рассматриваемом случае – шесть, а границы раздела между ними не изменяются.

Из рисунка 58 видно, что пик отражения от плоскости (220) образца с размером $D_{[1.0]}$, равным 210 нм (см. рисунок 58, а), узкий, с хорошо разделяющейся α -дублетностью. В материале микронного размера (рисунок 58, б), максимум (220) уширен у основания, α -дублетность практически не разделяется. Как известно /114/, большеугловые пики интенсивности активно реагируют на структурные изменения в образце. Соответственно, полученные дифракционные максимумы отражают более равновесную структуру материала в наносостоянии, чем в более крупном порошке железа.

Другими ОЦК металлами, исследованными в работе, были Мо и W, порошки которых получены восстановлением из кислот (см. Приложение 2). После синтеза материалы состояли только из фазы соответствующего металла.

В результате электронно-микроскопических исследований показано, что дисперсные порошки Мо и W имеют форму частиц, близкую к сферической (рисунок 59).

Частицы Мо собраны в агрегаты, плотность которых возрастает с увеличением температуры восстановления (см. рисунок 59 а, б). Отдельные неспечённые частицы контактируют друг с другом, образуя цепочки. Форма неагрегированных частиц близка к сферической (см. рисунок 59 д).











д)

Рисунок 59 – Микрофотографии порошка молибдена (а, б, д) и вольфрама (в, г), полученных восстановлением из гидроксидов при 700 и 740 °C, соответственно

В образцах вольфрама частицы имеют равноосную форму с явно выраженной огранкой (см. рисунок 59 в, г). Мелкая фракция образует агрегаты, более крупные частицы контактируют друг с другом. При увеличении изображений видно, что порошки представляют собой многогранники, поверхности граней близки к плоскости.

Рассчитанные из рентгеновских данных средневзвешенные объёмные диаметры ОКР показывают, что материалы находятся в наноразмерном состоянии (таблицы 18 и 19).

Структурные исследования показывают, что увеличение размеров ОКР приводит к изменению профиля интенсивности (220) Мо (рисунок 60).

Так, при значении средневзвешенного объёмного диаметра 18 нм пик отражения имеет очень размытый вид (см. рисунок 60 а). Рост величины D_{[4.3]OKP} до 24 нм приводит к сужению максимумов и появлению наплывов от α-дублетности (см. рисунок 60 б). При

			~
Ιορπιμιο ΙΧ Γρονισμι	I TO VODOL/TODILO	THEFT HOUSTON OUTLOOD	ΜΟΠΙΙΟΠΟΙΙΟ
гаолина то – газисон	אמטמג וכטמכ	тики нанопоронков	молиолсна
i wormigu i o i womiopin		india india on op o mile o	ni o ni o go no

Температура	Время восстановления, мин	Средневзвешенный объёмный
восстановления, °С		диаметр ОКР D _[4.3] , нм
600	120	18
700	120	24
900	70	41

Таблица 19 – Размерные характеристики нанопорошков вольфрама

Температура восстановления,	Время восстановления, мин	Средневзвешенный объёмный
°C		диаметр ОКР D _{[4.3]ОКР} , нм
640	120	29
740	60	54
900	60	62



Рисунок 60 – Рентгеновские профили линии (220) нанопорошка молибдена, полученного при температурах, °C: а – 600; б – 700; в – 900

дальнейшем увеличении средневзвешенного объёмного диаметра до 41 нм происходит ещё большее сужение дифракционного пика, а также наблюдается разделение α-дублетности (см. рисунок 60, в).

Аналогичные изменения максимумов интенсивности от значения средневзвешенного объёмного диаметра наблюдалось у образцов вольфрама.

Нанопорошки кобальта были получены тремя методами: химического диспергирования, ИК-пиролиза и плазмохимического синтеза (см. п. 2.3). В таблицах 9, 10 и 11 приведены размерные характеристики этих материалов.

На рисунке 61 представлены большеугловые максимумы фазы ГЦК-Со образцов, полученных методом ИК-пиролиза.



Рисунок 61 – Дифрактограммы образцов С-Со, плоскость (222) ГЦК кобальта, средневзвешенный объёмный диаметр D_{[4.3]OKP} 10 нм (а), 19 нм (б), 36 нм (в)

В образце со средневзвешенным объёмным диаметром 10 нм дифракционный максимум очень размыт (см. рисунок 61, а). С увеличением значения $D_{[4.3]OKP}$ до 19 нм (см. рисунок 61 б) происходит сужение пика интенсивности, что свидетельствует о происходящих в металле структурных изменениях. Большеугловой максимум образца, в котором средневзвешенный объёмный диаметр равен 36 нм (см. рисунок 61, в), достаточно узкий, на нём проявляется α -дублетность.

Также исследованы наноразмерные порошки ГЦК-платины, полученные методом ИКпиролиза (см. Приложение 2). На рисунке 62 представлена микрофотография образца, синтезированного при температуре 700 °C.



Рисунок 62 – ПЭМ-изображение нанопорошка системы C-Pt, полученного методом ИКпиролиза при 700 °C

Электронно-микроскопические исследования показали, что в нанопорошках данной системы частицы металлической фазы, на фотографиях это тёмные включения, достаточно равномерно распределены в углеродных чешуйках. При этом в материале присутствую как одиночные наночастицы платины, так образующие небольшие агрегаты. Средний арифметический диаметр частиц платины составляет примерно 7 нм. Рассчитанные из рентгеновских данных средневзвешенные объёмные диаметры ОКР равны 8 нм, из чего следует, что наночастицы платины состоят из одной области когерентного рассеяния.

Структурные исследования показали, что период решётки фазы платины в исследуемых образцах составляет 0,3885 нм. Это величина меньше, чем в у Рt в крупнокристаллическом состоянии – 0,3923 нм /68, 70, 115/.

Для инкапсулирования металлических частиц чаще всего используется полиакрилонитрил, при деструкции которого выделяется водород. Палладий хорошо растворяет этот газ, что делает невозможным исследования структуры «чистого» металла.

Поэтому при синтезе образцов системы C-Pd методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) в качестве прекурсора углеродной матрицы использовались наноалмазы (НА).

На рисунке 63 представлены микрофотографии нанопорошков HA-Pd.



Рисунок 63 – ПЭМ-изображения нанопорошка системы HA-Pd, полученного методом ИКпиролиза при 900 °C

На микрофотографиях хорошо различимы светло-серые огранённые частицы наноалмазов. На них расположены более тёмные наночастицы металла сферической формы, линейные диаметры которых можно оценить в 5 нм. Средневзвешенные объёмные размеры ОКР, рассчитанные по данным рентгеновской дифракции, составляют 6,3 нм.

Исследования структуры показали, что период решётки фазы ГЦК палладия в образцах системы HA-Pd равен 0,3881 нм, что меньше табличного значения для крупнокристаллического материала 0,3890 нм /68, 70, 115/.

Наноразмерным металлом с ГПУ-решёткой является гафний, полученный методом металлотермического восстановления (см. Приложение 2).

Как показали исследования СЭМ-изображения нанопорошков гафния (рисунок 64), материал состоит из частиц двух фракций: мелкой с размером 10 – 20 нм и крупной с размером около 100 нм. Во всех порошках, полученных при различных условиях, частицы объединяются с образованием пространственной пористой структуры, в которой каждая из них контактирует с несколькими соседями. Можно предположить начало образования контактных перешейков.



Рисунок 64 – СЭМ-изображения нанопорошков гафния

Микрофотографии, полученные методом электронной микроскопии высокого разрешения, представлены на рисунке 65. Результаты исследований показывают, что в нанопорошках присутствуют частицы размером около 10 нм (см. рисунок 65, а), в которых отсутствуют внутренние границы раздела. Форма этих частиц близка к сферической, но они имеют огранку. На поверхности частиц присутствует оксидная плёнка толщиной примерно 1 нм. Крупные частицы наноструктурированы (см. рисунок 65, б), размер зёрен в них составляет 10 – 20 нм, что соответствует величине частиц мелкой фракции.



Рисунок 65 – Микрофотографии высокого разрешения нанопорошка гафния

Как показали электронно-микроскопические исследования высокого разрешения, в полученных образцах наночастицы гафния размером 10 – 20 нм не содержат дислокаций. Строение поверхностной области частицы не отличается от объема: от одного края кристалла до другого атомные плоскости сохраняют прямолинейное распространение. В

поверхностной области не происходит отклонений в положении атомов и не наблюдается образование аморфноподобной структуры. Из протяженных дефектов внутри спечённых наночастиц наблюдаются только границы зёрен.

Большеугловой максимум отражения от плоскости (211) фазы гафния представлен на рисунке 66.



Рисунок 66 – Дифракционный максимум (211) фазы гафния

Как видно из рисунка 66, дифракционный пик достаточно узкий, в нём наблюдается разделение α-дублетности, что говорит о довольно высокой степени совершенства структуры в наночастицах гафния.

3.2.2 Влияние размеров частиц нанопорошков металлов на период кристаллической решётки

Результаты расчета периода решетки металлических нанопорошков никеля (таблица 20) показали, что данная величина не зависит от температуры восстановления и имеет значение на 0,1 % меньше соответствующей величины, характерной для массивного материала, которая составляет 0,35238 нм /68, 70, 115 /.

Необходимо отметить, что выдержка при комнатной температуре в течение 20 месяцев нанопорошка никеля, восстановленного при 500 °C, а также восстановление при 500 и 650 °C и длительные выдержки при этих температурах не привели к изменению периода решётки наноразмерного Ni (см. таблицы 15 и 20).
Таблица 20 – Периоды решётки наноразмерных порошков металлов, полученных методом химического диспергирования

Средневзвешенны		Средневзвешенны	Период	Средневзвешенны	Период
й объёмный	Период	й объёмный	решетки	й объёмный	решетк
диаметр ОКР D _[4.3]	решетки	диаметр ОКР D _[4.3]	, Си, нм	диаметр ОКР D _[4.3]	и Fe,
Ni, нм	, Ni, нм	Си, нм		Fe, нм	НМ
24	0,3519	20	0,3610	43	0,2863
34	0,3519	29	0,3609	51	0,2864
436	0,3520	31	0,3608	60	0,2863
46	0,3519	34	0,3609	61	0,2863
49	0,3519	41	0,3608	54	0,2863
49	0,3519	31	0,3609	62	0,2863
53	0,3519	36	0,3609	65	0,2863
53	0,3519	35	0,3608	56	0,2862
53	0,3519	36	0,3608	72	0,2863
50	0,3519	34	0,3609	74	0,2863
59	0,3519	34	0,3609	75	0,2863
-	-	43	0,3609	74	0,2863
_	-	56	0,3608	73	0,2864
-	-	57	0,3609	-	-

Значения периодов решетки нанопорошков меди (см. таблица 20), восстановленных при различных условиях, меньше табличной величины для массивного состояния, которая составляет 0,36150 нм /68, 70, 115/. Период решетки в наноразмерной Си уменьшился примерно на 0,2%, причем эта величина не зависит от температуры и времени восстановления.

Результаты изучения кристаллической структуры нанопорошков железа показывают (см. таблица 20), что во всех изученных образцах период решётки меньше табличного значения – 0,28664 нм /68, 70, 115, 116/.

В нанопорошках Мо и W периоды решёток оказались меньше значений, характерных для крупнокристаллического состояния – 0,3147 и 0,3159 нм для обоих металлов, соответственно /68, 70, 115 / (таблица 21).

Уменьшение параметров кристаллической структуры достигает 0,6 % в нанопорошках кобальта, полученных методом химического диспергирования, при размерах D_{[4,3]OKP} 10 –

Средневзвешенный объёмный	Период	Средневзвешенный объёмный	Период
диаметр ОКР D _[4.3] Мо, нм	решётки, нм	диаметр ОКР D _[4.3] W, нм	решётки, нм
18	0,3139	29	0,3158
24	0,3138	54	0,3158
41	0,3139	62	0,3157

Таблица 21 – Периоды решётки нанопорошко Мо и W, полученных восстановлением из кислот

В нанопорошках Со периоды решёток ГЦК фазы практически во всех образцах меньше табличного значения 0,3544 нм //68, 70, 115/ (таблица 22).

Таблица 22 – Периоды решёток фазы ГЦК-Со в образцах, полученных методами плазмохимического синтеза, химического диспергирования и ИК-пиролиза

Диаметр D _{[4,3]OKP}	Период	Диаметр D _{[4,3]OKP}	Период	Диаметр	Период
плазмохимический	решётки, нм	метод	решётки, нм	D _{[4,3]OKP}	решётки, нм
метод, нм		химического		метод ИК-	
		диспергирования,		пиролиза, нм	
		HM			
исходный	0,3532	10	0,3523	10	0,3530
29	0,3523	11	0,3523	12	0,3533
28	0,3523	12	0,3523	14	0,3534
25	0,3523	13	0,3524	15	0,3537
35	0,3523	14	0,3530	18	0,3539
40	0,3530	14	0,3531	19	0,3640
68	0,3530	57	0,3535	21	0,3542

13 нм, и в отожжённых плазмохимических образцах этого металла при значениях средневзвешенных объёмных диаметров ОКР 25 – 29 нм. В нанопорошках, полученных методом ИК-пиролиза, периоды решётки ГЦК-фазы кобальта меньше по сравнению с массивным материалом на 0,4 – 0,1 % в зависимости от средневзвешенного объёмного диаметра ОКР (см. таблица 22).

На рисунке 67 изображены размерные зависимости периода решётки фазы ГЦК в наночастицах кобальта, полученных двумя методами. Кривые близки друг к другу, что говорит о схожести структуры нанопорошков, несмотря на различия в методах их синтеза. Данные графики соответствуют почти горизонтальной части зависимости, изображённой на рисунке 30.



▲ – метод ИК-пиролиза, ▲ – метод химического диспергирования
Рисунок 67 – Размерные зависимости периода решётки нанопорошков кобальта

Также уменьшение периода решётки обнаружено в нанопорошках гафния. Структурные исследования показывают (см. рисунок 66), что дифракционный максимум (211) наноразмерного металлического гафния смещен в сторону больших углов по сравнению с табличными данными для этого металла. Соответственно, межплоскостное расстояние 1,023 в фазе наноразмерного гафния меньше, чем в массивном металле – 1,025 нм /68, 70, 115/.

3.2.3 Истинные физические уширения рентгенодифракционных максимумов в наноразмерных материалах

В таблице 23 приведены результаты определения истинных физических уширений и отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости для нанопорошков никеля, меди и железа, имеющих различные величины средневзвешенных объёмных диаметров ОКР D_[4.3].

Отношения уширений двух порядков отражений от плоскости (111) для образца никеля, имеющего средневзвешенный объёмный диаметр 24 нм, составляет 2,9 (см. таблицу 23), что равно обратному отношению косинусов углов отражения от табличных значений для данной плоскости.

При увеличении значений D_{[4.3]OKP} от 24 до 59 нм происходит уменьшение значений β_{222/}β₁₁₁, причем величина отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости выходит за нижний предел значений, разрешенных кинематической

111

D _[4.3]	Исти	нное фи	изическое	D _[4.3]	Истин	нное фи	зическое	D _[4.3]	Исти	нное физ	ическое
Ni,	уши	уширение, β, град.		Cu,	си, уширение, β, град.		Fe, нм	уш	ирение, β	, град	
НМ	β ₁₁₁	β ₂₂₂	$\beta_{222/}\beta_{111}$	НМ	β ₁₁₁	β ₂₂₂	$\beta_{222/}\beta_{111}$		β ₁₁₀	β ₂₂₀	$\beta_{220/}\beta_{110}$
24	0,55	1,57	2,9	20	0,6	0,90	1,6	43	0,1790	0,2446	1,4
34	0,36	0,80	2,2	29	0,41	0,59	1,4	51	0,2250	0,1757	0,8
36	0,33	0,84	2,6	31	0,37	0,43	1,2	60	0,1940	0,1621	0,8
46	0,24	0,47	1,9	34	0,33	0,44	1,3	61	0,1895	0,1825	1,0
49	0,24	0,49	2,0	41	0,28	0,42	1,5	54	0,2170	0,1790	0,8
49	0,24	0,29	1,2	31	0,37	0,45	1,2	62	0,1900	0,1536	0,8
53	0,24	0,30	1,2	36	0,31	0,53	1,7	65	0,1940	0,1563	0,8
53	0,28	0,29	1,0	35	0,33	0,55	1,6	56	0,2209	0,1236	0,6
53	0,23	0,28	1,2	36	0,35	0,49	1,4	72	0,1720	0,1322	0,8
50	0,26	0,28	1,1	34	0,34	0,40	1,2	74	0,1660	0,1852	1,1
59	0,21	0,28	1,3	34	0,39	0,28	1,3	75	0,1590	0,1730	1,1
-	-	-	-	43	0,23	0,20	0,9	74	0,1359	0,1730	1,3
-	-	-	-	56	0,27	0,22	0,8	отжиг	0,1680	0,4446	2,6
-	-	-	-	57	0,21	0,16	0,8	-	-	-	-

Таблица 23 – Истинные физические уширения дифракционных максимумов двух порядков отражения от одной плоскости нанопорошков никеля, меди, железа

теорией рассеяния (см. таблицу 23).

У исследованных образцов меди, имеющих средневзвешенный объёмный диаметр ОКР от 20 до 57 нм, отношения уширений двух порядков отражений от плоскости (111) меньше обратного отношения косинусов углов отражения от данной плоскости (см. таблицу 23). Для табличных значений $\beta_{222/\beta_{111}}$ равно 2,4. При этом, увеличение значений $D_{[4.3]OKP}$ приводит к уменьшению значений отношения уширений. Когда величина ОКР равна 56 – 57 нм, отношение $\beta_{222/\beta_{111}}$ составляет всего 0,8.

Также в нанопорошках металлического железа, имеющих размеры OKP от 43 до 75 нм, обнаружено, что отношение уширений двух порядков отражения от плоскости (110) намного меньше обратного отношения косинусов, которое для идеального материала равно 2,9 (см. таблицу 23). Отжиг при 1000 °C, что составляет 2/3 от температуры плавления крупнокристаллического железа, не привёл к изменению среднего размера OKP, однако приблизил значение β₂₂₀/β₁₁₀ к табличной величине. После отжига частицы железа имели

микронную величину, поэтому рост значения отношения уширений, скорее всего, связан с увеличением размера частиц порошка.

У образца молибдена, имеющего средневзвешенный объёмный диаметр ОКР 18 нм, отношения уширений двух порядков отражений от плоскости (110) составляет 2,32 (таблица 24). Это больше рассчитанного из табличных значений обратного отношения косинусов дифракционных углов двух порядков отражения от данной плоскости, величина которого равна 1,80.

Таблица 24 – Истинные физические уширения дифракционных максимумов двух порядков отражения от одной плоскости образцов молибдена и вольфрама

Средневзвешенный объёмный	$\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$	Средневзвешенный объёмный	$\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$
диаметр ОКР D _[4.3] Мо, нм		диаметр ОКР D _[4.3] W, нм	
18	2,32	29	1,08
24	1,31	54	0,98
41	0,40	62	0,89

С увеличением в образце молибдена $D_{[4.3]OKP}$ до 24 нм значение $\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$ уменьшается до 1,31, причем эта величина выходит за нижний предел значений, разрешенных кинематической теорией рассеяния (см. таблица 24). При дальнейшем увеличении средневзвешенного объёмного диаметра ОКР фазы молибдена до 41 нм происходит уменьшение отношения уширений до значения 0,40. Эта величина является наименьшим наблюдаемым значением $\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$ из всех исследованных наноразмерных образцов переходных металлов.

Значения отношения уширений пиков (220) и (110) у всех изученных порошков вольфрама, имеющих средневзвешенный объёмный диаметр ОКР от 29 до 62 нм, оказались меньше обратного отношения косинусов, которое, исходя из табличных величин, для фазы вольфрама составляет 1,82 (см. таблица 24).

В нанопорошках кобальта, полученных методом химического диспергирования, при средневзвешенных объёмных диаметрах ОКР 10 – 14 нм отношение уширений намного меньше обратного отношения косинусов, составляющего для плоскостей (111) и (222) ГЦКфазы величину 2,79 (таблица 25).

Начиная с D_{[4.3]OKP} 20 нм, в нанопорошках кобальта, полученных методом химического диспергирования, происходит увеличение значения β₂/β₁. Но даже в образце, в котором средневзвешенный объёмный диаметра OKP равен 57 нм, величина β₂/β₁ не достигает табличного значения.

В образцах, полученных методом ИК-пиролиза, при средневзвешенных объёмных

Метод получения	Средневзвешенный объёмный диаметр ОКР D _[4.3] Со, нм	β ₂ /β ₁ , ГЦК
Химического	10	1,39
диспергирования	11	1,18
	12	1,16
	13	1,20
	14	1,91
	20	2,35
	57	2,48
ИК-пиролиз	10	2,91
	12	2,35
	14	2,26
	15	2,40
	18	2,40
	19	2,46
	20	2,47
	36	3,02
Плазмохимический	29	3,04

Таблица 25 – Истинные физические уширения дифракционных максимумов двух порядков отражения от одной плоскости нанопорошков кобальта

диаметрах ОКР 10 – 36 нм отношение уширений от плоскостей (111) и (222) ГЦК-фазы кобальта несколько меньше или находится вблизи табличного значения (см. таблицу 25). С ростом температуры пиролиза наблюдается тенденция к некоторому увеличению значения β_2/β_1 .

В нанопорошках кобальта, полученных плазмохимическим методом, возможно наличие микроискажений, вызванных сильно неравновесными условиями получения, а также растворением газа-охладителя. Оба эти фактора приводят к уширению дифракционных максимумов, поэтому анализ особенностей наноразмерного состояния в данных образцах затруднителен.

3.3 Проверка адекватности значений истинных физических уширений, полученных на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»

Выделение β из интегральной ширины рентгеновской линии является прецизионной и трудоёмкой задачей. Вместе с этим объективных критериев оценки истинности рассчитанной величины в настоящее время не существует. Например, при определении периода решётки результаты измерений можно сравнить с табличными данными. Для истинных физических уширений таких эталонных величин нет. В этой связи, для установления адекватности рассчитанных в результате анализа значений истинных физических уширений необходимо

сравнивать экспериментальные данные, полученные на подобных приборах, либо измерять значения физических величин независимыми методами.

Регистрация количества импульсов от угла съёмки в наиболее распространенных рентгеновских дифрактометрах – «ДРОН» или «Rigaku» – производится в пошаговом режиме. В новой линейке рентгеновских дифрактометров «Дифрей» реализован подсчёт импульсов с помощью координатно-чувствительных детекторов, что позволяет осуществлять регистрацию одновременно в большом интервале углов без использования механических перемещений. Применение другого детектора рентгеновского излучения и реализация, как следствие, другого принципа съёмки может повлиять на адекватность получаемых результатов по интенсивности или ширине пиков отражения.

В связи с этим, для внедрения дифрактометров «Дифрей» в практику научных исследований важной задачей является определение истинных физических уширений рентгеновских максимумов, снятых на этом дифрактометре, и сравнение результатов с данными, полученными на дифрактометре «Rigaku».

С целью проверки адекватности значений истинных физических уширений, регистрируемых на рентгеновских дифрактометрах «Дифрей», в качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки чистых переходных металлов, полученных разными методами, с различными кристаллическими решётками, а также образец наноразмерного твёрдого раствора.

Нанопорошоки железа (ОЦК-фаза) и никеля (ГЦК-фаза) получены методом химического диспергирования (см. Приложение 2), восстановленные до металлического состояния при температурах 450 и 320 ^оС в течение 60 мин, соответственно. Нанопорошок кобальта со структурой ГЦК произведён в струйном плазменном реакторе при использовании в качестве генератора термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью 20 кВт (см. Приложение 2). Нанопорошки гафния с ГПУ кристаллической решёткой были получены методом металлотермического восстановления (см. Приложение 2). Процесс проводился при температурах 820 ^оС в течение 30 мин при введении 120 % металла-восстановителя. Нанокомпозиты системы С-Pt-Ru синтезированы в условиях ИКпиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и соединений металлов платиновой группы (см. Приложение 2). В этой системе образуется сплав на основе платины с ГЦК кристаллической решёткой.

Съёмка образцов проводилась на рентгеновских дифрактометрах «Дифрей» с одновременной регистрацией импульсов в интервале углов 55° и «Rigaku» в пошаговом режиме при комнатной температуре. На обоих приборах фокусировка осуществляется по схеме Брегга-Брентано. Для всех нанопорошков величина истинного физического уширения

β определялась двумя независимыми методами: аппроксимации и Фурье-анализа (см. Приложение 1). В качестве эталона для определения геометрического уширения на дифрактометре «Rigaku» использовалась отожжённая пластина меди, на «Дифрее» – стандартный порошок оксида алюминия. Расчёты проводились для наиболее интенсивных линий каждой фазы.

На рисунке 68 представлены фрагменты рентгенограмм, полученные на рентгеновских дифрактометрах «Rigaku» (а) и «Дифрей» (б) для всех выбранных нанопорошков.













Рисунок 68 – Малоугловые максимумы интенсивности нанопорошков Fe; Ni; Co; Hf и Pt-Ru, полученные на рентгеновских дифрактометрах a) «Rigaku»; б) «Дифрей»

В таблице 26 приведены результаты расчётов двумя методами истинных физических уширений рентгеновских дифракционных максимумов, снятых на различных дифрактометрах. Как видно из представленных данных, для всех типов кристаллических решёток, а также и для твёрдого раствора наблюдается хорошее совпадение значений β пиков интенсивности,

Таблица 26 – Истинные физические уширения β максимумов интенсивности нанопорошков переходных металлов, снятых на рентгеновских дифрактометрах «Rigaku» и «Дифрей»

Материал	β, «Ди	фрей», градус	β, «Ri	gaku», градус
нанопорошка	Метод Мето,		Метод	Метод
	аппроксимации	Фурье-анализа	аппроксимации	Фурье-анализа
Fe	0,1969	0,2075	0,2129	0,2196
Ni	0,2785	0,2684	0,3029	0,3002
Со	0,1929	0,1815	_	0,1875
Hf	0,1929	0,2254	0,2183	0,2216
Pt-Ru	0,8804	0,8949	0,7928	0,8407

117

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что величины истинного физического уширения β рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометре «Дифрей», соответствуют значениям данной характеристики, полученных на дифрактометре «Rigaku.

3.4 Общие закономерности влияния размерного фактора на структуру нанопорошков металлов

Таким образом, как показывают результаты экспериментов, в дифракционной картине наноразмерных порошков переходных металлов наблюдается ряд особенностей структурного состояния, а именно:

- уменьшение периода кристаллической решётки,
- высокая степень совершенства структуры,
- глубокое разделение α-дублетности,

• уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния.

Проведённые прецизионные структурные исследования по измерению значений периодов решёток нанопорошков переходных металлов, полученных химическими методами, показали, что кристаллографические характеристики наноразмерных металлов в области изученных размеров практически не зависят от радиусов частиц, что представлено в таблицах 8 – 10 и 20 – 22.

Также обнаружено, что структура нанопорошков переходных металлов демонстрирует высокую термическую стабильность. Отжиг при температурах до 0,5T_{пл} не приводит к сколько-нибудь значимому изменению периодов решёток у всех исследованных наноматериалов.

Характеристики большеугловых пиков интенсивности свидетельствуют о том, что структура наноразмерных порошков переходных металлов имеет высокую степень совершенства и приближается к максимально равновесному состоянию с увеличением температуры восстановления и времени выдержки. Данные результаты противоречат распространённому мнению, что наноразмерные материалы имеют сильно неравновесную структуру с большим количеством дефектов. Существует даже гипотеза /117/, которая объясняет уменьшение периода решётки в наноматериалах образованием вакансий типа термических и увеличением их числа при уменьшении размера частиц. Отсутствие в наноматериалах дефектов в виде вакансий и дислокаций можно обосновать теоретически /29/.

Изменение энергии Гиббса ΔG одного моля газа при постоянной температуре определяется согласно следующему соотношению:

$$\Delta G = V_{\rm m} dp \tag{48}$$

где р – давление, Па;

V_m-молярный объём, м³.

или, подставляя из уравнения Менделеева–Клапейрона выражение для V_m, можно получить формулу:

$$\Delta G = RT (dp/p) \tag{49}$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль K); T – температура, K.

После интегрирования уравнение приобретёт вид:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{RT} \ln(\mathbf{p}) \tag{50}$$

Как известно /38, 118/, давление газа над изогнутой поверхностью больше, чем над плоскостью, на величину лапласовского давления. Соответственно, энергия Гиббса газа над поверхностями с конечной кривизной G(r) и ровной поверхностью G различается в соответствии с соотношением:

$$\Delta G = G(r) - G = G^{0} + RT \ln(p(r)) - G^{0} - RT \ln(p) = RT \ln(p(r)/p)$$
(51)

Если наночастица радиуса г находится в состоянии равновесия со своим газом, то, в соответствии с уравнением (51) и учитывая, что давление Лапласа для выпуклой поверхности равно /38, 118/

$$P = 2\sigma/r \tag{52}$$

где $\sigma-$ коэффициент поверхностного натяжения, H/м.

Соответственно, получается

$$RT \ln(p(r)/p) = V_m \Delta p = V_m 2\sigma/r$$
(53)

Или после преобразований

$$\ln(p(r)/p) = 2\sigma V_{\rm m}/(RTr)$$
(54)

В соотношение (54) из величин, характеризующих вещество, входят лишь поверхностное натяжение и молярный объём. Значение массы какой-либо структурной составляющей в данном выражении не содержится. Формально это означает, что формулу можно применить для кристалла с любой массой структурных единиц – от бесконечной до равной нулю. Структурной единицей кристаллической решётки с нулевой массой являются вакансии. Однако содержание последних в кристаллических решётках очень маленькое, даже в области предплавильных температур оно составляет не более $10^{-3} - 10^{-4}$. Такая низкая концентрация вакансий в кристаллической решётке позволяет оперировать понятием «вакансионный газ». Следовательно, для вакансий в кристаллической решётке соотношение (54) можно записать в виде, в котором вместо давлений стоит величина концентрации вакансий:

$$\ln (c(r)/c_0) = 2\sigma V_m / (RTr)$$
(55)

где с₀ – удельная равновесная концентрация вакансий;

с(r) – удельная концентрация вакансий в частице радиуса г;

 σ – поверхностное натяжение, Дж/м²;

 V_{m} – объём одного моля, м³;

R – универсальная газовая постоянная; Дж/(моль К).

Т – температура, К.

Соотношение (55) показывает, что концентрация вакансий вблизи искривлённой поверхности не совпадает с равновесной около плоской поверхности и в объёме частицы: $\Delta c(r) = c(r) - c_0$. При этом вблизи выпуклой поверхности концентрация вакансий должна быть понижена, а близи вогнутой – повышена.

Начиная с какого-то радиуса, выпуклая частица должна оказаться вообще свободной от вакансий. В единичном объёме макроскопического кристалла число вакансий составляет $n_0 = c_0/\omega$, где ω – атомный объём. Для сферической частицы радиусом г соответственно можно записать:

$$n(r) = (c(r)/\omega) 4\pi r^{3}/3$$
(56)

С учётом уравнения Менделеева-Клапейрона, соответственно, буде:

$$\ln \left(c(r)/c_0 \right) = 2\sigma V_m / (RTr) = 2\sigma \omega / (kTr)$$
(57)

где k – константа Больцмана, Дж/К;

Для концентрации вакансий в частице радиусом r окончательно получается следующее выражение:

$$n(r) = (c_0/\omega) 4\pi r^3/3 \exp(-2\sigma\omega/rkT)$$
(58)

При n(r) = 1 в частице находится одна вакансия. Соответственно, можно рассчитать значение критического радиуса r*, ниже которого частица не будет содержать вакансий. Например, в металлах при T = 300 К равновесная концентрация вакансий равна $c_0 = 10^{-7} - 10^{-6}$ при этом величина радиуса r* оказывается порядка 100 нм.

Также наночастицы, имеющие выпуклую сферическую форму, должны выталкивать из себя дислокационную линию, поскольку смещение от центра кристалла сопровождается сокращением длины дислокации и, следовательно, уменьшением связанной с данным дефектом энергии.

Размер нанокристалла L, ниже которого существование дислокаций внутри материала маловероятно, можно оценить по следующему соотношению:

$$L = \alpha G b_{\rm B}/2\tau \tag{59}$$

где G – модуль сдвига, Па;

b_Б – вектор Бюргерса, м;

τ-касательное напряжение, Па;

α – некоторый коэффициент, зависящий от геометрии дислокаций и изменяющийся в пределах 0,1 – 1,0.

Величина касательных напряжений может быть оценена как G/1000 /119/, что в большинстве своём вполне достаточно для передвижения дислокаций. Соответственно, из выражения (54) можно рассчитать, что в зависимости от природы и структуры вещества частицы с размером 5 – 40 нм не должны содержать дислокационные петли, частицы диаметром 2 – 25 нм – краевые дислокации.

Исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают, что в нанопорошках дислокации отсутствуют (см. рисунки 4, 47, 50, 51) /111

-113, 120 - 124/. Известны экспериментальные результаты, что даже в полученных методом равноканального углового прессования массивных наноматериалах в зёрнах меньше 100 нм решёточные дислокации практически не наблюдались /41, 125/. В зёрнах диаметром 200 – 300 нм присутствовали отдельные хаотически расположенные дислокации. И только в зёрнах 400 – 500 нм происходило формирование субзёрен, средняя плотность дислокаций внутри которых составила $5 \cdot 10^{14}$ см⁻².

