

PREPARATION OF HOLLOW NANOPARTICLES

Schur D.V.*, Dubovoy A.G., Kaverina S.N., Shul'ga Yu.M.¹, Tarasov B.P.¹,
Zaginaichenko S.Yu., Shaposhnikova T.I.

Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, lab. # 67,
3, Krzhizhanovsky str., Kiev, 03142 Ukraine

⁽¹⁾ Institute of problem of chemical physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia

Introduction

Investigations into electric spark metal erosion, that have been performing for the last two decades, allow us to gain sufficient information on mechanism of the ultradispersed particle formation, effect of arc parameters and physical properties of medium on the parameters and properties of the particles prepared [1-2].

Moreover, the work directed to the investigation into the mechanism of the dispersed phase formation suggests that monolithic solid particles will not form in all the cases [3]. Experiments demonstrated that in some experimental conditions the hollow particles formed. They can have various geometric forms. In the work presented the formation of hollow ultradispersed particles is considered. The particles have been prepared by nickel sputtering in the hexane medium.

Experimental

As showed in [3], the main techniques for hollow particle preparation may be:

- a) dispersion of the substance solution using ultrasound or frothing the operation solution before pyrolytic treatment;
- b) interaction between liquid particles (solutions or melts) and gas or vapor in aerosols;
- c) emulsion method;
- d) precipitation of different compounds on the surface of polymer particles followed by treatment with oxygen and hydrogen;
- e) other techniques representing modifications of one or another method or their combination.

Various materials may be produced by these techniques [4-23].

Basically, macro- and microparticles are produced by all the techniques above.

In our previous work we prepared micro- and nanodispersed particles by two techniques: 1) final reduction in H₂ of the mechanical mixture from highly dispersed powders of required metal oxalates and the base followed by removing the base material by chemical method; 2) cladding the highly dispersed base powders with required metals followed by removing the base material by different methods.

In this report we represent the results of the work aimed to prepare the hollow nanoparticles of metal carbides.

The apparatus for electric spark material dispersion in liquid media was used for this purpose. The apparatus was designed in laboratory 67 in Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine. The apparatus allows preparation of particles 10 nm - 10 μm in size. There is possibility to study the effect of temperature, the nature of liquid phase, plasma parameters on properties, geometric parameters and structures of the products produced.

In the experiment nickel was used as the material sputtered. It has been sputtered in C₂H₅OH, toluene, benzene and hexane. The products produced have been studied using transmission electron microscopy (Fig.1-9).

Results and discussion

In the course of the experiment the formation of hollow particles has been observed only in the hexane medium. Moreover, the formation of nanoparticles has been observed in all the media. Nanoparticles are gathered in the fractal clusters which consist of larger or fewer number of initial units (Fig.2). Nanoparticles may present as separated aggregates or they adhere to the large metal particles (Fig.2). Particles may be both hollow with crystals on the surface (Fig.3) and completely monolithic (Fig.4).

Additionally, the particles with the almost regular form (Fig.5) and the noticeably distorted spherical form have been prepared in hexane. It is rather difficult to describe the shape of some hollow particles produced (Fig.7). Among the particles prepared there were particles with faces typical for monocrystals (Fig.8,9) and the particles which have the shape like an acrumpled paper sheet (Fig.1).

We suppose that the hollow particle formation occurs in two stages:

- a) the refractory carbide, oxycarbide or carbon (graphite or hydrocarbon) layer forms on the surface of the metal particles, when it is cooled. Quenching the layer occurs in the operation liquid (Fig.5).

b) The particle returns from the liquid medium (due to the turbulent movement of liquid) into the plasma zone. Heating occurs above the metal melting point. As a result, vapor forms inside the refractory shell. The shell tears, vapor is ejected. This process results in the formation of both metal nanoparticles and hollow structures which, obviously, will be of great practical interest as filters, sorbents and catalysts.

