

Партизан Г., Мансуров Б.З.,
Медянова Б.С., Кошанова А.Б.,
Мансурова М.Е., Алиев Б.А.

**Исследование
электровзрывных
нанопорошков железа**

В статье представлены результаты комплексного исследования структуры и морфологии нанопорошков железа, синтезированных методом электровзрывного испарения металлической проволоки. Результаты сканирующей и просвечивающей микроскопий показали, что нанокластеры имеют сферическую форму со средним диаметром 65 нм. На основании анализа дифрактограмм установлено, что наночастицы электровзрывных нанопорошков обладают кристаллической решёткой с параметром ячейки меньше стандартного. Результаты проведенных компьютерных экспериментов хорошо согласуются с выводами рентгеноструктурного анализа. Однако вопрос о причинах искажения кристаллической решетки нанокластеров остаётся дискуссионным.

Ключевые слова: нанопорошки железа, электрический взрыв проводников, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающий электронный микроскоп, рентгеноструктурный анализ.

Partizan G., Mansurov B.Z.,
Medyanova B.S., Koshanova A.B.,
Mansurova M.E., Aliyev B.A.

**Study on the iron nanopowders
obtained by the method of
electric explosion of wires**

This article presents the results of comprehensive study on the structure and morphology of iron nanopowders synthesized by electric explosive evaporation of metal wire. The results of scanning and transmission electron microscopy showed that nanoclusters have a spherical shape with an average diameter of 65 nm. It was revealed based on the analysis of the diffraction patterns that nanoparticles of electro-explosive nanopowders have a crystal lattice with a parameter less than a standard cell. The results of computer experiments are in good agreement with the findings of X-ray analysis. However, the question about the reasons of distortion of the crystal lattice of nanoclusters remains controversial.

Key words: iron nanopowders, electric expulsion of the wire, scanning electron microscope, transmission electron microscope, x-ray analyses.

Партизан Г., Мансуров Б.З.,
Медянова Б.С., Кошанова А.Б.,
Мансурова М.Е., Алиев Б.А.

**Өткізгіштердің электрлік
жарылыс әдісімен алынған
темір наноұнтақтарын зерттеу**

Бұл мақалада өткізгіштердің электрлік жарылыс әдісімен алынған темір наноұнтағының морфологиясы мен құрылымын кешенді зерттеудің нәтижелері келтірілген. Сканирлеуші және жарықтандырушы электрондық микроскоптардың көмегімен алынған нәтижелер, нанокластерлер орташа диаметрі 65 нм болатын сфералық формада екенін көрсетті. Дифрактограмманы талдау негізінде электрлік жарылыс әдісімен алынған наноұнтақтардың нанобөлшектері стандартты мәннен кіші кристалдық тор параметріне ие екені анықталды. Жүргізілген компьютерлік тәжірибелердің нәтижесі рентгендік құрылымдық талдау нәтижесімен жақсы үйлеседі. Алайда, нанокластерлердің кристалдық торларының стандартты мәнінен ауытқу салдарына қатысты сұрақтар әліде талқыланатын мәселе болып қала береді.

Түйін сөздер: темір наноұнтақтары, өткізгіштердің электрлік жарылысы, сканирлеуші электрондық микроскоп, жарықтандырушы электрондық микроскоп, рентгендік құрылымдық талдау.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

Введение

В последнее десятилетие большой интерес вызывают металлические нанокластеры, которые представляют собой близкие к монодисперсным металлические частицы. Нанопорошки (НП) имеют уникальные свойства, связанные с их промежуточным положением между объемной фазой и индивидуальными атомными или молекулярными частицами.

Наночастицы железа имеют большой потенциал для различных применений, включая использование их в качестве катализаторов для формирования углеродных нановолокон и нанотрубок [1-3], контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [4], наполнителей в железо-никелевых батареях [5], а также как катализаторы и адсорбенты для очистивыхлопных газов [6]. В зависимости от применения, необходимы различные размеры наночастиц железа.