Исследования также показали, что процесс исчезновения дислокаций внутри зёрен проходит даже при комнатной температуре. После одного месяца выдержки плотность дислокаций в наноструктурном Ni, полученном интенсивной пластической деформацией, уменьшилась с 10^{15} до 10^{13} см⁻² /41, 125/. Подобный результат достигался также после выдержки при 100 °C в течение получаса. Нагрев до температуры 200 °C приводит к полному исчезновению дислокаций внутри зёрен в течение одной минуты.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования подтверждают полученные в данной работе результаты: наноразмерные материалы должны иметь структуру, близкую к совершенному кристаллу, свободную от вакансий и дислокаций. Высокий уровень микроискажений, наблюдаемый во многих реальных наноматериалах, является результатом неравновесных условий их синтеза, а не особенностью, присущей наносостоянию.

При исследовании наноматериалов встречаются результаты как увеличения, так и уменьшения периода кристаллической решётки (или, что то же самое, межатомных расстояний) /126 – 145/. Чаще фиксируется уменьшение. Однако на причины и знак изменения периода решётки в наноматериалах в настоящее время нет общепринятого мнения.

Согласно наиболее распространённой точке зрения /24, 42, 91, 117/ сжатие внутренних слоев трактуется как результат влияния избыточного лапласовского давления, действие которого приводит к изменению периода кристаллической решётки согласно следующего соотношения:

$$\Delta a/a \approx \chi \sigma / 3r \tag{60}$$

где r – радиус частицы, м;

 χ – коэффициент объемной сжимаемости, м³Дж⁻¹;

 σ – поверхностная энергия, Дж/м².

Можно оценить, что относительное изменение межатомного расстояния в частице диаметром 10 нм при $\sigma = 1$ Дж/м² и $\chi = 10^{-11}$ м³Дж⁻¹ равно 3·10⁻⁴ или 0,03 %. В данной работе

экспериментальные результаты по изменению межатомных расстояний оказались примерно на порядок выше: 0,1 – 0,6 %.

Использование давления Лапласа для объяснения размерных эффектов твёрдых тел представляется не вполне правомерным /91/.

Наночастицы редко имеют форму правильной сферы. Чаще всего это многогранники (рисунок 69), т.е. отдельные части поверхности частицы можно аппроксимировать плоскостью.



Рисунок 69 – Микрофотографии наночастиц: a) Ni, б) CrO₂,

Для оценочных расчётов можно предположить, что частица имеет форму куба, длина ребра которого равна l = 2r. В этом случае объём частицы будет V = l^3 , а изменение объёма составит $\Delta V = 3l^2 dl$. Соответственно, площадь поверхности куба можно рассчитать по соотношению s = $6l^2$, а её изменение будет равно $\Delta s = 12ldl$. В рассматриваемом приближении для изменения объёма частицы на ΔV необходимо воздействие следующего избыточного давления Δp :

$$\Delta p = \sigma \, ds/dV = \sigma \, (4/l) = 2\sigma/r \tag{61}$$

Полученное соотношение аналогично уравнению Лапласа. При этом принятая при расчёте кривизна поверхности частицы – граней куба – равна нулю. Из данного результата можно сделать вывод, что Δp – это некоторая формальная величина, задаваемая геометрическими соотношениями между приращением площади и изменением объёма, а не внутреннее давление, обусловленное кривизной поверхности.

Существует ряд теорий, в которых межатомное расстояние в наночастице непостоянно, а является определенной функцией её радиуса /146 – 150/.

Моделирование с использованием потенциала Морзе показало /147/, что в кластерах с размерами порядка нескольких нанометров распределение микронапряжений имеет следующий вид: центральная часть кластера сжата, поверхностная – растянута. Данный результат подтверждается также моделированием, выполненным с применением метода молекулярной динамики /149/. Проведённые расчёты показали, что в поверхностной области в кристаллической решётке должно наблюдаться увеличение её периода. Однако в целом, согласно вычислениям, величины межплоскостных расстояний падают вдоль всех кристаллографических направлений. Также установлено, что деформация кристалла неоднородна по радиусу частицы и неодинакова вдоль разных кристаллографических направлений. Подобные результаты, предполагающие анизотропию межатомных расстояний, расчётным путём получены в работах /89, 113, 151 – 152/. Они показывают, что значения межплоскостных расстояний изменяются вдоль различных кристаллографических направлений по-разному.

Одной из причин уменьшения периодов решёток в наноматериалах может быть изменение симметрии кристалла.

В наиболее выгодной для наноразмерного состояния кристаллической структуре – ГЦК – двенадцать атомов первой координационной сферы образуют кубооктаэдр. В этом многограннике не все расстояния равноценны. Преобразование кубооктаэдра в икосаэдр происходит за счёт относительно небольших изменений: уменьшения расстояний от центра многогранника до его вершин в 1,052 раза и излома квадратов граней по диагоналям /153 – 155/. Икосаэдр – один из пяти существующих правильных многогранников, поэтому атомы в его вершинах расположены на одинаковом расстоянии от центра /156/. Другими словами, более равномерно, чем вершины кубооктаэдра. Плотность упаковки атомов в икосаэдре составляет 89 %. Поэтому для наноразмерного вещества энергетически более выгодной является структура икосаэдра.

Как показали расчёты, кластеры, состоящие из 150 – 300 атомов, должны иметь структуру икосаэдра. Для более крупных образований выгоднее становится изменение симметрии на ГЦК. Симметрия пятого порядка экспериментально обнаружена в наночастицах диаметром порядка 5 нм, имеющих состав Al–Cu, Au–Cu, Al–Mn, Mg–Zn, Pd–U–Si и в ряде других двойных и тройных систем /157 – 162/. Теоретические расчёты, правда, предсказывают существование икосаэдрической симметрии в наночастицах с большим размером – до 10 – 13 нм.

В связи с тем, что межатомные расстояния в икосаэдре меньше, чем в ГЦК-структуре, в 1,052 раза, изменение симметрии решётки может объяснить уменьшение периода решётки в наноразмерных частицах. Однако в большинстве своём изучаемые наноматериалы имеют традиционные кристаллические структуры, и именно в этих структурах обнаруживается уменьшение периода решётки.

Существует предположение /2, 24/, что искажения структуры наносистем обусловлены поверхностной релаксацией. Число соседей у атом в поверхностном слое меньше, чем в объеме, причём все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил взаимодействия атомов, изменяет их упорядочение в поверхностных областях, приводит к сдвиговым и угловым деформациям межатомных связей во всем объеме наночастицы и, как следствие, к изменению межатомных расстояний.

В работе /149/ расчётным путём установлено, что должно происходить сжатие первого межплоскостного расстояния. Другими словами, смещение первой атомной плоскости происходит по направлению к объему частицы. При этом второе межплоскостное расстояние увеличено, третье – опять уменьшено. По этим результатам релаксация параметров кристаллической решётки у поверхности металлов должна иметь осциллирующий характер.

В этой связи необходимо отметить: считается, что атомы «чувствуют» друг друга на расстоянии, равном примерно пяти межатомным расстояниям /163, 164/. Для металлов это составляет 1 – 1,5 нм. Из этого утверждения следует, что поверхностные атомы могут создать «объём» поверхности в виде сферы с толщиной стенки в пять межатомных расстояний. Но влияние поверхностных атомов на расстояния в 20 – 30 нм в этом приближении представляется сомнительным.

Подтверждением последнего тезиса являются результаты следующего исследования. В работе /41/ проведено изучение влияния напряжений и микроискажений вблизи границ зёрен на кристаллическую решётку материалов, полученных методом интенсивной пластической деформации. Полученные результаты позволили предложить методику определения величины упругих деформаций кристаллической решётки зерна в зависимости от расстояния от его границы. Расчёт показал, что распределение упругих деформаций является неоднородным: в приграничной области наблюдается максимум, после чего на расстоянии около 10 нм следует экспоненциальный спад (рисунок 70).

Таким образом, ни одна из существующих на настоящий момент гипотез не объясняет с достаточной достоверностью факт уменьшения периода решётки в наноматериалах. Можно высказать следующее предположение. Наночастицы, как было сказано выше, свободны от



Рисунок 70 – Распределение упругих деформаций в зависимости от расстояния от границы зерна

вакансий и дислокаций. При этом все массивные материалы содержат и вакансии, и дислокации. Равновесное содержание вакансий в моле вещества при комнатной температуре составляет $10^6 - 10^7$. Количество дислокаций порядка $10^7 - 10^8$ м⁻² в поликристаллических веществах считается небольшим. Но даже монокристаллы содержат $10^3 - 10^4$ м⁻² дислокаций. Такое большое количество дефектов должно сказываться на параметрах структуры. Следовательно, в случае наночастиц эксперимент проводится на более совершенном кристалле, чем в случае массивных аналогов. Поэтому закономерен следующий вопрос. Может быть периоды решёток, характерные для наносостояния, являются истинными? Если ответ на данный вопрос утвердителен, то всё становится наоборот. Параметры структуры, обнаруживаемые в массивном состоянии, имеют повышенные значения по отношению к наноразмерным, в таком случае эталонным, значениям из-за высокого количества дефектов.

Выводы по главе

1 Анализ дифракционной картины нанопорошков Fe, Co-ГЦК, Ni, Cu, Mo, W, Hf, Pt, Pd, полученных химическими методами, показывает, что структура наноразмерных порошков металлов имеет высокую степень совершенства и приближается к максимально равновесному состоянию с увеличением температуры восстановления и времени выдержки.

2 В наноразмерных порошках металлов обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния.

3 Установлено, что значения истинного физического уширения рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометрах «Дифрей» и «Rigaku», соответствуют друг другу и адекватны физическому состоянию исследуемого материала.

4 Исследования структуры показали, что величины периода решётки наноразмерных металлов меньше соответствующих значений для массивных материалов: у никеля на 0,1 % при $D_{[4.3]}$ от 24 до 59 нм, у меди на 0,2 % при $D_{[4.3]}$ от 20 до 57 нм; у железа на 0,15 % при $D_{[4.3]}$ от 43 до 73 нм, у молибдена на 0,25 % при $D_{[4.3]}$ от 18 до 41 нм, у ГЦК фазы кобальта до 0,6 % при $D_{[4.3]}$ от 28 до 45 нм, у платины на 0,9 % при $D_{[4.3]}$ 7 нм, у палладия на 0,3 % при $D_{[4.3]}$ 7 нм Структура наноматериалов демонстрирует высокую термическую стабильность. 4 Влияние размерного фактора на состав твёрдого раствора в наноматериалах

4.1 Растворимость элементов в наноразмерных материалах

Образование твёрдых растворов в наносистемах проходит более интенсивно, чем в крупнокристаллическом состоянии. При этом в наноматериалах часто наблюдается сильное расширение областей взаимной растворимости компонентов друг в друге по сравнению с равновесными диаграммами состояний /87, 88, 165 – 171/.

Объяснить это явление позволяет термодинамический подход /17/.

Из уравнения (56) следует, что давление насыщенного пара над частицей будет тем больше, чем меньше её радиус. С другой стороны, данное соотношение можно интерпретировать как повышение энергии Гиббса наночастицы под действием поверхностных сил.

Уменьшение радиуса частицы приводит к увеличению растворимости веществ друг в друге. Так, для свободной энергии Гиббса разбавленного раствора справедливо

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{R}\mathbf{T}\,\mathbf{ln}\boldsymbol{c} \tag{62}$$

где с – концентрация растворённого вещества.

Следовательно, можно записать

$$\ln(c(\mathbf{r})/c) = 2\sigma V_{\rm m}/(R\mathrm{Tr})$$
(63)

где $c(\mathbf{r})$ – концентрация данного вещества в наносреде.

Из уравнения (61) следует, что с увеличением дисперсности растворимость растёт при положительном радиусе кривизны, а при отрицательном – падает. Поскольку в подавляющем большинстве случаев в реальных наноматериалах радиус кривизны частиц положительный, то в них должно наблюдаться увеличение растворимости элементов друг в друге.

Способов определения состава твёрдого раствора не так много. В массивных материалах это возможно методом микрорентгеноспектрального анализа или электроннозондовой микроскопии /172 – 176/. При этом обязательным должно быть условие, чтобы величина зерна исследуемого материала была больше площади сечения пучка излучения. Тогда полученный результат будет отражать элементный состав одного кристалла, что с высокой долей вероятности указывает на присутствие всех элементов в одной кристаллической решётке, т.е. на образование твёрдого раствора.

Известен способ определения состава твёрдых растворов /177/, согласно которому состав и количество фазы в твёрдом растворе определяется путём перетирания и нагревания исходной смеси, снятия кривых методом дифференциально-термического анализа с последующей оценкой величины тепловых эффектов реакций, протекающих при проведении дифференциально-термического анализа с образованием определяемой фазы.

Для наноматериалов эти методы неприемлемы, поскольку величина кристаллов в них по крайней мере на порядок меньше. Правда, в недавнее время появились сообщения /178/ о разработке метода, позволяющего определить положение единичных атомов в кристаллической решетке. Это удалось сделать путём модификации метода сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (scanning transmission electron microscope (STEM)), заключающейся в сканировании образца в различных направлениях с последующим совмещением полученных изображений. Такой подход, безусловно, чрезвычайно полезен для получения более полной информации об атомном строении вещества. Однако в настоящее время описанный метод является уникальным, и не может широко использоваться в практике изучения материалов. Но даже когда данный недостаток будет преодолён, он не лишён основного недостатка микроскопических методов – локальности. Для получения статистически значимой информации необходимо получения большого количества изображений, что является весьма трудоёмкой и дорогостоящей задачей.

В связи с этим, в наноразмерных материалах дифракционные методы и, в частности, рентгеноструктурный анализ, в настоящее время оказываются единственными методами, позволяющими определять и изучать образование твёрдых растворов. В подавляющем большинстве случаев при образовании твёрдого раствора элементарная ячейка растворителя претерпевает сжатие или расширение. Расчёт количества растворённого элемента в какой-либо структуре предполагает прецизионное измерение периодов решётки. Кроме того, для нахождения состава твердого раствора необходимо знать зависимость периода решётки растворителя от количества растворённого элемента. Существуют справочные данные /70/, которые позволяют по величине периода решётки какой-либо фазы определить количество растворённого элемента.

Однако для наносистем табличные величины крупнокристаллического состояния не применимы, так как на величину периода решётки оказывает влияние размерный фактор. Большое количество экспериментальных данных показывает, что при переходе в наносостояние происходит изменение периода решётки материала по сравнению с бесконечным кристаллом /23, 126, 128, 139, 145, 147, 179 – 186/.

В связи с этим становится актуальной разработка методики определения состава двухкомпонентного твёрдого раствора, находящегося в наноразмерном состоянии, по данным изменения периода решётки растворителя.

4.2 Методика определения состава твёрдого раствора в наноматериалах

Для определения состава твёрдого раствора в нанодисперсном материале предлагается использовать следующую методику. Необходимо получить чистый растворитель в наносостоянии тем же методом, что и предполагаемый твёрдый раствор. Это важно потому, что один и тот же наноматериал, полученный разными методами, может иметь различные структурные характеристики. Затем надо сравнить определённые рентгеноструктурным анализом периоды решётки растворителя в массивном и наноразмерном состояниях:

$$\mathbf{a}_{\text{HaHo}} - \mathbf{a}_{\text{Macc}} = \pm \Delta \mathbf{a} \tag{64}$$

где а_{нано} – период решётки растворителя в наносостоянии, нм

а_{масс} – период решётки растворителя в массивном материале, нм.

Зависимость содержания растворённого элемента в наноразмерном растворителе устанавливается путём корректировки на величину ± Δ а графика зависимости периода решётки растворителя от содержания растворённого элемента, установленной по справочным данным для крупнокристаллических материалов.

В связи с тем, что изменение периода решётки растворителя в наносостоянии от количества растворённого компонента не обязательно соответствует тому же процессу в массивном материале, данная методика носит оценочный характер.

В том случае, когда отсутствуют справочные данные по изменению параметра решётки крупнокристаллического твёрдого раствора, опробован и показал удовлетворительные результаты следующий приём. Градуировочная кривая строится по периодам решёток (или межплоскостным расстояниям) фаз, которые образуются в данной двухкомпонентной системе, но имеют различный количественный элементный состав. Промежутки между табличными значениями периодов решёток аппроксимируются прямолинейными зависимостями. 4.3 Определение состава наноразмерных твёрдых растворов замещения

4.3.1 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора при наличии табличных данных по изменению периода решётки растворителя от содержания второго компонента

Нанопорошки системы C–Fe–Co синтезированы методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) при температурах 500 – 900 °C из полиакрилонитрила и ацетилацетонатов железа и кобальта (Fe(C₅H₇O₂)₃ и Co(C₅H₇O₂)₂). Соотношение компонентов Fe : Co в прекурсорах составляло 1 : 1.

В полученных нанопорошках частицы металлической фазы инкапсулированы в углеродную матрицу (рисунок 70) и имеют средние арифметические диаметры от 10 до 17 нм в зависимости от температуры получения.



Рисунок 70 – ПЭМ-изображение нанопорошка системы С-Fe-Co

Результаты рентгено-флуоресцентного анализа показывают (таблица 26), что содержание железа и кобальта в полученных нанопорошках соответствует заданному.

Рентгенофазовый анализ показал, что уже при температуре пиролиза 500 °C идентифицируются максимумы, соответствующие фазе Fe–Co. На рентгенограммах также присутствуют пики отражения от фазы β –Co (рисунок 71). При дальнейшем увеличении температуры ИК-отжига величины максимумов и количество фазы β –Co несколько уменьшаются, а величины пиков и количество фазы Fe–Co увеличивается (таблица 27). Это свидетельствует о растворении кобальта в железе и изменении состава твердого раствора Fe–Co с ростом температуры отжига.

Температура ИК-отжига, °С	Содержание Fe, массовых	Содержание Со, массовых
	долей, %	долей, %
500	50	50
600	51	49
700	50	50
800	51	49
900	50	50

Таблица 26 – Содержание Fe и Co в образцах С-Fe-Co



1 – β–Со; 2 – графит

Рисунок 71 – Фрагменты дифрактограмм нанопорошков системы С-Fe-Co

Одновременно происходит процесс графитизации, о чём свидетельствуют пики отражения от фазы графита, особенно сильно проявившиеся при температуре отжига 900 °C.

В таблице 28 представлены результаты измерения периодов решёток нанопорошков системы С–Fe–Co. По данным рентгеноструктурного анализа период

		Объемная лоля	
		фазы, объемных	Весовая доля фазы,
Температура, °С	Фаза	долей, %	весовых долей, %
500	С	95	84
	βCo	2	6
	FeCo	3	10
600	С	92	76
	βCo	2	6
	FeCo	6	18
700	С	92	76
	βCo	2	6
	FeCo	6	18
800	С	92	75
	βCo	2	6
	FeCo	7	19
900	С	89	68
	βCo	2	6
	FeCo	9	26

Таблица 27 – Количественный фазовый анализ нанопорошков системы С-Fe-Co

Таблица 28 – Результаты рентгеноструктурных исследований фазы Fe–Co

Температура ИК-отжига, °С	Период решетки, нм	Содержание Со, атомных долей, %
500	0,2840	52
600	0,2845	42
700	0,2845	42
800	0,2845	42
900	0,2845	42

решетки фазы Fe–Co в наносостоянии уменьшился по сравнению с крупнокристаллическим аналогом, который составляет 0,2850 нм /68/.

Твёрдый раствор Fe–Co образуется по типу замещения и до 80 % Co кристаллизуется в ОЦК кристаллическую решётку. Для массивного состояния имеются справочные данные по изменению периода решётки ОЦК твёрдого раствора при увеличении содержания в нём кобальта /70/, которые представлены на рисунке 72 кривой номер 1. Определение периода решётки растворителя в наносостоянии а_{раст} показало, что он равен 0,2852 нм. Это явилось исходной точкой для зависимости изменения периода решётки наноразмерного твёрдого раствора Fe–Co (см. рисунок 72, кривая 2).



Рисунок 72 – Зависимость периода решетки фазы Fe–Co от атомной доли Co для материала в крупнокристаллическом и нанокристаллическом состояниях; *I* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале

Дальнейший ход кривой определялся путём уменьшения табличных данных на величину

$$\Delta a = a_{\text{Femaccub}} - a_{\text{Fehano}} = 0, 2864 - 0,2852 = 0,0012 \text{ HM}$$
(65)

Затем графическим методом определялось количество кобальта в твёрдом растворе.

Оценка содержания кобальта показывает, что при 500 °C произошло образование твердого раствора Fe–Co. При температуре 500 °C содержание кобальта в твердом растворе больше, чем во всех других образцах, и составляет 52 атомных долей, % (см. таблицу 28), что можно объяснить следующим образом. Образование твёрдого раствора Fe–Co происходит в таком порядке: сначала восстанавливается Co, затем Fe, которое использует Co в качестве подложки. Параллельно с восстановлением железо диффундирует в частицу кобальта. При 500 °C скорость диффузии не высока, поэтому полному растворению железа в Co могли помешать кинетические факторы.

При более высоких температурах процент кобальта в твёрдом растворе меньше 50 атомных долей, % (см. таблицу 28), так как в материалах всегда присутствует некоторое количество фазы β –Со. Процент кобальта в фазе Fe–Co при температурах ИК-отжига 600 – 900 °C составляет 42 %, что согласуется как с заданным элементным составом, так и фазовым составом материалов.

Нанопорошки системы C-Pd-Fe синтезированы методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) при температурах 100 – 900 °C из полиакрилонитрила и ацетилацетоната

железа (Fe(C₅H₇O₂)₃ и хлорида палладия PdCl₂. Соотношение компонентов Fe : Pd в прекурсорах составляло 1 : 1.

Как показали результаты ПЭМ-исследований, металлические наночастицы – тёмные области на микрофотографиях – имеют округлую форму, близкую к сферической, и иммобилизованы в полимерную матрицу, которая на микрофотографии имеют светлосерый цвет (рисунок 73).



Рисунок 73 – Микрофотографии образцов системы C-Fe-Pd, полученных при температурах, °C: а) 300; б) 600

На рисунке 74 представлены результаты элементного картирования по поверхности образца, синтезированного при температуре пиролиза 500 °C. В таблице 29 приведены данные по содержанию металлов в образцах, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Количественный элементный анализ показал, что содержание металлических компонентов в полученных нанопорошках близко к заданному соотношению Pd и Fe. По результатам элементного картирования установлено, что распределение металлов в образца равномерное.

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 75), что в нанопорошках системы C-Fe-Pd, полученных при температурах пиролиза от 200 до 900 °C, наблюдаются фазы палладия и аморфного углерода. При этом фазы металлического железа в материале не обнаружено. Можно предположить, что это связано с образованием твёрдого раствора железа в палладии.





Fe

Рисунок 74 – Распределение элементов по поверхности образца C-Fe-Pd, синтезированного при температуре 500 °C

Таблица 29 – Содержание палладия и железа в нанопорошках системы C-Pd-Fe, полученных при различных температурах пиролиза

Температура		Концентрация,	Концентрация,
пиролиза, °С	Элемент	массовая доля, %	атомная доля, %
100	Pd	58,5	42,6
100	Fe	41,5	57,4
150	Pd	59	43,1
150	Fe	41	56,9
200	Pd	60	44,1
200	Fe	40	55,9
250	Pd	59	43,1
250	Fe	41	56,9
300	Pd	59,3	43,4
	Fe	40,7	56,6
400	Pd	58	42,1
	Fe	42	57,9
500	Pd	62	46,2
	Fe	38	53,8
600	Pd	58,2	42,3
000	Fe	41,8	57,7
700	Pd	56,5	40,6
700	Fe	43,5	59,4
800	Pd	55	39,1
000	Fe	45	60,9
900	Pd	56	40,1
200	Fe	44	59,9

136



Рисунок 75 – Дифрактограммы образцов системы C–Pd–Fe, температура пиролиза снизу вверх 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C

На дифракционных максимумах (111) образцов, полученных при 200, 250 и 300 °С, наблюдается «наплыв» со стороны меньших углов (рисунок 76). Пики смещены в сторону меньших углов по сравнению с более высокими температурами и находятся между штрихдиаграммами гидрида PdH и чистого Pd.

Как известно, палладий очень хорошо растворяет водород /187 – 190/. При температурах 200 – 300 °C количество водорода в металле достигает 655 объёмов. Твёрдый раствор в этом случае образуется по типу внедрения, что приводит к увеличению периода решётки растворителя. Поэтому сдвиг дифракционного максимума в сторону меньших углов и его раздвоение обусловлено образованием раствора водорода в палладии двух преимущественных концентраций.

Исследование структуры полученных материалов показывает, что с увеличением температуры ИК-отжига, пик, соответствующий палладию, сдвигается в сторону больших углов, приобретает симметричную форму, становится более интенсивным и узким (см. рисунок 76).

Изменения в кристаллической решётке палладия может быть вызвано следующими причинами: растворение водорода, растворение железа и, так называемым, размерным фактором, которые действуют разнонаправлено. Растворение водорода увеличивает период решётки, а растворение железа – уменьшает. Изменение параметров



кристаллической структуры при диспергировании вещества происходит, в большинстве случаев, в сторону уменьшения.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что постоянная решетки ГЦК палладия практически во всех изученных нанокомпозитах С–Рd–Fe меньше значений, характерных для крупнокристаллического металла /68, 70, 115/ (таблица 30), что может быть связано как с растворением железа, так и размерным фактором или обеими причинами одновременно.

По значению *а* палладия, полученного на наноалмазах, определена предполагаемая зависимость изменения периода решетки наноразмерного палладия от количества растворённого в нём железа (рисунок 77), Начальная точка и ход кривой определялся путём уменьшения табличных данных на следующую величину

$$\Delta a = a_{Pdmaccub} - a_{Pdhaho} = 0, 3890 - 0,3881 = 0,0009 \text{ HM}$$
(66)

По полученной зависимости выполнена количественная оценка состава образующегося металлического твёрдого раствора. Результаты расчёта приведены в таблице 31.

Температура отжига, °С	Период а, нм
100	0,3889
150	0,3848
200	0,3867
250	0,3887
300	0,3885
400	0,3863
500	0,3855
600	0,3845
700	0,3833
800	0,3849
900	0,3791
массив	0,3890
Рd на наноалмазах (см. п. 3.2.1) /68/	0,3881







Как видно из полученных данных, содержание железа в твёрдом растворе возрастает с увеличением температуры пиролиза и при 800 – 900 °C соответствует элементному составу образцов (см. таблицу 29). Можно предположить, что и при температурах получения 300 – 700 °C твёрдый раствор железа в палладии имеет состав, близкий к элементному. Различия в составах вызваны, по всей видимости, растворением

Температуры ИК-пиролиза, °С	Состав твердого раствора Fe : Pd, атомных долей, %
300	2:98
400	17:83
500	24 : 76
600	29:71
700	37:63
800	39 : 61
900	41 : 59

Таблица 31 – Оценка состава твердого раствора железа в палладии в нанокомпозитах системы С–Рd–Fe в зависимости от температуры ИК-пиролиза

водорода в палладии, которое увеличивает период решётки, компенсируя тем самым его уменьшение за счёт растворения железа.

По результатам проведённого исследования можно предложить следующую схему образования твёрдого раствора. При температурах 100 – 150 °C в результате деструкции полиакрилонитрила в системе появляется водород. Сразу же начинает восстанавливаться хлорид палладия, поскольку термодинамическая равновесная температура данной реакции ниже 0 °C. Металлическое железо появляется в образцах при температурах выше 400 °C. При этом в качестве подложки зародышам железной фазы выгодно использовать наночастицы палладия. Поскольку палладий и железо образуют непрерывный ряд твёрдых растворов /70/, атомы Fe растворяются в Pd, образуя наноразмерный твёрдый раствор.

4.3.2 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора при отсутствии табличных данных по изменению периода решётки растворителя от содержания второго компонента

Нанопорошки системы C-Pt-Ru синтезированы методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) при температурах 500 – 1000 °C из полиакрилонитрила и солей PtCl₄ и RuCl₃. Соотношение компонентов Pt-Ru в прекурсорах составляло 9 : 1.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показало (рисунок 78), что в полученных наноматериалах частицы металлической фазы – тёмные включения – иммобилизованы в углеродную матрицу.



Рисунок 78 – ПЭМ-изображение нанокомпозита C-Pt-Ru, полученного при температуре пиролиза 900 °C

При всех температурах получения нанокомпозитов металлические частицы имеют узкое распределение по размеру, при этом средний арифметический диаметр составляет величину порядка 6 – 8 нм.

В образцах системы C–Pt–Ru фазовый анализ показал, что синтезированные материалы содержат фазы аморфного углерода и платины. Рентгеноструктурные исследования позволили установить, что максимумы отражения Pt в образцах, полученных при температурах 700 – 1000 °C имеют асимметрию в сторону больших углов (рисунок 79). На основании данных результатов можно предположить, что в нанопорошках образуются твёрдые растворы Pt–Ru на основе платины.





Рисунок 79 – Фрагменты дифрактограмм образцов С–Pt–Ru, полученных при температурах, °C: 700 (а), 800 (б), 900 (в) и 1000 °C (г)

Для определения состава твёрдого раствора рутения в платине на асимметричных дифракционных максимумах условно выделены два пики. Поскольку растворение Ru в Pt должно приводить к уменьшению периода решётки фазы платины /68/, первый из них соответствует углам отражения от плоскости (111) фазы Pt, второй – твёрдому раствору Pt–Ru. На рисунке 80 это а и а*, соответственно.



Рисунок 80 – Фрагмент дифрактограммы нанопорошка системы C–Pt–Ru, полученного при 900 $^0\mathrm{C}$

Рассчитанные периоды решёток фазы платины в нанопорошках системы C-Pt-Ru (таблица 32) показали, что данный структурный параметр в исследуемых образцах ниже,

чем в массивном состоянии – 0,3923 нм /68/, что может быть вызвано особенностями наноразмерного состояния вещества.

Temperature WK supervise ${}^{0}C$	а _{111,} нм		and IM
температура инс-пиролиза, С	a ₁₁₁	a* ₁₁₁	a ₂₂₂ , HM
500	0,3904	_	0,3914
600	0,3900	—	0,3913
700	0,3872	0,3800	0,3882
800	0,3900	0,3799	0,3904
900	0,3890	0,3775	0,3899
1000	0,3890	0,3823	0,3895

Таблица 32 – Результаты рентгеноструктурных исследований нанопорошков системы C-Pt-Ru

Твёрдый раствор Pt–Ru образуется по типу замещения и до 62 % Ru кристаллизуется в ГЦК кристаллическую решётку /191, 192/. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки платины при растворении в ней рутения. Поэтому для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора градуировочный график для крупнокристаллического состояния построен следующим образом. За крайние точки взяты значения периодов решёток чистой платины и интерметаллида Pt₁₃Ru₂₇ 0,3837 нм /68/ (рисунок 81, линия 1).



Рисунок 81 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pt–Ru от содержания рутения: *1* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале, *3* – нанокомпозит C–Pt–Ru, полученный при 900 °C

С целью определения значения периода решетки фазы чистой платины в наноразмерном состоянии были методом ИК-пиролиза были синтезированы образцы системы С-Рt в тех же условиях, что и изучаемые материалы. Период решётки растворителя – платины – в наносостоянии а_{раст} оказался равен 0,3884 нм. Это значение явилось исходной точкой для зависимости изменения периода решётки наноразмерного твёрдого раствора Pt–Ru (см. рисунок 81, линия 2). Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию.

Результаты расчета периодов решётки нанопорошков C–Pt–Ru показали, что второй максимум интенсивности в образцах, полученных при 700 и 800 °C, соответствует фазе Pt₁₃Ru₂₇ (см. рисунок 81, линия 3). Повышение уровня фона между пиками, по всей видимости, обусловлено образованием твёрдых растворов на рутения в платине во всем интервале гомогенности.

Несколько иные результаты получены по составу твёрдого раствора в образцах НА-Pt–Ru, синтезированных в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе наноалмазов и соединений платины и рутения. Соотношение компонентов Pt–Ru в прекурсорах составляло 9 : 1. Наноалмазы получены из типовой шихты детонационного синтеза в газовой среде. Температура пиролиза 700 °C.

Полученный материал представлял собой нанопорошок, в котором перемешаны частицы наноалмазов и металла (рисунок 82). Средний размер частиц составлял 5 – 8 нм, причём визуально разделить частицы разных фаз достоверно не представляется возможным.



Рисункок 82 – ПЭМ-изображение нанопорошка системы HA-Pt-Ru
На рентгенограммах образцов идентифицируются фазы платины и алмаза. На большеугловой линии (222) платины (рисунок 83) определяется наплыв со стороны больших углов, что свидетельствует, как показано ранее, об образовании твердого раствора Pt–Ru.



Штрих диаграммы: *1* – Pt, *2* – интерметаллид Pt₁₃Ru₂₇ Рисунок 83 – Фрагмент рентгенограммы нанопорошка HA-Pt-Ru

Сопоставив полученное экспериментальным путем значение периода решетки металлической фазы в нанокомпозите HA-Pt-Ru, можно оценить (рисунок 84, линия *3*) количество Ru в твёрдом растворе. Установлено, что среднее количество Ru в твёрдом растворе Pt–Ru составило 13,4 атомных долей, %.



Рисунок 84 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pt–Ru от содержания рутения: *1* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале, *3* – нанокомпозит HA-Pt–Ru

Образцы системы HA-Pt–Rh синтезированы в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе наноалмазов и солей PtCl₄ и RhCl₃. Соотношение компонентов Pt–Rh в прекурсорах составляло 9 : 1. Нанопорошки синтезированы при температура пиролиза 700 °C (см. Приложение 2). Наноалмазы получены из типовой шихты детонационного синтеза в газовой среде.