References

1. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovolskiy VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Crimea-Ukraine, September, 16-22, 2001,
2. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotareno AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
3. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotareno AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
4. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
5. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
6. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
7. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330, 81-84, 2002, Elsevier
8. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/ Interperiodica
9. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 235, 2002, Kluwer Academic Pub
10. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
11. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230, 1998,
12. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330, 70-75, 2002, Elsevier
13. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 1, 2002, Kluwer Academic Pub
14. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, Journal of alloys and compounds, 330, 85-88, 2002, Elsevier
15. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
16. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
17. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroglu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems, 191-204, 2013, Springer Netherlands
18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotareno AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 342-343, 2001,
19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 590-591, 2001,
20. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders,

Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,

21. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotareno AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 596, 2001
22. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase

transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21,11,1121-1124,1996, Pergamon

23. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, International journal of hydrogen energy, 27,10,1063-1069,2002, Pergamon

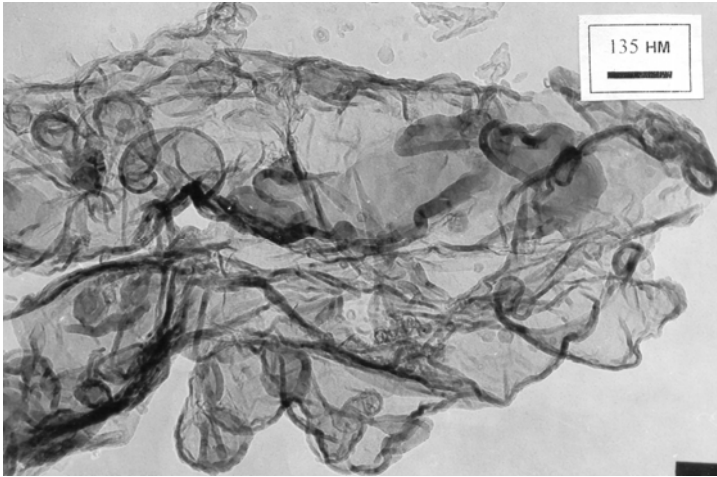


Fig. 1

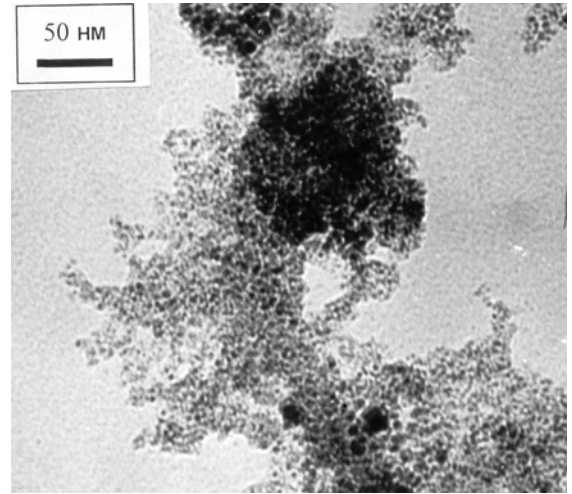


Fig. 2

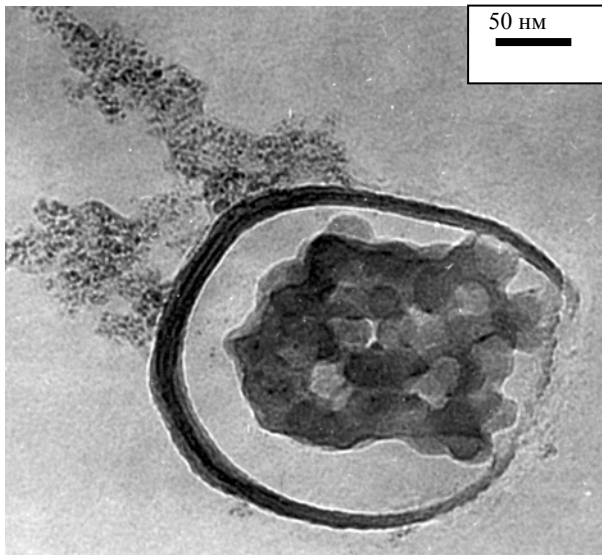


Fig. 3



Fig. 4

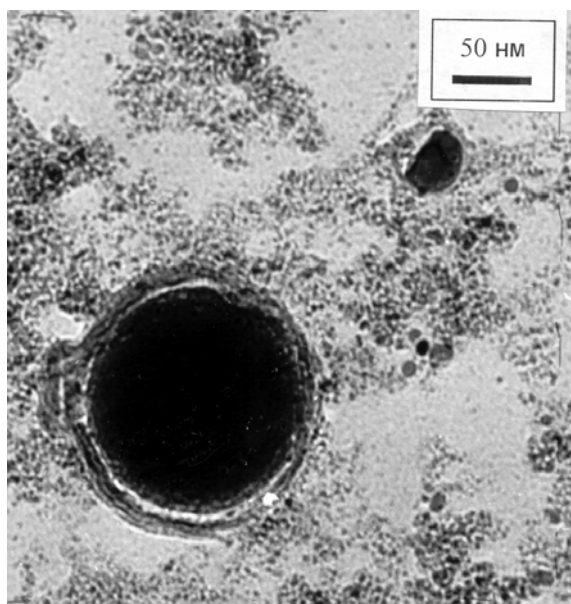


Fig. 5

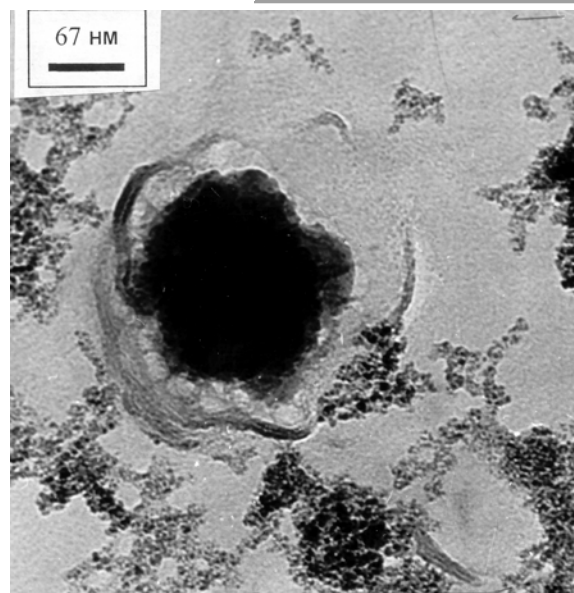


Fig. 6

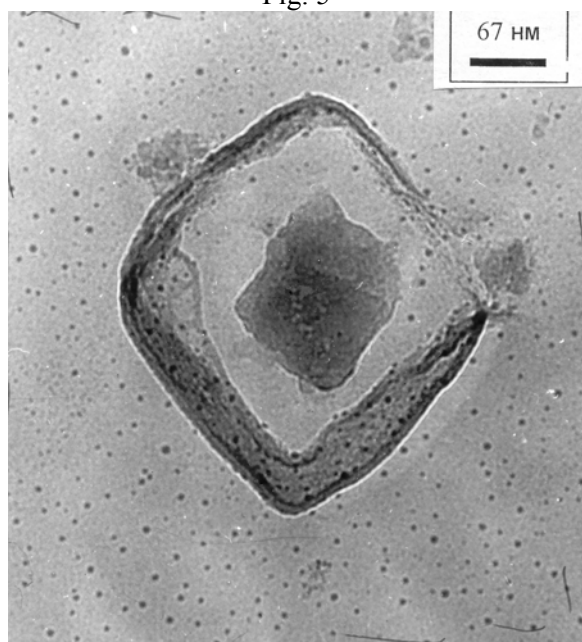


Fig. 7

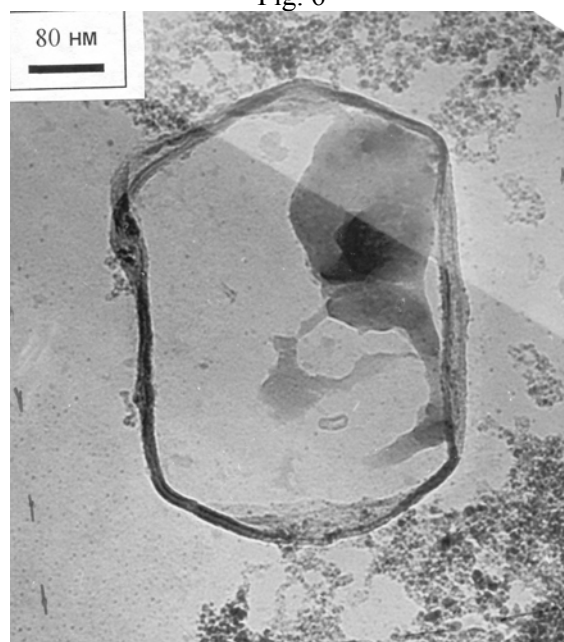


Fig. 8

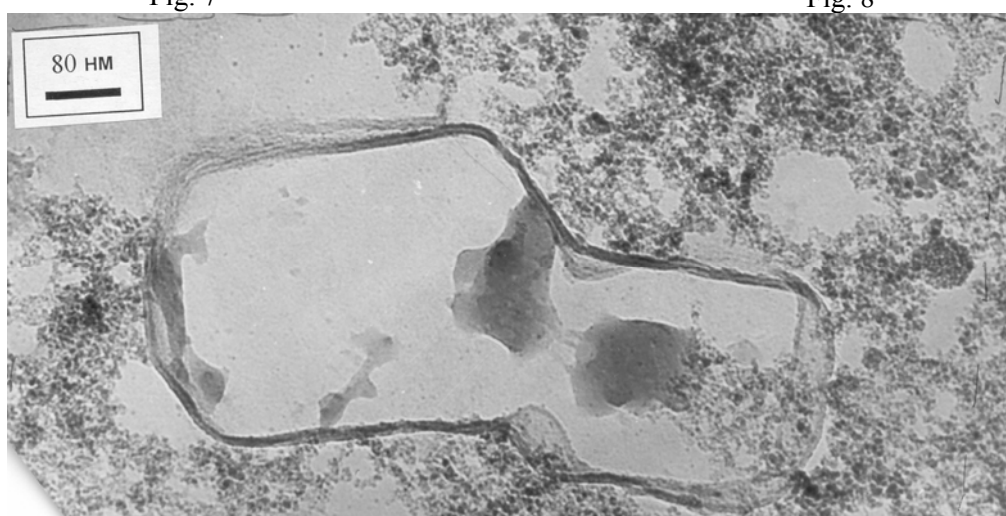


Fig. 9

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ НАНОЧАСТИЦ

Щур Д.В.*, Дубовой А.Г., Каверина С.Н., Шульга Ю.М.¹, Тарасов Б.П.¹,
Загинайченко С.Ю., Шапошникова Т.И.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Лаборатория № 67,
ул. Кржижановского 3, 03142, Киев, Украина

¹ Институт проблем химической физики РАН,
Институтский проспект 18, 142432, Московская область, Черноголовка, Россия

Введение

Работы по изучению электроискровой эрозии металлов, проводимые последних два десятилетия, позволили получить достаточно информации о механизме формирования ультрадисперсных частиц, о влиянии параметров дуги и физических свойств среды на параметры и свойства полученных частиц [1-2].

Кроме того, работы, направленные на изучение механизма образования дисперсных фаз, свидетельствуют о том, что не во всех случаях будут образовываться монолитные твердые частицы [3]. Эксперименты показали, что в некоторых экспериментальных условиях образуются полые частицы. Они могут иметь всевозможные геометрические формы. В настоящей работе рассмотрено образование полых ультрадисперсных частиц, полученных распылением никеля в среде гексана.