Многочисленные методы для получения нанодисперсных частиц классифицируют по типу диспергирующего воздействия. Одним из способов получения наночастиц металлов является электрический взрыв проводников (ЭВП). ЭВП реализуется при прохождении импульсного тока через металлическую проволоку. Метод ЭВП является экологическим безопасным и позволяет получать наночастицы с высокой производительностью на недорогом оборудовании, с относительно низкими энергозатратами.

В работе представлены результаты исследований морфологии и структуры НП железа, полученных ЭВП методами сканирующей и просвечивающей микроскопий, рентгеноструктурного анализа, а также компьютерных экспериментов проведенных в программе ChemBio3D.

Детали эксперимента

НП железа были получены в Томском политехническом университете (Россия) группой профессора А.П. Ильина методом электровзрывного испарения металлической проволоки в атмосфере аргона. Процедура и детали экспериментов детально описаны в работах [7, 8]. НП были приобретены в Томском политехническом университете с целью использования в качестве

катализаторов при синтезе углеродных наноструктур [2, 3].

Для изучения структуры и морфологии образцы были исследованы методами растровой и просвечивающей электронных микроскопий, а также рентгеноструктурного анализа. Исследование морфологии НП было проведено в отделе поверхности и технологий новых материалов Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия), с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения фирмы Zeiss модели GeminiUltra 55, с устройством для рентгеноспектрального микроанализа от фирмы – «ThermoScientific».

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены в Институте ядерной физики (Алматы, Казахстан) с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 JEOL. Для подготовки образцов НП суспензировались в этанолоне с чистотой 99.9%. Далее проводилась ультразвуковая обработка раствора в течение 5 минут, после чего капли суспензии наносились на медную сетку.

Изучение структуры ЭВП НП Ni проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра Philips X'Pert PRO MRD в Университете г. Зиген (Германия) с применением медного из-

лучения ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) \sim 0.15405 \text{ nm}$). Спектральная и угловая монохроматизация зондового пучка осуществлялась с помощью четырехкристального асимметричного монохроматора Ge (220). Обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой OriginPro 8.1. При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

Для оценки изменения параметра ячейки в наноклстерах в программе ChemBio3D Ultra были проведены компьютерные эксперименты по минимизации энергии при разных температурах.

Результаты и обсуждение

СЭМ-исследования

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения НП железа и сепарированных образцов. Для проведения сепарации образцы НП суспензировались в гексане. Далее проводилась ультразвуковая обработка раствора (объем суспензии 30 мл, частота ультразвука 27 кГц, мощность генератора 120 Вт, воздействие проводилось в течение 30 минут), после чего капли суспензии с частицами металла наносились на кремниевую подложку.

