

ЛЕКЦИЯ № 17

Нанопорошки и наноматериалы

Советское название – ультрадисперсные порошки ультрадисперсные системы, опубликовано в 1977г в книге « Ультрадисперсные металлические среды», написанной под руководством И.Д.Морохова по материалам, накопленным в процессе поиска решений разделения изотопов урана. До этого никакие ученые, в том числе зарубежные не публиковали данных о наносостоянии. К этому времени были уже известны золи благородных металлов, черни металлов и другие коллоидные системы.

По классификации Оствальда (18 век) размер частиц коллоидов составляет от 10 до 100 нм. Если характерный размер частиц < 10 нм, то такие частицы относят к коллоидам.

В 1993 г. немецкий ученый Зигель предложил относить к наноматериалам вещества, состоящие из порошков или кристаллитов, размер которых ≤ 100 нм хотя бы по одной оси в пространстве. В настоящее время идет накопление данных о наносостоянии, но уже сейчас имеются ученые, которые считают, что наносостояние – это ранее неизвестное состояние вещества: промежуточное по свойствам между жидкостью и твердым телом. Для погружения в предмет необходимо определиться с терминами и понятиями, обозначить наносостояние с помощью особенностей термодинамики и кинетики.

Основные понятия:

Нанопорошок – порошок, среднеповерхностный диаметр частиц которого не превышает 100 нм.

Наноматериал – консолидированный материал, построенный из фрагментов структуры (кристаллитов), имеющих размер < 100 нм, хотя бы по одной оси в пространстве.

Нанозерно – область (диаметром ≤ 100 нм)в структуре компактного материала, имеющая определенный химический и фазовый состав и характеризующаяся плавно меняющимся составом с окружающими нанозернами.

Ультрадисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-нибудь физического явления или процесса, например, с длиной свободного пробега электрона, с размерами фонона, полярона и т.д.

Наносостояние вещества – структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице.

Запасенная энергия наночастицы – энергия (теплота, электрические потоки, электромагнитное и акустическое излучение), выделяющееся при нагревании, сжатии или другом воздействии на частицу в результате перехода из метастабильного в стабильное состояние.

Запасенная энергия нанопорошка – энергия, выделяющаяся в результате перехода отдельных частиц из метастабильного в стабильное состояние и в результате спекания частиц с уменьшением их площади удельной поверхности.

Избыточная запасенная энергия – дополнительное количество энергии, выделяющееся при воздействии на нанопорошок, к количеству энергии, выделяющейся при воздействии на нанопорошок, частицы которого находятся в равновесном состоянии. Избыточная энергия характерна для наночастиц, сформировавшихся в сильно неравновесных условиях, например, в условиях электрического взрыва проводников.

Нанотехнологии – получение нанопорошков и компактных наноматериалов с характерными размерами нанозерна ≤ 100 нм, а также изготовление устройств или элементов устройств размерами ≤ 100 нм.

Модели строения наночастиц:

- консолидированные кластеры (поликластерная модель);
- слои вещества различной рентгеновской плотности и заряда (слоевая модель).

Нано пленки – островковые и сплошные пленки, толщина которых не превышает 100 нм.

Температура спекания ($T_{сп}$) – стартовая температура начала тепловыделения и уменьшения площади удельной поверхности. Определяется величиной энергии активации при переходе из метастабильного в стабильное состояние.

Температура в волне спекания ($T_{в.с.}$) – температура, достигаемая при спекании, определяющаяся величиной запасенной порошком энергии.

Температура начала окисления ($T_{н.о.}$) – температура начала увеличения массы образца.

Степень окисленности (превращения) (α) – отношение массы окисленного порошка к его исходной массе.

Максимальная скорость окисления (V_{max}) – скорость максимального увеличения массы образца.

Удельный тепловой эффект (ΔH) – тепловой эффект, соответствующий увеличению массы и приведенный к единице массы окисленного образца.

Среднеповерхностный диаметр пор (\bar{a}_n) – условный диаметр пор, рассчитанный из величины площади удельной поверхности при условии, что все поры одинаковы по диаметру.

Пороговый эффект – многократное изменение одного из параметров (характеристики) образца при сравнительно небольшом изменении другого параметра.

Эффект Хэдвалла – повышение химической и диффузионной активности твердого тела в момент фазовых и структурных превращений.

Термодинамика наносостояния

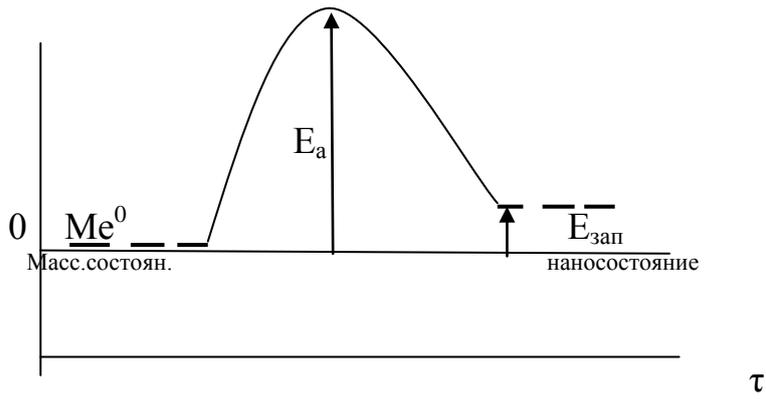
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\begin{array}{l} \text{Сравнение с массив.} \\ \text{Состоянием} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Delta H > 0 \quad \Delta H = f(S_{уд}) \\ \Delta S > 0 \quad \Delta S = f(\emptyset) \end{array} \right. \quad \emptyset \text{ (мкм)} = \frac{6}{\rho(z/_{м3}) S_{уд}}$$

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot \Delta \varphi^{\circ}; \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$$

Стабильность наночастиц в воздухе и при нагревании.