ПЭМ-исследование показало, что полученные образцы представляет собой порошковую смесь наноалмазов и частиц металла (рисунок 85).



Рисункок 85 – ПЭМ-изображение нанопорошка HA-Pt-Rh

Нанопорошок имеет узкое распределение частиц по размерам со средний диаметром 5 – 7 нм.

На рентгенограммах образцов системы HA-Pt–Rh идентифицируются фазы платины и алмаза. На рисунке 86 представлен большеугловой дифракционный пик (222) металла, максимум которого находится между табличными значениями фазы платины и интерметаллида PtRh /68/. Поскольку штрих-диаграмма фазы PtRh также не совпадает с максимумом экспериментального профиля, то образующийся твёрдый раствор должен иметь иной количественный состав.

Твёрдый раствор Pt–Rh образуется по типу замещения и имеет ГЦК кристаллическую решётку /192/. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки платины при растворении в ней родия. В связи с чем для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора градуировочный график для крупнокристаллического состояния построен аналогично системе Pt–Ru. За крайние точки



Штрих диаграммы: *1* – Pt, 2 – интерметаллид PtRh Рисунок 86 – Фрагмент рентгенограммы нанопорошка HA-Pt–Rh

взяты значения периодов решёток чистой платины и интерметаллида PtRh, равного 0,3864 нм /68/ (рисунок 87, линия 1). Исходной точкой для наносостояния взято значение периода решётки наноразмерной платины, составляющее 0,3884 нм. Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию (см. рисунок 87, линия 2).



Рисунок 87 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pt–Rh от содержания родия: *1* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале, *3* – нанокомпозит HA-Pt–Rh

Таким образом, в металлосодержащей фазе нанокомпозитов HA-Pt–Rh количество родия в твёрдом растворе Pt–Rh составило 23,8 атомных долей, % (см. рисунок 87, линия 3).

Аналогичным образом проведена оценка количества растворённого второго элемента в палладии. Образцы нанокомпозитов HA–Pd–Ru и HA–Pd–Rh синтезированы в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе наноалмазов, солей палладия, а также рутения и родия, соответственно (см. Приложение 2). Соотношение компонентов в прекурсорах образцов HA–Pd–Ru составила 9 : 1 и 7 : 3, в HA–Pd–Rh – 9 : 1. Наноалмазы получены из типовой шихты детонационного синтеза в газовой среде. Температура пиролиза составляла 700 °C.

На рисунке 88 представлены ПЭМ-микрофотографии синтезированных нанопорошков.



Рисункок 88 – ПЭМ-изображения нанопорошка HA–Pd–Ru (a) и нанопорошка HA–Pd–Rh (б)

В нанопорошке системы HA–Pd–Ru (см. рисунок 88, а) присутствуют светлые частицы наноалмазов с линейным размером 5 – 8 нм и тёмные металлические частицы со средним линейным диаметром 20 нм. Образец системы HA–Pd–Rh (см. рисунок 88, б) состоит из наночастиц с линейным размером 5 – 8 нм, в которых трудноразличимы фазы наноалмазов и металла.

На рентгенограммах образцов HA–Pd–Ru и HA–Pd–Rh идентифицируются только фазы палладия и алмаза. Дифракционные максимумы от второго металла в обеих системах отсутствуют. Пик интенсивности (222) палладия, как видно из рисунка 89, смещен в сторону больших углов относительно табличного значения (см. рисунок 89, штрих-диаграмма 1).



Штрих-диаграммы: *1* – Pd, 2 – Pd₉Ru, 3 – PdRh Рисунок 89 – Фрагменты рентгенограмм нанокомпозитов систем: a – HA–Pd–Ru, б – HA–Pd–Rh

Максимум отражения (222) фазы палладия в образце HA–Pd–Ru (см. рисунок 89, кривая a) примерно соответствует штрих-диаграмме фазы Pd₉Ru (см. рисунок 89, штрихдиаграмма 2). Данный результат позволяет сделать вывод об образовании твёрдого раствора рутения в палладии схожей концентрации. Пик отражения от плоскости (222) фазы палладия в образце HA–Pd–Rh (см. рисунок 89, кривая b) находится между табличными значениями фаз чистых Pd и PdRh (см. рисунок 89, штрих-диаграмма 1 u 3, соответственно), что свидетельствует об образовании твёрдого раствора иного количественного состава.

Твёрдые растворы Pd–Ru и Pd–Rh формируются по типу замещения и образуют ГЦК кристаллическую решётку /191/. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки палладия при растворении в нём рутения или родия. Поэтому для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора график для крупнокристаллического состояния построен аналогично тому, как в системе Pt–Ru.

За крайние точки в системе HA–Pd–Ru взяты значения периодов решёток чистого палладия 0,3889 нм /68/ и интерметаллида Pd₉Ru 0,3874 нм /68/ (рисунок 90, линия 1). Для определения периода решетки фазы Pd в наносостоянии был синтезирован образец HA–Pd в тех же условиях, что и изучаемые композиты. Период решётки чистого палладия в наносостоянии, как было определено ранее, равен 0,3881 нм, что явилось исходной точкой для зависимости изменения периода решётки наноразмерного твёрдого раствора.

Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию (см. рисунок 90, линия 2).

Таким образом, оценочные расчёты позволили установить, что в исследованных наноматериалах системы HA–Pd–Ru количество рутения в твёрдом растворе Pd–Ru составило: для образцов с соотношением металлов 9 : 1 – 6,4 атомных долей, % (см. рисунок 90, линия 3), для образцов с соотношением металлов 7 : 3 – 4,2 атомных долей, % (см. рисунок 90, линия 4).





Для расчёта состава твёрдого раствора Pd–Rh в системе HA–Pd–Rh в массивном состоянии за крайние точки взяты значения периодов решёток чистого палладия 0,3889 нм /68/ и интерметаллида PdRh 0,3850 нм /68/ (рисунок 91, линия 1). Исходной точкой для наносостояния принята величина периода решётки наноразмерного палладия – 0,3881 нм. Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию (см. рисунок 91, линия 2).

Как показал оценочный расчёт, количество родия в твёрдом растворе Pd–Rh в нанокомпозитах системы HA–Pd–Rh составило 7,5 атомных долей, % (см. рисунок 91, линия 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект РФФИ 07-03-00309а «Селективные катализаторы дегидрирования углеводородов на основе металлов платиновой группы» 2007 – 2009.



Рисунок 91 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pd–Rh от содержания родия: *1* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале, *3* – нанокомпозит HA–Pd–Rh

4.4 Определение состава наноразмерного твёрдого раствора внедрения

Нанопорошки системы C–Pd синтезированы методом ИК-пиролиза (см. Приложение 2) при температурах 500, 600, 800, 900 и 1100 °C из полиакрилонитрила и хлорида палладия.

Как показали ПЭМ-исследования, при всех температурах пиролиза полученные наноматериалы состояли из углеродных чешуек – светло-серый цвет, в которых распределены тёмные частицы металла с формой, близкой к сферической (рисунок 92).



Рисунок 92 – ПЭМ-изображение нанокомпозита системы C-Pd, полученного при температуре пиролиза 800 °C

Как показали электронно-микроскопические исследования, средний линейный диаметр металлических частиц незначительно растёт с увеличением температуры пиролиза от 10 до 14 нм.

В результате рентгенофазового анализа определено, что при всех температурах получения в нанокомпозитах содержатся фазы аморфного углерода и палладия. Рентгеноструктурный анализ показал, что пики отражения палладия при температурах пиролиза 900 – 1100 °C имеют несколько максимумов (рисунок 93), что, предположительно, может быть связано с растворением водорода в наночастицах палладия /187 – 190/.



Рисунок 93 – Фрагменты дифрактограмм нанокомпозитов системы C–Pd, полученных при температурах, °C: *1* – 500, *2* – 900, *3* – 1100

Для определения влияния растворения водорода на рентгеновскую дифракционную картину палладия были проведены исследования массивного металла чистотой 99,9 %. Как видно из представленной рентгенограммы (рисунок 94, а), в массивном палладии, полученном в отсутствии водорода, расщепление пиков не происходит. Однако после отжига массивного палладия в атмосфере водорода дифракционная картина резко меняется: на рентгенограмме наблюдается расщепление максимума отражения (111) на четыре пика (см. рисунок 94, б). Объяснить данный эффект можно образованием твёрдых растворов водорода в палладии нескольких преимущественных концентраций.

Полученный результат даёт основание полагать, что растворение водорода в нанодисперсном палладии приводит к аналогичной дифракционной картине: расщеплению максимумов отражения на несколько составляющих. По аналогии можно



Рисунок 94 – Рентгенограммы и фрагменты рентгенограмм массивного палладия: а) до отжига в атмосфере водорода; б) после отжига в атмосфере водорода

предположить, что и в наноразмерном металла образуются твёрдые растворы водорода в палладии нескольких преимущественных концентраций.

Как известно, твёрдые растворы водорода в палладии образуются по типу внедрения и имеют ГЦК кристаллическую решётку /192/. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки палладия при растворении в нём водорода. В связи с чем, для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора Pd–H график изменения межплоскостного расстояния (111) палладия от количества растворённого водорода построен по табличным данным для металла и его гидридов. За исходную точку в системе Pd–H взято значение межплоскостного расстояния (111) чистого палладия, равное 0,2245 нм /68/ (рисунок 95, линия 1). Дальнейший ход зависимости состава твёрдого раствора водорода в палладии определялся по соответствующим межплоскостным расстояниям гидридов палладия, значения которых приведены в таблице 33 /68/.

Таблица 33 – Состав гидридов палладия и межплоскостные расстояния (111)

Фаза	Межплоскостное	Количество водорода,
Φά3ά	расстояние, нм	атомных долей, %
$PdH_{0,6}$	0,2320	37,5
PdH _{0,7}	0,2344	42,85
PdH	0,2361	50



Рисунок 95 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pd–H от содержания водорода: *1* – изменение в массивном материале, *2* – изменение в наноматериале, *3* – нанокомпозит C–Pd–H, полученный при 900 °C

Для определения периода решетки фазы Pd в наносостоянии был синтезирован образец на наноалмазах в тех же условиях, что и изучаемые композиты. Пики отражения от фазы палладия в этом нанопорошке не имели расщепления (рисунок 96).



Рисунок 96 – Фрагмент рентгенограммы нанокомпозита Pd–C, полученного на наноалмазах при 900 °C

Межплоскостное расстояние (111) металлического Pd в наносостоянии оказалось равным 0,2205 нм, что явилось исходной точкой для зависимости изменения данного параметра кристаллической решётки наноразмерного твёрдого раствора водорода в палладии. Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию (см. рисунок 95, линия 2).

Оценочный расчёт состава твёрдого раствора проводился по межплоскостному расстоянию самого интенсивного максимума в расщеплённом пике отражения. Полученные значения межплоскостных расстояний (111) фазы палладия в нанокомпозитах Pd–C, синтезированных при различных температурах, и определённое количество растворённого водорода представлены в таблице 34.

Температура пиролиза, °С	Межплоскостное расстояние (111), нм	Количество водорода, атомных долей, %	
500	0,2230	21,47	
600	0,2222	14,57	
800	0,2218	11,12	
900	0,2207	1,72	
1100	0,2202	_	

Таблица 34 – Результаты рентгеноструктурного анализа наночастиц палладия

Во всех изученных образцах самый интенсивный максимум в расщеплённом пике имел наибольший или близких к наибольшему дифракционный угол (см. рисунок 93). Следовательно, определённые количества растворённого водорода (см. таблица 34) отвечают наименьшим концентрациям твёрдых растворов данного газа в палладии, присутствующих в образцах.

4.5 Определение форм присутствия кислорода в нанопорошках гафния с использованием методики оценки состава твёрдого раствора

Нанопорошки гафния были получены методом металлотермического восстановления (см. Приложение 2), размер частиц металла, по данным СЭМ оценивается в 10 – 20 нм (см. п. 3.2).

По данным дифракционного анализа после синтеза нанопорошки состояли только из фазы металлического гафния (рисунок 97). Оксидная фаза рентгенографически не обнаруживалась.

Однако исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что на поверхности наночастиц гафния присутствует аморфная плёнка толщиной 1 – 3 нм (рисунок 98, см. рисунок 20).



Рисунок 97 – Дифрактограмма нанопорошка гафния



Рисунок 98 – Электронная микрофотография высокого разрешения нанопорошка гафния

Из совокупности результатов дифракционного исследования и электронной микроскопии высокого разрешения можно предположить, что оксид гафния располагается на поверхности наночастиц В виде тонкой плёнки, В силу чего имеет несформировавшуюся кристаллическую структуру и, соответственно, не обнаруживается при фазовом анализе. При этом общее содержание кислорода в материале должно быть небольшим.

Однако исследование количества кислорода в нанопорошках гафния, проведённое в режиме фракционного газового анализа на газоанализаторе TC-600 фирмы Leco (см. Приложение 1), показало иные результаты по содержанию кислорода в образцах. На рисунке 99 для примера приведена эвалограмма выделения кислорода из нанопорошка гафния при фракционном газовом анализе.



Рисунок 99 – Кривая экстракции кислорода из образца нанопорошка гафния

Можно выделить два основных этапа экстракции кислорода из нанопорошка гафния во время фракционного газового анализа: 1 – выделение поверхностного кислорода; 2 – выделение кислорода, находящегося в объёме материала. Количественное содержание кислорода в разных фракциях, определённое при исследовании нанопорошков гафния, представлено в таблице 35.

Таблица 35 – Результаты фракционного газового анализа нанопорошка гафния

Массовая доля кислорода, %			
Общий	Поверхностный	Объёмный	
4,466	0,002	4,464	

Как известно, на поверхности любого материала кислород может находиться в адсорбированном состоянии, как в свободном виде, так и в составе различных молекул или функциональных групп. Однако результаты проведённого исследования показывают, что в нанопорошках гафния доля поверхностного кислорода весьма незначительна (см .таблица 35).

В свою очередь, в объёме материала кислород может присутствовать в фазе оксида или в растворённом виде, в данном случае – в металлического гафния.

С целью определения влияния растворимости кислорода в нанопорошках гафния на период решётки фазы металла были проведены исследования модельных образцов, полученных при одинаковых технологических параметрах, но различающихся атмосферой слива расплава – в аргоне или кислороде. На рисунке 99 представлены малои большеугловые дифракционные максимумы фазы гафния в образцах, соприкасавшихся с различными газовыми средами.



a)



б)

Рисунок 99 – Дифракционные максимумы: а) от плоскости (211) фазы гафния; б) от плоскости (101) фазы гафния

Из дифрактограмм видно, что получение материала в инертной среде приводит к смещению максимумов отражений в сторону углов, больших, чем табличное значение соответствующего межплоскостного расстояния металлического гафния. Это означает, что период решётки наноразмерного гафния меньше, чем значение данного параметра, характерного для крупнокристаллического состояния. Полученные профили интенсивности довольно узкие, на большеугловом пике наблюдается разделение αдублетности. Однако дифракционные максимумы от обеих плоскостей асимметричны. На профиле интенсивности (101) наблюдается наплыв со стороны меньших углов. На отражении от плоскости (211) данный эффект усиливается: «хвост» в область меньших углов продолжается вплоть до штрих-диаграммы твёрдого раствора кислорода в гафнии состава HfO_{0.27}. Обнаруженная асимметрия дифракционных максимумов указывает на присутствии в материале определённого количества твёрдого раствора на основе кристаллической решётки металлического гафния.

Проведение процесса в атмосфере кислорода приводит к смещению пиков отражения в область меньших углов по сравнению с массивным состоянием металла (см. рисунок 99). При этом центры тяжести линий от обеих плоскостей (101) и (211) находятся между табличными значениями крупнокристаллического гафния и твёрдого раствора кислорода в гафнии.

Таким образом, структура нанопорошков гафния претерпевает значительные изменения в зависимости от атмосферы процесса. Смещение максимумов отражения образца, разлитого в аргоне, в сторону меньших углов, разделение в нём α-дублетности характерно для наноразмерного состояния. Можно утверждать, что большая часть порошка в этом случае представляет собой металлический гафний. Твёрдый раствор в этом случае образуется только в небольшой части материала, что отражается в наплыве на профиле отражения от линии (101) и «хвостом» в область меньших дифракционных углов на максимуме (211).

Особенным свойством металлического гафния является весьма высокое количество растворяемого кислорода, причём литературные данные заметно расходятся по абсолютным значениям этой величины. Согласно диаграмме состояния /193, 194/, в металлическом гафнии при комнатной температуре растворяется 16 – 18 атомных долей, % кислорода. В другой работе /195/ приводится значение растворимости кислорода в 20,5 атомных долей, %. В каталоге дифрактограмм кристаллических веществ /68/ присутствуют данные только на одну фазу твёрдого раствора кислорода в гафнии, состав которой соответствует формуле HfO_{0,27}.

159

Таким образом, основываясь на совокупности приведённых данных, можно считать, что при соприкосновении с атмосферой кислорода в изучаемых нанопорошках образуется твёрдый раствор кислорода в гафнии.

Оценка состава твёрдого раствора кислорода в гафнии проведена на основании табличных значений фазы HfO_{0.27}/68/.

Для наноразмерного гафния, по результатам рентгеноструктурного анализа, межплоскостное расстояние d_{(211)Hf} оказалось равным 0,1023 нм, что на 0,002 нм меньше значения для массивного состояния /68/.

Исходя из экспериментальных значений, межплоскостное расстояние (211) в наноразмерном твёрдом растворе в таком случае должно составить $d_{(211)HfO}$ 1,028 нм вместо 1,030 нм по табличным данным /68/. В массивном состоянии растворение 1 % кислорода приводит к увеличению межплоскостного расстояния гафния на 1,85 10^{-4} нм /196/. В наноразмерном материале, соответственно, количество растворённого кислорода должно составить:

$$(O) = (d_{(211)HfO} - d_{(211)Hf}) / (1,85 \cdot 10^{-4}) =$$

= (1,028 - 1,023) / (1,85 \cdot 10^{-4}) =
= 0,005 / (1,85 \cdot 10^{-4}) =
= 27 атомных долей, % (66)

Оценка состава твёрдого раствора показывает, что в наноразмерном гафнии, который в ходе получения соприкасался с атмосферой кислорода, растворяется максимально возможное количество данного газ – 27 атомных долей, %.

В массовом соотношении в металлическом гафнии 27 атомных долей, % кислорода составляет 4,32 массовых долей, %. Это величина очень близка к значению количества кислорода – 4,464 массовых долей, %, определённому во фракционном элементном анализе (см. таблицу 35).

Таким образом, большая часть кислорода в нанопорошках гафния присутствует в составе твёрдого раствора. В адсорбированном виде и в фазе оксида содержится небольшое количество общего кислорода. Этот результат объясняет противоречие между рентгенофазовым и элементным анализами.

Предложенная методика защищена патентом Российской федерации № 2597935 С1, МПК G01N 23/20 B&2B 1/00 «Способ определения состава твёрдого раствора», авторы Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., др. (Приложение 5). Результаты диссертационной работы по оценке состава твёрдого раствора наноматериалов используются в процессе обучения студентов на кафедре Функциональных систем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (см. Приложение 4).

Выводы по главе

Предложен способ оценки состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа; зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии $a_{\text{масс}}$ и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем же способом, что и твёрдый раствор, по формуле: $a_{\text{нано}} - a_{\text{масс}} = \pm \Delta a$, и корректировки зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов, на величину $\pm \Delta a$.

5 Практические приложения

5.1 Способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц металлов

Развитая поверхность и избыточная энергия поверхностных атомов обуславливают чрезвычайно высокую химическую активность наноматериалов, что проявляется в изменении температуры, скорости, теплового эффекта взаимодействия, величины степени превращения при данных условиях, повышенной пирофорности, особых каталитических свойствах /197/.

Наночастицы способны эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями, включая инертные газы и благородные металлы. Например, обнаружено, что на нанопорошках при их дроблении происходит необратимая адсорбция инертных газов, причём молекулы газа образуют с поверхностными атомами частиц прочные связи. В этом смысле справедливо утверждение, что для наночастиц не существует инертной среды /198/.

Как известно, нанопорошки металлов при взаимодействии с атмосферой быстро окисляются или самовозгораются. Для их стабилизации проводится пассивация, заключающаяся в нанесении на поверхность материала различного рода защитных слоев. Обычно в качестве защитного покрытия на наночастицах создаётся оксидная пленка /107, 199 – 200/. В ходе хранения нанопорошков при комнатной температуре может происходить увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя.

Изучение процессов окисления и самовоспламенения наноматериалов на воздухе дает информацию об их реакционной способности. Определение кинетических закономерностей окисления нанопорошков металлов помимо чисто фундаментального интереса, связанного с дальнейшим развитием представлений о дисперсном состоянии вещества, позволяет прогнозировать вероятность воспламенения наноматериалов либо, наоборот, потерю ими своей активности, а также устанавливать сроки и условия их хранения. Эти данные играют важную роль при разработке технологических процессов с использованием наноматериалов и при оценке их пожаро- и взрывоопасности.

В настоящее время единственным способом прямого измерения толщины оксидной плёнки на наночастицах является электронная микроскопия высокого разрешения. Этот метод является локальным, длительным и дорогостоящим, в связи с чем, его доступность для исследований и контроля весьма ограничена.

Поэтому возникает необходимость разработки интегрального, достаточно быстрого и доступного метода определения толщины оксидной плёнки на наночастицах.

Порошки переходных металлов получены методом химического диспергирования (см. Приложение 2), а также порошок железа микронных размеров восстановлен из промышленного оксида водородом. Далее образцы пассивировались в атмосфере технического азота при комнатной температуре. Условия получения порошков приведены в таблице 36.

Металл	Температура восстановления,	Время восстановления, ч
	°C	
$\mathrm{Fe}_{\mathrm{gid}}$	450	1
	800	1
Fe _{ox}	450	1
	800	1
	200	21
Со	300	8
	400	5
Ni	200	5
	300	5
	400	5
	700	4
Мо	750	4
	800	4
	750	4
W	800	4
	850	4

Таблица 36 – Режимы восстановления нанопорошков металлов

По результатам фазового анализа после восстановления при выбранных условиях исходных гидроксида FeOOH и оксида железа FeO были получены порошки железа, в которых наблюдались следы оксидных фаз. Фазовый анализ порошков никеля, молибдена и вольфрама показал, что материалы состоят только из фазы металла, оксидная фаза рентгенографически не обнаруживается. Нанопорошки кобальта содержали фазы Со-ГЦК, Со-ГПУ, Со(OH)₂ и СоО в различных соотношениях в зависимости от температуры восстановления (таблица 37).

Присутствие фазы оксида в образцах кобальта, восстановленных при температурах 300 и 400 °C, связано с вторичным окислением материала. Наличие фаз гидроксида кобальта и оксидов в образце, полученном при 200 °C, обусловлено неполным восстановлением материала.

Электронные микрофотографии образцов представлены на рисунке 100.

Образцы	Со ГЦК Со ГПУ		CoO	Co(OH) ₂
	массовая доля,	массовая доля,	массовая доля,	массовая доля,
	%	%	%	%
Co200	11	56	20	13,0
Co300	31	53	16	—
Co400	50	48	2,0	—

164

Таблица 37 – Количественный фазовый анализ наночастиц кобальта



a)









e)



Рисунок 100 – Микрофотографии нанопорошков Fe_{gid450} (a); Fe_{gid800} (б); Fe_{ox450} (в); Fe_{ox800} (г); кобальта 300 (д), никеля 200 (е), молибдена 700 (ж) и вольфрама 750 (з)

Порошок железа Fe, восстановленный при 450 °C из гидроксида, состоит из мелких частиц сферической формы (см. рисунок 100 а). Получение из гидроксида железа при 800 °C приводит к спеканию частиц и образованию между ними контактных перешейков (см. рисунок 100 б). Сферическая форма наблюдается также в порошках, восстановленных из оксида железа при обеих температурах (см. рисунок 100 в, г). В полученных образцах частицы железа спечены, но визуально различимы. Размер частиц в порошках, восстановленных из оксида железа, визуально больше, чем из гидроксида.

По полученным данным установлено, что нанопорошки кобальта и никеля имеют форму частиц близкую к сферической и собраны в крупные агрегаты. Каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками. Нанопорошки никеля сильно спечены. В образцах молибдена (рисунок 100, в) частицы собраны в агрегаты, плотность которых возрастает с увеличением температуры восстановления.

Не спечённые частицы контактируют друг с другом, образуя цепочки, их форма близка к сферической. Частицы образцов вольфрама имеют равноосную форму с явно выраженной огранкой (рисунок 100, г). Мелкие частицы агрегированы, более крупные контактируют друг с другом.

По микрофотографиям качественно определяется наличие оксидной пленки, которая светится на поверхности образцов (см. рисунок 100, а и г).

Размерные характеристики нанопорошков металлов представлены в таблице 38.

Как видно из полученных данных, с увеличением температуры восстановления уменьшается удельная поверхность материалов, растёт эффективный средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр и средний арифметический диаметр частиц, что обусловлено процессами коагуляции и спекания.

Образец	$S_{yд}$, м ² /г	D _{эф[3,2]} , нм	D _[1,0] , нм	D _{ОКР[4,3]} , нм
Fegid450	15	50	120	55
Fe _{gid800}	0,5	1500	250	75
Fe _{ox450}	9,4	80	2400	89
Fe _{ox800}	6,8	110	4400	131
Co200	18	38	120	60
Co300	13	52	122	55
Co400	5	140	193	48
Ni200	12	56	50	33
Ni300	6	115	168	78
Ni400	5	140	217	191
Mo700	< 0,1	-	64	26
Mo750	< 0,1	-	69	35
Mo800	< 0,1	_	78	46
W750	0,9	346	531	81
W800	0,8	390	1581	82
W850	0,2	1550	1744	87

Таблица 38 – Характеристики дисперсности нанопорошков металлов

Как видно из представленных данных, порошки, восстановленные из оксида железа при обеих температурах, имеют средние линейные размеры в микронном диапазоне, хотя S_{уд} и, соответственно, средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр намного меньше. Данный результат можно объяснить окисленностью частиц, на поверхности которых находится рыхлая оксидная плёнка. Соответственно, к наноразмерным можно отнести только образец Fe_{gid450.}

Средневзвешенные объёмные диаметры ОКР у нанопорошка никеля увеличиваются в 6 раз при изменении температуры восстановления от 200 до 400 °C. У порошка молибдена при повышении температуры получения на 100 градусов рост ОКР происходит на 20 нм, а у вольфрама изменение величины ОКР совсем незначительное, близкое к ошибке расчёта. Данные результаты, скорее всего, связаны с диффузионной подвижностью границ зёрен в металлах при температурах синтеза.

В образцах кобальта наблюдается уменьшение средневзвешенных объёмных диаметров ОКР с ростом температуры восстановления. Поскольку расчёт размеров ОКР проводился только для ГЦК-фазы, полученный результат можно связать с многофазным состоянием материалов.

Толщину оксидной пленки на наночастицах металлов предложено рассчитывать по результатам термогравиметрического анализа, в котором определяется количество оксида в образцах /201/. Для математического описания расчёта принимаются следующие допущения (рисунок 101): форма частиц сферическая, оксид располагается на поверхности частицы в виде шарового слоя и имеет равномерную толщину h.



Рисунок 101 – Модель для расчета толщины оксидной пленки, где R_o – радиус частицы, R – радиус металла, h – толщина оксидного слоя

Исходя из модели, объём поверхностного слоя ∆V выражается через уравнения (67) и (68). В уравнении (67) объём поверхностного слоя равен разнице объёма частицы и объёма металла. В уравнении (68) объём поверхностного слоя вычислен через долю оксида металла в объёме частиц.

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi \left(R_0^3 - R^3\right) = \frac{4}{3}\pi \left(R_0^3 - \left(R_0 - h\right)^3\right)$$
(67)

$$\Delta V = v_{MeO} \cdot V \tag{68}$$

где v_{Meo} – содержание оксида металла, массовых долей, %.

R₀ – радиус частицы, м

R – радиус металла, м

h – толщина поверхностного слоя, м.

Далее, приравнивая уравнения (67) и (68), получено выражение для определения толщины оксидного слоя:

$$v_{\text{Meo}} \cdot \frac{4}{3} \pi R_o^3 = \frac{4}{3} \pi \left(R_o^3 - \left(R_o - h \right)^3 \right)$$
(69)

После преобразования

$$v_{\rm Meo} \cdot R_o^3 = R_o^3 - (R_o - h)^3$$
(70)

И далее

$$v_{\text{Meo}} \cdot R_o^3 = R_o^3 - (R_o^3 - 3R_o^2h + 3R_oh^2 - h^3)$$
(71)

$$v_{\text{Meo}} \cdot \mathbf{R}_{o}^{3} = 3\mathbf{R}_{o}^{2}\mathbf{h} - 3\mathbf{R}_{o}\mathbf{h}^{2} + \mathbf{h}^{3}$$
 (72)

$$h^{3} - 3R_{o}h^{2} + 3R_{o}^{2}h - v_{Meo} \cdot R_{o}^{3} = 0$$
(73)

Если принять $R_{o} = 1$, то

$$h^3 - 3h^2 + 3h - v_{Meo} = 0 \tag{74}$$

На рисунке 102 представлен график зависимости толщины оксидной пленки от содержания оксида металла для частицы радиусом 1 нм.



Рисунок 102 – Зависимость толщины оксидной пленки от содержания оксида металла

В общем случае кубическое уравнение имеет три корня. Для определения толщины оксидного слоя использовался вещественный корень X₁, имеющий физический смысл, и средний линейный радиус частиц, определённый по данным электронной микроскопии (см. таблицу 38):

$$X_1 \cdot R_0 = h \tag{75}$$

где R₀-средний размер частиц, нм.

Результаты расчетов толщины оксидной пленки на поверхности образцов представлены в таблице 39.

Из полученных данных видно, что методика имеет ограничения для материалов, в поверхностной плёнке которых содержится несколько оксидных фаз, в частности, для кобальта. Поскольку расчёт проводился для оксида CoO, а в образцах присутствовал оксид Co₃O₄, то получены завышенные результаты толщины оксидной плёнки.

В порошках железа, независимо от крупности частиц, толщина оксидной плёнки оказалась примерно одинаковой.

Образец	Толщина оксидной плёнки, нм
Fe _{gid450}	5,0
Fe_{gid800}	4,0
Fe_{ox450}	4,7
Fe_{0x800}	5,6
Co200	45,8
Co300	15,1
Co400	18,4
Ni200	2,3
Ni300	1,3
Ni400	1,4
Mo700	4,5
Mo750	2,2
Mo800	2,0
W750*	3,4
W800*	4,0
W850*	3,1

Таблица 39 – Толщина оксидной плёнки на поверхности частиц металлов

* по результатам фотоэлектронной спектроскопии

Порошки вольфрама испарялись в ходе термогравиметрических исследований, в связи с чем, оценка толщины поверхностной плёнки для этих материалов проведена методом фотоэлектронной спектроскопии (см. Приложение 1) /202/. Значения толщины оксида получены в предположении, что частицы металла покрыты сплошной пленкой WO₃.

Проведено сравнение расчётных и реальных значений толщины оксидной плёнки на нанопорошках никеля. Как видно на ПЭМ-изображениях этих материалов оксидная плёнка визуально не обнаруживается, что свидетельствует о малой её толщине (рисунок 103, а). Расчётные значения 1 – 2 нм соответствуют прямым наблюдениям.

Правильность расчёта толщины оксидной плёнки на порошках вольфрама методом фотоэлектронной спектроскопии подтверждаются данными ПЭМ. Оба метода дают схожие результаты – 3 – 4 нм (рисунок 103, б).



Рисунок 103 – ПЭМ-изображения никеля, восстановленного при 300 °C (а), и вольфрама, восстановленного при температуре 750 °C (б)

a)

б)

Таким образом, предложена методика расчета толщины оксидной плёнки наночастиц металлов по термогравиметрическим данным. Определена толщина защитного поверхностного слоя частиц никеля, кобальта и молибдена. Рассчитанные значения соответствуют толщине оксидной плёнки на наночастицах металлов, определённые прямым методом ПЭМ. Отмечено, что предложенный метод имеет ограничения для материалов, состоящих из нескольких фаз.

Получено свидетельство о регистрации объекта интеллектуальной собственности «Способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц металлов» № 64-217-2013 ОИС от 27.09.2013 (Приложение 6).

5.2 Окисление нанопорошков переходных металлов, исследования на пирофорность и самовозгорание

5.2.1 Низкотемпературное окисление нанопорошков переходных металлов в условно герметичной упаковке

В большинстве случаев температурный фактор оказывает значительное влияние на скорость окисления металлов, поскольку энергетическое воздействие изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, растворимость веществ друг в друге и, в частности, кислорода, скорости химических реакций.

Однако в большинстве своём металлы хранятся и эксплуатируются при температуре окружающей среды, поэтому исследование низкотемпературного окисления важно, в первую

очередь, с практической точки зрения. В случае нанопорошков представляют также интерес вопросы временной стабильности данных материалов, определяющие их долговечность и, как следствие, пригодность для использования.

В данной работе исследование процесса низкотемпературного окисления порошков переходных металлов проводилось при комнатной температуре. Для этого изучаемые материалы помещались в условно герметичную упаковку: бюксики, которые хранились в специальном шкафу. Через определённые промежутки времени измерялась масса образцов (см. Приложение 1).

На рисунке 104 приведены графики прироста массы порошков железа разной крупности в ходе низкотемпературного окисления.