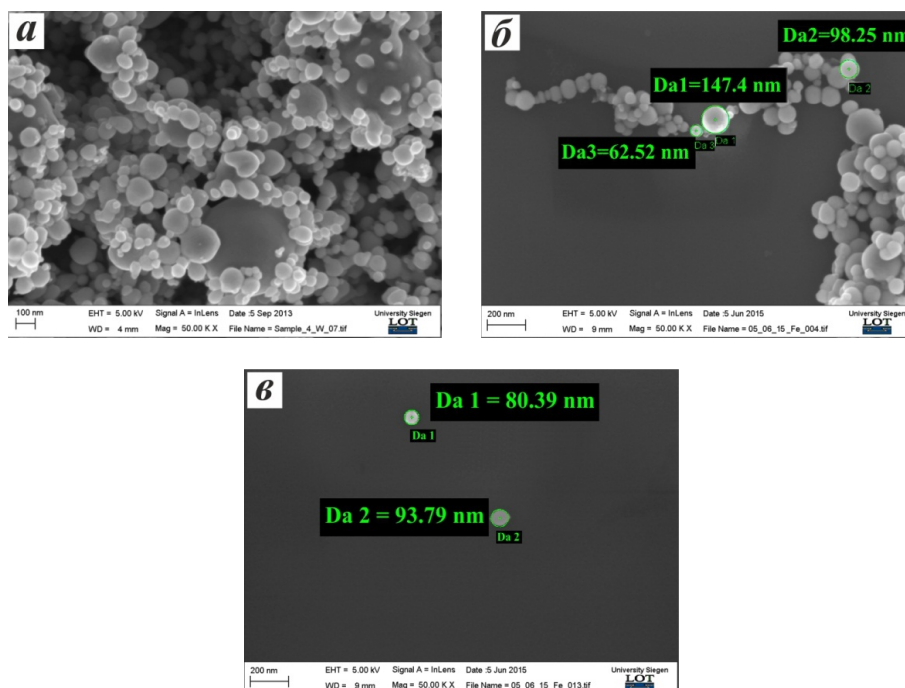


Рисунок 1 – СЭМ-изображения НП железа (а), агломератов нанокластеров (б) и отдельных нанокластеров (в) после сепарации в гексане

На СЭМ-изображениях порошка Fe видно, что присутствует агломерация вокруг кластеров размерами от 100 до 200 нм металлических частиц с меньшими размерами (от 10 до 50 нм). При этом наблюдается образование цепочечных структур из мелких частиц (от 10 до 30 нм). Форма частиц Fe близка к сферической. В агломератах частицы с большим диаметром, как правило, коагулируют с более мелкими кластерами. Из рисунков 1б и 1в видно, что гексан позволяет сепарировать отдельные нанокластеры железа. При этом диаметр кластеров колеблется от 50 до 100 нм. На рисунке 2б представлен энергодисперсионный (EDX) спектр ЭВП НП Fe.

Как видно из спектра EDX, в составе порошка Fe присутствуют в незначительном количестве примеси углерода и кислорода. Наличие

примесей объясняется условиями процедуры пассивации порошков.

Результаты ПЭМ

На рисунке 3 представлены ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам НП железа.

Результаты ПЭМ исследований НП железа согласуются с результатами, полученными с помощью СЭМ. На рисунке 3а видно, что частицы НП железа имеют сферическую форму. Из данных гистограммы следует, что в образце преобладают частицы диаметром 40-70 нм, средний диаметр которых равен 65.5 нм. Анализ гистограммы показывает, что распределение наночастиц железа по размерам является гауссовым со значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 30$ нм.

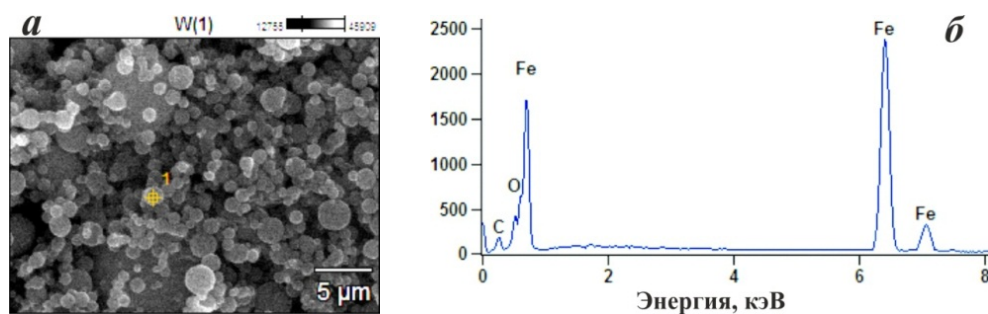


Рисунок 2 – Микрофотография порошка Fe (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б)