Получение: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$
 ΔH (Е)



$\rho_{\text{нано}} < \rho_{\text{массив}}$.

$1 \text{ см}^3 \text{ (массив)} \rightarrow 27 \text{ см}^3 \text{ (нанопорошок)}$

Аэрогель с $\rho \sim 0,1 \text{ г/см}^3$

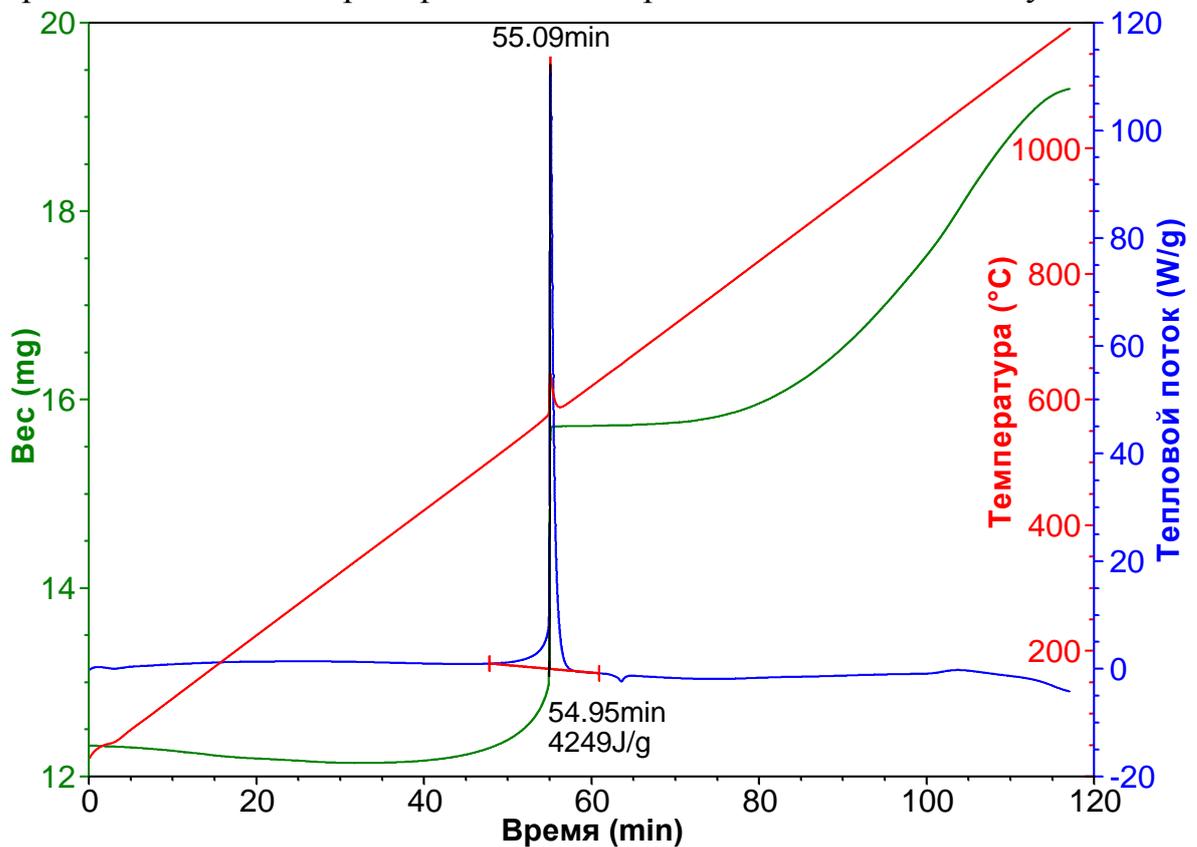
Массив $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г/см}^3$

Кинетика наносостояния

$$\vec{V}_{\text{хр}} \Rightarrow K \cdot C_A \cdot C_B \cdot S_{\text{уд}}$$

Саморазогрев

Пороговые явления: термограмма нанопорошка алюминия в воздухе.



Структура наночастиц металлов



Источники ЭВТМ:

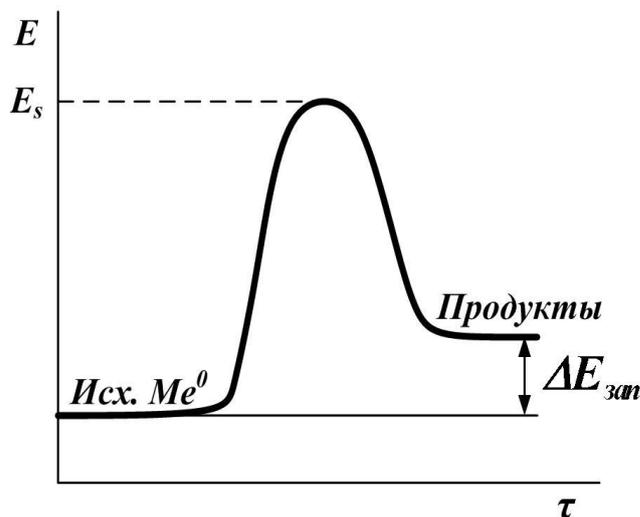
- электрический взрыв проводников;
- действие лазерного излучения;
- потоки заряженных частиц;
- ядерный и термоядерный взрыв.