Экспериментальная часть

Как показано в обзоре [3], к основным способам получения полых частиц можно отнести:

- а) диспергирование раствора вещества с помощью ультразвука либо вспенивание рабочего раствора перед пиролитической обработкой;
- б) взаимодействие жидких частиц (растворов или расплавов) с газом или паром в аэрозолях.
- в) эмульсионный метод;
- г) осаждение на поверхность полимерных частиц различных соединений с последующей обработкой кислородом и водородом;
- д) другие способы, представляющие собой модификации того или иного метода либо их комбинирование.

Такими способами можно получать разнообразные материалы [3].

Всеми перечисленными выше способами получают в основном макро - и микро размерные частицы.

Мы в своих предыдущих работах получали микро – и нанодисперсные частицы

двумя способами: 1) восстановлением в H_2 механической смеси высокодисперсных порошков оксалатов требуемых металлов и основы с последующим удалением материала основы химическим способом; 2) плакированием высокодисперсных порошков основы необходимыми металлами с последующим удалением различными способами материала основы.

В настоящем сообщении приводятся результаты работы, ставящей своей целью получить полые наночастицы карбидов металлов.

Для этой цели использовали установку электроискрового диспергирования материалов в жидких средах (созданную в лаб. №67 ИПМ НАН Украины).

Установка позволяет получать частицы размером в диапазоне 10 нм – 10мкм. Имеется возможность изучать влияние температуры, природы жидкой фазы и параметров плазмы на свойства, геометрические параметры и структуру получаемых продуктов.