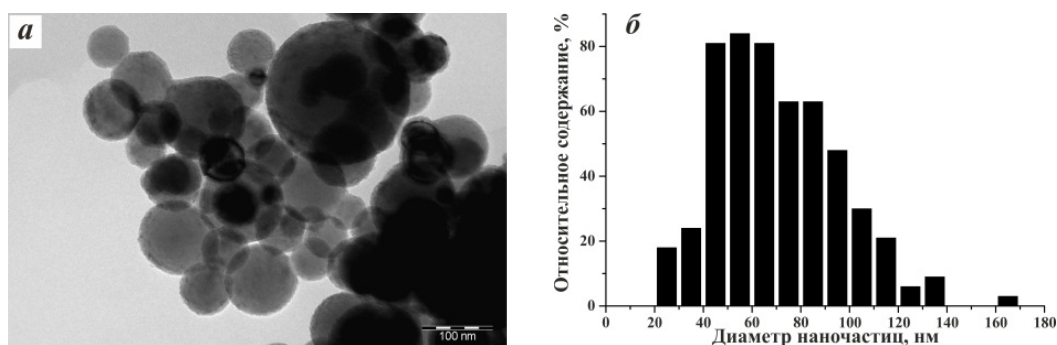


Рисунок 3 – ПЭМ-изображение НП Fe (а) и гистограмма распределения по размерам (б)

Результаты рентгеноструктурного анализа

На рисунке 4 представлена рентгенограмма ЭВП нанопорошков Fe.

Основной фазой в составе исследованных образцов является термодинамически устойчивая кристаллическая модификация (пространственная группа симметрии $Im\bar{3}m$), свойственная

массивному состоянию (Fe – PDF # 060696). На рентгенограммах порошка Fe были обнаружены расщепление и асимметричность пиков. Расщепление пиков наблюдается в области максимумов для (200), (211) и (220). Для всех трех плоскостей наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния ($\Delta'_{(200)}=0.008\text{Å}$, $\Delta''_{(200)}=0.011\text{Å}$,

$\Delta'_{(211)}=0.004\text{\AA}$, $\Delta''_{(211)}=0.007\text{\AA}$, $\Delta'_{(220)}=0.002\text{\AA}$, $\Delta''_{(220)}=0.003\text{\AA}$). Полученные результаты расщепления пиков могли себя проявить за счет размерных эффектов. В частности в работе [9] это связывают с влиянием оксидного слоя.

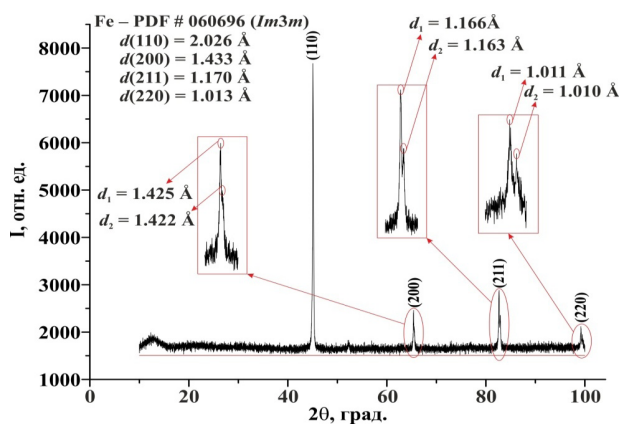
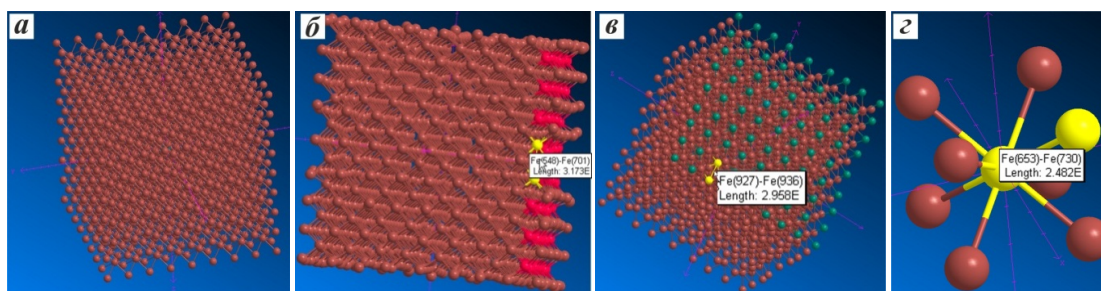


Рисунок 4 – Рентгенограмма ЭВП нанопорошков Fe

При формировании на границе раздела металл/оксид возможно искажение решетки вследствие ориентирующего влияния решетки оксида металла (энергии кристаллических решеток отличаются в несколько раз). Однако, в работе [1] расщепление пиков объясняется изменением параметра решетки нанокластеров металлов.