Параметры потока энергии:

$$W_d > 10^{14} \text{ Дж/с} \cdot \text{м}^2;$$

$$J_p > E_s; J_{Al} = 327 \text{ кДж/моль};$$

$$\tau_{\text{имп}} \sim 10^{-3} - 10^{-7} \text{ с}.$$



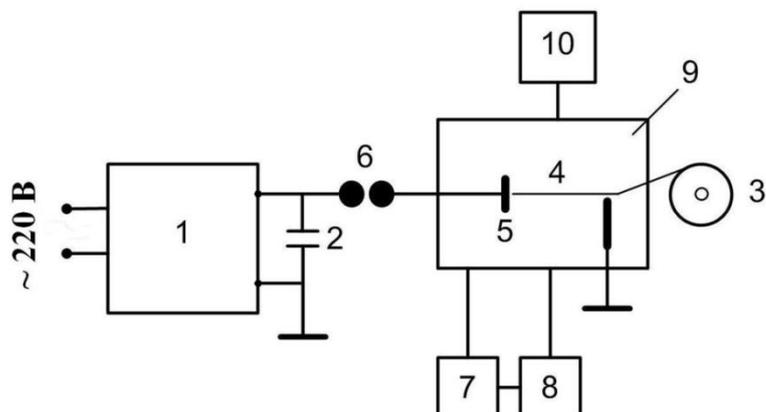
Параметры быстрого ЭВП:

- время ввода электрической энергии в металл (τ) ≤ 1 мкс;
- плотность мощности вводимой энергии $(3-5) \cdot 10^5$ кДж/моль \cdot с;
- максимальная температура атомной подсистемы 10^4 К;
- максимальная температура электронной подсистемы 10^6 К;
- скорость разлета продуктов ЭВП 1-5 км/с
- скорость охлаждения продуктов ЭВП $> 10^8$ К/с.

Параметры электрического взрыва проводников (ЭВП):

$U = 16 - 26 \text{ кВ}$; $I \sim 2 - 5 \cdot 10^5 \text{ А}$

$\tau \sim 1 - 3 \text{ мкс}$; $V \sim 1,5 \text{ км/с}$



Структурная схема установки для получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников

1 – источник питания;

2 – накопитель энергии;

3 – механизм подачи проволоки;

4 – взрываемый отрезок проволоки;

5 – высоковольтный электрод;

6 – коммутатор; 7 – накопитель нанопорошка;

8 – вентилятор; 9 - взрывная камера;

10 - система вакуумирования и подачи газа.



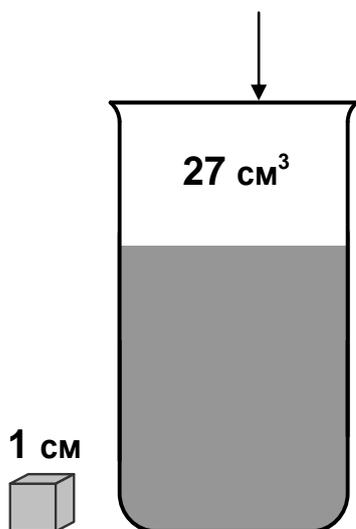
Нанопорошки, получаемые с помощью ЭВП:

Ag, Al, Cu, Fe, Ni, W, Ni-Cr, Al-Cu, Al-B, W-Al, Cu-Ni, Ni-Ti, Al_2O_3 , AlN, W_2C , WC, TiC

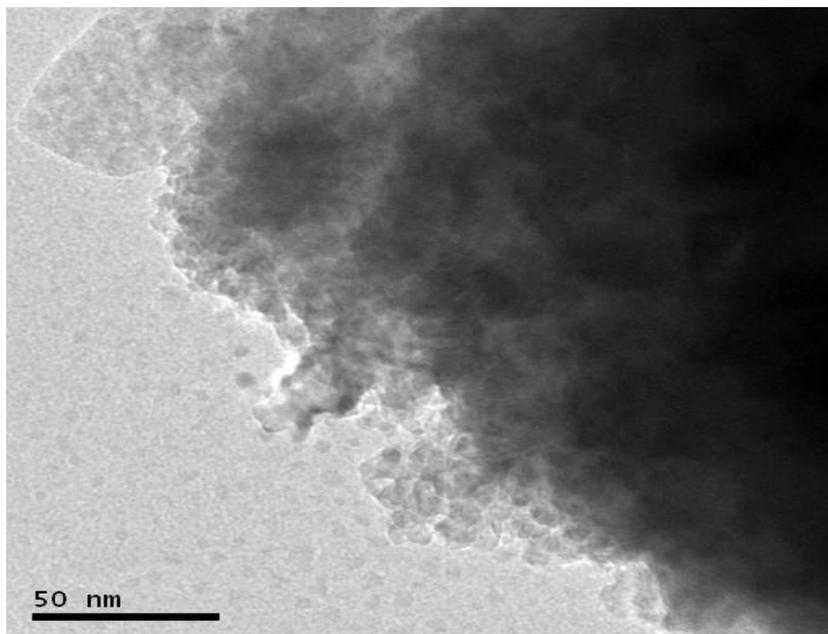
Состав:

- металлический алюминий – 88-93 % мас.;
- оксиды и гидроксиды алюминия – 5-7 % мас.;
- адсорбированные примеси (H_2O, O_2, CO_2, N_2) – 5-7 % мас.;
- абсорбированный водород – ≤ 1 % мас.;
- примеси металлов – соответствуют их содержанию в исходном проводнике.

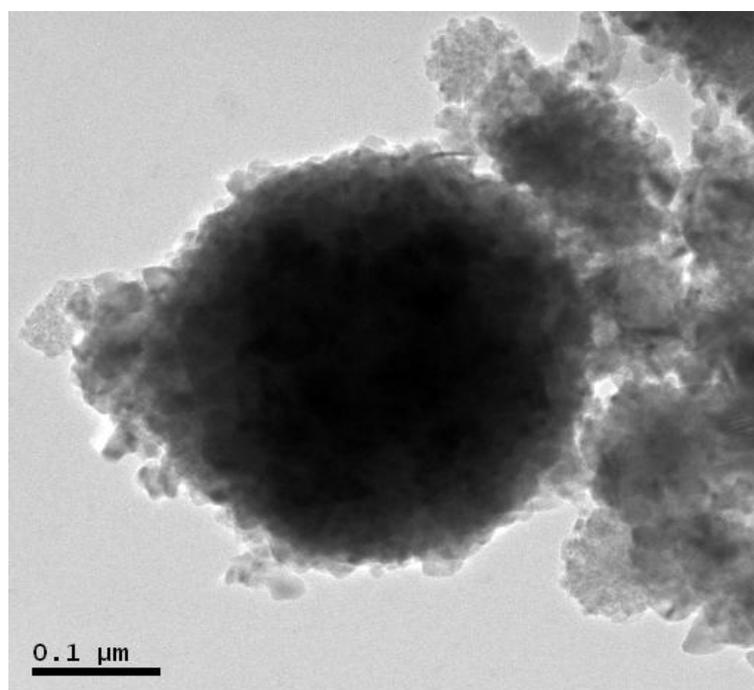
Насыпная плотность нанопорошка алюминия, полученного с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, $\sim 0,1$ г/см³ $m = 0.4$ г



СТРУКТУРА ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКА МЕДИ



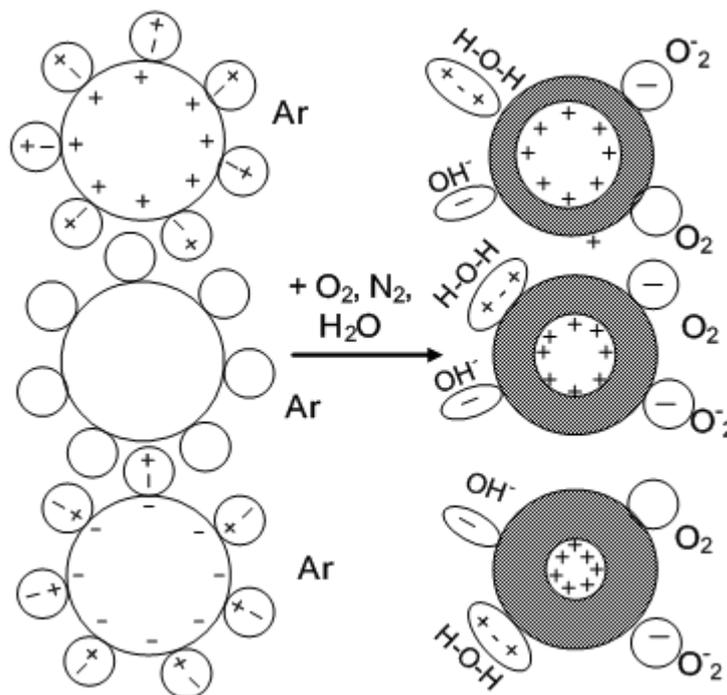
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ФОТОГРАФИЯ НАНОПОРОШКА МЕДИ



ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОПОРОШКОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тип нанопорошка	Температура начала окисления, °С	Максимальная скорость окисления, мг/с	Удельное тепловыделение, усл.ед.	Степень окисленности при нагреве до 800 °С, %
Al	420	0,19	4,6	33,7
Cu	120	0,05	1,6	20,3
Fe	180	0,09	2,1	14,1
Ni	310	0,07	1,7	12,4