В эксперименте в качестве распыляемого материала использовался Ni. Его распыляли в среде спирта (C_2H_5OH), толуола, бензола и гексана. Продукты исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1-9).

Обсуждение полученных результатов

В ходе эксперимента образование полых частиц наблюдалось только в среде гексана. Кроме этого во всех средах наблюдалось образование наночастиц, которые собирались во фрактальные кластеры с большим или меньшим количеством исходных единиц (рис. 2). Они могли присутствовать в виде отдельных агрегатов или прилипали к крупным металлическим частицам (рис. 2). Частицы могут быть как полыми, с кристаллами на поверхности (рис. 3), так и полностью монолитными (рис. 4).

Кроме этого в гексане были получены частицы почти правильной (рис. 5) и заметно искаженной (рис. 6) сферической формы. Форму некоторых полученных полых частиц

* Fax: 38-044-424-0381; E-mail: shurzag@materials.kiev.ua

описать достаточно сложно (рис. 7). Среди полученных частиц были частицы с огранкой, характерной для монокристаллов (рис. 8, 9), а также частицы (образования), имеющие форму скомканного листа бумаги (рис. 1).

Мы предполагаем, что формирование полых частиц происходит в две стадии:

а) образование на поверхности металлической частицы (в ходе ее охлаждения) тугоплавкой карбидной, оксикарбидной, или углеродной (графитовой или углеводородной) пленки и ее закалка в рабочей жидкости (рис.5).

б) возвращение частицы из жидкой среды (благодаря турбулентному движению жидкости) в зону плазмы и нагрев выше температуры плавления металла. В результате такого нагрева происходит парообразование внутри тугоплавкой оболочки, разрыв оболочки и выброс пара. Этот процесс приводит к формированию как наноразмерных частиц металла, так и полых структур, которые, несомненно, могут представлять большой практический интерес в качестве фильтров, сорбентов и катализаторов.

Литература

1. Schur DV, Dubovoi AG, Anikina NS, Zaginaichenko S Yu, Dobrovol'skij VD, Pishuk VK, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Meleshevich KA, Pomytkin AP; The production of ultrafine powders of fullerites by the salting out method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Alushta-Cremia-Ukraine, September, 16-22, 2001,
2. Kharlamov AI, Loytchenko SV, Kirillova NV, Kaverina SN, Vasilev AD, Fomenko VV, Zolotarenko AD, Kazimirov VP; Tubular and filamentous nanostructures of hexagonal silicon carbide, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 572-574, 2001,
3. Slys IG, Berezanskaya VI, Schur DV, Zaginaychenko SYu, Rogozinskaya AA, Adejev VM, Zolotarenko AD; Making the point metal coatings on the particles of hydride-forming intermetallides, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 404-405, 2001,
4. Matysina ZA, Schur DV; Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
5. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko S Yu, Schur DV; The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
6. Schur DV, Lavrenko VA, Adejev VM, Kirjakova IE; Studies of the hydride formation mechanism in metals, International journal of hydrogen energy, 19, 3, 265-268, 1994, Elsevier
7. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Theoretical study of interstitial atoms distribution in the bulk and at the surface of crystal. Surface segregation, Journal of alloys and compounds, 330, 81-84, 2002, Elsevier
8. Shul'ga Yu M, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga N Yu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV; On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/ Interperiodica
9. Schur DV, Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu; Study of physico-chemical processes on catalyst in the course of synthesis of carbon nanomaterials, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 235, 2002, Kluwer Academic Pub
10. Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Fokin VN, Vasilets VN, Shul'ga N Yu, Schur DV, Yartys VA; Deuterofullerene C 60 D 24 studied by XRD, IR and XPS, Journal of alloys and compounds, 314, 1, 296-300, 2001, Elsevier
11. Tarasov BP, Fokin VN, Moravsky AP, Shul'ga Yu M, Yartys VA, Schur DV; Promotion of fullerene hydride synthesis by intermetallic compounds, Hydrogen energy progress, 2, 1221-1230, 1998,
12. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA, Smityukh I, Pishuk VK; Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys, Journal of alloys and compounds, 330, 70-75, 2002, Elsevier
13. Schur DV, Tarasov BP, Shul'ga Yu M, Zaginaichenko S Yu, Matysina ZA; Research of Fullerites Hydrogen Capacity, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on. Alushta Crimea, Ukraine, 16-22 September 2001, 1, 2002, Kluwer Academic Pub
14. Matysina ZA, Zaginaichenko S Yu, Schur DV, Pishuk VK; Theoretical investigation of isopleths of hydrogen solubility in transition metals, Journal of alloys and compounds, 330, 85-88, 2002, Elsevier
15. Trefilov VI, Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko S Yu, Choba AV, Nagornaya NR; The solar furnaces for scientific and technological investigation, Renewable energy, 16, 1, 757-760, 1999, Elsevier
16. Трефилов ВИ, Щур ДВ, Загинайченко СЮ; Фуллерены-основа материалов будущего, 2001, Laboratory 67
17. Schur Dmitry V, Zaginaichenko Svetlana Yu, Veziroglu T Nejat, Javadov NF; The Peculiarities of Hydrogenation of Fullerene Molecules C60 and Their Transformation, Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems, 191-204, 2013, Springer Netherlands