Компьютерные эксперименты

В последнее время метод молекулярной механики (МММ) широко используется для анализа структуры и свойств наноматериалов. Главная причина популярности МММ – высокая скорость, которая делает его в вычислительном отношении приемлемым для обычного использования. Альтернативные методы для генерации молекулярной конфигурации, такие как *abinitio* или полумпирические молекулярные орбитальные вычисления требуют намного большего количества машинного времени и мощности ПК. Основная задача в вычислительной части МММ состоит в том, чтобы минимизировать энергию напряжения в молекулах, приближая атомные положения к оптимальной геометрии. Это означает уменьшение полной нелинейной энергии напряжения, представленной уравнением силового поля относительно независимых переменных, которые являются декартовыми координатами атомов [9]. Для оценки изменения параметра ячейки в нанокластерах в программе ChemBio3D Ultra были рассмотрены трехмерные модели (рисунок 5) и проведены компьютерные эксперименты по минимизации энергии при разных температурах. При минимизации энергии [9-11] имеет место упругая деформация кристаллической решетки и соответственно смещение атомных координат. Основываясь на этом, были рассчитаны средние межатомные расстояния для внутренних и внешних атомов (таблица 1).



а – модель 3D нанокластера из 1305 атомов, б – приповерхностный слой – 41 атом, в – поверхностный слой – 41 атом, г – внутреннее ядро – 9 атомов

Рисунок 5 – Трехмерные модели нанокластеров железа

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки в зависимости от температуры, Å

Температура, °С	300	500	700	900	1100	Стандартные условия, 27°С
Внутреннее ядро	2.791	2.775	2.776	2.797	2.7338	2.492
Приповерхностный слой	2.819	2.783	2.819	2.792	2.8213	
Поверхностный слой	2.803	2.811	2.807	2.829	2.7823	

Компьютерный эксперимент показал, что с увеличением температуры параметр решетки нанокластера железа уменьшается, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

На сегодняшний день не существует модели, позволяющей с единой точки зрения описать изменение температуры плавления, параметра решетки, а также экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности нанокластеров металлов. Одним из эффектов, возникающих при уменьшении размеров кластеров, является изменение параметра решетки [12-21]. При этом в ряде случаев знак изменения параметра различен для частиц одних и тех же веществ и зависит от условий их получения. Так, например, имеются экспериментальные данные по уменьшению [10,16], увеличению [11, 15,16] и отсутствию изменений [18, 19] параметра решетки в пределах ошибок для золотых кластеров, по сравнению с объемными образцами. Такая неоднозначность в экспериментальных результатах в значительной мере затрудняет ответ на вопрос, в какой мере изменение параметра обусловлено малостью размера, а в какой – другими факторами, например, примесями, и каков механизм размерного изменения параметра решетки [18, 21].

Заключение

Исследования порошка Fe методом СЭМ показали, что присутствует агломерация вокруг кластеров размерами от 100 до 200 нм металлических частиц с меньшими размерами (от 10 до 50 нм). При этом наблюдается образование це-

почечных структур из мелких частиц (от 10 до 30 нм). Форма частиц Fe близка к сферической. В агломератах частицы с большим диаметром, как правило, коагулируют с более мелкими кластерами. Результаты ПЭМ исследований НП железа согласуются с результатами, полученными с помощью СЭМ. Из данных гистограммы распределения по размерам следует, что в образце преобладают частицы диаметром 40-70 нм, средний диаметр которых равен 65.5 нм. На рентгенограммах порошка Fe также были обнаружены расщепление и асимметричность пиков. Расщепление пиков наблюдается в области максимумов для плоскостей (200), (211) и (220). Для всех трех плоскостей наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния. Компьютерные эксперименты показали результаты, которые хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было показано, что полученные в неравновесных условиях электровзрыва проводников наноразмерные частицы Fe обладают кристаллической структурой с параметром решетки, отличным от стандартного.