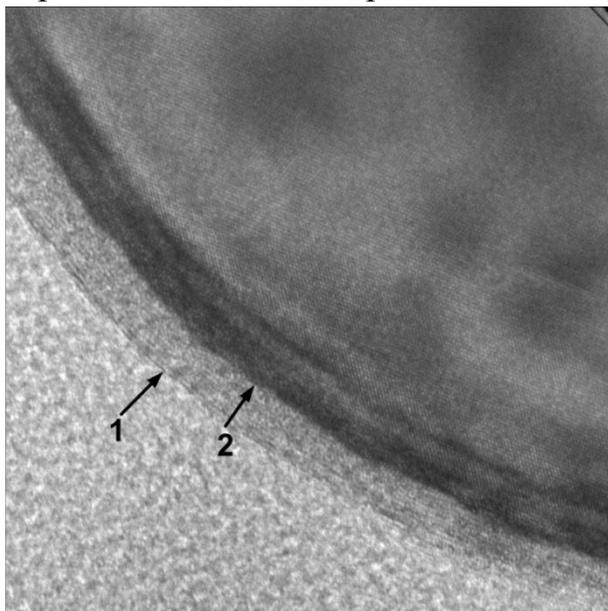
СХЕМА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ КОНТАКТЕ С ВОЗДУХОМ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭВП



Основной окислитель – H^+ , который образуется при диссоциации воды на поверхности частиц.

Наиболее устойчивы наночастицы, имеющие положительный заряд, который увеличивается при взаимодействии с адсорбированной водой.

Стабилизация наночастиц металлов – термодинамически разрешенный процесс окисления тормозится электрическим потенциалом, созданным при получении (электрический взрыв проводников) и при пассивировании в воздухе.

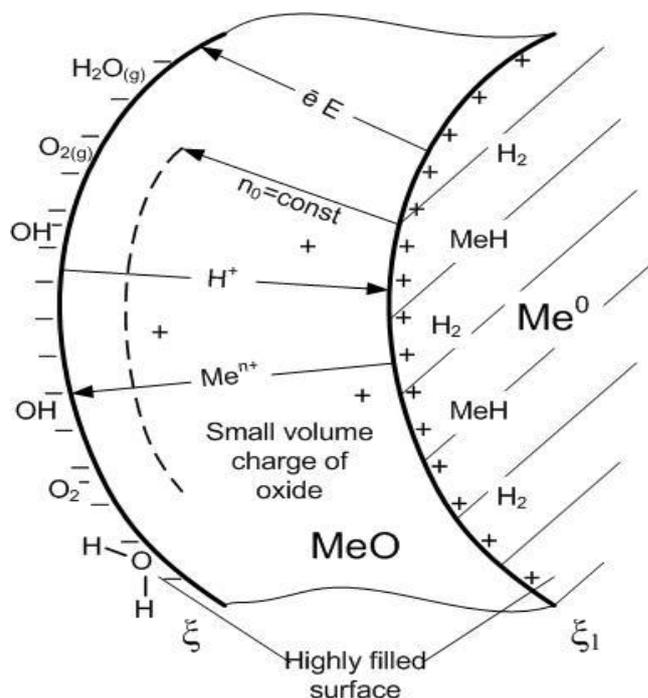


Микрофотография нанопорошка алюминия

1 – оксидно-гидроксидный слой (Al_2O_3 , $Al(OH)_3$)