Рисунок 104 – Изменение массы порошков железа при выдержке на воздухе в условно герметичной упаковке

Из представленных результатов видно, что быстрее всего окисляется мелкий порошок железа, который получен из гидроксида при 450 °C. Также значительный прирост массы наблюдается у образца, восстановленного при этой же температуре из оксида. У порошков железа, полученных при 800 °C, прирост массы происходит по линейному закону (см. рисунок 104). В последних двух случаях скорость окисления металла практически не изменяется во времени.

Графики изменения массы образцов Со при выдержке на воздухе при комнатной температуре в условно герметичной упаковке приведены на рисунке 105.

Как видно из полученных данных, прирост массы нанопорошка, полученного при 200 °C, происходит в течение первых 35 дней и составляет около 0,5 %. После этого увеличение массы образца прекращается.



Рисунок 105 – Изменение массы нанопорошков кобальта при выдержке на воздухе в условно герметичной упаковке

Данный материал после получения был сильно окислен (см. таблица 39). За время выдержки при комнатной температуре фазовый состав нанопорошка сильно изменился (рисунок 106): в образце практически не осталось фазы гидроксида кобальта Co(OH)₂.



Рисунок 106 – Рентгенограммы нанопорошка кобальта: восстановленного при 200 °C, 21 час (верхняя), выдержанного в условно герметичной упаковке (нижняя)

В соответствии с этим итоговое изменение массы материала является суперпозицией её уменьшения из-за разложения гидроксида и увеличения в процессе окисления.

Изменение массы образца кобальта, восстановленного при температуре 300 °С, проходит в течение 50 дней (см. рисунок 105). Общее увеличение массы составляет около 0,7 %. При дальнейшей выдержке при комнатной температуре изменение массы нанопорошка не наблюдается. Как показал рентгенодифракционный анализ (рисунок 106), за время хранения в материале увеличилось содержание фазы СоО.



Рисунок 106 – Рентгенограммы нанопорошка кобальта: восстановленного при 300 °С (нижняя), выдержанного в условно герметичной упаковке (верхняя)

Таким образом, совокупность результатов исследования позволяет считать, что прирост массы нанопорошка кобальта, восстановленного при температуре 300 °С, происходит за счет протекания процесса окисления. При этом скачкообразное изменение массы образцов может быть связано с температурой, влажностью и т.д. окружающей среды, т.е. условиями хранения.

ПЭМ-микрофотографии нанопорошка Со, полученного при температуре 300 °С и выдержанного в течение девяти месяцев в условно герметичной упаковке, приведены на рисунке 107. На представленных изображениях видно, что наночастицы кобальта покрыты плёнкой, которая по электронной дифракции определяется как оксидная. Толщину плёнки можно оценить в 5–7 нм.



a)

б)



в)

Рисунок 107 – ПЭМ-изображениям (а, б) и электронограмма (в) нанопорошка кобальта, восстановленного при температуре 300 °C, после выдержки в условно герметичной упаковке

Прирост массы образца кобальта, восстановленного при температуре 400 °C (см. рисунок 105), интенсивно происходит в течение первых 15 дней выдержки и составляет 0,05 %. Затем в течение 50 суток наблюдается медленное увеличение массы нанопорошка приблизительно на 0,03 %.

Исследование фазового состава данного нанопорошка после выдержки в условно герметичной упаковке показывает, что содержание оксида в образце практически не изменилось (рисунок 108).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что увеличение массы нанопорошка кобальта, восстановленного при температуре 400 °, происходящее в первые несколько суток, обусловлено адсорбцией водяных паров или иных газов, окисление материала в это время происходит в незначительной степени.



Рисунок 108 – Рентгенограммы нанопорошка кобальта, восстановленного при 400 °С (нижняя), выдержанный в условно герметичной упаковке (верхняя)

Наибольшая площадь поверхности (см. таблица 38) наблюдается у образца Со, восстановленного при температуре 200 °С. Можно предположить, что и увеличение массы за счёт окисления должно быть у этого нанопорошка. Однако наибольший прирост массы наблюдается у образца кобальта, полученного при 300 °С. Данный результат объясняется разложением в образце Со, восстановленном при 200 °С, в ходе низкотемпературной выдержки фазы гидроксида кобальта. Вследствие протекания этого процесса происходит убыль массы материала. У нанопорошка кобальта, полученного при температуре 400 °С, наименьшая площадь поверхности и, соответственно, окисление приводит к небольшому увеличению массы образца.

Расчёт показывает, что после выдержки на воздухе во всех нанопорошках средневзвешенные объёмные диаметры ОКР фазы ГЦК кобальта уменьшаются (рисунок 109, а, б, в). Это объясняется протеканием процесса окисления.

Наибольшие значения D_{OKP[4,3]} фазы ГЦК имеет нанопорошок кобальта, восстановленный при 400 °C (см. рисунок 109, г). Это, по всей видимости, связано с увеличением в материале содержания данной высокотемпературной фазы Со с повышением температуры синтеза образца.

На следующем рисунке 109 представлены зависимости увеличения массы нанопорошков никеля в ходе их выдержки на воздухе при комнатной температуре в условно герметичной упаковке.



Рисунок 108 – Распределение ОКР по размерам в исходных и выдержанный на воздухе нанопорошках кобальта, полученных при температурах: а – 200, б – 300, в – 400 °С, г –

выдержанные образцы



Рисунок 109 – Изменение массы нанопорошков никеля при выдержке на воздухе в условно

герметичной упаковке

176

Из приведённых данных следует, что относительное изменение массы нанопорошков никеля в ходе выдержки заметно уменьшается с ростом температуры восстановления образцов.

У образца никеля, полученного при 200 °С, прирост массы продолжается в течение 20 дней и составляет около 0,38 % (см. рисунок 109). Как показали исследования, дальнейшая выдержка не приводит к изменению массы нанопорошка. По данным рентгенофазового анализа, в данном образце после выдержки в условно герметичной упаковке в течение трёх месяцев оксид никеля не обнаруживается (рисунок 110).



Рисунок 110 – Рентгенограммы нанопорошка никеля: восстановленного при 200 °С (верхняя), выдержанный в условно герметичной упаковке (нижняя)

Прирост массы образца никеля, восстановленного при 300 °С, интенсивно протекает первые 25 дней, а затем в незначительной степени в течение следующих 20 дней (см. рисунок 111). Общее увеличение массы материала небольшое и составляет порядка 0,18 %. Оксид никеля в данном образце методом рентгеновского фазового анализа не обнаружен (рисунок 111).

У нанопорошка никеля, восстановленного при температуре 400 °C (см. рисунок 111), увеличение массы происходит в течение 40 суток от начала наблюдения и составляет около 0,15 %. Затем кривая изменения массы материала выходит на горизонталь.

Как показал рентгенофазовый анализ, образец никеля, восстановленный при 400 °С, после выдержки в условно герметичной упаковке в течение двух месяцев содержит кроме металла также небольшое количество фазы оксида NiO (рисунок 112).



Рисунок 111 – Рентгенограммы нанопорошка никеля, восстановленного при 300 °С (верхняя), выдержанный в условно герметичной упаковке (нижняя)



Штрих-диаграмма: NiO

Рисунок 112 – Рентгенограммы нанопорошка никеля, восстановленного при 400 °С (нижняя), и выдержанного в условно герметичной упаковке (верхняя)

Рассчитанные распределения ОКР по размерам в исходных и выдержанных на воздухе при комнатной температуре наноразмерных порошках никеля представлены на рисунке 113.

Полученные данные показывают, что во всех нанопорошках никеля после выдержки на воздухе средневзвешенные объёмные диаметры ОКР уменьшаются (см. рисунок 113, а, б, в), что связано с протеканием процесса окисления. С увеличением времени выдержки при



179

Рисунок 113 – Распределение ОКР по размерам в исходных и выдержанный на воздухе нанопорошках никеля, полученных при температурах: а – 200, б – 300, в – 400 °С, г – выдержанные образцы

комнатной температуре с трёх до восьми месяцев изменение величины D_{OKP[4,3]} не происходит, а кривые распределения OKP по размерам практически совпадают (см. рисунок 113, г). По всей видимости, наблюдаемый результат обусловлен образованием защитной оксидной плёнки на поверхности наночастиц в первые дни контакта материала с воздухом. Рассчитанные кривые распределения OKP по размерам наглядно подтверждают прекращение процесса окисления в данном образце никеля.

Наибольшие диаметры D_{OKP[4,3]} и полидисперсный характер распределения OKP по размерам наблюдается в нанопорошке Ni, восстановленном при 400 °C, что аналогично соотношениям данных величин в исходных образцах.

На рисунке 114 представлены кривые изменения массы нанопорошков молибдена в ходе выдержки на воздухе при комнатной температуре в условно герметичной упаковке. Из полученных зависимостей следует, что с увеличением температуры восстановления порошков молибдена уменьшается относительное изменение массы материала в ходе выдержки при комнатной температуре.



Рисунок 114 – Изменение массы образцов молибдена при выдержке на воздухе в условно герметичной упаковке

У образца молибдена, полученного при 700 °С, прирост массы продолжается в течение 50 дней и составляет около 2,0 %, (см. рисунок 114). В ходе дальнейшей выдержки изменение массы образца не наблюдается. После выдержки порошка в условно герметичной упаковке в течение трёх месяцев фаза оксида молибдена рентгенографически не обнаруживается (рисунок 115).



Штрих диаграмма: Мо

Рисунок 115 – Рентгенограмма нанопорошка молибдена, восстановленного при 700 °С и выдержанного в условно герметичной упаковке в течение 3 месяцев

Прирост массы образца молибдена, полученного при температуре 750 °C (см. рисунок

180
114), составляет примерно 1,3 % и протекает в течение первых 45 суток. После этого график изменения массы материала выходит на горизонталь.

Увеличение массы порошка Мо, полученного при температуре 800 °С, наблюдается 30 дней (см. рисунок 114). При этом прирост массы материала составляет около 0,8 %. Дальнейшая выдержка в течение последующих 40 дней не приводит к изменению массы образца.

На рисунке 116 представлены результаты исследования изменения массы порошков вольфрама в ходе выдержки на воздухе при комнатной температуре в условно герметичной упаковке.

Из полученных зависимостей видно, что изменение массы у всех образцов очень незначительное. При этом относительное изменение массы порошков W в ходе выдержки уменьшается с ростом температуры восстановления материала. Так же, как показали результаты дифракционного фазового анализа, во всех образцах W после выдержки в течение трёх месяцев в условно герметичной упаковке оксиды вольфрама рентгенографически не обнаруживаются (рисунок 117).

Прирост массы порошка вольфрама, восстановленного при 750 °С, происходит в первые 35 дней эксперимента и составляет 0,45 %, (см. рисунок 116). Изменение массы образца W в ходе дальнейшей выдержки не наблюдается.



Рисунок 116 – Изменение массы образцов вольфрама при выдержке на воздухе в условно герметичной упаковке



Рисунок 117 – Рентгенограмма нанопорошка вольфрама, восстановленного при 850 °С и выдержанного в условно герметичной упаковке в течение 3 месяцев

Изменение массы порошка вольфрама, полученного при температуре 800 °С (см. рисунок 116), составляет 0,33 % и фиксируется в течение 35 суток. Затем график увеличения массы материала выходит на горизонталь.

Прирост массы образца W, полученного при температуре 850 °C, наблюдается 22 дня (см. рисунок 116) и равно 0,25 %. Последующие измерения не показывают изменения массы порошка вольфрама.

Таким образом, из проведённых исследований следует, что с увеличением температуры восстановления изменение массы нанопорошков переходных металлов при выдержке на воздухе в условно герметичной упаковке уменьшается. Это объясняется изменением размеров частиц в образцах: чем выше температура получения, тем больше радиус частиц и, соответственно, меньше площадь поверхности, на которой может образовываться оксидная плёнка.

5.2.2 Экспериментальное определение скорости распространения пламени в нанопорошках переходных металлов

Порошки металлов были испытаны на скорость распространения пламени согласно наормативного документа /203/ (см. Приложение 1).

Исследования порошков Fe проведены с различными площадями и высотами профиля треугольной призмы (таблица 40). Изученные образцы наноразмерного железа тлели при

всех площадях профиля заготовок. При этом скорость распространения пламени V_{p.п} в нанопорошках железа (см. таблица 40), зависит от площади сечения треугольной призмы. Но во всех проведённых экспериментах V_{p.n}. больше величины 1·10³ м/с, определяющей границу опасности возгорания материала /203/.

Таблица 40 – Результаты экспериментального определения скорости распространения пламени в нанопорошках железа

	Площадь	Длина	Высота	Время	Скорость
Образец	профиля S, мм ²	образца <i>l</i> ,	профиля h,	горения τ_{pn} ,	горения V _{рп} ,
		СМ	ММ	с	м/с
нанопорошок Fe,	4,5	51,9	3	370	$1,40\cdot 10^{-3}$
	8	29,2	4	143	$2,00 \cdot 10^{-3}$
	12,5	18,7	5	103	$1,82 \cdot 10^{-3}$
	18	13,0	6	77	$1,69 \cdot 10^{-3}$
	32	7,3	8	45	$1,62 \cdot 10^{-3}$
Порошок Fe,					
70 мкм	пламя не распространяется				

Микронный порошок железа не воспламенялся при всех исследованных площадях профиля треугольной призмы.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Вид и скорость горения материала определяются большим количеством факторов. В первую очередь тепловыделением и теплоотводом в процессе химического взаимодействия, а также скоростью диффузии реагентов к месту реакции. При площади сечения треугольной призмы 9 мм², вероятно, теплоотвод происходит интенсивно. В результате тепла на поддержание окисления остаётся немного, что и определяет относительно малую скорость распространения пламени. В случаях больших площадей сечений призмы за время горения кислород, по всей видимости, не успевает диффундировать во внутренние части профиля. Таким образом, при увеличении площади сечения образца наблюдается уменьшение скорости распространения пламени.

Как показали результаты эксперимента, с точки зрения поддержания реакции окисления наиболее оптимальным соотношением между поступлением тепла в систему и подводом к ней кислорода обладает профиль треугольной призмы с площадью 16 мм, который обуславливает наибольшую скорость горения.

Результаты рентгеновского фазового состава нанопорошков железа после испытания на скорость распространения пламени показали, что во всех образцах присутствуют фаза металлического железа и оксиды Fe₂O₃ и Fe₃O₄ (рисунок 118).



Рисунок 118 – Фазовый состав нанопорошков Fe после испытаний на скорость распространения пламени

Из данных рентгенофазового анализа следует, что при всех зафиксированных скоростях горения окисление нанопорошка Fe проходит не полностью. В таблице 41

представлены результаты определения количественного фазового состава исследуемых материалов после испытаний на скорость распространения пламени.

Таблица 41 – Количественное содержание фаз в нанопорошках Fe после испытаний на скорость распространения пламени

Площадь профиля,	α-Fe,	Fe ₃ O _{4,}	Fe_2O_{3}
MM ²	объёмная доля, %	объёмная доля, %	объёмная доля, %
0,045	9	45	46
0,08	6	57	37
0,125	7	51	42
0,18	12	53	35

Как видно из полученных результатов, наименьшее содержание металлического железа зафиксировано в образце с самой высокой скоростью горения. В этом же нанопорошке наблюдается максимальное количество оксида Fe₃O₄. Самое большое содержание оксида Fe₂O₃ присутствует в материале, с самой низкой скоростью горения. Из этого можно заключить, что при медленном горении окисление идёт по пути образования на поверхности высшего оксида. Более интенсивное образование промежуточного оксида Fe₃O₄ наблюдается при высокой скорости горения. Это может быть связано с высоким тепловыделением вследствие большой интенсивности реакции окисления и, следовательно, разогревом материала. Данные процессы облегчают диффузию кислорода во внутренние слои сформированной из нанопорошка треугольной призмы, что обуславливает окисление новых частиц металла с образованием промежуточного оксида.

Результаты расчёта распределения ОКР по размерам представлены в таблице 42 и на рисунке 119.

Таблица 42 – Средние размеры D_{OKP[4,3]} ОЦК-фазы железа в нанопорошках железа после горения

Площадь профиля, мм ²	D _{ОКР[4,3]} , нм
0,045	31
0,08	29
0,125	36
0,18	38

Результаты расчёта средневзвешенных объёмных диаметров ОКР фазы ОЦК-железа коррелирует с количественным содержанием данного металла в нанопорошках. Наименьшая величина D_{OKP[4,3]} фазы железа – 29 нм – наблюдается в материале с максимальной скоростью горения. Однако в образце с самой маленькой скоростью горения значение D_{OKP[4,3]} фазы

железа оказывается близким и составляет 31 нм.



Рисунок 119 – Распределение ОКР по размерам ОЦК-фазы железа после испытания на скорость распространения пламени

Длина образцов кобальта, никеля и молибдена во всех испытания на скорость распространения пламени была одинаковой и составляла 0,17 м.

По треугольной призме, сформированной из нанопорошка Со 200, пламя не распространялось. Этот результат, по всей видимости, связан с высокой окисленностью данного образца. В нанопорошки Со 300 и Со 400 наблюдалось тление. Микронный образец кобальта не воспламенялся.

В таблице 43 приведены результаты испытаний на скорость распространения пламени нанопорошков кобальта. Как видно из полученных данных, скорость распространения пламени зависит от площади сечения треугольной призмы, а именно: с увеличением S

профиля скорость распространения пламени падает.

Таблица 43 – Результаты экспериментального определения скорости распространения пламени в порошках кобальта, никеля, молибдена

	Площадь профиля	Высота профиля	Время горения	Скорость
Образен	S , мм ²	h, мм	$ au_{p\Pi}, c$	горения V _{рп} ,
opposed			-	м/с
нанопорошок	Пламя не распространяется			
Co 200				
	0	2	62	$2.7 \cdot 10^{-3}$
нанопорошок	25	5	82	2,7.10 2.0.10 ⁻³
Co 300	64	8	109	$\frac{2,0\ 10}{1\ 6\cdot 10^{-3}}$
	9	3	85	$2.0 \cdot 10^{-3}$
	16	3	08	$2,0\ 10$ 1.7.10 ⁻³
нанопорошок	25	5	113	1,710 1.5.10 ⁻³
Co 400	32	6	121	1,3 10 1 4.10 ⁻³
	64	8	121	1,410 1 3.10 ⁻³
Порощок Со.	01		12)	1,5 10
1,5 мкм	Пламя не распространяется			
	9	3	377	0,45.10-3
нанопорошок Ni 200	25	5	532	$0,32 \cdot 10^{-3}$
	64	8	785	0,21.10-3
	9	3	487	0,35.10-3
нанопорошок Ni 300	25	5	636	0,26.10-3
	64	8	823	0,21.10-3
нанопорошок —				
Ni 400	Пламя не распространяется			
Порошок Ni.				
2,5 мкм	Не воспламенялся			
нанопорошок				2
Mo 700	9	3	442	$0,38 \cdot 10^{-5}$
нанопорошок	0	3	101	$0.80 \cdot 10^{-3}$
Mo 750	7	J	171	0,09 10
нанопорошок	9	3	212	$0,81 \cdot 10^{-3}$
M0 800				
Порошок		Плания		1
Мо, 2,5 мкм	Пламя не распространяется			

Исследования фазового состава показали, что нанопопрошки кобальта в ходе горения

также полностью не окисляются (рисунок 120). В образцах после испытания присутствовали не только оксиды, но и металлические фазы.



Штрих-диаграммы: пунктир – CoO, сплошная – Co₃O₄ Рисунок 120 – Фазовый состав нанопорошков Co, восстановленного при 300 °C, после испытаний на скорость распространения пламени

Изучение скорости распространения пламени на порошках никеля показало следующие результаты. По треугольной призме, сформированной из нанопорошка Ni 400, горение не распространялось. Это может быть обусловлено большими размерами частиц данного материала. При испытаниях образцов Ni 200 и Ni 300 наблюдалось тление. Порошок никеля микронного размера не воспламенялся.

Результаты испытаний образцов никеля различной крупности приведены в таблице 43.

Как видно из полученных данных, с увеличением площади сечения треугольной призмы скорость распространения пламени в нанопорошках никеля уменьшается. Также с увеличением температуры восстановления образцов Ni скорость распространения пламени падает, что, скорее всего, связано с увеличением размера частиц.

Как показал рентгенофазовый анализ, в ходе горения исследованные нанопорошки никеля окисляется не полностью. Образцы содержат большое количество фазы металлического никеля (рисунок 121).

В ходе испытаний порошков молибдена на скорость распространения пламени на всех образцах наблюдалось тление. Крупный порошок молибдена не воспламенялся. В таблице 43 представлены результаты определения скорости распространения пламени.



Штрих-диаграммы: пунктир – NiO, сплошная – Ni Рисунок 121 – Фазовый состав нанопорошка Ni, восстановленного при 300 °C, после испытания на скорость распространения пламени

В образцах Мо, полученных при 750 и 800 °С, скорость распространения пламени примерно одинаковая. В порошке, восстановленном при 700 °С, скорость распространения пламени в 2,5 раза меньше. Порошки молибдена при горении полностью не окисляются (рисунок 122). В материале присутствуют фазы различных оксидов и металлическая фаза.



Штрих-диаграммы: пунктир – MoO₃, точка-тире – MoO₂, сплошная – Mo₄O₁₁ Рисунок 122 – Фазовый состав нанопорошков Мо, восстановленного при 700 °C, после испытаний на скорость распространения пламени

При испытании порошков вольфрама на скорость распространения пламени возгорания материала не происходило на всех образцах, что, скорее всего, вызвано достаточно большими размерами полученного материала.

5.2.3 Исследование нанопорошков, полученных методом химического диспергирования, на пирофорность

При испытаниях нанопорошков железа, кобальта, никеля, меди, молибдена и порошка вольфрама на пирофорность (см. Приложение 1) самовоспламенение не наблюдалось. Соответственно данные материалы, полученные методом химического диспергирования, к пирофорным не относятся. Этот результат обусловлен присутствием на поверхности частиц тонкой оксидной плёнки, которая препятствует непосредственному контакту металла и кислорода.

5.2.4 Испытания нанопорошков на склонность к самовозгоранию

При проведении испытания нанопорошка железа на склонность к самовозгоранию (см. Приложение 1) возгорание произошло в тот момент, когда образец был поднесён к термостату в зоне с температурой 60 – 70 °C.

Фазовый анализ показал, что горение происходит только в верхнем слое материала (рисунок 123).



Рисунок 123 – Фазовый состав нанопорошка Fe после испытания на склонность к самовозгоранию

На определённой глубине горение прекращается, и нижний слой образца оказывается вообще не окисленным. Кривая распределения ОКР по размерам фазы ОЦК-Fe верхнего слоя смещается в область меньших размеров и сужается (рисунок 124), что вызвано окислением

верхних слоёв частицы и, соответственно, уменьшением диаметра металлического ядра.



Рисунок 124 – Распределение ОКР по размерам фазы ОЦК-Fe после испытания на склонность к самовозгоранию

Испытания нанопорошков кобальта на склонность к самовозгоранию показали, что возгорание образцов, восстановленных при 300 и 400 °C, произошло после 30 мин выдержки в термостатируемом шкафу. Нанопорошок, полученный при температуре 200 °C, вообще не возгорался.

При проведении испытания на склонность к самовозгоранию нанопорошков никеля возгорание произошло только для образцов, восстановленных при 200 и 300 °C, после 120 минут выдержки в термостатируемом шкафу. Образцы при этом успели разогреться до температуры 200 °C, когда, согласно нормативным документам /203/, испытания необходимо остановить.

Возгорание нанопорошков меди в ходе испытания на склонность к самовозгоранию произошло в тот момент, когда образцы меди, полученные при 140 и 180 °C, были поднесёны к термостату в зоне с температурой 60 – 70 °C. Образцы, восстановленные при других температурах, не возгорались.

При проведении испытания на склонность к самовозгоранию всех порошков молибдена и вольфрама возгорание не произошло.

5.2.5 Определение класса опасности нанопорошков переходных металлов

В соответствии с существующими нормативными документами по транспортной опасности изученным нанопорошкам металлов был присвоен класс опасности.

По результатам измерения скорости распространения пламени нанопорошок железа относится к подклассу 4.1, степень опасности низкая.

По результатам испытаний на склонность к самовозгоранию нанопорошок железа, полученные методом химического диспергирования, относится к подклассу 4.2, степень опасности средняя.

По результатам экспериментального определения скорости распространения пламени и склонности к самовозгоранию нанопорошки железа характеризуются двумя видами опасности, соответствующими подклассам 4.1 и 4.2. По установленному в ГОСТ 19433-88 /203 приоритету вида опасности изученным нанопорошкам Fe должен быть присвоен подкласс 4.2, степень опасности средняя.

По результатам измерения скорости распространения пламени нанопорошок кобальта относится к подклассу 4.1, степень опасности низкая.

По результатам испытаний на склонность к самовозгоранию нанопорошок кобальта, полученные методом химического диспергирования, относится к подклассу 4.2, степень опасности средняя.

По результатам экспериментального определения скорости распространения пламени и склонности к самовозгоранию нанопорошки кобальта характеризуются двумя видами опасности, соответствующими подклассам 4.1 и 4.2. По установленному в ГОСТ 19433-88 /203/ приоритету вида опасности изученным нанопорошкам кобальта должен быть присвоен подкласс 4.2, степень опасности средняя.

По результатам измерения скорости распространения пламени нанопорошок никеля относится к подклассу 4.1, степень опасности низкая.

По результатам испытаний на склонность к самовозгоранию нанопорошок никеля, полученные методом химического диспергирования, относится к подклассу 4.2, степень опасности средняя.

По результатам измерения скорости распространения пламени нанопорошок меди относится к подклассу 4.1, степень опасности низкая.

По результатам испытаний на склонность к самовозгоранию нанопорошки никеля,

полученные методом химического диспергирования, относятся к подклассу 4.2, степень опасности средняя.

По результатам измерения скорости распространения пламени полученные порошки молибдена относятся к подклассу 4.1, степень опасности низкая.

По результатам испытаний исследованные порошки вольфрама следует отнести к классу опасности 9.

5.2.6 Маркировка и упаковка нанопорошков металлов

Каждая грузовая единица, содержащая опасный груз, должна иметь маркировку, характеризующую вид и степень опасности груза. Знаки опасности в зависимости от класса (подкласса) опасного груза должны быть выполнены в соответствии ГОСТ 26319-84 «Грузы опасные. Упаковка» /204/. Например, исследованные нанопорошки металлов должны быть маркированы, как показано на рисунке 125 в соответствии с классом опасности.



Рисунок 125 – Знаки опасности порошков класса: а – 4.1; б – 4.2; в – 9

Наиболее приемлемым вариантом комбинированной тары для нанопорошков

металлов, согласно, является стеклянный, фарфоровый или керамический сосуд в стальном или алюминиевом барабане, обрешётке или ящике. При этом допускаемое количество конкретного опасного груза в таре или упаковке должно соответствовать правилам перевозки опасных грузов. Однако для наноматериалов данный регламент пока не установлен.

Работа выполнена по соглашению № 14.А18.21.0822 ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» и контракта № 14.518.11.7041 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технического комплекса».

5.3 Аттестация размерных и структурных характеристик нанопорошков Fe, Cu и Mg, предназначенных для использования в качестве биологически активных препаратов

Экспериментально определено /205 – 212/, что наночастицы металлов обладают биологической активностью, проявляют низкую токсичность по сравнению с солями, оказывают пролонгированное действие при введении их в организм. Уникальные свойства наночастиц открывают широкие возможности их использования при лечении лейкоза, инфаркта миокарда, атеросклероза, термического ожога, алкогольной интоксикации, в качестве ранозаживляющих средств, для регенерации печени, в виде пищевых добавок в животноводстве и для повышения урожайности растениеводстве. Поэтому использование наночастиц металлов при создании лекарственных форм является актуальным и весьма перспективным применением наноразмерных материалов.

В связи с этим материаловедческая аттестация необходима для установления особенностей состава и строения наночастиц металлов, что, в свою очередь, определяет их функциональные свойства /213 – 214/.

Нанопорошки магния, предназначенные для введения в биологически активные препараты, были приготовлены левитационно-струйным методом (см. Приложение 2).

Рентгеновский анализ показал, что наночастицы состоят из фаз металлического Mg и гидроксида магния Mg(OH)₂ (рисунок 126).

Как видно из рентгенограмм, пики интенсивности сильно уширены, особенно у фазы гидроксида. Форма линий Mg(OH)₂ позволяет предположить, что данная фаза является продуктом вторичного окисления и, следовательно, расположена на поверхности материала.



Рисунок 126 – Дифрактограмма нанопорошка магния

Соответственно металлический магний должен находиться внутри частиц. На пике отражения (101) магния наблюдаются наплывы, что может быть вызвано неравноосностью частиц. Рентгеноструктурный анализ позволил определить периоды решетки фазы Mg. Параметр a = 0,3207 нм оказался меньше, а период решетки c = 0,5217 нм больше, чем в крупнокристаллическом состоянии (0,3208 нм и 0,5210 нм, соответственно /68/).

На рисунке 127 приведено изображение нанопорошка магния, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Наночастицы имеют игольчатую форму.



Рисунок 127 – ПЭМ-микрофотография наночастиц магния

Среднеарифметические $D_{[1,0]_{3Л}}$ значения длины l и диаметра d частиц представлены в таблице 44

При наблюдении in sito в ПЭМ поверхность частиц как бы «пузырится», в результате чего появляется пятнистый контраст. По всей видимости, под воздействием электронного пучка из поверхностной плёнки гидроксида магния происходит удаление структурной воды.

Образец	D _{[1,0]эл,} нм		D _{[4,3]Шер,} нм	D _{[4,3]Сел} , нм
	l	d		
Mg	500 - 2000	60 - 80	31	33

Таблица 44 – Размерные характеристики нанопорошка магния

Распределение ОКР по средневзвешенным объёмным диаметрам фазы Mg близко к монодисперсному (рисунок 128).



Рисунок 128 – Распределение кристаллитов магния по размерам

Рассчитанные по двум методикам средневзвешенные объёмные диаметры кристаллитов хорошо совпадают (см. таблица 44).

Результаты исследования размерных характеристик нанопорошка магния позволило определить схему строения наночастиц данного металла, которая представлена на рисунке 129. Размер металлического ядра, согласно расчетам ОКР, равен 31 – 33 нм, что составляет около половины диаметра частицы, определенного по микрофотографиям. Соответственно, толщину расположенного на поверхности слоя гидроксида (образовавшегося в результате вторичной реакции) можно оценить в 15 – 20 нм.

Нанопорошки железа для применения в лекарственных формах были получены методом химического диспергирования (см. Приложение 2). Как показали исследования /215, 216/, для получения биологически активного препарата необходимо иметь сильно окисленные наночастицы. В связи с этим восстановление исходного гидроксида в данном случае проводилось до содержания металлического железа в материале порядка 85 массовых долей, %.



Рисунок 129 – Схема строения частицы магния: $1 - Mg; 2 - Mg(OH)_2$

Как результат, полученные нанопорошки, по результатам рентгенофазового анализа, состояли из фаз металлического Fe и оксидов FeO, Fe₃O₄ и следы Fe₂O₃ (рисунок 130).



фазы: Fe – 1, Fe₂O₃ – 2, Fe₃O₄ – 3, FeO – 4 Рисунок 130 – Дифрактограмма нанопорошка железа

Как показали исследования методом ПЭМ, нанопорошки железа полидисперсены. Наночастицы имеют неправильную форму (рисунок 131, а), их размеры варьируются от 10 до 100 нм. Средний объёмный диаметр наночастиц железа по ПЭМ-микрофотографиям не определён, поскольку данные образцы представляли собой смесь металлического железа и оксидных фаз.

Электронная микроскопия высокого разрешения позволила установить, что металлическое железо находится в ядре наночастицы, а оксидные фазы присутствуют в двух формах: в виде оксидных пленок на поверхности частиц и в виде полностью оксидных наночастиц, в основном фазы Fe₃O₄ (см. рисунок 131, б).



Рисунок 131 – ПЭМ-микрофотографии (а) и микрофотографии высокого разрешения (б) наночастиц железа

Распределение ОКР железа по размерам достаточно узкое, однако имеет логарифмически-нормальный вид (рисунок 132). Средневзвешенный объёмный диаметр ОКР составляет 35 нм.

Нанопорошки меди были получены левитационно-струйным методом (см. Приложение 2). С целью формирования биологически активного материала в процессе изготовления образцы специально подокислялись. Содержание кислорода в нанопорошках меди, использованных для приготовления лекарственных препаратов, составило порядка 19,0 %.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный материал состоит из смеси фаз металлической Си и её оксида CuO. На рисунке 133 приведена типичная дифрактограмма нанопорошка меди, применённого в ранозаживляющих мазях.



Рисунок 132 – Распределение ОКР по размерах в нанопорошках железа



Рисунок 133 – Фрагмент дифрактограммы нанопорошка меди

По данным ПЭМ установлено (рисунок 134), что морфологически наночастицы меди представляют собой объемные многогранники в виде кубооктаэдров со сглаженными вершинами, а их линейный диаметр можно оценить в 100 нм. На поверхности наночастиц визуально определяется оксидная плёнка.

Распределение ОКР по размерам (рисунок 135) достаточно узкое, средневзвешенный объёмный диаметр ОКР составил 16 нм.

По результатам ретгеноструктурного период решётки анализа В изученном нанопорошке равен 0,32067 нм, табличного меди что меньше значения для крупнокристаллического состояния – 0,32150 нм /68/.

С использованием наночастиц железа были созданы лекарственные формы – мази, которые проверены на способность ускорять регенерацию кожи. В качестве основы-носителя выбраны полиэтиленгликоли (ПЭГ).