Авторы выражают глубокую благодарность за сотрудничество и предоставление аналитической базы директору Института Материаловедения Университета г. Зиген (Германия) проф. Ксин Джсианга (XinJiang).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Комитета Науки Министерства Науки и Образования Республики Казахстан № 3823/ГФ4.

Литература

- 1 Hosseini A. A., Allahyari M. and Daftari Besheli S. Synthesis of carbon nanotubes, nanofibbers and nano union by electric arc discharge method using NaCl accuse as solution and Fe and Ni particles and catalysts // International Journal of Science. Environment and Technology. – 2012. – Vol. 1. – P. 217–229.
- 2 Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Aliev B.A. and Xin Jiang. Synthesis of carbon nanostructures on nickel nanopowders produced by the method of electric explosion of conductors // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2015. – Vol. 88(6). – P. 1151-1158.
- 3 Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Koshanova A.B., Aliyev B.A., Xin Jiang. Synthesis of carbon nanostructures on iron nanopowders obtained by electric explosion of conductors // Eurasian Chemical-technological Journal. – 2015. – Vol. 17. – P. 201-207.
- 4 Ling D., Lee N., Hyeon T. Chemical Synthesis and Assembly of Uniformly Sized Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications // Acc. Chem. Res. – 2015. – 48(5). – P. 1276–1285.
- 5 Zhao B., Zheng Y., Ye F., Deng X., Xu X., Liu M., and Shao Z. Multifunctional iron-oxide-nanoflake/graphene composites derived from mechanochemical synthesis for enhanced lithium storage and electrocatalysis // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7(26). – P. 14446–14455.
- 6 Fauteux-Lefebvre C., Abatzoglou N., Braidy N., Hu Y. Carbon Nanofilaments Functionalized with Iron Oxide Nanoparticles for in-Depth Hydrogen Sulfide Adsorption // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol. 54(37). – P. 9230–9237.
- 7 Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ... док.тех.наук: 01.04.07. – Томск: 2007. – 325 с.

- 8 Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия ТПУ. – 2003. – Т. 306, № 1. – С. 133-139.
- 9 Tsai C. Stan. An Introduction to Computational Biochemistry. – Copyright ©2002 by Wiley-Liss, Inc. – P. 285-314.
- 10 Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
- 11 Partizan G., Mansurov B.Z., Medyanova B.S., Mansurova M.E., Aliyev B.A. Computer Simulations for Calculating of the Strain Energy in Heteroepitaxial Growing Diamond Films // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2014), Jeju island, Korea, June 29 – July 4. – 2014. – POT 3-02.
- 12 Nepijko S.A., Pippel E., Woltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // Physica status solidi (a). – 1980. – Vol. 61, № 2. – P. 469-475.
- 13 Jiang Q., Liang L.H., and Zhao D.S. Lattice contraction and surface stress of fee nanocrystals // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105, No. 27. – P. 6275- 6277.
- 14 Zhu Y.F., Zheng W.T., and Jiang Q. Modeling lattice expansion and cohesive energy of nanostructured materials // Applied physics letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 083110-01-083110-03.
- 15 Harada J., Yao S., Ichimiya A. X-Ray Diffraction Study of Fine Gold Particles Prepared by Gas Evaporation Technique. I. General Feature // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 48, – P. 1625.
- 16 Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon / P. Montano, G. Shenoy, E. Alp et al. // Phys. Rev. Letters. – 1986. – Vol. 56, – No. 19. – P. 2076.
- 17 Kolská Z., Řiha J., Hnatowicz V., Švorčík V. Lattice parameter and expected density of Au nano-structures sputtered on glass // Materials Letters. – 2010. – Vol. 64. – P. 1160-1162.
- 18 Onodera S. Lattice parameters of fine copper and silver particles // Journal of the Physics Society Japan. – 1992. – Vol. 61, – No. 7. – P. 2190-2193.
- 19 Solliard C., Flueli M. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum // Surface Science. – 1985. – Vol. 156, – P. 487-494.
- 20 Schamp C. T., Jesser W.A. On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction // Ultramicroscopy. – 2005. – Vol. 103, No. 2. – P. 165-172.
- 21 Васильев О.С. Плавление, огрубление поверхности и электронные свойства нанокластеров металлов различной размерности: дис. ... канд. Физ.-мат. наук: 01.04.07. – 2014. – М. – 120 с.