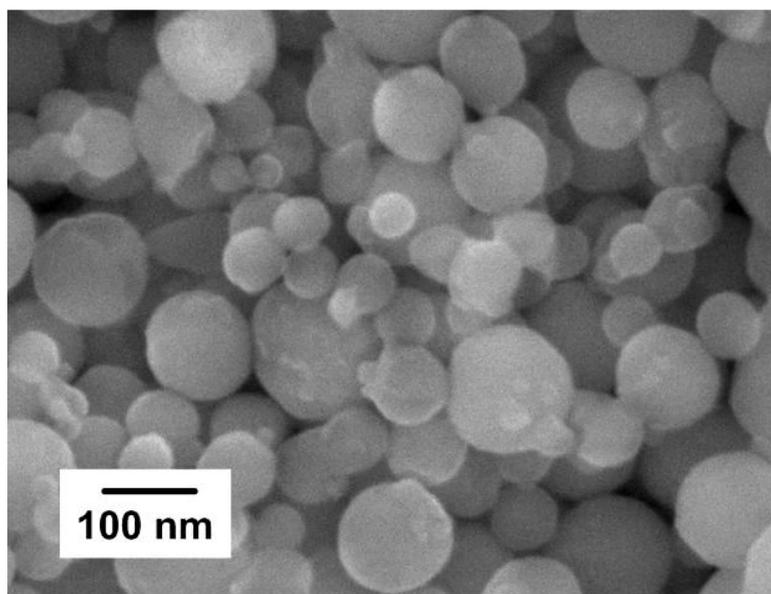
2 – насыщенный примесями слой

Схема энергетически насыщенной структуры нанопорошка алюминия



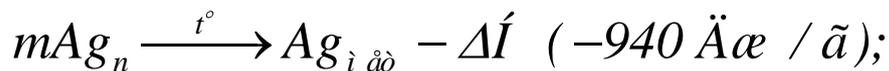
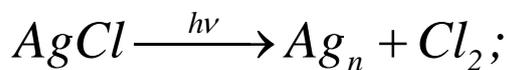
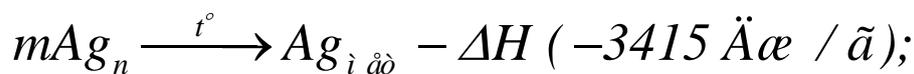
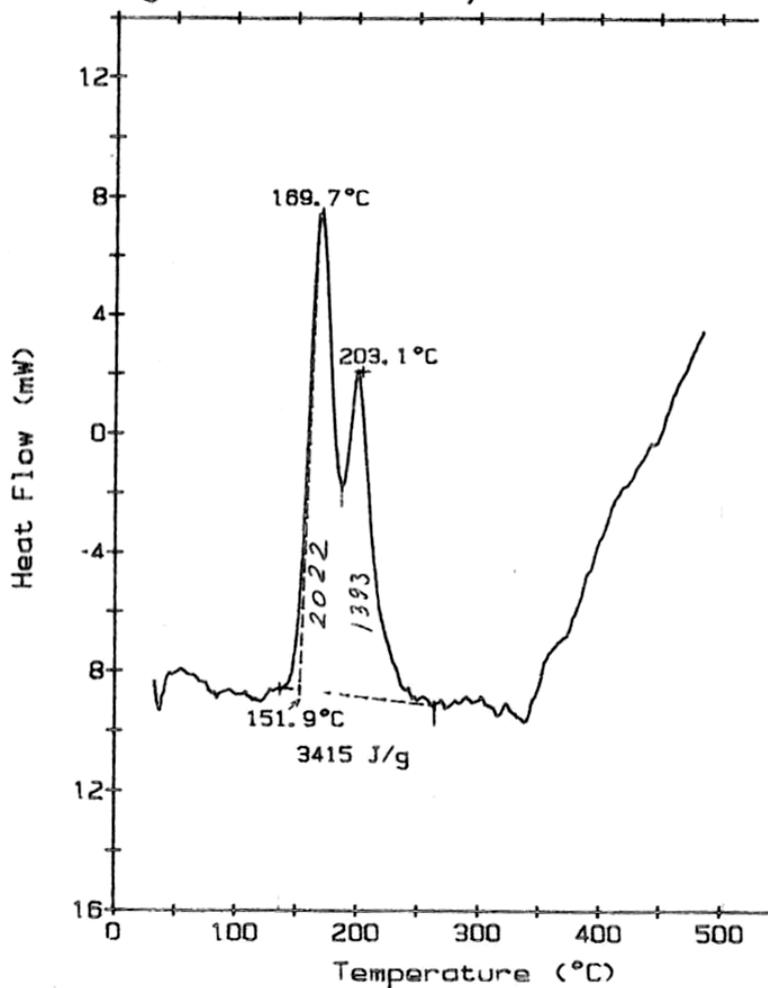
Для алюминия примеси сосредотачиваются в приповерхностном слое: в основном это железо, марганец, медь и их соединения (темный слой), которые обуславливают суперпарамагнетизм нанопорошков, усиленный эффектом Кондо.

МИКРОФОТОГРАФИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ



Процессы релаксации в структуре наночастиц, полученных с помощью ЭВП сопровождаются пороговыми явлениями. Для нанопорошков, диаметр частиц которых составляет более 50 нм, вклад энергии поверхности в суммарную запасенную энергию составляет 2-4 кДж/моль

Sample: AG1
 Size: 0.49 MG
 Rate: 50 DEG/MIN
 Program: General Analysis V1.0



$$E_{\text{э́ца}} = \Delta \dot{A}_{\text{ÄŸÑ}} + \Delta \dot{A}_{i\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}}.$$

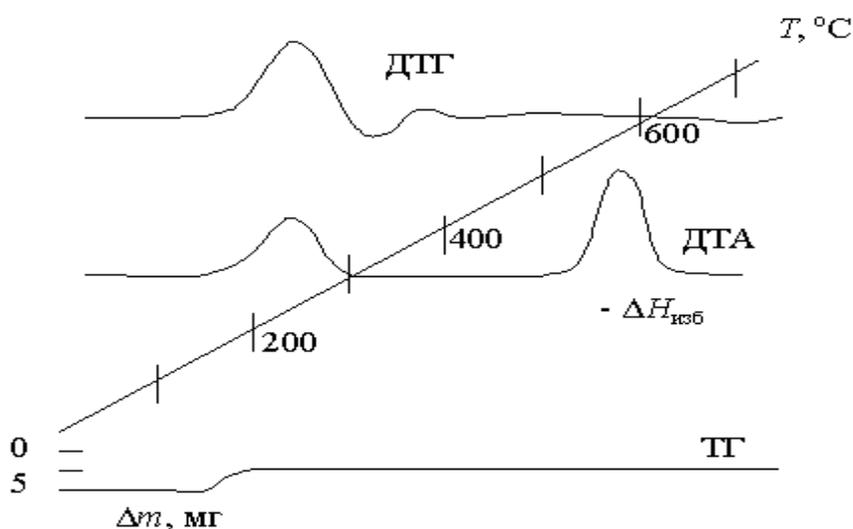
Кристаллическая решетка исходного вещества стабилизирует образующиеся кластеры и наночастицы.

При нагревании в момент разрушения кристаллической решетки (AgC_2O_4) или плавления ($AgCl$) запасенная энергия выделяется.