18. Muratov VB, Meleshevich KA, Bolgar AS, Zolotareno AD; Application of dynamic calorimetry method for investigation of enthalpy at hydride dissociation, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 342-343, 2001,
19. Anikina NS, Schur DV, Simanovskiy AP, Zolotareno AD, Dubovoy AG, Ivanchenko NV; Problem on fullerene production by electric arc method, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 590-591, 2001,
20. Pishuk VK, Schur DV, Bogolepov VA, Savenko AF, Zaginaichenko SYu, Zolotareno AD, Mar'yanchuk IV, Prikhod'ko AB; Problem on production of highly dispersed extra pure powders, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 586-587, 2001,
21. Lavriv LV, Anikina NS, Simanovskij AP, Zolotareno AD, Schur DV; Features of fullerene extraction with toluene, Proceedings of VII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 596, 2001
22. Schur DV, Zaginaichenko S Yu, Adejev VM, Voitovich VB, Lyashenko AA, Trefilov VI; Phase transformations in titanium hydrides, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1121-1124, 1996, Pergamon
23. Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga Yu M, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD; The prospects for using of carbon nanomaterials as hydrogen storage systems, International journal of hydrogen energy, 27, 10, 1063-1069, 2002, Pergamon

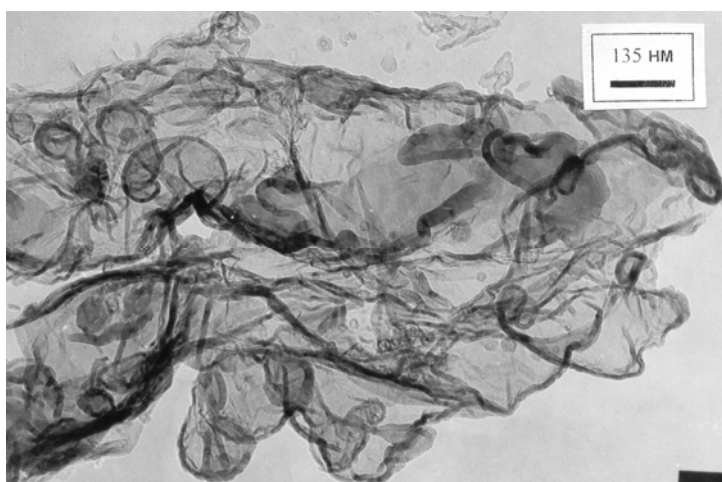


Рис. 1

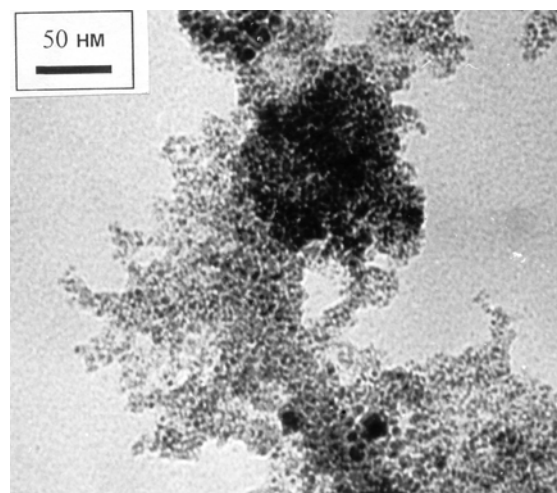


Рис. 2

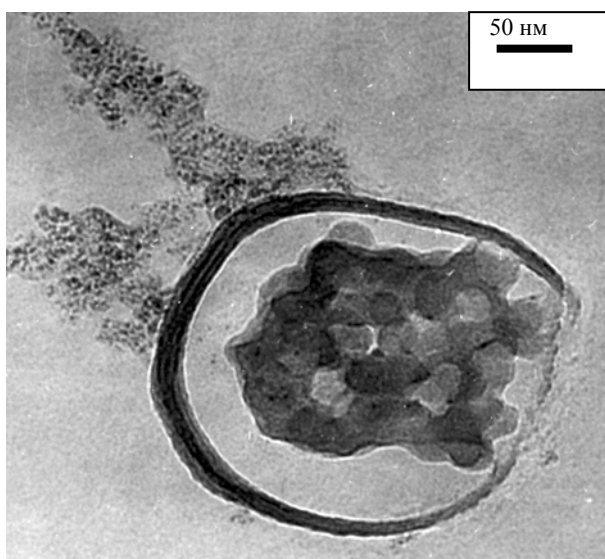


Рис. 3

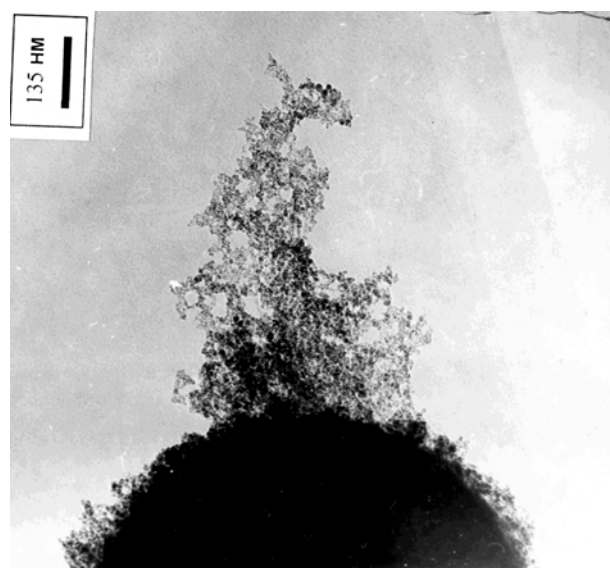


Рис. 4

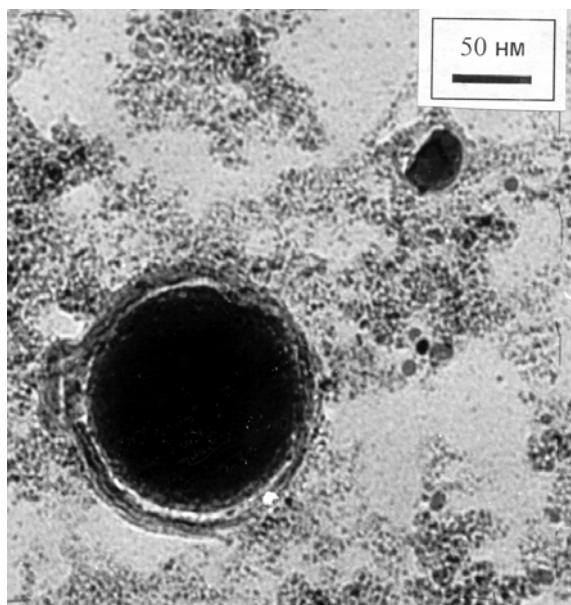


Рис. 5

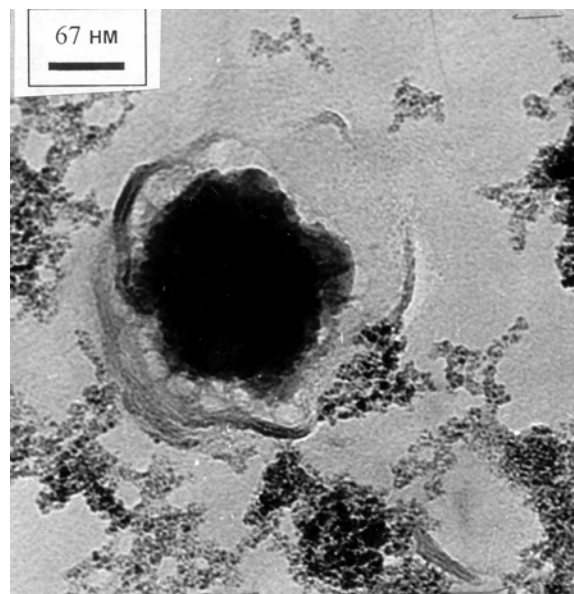


Рис. 6

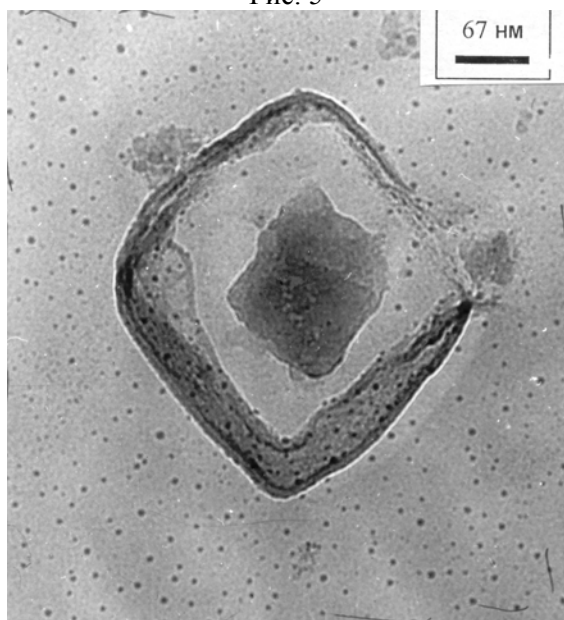


Рис. 7

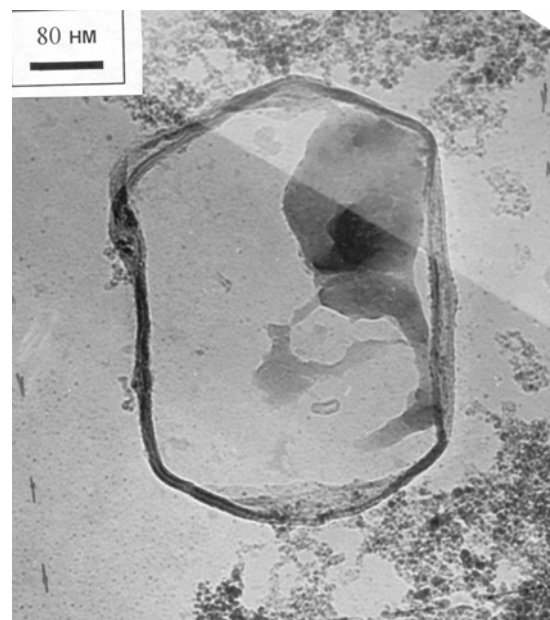


Рис. 8

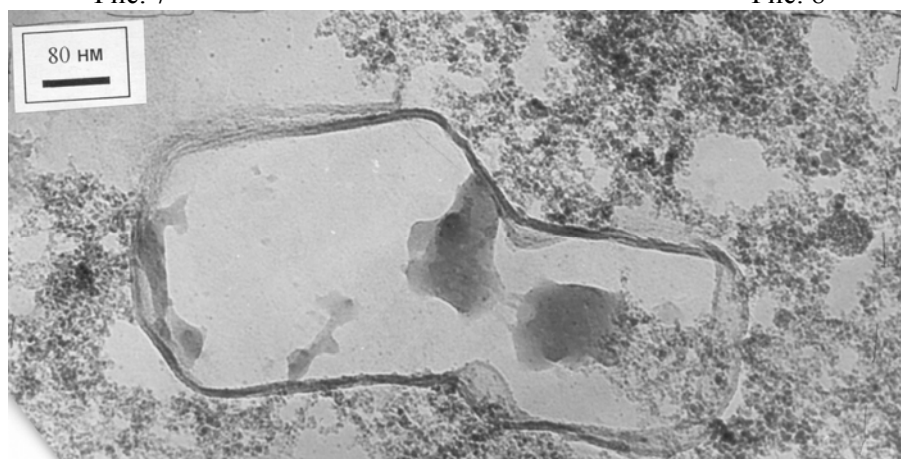


Рис. 9