References

- 1 A.A. Hosseini, M. Allahyari and Daftari Besheli S., International Journal of Science. Environment and Technology, 1, 217–229, (2012).
- 2 G. Partizan, B.Z. Mansurov, B.S. Medyanova, B.A. Aliev and Xin Jiang, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 88(6), 1151-1158, (2015).
- 3 G. Partizan, B.Z. Mansurov, B.S. Medyanova, A.B. Koshanova, B.A. Aliyev, Xin Jiang, Eurasian Chemical-technological Journal, 17, 201-207, (2015).
- 4 D. Ling, N. Lee, T. Hyeon, Acc. Chem. Res., 48(5), 1276–1285, (2015).
- 5 B. Zhao, Yao Zheng, Fei Ye, X. Deng, X. Xu, M. Liu, and Z. Shao, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7(26), 14446–14455, (2015).
- 6 C. Fauteux-Lefebvre, N. Abatzoglou, N. Braidy, Y. Hu., Ind. Eng. Chem. Res., 54 (37), 9230–9237, (2015).
- 7 M.I. Lerner Elektrovzryvnyye nanoporoshki neorganicheskikh materialov: tekhnologiya proizvodstva, kharakteristiki, oblasti primeneniya: dis. ... dok.tekh.nauk: 01.04.07. – Tomsk: 2007. – 325s. (in russ.).
- 8 Il'in A.P. Razvitiye elektrovzryvnoy tekhnologii polucheniya nanoporoshkov v NII vysokikh napryazheniy pri Tomskom politekhnicheskome universitete // Izvestiya TPU, 306 (1), 133-139, (2003) (in russ.).
- 9 C. Stan Tsai. An Introduction to Computational Biochemistry. Copyright ©2002 by Wiley-Liss, Inc. pp. 285-314.
- 10 Solov'yev M.Ye., Solov'yev M.M. Komp'yuternaya khimiya. – M.: SOLON-Press, 2005 (in russ.).
- 11 G. Partizan, B.Z. Mansurov, B.S. Medyanova, M.E. Mansurova, B.A. // Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2014), Jeju island, Korea, June 29 – July 4, POT3-02, (2014).
- 12 S.A. Nepijko, E. Pippel, J. Woltersdorf, Physica status solidi (a), 61(2), 469-475, (1980).
- 13 Q. Jiang, L. H. Liang, and D. S. Zhao, J. Phys. Chem. B, 105(27), 6275- 6277, (2001).
- 14 Y.F. Zhu, W.T. Zheng, and Q. Jiang, Applied physics letters, 95, 083110, (2009).
- 15 J. Harada, S. Yao, A. Ichimiya, J. Phys. Soc. Japan, 48, 1625, (1980).
- 16 P. Montano, G. Shenoy, E. Alp et al., Phys. Rev. Letters, 56(19), 2076, (1986).
- 17 Z. Kolská, J. Řiha, V. Hnatowicz, V. Švorčík, Materials Letters, 64, 1160-1162, (2010).
- 18 S. Onodera, Journal of the Physics Society Japan, 61(7), 2190-2193, (1992).
- 19 C. Solliard, M. Flueli, Surface Science, 156, 487-494, (1985).
- 20 C.T. Schamp, W.A. Jesser, Ultramicroscopy, 103(2), 165-172, (2005).
- 21 O.S. Vasil'yev Plavleniye, ogрубleniye poverkhnosti i elektronnyye svoystva nanoklasteroval metallov razlichnoy razmernosti: dis. ... kand. Fiz.-mat. nauk: 01.04.07, 2014, 120 (in russ.).