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Обозн. образца	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Содержание металлического алюминия, % мас.	Температура начала окисления, °С	Прирост массы по ТГ, % мас. (до 800 °С)	Приведенный тепловой эффект, отн.ед.
Al-30	10,8 ± 0,3	88,0 ± 1,4	540	27,4	3,9
Al-28	9,9 ± 0,3	87,9 ± 0,3	530	28,6	5,5
Al-26	9,9 ± 0,9	88,1 ± 1,1	550	26,5	3,7
Al-24	9,3 ± 0,3	88,5 ± 0,9	540	35,4	2,9
Al-22	8,8 ± 0,25	90,9 ± 0,8	550	39,1	3,3
Al-20	6,7 ± 0,2	90,0 ± 0,6	540	31,3	3,1
Al-18	7,7 ± 0,25	91,0 ± 0,7	550	28,3	2,9

В изученном интервале дисперсности нанопорошков (6,7-10,8 м²/г) температура начала окисления составила (530-550) ± 20 °С, т.е. в пределах точности эксперимента практически не изменяется.



Дериватограмма ультрадисперсного порошка меди, полученного с помощью электровзрыва в аргоне

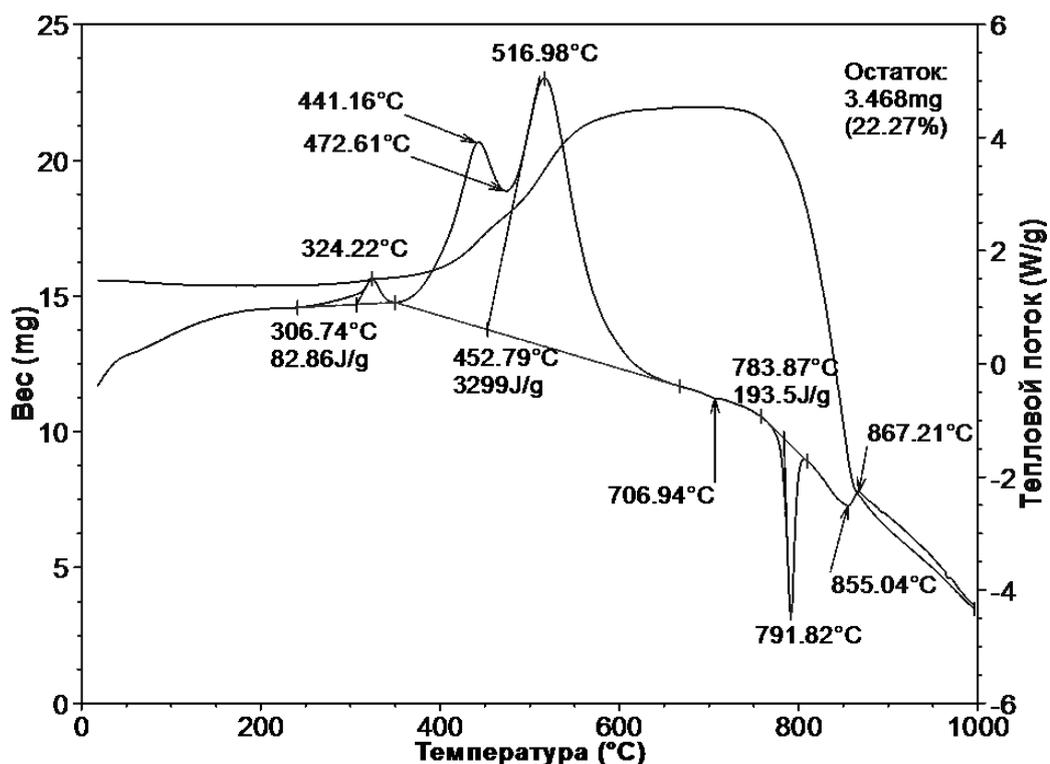
(масса навески 0,1946 г;
ТГ – 50 мг; ДТГ – 1/3; ДТА – 1/10;
скорость нагрева – 10 град/мин;
среда – азот)