Исследования активности ранозаживления проводились с применением модели



Рисунок 134 – ПЭМ-изображение наночастиц меди



Рисунок 135 – Распределение ОКР по размерам в нанопорошках меди

экспериментальной полнослойной раны: мышам линии SHK под эфирным наркозом на спине ножницами наносились раны площадью 60 мм². Животные были разделены на опытную и контрольную группы. Мазь с наночастицами железа наносилась на рану мышам

опытной группы сразу после формирования и в дальнейшем ежедневно. В контрольной группе применялась ПЭГ-основа без наночастиц железа.

Водная суспензия наночастиц магния в дозе 0,17 мМ/кг вводилась мышам опытной группы сразу после операции однократно подкожно. Контрольная группа препарат не получала.

Анализ изменения площади ран показал, что лекарственные формы, содержащие наночастицы железа или магния, обладают высокой регенерирующей активностью, уменьшая площадь экспериментальных полнослойных ран, особенно быстро в первые двое суток после операции.

Для формализации биологического ответа по кинетическим кривым ранозаживления рассчитывался период полузаживления ран. Как показали исследования, в группе мышей, раны которых обрабатывались мазями с наночастицами железа, период полузаживления оказался на 60 % меньше периода полузаживления ран у нелеченых животных.

Данный показатель в группе мышей, лечение которой проводилось лекарственными формами с наночастицами магния, был на 47 % меньше по сравнению с контрольными животными.

Также определено, что наночастицы железа и магния в составе лекарственных форм обладают пролонгированным действием. Для наночастиц железа данный эффект установлен по результатам сравнения скорости ранозаживления при различных способах введения: однократном подкожном и ежедневной аппликации на рану в виде мази. В обеих группах животных наблюдался одинаково выраженный ранозаживляющий эффект по сравнению с контролем.

Таким образом, приготовленные лекарственные формы с использованием наночастиц железа и магния /216, 217/ обладают регенерирующей активностью, выражающейся в ускорении заживления экспериментальных полнослойных ран. Присутствующие на поверхности наночастиц оксидные и гидроксидные фазы образуют защитную оболочку, которая предохраняет материал от быстрого растворения. Это обеспечивает пролонгированное действие препарата.

Наличие антибактериальной активности наночастиц меди исследовано на культуре St. albus., которая выращивалась на жидкой среде М–9 /213/. Концентрация введённых наночастиц меди в ростовой среде составляла 20 и 100 мкг/мл. Приготовленный раствор помещался на 18 часов в термостат при температуре 37 °C. Степень задержки роста культуры определялась по оптической плотности методом оптической фотоколориметрии. Результаты исследования свидетельствуют, что наночастицы меди в концентрации 20 и 100 мкг/мл

ингибируют рост культуры St. albus на 20 % в обоих случаях. Это показывает, что наночастицы меди демонстрируют антибактериальную активность.

Таким образом, с использованием результатов материаловедческой характеризации нанопорошков Fe, Mg и Cu разработаны ранозаживляющие и антибактериальные лекарственные формы, что подтверждено Актом об использовании результатов диссертационных исследований ИНЭП ХФ РАН № 11413-8428-87 от 20.04.2015 (Приложение 7).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 06-08001148А.

5.4 Аттестация размерных и структурных характеристик наноразмерных металлуглеродных катализаторов системы C-Pt-Ru

Рост каталитической активности в наноматериалах связан в первую очередь с увеличением площади поверхности и, следовательно, числа активных центров. Тем самым обеспечивается больший контакт между катализатором и окружающим его реагентом. Однако увеличение площади поверхности не является единственной причиной повышения эффективности катализа при использовании наноматериалов. Изменение свойств вещества при уменьшении диаметров частиц, которые оно образует, также связано с различного рода размерными факторами /17, 218, 219/.

В частности, в малых частицах поверхностные атомы имеют иную электронную конфигурацию по сравнению не только с атомами, расположенными внутри частицы, но и с поверхностными атомами крупнокристаллических материалов. Понятно, что изменение электронных состояний может приводить не только к варьированию свойств катализатора в каком-то определённом процессе, но и проявлению активности данного материала в других химических реакциях.

Также на электронное строение наночастиц большое влияние оказывает материал носителя. Перераспределение электронной плотности может быть столь значительным, что в ряде случаев систему «катализатор – подложка» необходимо рассматривать как единое целое /220 – 223/.

При использовании нанокатализаторов большое значение приобретает так называемый геометрический фактор, обусловленный наличием у малых частиц огранки. При этом относительно большое число низко скоординированных атомов располагаются на рёбрах и вершинах частицы. Для катализа важно количественное соотношение атомов, расположенных на гранях, рёбрах и вершинах наночастицы. Если наиболее активны атомы, расположенные на рёбрах и вершинах, тогда каталитическая активность растёт с уменьшением размера частиц. В другом случае, если каталитически активны атомы, расположенные на гранях, то повышение скорости реакции будут обеспечивать более крупные частицы.

Кроме того, размерный фактор может влиять на подвижность реагентов. Если величина наночастицы меньше длины пробега адсорбированных молекул по поверхности, то вероятность встречи реагента с активным центром уменьшается. Передвижению молекул с одной грани на другую могут препятствовать также рёбра малого кристалла. По этим причинам каталитическая активность наноматериала будет уменьшаться.

С точки зрения химической теории, наиболее благоприятные условия для катализа создаются, когда молекулы реагента быстро адсорбируются на частице и медленно десорбируются, но имеют большую скорость реакции на поверхности. Если эти условия в наносистеме реализуются в большей степени, чем в макроскопическом материале, то нанокатализатор будет иметь повышенную активность.

Таким образом, использование малых частиц в катализе обусловлено природой наносостояния вещества. Поэтому ведутся многочисленные работы по синтезу наночастиц из материалов традиционных катализаторов, а также поиску новых каталитически активных наносистем /224, 225/.

Повышенный интерес к композиционным материалам на основе полисопряжённых систем связан, главным образом, с целым комплексом ценных физико-химических свойств, присущих данным материалам. В частности, металл-углеродные нанокомпозиты, характеристики которых определяются не только специфической электронной структурой металла, полисопряжённой системы, но и природой являются одновременно электропроводными, термостойкими, каталитически активными /45, 226 – 230/. Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможность управления структурой нанокомпозитов, и, как следствие, их свойствами, является исследование зависимости размеров металлических наночастиц, структурных характеристик и функциональных свойств металл-углеродных нанокомпозитов от условий их получения.

В последнее десятилетие металл-углеродные нанокомпозиты, включающие наночастицы платиновых металлов, вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности использования их в качестве катализаторов химических реакций, в частности, дегидрирования углеводородов, электроокисления водорода и ментола в водородной энергетике и др.

Металл-углеродные композиты получены в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и соединений металлов платиновой группы (см. Приложение 2) при различных температурах отжига: 500, 600, 700, 800, 900, 1000 °C.

Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков системы С-Рt-Ru приведены на рисунке 136.



Рисунок 136 – Рентгенограмма образцов системы C-Pt-Ru, полученных при различных температурах

Как видно из представленных рентгенограмм, все нанопорошки системы C–Pt–Ru двухфазны. Пики, соответствующие фазе платины, чётко выражены. На характерных для фазы графита углах наблюдается небольшое аморфное гало.

Микрофотографии образцов C-Pt-Ru, полученных при различных температурах, представлены на рисунке 137.



в)





Рисунок 137 – ПЭМ-микрофотографии образцов системы C–Pt–Ru, полученных при температурах, °C: а) 500; б) 600; в) 800; г) 900; д) 1000

Из рисунка видно, что во всех образцах системы C–Pt–Ru металлические наночастицы, на снимках тёмный цвет, имеют округлую форму и иммобилизованы в полимерную матрицу. На микрофотографиях также встречаются крупные тёмные образования размером порядка 60 – 90 нм. Это могут быть как большие по толщине полимерные слои, так и крупные частицы металлической фазы.

Гистограммы распределения по размеру мелкой фракции металлической составляющей нанокомпозита C–Pt–Ru, рассчитанные по микрофотографиям, представлены на рисунке 138. По полученным данным видно, что независимо от температуры пиролиза частицы металла имеют узкое распределение по размерам. В нанокомпозитах,



Рисунок 138 – Гистограммы распределения линейных диаметров наночастиц Pt–Ru по размерам в нанокомпозитах C–Pt–Ru

206

синтезированных при температуре 1000 °С, приблизительно 93 % наночастиц имеют линейные размеры от 1 до 8 нм. В образцах, полученных при 500 °С, диаметры около 90 % металлических включений варьируются от 2 до 11 нм. В таблице 40 представлены средние арифметические диаметры D_{[1,0]эл} частиц, рассчитанные при построении гистограмм.

Таблица 44 – Размерные характеристики наночастиц Pt–Ru в нанокомпозитах системы C–Pt– Ru

Температура	D _{[1,0]эл,} нм	D _{[4,3]Шер} , нм	D _{[4,3]Сел} , нм
пиролиза, °С			
500	8	11	13
600	8	12	15
700	7	10	13
800	-	19	24
900	6	12	14
1000	6	15	19

Распределения ОКР по размерам фазы платины, рассчитанные по результатам рентгеноструктурного анализа, представлены на рисунке 139.



Рисунок 139 – Распределение ОКР по размерам металлической фазы нанопорошков системы С-Pt-Ru

Как видно из рисунка, распределение наночастиц металла, полученных в ходе отжига при 600, 700 и 900 °C, практически одинаково. Средние диаметры ОКР D_{[4,3]Шер} фазы платины, рассчитанные по рентгеновским данным, представлены в таблице 44.

Результаты электронно-микроскопического анализа и рентгеновских исследований соответствуют друг другу (рисунок 140, см. таблица 40) и позволяют сделать вывод, что каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.

В качестве модельной реакции для испытания каталитических свойств полученных металл-углеродных нанокомпозитов была выбрана реакция дегидрирования циклогексана, как наиболее простая с точки зрения анализа продуктов реакции.



Рисунок 140 – Сравнение распределения по размерам частиц и ОКР металлической фазы нанопорошков системы C-Pt-Ru, полученных при 800 °C

ИК-пиролзованный ПАН обладает относительно низкой удельной поверхностью (8 – 10 м²/г). Для увеличения удельной поверхности катализаторов в прекурсор вводились дополнительные углеродные компоненты: мелкодисперсный активированный уголь (ПАН-СКТ-6А, $S_{vn} = 640 \text{ м}^2/\Gamma$) или детонационные наноалмазы различного происхождения НА-1 $(S_{y_{d.}} = 120 \text{ м}^2/\Gamma)$, HA-2 $(S_{y_{d.}} = 216 \text{ M}^2/\Gamma)$, HA-3 $(S_{y_{d.}} = 400 \text{ M}^2/\Gamma)$. В присутствии нанокомпозита, содержащего 2,8 массовых долей, % Pt-Ru, на носителе ПАН-СКТ-6А (1 : 9) достигнута полная конверсия циклогексана при 100 %-ной селективности по бензолу. Выход бензола 12,64 моль/(ч·кг). Это означает, что всего 10 массовых долей, % ПАН в прекурсоре достаточно для равномерного распределения активных центров носителе с на поверхностью, обеспечивает высокоразвитой что достаточно высокую активность катализатора.

На рисунке 141 приведена зависимость конверсии циклогексана от температуры для образцов наноструктурированных катализаторов на основе угля СКТ-6А с различным содержанием биметаллических наночастиц Pt–Ru.



Рисунок 141 – Зависимость конверсии циклогексана от температуры для катализаторов ПАН–СКТ-6А (1 : 9)/Pt–Ru: 0,7 (1), 1,5 (2), 2,8 (3) массовых долей, %, приготовленных при 700 °C

Из рисунка видно, что 100 % конверсия циклогексана достигается на катализаторе, содержащем 2,8 массовых долей, % Pt-Ru.

Кроме рассмотренной каталитической системы, эффективными в реакции дегидрирования циклогексана являются нанокомпозиты, содержащие в качестве второго углеродного компонента детонационные наноалмазы, удельная поверхность которых составляет 400 м²/г.

На рисунке 142 представлена зависимость конверсии циклогексана от температуры для нанокомпозитов с содержанием 0,7 и 2,8 массовых долей, % Pt–Ru. Как видно из рисунка, при 400 °C конверсия циклогексана достигает 95 % на катализаторе, содержащем 2,8 массовых доле, % Pt–Ru, тогда как на катализаторе, содержащем 0,7 массовых долей, % Pt–Ru, она составляет всего 20 %.

На примере системы ПАН–НА–3/Pt–Ru (2,8 массовых долей, %) показано влияние соотношения ПАН : НА-3 в прекурсоре на каталитическую активность получаемых нанокомпозитов. Как показано на рисунке 143, при отсутствии ПАН в прекурсоре наблюдается наименьшая каталитическая активность.



Рисунок 142 – Сравнение каталитической активности нанокомпозитов ПАН–НА–3/Pt–Ru (0,7 массовых долей, %) (1) и ПАН–НА–3/Pt–Ru (2,8 массовых долей, %) (2)



Рисунок 143 – Температурная зависимость конверсии циклогексана на нанокомпозитах ПАН–НА–3/Pt–Ru (2,8 массовых долей, %) при различном содержании ПАН: без ПАН (1), 1 % (2), 5 % (3), 10 % (4)

Это подтверждает необходимость присутствия ПАН для формирования активных центров металлического катализатора и более полного восстановления металлов на стадии получения композита. При возрастании доли ПАН в прекурсоре до 10 массовых долей, % конверсия циклогексана возрастает.

Как видно из рисунка 144, увеличение содержания ПАН в прекурсоре от 0 до 5 массовых долей, % дает увеличение конверсии всего на 10 %, тогда как увеличение содержания ПАН от 5 до 10 массовых долей, % приводит к резкому росту конверсии циклогексана от 20 до 95 массовых долей, %.



Рисунок 144 – Конверсия циклогексана при 400 °С на нанокомпозитах ПАН–НА–3/Pt–Ru (2,8 массовых долей, %) при варьировании содержания ПАН в прекурсоре

По результатам проведённых исследований построена размерная зависимость конверсии циклогексана при использовании в качестве катализаторов нанокомпозитов системы C–Pt–Ru от линейных диаметров металлических наночастиц Pt–Ru, которая представлена на рисунке 145. Аналитическая функция полученной зависимости является степенной с показателем степени, близким к двум.



Рисунок 145 – Размерная зависимость конверсии циклогексана от диаметров наночастиц Pt-

Также установлено, что полученные наноструктурированные металл-углеродные материалы характеризуются высокой стабильностью. Катализатор ПАН–СКТ–6А/Pt–Ru (2,8 массовых долей, %) не теряет активность в течение 50 часов работы. При этом не происходит спекание металлических наночастиц. после проведения реакции дегидрирования циклогексана. Средний линейный размер металлических наночастиц до и после реакции одинаков и равен 5 нм.

По результатам проведённых исследований найдены составы наноразмерных платино-рутениевых катализаторов /231 – 234/, обеспечивающих высокую конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу для нанокомпозитов, содержащих мелкодисперсный уголь СКТ-6А или детонационные наноалмазы, соотношение Pt : Ru составляет 9:1:

- ПАН-СКТ-6А (1:9)/Pt-Ru (1,5 массовых долей, %);

- ПАН-СКТ-6А(1:9)/Рt-Ru (2,8 массовых долей, %);

- ПАН-НА-З (1:9)/Pt-Ru (2,8 массовых долей, %).

С использованием результатов материаловедческой характеризации нанопорошков системы С–Pt–Ru разработан способ получения мембранного катализатора и способ дегидрирования углеводородов с применением полученного катализатора /235, 236/.

Работа проводилась в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 (2012 – 2014 г.г.), проект «Разработка композиционных каталитических наноматериалов и исследование их свойств в синтезе Фишера-Тропша»; программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 (2012 – 2014 г.г.), проект «Формирование массивов биметаллических магнитных наночастиц, пространственно-ИК-пиролизованного упорядоченных В углеродной матрице полиакрилонитрила»; программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № 7 2011 г.г.), проект «Создание наноструктурированных металл-углеродных (2009 катализаторов дегидрирования циклогексанола в циклогексанон».

Результаты материаловедческих исследований применены при разработке катализаторов для нефтехимического синтеза на основе металл-углеродных материалов, содержащих платину, рутений, рений, родий, что подтверждено Актом об использовании результатов диссертационных исследований ИНХС РАН № 1210312171-102/26 от 17.05.2016 (Приложение 8).

Выводы по главе

1 Изучение процесса окисления нанопорошков переходных металлов позволило разработать способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц металлов.

2 По результатам испытаний нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W на скорость распространения пламени, пирофорность и склонность к самовозгоранию установлены классы опасности данных материалов.

3 С использованием результатов материаловедческого исследования биологически активных наноразмерных порошков Fe, Mg и Cu разработаны эффективные ранозаживляющие и антибактериальные лекарственные средства.

4 Определены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы твёрдого раствора Pt–Ru в углеродной матрице, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Заключение

Суммируя изучение и анализ влияния размерных характеристик на свойства материалов, можно говорить о том, что эта область знаний представляет собой отдельную науку, ещё не имеющую своего имени. Отражать её суть может такое название как «Физика размерных явлений». Функциональные закономерности «размер – свойство», определённые теоретически или экспериментально, должны предсказывать характеристики материалов при уменьшении их линейных размеров.

Актуальным, в рамках данной науки, являются вопросы развития методов исследования и аттестации наноматериалов. К настоящему времени в общих чертах создана физико-химическая картина процессов, определяющих синтез наноматериалов, выявлена роль факторов, которые влияют на эти процессы и, как следствие, на формирование различных свойств нанообъектов.

Вместе с тем не решены многие теоретические вопросы. Имеющиеся закономерности измерения свойств в наноразмерном диапазоне установлены экспериментально, в силу чего являются весьма приблизительными. В большинстве своём у них нет строгого теоретического доказательства. Весьма актуальным является создание модели наноразмерного состояния вещества, проведение корректных математических расчётов, вывод аналитических соотношений.

Решение всех этих проблем позволит перекинуть мостик от макро- к микромиру, проследить логические закономерности в изменении свойств материи при переходе от большого к малому, от общего к его части, от массива к отдельным атомам. Тем самым появится возможность создания единой физической картины поведения вещества как функции его количества.

Помимо того, что определение размерных зависимостей физических свойств представляет научный интерес, оно непосредственно связаны и интересами практики: получением материалов с заданными свойствами; возможностью регулирования этих свойств в процессе синтеза, созданием стабильных, миниатюрных, экономичных материалов и устройств.

Выводы

- Впервые установлены аналитические зависимости между величинами средних размеров частиц нанопорошков, измеренными различными методами, которые распределены по логарифмически-нормальному закону распределения.
- 2. Предложен способ оценки состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа; зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии амасс и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем же способом, что и твёрдый раствор, по формуле: а_{нано} а_{масс} = ±∆а, и корректировки зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов, на величину ±∆а.
- Впервые в практику обработки рентгенодифракционных данных внедрен метод расчёта распределения ОКР по размерам, что реализовано при разработке специализированного программного обеспечения Difract в AO «Научные приборы» (Санкт-Петербург, Россия).
- 4. Разработан способ определения толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических наночастиц металлов известной дисперсности на основе определения содержании кислорода в материале методом термогравиметрии.
- 5. Выдвинута гипотеза, что физические свойства наночастиц зависят от размера по закону F ~ D⁻ⁿ, где $\frac{1}{2} \le n \le 2$. Экспериментально показано, что коэрцитивная сила частиц Со в диапазоне среднеобъёмного диаметра 86 43 нм зависит от размера по закону H_c ~ d⁻².
- Химическими методами получены нанопорошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Pt, Pd, обладающие более совершенной кристаллической структурой по сравнению с крупнокристаллическими аналогами
- Экспериментально измерены величины периодов кристаллических решёток в металлических наночастицах, которые меньше соответствующих значений для массивных материалов на 0,1 – 0,6 % в диапазоне размеров D_[4,3] от 20 до 75 нм.
- 8. Впервые экспериментально обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем

разрешено кинематической теорией рассеяния, у нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W.

- 9. Установлены оптимальные размерные характеристики и фазовые составы биологически активных нанопорошков на основе Fe, Mg и Cu, показавших свою биологическую эффективность при применении в ранозаживляющих и антибактериальных лекарственных средствах.
- Определены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы твёрдого раствора Pt–Ru в углеродной матрице, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.
Список литературы

1. Морохов И.Д., Петинов В.И., Петрунин В.Ф., Трусов Л.И. Структура и свойства малых металлических частиц // УФН. – 1981. – Т. 133. – № 4. – С. 653 – 692.

2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. .Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатоиздат, 1984.

3. Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. Н. Порошковая металлургия: энциклопедия международных стандартов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 324 с.

4. Металлы и сплавы. Справочник / Под редакцией Ю.П. Солнцева. – С.-Пб.: НПО Профессионал, 2003.

5. ГОСТ 17359-82 Порошковая металлургия. Термины и определения. – М.: Издательство стандартов, 1982.

6. Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона в 82 тт. и 4 доп. тт. – М.: Терра, 2001.

7. Анисович А.Г., Румянцева И.Н. Практика металлографического исследования материалов – Минск: Беларуска навука, 2013. – 219 с.

8. Практическая металлография / Малинина Р.И. и др.- 2-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004.

9. Практическая металлография порошковых материалов: Учеб. пособие / В.Н.Анциферов, С.Н.Боброва. – Пермь, Перм. гос. техн. ун-т, 1999. – 93 с.

Металлические порошки и порошковые материалы: справочние / Б.Н. Бабич и др.;
 под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 519 с.

11. Левин А.С. Основные принципы анализа размеров частиц – URL: http://www.energolab.ru (дата обращения 07.10.2014).

12. Роул А. Основные принципы анализа размеров частиц – URL: http://www.malvern.ru (дата обращения 05.12.2014).

13. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов – URL: http://www.thesaurus.rusnano.com (дата обращения 05.02.2015)

14. Математический энциклопедический словарь / Гл. ред. Прохоров Ю. В. – 2-е изд. – М.: «Советская энциклопедия», 1998. – 847 с.

15. Математическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И.М. Виноградов. – М.: «Советская энциклопедия», 1985. – Т.5 – 623 с/

16. Онлайн-словари и энциклопедии – URL: http://dic.academic.ru/(дата обращения 05.02.2015)

17. Наноматериалы : учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 365 с.

18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.

19. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985.

20. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хромтографии / Под ред. А.В. Киселёва, В.П. Древинга. – М.: Изд-во МГУ, 1983.

21. Jones E.W. The measurement of particle size by X-ray method // Cambridge university press. – 1938. – V. CLXVI. – P. 16 – 42.

22. Stokes A.B., Wilson A.J.C. A method of the integral breadths of debye-scherrer lines // Cambridge university press. – 1942. – V. 37. – Part 3. – P. 313 – 322.

23. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

24. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977.

25. Колмогоров А.Н. Избранные труды. Т. 2. Теория вероятностей и математическая статистика / Отв. ред. и сост. А.Н. Ширяев – М.: УРСС, 2005. – 581 с.

26. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Рентгенографический анализ распределения сферических кристаллитов // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 174 – 180.

27. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов. Теоретические и практические аспекты методов (часть 1). // Материаловедение. – 1998. – № 4. – С. 2 – 9.

28. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Рентгенодифрактометрический анализ распределения по размерам ультрадисперсных частиц оксидов никеля и магния // Порошковая металлургия. – 1992. – № 12. – С. 82 – 86.

29. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – 2-е изд. Перераб. и доп. – М.: Наука, 1984

30. Arsentieva I.P., Ristich M.M. Metal ultradispersion powders. – Beograd: CMS? Beograd University, 1987. – 141 p.

31. Методика ГСССД МЭ 175-2010. Методика исследования формы, рельефа поверхности, среднего размера и характера распределения по размерам наночастиц металлических и керамических материалов; / А.А. Арсентьев, И.О. Лейпунский, И.П. Арсентьева, Е.С. Зотова. – М.: Росс. научно-техн. центр информации по стандартизации,

метрологии и оценке соответствия. – М., 2010 – 97 с. – Деп. в ФГУП СТАНДАРТИНФОРМ 10.11.2010 г. – № 874а – 2010 кк.

32. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. – 10-е изд., стер.. – М.: «Академия», 2005. – 576 с.

33. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // Докл. АН СССР. – 1941. – Т. 31. – № 2. – С. 99 – 101.

34. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья. / Ю.В. Конюхов,
 Д.И Рыжонков, В.В. Лёвина, др.// Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2005. – № 3. – С.
 11–15.

35. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом. / Ю.В. Конюхов, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Хрустов // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 77 – 80.

36. Сидорова Е.Н., Самохин А.В., Корнев С.А., др. Размерные характеристики нанопорошков меди до и после окисления // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1 – С. 21 – 25.

37. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В., др. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1989.

38. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С, Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

39. Закономерности формирования дисперсности нанопрошков металлов в процессе восстановления. / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова, Д.В. Кузнецов // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91. - № 6. – С. 51 – 57.

40. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986.

41. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000.

42. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001.

43. Андреевский Р.А., Глезер А.Н. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89. – № 1. –С. 91 – 112.

44. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982.

45. Помогайло А.Д., Розинберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.

46. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наукова Думка, 1985.

47. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твёрдого вещества. – М.: БИНОМ.
 Лаборатория знаний, 2006. – 309 с.

48. Kuru Y., Welzel U., Wohlschlogel M., Mittemeijer E.J. Crystallite Size Dependence of Coefficient of Thermal Expansion in Thin Metal Films // Applied Physics Letters. – 2007. – V. $90. - N_{\rm P} 6. - P.$

49. <u>Size dependence of effective Young's modulus of nanoporous gold</u> / A. Mathur, J. Erlebacher // Applied physics letters. – 2007. – V. 90. – № 6. – P. 1910.

50. Size dependent Debye temperature and mean square displacements of nanocrystalline Au, Ag and Al // <u>Materials Chemistry and Physics</u>. –2009. – V. 115(2). – P. 703 – 706.

51. Effects of nanoscale size dependent parameters on lattice thermal conductivity in Si nanowire / M. S. Omar, <u>H. T. Taha</u> // Sadhana. – 2010. – V. 35(2). – P. 177 – 193.

52. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.

53. Размерный эффект и магнитные свойства, система // Journal of Alloys and Compounds – URL: http:// ac.els-cdn.com (дата обращения 02.12.2013).

54. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // Transactions On Magnetics. $-1990. - V. 26. - N_{\odot} 5. - P. 1397 - 1402.$

55. Choi C.J., Dong X.L., Kim B.K. Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation // Scripta materialia. – 2001. – № 44. – P. 2225 – 2229.

56. Gudoshnikov S., Liubimov B., Matveets L., e.a. Magnetic properties of Fe-based nanoparticle assembly // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – P. 54 – 56.

57. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтосодержащих наночастиц // Неорганические материалы. 2002.
 – Т. 38. – № 11.

58. Магнитные свойства систем с кобальтом // Journal of Alloys and Compounds – URL.: http://ac.els-cdn.com_(дата обращения 02.12.2013).

59. Василевский Ю.А. Носители магнитной записи. – М., Искусство, 1989. – 287 с.

60. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П. Губин,
Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов и др. // Успехи химии. – 2005. – № 74.

61. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process / Taeghwan Hyeon, Su Seong Lee, Jongnam Park ect. // Journal of American Chemical Society, $-2001. - N_{0} 123. - P. 12798 - 12801.$

62. Balavijayalakshmi J, Suriyanarayanan N, Jayapraksah R Influence of copper on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles // Material Letters. – 2012. – № 11.

63. Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю.В. Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.

64. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003.

65. История античной диалектики. – М.: Мысль, 1972. – 335 с.

66. История диалектики XIV – XVIII вв. – М.: Мысль, 1974. – 356 с.

67. История диалектики. Немецкая классическая философия. – М.: Мысль, 1978. – 363 с.

68. PDF-2 / The international centre for diffraction data. – URL: http://www.icdd.com/translation/pdf2.htm (дата обращения: 07.07.2016).

69. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определния потенциалов ионизации // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363-384.

70. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 598 с.

71. Архипов Д.И. Регулирование дисперсности нанопорошков диоксида хрома путём модифицирования компонентами Mo-Sb, W-Sb, Mo-Sb-Fe, Sn-Te, Sn-Te-Fe: автореф. дисс...канд. техн. наук. – М., 2017. – 22 с.

72. Осмоловский М.Г. Двуокись хрома, ее природа, получение и свойства: Дис... канд. хим. наук. –.Ленинград, 1978. – 225 с

73. Рябухин А.Г., Груба О Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 36-40.

74. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металлкислородные соединения силикатных систем. / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов; под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1969. – 372 с.

75. Химическая энциклопедия: Том 5 / Н.С. Зефиров и др.. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.

76. Маркетинговое исследование рынка нанопорошков // Российская национальная нанотехнологическая сеть. – URL: http://www.rusnanonet.ru/goods/68306/ (дата обращения: 12.02.2013).

77. Матюшенко И.Ю., Вовк В.А., Моисеенко Ю.Н. Перспективы развития нанотехнологий в России // БизнесИнформ. – 2011. – № 6.

78. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Гречишников С.И., Коровин С.А. Возможности применения нанопорошков в атомной энергетике // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т.4. – № 6. – С. 555 – 563.

79. Бучаченко А.Л. Нанохимия. Прямой путь к высоким технологиям нового века
 // Успехи химии. – 2003. – Т.72. – № 5. – С. 419 – 437.

80. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов – М.: Наука, 2007. – 169 с.

81. Захаров Ю.А., Колмыков Р.П. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности // Ползуновский вестник – 2008. – № 3. – С. 137 – 140.

82. Меньшутина Н.В. Введение в нанотехнологию. – Калуга: Издательство научной литературы Бочкарёвой Н.Ф., 2006. – 132 с.

83. Быков Ю.А. Конструкционные наноматериалы // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С. 9 – 19; № 2. – С. 27 – 36.

84. Быков Ю.А. Конструкционные наноматериалы // Заготовительные производства в машиностроении. – 2010. – № 4. – С. 35 – 40; № 5. – С. 31 – 36; № 6. – С. 38 – 42.

85. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – Т. 1(1–2). – С. 129 – 147.

86. Gubin S.P. et al. Magnetic and structural properties of Co nanoparticles in a polymeric matrix // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 265. – P. 234 – 242.

87. Kitakami O, Sakurai T, Miyashita Y, Takeno Y, Shimada Y, Takano H, et al. Fine metallic particles for magnetic domain observations // Japanese Journal of Applied Physics. – 1996.
– V. 35. – № 3. – P. 1724 – 1728.

88. Kitakami O, Sato H, Shimada Y, Sato F, Tanaka M. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles // Physical Review B. – 1997. – V. 56(21). – № 11.

89. Комогорцев С. В., Исхаков Р. С., Барнаков Ч. Н., Момот Н. А., Мальцев В. К., Козлов А.П. Исследование структуры и магнитных свойств наночастиц Со в матрице высокопористого аморфного углерода // Физика металлов и металловедение – 2010. – Т. 109. – № 2. – С. 140 – 145.

90. Глезер А. М., Наноматериалы: структура, свойства, применение. –
 Новокузнецк: ИНтер-Кцзбасс, 2012. – 422 с.

91. Чиганова Г.А., Лямкин А.И. Физико-химия ультрадисперсных материалов: Учебное пособие. – Красноярск: КГТУ, 2000.

92. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. М.: БИНОМ, 2012. – 252 с.

93. Арсентьева А.А., Ристич М.М. Ультрадисперсные металлические порошки. Белград: Изд-во Мультидисциплинарного обучения Белградского ун-та, 1987. – 141 с.

94. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. НАНОМАТЕРИАЛЫ. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. – 125 с.

95. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения /отв. ред. А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2014. – 455 с.

96. Комник Ю.Ф., Пилипенко В.В., Яцук Л.А. Препринт физ.-тех.ин-та низких температур АН УССР – Харьков, 1977. – 34 с.

97. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979.Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978.

98. Котов Ю.А. Импульсные технологии и наноматериалы. Избранные материалы.
 – Екатеринбург: РИО Ур РАН, 2013. – 456 с.

99. Генералов М.Б.. Криохимическая нанотехнология: Учебное пособие для вузов.
 – М.: ИКЦ «Академия», 2006.

100. Глезер А.М., Громов В.Е. Наноматериалы, созданные путём экстремальных воздействий. – Новокузнецк: Интер-Кузбасс, 2010. – 170 с.

101. Лёвина В.В. Состояние и перспективы развития химических методов получения ультрадисперсных систем / Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сб. науч. трудов V Всероссийской (международной) конф. 19 – 23 августа г. Томск – М.: МИФИ, 2003. – С. 84 – 89.

102. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В. Золь-гель синтез единичных и бинарных наноразмерных композиций на основе Fe, Ni, Co, W, Mo, Cu с заданными свойствами //

Материаловедение и металлургия: перспективные технологии и оборудование: Материалы Российско-японского сем. «МИСиС-ULVAC» 25 марта 2003 г. – Москва, 2003. – С. 247 – 265.

103. Меньшуткина Н.В. Введение в нанотехнологию. – Калуга: Издательство научной литературы Бочкарёвой Н.Ф., 2006.

104. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007.

105. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. – С.-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та, 2012. – 257 с.

106. Лёвина В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе железа, никеля, меди, кобальта методом химического диспергирования: автореф. дисс... докт. техн. наук. – М., 2005. – 32 с.

107. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., др. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства. – М.: МИСиС, 2007. – 135 с.

108. Багдасарова К.А. Металл-углеродные магнитные нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: автореф. дисс.... канд. ф.-мат. наук. – М., 2008. – 26 с.