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

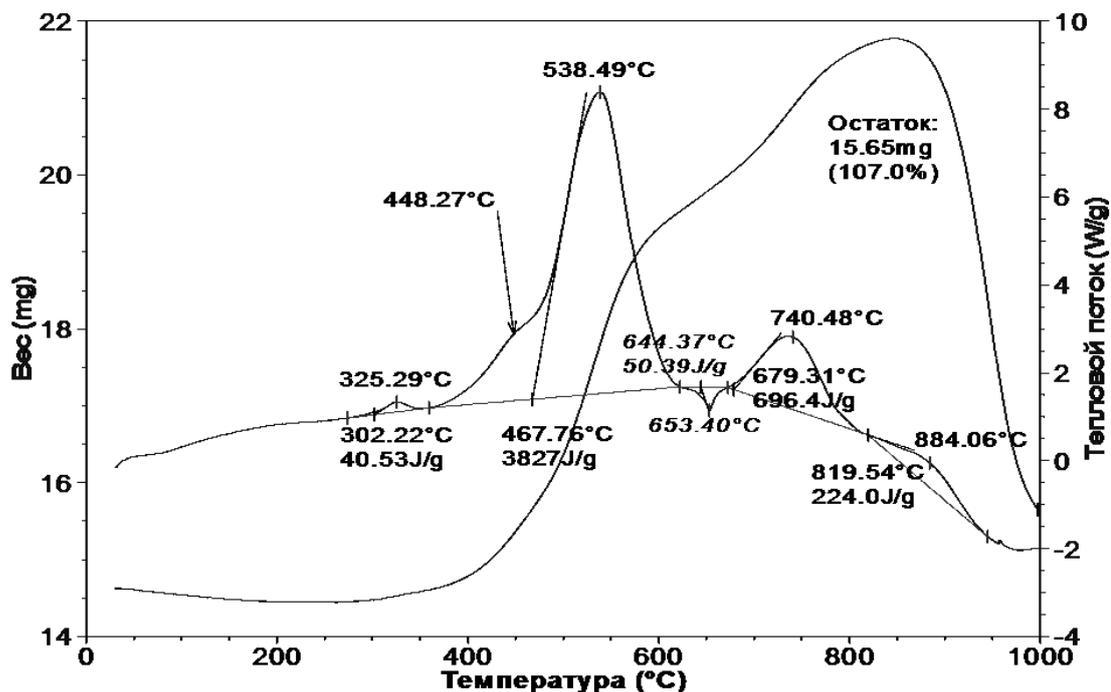
Обозначение образца	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Температура начала окисления, °С	Прирост массы по ТГ, % мас. (до 800 °С)	Приведенный тепловой эффект, отн. ед.
Cu-30	6,2 ± 0,2	165	20,1	1,5
Cu-28	8,2 ± 0,2	170	19,4	1,4
Cu-26	10,2 ± 0,3	170	19,6	1,6
Cu-24	5,7 ± 0,2	160	18,7	1,5
Cu-22	3,8 ± 0,2	170	19,8	1,5
Cu-20	3,7 ± 0,3	170	20,8	1,4
Cu-18	3,9 ± 0,1	170	20,6	1,2

На наличие двойного электрического слоя и на его пробой при нагревании указывает независимость температуры начала окисления от диаметра частиц металлов.

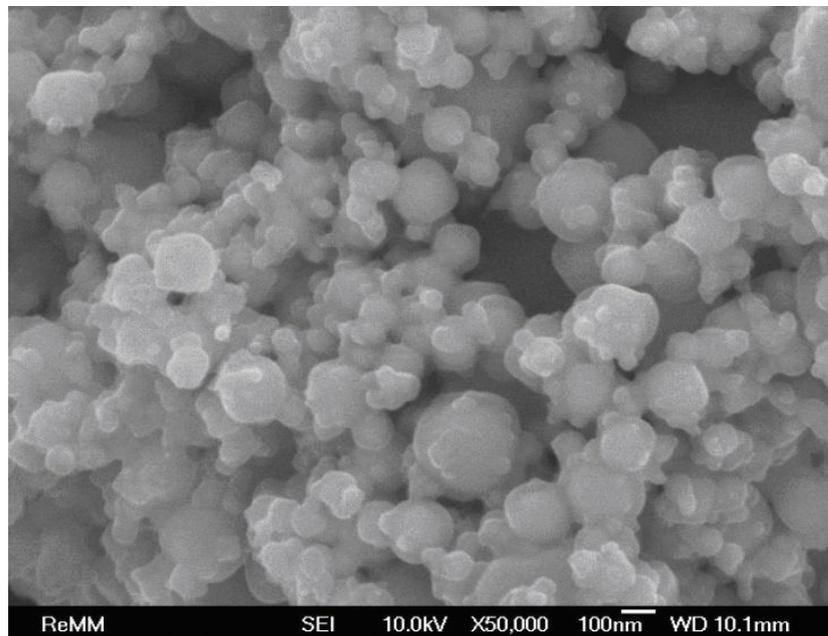
ТЕРМОГРАММА НАНОПОРОШКА МОЛИБДЕНА



ТЕРМОГРАММА СМЕСИ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И МОЛИБДЕНА (44,4 % МАС.)



МИКРОФОТОГРАФИЯ НАНОПОРОШКА МОЛИБДЕНА



Установлен тепловой эффект при нагревании нанопорошка молибдена, который не связан с изменением массы образца. Такой эффект является следствием релаксационных процессов в структуре наночастиц и выделения запасенной энергии ~ 8 кДж/моль.

При разбавлении нанопорошка молибдена нанопорошком алюминия величина экзоэффекта уменьшается.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

- ✓ Твердые ракетные топлива и пиротехнические составы.
- ✓ Получение водорода для водородной энергетики.
- ✓ Альтернативный способ получения аммиака.
- ✓ Получение сверхпластичной керамики.
- ✓ Синтез нитридов () и получение нитридсодержащих материалов.
- ✓ Добавки для получения качественной корундовой керамики.
- ✓ Мобильные нагревательные устройства.
- ✓ Получение газопоглотителей.

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ

При пассивировании электровзрывных нанопорошков образуется двойной электрический слой, имеющий высокую псевдоемкость и обуславливающий следующие особенности нанопорошков.

1. Накопление избыточной энергии (80-120 кДж/моль).
2. Пороговые процессы.
3. Устойчивость при комнатной температуре.
4. Высокая реакционная способность при достижении пороговых температур.
5. Легко образуют интерметаллиды и твердые растворы.
6. Добавление 1 % НП снижает температуру спекания грубодисперсных порошков более чем на 200 °С.
7. Получение сложных соединений в условиях СВС протекает при низких стартовых температурах и с высокой скоростью.