109. Кузнецов Д.В. Регулирование структуры и свойств Fe-W, Fe-Mo ультрадисперсных композиций путем изменения условий формирования : автореф. дисс.... канл. техн. наук. – М., 1999. – 22 с.

110. Ильина Е.А. Магниетермическое получение и изучение физико-химических свойств нанопорошка гафния: автореф. дисс... канд. техн. наук. – М., 2011. – 20 с.

111. Материаловедческая аттестация наноструктурного состояния ультрадисперсных порошков металлов / И.П. Арсентьева, Г.М. Волкогон, А.А. Арсентьев, др. // Проблемы чёрной металлургии и материаловедения. – 2008. – № 3. – С. 48 – 55.

112. Ультрадисперсные порошки металлов / И.П. Арсентьева, Б.Ю. Ушаков,
 А.А. Арсентьев, др. // Национальная металлургия. – 2002. – № 4. – С. 66 – 71.

113. <u>Zotova E.</u>, Arsent'eva I. P., Leipunskii I. O., Zhigach A. N. Complete set of techniques for evaluation of the main attestation characteristics of metal nanoparticles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. -2011. - V.75. - P.1473 - 1479.

114. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1967.

115. Свойства элементов. Справочник. / Под ред. М.Е. Дрица. – М.:Металлургия, 1985. – 484 с.

116. Металловедение. Сталь: Справочник в двух томах. Т. 1. Основные положения. / Под ред. М.Л. Бернштейна. – М.: Металлургия, 1995

117. Физикохимия ультрадисперсных систем. / Отв. ред. И.В.Тананаев. – М.: Наука, 1987.

118. Большая советская энциклопедия: в 30 т. / Глав. ред А.М. Прохоров. – 3-е изд.
 – М.: Сов. Энциклопедия, 1969 – 1978.

119. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов, 3-е изд. – М. МИСиС, 1998.

120. Особенности строения и аттестации наночастиц ультрадисперсных металлических порошков / И.П. Арсентьева, Н.Д. Захаров, др. // Технология металлов. – 2002. – № 10. – С. 46 – 48.

121. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications / Guozhong Cao, Ying Wang. – 2nd ed. – Singapore: World sci., 2011. – 581 p.

122. Petrunin V.F. // Nanostruct. Mater. – 2008. – № 12. – P. 1153.

123. Yue L., Zhang H., Li D.Y. Defect generation in nano-twinned, nano-grained and single crystal Cu systems caused by wear: A molecular dynamics studyYue et al. // Scripta Materialia. – 2010. – V. 63. – P. 1116 – 1119.

124. Wanga O., Baia O., Chenb J., Suna Y., Guob Y., Liang Y. Subsurface defects structural evolution in nano-cutting of singlecrystal copper // Applied Surface Science . – 2015. – V. 344. – P. 38 – 46.

125. Валиев Р.З., Александров И.В. Объёмные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.

126. Петрунин В.Ф. Нейтрон-дифракционное исследование особенностей строения ультрадисперсных (нано) материалов // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 170 – 175.

127. Малыгин А.А. Физика поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы. // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 32 – 37.

128. Родунер Э. Мир материалов и технологий. Размерные эффекты в наноматериалах. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.

129. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии. // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – С. 22 – 99.

130. Скороход В.В., Рагуля А.В.. Наноструктурная керамика и нанокомпозиты: достижения и перспективы. // Прогресивні матеріали і технології. – 2003. – Т. 2. – С. 7 – 34.

131. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. //
Phys. Rev. – 1976. – V. 13. – P. 2287 – 2298.

132. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию.// М.: Изд-во Машиностроение-1,
 2003. – 112 с.

134. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук. –1998. – Т. 168. – № 1. – С. 53 – 83.

135. Лякишев Н.П. . Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов // Вестник РАН. – 2003. – Т. 73. – № 5. – С. 422 – 428.

136. Пул-мл Ч., Оуэнс Ф. Нанатехнологии. / Пер. с англ. Под ред. Ю. И. Головина. –
 М.: Техносфера, 2006. – 336 с.

137. Sheng, J., Rane, G., Welzel, U., & Mittemeijer, E. J. The lattice parameter of nanocrystalline Ni as function of crystallite size // Physica E. – 2011. – V. 43. – P. 1155 –1161.

138. Mamanda S.M., Omar M.S., Muhammad A.J. Nanoscale size dependence parameters on lattice thermal conductivity of Wurtzite GaN nanowires // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – P. 1264 – 1272.

139. Kolská Z., Říha J., Hnatowicz V., Švorčík V. Lattice parameter and expected density of Au nano-structures sputtered on glass // Materials Letters . – 2010. – V. 64. – P. 1160–1162.

140. Yu X., Rong J., Zhan Z., Liu Z., Liu J. Effects of grain size and thermodynamic energy on the lattice parameters of metallic nanomaterials // Materials & Design. – 2015. – V. 83. – P. 159 – 163.

141. Ghosh M, Karmakar D., Basu S., Jha S.N., Bhattacharyya D., Gadkari S.C., Gupta S.K. Effect of size and aspect ratio on structural parameters and evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2014. – V. 75. – P. 543 – 549.

142. Lewin E., Resander M., Klintenberg M., Bergman A., Eriksson O., Jansson U.
Design of the lattice parameter of embedded nanoparticles Chemical Physics Letters. – 2010. – V.
496 – P. 95 – 99.

143. J. Fraser S. J., Mulet X., Hawley A., Separovic F., Polyzos A. Controlling nanostructure and lattice parameter of the inverse bicontinuous cubic phases in functionalised

phytantriol dispersions // Journal of Colloid and Interface Science. - 2013. - V. 408 - P. 117 - 124.

144. Moya J. A.,.Caramella S. G, Marta L. J., Berejnoi C. A simple method for determining the lattice parameter and chemical composition in ternary bcc-Fe rich nanocrystals Journal of Alloys and Compounds. -2015. - V. 631 - P. 99 - 104.

145. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. Изменение параметров элементарной ячейки в высокодисперсных порошках платины // Поверхность. Физика. Химия. Механика. –1990. – № 4. – С. 124 – 129.

146. Каширин В.Б., Козлов Э.В. Влияние потенциала взаимодействия на структуру и свойства моделируемых аморфных структур // Физика металлов и металловедение. – 1993.
– Т. 76. – № 1. – С. 19 – 27.

147. Изменение периода решетки в приповерхностной области малых частиц золота / А.В. Бурханов, С.А. Непийко, В.Ф. Петрунин, Х.Х. Хофмайстер. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 9. – С. 130 – 135.

148. Васильев М.А. Релаксация атомной структуры поверхности металлов // Металлофизика – 1993. – Т. 15. – № 3. – С. 77 – 96.

149. G.K., <u>Welzel</u> U., <u>Meka</u> S.R., Mittemeijer E.J. Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids // Acta Materialia – 2013.– V. 61. – P. 4524 – 4533.

150. Габдрахманова Л.А. Структурные и фазовые превращения в кобальте, подвергнутом интенсивной пластической деформации: дисс... канд.физ.-мат. наук. – Уфа, 2015. – 165 с.

151. Burton J.J. Configuration energy and heat capacity of small spherical clusters of atoms (T/E) // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 345 – 352.

152. Burton J.J. Thermodinamic properties of Microcrystalline precipitates in simple alloys // Acta metallurgica. – 1971. – V. 19. – P. 873 – 880.

153. Жукова Л.А., Попель С.И. Икосаэдрическая модель жидких металлов ГЦКструктуры предплавления и сжиженных интертных газов // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – № 2. – С.476 – 478.

154. Крапошин В.С. Сборка икосаэдрического квазикристалла из иерархических атомных кластеров // Кристаллография – 1996. – Т. 41. – № 3. – С. 395 – 404.

155. Kraposhin V.S. Supersaturated solid solutions of carbon in Fe, Co and Ni: correlation with carbide stability // International J. of Non-Equilibrium Processing – 1998. – V. 10. – P. 333 – 338.

156. Математическая энциклопедия / Под ред. И.М, Виноградова. – М.: Советская энциклопедия, 1977.

157. Singh A., Ranganathan S. A transmission electron microscopic study of icosahedral.
Twins-II, A rapidly solidified Al-Cu-Fe alloy // Acta metal. mater. – 1995. – № 9. – V. 43. – P.
3553 – 3562.

158. Mackay A. Some are less equal than others // Nature. – 1998. – V. 391. – P. 334 – 335.

159. Hubert H., Devouard B., Garvie L at all. Icosahedral packing of B12 icosahedra in boron suboxide // Nature. – 1998. – V. 391. – P. 376 – 378.

160. Влияние химического состава сплавов на идеальный локальный порядок в аппроксимантах икосаэдрических квазикристаллов / В. А. Чижиков, В. Е. Дмитриенко // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – N 6. – С. 1013 – 1023.

161. Низкоэнергетические решеточные возбуждения в декагональном Al-Ni-Fe и икосаэдрическом Al-Cu-Fe квазикристаллах и кубической фазе (Al, Si)-Cu-Fe / Γ. Х. Панова и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – №. 4. – С. 718 – 722.

162. Моделирование динамики решетки икосаэдрического квазикристалла Al-Cu-Fe
/ А. Н. Руденко, В. Г. Мазуренко, А. Н. Кислов // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 2.
– С. 342 –345.

163. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1 – 2. – М.: Мир, 1979.

164. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1974.

165. Сидорова Е.Н. Регулирование состава и дисперсности металлических наноматериалов на основе меди, никеля и железа в ходе их получения химическим методом: автореф. дисс... канд. техн. наук. – М., 2011. – 20 с.

166. Кесарев А.Г. Аномальная диффузия и диффузионные превращения в наноструктурных твёрдых растворах в условиях интенсивной пластической деформации: автореф. дисс... канд.физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2004. – 20 с.

167. Weng X., Perston B., Wang X.Z., all. Synthesis and characterization of doped nanosized ceria–zirconia solid solutions // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 90. – P. 405 – 415.

168. Kumar A., Meena S.S., Banerjee S., all. Fe–Ni solid solutions in nano-size dimensions: Effect of hydrogen annealing // Materials Research Bulletin . -2016. - V. 74. - P. 447 - 451.

228

169. Efimov M.N., Mironova E.Yu., Dzidziguri E.L., Bondarenko G.N.. Formation of nanoparticles of platinum group metal alloys in composites based on nanodiamonds // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2014. -V. 88. -N 10. -P. 1739 - 1743.

170. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит,
 2005. – 416 с.

171. Каблов Е.Н. Нанотехнологии – основа создания авиакосмических материалов XXI века // Инвестиции. Инновационная. – 2007. – № 12.

172. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов: атомное строение металлов и сплавов. – М.: Атомиздат 1978.

173. Металлография / Б.Г. Лившиц. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Металлургия, 1971.
 – 405 с.

174. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов – М., Наука, 1974. – 384 с.

175. Определение состава твёрдого In рентгенодифрактометрическим методом / Ю.
Н. Пархоменко, А. А. Шленский, В. Ф. Павлов, др. // Заводская лаборатория. – 2009. –№ 1 (75).

176. Пат. SU 1190241, A (И)4 G 01 N 21/59. Способ определения состава твёрдого раствора. / А.В. Штурбин, В.А. Шалыгин, В.И. Стафеев, Л.Е. Воробьёв. – № 3698158/24-25; заявл. 13.12.1983 ; опубл. 07.11.85, Бюл. № 41. – 4 с.

177. Пат. РФ 2258216 С1, МПК⁷ G01N25/00. Исследование или анализ материалов с помощью тепловых средств. / Б.Г. Головкин, Л.Н. Головкина – № 2004117300/28; заявл. 07.06.04; опубл. 10.08.05, Бюл. № 22. – 6 с.

178. Кристаллическая решётка под микроскопом // «Chemport.ru» – портал для химиков – URL: http://www.chemport.ru/ (дата обращения 31.03.15).

179. Комник Ю.Ф. Исследование изменений периодов решётки в металлических частицах малого размера // Препринт физико-технического института низких температур. – Харьков, 1977. – 35 с.

180. Бутовский И.Э. Синтез медно-оловянных амальгам // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 43 – 45.

181. Шляпин С.Д., Ильин А.А., Колачев Б.А., Ягудин Т.Г. Механическое легирование порошков для связок алмазосодержащих композиционных материалов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 4. – С. 52 – 53.

182. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН 2004. – 179 с.

183. Rao C. N. R., Vivekchand S. R. C., Biswasa K., Govindaraj A. Synthesis of inorganic nanomaterials // The Royal Society of Chemistry. – 2007 – P. 3728 – 3749.

184. Tjong S.C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings // Materials Science and Engineering R. - 2004. - V. 45. - P. 1 - 88.

185. О сплавообразовании при металлизации ультрадисперсных железокобальтовых порошков / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, М.Г. Крашенинников // Материаловедение. – 1998. – № 8. – С. 25 – 29.

186. Формирование наночастиц сплава Pt-Ru в углеродной матрице в условиях ИКпиролиза / М.Н. Ефимов, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1327 – 1330.

187. Gonzalez E.A., Jasen P.V., Castellani N.J., Juan A. The effect of interstitial hydrogen on the electronic structure of Fe – Pd alloys // J. Phys.: Chem. Sol. – 2004. – V. 65. – P. 1799 – 1807.

188. McLennan K.G., Gray E.M., Dobson J.F. Deuterium occupation of tetrahedral sites in palladium // Phys. Rev. B. -2008. - V. 78. - P. 1 - 2.

189. Кронмюллер Г. В. Водород в металлах; Под ред. Алефельда Г. и Фелькля И.,
 Том 1: Основные свойства. – М.: Мир, 1981. – 344 с.

190. Популярная библиотека химических элементов: в 2 кн.: Кн. 1: Водород – палладий / Ред.-сост. В.В. Станцо, М.Б. Черненко. – 2-е изд. Испр. И доп. – М.: Наука, 1977. – 566 с.

191. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

192. Коровин С.С., Дробот, Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы: химия и технология. Книга II. – М.: МИСиС, 1999

193. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия Гафния. – Киев.: Наукова Думка, 1972.

194. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Мухачев А.П., Пилипенко Н.Н. Физико-химические основы получения чистых редких, редкоземельных и радиоактивных металлов из полиметаллических руд // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 6. – С. 24 – 29.

195. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С.. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. –
 М.: Наука, 1993. – 224 с.

196. Спединг Ф.Х., Данн А.Х. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1965 –
 203 с.

197. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Росс. Хим. Журнал. – 2000. – Т. XLIV. – № 6. – С. 23 – 31.

198. Бучаченко А.Л. Нанохимия. Прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 419 – 437.

199. Колесников В.И., Бойко М.В. и др. // Влияние строения и свойств оксидных пленок на поверхности железа и его сплавов на протекание коррозии материала. // Вестник южного научного центра РАН. – 2007. – Т. 3. – № 1. – С. 10 – 15.

200. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: «Альянс», 2006. – 472 с.

201. Лысов Д.В., Дзидзигури Э.Л., Яхиева Ж.Е., Кузнецов Д.В. Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля. // Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 3 – 6.

202. Скрылева Е.А., Табачкова Н.Ю., Щербачев К.Д., Воронова М.И. Исследование эффектов, индуцированных слабым магнитным полем в порошках железа // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2013. – № 3. – С. 54 – 59.

203. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка. – М.: Стандарты, 1988.

204. ГОСТ 26319-84. Грузы опасные. Упаковка. – М.: Стандарты, 1984.

205. Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. Биологически активные нанопорошки железа // Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века: Материалы Международнойнаучно-практической конференции. – М.: изд-во МГОУ, 2006. – С. 114 – 117.

206. Биологическое действие ультрадисперсных порошков железа низкотемпературного водородного восстановления / Л.В. Коваленко, Г.В. Павлов, Г.Э. Фолманис и др. // Перспективные материалы. – 1998. – № 3. – С. 62 – 67.

207. Глущенко Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов: автореф. дисс...докт. биол. наук. – Москва, 1988. – 50 с.

208. Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов // Химическая физика. – 2002. – Т. 21(4). – С. 79 – 85.

209. Бурлакова Е.Б. Особенности действия сверхмалых доз биологически активных веществ и физических факторов низкой интенсивности // Российский химический журнал – 1999. – Т. XLIII. – № 5. – С. 3 – 11.

210. Amulevicens A., Balturunal D. The imflune of the nanoparticle coating // ICAME. – 2005. - T. 1. - P. 5.

211. Арсентьева И.П. Получение, аттестация и применение нанопорошков на основе металлов в качестве биологически активных препаратов в медицине и сельском хозяйстве // Перспективные материалы. Т. III. Наноматериалы технического и медицинского назначения. – 2009. – С. 407 – 460.

212. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова и др. // Вестник МГУ, сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42(5). – С. 332 – 338.

213. Аттестация и применение в медицине наночастиц магния и меди / И.П. Арсентьева, Т.А. Байтукалов, Н.Н. Глущенко, др. // Материаловедение. – 2007. – № 4. – С. 54 – 56.

214. Аттестация и применение наночастиц металлов в качестве биологически активных препаратов / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др. // Нанотехника. Спец.выпуск. Нанотехнологии – медицине. – 2007. – № 2 (10). – С. 72 – 77.

215. Закономерности строения и биологической активности ультрадисперсных порошков железа / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Н.Д. Захаров, др. // Перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 64 – 68.

216. Байтукалов Т.А. Физико-химические особенности ранозаживляющих свойств наночастиц железа и магния в составе различных полимеров: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим.наук. – М., 2006. – 20 с.

217. Пат. № 2296571 Российская Федерация. Ранозаживляющий состав и способ его приготовления / Т.А. Байтукалов, Н.Н. Глущенко, О.А. Богословская, др. – Опубл. 10.04.2007, Бюл. № 10.

218. Викарчук А.А., Романов А.Е. Физические основы создания принципиально новых нанокатализаторов на основе неблагородных металлов. – Тольятти: Издательство ТГУ, 2013.

219. Nanocatalysis (NanoScience and Technology) / Eds. U. Heiz, U. Landman. – M.: Springer, 2007.

220. Козлов В.В. Разработка основ технологии новых металлуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров.: дис... докт. техн. наук. – М., 2009.

221. Кодолов В.И., Тринеева В.В. Перспективы развития направления самоорганизации наносистем в полимерных матрицах // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – № 3. – Т. 13. – С. 363 – 375.

222. Кодолов В., Тринеева В., Васильченко Ю. Производство и использование металл-углеродных нанокомопозитов // Наноиндустрия. – 2011. – № 3. – С. 24 – 27.

223. Полимерные нанокомпозиты; Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.

224. Moshfegh A.Z. Nanoparticle catalysis // J.Phys. - 2009. - V. 42D. - 233001.

225. Gellman A.J., Shukla N. // Nature Materials. – 2009. – V.87. – № 8.

226. Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Лунин В.В. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. - № 1. – С. 16 – 21.

227. Тринеева В. В., Кодолов В. И., Махнева Т. М. Металл/углеродные нанокомпозиты и перспективы их применения // Перспективные материалы. – 2015. – № 2.

228. Тринёва В.В. Технология получения металл/углеродных нанокомпозитов и применение их для модификации полимерных материалов: дисс... докт. техн. наук. – Ижевск, 2015. – 252 с.

229. Kodolov V.I., Trineeva V.V. Perspectives of nanochemistry development for metal/carbon nanocompositions synthesis and for the materials self organization / Nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry, -2015. – P. 1–25.

230. Ефимов М.Н. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе ИКпиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы: дисс... канд. хим. Наук. – М., 2009. – 152 с.

231. Формирование наночастиц сплава Pt–Ru в углеродной матрице в условиях ИКпиролиза / М.Н. Ефимов, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др // Журнал физической химии. – 2008. – Т.82. – № 7. – С. 1327 – 1330.

232. Получение и структура каталитических нанокомпозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы / М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачёва, др. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – Т. 3. – № 1. – С. 66 – 69.

233. Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П.
Фазообразование в нанокомпозитах системы C-Pd-Fe // Журнал физической химии. – 2011. –
Т. 85. – № 4. – С. 739 – 742.

234. Efimov M.N., Mironova E.Yu., Dzidziguri E.L., Bondarenko G.N.. Formation of nanoparticles of platinum group metal alloys in composites based on nanodiamonds // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 88. – \mathbb{N} 10. – P. 1739 – 1743.

235. Пат. 249587 Российская Федерация. Способ получения мембранного катализатора и способ дегидрирования углеводородов с использованием полученного катализатора / М.М Ермилова, М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Н.В. Орехова, Г.Ф. Терещенко – опубл. 20.07.2010.

236. Пат. 239642 Российская Федерация. Катализатор и способ дегидрорования углеводородов в его присутствии / М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Н.В. Орехова, Г.Ф. Терещенко – опубл. 20.07.2010.

237. Спецификация на полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F фирмы «JEOL» – МИСиС, 2006.

238. Приборы JEOL для микроанализа и анализа поверхности. – URL: http://www.tokyo-boeki.com (дата обращения 12.03.2013).

239. Растровые электронные микроскопы JEOL. – URL: http://www.tokyoboeki.ru(дата обращения 12.03.2013).

240. Спецификация на просвечивающий электронный микроскоп EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60–80 кВ. – МИСиС, 2006.

241. ГОСТ 23402-78 «Порошки металлические. Микроскопический метод определения размеров частиц» – М.: Изд-во стандартов, 1978.

242. СЭВ 3912-82 «Порошки металлические. Микроскопический метод определения размеров частиц» – М.: Изд-во стандартов, 1982.

243. ГОСТ 8.207-76 «Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения» – М.: Изд-во стандартов, 1976.

244. Новиков Ю.А., Раков А.В. Проблемы РЭМ-измерений размеров субмикронных элементов рельефа поверхности твердого тела. 1. Технические средства и алгоритмы измерений. (Обзор) // Микроэлектроника 1996. – Т. 25. – № 6. – С. 417 – 425.

245. Новиков Ю.А., Раков А.В. Проблемы РЭМ-измерений размеров субмикронных элементов рельефа поверхности твердого тела. 2. Новая концепция РЭМ метрологии (Обзор) // Микроэлектроника. – 1996. – Т. 25. – № 6. – С. 426 – 435.

246. РМГ 29-99 «Метрология. Основные термины и определения» – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 45 с.

247. Instruction manual «Rigaku» N ME51BU.

248. Дифрей-401. Руководство по эксплуатации. – СПб.: Научные приборы, 2012.

249. Методы исследования характеристик и свойства металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: лаб. Практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 138 с.

250. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: МИСиС, 2002.

251. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982.

252. Горелик С. С, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

253. Instruction manual AccuSorb 2100E, Mic P/N 210/48801/00, N ДК/26, 1979.

254. Perov N., Radkovskaya A. A vibrating Sample Anisometer, Proceeding of 1&2 // Dimensional Magnetic Measurements and testing – Austria, Vienna Magnetic Group report, 2001. – P. 104 – 108.

255. Бриггс Д. и Сих М. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: Мир, 1987.

256. Nist X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) database. – URL http://srdata.nist.gov/xps (дата обращения 20.07.2015).

257. РАМ-30µ. Инструкция по эксплуатации. – СПб: Научные приборы, 2014.

258. Рассел Д. Рентгенофлуоресцентный анализ. – М.: VSD, 2013.

259. Термоанализатор SDT Q-600. Инструкция. – ТА Instruments, 2009.

260. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – Издательство «Мир». – 1978.

261. Фракционный газовый анализ – URL: http://lab17imet.ru/science/fga (дата обращения 20.04.2016).

262. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов //Аналитика и контроль. – 2000. – Т.4. – № 3. – С. 244 – 251.

263. Весы аналитические GR – 202. Инструкция. – AND, 2013.

264. Пат. 2426188 Российская Федерация. Карпачева Г.П., Озкан С.Ж. Нанокомпозитный дисперсный магнитный материал и способ его получения. – опубл. 02.06.2011.

265. Пат. 239849 Российская Федерация. Металл-углеродный нанокомпозит и способ его получения / / М.М Ермилова, М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Н.В. Д.Г. Муратов, Орехова, Г.Ф. Терещенко – опубл.. 20.07.2010.

266. ГОСТ 20478-75. Аммоний надсернокислый (аммоний пероксодисульфат) (NH4)₂S₂O₈, квалификация ХЧ. – М.: Изд-во стандартов, 1975.

267. ГОСТ 4166-76. Натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) Na₂SO₄, квалификация ХЧ. – М.: Изд-во стандартов, 1976.

268. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1977.

269. ГОСТ 11097-86. Нитрил акриловой кислоты технический. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1986.

270. САЅ 14024-48-7. Кобальта ацетилацетонат. Номер по каталогу 21064.

271. ГОСТ 20289-74. Реактивы. Диметилформамид. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1974.

272. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 158 с.

273. Разработка условий получения ультрадисперсных материалов на основе Fe, Ni, Co с регулируемыми свойствами: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.16.02 / Т. В. Самсонова. – М., 1994. – 27 с.

274. Пат. № 2038195 Российская Федерация. Способ получения железного порошка из солянокислого травильного раствора / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Т.В. Самсонова и др. – опубл. 1995, Бюл. № 18. – С. 33.

275. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1977.

276. ТУ 2612-46-05761643-95. Азотная кислота, марка (чда).

277. ГОСТ 4328-77. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. – М.: Издво стандартов, 1977.

278. ГОСТ 8.135-74. рН-метрия. Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов 2-го разряда. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1974.

279. ГОСТ 4147-74. Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия.
 – М.: Изд-во стандартов, 1974.

280. ГОСТ 4528-78. Реактивы. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978.

281. ГОСТ 4055-78. Реактивы. Никель (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978.

282. ГОСТ 4163-78. Реактивы. Медь (II) азотнокислая 3-водная. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978.

283. ТУ 6-09-2154-77. Молибденовая кислота. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1977.

284. ГОСТ 2197-78 Кислота вольфрамовая. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1978.

285. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В.// Химия высоких энергий. – 2006. – Т.40. – №2. – С.120.

286. Samokhin A.V., Alexeev N.V., Tsvetkov Yu.V. // 9-th International Conference on Nanostructured Materials. Book of abstract. – Brazil, Rio de Janeiro, 1, 2008.

287. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Корнев С. А., Коровкина Н.Ф, Цветков Ю.В. // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009. Сборник докладов. – Екатеринбург, 2009. – С.117.

288. ТУ 6-09-17-250-88. Вольфрам (VI) оксид. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1988.

289. ГОСТ 4960-2009 Порошок медный электролитический. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2009.

290. ГОСТ 9721-79. Порошок кобальтовый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1979.

291. Дисперсные конденсаты металлического пара / М.Я. Ген, Ю.И. Петров // Успехи химии. – 1969. – Т.38. С. 2249.

292. Ген М.Я, Миллер А.В. Способ получения аэрозолей металлов. Патент АС СССР №814432 БИ. 23.03.81. № 11. Приоритет 19.06.61

293. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 150 – 154.

294. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Аржаткина Л.А. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность нанопорошка гафния // Материаловедение. – 2009. – № 12. – С. 44 – 48.

295. ГОСТ 804-93. Магний первичный в чушках. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993.

296. ГОСТ 4568-95. Межгосударственный стандарт. Калий Хлористый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1995.

297. New opportunities of variation in the particle sizes and properties of chromium dioxide / M.G. Osmolowsky, O.K. Bondarenko, S.V. Gordeev, A.Yu. Otkupshchikov, S.I. Korolev, A.I. Kobelev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – V. 72. – I. 8. – P. 1103-1105.

298. Hydrothermal Synthesis of Chromium Dioxide / Osmolovskii M.G., Kozhina I.I., Ivanova L.Yu., Baidakova O.L. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – I. 1. – P. 1-6.

Приложение 1

Методы исследования и погрешности измерений

Электронно-микроскопический анализ

Для определения среднего размера частиц или зерен наноматериалов прямыми и наиболее наглядными являются микроскопические методы.

Изучение дисперсного состава порошка методами микроскопирования основано на визуальном изучении отдельных частиц – определении их числа, формы и размеров. Наблюдения производят либо непосредственно под микроскопом, либо просматривая фотоснимки или проекции препарата на экран. Подсчет числа частиц в поле зрения под микроскопом и их распределение по фракциям можно осуществлять при помощи автоматических устройств.

Для изучения размеров частиц исследуемых материалов использовались: полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F фирмы «JEOL» /237 – 239/ и просвечивающий электронный микроскоп EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60 – 80 кВ /240/. Корректировка и улучшение изображения проводились на ПК с помощью программы Photoshop.

Микроскопический метод определения размеров частиц порошков традиционных размеров регламентирован ГОСТ 23402-78 /241/ и СЭВ 3912-82 /242/. В данной работе основные принципы нормативных документов при определении средних размеров частиц применены к обработке электронных микрофотографий.

Определение гранулометрического состава нанопорошков по данным электронной микроскопии

Применяя терминологию математической статистики, диаметр частиц следует рассматривать как одномерную случайную величину. Свойства удобно описывать функцией распределения *D*(*d*) массы материала по диаметрам частиц /243 – 245/.

Наиболее простая характеристика группы частиц с различными диаметрами – это сумма диаметров всех частиц, деленная на число частиц:

$$\overline{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} d_i \,. \tag{1.1}$$

где \overline{d} – средний диаметр частиц, м.

Кроме определения средней величины в работе представлены распределения частиц по размерам в виде гистограмм.

Гистограмма представляет собой совокупность смежных прямоугольников. Площадь каждого прямоугольника равна числу частиц, диаметр которых попадает в данный интервал. По оси абсцисс откладывается размеры частиц, а по оси ординат – относительные содержания фракций, т. е. процентное содержание каждой фракции, отнесенное к массе всего материала.

Определение числа интервалов *k* связано с объемом выборки *n*. При выборе интервалов равной длины определяющим является требование, чтобы число наблюдений, попавших в интервалы, было не слишком малым и сравнимым. При этом наиболее часто рекомендуется, чтобы число наблюдений, попавших в интервал, было не менее 10. На практике допустимо, чтобы число наблюдений в крайних интервалах было менее пяти.

Для определения оптимального числа интервалов существует ряд соотношений:

- эвристическая формула Старджесса $k = \log_2 n + 1 = 3.3 \cdot \lg n + 1;$
- формула Брукса и Каррузера $k = 5 \cdot \lg n$;
- соотношение $k = \sqrt{n}$;
- для равновероятных интервалов их число устанавливают порядка $k \approx 4 \sqrt[5]{2} (n/t)^{0.4}$, где t квантиль стандартного нормального распределения для заданного уровня значимости;
- $k = 4 \cdot \lg n;$
- $k = (5 \cdot \lg n 5)$ идр.

При больших объемах выборок n разброс значений k, задаваемых различными формулами, достаточно велик. Поэтому на практике при выборе числа интервалов обычно руководствуются тем, чтобы в интервалы попадало число наблюдений не менее 5 – 10. Так, например, в рекомендациях ВНИИ Метрологии в зависимости от n предлагаются значения k, представленные в таблице 1.1 /244 – 245/.

Все вышеперечисленные рекомендации опираются на предположение, что *k* следует выбирать таким образом, чтобы вид гистограммы был как можно ближе к плавной кривой плотности распределения генеральной совокупности. Уклонение гистограммы от плотности

распределения в лучшем случае имеет порядок $1/\sqrt[3]{n}$, достигаемый при числе интервалов k порядка $\sqrt[3]{n}$.

Таблица 1.1 – Рекомендуемое число интервалов на гистограмме в зависимости от объёма выборки

Объём выборки, n	Число интервалов, k
40 - 100	7 – 9
100 - 500	8 – 12
500 - 1000	10 - 16
1000 - 10000	12-22

Очевидно, что «оптимальное» значение *k* зависит не только от объема выборки, но и от закона распределения частиц по размерам.

Для большого числа дисперсных систем кривая распределения асимметрична в сторону больших размеров частиц. Сложные графики распределения частиц по размерам удается привести к виду нормального распределения, если вместо размеров частиц использовать логарифмы. Если полученный таким образом новый график похож на нормальное распределение частиц, то частицы распределены по логарифмически-нормальному закону и распределение является логарифмически-нормальным. В этом случае среднее значение и стандартное отклонение определяются по формулам:

$$\lg d_g = \frac{\sum n_i \cdot \lg d_i}{\sum n_i},\tag{1.2}$$

$$\lg \sigma_{g} = \left[\frac{\sum n_{i} \cdot (\lg d_{g} - \lg d_{i})^{2}}{\sum (n_{i}) - 1}\right]^{\frac{1}{2}}.$$
(1.3)

Данные параметры являются средним геометрическим диаметром и стандартным геометрическим отклонением.

При логарифмически-нормальном распределении стандартное геометрическое отклонение представляет собой интервал размеров частиц, которые имеют 67 % всех частиц. Этот интервал заключает диаметры от d_g / σ_g до $d_g \cdot \sigma_g$ (в случае нормального распределения такой интервал равен просто удвоенному стандартному отклонению). 95 % всех частиц имеют размеры, заключенные в интервале от $d_g / 2\sigma_g$ до $d_g \cdot 2\sigma_g$. Таким

образом, σ_g равно единице, тогда как в случае нормального распределения σ равно нулю. Логарифмически-нормальное распределение может быть записано в виде функции

$$f(d) = \frac{1}{d \cdot \ln \sigma_g \cdot (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \cdot \ln^2 \sigma_g}\right].$$
 (1.4)

Зная σ_{g} и d_{g} , определяются остальные параметры распределения. Средний диаметр вычисляется по формуле

$$\overline{d} = d_g \cdot \exp(\frac{\sigma_g^2}{2}). \tag{1.5}$$

Мода распределения, при которой функция *f*(*d*) имеет максимум, определяется следующим образом

$$d_{\max} = d_g \cdot \exp(-\sigma_g^2). \tag{1.6}$$

Погрешности определения размеров частиц по данным электронной микроскопии

Расчет распределения частиц по размерам проводился с помощью микрофотографий, получаемых в результате электронно-микроскопического исследования. Источниками погрешности в данном случае являются электронный микроскоп, съемка порошка при разных увеличениях, линейка, персональный компьютер и принтер (с помощью которых получают изображение), а также оператор, проводящий измерения.

Измерения наночастиц при разных увеличениях представляют собой неравноточные измерения.

В соответствии с РМГ 29-99 /246/ неравноточным называется ряд измерений какойлибо величины, выполненных различающимися по точности средствами измерений и (или) в разных условиях. Ряд неравноточных измерений обрабатывается с учетом веса отдельных измерений, входящих в ряд.

Весом результата измерений является положительное число (*p*), служащее оценкой доверия к тому или иному отдельному результату измерения, входящему в ряд неравноточных измерений.

В большинстве случаев принято считать, что веса входящих в ряд неравноточных измерений обратно пропорциональны квадратам их средних квадратических погрешностей,

т.е. $p_i = 1/S_i^2$. Для простоты обычно результату с большей погрешностью приписывается вес, равный единице (p = 1), а остальные веса находятся по отношению к нему.

Расчет погрешности измерения по данным электронной микроскопии проводился согласно ГОСТу 8.207-76 /243/.

1 За наиболее достоверное значение непосредственно измеряемой физической величины (размера наночастиц d, нм) было принято среднее арифметическое \overline{d} из всего числа измерений n результатов ее измерений d_1 , d_2 , ..., d_n (см. формулу 1.1)

2 Стандартная (среднеквадратичная) погрешность определялась следующим образом:

$$S'_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (d_i - \bar{d})^2}{n(n-1)}}.$$
(1.7)

Оценка стандартного отклонения от среднего арифметического измеряемой величины *d* рассчитывалась по формуле:

$$S_{\bar{d}} = \sqrt{(S_{d}^{'})^{2} + (S_{d}^{''})^{2} + (S_{d}^{'''})^{2}}$$
(1.8)

где S_d – стандартная случайная погрешность,

 $S_{_{d}}^{''}$ – стандартная систематическая погрешность электронного микроскопа,

S_d["] – стандартная систематическая погрешность измерения линейкой, зависящая от съемки порошка при каждом конкретном увеличении.

Инструментальная (приборная) погрешность определялась на основе паспортных данных прибора.

Стандартная инструментальная погрешность микроскопа равна его точности

– для РЭМ: $S_d^{"} = 1$ нм;

– для ПЭМ: $S_d^{"} = 0,1$ нм.

Стандартная инструментальная погрешность линейки равна ее точности (половине цены деления = 0,5 мм).

Погрешность, вносимая при измерении наночастиц линейкой, вычислялась следующим образом:

$$S_{d_i}^{m} = (l_{\text{метки, мм}} S_d) / (l_{\text{метки, мм}})$$
(1.9)

Если для каждой серии неравноточных измерений известны средние квадратические отклонения от средних в серии $S_{d_1}^{m}$, $S_{d_2}^{m}$, ..., $S_{d_i}^{m}$, то имеет место более точная оценка с эмпирическим стандартом и числом степеней свободы k = N - n:

$$S_{d}^{"} = \sqrt{\frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^{n} m_{i} \cdot (S_{d_{i}}^{"})^{2}}, \qquad (1.10)$$

где *N* – общее число измерений для шести серий;

n – число серий измерений;

*m*_i – число измерений в каждой серии.

3 Доверительная погрешность δ_P при заданном значении доверительной вероятности P = 0.95 определялась:

$$\delta_P = S_{\overline{d}} t_{P,n}, \tag{1.11}$$

где $t_{P,n}$ – табличный коэффициент Стьюдента t = f (P; n – 1) = t (0,95; 999) = 1,96).

4 Окончательный результат измерения величины d представляется в форме

$$d = d \pm \delta_P \tag{1.12}$$

Относительной погрешностью значения *d* является отношение:

$$\delta_{\overline{d}} = \frac{\delta_P}{\overline{d}}, \,\%. \tag{1.13}$$

Надежностью полученного результата измерения физической величины d называется вероятность P того, что истинное значение d действительно лежит в интервале от $(\overline{d} - \Delta d)$ до $(\overline{d} + \Delta d)$.

Проведены расчёты ошибок измерений размеров частиц по данным электронной микроскопии для нанопорошков никеля, синтезированных при различных условиях. Значения погрешности электронно-микроскопических измерений для порошков никеля приведены в сводной таблице 1.2.

	Нано	порошок	Ni, восстан	новленны	й при
Характеристики погрешности	температуре T , °С				
	200	230	260	290	320
Среднее арифметическое \overline{d} , нм	44,92	40,42	51,07	56,24	74,82
Стандартная среднеквадратичная	0,89	0,48	0,79	0,65	0,79
погрешность S'					
Оценка стандартного отклонения от	2,75	2,08	2,88	2,82	2,69
среднего арифметического S_d					
Доверительная погрешность δ_P	5,38	4,08	5,64	5,53	5,28
Относительная погрешность $\delta_{\overline{d}}$, %	11,98	10,09	11,04	9,88	7,05

Таблица 1.2 – Результат расчёта ошибки электронно-микроскопических измерений нанопорошка никеля

2 Рентгеноструктурный анализ

Косвенным методом для определения размерных характеристик наноматериалов является рентгенодифракционный анализ. Этот метод требует для исследования небольшое количество вещества, является неразрушающим методом контроля, экспрессен.

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре «Гайгерфлекс» фирмы «Rigaku» по методике /247/. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с железным анодом, длина волны излучения 0,1937 нм. Рабочий ток – 25 мА, напряжение – 25 кВт. При съемке образцов использовался фильтр из Мп. Фокусировка осуществлялась по методу Брегга-Бретано с двумя щелями Соллера.

Также рентгеновские дифракционные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре «Дифрей 401» /248, 249/. Источником рентгеновского излучения являлась трубка с хромовым анодом, длина волны хромового излучения составляет 0,2292 нм. Рабочий ток – 25 мА, напряжение – 25 кВт. При съемке образцов использовался фильтр из ванадия. Фокусировка осуществлялась по методу Брегга-Брентано.

Расчёт среднего размера ОКР по данным рентгеновской дифрактометрии

Анализ уширения дифракционных линий нанопорошков позволяет оценить размеры ОКР, составляющих его, и судить о наличии в них микронапряжений. Уширение можно

определить, сравнивая анализируемую линию с эталоном, в котором отсутствуют микронапряжения и частицы размером менее 0,15 мкм /114, 250 – 252/.

Для определения причины уширения необходимо установить причины уширения для линий, характеризующих одну и ту же отражающую плоскость, но имеющих разные порядки отражения. Если наблюдается близость значений между отношениями уширений линий и обратным соотношением косинусов, то уширение обусловлено малым размером частиц. Тогда размер частиц можно определить по формуле Селякова-Шеррера

$$Dhkl = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta hkl}$$
(1.14)

где D_{hkl} – размер отражающих блоков соответствующей кристаллографической плоскости, м;

β – физическое уширение линии относительно эталона, рад.

Если размытие линий вызвано измельчением отражающих блоков, то должно быть справедливо соотношение

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} \tag{1.15}$$

где β₁ и β₂ – истинное физическое уширение пиков отражения первого и второго порядка отражения соответственно;

 $\boldsymbol{\theta}_1$ и $\boldsymbol{\theta}_2-$ угол дифракции первого и второго порядка отражения, соответственно.

Если равенство (1.15) выполняется, то можно вычислить величину отражающих блоков по уравнению (1.14).

Если справедливо соотношение

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{tg\theta_1}{tg\theta_2} \tag{1.16}$$

то уширение пиков вызвано микронапряжениями.

Величина β вычислялась в работе методами аппроксимации и Фурье анализа /252/.

Расчёт распределения ОКР по размерам

Расчет распределения кристаллитов по размерам проводился на ЭВМ по оригинальной программе, составленной на основе методики, предложенной Селивановым и Смысловым в работе /26 – 28/. Построенная ими модель применима для систем, в которых наночастицы не имеют внутренних микронапряжений, а форма частиц близка к сферической.

В основе разработанной методики лежит подход, основанный на возможности описания уширений от геометрического фактора, мелкодисперсности и микроискажений решетки функциями Фойгта, являющимися свертками фукций Коши и Гаусса. Результирующий профиль в этом случае также описывается функцией Фойгта с интегральной шириной В и ее Коши В_к и Гауссовой В_г составляющими. Их определение является первым этапом расчетов.

В качестве основного закона распределения ОКР по размерам в данном методе выбран логарифмически-нормальный закон, теоретически и практически обоснованный при получении дисперсных систем в ряде работ /2, 28, 29/ (см. формула (1.4)).

Для первого и второго порядков отражений находятся Коши (В_к) и Гауссовые (В_г) уширения исходных дифракционных профилей образца, исправленных на дублетность рентгеновского излучения, по формулам:

$$B_{\kappa} = (10,2652 \cdot I_{1,5} - 0,3495/I_{1,5}) \cdot B_{0,5},$$

$$B_{\Gamma} = (3,2614 \cdot I_{1,5} + \sqrt{10,2246 \cdot I_{1,5} \cdot (1 - 3,25 \cdot I_{1,5})} - 2,2002 + 0,3682/I_{1,5}) \cdot B_{0,5},$$
(1.17)

где I_{1,5}- относительная интенсивность профиля в точках, разделенных интервалом в

$$1,5 \cdot B_{0.5}$$
.

Приведенными формулами можно пользоваться для значений $I_{1,5}$, находящихся в интервале значений от 0,2102 (Гауссовый профиль) до 0,3077 (профиль Коши). Для более надежного расчета уширений Вк и Вг следует дополнительно воспользоваться данными об относительной интенсивности профиля I_2 в точках, разделенных интервалом в $2 \cdot B_{0.5}$. В этом случае уширения можно найти по следующим соотношениям:

$$B_{K} = (1,2056+7,4410 \cdot I_{2} - \frac{1,7756}{0,8343+3,6824 \cdot I_{2}}) \cdot B_{0,5},$$

$$B_{\Gamma} = \sqrt{\left[(0,8343+3,6824 \cdot I_{2}) \cdot B_{0,5} - B_{K}\right]} \cdot \sqrt{\left[(0,8343+3,6824 \cdot I_{2}) \cdot B_{0,5} - \frac{1}{3} \cdot B_{K}\right]}.$$
(1.18)

Значения относительной интенсивности I_2 для соотношений (1.18) в предложенном способе имеют также ограничения и принимают значения в интервале от 0,0625 (Гауссовый профиль) до 0,2 (профиль Коши). Относительные ошибки расчетов B_k и B_r по формулам не превышают 3 %.

В качестве окончательных величин B_{κ} и B_{Γ} берутся средние значения уширений, найденные из соотношений (1.17) и (1.18). Аналогичная обработка проводится для инструментального дифракционного профиля, результатом которой является определение значений уширений B_{κ} и B_{Γ} по полуширине $B_{0.5}$ и интенсивностям $I_{1,5} \cdot B_{0.5}$ и $I_2 \cdot B_{0.5}$. Повторяя расчеты для второго порядка отражения, находятся физические Коши (β_{κ}) и Гауссовые (β_{Γ}) уширения для обоих порядков по следующим формулам:

$$\beta_{K_1} = B_{K_1} - b_{K_1}, \ \beta_{K_2} = B_{K_2} - b_{K_2}, \tag{1.19}$$

$$\beta_{\Gamma_1} = \sqrt{B_{\Gamma_1}^2 - b_{\Gamma_1}^2}, \ \beta_{\Gamma_2} = \sqrt{B_{\Gamma_2}^2 - b_{\Gamma_2}^2}$$
(1.20)

где индексы 1 и 2 – первый и второй порядки отражений рентгеновских профилей (образца и эталона) соответственно.

Интегральные уширения физических профилей β_i и их ширины на половине высоты $\beta_{0,5i}$, находятся с помощью следующих приближений:

$$\beta_i = \frac{2}{3} \cdot \beta_{\kappa_i} + \sqrt{\frac{1}{9} \cdot \beta_{\kappa_i}^2 + \beta_{\Gamma_i}^2}, \quad (\text{ошибка } \varepsilon < 0,7\%), \quad (1.21)$$

$$\beta_{0,5i} = \frac{1+\Delta}{\pi} \cdot \beta_{Ki} + \sqrt{(\frac{1-\Delta}{\pi} \cdot \beta_{Ki}^2)^2 + \frac{4}{\pi} \cdot \ln 2 \cdot \beta_{\Gamma i}^2}, (\text{ошибка } \varepsilon < 0,02\%)$$
(1.22),

где $\Delta = 0,099 \ln 2$.

Параметры формы $\beta_{0,5i} / \beta_i$ физических профилей $f_i (x = 2\theta - 2\theta_i)$ определяются по более простому приближению:

$$\frac{\beta_{0,5i}}{\beta_i} = \frac{2}{\pi} \cdot (1 + \frac{\sqrt{\pi \cdot \ln 2}}{1 + 1,424 \cdot a_i + 1,322 \cdot a_i^2})$$
(1.23)

где $a_i = \beta_{Ki} / (\sqrt{\pi} \cdot \beta_{\Gamma i})$ – параметр Фойгта.

Погрешность аппроксимации последнего выражения менее 0,1 % при $a_i < 0,35$ и не превышает 0,25 % при $a_i > 0,35$.

Весь физический профиль $f_i(x)$ можно построить на основе следующих выражений:

$$f_i(x) = \frac{\mu_0}{1+u^2} + (1-\mu_0) \cdot e^{-u^2 \cdot \ln 2} + \frac{0,8029 - 0,4207 \cdot u^2}{1+0,203 \cdot u^2} \cdot \mu_0 \cdot (1-\mu_0) \cdot (e^{-u^2 \cdot \ln 2} - \frac{1}{1+u^2})$$

или
$$f_i(x) = \frac{\mu}{1+\mu^2} + (1-\mu) \cdot e^{-\mu^2 \cdot \ln 2},$$
 (1.24)

где
$$\mu_0 = \frac{1}{(1 + \frac{2 \cdot \beta_{\Gamma_i}^2}{\beta_{0,5i} \cdot \beta_{Ki}})};$$

$$\mu = \frac{\frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{\pi \cdot \ln 2} \cdot (\beta_i / \beta_{0,5i}) - 1}{\sqrt{\pi \cdot \ln 2} - 1}$$
(1.25)

$$u = 2x/\beta_{0.5i} \tag{1.26}$$

Максимальная погрешность аппроксимации $f_i(x)$ при этом составляет:

– для первого приближения при *x* от 0 до $\beta_{0,5}$ – 0,1 %, при *x* от 2 $\beta_{0,5}$ до 3 $\beta_{0,5}$:

(1,5-6)%, при $x > 3\beta_{0,5}$: (1-2,3)%;

для второго приближения в указанных выше интервалах *x*: 1 %, (10 – 15) %, (3 – 5) % соответственно.

Расчет составляющих погрешности измерения на рентгеновском дифрактометре

Расчет инструментальной составляющей ошибки измерения

При проведении измерений на рентгеновском дифрактометре погрешность эксперимента включает в себя /252/:

а) измерение интенсивности в дифрактометре;

 б) инструментальные искажения дифракционного пика в дифрактометре с фокусировкой по Бреггу – Брентано (таблица 1.3).

Измерение интенсивности в дифрактометре.

Статическая ошибка счета.

Интенсивность рентгеновских лучей, попадающих в счетчик, измеряется скоростью счета согласно формуле

$$n = \frac{N}{T} \tag{1.27}$$

где *N* – число импульсов

T – время, с.

Таблица 1.3 – Инструментальные искажения дифракционного пика в дифрактометре с фокусировкой по Брэггу – Брентано

Источники погрешностей	Смещение центра тяжести	Квадрат стандартного отклонения инструментальной функции
Конечная ширина щели счетчика	0	$b_c^2/(48 \cdot R_r^2) = 0,00054197017 \cdot 10^{-4}$
Конечная ширина проекции фокального пятна трубки	0	$\begin{array}{c} (b_{\rm f}/2,36\cdotR_{\rm r})^2\\ 1.\ b_{\rm f}=\!0,104528463\\ (b_{\rm f}/2,36\cdotR_{\rm r})^2=2,381275361\cdot10^{-4}\\ 2.\ b_{\rm f}=\!0,209056926\\ (b_{\rm f}/2,36\cdotR_{\rm r})^2=4,762550723\cdot10^{-4}\end{array}$
Плоская форма образца	$-\gamma^2 \cdot \text{ctg}\theta/12 = 0,879178073 \cdot 10^{-4}$	$\gamma^4 \cdot ctg^2 \theta / 180 = 0,00006183632383 \cdot 10^{-4}$
Вертикальная расходимость первичного и дифрагированного пучков: Две системы щелей Соллера с малой расходимостью (α ₀ < H _p / R _г)	$-\alpha_0^2 \cdot (\operatorname{ctg}\theta + \operatorname{ctg}2\theta) = 1,62 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_0^{2} \cdot \operatorname{ctg}^2 \theta \cdot [14 + 1,25 \cdot \sec^4 \theta + 0.5 \cdot (1 + tg^2 \theta)^2] =$ $= 19,17279473 \cdot 10^{-4}$
Проникновение лучей в глубь образца («бесконечно толстый» образец)	$-\sin 2\theta/(2 \cdot \mu \cdot \mathbf{R}_{r}) = -0,3934978382 \cdot 10^{-4}$	$(\sin 2\theta/(2 \cdot \mu \cdot R_r))^2 = 0,1548405486 \cdot 10^{-4}$

Неточная установка нулевого положения счетчика	$\Delta \theta = \text{const}$	0
Смещение плоскости образца с оси гониометра на величину s	s·cos θ / R _r = -1,058·10 ⁻⁴	0

Интенсивность равна:

$$n = \frac{2000}{16} = 125$$
 импульсов в секунду

Распределение импульсов во времени случайно и подчиняется закону Пуассона, число импульсов измеряется с абсолютной ошибкой

$$\sigma_{N} = \sqrt{N} = \sqrt{2000} = 44,7$$

Относительная ошибка при этом равна

$$\varepsilon_N = \frac{\sigma_N}{N} = \frac{44,7}{2000} = 0,2235$$

Для скорости счета *n* = 125 импульсов в секунду ошибки соответственно равны

$$\sigma_n = \frac{\sigma_N}{T} = \sqrt{\frac{N}{T}} = \sqrt{\frac{125}{16}} = 2,795;$$
$$\varepsilon_N = \varepsilon_n = \frac{1}{\sqrt{n \cdot T}} = \frac{1}{\sqrt{125 \cdot 16}} = 0,0224.$$

При измерении интенсивности дифрагированного излучения
$$n_{\mathcal{A}}$$
 при присутствии фона n_{ϕ} получится:

$$n_{\mathcal{A}} = n - n_{\phi} = 125 - 100 = 25$$
импульсов в секунду.

Абсолютные и относительные погрешности счета рассчитываются по формулам

$$\sigma_{\mathcal{A}} = \sqrt{\frac{(n+n_{\phi})}{T}},$$

$$\varepsilon_{\mathcal{A}} = \sqrt{\frac{1+2\sqrt{k_{\phi}}}{n \cdot T}}$$
(1.28)

и при относительном уровне фона $\,k_{\phi}=n_{\phi}\,/\,n_{\mathcal{I}}=4\,$ соответственно равны

$$\sigma_{\mathcal{A}} = \sqrt{\frac{(125+100)}{16}} = 3,75,$$
$$\varepsilon_{\mathcal{A}} = \sqrt{\frac{1+2\sqrt{4}}{25\cdot 16}} = 0,15.$$

Если $k_{\phi} = 1$, то время *T* для достижения той же ошибки, что и без фона, должно увеличиваться в три раза; с учетом того, что необходимо измерить и *n*, и n_{ϕ} , время, потраченное на измерение дифрагированного излучения, увеличится в шесть раз. Величина фона, следовательно, непосредственно влияет на точность измерений.

Оценивая качество рентгенограммы, полученной в дифрактометре, с точки зрения чувствительности и точности, следует сравнивать одновременно светосилу и относительный уровень фона. Критерием качества может служить величина *а*

$$\alpha = \sqrt{\frac{n_{\mathcal{A}}}{k_{\phi}}} = \sqrt{\frac{25}{4}} = 2.5.$$

Таким образом, критерий качества рентгенограммы определяет чувствительность и точность измерения интенсивности. При этом максимальная погрешность измерения вычисляется по формуле

$$\varepsilon_{\max} = \sqrt{(1+\frac{T}{2})/(2 \cdot T \cdot (1-\frac{T^2}{2}) \cdot \ln 2)} / \sqrt{n \cdot T}$$
(1.29)

и равна

$$\varepsilon_{\rm max} = 0,026$$
 или 2,6 %.

Так как определение размеров частиц на рентгеновском дифрактометре является косвенным методом, из этого следует, что полученные результаты содержат не только инструментальную погрешность, которая обусловлена погрешностью дифрактометра, но и ошибку косвенных измерений.
Расчет ошибки функции распределения Δg(A)

Основная функция распределения представлена выражением (1.4). В данной функции распределения величинами, которые вносят вклад в погрешность измерения, являются медиана μ и логарифм дисперсии распределения *lno*. Диаметр частицы *A* задается и является постоянным, следовательно на погрешность не влияет.

Исходными величинами, которые непосредственно измеряются – это ширина профиля на половине высоты данного распределения $B_{0.5}$ и относительная интенсивность профиля в точках, разделенных интервалом в $1,5 \cdot I_{1,5} \cdot B_{0.5}$. Эти величины в дальнейшем используются при расчете дисперсии распределения $ln\sigma$ и медианы μ , которые в свою очередь входят в основную функцию распределения g(A). Погрешности $B_{0.5}$ и $I_{1,5}$ соответственно равны:

для B₀: ΔB₀ = 0,2 мм;
для I_{1.5}: ΔI_{1.5} = 0,2 мм.

Для расчетов использовались зависимости:

а) дисперсия:

$$\ln \sigma = \sqrt{\ln \left[\frac{45}{16} \cdot t^2 \cdot \frac{1 - \varphi(t)}{\varphi^2(t)}\right]}$$
(1.30)

б) кусочная аппроксимация сложной функции $\varphi(t)$, необходимая для расчета $ln\sigma$:

$$\varphi(t) = \frac{\sqrt{\pi} \cdot t \cdot \left[1.128 + 0.536/(1 + 1.424 \cdot t + 1.322 \cdot t^2)\right]}{(1 + 0.099 \cdot \ln 2) \cdot t + \sqrt{(1 - 0.099 \cdot \ln 2)^2 \cdot t^2 + 4 \cdot \ln 2}}$$
(1.31)

в) медиана:

$$\mu = \overline{A}_V \cdot \exp(-3.5 \cdot \ln^2 \sigma) \tag{1.32}$$

г) параметр *t*:

$$t = \frac{A_{\Gamma}}{(\sqrt{\pi} \cdot A_{K})} \tag{1.33}$$

Величины A_{Γ} , A_{K} и A_{V} соответственно равны:

– $A_{\Gamma} = 55,387$ – гауссовый размер кристаллитов;

– $A_{\kappa} = 34,7958$ – размер кристаллитов по Коши;

– *A_v* = 33,6597 – средний объемный диаметр сферических кристаллитов.

В соответствии с выражениями (1.30) – (1.33) вычислены абсолютные погрешности $\Delta ln\sigma$, Δt , $\Delta \mu$ и $\Delta \varphi(t)$:

 $- \Delta \ln \sigma = 11.5 \Delta t = 0,023$

$$- \Delta t = 0,002;$$

$$- \Delta \mu = 0,048;$$

$$- \Delta \varphi(t) = 7 \Delta t = 0.014.$$

4 Используя выражения (1.30) – (1.33), найдены средние значения *lno*, µ:

- $-\ln\sigma_{cp} = 0,4030;$
- $-\mu_{cp} = 19,1378.$

В случае косвенных измерений абсолютная погрешность вычисляется по следующему выражению:

$$\Delta g(A) = g'_{\ln\sigma}(A) \cdot \Delta \ln \sigma + g'_{\mu}(A) \cdot \Delta \mu \tag{1.34}$$

где $g'_{\ln\sigma}(A)$ – частная производная по логарифму дисперсии $ln\sigma_{cp}$ величины g(A) при

средних значениях логарифма дисперсии $ln\sigma_{cp}$ и медианы μ_{cp} ;

 $g'_{u}(A)$ – частная производная по медиане μ_{cp} величины g(A) при средних

значениях логарифма дисперсии $ln\sigma_{cp}$ и медианы μ_{cp} ;

 $\Delta ln\sigma$ и $\Delta \mu$ – абсолютные погрешности прямых величин.

Таким образом, погрешность косвенных измерений равна:

а) A = 10 нм; $\Delta ln\sigma = 0.023$; $\Delta \mu = 0.048$; $ln\sigma_{cp} = 0.4030$; $\mu_{cp} = 19.1378$

- абсолютная погрешность распределения при A = 10 нм равна

$$\Delta$$
 g (A) = 0,108 0,023 - 0,0032 0,048 = 0,0023 HM;

- относительная погрешность распределения при A = 10 нм равна

$$\varepsilon = \Delta g (A) / g (A) = (0,0023/0,0353)100 \% = 6,4 \%,$$

где g (A) = 0,0358.

б) A = 100 нм; $\Delta ln\sigma = 0.023$; $\Delta \mu = 0.048$; $ln\sigma_{cp} = 0.4030$; $\mu_{cp} = 19.1378$

абсолютная погрешность распределения при A = 50 нм равна

 Δ g (A) = 5,5212 10⁻³ 0,023 + 3,646 10⁻⁴ 0,048 = 1,4449 10⁻⁴ HM

– относительная погрешность распределения при A = 50 нм равна

 $\varepsilon = \Delta g (A)/g (A) = (1,4449 \ 10^{-4}/0,0228) \ 100 \ \% = 0,658 \ \%,$

где g (A) = 0,0228.

На основе полученных расчетов можно сделать вывод, что с увеличением диаметра наночастиц уменьшается погрешность измерения.

Таким образом,

- составляющая инструментальной погрешности равна $\varepsilon_{\text{max}} = 2,6$ %.
- составляющая косвенных измерений для случаев *а*) и *б*) соответственно равна:

а) при
$$A = 10$$
 нм $\varepsilon = 6,4\%$;

б) при *A* = 50 нм *ε* = 0,658%.

Анализ удельной поверхности

Измерение величины удельной поверхности (S_{ya}) исходных и конечных продуктов проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости «Acussorb 2100» (фирма «Micromeritics», Франция) по низкотемпературной адсорбции азота /253/. Погрешность измерений величины удельной поверхности, согласно паспортным данным, составляет ≤ 2 %. Прибор позволяет измерять давление от 13,3 Па до 133,3 кПа с погрешностью 0,3 %.

По данным измерений величины удельной поверхности образцов определялось значение среднего размера сферических агрегатов:

$$D_{cp.} = \frac{6}{\rho_{cnn.} \cdot S},\tag{1.35}$$

где S – удельная поверхность, м²/кг;

ρ_{спл.} – плотность материала, кг/м³, которая определяется по следующему соотношению:

$$\rho_{cnn.} = \frac{m_{cnn.}}{V_{cnn.}} = \frac{\rho_a \cdot \rho_b}{x_a \cdot \rho_b + x_b \cdot \rho_a}, \qquad (1.36)$$

где ρ_a , ρ_b – плотность компонентов, кг/м³;

x_a, x_b – массовая доля компонентов.

Измерение магнитных свойств наноматериалов

Магнитные характеристики исследовались с помощью вибрационного анизометра /254, схема которого приведена на рисунке 1.1. Измерения проводились при комнатной температуре 25 °C. Образцы помещались в плоские капсулы. Масса порошка предварительно измерялась на аналитических весах. Контроль абсолютной величины магнитного момента осуществлялся по никелевому эталону массой 7 мг с магнитным моментом 0,385 Гс.см³.

Параметры установки следующие:

 максимальный диапазон регулировки поля в автоматическом режиме от –10 кЭ до 10 кЭ;

- чувствительность по магнитному моменту $2 \cdot 10^{-5}$ Гс·см³;

- точность измерения ориентации магнитного момента 0,1°;

 время измерений определяется инертностью электромеханических устройств и временем установления показаний приборов.

Схему эксперимента можно описать следующим образом (см. рисунок 1.1). Образец (1) закрепляется на подложке на конце фарфорового штока. Другой конец штока находится в держателе генератора механических колебаний (ГМК). ГМК обеспечивает продольные колебания штока и формирование опорного сигнала (снимаемого с дополнительной катушки ГМК) с амплитудой, пропорциональной амплитуде механических колебаний.

Поворотный столик с приемными катушками закрепляется на одной оси с датчиком угла поворота (ротором переменного конденсатора) и через редуктор с ротором шагового двигателя. Конденсатор подключается к входу вольтамперметра P385, сигнал с приемных катушек через узкополосный усилитель поступает на аналого-цифровой преобразователь (АЦП). На второй АЦП поступает сигнал с контрольной катушки вибратора.

Питание ГМК осуществляется от генератора низкой частоты на фиксированной частоте 82 Гц. Опорный сигнал подается на вход «Х» осциллографа и вход АЦП. Образец находится в зазоре электромагнита. Источники тока, задающие ток в магните, управляются с помощью ЭВМ. Величина магнитного поля определяется измерителем магнитной



пользователя на базе РС/АТ-486

Рисунок 1.1 – Схема вибрационного анизометра

индукции (ИМИ) с помощью датчика Холла (2). Сигнал, наведенный магнитным моментом образца в измерительных катушках (3), усиливается узкополосным усилителем (УУ), с выхода усилителя сигнал подается на вход «Ү» осциллографа и измерительный преобразователь АЦП. Оба АЦП связанны с ЭВМ. Измерение сигнала происходит при помощи синхронного детектирования – выделения постоянной составляющей произведения этого сигнала на опорный сигнал.

Рентгеновская фотоэлектронная спектрометрия

Данный вид исследования проводился с целью определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц /255, 256/.

Исследования проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовалось монохроматизированное Al-K_{α} излучение (hv = 1486,6 эB). Давление остаточных газов в камере анализа составляло 8 10⁻¹⁰ Торр. Диаметр области анализа – 1,1 мм.

Спектры высокого разрешения (ВР) снимались при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполнялась нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с дополнением асимметрии для пиков 4f W^0 . Значения энергий связи приводятся с погрешностью $\pm 0,2$ эВ /256/.

Атомные концентрации элементов определялись по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2c (относительная погрешность до 10 %). Линии для расчета концентраций: O1s, W4f, Na2s, K2p. Концентрации рассчитывались без учета углерода (адсорбированные углеводороды).

Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный состав материалов и элементное картирование проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском аналитическом микрозонде-микроскопе РАМ-30µ (ЗАО «Научные приборы», Россия) /257, 258/.

Исследования проводились при комнатной температуре при следующих условиях:

- напряжение 40 кВ;
- сила тока 3000 мкА;
- скорость сканирования 50 мкм/с;
- шаг сканирования 50 мкм.

В данном приборе источником первичного рентгеновского излучения является микрофокусная рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом. Поток рентгеновского излучения формируется с помощью поликапиллярной линзы. Исследуемый образец, в зависимости от необходимой локальности анализа и размера изучаемого объекта, устанавливается на предметном столике в фокусе поликапиллярной линзы в случае необходимости максимального пространственного разрешения. В остальных экспериментах – за фокусом линзы в области расходящегося рентгеновского луча.

Встроенные осветитель и цифровой микроскоп позволяют осуществить установку образца и предварительный выбор сегмента для анализа. Область исследования ограничивается визуально с помощью рамки на экране монитора. После предварительных исследований образец автоматически перемещается в зону анализа, где область измерений контролируется цифровым микроскопом. Оптические оси микроскопа и рентгеновского зонда совмещены. Фокусировка излучения рентгеновской трубки микрозонда осуществляется поликапиллярной рентгеновской линзой. Размеры фокусного пятна линзы, определяющего величину области анализа, варьируются в широких пределах. Камера видеонаблюдения с объективом, обеспечивающим увеличение изображения до 100 раз (цифровой микроскоп), позволяет вывести на монитор компьютера изображение исследуемого участка анализируемого образца. Регистрация спектров рентгеновской флуоресценции производится полупроводниковым дрейфовым энергодисперсионным детектором.

Один из современных способов исследования и массивных, и порошковых объектов является элементное картирование, которое позволяет визуализировать распределение элементов по поверхности, а, в ряде случаев, и по объёму образца с неравномерным химическим составом. Элементное картирование материала основывается на принципе рентгеновской флуоресценции, вследствие чего данное исследование совмещено в одном приборе с химическим анализом.

Построение градуировочной кривой для проведения элементного анализа нанопорошков системы C-Pd-Fe

Для построения градуировочной кривой с целью определения количественного содержания палладия и железа в нанопорошках системы C-Pd-Fe была изготовлена серия эталонных образцов с различным соотношение металлов.

Поскольку для приготовления смесей было доступно для использования только 0,2573 г палладия, проведены необходимые расчёты по количественному содержанию металлов в навесках с целью получения образцов с необходимым процентным соотношением компонентов.

Результаты вычислений представлены в таблице 1.4.

Процентное соотношение металлов	Масса палладия, г	Масса железа, г
25 : 75	0,0035	0,0665
40 : 60	0,0077	0,0665
50 : 50	0,0217	0,0665
60 : 40	0,0651	0,0665
75 : 25	0,2037	0,0665

Таблица 1.4 – Результаты расчета количества металлов для изготовления эталонных образцов

Исходя из содержания в исследуемых образцах 20 % металлов от общей массы нанопорошка, определено необходимое количество ПАН. Результаты расчётов представлены в

таблице 1.5.

Процентное соотношение металлов	Масса ПАН, г
25 : 75	0,28
40 : 60	0,2968
50 : 50	0,3528
60 : 40	0,5264
75 : 25	1,0808

Таблица 1.5 – Результаты расчета количества ПАН для изготовления эталонных образцов

Полученные значения интенсивности спектральных линий для каждого из составов и чистых элементов представлены в таблице 1.6. Для построения градуировочного графика величины всех пиков пронормированы на величину интенсивности спектральный линии молибдена. Пересчитанные значения представлены в таблице 1.7.

Экспериментально определённый градуировочный график для определения количественного элементного состава нанопорошков системы C-Fe-Pd представлен на рисунке 1.2.

Таблица 1.6 – Интенсивности спектральных линий палладия и железа в нанопорошках системы C-Pd-Fe различных составов

Содержание палладия, массовых долей,%	Интенсивность Pd, импульс	Интенсивность Fe, импульс
100	17216	167068
75	4392	237853
60	20152	150078
50	1455	178519
40	11961	126049
25	_	63342

Таблица 1.7 – Пронормированные интенсивности спектральных линий палладия и железа в нанопорошках системы C-Pd-Fe различных составов

Содержание палладия, массовых долей,%	Палладий	Железо
100	2,158	117,323
75	0,868	40,988
60	2,481	30,052
50	0,281	34,530
40	2,395	15,521



Рисунок 1.2 – Градуировочная кривая для определения элементного состава нанопорошков системы C-Fe-Pd

Дифференциальный сканирующий калориметрический и термогравиметрический анализ

На термоанализаторе SDT Q-600 (ТА Instruments, США) проведены эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрическому) анализу /259/. Температурный интервал измерений составлял от 25 до 1000 °C, скорость нагрева – 10 °C/мин. Опыты проводились в различных газовых средах (водород, кислород, аргон) с целью получения дополнительных данных и для сравнения результатов. Экспериментальные термогравиметрические данные обрабатывались с помощью специального пакета программ и программы Origin 8 Pro.

Прибор SDT Q-600 позволяет одновременно измерять выделение или поглощение тепла в ходе различных превращений в образце и фиксировать изменения его массы. В термоанализаторе использована система продува с возможностью автоматического переключения двух газов в ходе эксперимента. Диапазон температур измерения составляет от 23 до 1500 °C. Возможно варьирование скорости нагрева образца в интервале от 0,1 до

260

100 °С/мин. Масса исследуемого материала может составлять до 200 мг, что вместе с держателем образца не должно превышать 350 мг. Чувствительность весов равна 0,1 мкг. Чувствительность ДТА составляет 0,001 °С. Калориметрическая точность прибора (или воспроизводимость результатов), определяемая по металлическим стандартам, равна не менее ± 2 %. В термоанализаторе использованы Pt/Pt–Rh термопары, тип R. Вакуумирование в приборе возможно до 7 Па (0,05 тор).

Данный метод основан на для измерении теплового потока и изменения массы, которые сопровождают эндотермические и экзотермические процессы и химические реакции в материалах /260/. Полученные экспериментальные данные позволяет отличить переходы, не сопровождающиеся изменением массы, от тех превращений, которые вызывают изменение массы. Примером первых процессов могут служить кристаллизация или плавление материала, вторых – химические реакции, в частности – диссоциация. Повышенную продуктивность исследования данного термоанализатора обеспечивает одновременное проведение калориметрических и термогравиметрических измерений одного и того же материала на одном приборе, что позволяет в сложных системах разделять вклады от различных процессов, определять низкоэнергетические или процессы с малым изменением массы, а также существенно снизить различные виды погрешностей и погрешность пробоотбора.

Фракционный газовый анализ /261, 262/

Химический анализ на содержание и определение форм присутствия кислорода в образцах был проведен на фракционном газовом анализаторе TC-600 фирмы «Leco». Метод заключается в восстановительном плавлении исследуемого материала в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя при заданной линейной скорости нагрева. Фракционный газовый анализ основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, находящихся в образце.

При повышении температуры реакционного объёма оксидные фазы в соответствии с их термодинамическими свойствами восстанавливаются углеродом, после чего кислород удаляется из системы в виде монооксида углерода СО одним из возможных путей: с образованием расплава металла, раствора или карбида.

Область температур восстановления в условиях фракционного газового анализа для каждого из оксидов зависит от состава расплава, парциального давления оксида углерода в камере анализатора, скорости нагрева исследуемого расплава. При определённом парциальном давлении оксида углерода в реакционном пространстве для любого оксида в расплаве заданного состава рассчитывается термодинамическая температура начала восстановления, ниже которой данный оксид не может быть восстановлен углеродом. Именно температура начала карботермического восстановления оксида в условиях данного метода является основным параметром, определяющим соответствие полученного экспериментального пика тому или иному оксиду.

Прибор TC-600 предназначен для определения с большой точностью содержания кислорода в металлах, сплавах и неорганических материалах. Анализатор позволяет измерять количество кислорода в металлах с содержанием данного элемента менее 0,001.

Анализатор условно состоит из двух блоков: аналитического и высокотемпературной импульсной печи EF-400 мощностью 6,5 кВт, которая позволяет проводить нагрев до 3000 °C. Скорость нагрева 2 – 5 К/с. Аналитический блок управляет всеми функциями прибора: осуществляет его самодиагностику, проверку целостности путей поставки газа и on-line контроль рабочих параметров.

Процесс исследования схематично можно описать следующим образом. Предварительно взвешенная проба помещается в шлюз и после дегазации графитового тигля автоматически сбрасывается в нагретый тигель. Плавление образца проводится в потоке инертного газа при температуре, обеспечивающей полное выделение кислорода. При этом происходит как восстановление оксидов, так и выделение газов, находящихся в материале в свободном состоянии. Кислород, выделившийся из образца, соединяется с углеродом графитового тигля с образованием монооксида СО. Инертный газ-носитель подхватывает выделившиеся газы, и образовавшаяся смесь проходит через каталитическую печь с оксидом меди с добавками редких земель, на которой СО конвертируется в СО₂. После этого газ проходит через инфракрасную ячейку, где измеряется кислород как CO₂.

Массовая доля кислорода, находящегося в форме некоторых оксидов, определяется по площади соответствующего пика на кривой газовыделения CO₂ – эвалограмме.

Исследование низкотемпературного окисления порошков переходных металлов

Для проведения исследования низкотемпературного окисления в условно герметичной упаковке порошки металлов помещались в бюксики, которые хранились в специальном шкафу. Масса бюксиков в начале наблюдения измерялась каждый день, затем через определённые промежутки времени.

Для взвешивания использовались аналитические весы GR – 202 /263/, которые предназначены для высокоточных статических измерений массы различных веществ и материалов.

262

Данный прибор предназначен для взвешивания в микронном интервале с дискретностью 0,01 – 0,1 мг, имеет два диапазона измерений. Весы снабжены встроенной калибровочной гирей. Калибровка может выполняться автоматически без участия экспериментатора. В частности, весы способны автоматически адаптироваться к сквознякам, вибрации. Также взвешиваемые вещества изолированы от воздушных потоков специальными стеклянными дверцам.

Принцип действия прибора основан на электромагнитном уравновешивании взвешиваемого предмета и измерении сформированного электрического сигнала. Полученное значение преобразуется в цифровой вид и выводится на табло с цифровой индикацией.

Определение скорости распространения пламени

Для безопасного хранения и транспортировки наноматериалов в настоящее время ещё не разработаны специальные нормативные документы. В силу этого, для определения скорости распространения пламени, пирофорности и склонности к самовозгоранию исследуемых нанопорошков применены методики действующих нормативных документов, таких как ГОСТ 19433-88 «Грузы опасные. Классификация и маркировка» /203/ и ГОСТ 26319-84 «Грузы опасные. Упаковка» /204/.

Анализ различных данных по опасным свойствам нанопорошков металлов показывает, что основными видами опасности этого класса материалов являются их склонность к самовозгоранию и пирофорность. В связи с этим для определения класса опасности нанопорошков металлов необходимо проведение испытаний по определению скорости распространения пламени, пирофорности и склонности к самовозгоранию.

В соответствии с нормативными документами, определение скорости распространения пламени проводилось при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для этого испытываемому порошку придавалась форма треугольной призмы со строго определённой высотой h и площадью профиля S (рисунок 1.3). Во всех экспериментах по определению скорости распространения пламени масса образцов оставалась одинаковой, а площадь сечения, высота и длина призмы изменялись.

Сформированный образец поджигался пламенем спиртовки. Воздействие открытого огня на образец регламентировано высотой пламени спиртовки (55 ± 10) мм и максимальной продолжительностью действия пламени – 30 секунд. Дополнительное испытание проводится в том случае, когда в течение максимально разрешённого времени воздействия спиртовка неподжигает образец. В дополнительном испытании в качестве источника зажигания



Рисунок 1.3 – Схема испытания по определению скорости распространения пламени

применяется газовая горелка, и время воздействия пламени увеличивается до 120 с.

Отсчёт времени распространения пламени начинается от точки образования единого фронта распространения пламени. В ходе проведение испытания фиксоровалась длина пути *l*, пройденного фронтом пламени, и время распространения пламени *t*. Скорость распространения пламени, наблюдаемая в каждом отдельном испытании, вычислялась по формуле:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{p}.\mathbf{fl}} = l/t \tag{1.37}$$

где *l* – длина пути, пройденного фронтом пламени, мм;

t – время распространения пламени, с.

Величина скорости распространения пламени является критерием для установления степени опасности легковоспламеняющихся веществ.

Испытания на пирофорность

Для экспериментального определения пирофорности веществ, согласно ГОСТ 19433-88 /203/, порошки рассыпаются слоем 2 – 3 мм на негорючую поверхность эмалированного лотка (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Схема испытания на пирофорность

264

В течение двух часов проводится наблюдение за состоянием материала. Если наблюдается самовоспламенение, то вещество относится к пирофорным. Если самовоспламенение вещества не наблюдается, то проводится испытание на склонность к самовозгоранию.

Испытания на склонность к самовозгоранию

Испытания на склонность веществ к самовозгоранию проводились на установке, состоящей из термостата, термопары и контейнера с образцом (рисунок 1.5) /203/.



Рисунок 1.5 – Схема испытания на склонность веществ к самовозгоранию: 1 – контейнер с нанопорошком, 2 – измеритель с термопарой, 3 – термостатируемый шкаф

Для проведения этих испытаний изучаемый материал помещался в контейнер (1) из нержавеющий стали определённых размеров. В данной работе исследуемые нанопорошки насыпались в контейнер с геометрическими размерами 25.25.25 мм. Порошки должны находиться в ёмкости в свободной насыпке с реальной плотностью. В центре контейнера с исследуемым материалом закреплялись рабочие концы термопары (2) для регистрирования температуры внутри образца в ходе эксперимента.

Контейнер с нанопорошком помещался в термостат (3) вместимостью не менее 9 дм³, в котором поддерживалась температура 140 °C. Если происходило воспламенение или температура в центре образца превышала 200 °C, то испытания прекращались. В противном случае необходимо проводить наблюдение за состоянием исследуемого материала и изменением температуры в центре ёмкости в течение 24 часов.

Приложение 2

Исходные материалы и методы получения

Метод ИК-пиролиза

Нанокомпозиты систем «Металл-углерод» были получены по методике, описанной в работах /264, 265/.

Полиакрилонитрил был синтезирован в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы. С целью получения ПАН с молекулярной массой $(1,0-1,2)\cdot10^5$ полимеризация проводилась в следующих условиях: $[(NH_2)S_2O_8] = 1,6\cdot10^{-3}$ моль/л /266/, $[Na_2SO_4] = 6,2\cdot10^{-4}$ моль/л /267/, $[H_2SO_4] = 1,8\cdot10^{-2}$ моль/л /268/, [акрилонитрил] = 1,525 моль/л /269/. Загрузку мономера и H_2SO_2 осуществлялась в две стадии: в реактор, содержащий 2/3 объема растворителя, мономера и кислоты вводилась каталитическая система. Реакция проводилась в термостате при 60 °C в течение 40 мин. Затем, после загрузки оставшихся 1/3 растворителя, мономера и кислоты реакция продолжалась в течение четырех часов. Полученный полимер фильтровался, после чего проводилась отмывка от серной кислоты раствором поташа, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, метанолом, и сушка в вакууме до постоянного веса. Молекулярная масса была определена вискозиметрическим методом.

Композиции ПАН/(Co(C₅H₇O₂)₂) /270/ были приготовлены путем совместного растворения в диметилформамиде (ДМФА) /271/ полимера и соединений металла. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 массовых долей, %. Концентрация металлов в растворе полимера варьируется от 5 до 20 массовых долей, %

Облучение композита ПАН/Ме инфракрасным (ИК)-излучением осуществлялось в лабораторной установке ИК-пиролиза. Блок-схема установки приведена на рисунке 2.1., а схема ИК-камеры на рисунке 2.2. В качестве источника излучения были использованы галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область 0,9 – 1,2 мкм. Образец – порошок, помещенный в графитовую кассету, закреплялся на кварцевых держателях (4) между лампами (2), помещенными на наружной поверхности цилиндрического кварцевого реактора (1). Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность кожуха камеры (3) выполнена из полированной нержавеющей стали. Интенсивность ИК-излучения контролировалась по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термопары хромель-капель (6), размещенной непосредственно под

образцом. Подъем и снижение интенсивности ИК-излучения обеспечивались блоком управления по заданной программе. Точность регулировки температуры составляла 0,25 °C.



Рисунок 2.1 – Схема ИК-камеры: 1 – кварцевая труба; 2 – галогенные лампы; 3 – отражающий кожух; 4 – графитовая кассета; 5 – пьедестал; 6 – термопара в кварцевой трубке



Рисунок 2.2 – Блок-схема установки ИК-пиролиза: 1 – ИК-камера; 2 – термопара; 3 – блок управления, встроенный в ЭВМ; 4 – источник питания

ИК-отжиг проводился в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при T = $150 \,^{\circ}$ C в течение 15 мин и при T = $200 \,^{\circ}$ C 15 мин, затем основной отжиг при T = $220 - 1200 \,^{\circ}$ C в атмосфере аргона. График температурного режима процесса ИК-пиролиза приведен на рисунке 2.3.

Опыты по получению композитов проводились в зависимости от используемого металла при температурах от 220 до 1200 °C.

После охлаждения с целью получения порошка композита синтезированный материал измельчался в агатовых ступках.



Рисунок 2.3 – Температурный режим проведения основного отжига.

Метод химического диспергирования

Нанопорошки гидроксидов металлов были получены методом химического диспергирования по методике, описанной в работах /272 – 274/.

Для приготовления исходных металлсодержащих растворов использованы: соляная кислота марки «хч» (ГОСТ 3118-77) /275/; азотная кислота марки «чда» (ТУ 2612-46-05761643-95) /276/, гидроксид натрия марки марки «чда» (ГОСТ 4328-77) /277/.

Синтез гидроксидов металлов золь-гель методом протекает по реакции:

$$Me_x(A)_v + NaOH \rightarrow Me_x(OH)_v + NaA$$
 (2.1)

где А – анионы (NO₃⁻) или (Cl⁻) полученных солей, К – катион щелочи.

Схема установки представлена на рисунке 2.4. Установка состояла из ректора, снабженного мешалкой с регулируемой скоростью вращения. В реактор подавались растворы реагентов. Подача осуществлялась дозировано с помощью специальных дозаторов. Осаждение проводилось при непрерывном перемешивании и постоянном pH реакционной среды. Контроль кислотности раствора осуществлялся pH-метром/иономером марки «ЭКСПЕРТ-001», калибровка которого проводилась по стандартным буферным растворам 2 разряда согласно (ГОСТ 8.135-74) /278/. Погрешность измерений при этом составляла ± 0,03. Данные с pH-метра в ходе опыта непрерывно обрабатывались компьютером. По ним автоматически устанавливался расход реагентов.



Рисунок 2.4 – Схема установки для получения гидроксидов металлов

Контроль чистоты отмывки гидроксидов осуществлялся с помощью ионометра марки «ЭКСПЕРТ 001» с ионоселективным электродом на Na.

Полученный осадок сушился при комнатной температуре.

Металлические нанопорошки были получены восстановлением в трех секционной трубчатой печи с нихромовыми нагревателями в атмосфере водорода при различных температурах. Схема восстановления представлена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема восстановления кислородсодержащих соединений металлов: 1 – генератор водорода; 2 – система осушки водорода; 3 – трехсекционная печь сопротивления; 4 – кварцевая реакционная трубка; 5 – анализатор влажности

Установка состоит из печи, в которой находится кварцевый реактор. В средней части реактора размещается металлическая лодочка с гидроксидом металла. Печь представляет собой трехсекционную камеру. Водород в печь подаётся из генератора через систему осушки. Количество подаваемого водорода рассчитывалось так, чтобы процесс восстановления проходил в кинетическом режиме.

Для измерения температуры в реакционной зоне использовалась хромель-алюмелевая термопара. Погрешность измерения составляла ± 3 °C. Окончание металлизации фиксировалось по показаниям анализатора влажности ИВА-6В, расположенного на выходе из реакционной трубки.

Температуры металлизации и время выдержки при заданной температуре для каждого металла были выбраны на основании данных предварительно проведенных термогравиметрических исследований. Полнота металлизации контролировалась по данным рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

В качестве исходных материалов для получения гидроксидов железа, кобальта, никеля, меди использовались соли: FeCl₃·6H₂O марки «ч» (ГОСТ 4147-74) /279/; Co(NO₃)₂·6H₂O марки «ч» (ГОСТ 4528-78) /280/, Ni(NO₃)₂·6H₂O марки «ч» (ГОСТ 4055-78) /281/; Cu(NO₃)₂·3H₂O марки «чда» (ГОСТ 4163-78) /282/.

Осаждение проводилось при нормальных условиях, подача растворов солей и щелочи в реакционный сосуд осуществлялась дозировано, с постоянной скоростью при непрерывном перемешивании. pH среды поддерживалась постоянной. Осадки гидроксидов после фильтрации были промыты дистиллированной водой до полной отмывки от анионов и высушены в сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение 8 часов.

Метод восстановления

Восстановление и термическое разложение – обычно следующая операция после осаждения и сушки нанодисперсных оксидов или гидроксидов. В зависимости от требований к продукту, используются газообразные (водород, оксид углерода) или твердые восстановители.

Порошки Мо и W были получены восстановлением из молибденовой /283/ и вольфрамовой кислот /284/ водородом.

$$H_2MoO_4. + 3H_2 \rightarrow Mo + 4H_2O \tag{2.2}$$

$$H_2WO_4 + 3H_2 \rightarrow W + 4H_2O \tag{2.3}$$

Материал восстанавливался в атмосфере водорода при разных температурах до влажности отходящих газов менее 5 %, после чего пассивировался в атмосфере технического азота при комнатной температуре.

Плазмохимический метод

Плазмохимический синтез проводился с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов /285 – 287/. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10000 К) и высоким скоростям взаимодействия обеспечивался переход всех исходных веществ в газообразное состояние и их последующее взаимодействие и конденсация продуктов в виде нанопорошков, имеющих размеры от 10 до 200 нм.

Технологическая схема процесса получения нанопорошков вольфрама восстановлением оксида вольфрама (VI) /288/ азотно-водородными смесями представлена на рисунке 2.6.

Плазмообразующий газ подается в вихревую камеру плазмотрона (1) через одно из двух тангенциальных отверстий. Его расход регулируется вентилем и измеряется ротаметром. Давление в воздушной линии измеряется манометром. Водород из баллона (15) подается в качестве транспортирующего газа в дозатор (5) и вместе с дисперсным сырьем подается в смесительную камеру. Расход водорода задаётся вентилем. Давление в водородной линии измеряется манометром.

Вода через вентиль и ротаметр подается на охлаждение плазмотрона, смесительной камеры, реактора (2), теплообменника и фильтра (3), после чего направляется в дренаж. Термометрами измеряется ее температура на входе и на выходе каждого из перечисленных узлов установки.

Электропитание плазмотрона осуществляется от источника постоянного тока (13). Сила тока в цепи плазмотрона измеряется с помощью шунта вольтамперметром, а падение напряжение на дуге – вольтметром.

Из сопла плазмотрона истекает плазменная струя, в которую через смесительную камеру подается оксидное сырьё. В объеме реактора происходит образование нанопорошка вольфрама, большая часть которого оседает на охлаждаемые стенки, а остальная часть улавливается фильтром (3). Газы на выходе из фильтра дожигаются и направляются в вентиляцию.



Рисунок 2.6 - Схема технологической установки плазмохимического синтеза

Нанопорошки меди получены в плазменном реакторе с принудительной газовой закалкой /285 – 287/. В качестве источника плазмы использовался электродуговой плазмотрон постоянного тока мощностью 25 кВт. Синтез осуществлялся при подаче порошка меди с размером частиц менее 10 мкм /289/ в плазменную струю азота. Обеспечивалось смешение дисперсного сырья с плазменной струей и его полное испарение. Конденсация паров меди начиналась в зоне введения закалочных струй азота с температурой 20 °C. В результате процессов зародышеобразования, конденсационного и коагуляционного роста частиц в объеме реактора формировался дисперсный состав нанопорошка меди. Полученный в процессе порошок осаждался на водоохлаждаемых поверхностях реактора и аппарата фильтрации. Выгрузка порошка осуществлялась после окончания каждого эксперимента в герметичные сборники без контакта с воздухом. В качестве основных

параметров, управляющих дисперсным составом получаемого продукта, использовались энтальпия плазменной струи, расходы дисперсного сырья, плазмообразующего и закалочного газов.

Использование системы газовой закалки обеспечивало быстрое снижение температуры продуктов взаимодействия и уменьшение концентрации меди в системе. Это позволило управлять скоростью процессов зародышеобразования, конденсацией паров меди, и коагуляцией частиц при формировании дисперсного состава получаемых порошков. Использование в качестве конструктивного элемента плазменного реактора графитового канала служило источником загрязнения получаемых порошков примесями углерода.

Исследованные в данной работе порошки различаются интенсивностью закалки: в образце № 2 интенсивность закалки была выше, чем в образце № 1. Анализировались образцы непосредственно после синтеза (исходные) и после выдержки при комнатной температуре в негерметичной упаковке в течение 8 месяцев.

Исходным материалом для получения нанопорошка кобальта являлся порошок кобальта с размером частиц 10 – 60 мкм /290/. Синтез проводился аналогично нанопорошку меди.

Левитационно-струйный метод

Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа показана на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке

инертного газа

Нанопорошок магния получен левитационно-струйным методом, который является разновидностью конденсационного метода. Испарение металла проводилось в потоке инертного газа из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем /291 – 293/.

Диаметр получающихся частиц зависит от скорости потока газа. С увеличением скорости размер порошка уменьшается от 500 до 10 нм с одновременным сужением разброса частиц по размерам.

Метод металлотермического восстановления

Установка для металлотермического восстановления металлов в расплаве солей включает в себя плавильник для подготовки исходного расплава смеси солей, печи для проведения восстановления металлов, реактора для отмывки металлических порошков от образовавшихся продуктов реакции, сушильного шкафа для сушки порошков /110, 294/.

Плавильник состоит из вертикальной трубчатой печи сопротивления со встроенным внутрь кварцевым стаканом (диаметр – 50 мм, высота – 230 мм, толщина стенки – 2 мм).

Печь для металлотермического восстановления состоит из вертикальной трубчатой печи сопротивления с встроенным внутрь кварцевым стаканом (диаметр – 50 мм, высота – 230 мм, толщина стенки – 2 мм). Кварцевый стакан снабжен графитовой крышкой с пятью отверстиями для размещения мешалки, ввода восстановителя (магния), ввода аргона (защитная атмосфера), вывода образующейся паро-газовой смеси, размещения чехла для термопары.

Реактор для отмывки металлических порошков от продуктов реакции представлял собой стеклянный стакан (объем 1 л), расположенный на электроплитке и снабженный мешалкой и контактным термометром. Для сушки порошков использовался сушильный шкаф.

Проведение восстановления начиналось с подготовки металла-восстановителя /295/, который нарезался кусочками весом приблизительно 0,2 – 0,4 грамма и обрабатывался раствором 0,1 М соляной кислоты /275/ в течении 30 мин для удаления с поверхности частиц металла оксидной пленки.

Шихта из исходных солей готовилась путём смешения компонентов в соотношении, обеспечивающем получение 20 – 25 % содержания восстанавливаемого металла в конечной смеси.

Сформированная таким образом шихта засыпалась в кварцевый стакан и помещалась в печь. В ёмкость с шихтой сразу же начинал вводиться аргон, скорость подачи которого составляла порядка 10 л/час. Продувание инертным газом осуществлялось в течение нескольких минут, после чего включался нагрев до конечной температуры восстановления. После расплавления исходной шихты с помощью мешалки проводилось перемешивание жидкости в изотермических условиях в течение получаса при постоянной подаче инертного газа. После этого в смесь вводился металл-восстановитель. В течение всего времени реагирования продолжалось перемешивание расплава, температура при ЭТОМ поддерживалась постоянной. По окончании реакции мешалка и подача аргона отключались, а смесь из восстановленного металла и продуктов реакции сливались из кварцевого стакана в специальный контейнер. Полученный таким образом материал после охлаждения механически разбивался на мелкие части, которые затем обрабатывались кислотами для извлечения включений металла.

Обработка полученного материала кислотами заключалась в воздействии раствором 0,1 М соляной кислоты при температуре 60 - 70 °C в течение нескольких часов. Проводились 1 - 2 кислотные обработки, в процессе которых происходило растворение солей – продуктов реакции, а также непрореагировавшего металла-восстановителя. Порошки восстановленного металла отделялись от растворов декантацией, после чего материалы во избежание их вторичного окисления сушились в сушильном шкафу при температурах 40 - 50 °C.

Метод гидротермального синтеза

В основе метода гидротермального синтеза лежит способность воды растворять при высокой, до 500 °C, температуре и давлении 10 – 300 МПа вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. Основными параметрами синтеза являются температура синтеза, его продолжительность и величина давления в реакционной системе, которые определяют как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов.

Синтез нанопорошков диоксида хрома проводился путем гидротермального разложения оксида CrO_3 в реакторе оригинальной конструкции Санкт-Петербургского Государственного университета в присутствии комплекса модифицирующих добавок Sb, Te, Sn, Mo, W, Fe. Во всех процессах получения образцов соотношение $CrO_3 : H_2O$ составляло 0,9 моль/моль /297, 298/. Смешивание прекурсоров проводилось в пробирках из стекла SIMAX, в которых помещались 250 г порошка оксида хрома (VI) и модифицирующие добавки в порошкообразном или жидком виде. После этого в ёмкость постепенно вводилось

275

необходимое количество воды. В ходе смешения смесь постоянно и тщательно перемешивалась. Все действия с реагентами проводились в вытяжном шкафу.

Далее пробирка с полученной пастой устанавливалась в герметичный автоклав из нержавеющей стали марки X17H13M2T вместимостью 0,5 л. Автоклав, в свою очередь, помещался в печь, с помощью которой осуществлялся нагрев. Синтез протекал согласно процессу, описанному в работе /297/.

Ход реакции контролировался автоматически с помощью специального программного обеспечения. При этом в онлайн-режиме на экран монитора выводилась графическая информация о температуре в печи и автоклаве, а также давлении в системе.

Скорость разогрева компонентов составляла около 150 °С/ч. Далее проводилась изотермическая выдержка при температуре синтеза до прекращения реакции, что определялось по достижению в системе постоянного давления. Конечные условия проведения синтеза – температура 330 °С и давление 25 МПа, которое является суммой парциальных давлений кислорода и водяных паров. Измерение температура в автоклаве осуществлялось хромель-копелевой термопарой, которая была изолирована от реагентов специальной кварцевой пробиркой. Погрешность регистрации температуры и её выдержки составляла 5 °С.

Продукт гидротермального синтеза выгружался из автоклава в виде комков, поэтому после очистки от стекла пробирки смесь центрифугировалась, высушивался на воздухе при 150 °C и размалывалась в мельнице с вращающимися ножами. После этого нанопорошок промывался в 2 - 5 литрах дистиллированной воды методом декантации до стадии прекращения окрашивания промывной воды. Затем полученная паста высушена в сушильном шкафу в течение двух часов также при температуре 150 °C, а сухой материал ещё раз размалывался в мельнице.



Приложение 3 ANUNOHERHOE OGBJECTRO НАУЧНЫЕ ПРИБОРЫ

Nex. Na 100 -059 /E or "OF " peppers 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ Технический директор AO «Научные приборы» Николаев В.И.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационного исследования

Настоящим удостоверяется, что результаты исследований Дзидзигури Э.Л. по определению размерных характеристик наноматериалов были применены при разработке специализированного программного обеспечения Difract, поставляемого с выпускаемым AO «Научные приборы» рентгеновским дифрактометром серии «Дифрей». Благодаря результатам работ Дзидзигури Э.Л. программное обеспечение Difract обогатилось новыми опциями: расчет межплоскостных расстояний по центру тяжести дифракционной линии, автоматический расчёт периода решётки, расчёт истинного физического упирения с учётом эталова, количественный анализ методом градуировочной кривой, функция разделения пиков и раздельного обсчёта каждого из пиков, расчёт среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) и среднего уровня микроискажений, расчёт распределения ОКР по размерам - что существенно расширило области применения дифрактометров серии «Дифрей».

Ведущий специалист КТО

A

Архипов С. Н.

190103, Г. Санкт-Петербург, Риксинкі пр., 26, теп.: +7 (812) 312-1-555, фокс: +7 (812) 251-73-63, e-mail: sales@sinstr.ru ОГРН 1027010538346 + ИНН 7828012638 + 8010 783901001

277

Приложение 4

МИНОБРНАУКИ РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ МИСиС «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСКС» (НИТУ «МИСКС») «УТВЕРЖДАЮ» Ленинский проспект, 4, Москва, 119991 Проректор по науке и инновациям Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05 http://www.misis.ru E-mail: kancela@misis.ru UTY «MUCHC ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749 М.Р.Филонов ИНН/КПП 7706019535/ 770601001 2016г.

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Выдана Дзидзигури Э.Л. для предоставления в диссертационный Совет, свидетельствующая о том, что результаты диссертационной работы по расчёту распределения ОКР по размерам, оценке состава твёрдого раствора наноматериалов, методологии определения размерных характеристик наноматериалов используются в процессе обучения студентов 3 – 4 бакалавриата и в магистратуре на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС».

Заведующий кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС», к.т.н.

Кузнецов Д.В.





СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного приказом ректора № 636 о.в. от «30» октября 2012 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Правообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авторы: Д.И. Архинов,

Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Д.В. Лейбо, Д.В. Лысов, А.Г. Юдин, Д.С. Муратов

MIL

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 64-217-2013 ОИС от "27" сентября 2013 г.

Проректор по науке и инновациям

М.Р.Филонов/



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. В.Л. ТАЛЬРОЗЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИНЭПХФ РАН ИМ. В.Л. ТАЛЬРОЗЕ)



АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований Дзидзигури Э. Л.

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационных исследований Дзидзигури Э.Л. по разработке методик исследования материаловедческих характеристик наноразмерных материалов и исследованию биологически активных наноразмерных порошков железа, меди и магния использовались для разработки антибактериальных и ранозаживляющих средств. Разработанные, например, на основе наноразмерного железа новые препараты стимулируют регенерацию полнослойных ран, сокращая при этом период заживления во времени на 50 – 80 %. В целом технические решения признаны изобретением и защищены патентом РФ № 2296571 «Ранозаживляющий состав и способ его приготовления», опубликованном в БИ № 10, 10.04.2007 г.

Заведующий лабораторией проф., д.б.н.

Глущенко Н.Н.

Федер	оальное агентство научных организаций
	(ФАНО России)
AA	Федеральное государственное
100	бюджетное учреждение науки
\sim	Ордена Трудового Красного Знамени
Инст	итут нефтехимического синтеза
	им. А.В. Топчиева
	Российской академии наук
	(ИНХС РАН)
1199	91, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Te:	1.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
17.0	Эл. почта: tips@ips.ac.ru 5. 2016 г. № 12.103/2171 - 102/26
Ha №	2

«УТВЕРЖДАЮ» Зам. директора ИНХС РАН Антонов 016 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований Дзидзигури Э.Л.

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационных исследований Дзидзигури Э.Л. по разработке методик исследования наноструктурированных металл-углеродных композитных материалов, содержащих металлические наночастицы платины и ее сплавов с рутением, рением, родием, равномерно распределенные в углеродной матрице, использованы при разработке катализаторов нефтехимических процессов. Преимуществом данных катализаторов является достаточно простой метод синтеза, заключающийся в контролируемом ИК-пиролизе прекурсоров, содержащих соли соответствующих металлов, что позволяет получать наночастицы необходимого размера и состава. Полученные материалы показали эффективность в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях дегидрирования углеводородов. Разработанные Дзидзигури Э.Л. методики исследований структуры и состава металл-углеродных нанокомпозитов использовались при выполнении НИР и нашли отражение в патентах РФ № 2394849C1 «Металл-углеродный нанокомпозит и способ его получения», опубликованном в БИ №20 от 20.07.2010 г. и № 2497587 «Способ получения мембранного катализатора», опубликованном в БИ №31 от 10.11.2013 г.

Заведующий лабораторией «Химии полисопряженных систем», проф., д.х.н.

Карпачева Г.П.