

УДК 123.456.23

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИСХОДНОГО РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ

А.П. Белослудцев, Д.В. Кузнецов, Д.В. Лысов, А.Г. Юдин, С.Э. Кондаков

*(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(e-mail: a.p.belos@gmail.com))*

Методом пиролиза аэрозолей водного глицин-нитратного раствора были получены порошки NiO. Проведено исследование морфологии наноструктурированных микросферических частиц оксида никеля в зависимости от состава исходного раствора. Показано, что данным способом формируются полые микросферы диаметром от 0,5 до 5,0 мкм, стенки которых состоят из наночастиц размером порядка 10–20 нм. Обнаружено, что добавление глицина в исходный раствор позволило добиться равномерно пористой структуры микросфер и значительно увеличить их удельную поверхность. По данным рентгенофазового анализа добавление глицина не вызвало загрязнения конечного продукта.

**Ключевые слова:** пиролиз аэрозолей, микросферические наночастицы, нанопорошки, оксид никеля, наночастицы, нанопорошки.

Метод получения наноматериалов путем пиролиза аэрозолей обладает целым рядом преимуществ, наиболее значимые из которых: высокая производительность, особая чистота конечного продукта, возможность контроля морфологии и малые энергозатраты. Конечные продукты, полученные этим методом, обладают рядом уникальных свойств, которые находят широкое применение в разных областях, таких, как катализ, хроматография, косметология, получение наполнителей, а также изготовление пигментов и фотолюминесцентных материалов [1, 2]. В частности, NiO применяют при создании газовых сенсоров и элементов питания [3].

Существует способ создания наночастиц пористой структуры методом пиролиза аэрозолей, который заключается в добавлении в состав исходного раствора неорганических солей. Однако для последующего их удаления и достижения необходимой морфологии конечного продукта требуется включение в процесс синтеза дополнительной операции, например промывки [4].

Для устранения стадии промывки при синтезе было предложено использовать вместо неорганических солей органические соединения. Они не вносят загрязнений, легко окисляются и удаляются в процессе пиролиза. Считается, что аминная ( $-\text{NH}_2$ ) и карбоксильная ( $-\text{COO}$ ) группы образуют комплекс с ионами металла, что предотвращает сегрегацию крупных агрегатов частиц конечного продукта в процессе пиролиза [5]. В качестве таких соединений можно

использовать глицин, лимонную кислоту, мочевины и др.

В предыдущей нашей работе [6] методом пиролиза были получены полые наноструктурные микросферы оксидов никеля размером 0,5–5,0 мкм. Цель данной работы – получение наночастиц оксида никеля одностадийным методом пиролиза аэрозолей водного раствора нитрата никеля с добавкой аминокислоты и изучение влияния состава исходного раствора на морфологию получаемых частиц. В качестве аминокислоты был использован глицин по причине его доступности и невысокой стоимости.

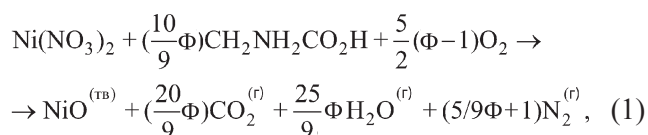
### Материалы и методы

В качестве исходного материала для получения порошков оксида никеля использовали водный раствор соли нитрата никеля («ч.д.а.») и глицин («ч.»). Нитрат никеля был выбран потому, что он разлагается при относительно невысоких температурах (56,5°C) и при использовании метода пиролиза ультразвуковых аэрозолей образуются частицы оксида никеля с полый микросферой [6, 7]. В работе [3] показано, что нитрат никеля обладает большой растворимостью в воде (например, по сравнению с хлоридом и формиатом никеля), и можно предположить, что это существенно влияет на формирование более мелких частиц конечного продукта.

Установка для получения наноструктурных микросфер методом пиролиза аэрозолей состоит из ультразвуковых генераторов, цилиндрического кварцевого

реактора (длина 510 мм, внутренний диаметр 28 мм), фильтрующего элемента и вакуумного насоса. Расстояние от поверхности раствора до ультразвукового излучателя составляет 20 мм и поддерживается путем дозированной подачи исходного раствора. Образующийся под действием ультразвуковых колебаний «туман» потоком воздуха, создаваемым вакуумным насосом, со скоростью 2 л/мин переносится в рабочую зону реактора трубчатой печи. Температура печи постоянна и составляет 1000°C. Для получения аэрозоль из раствора использовали ультразвуковые пьезокерамические излучатели с рабочей частотой около 1,2 МГц. Средний диаметр получаемых таким образом капель составляет  $2 \pm 1$  мкм [3, 6].

Для синтеза наночастиц использовали 10%-й (по весу) раствор соли нитрата никеля. К полученному раствору добавляли необходимое количество глицина, которое рассчитывали по уравнению (1):



где  $\Phi$  – соотношение глицина и окислителя ( $\Phi = 1$  означает, что для окисления исходной смеси не требуется атмосферного кислорода,  $\Phi > 1$  ( $< 1$ ) означает, что наблюдается избыток (недостаток) глицина. Мы рассматривали случаи со значениями  $\Phi$ , равными 0,2; 0,5; 1,0 и 1,6. Во всех случаях все технологические параметры синтеза были полностью идентичны.

Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) полученных образцов измеряли по методу БЭТ низкотемпературной адсорбцией азота на анализаторе «Nova 1200e» фирмы «Quantachrome instruments». При расчете сделано допущение, что форма всех частиц близка к сферической, оценку среднего эффективного размера частиц ( $D_{\text{ср}}$ ) проводили по формуле (2):

$$D_{\text{ср}} = 6/(\rho \cdot S_{\text{уд}}). \quad (2)$$

Морфологию и структурные особенности исследуемых материалов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi TM 1000» и просвечивающего электронного микроскопа «JEOL JEM 1400». Рентгенофазовый анализ полученных материалов проводили на дифрактометре «Rigaku» (излучение  $\alpha$ -Fe).

Исследования порошка оксида никеля, полученного в работах [3, 6] методом пиролиза, показали, что частицы порошка представляют полые наноструктурированные микросферы размером от 0,5 до 5,0 мкм.

При этом толщина оболочки микросфер составляет 20–100 нм и состоит из наночастиц размером примерно 10–20 нм.

Предполагается, что формирование полых частиц происходит в процессе гомогенной нуклеации, когда концентрация растворенного вещества на поверхности капли достигает критического пересыщения. После нуклеации твердых частиц их накопление происходит только в той части капли, где концентрация растворенного вещества выше, чем равновесная концентрация насыщения. Образование полых микронных и субмикронных капель возможно, если концентрация растворенного вещества в центре капли меньше, чем равновесная концентрация вещества в растворе. Более подробно о формировании и свойствах полых микросфер сказано в работах [3, 8].

Результат сканирующей электронной микроскопии показал, что добавление аминокислоты (глицина) влияет на морфологию микросфер. При  $\Phi = 0,2$  образуются частицы, имеющие незначительную пористость (рис. 1, а), при  $\Phi = 0,5$  возрастает не только количество пористых микросфер, но и диаметр отверстий в образующих стенках (рис. 1, б). Наиболее оптимальная морфология наблюдается при  $\Phi = 1$ , так как в этом случае получают более равномерно пористые микросферы (рис. 1, в). Как показали результаты просвечивающей электронной микроскопии стенки, формирующие структуру, также обладают высокой пористостью и состоят из частиц размером порядка 10–20 нм (рис. 2). Предполагается, что дальнейшее увеличение  $\Phi$  приводит к обратному процессу: уменьшению пористости микросфер, так как при  $\Phi = 1,6$  частицы вновь становятся цельными (рис. 1, г).

Ранее считалось, что фактором, определяющим форму наночастиц, является поверхностное натяжение капель, образующихся под действием ультразвуковой обработки исходного раствора [6]. Глицин – поверхностно-инактивное вещество, которое незначительно повышает поверхностное натяжение растворителя, следовательно, его добавление в исходный раствор оказывает незначительное влияние на форму сферических частиц конечного продукта. Однако в результате распада глицина в реакторе печи во время пиролиза выделяется большое количество газообразных продуктов, способствующих образованию пористой морфологии сфер [5].

Данные по измерению удельной поверхности представлены в таблице. По полученным результатам рассчитан средний размер частиц в предположении, что все частицы имеют сферическую форму. Расчет среднего размера частиц проводили по формуле

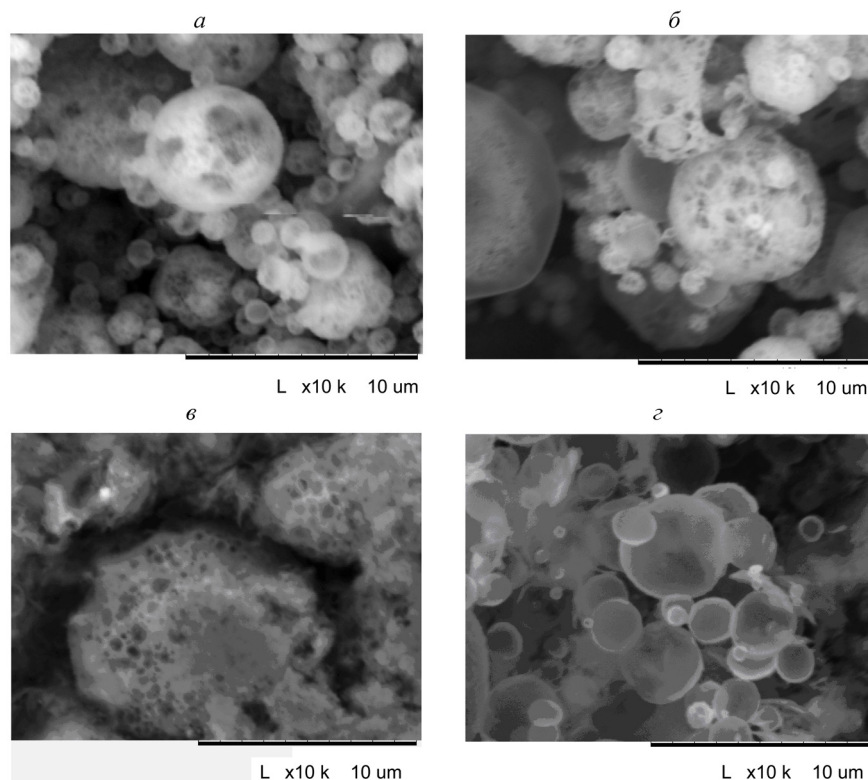


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц NiO, полученных методом пиролиза аэрозолей водного глицин-нитратного раствора нитрата никеля, при значениях  $\Phi$ : а – 0,2; б – 0,5; в – 1,0; г – 1,6

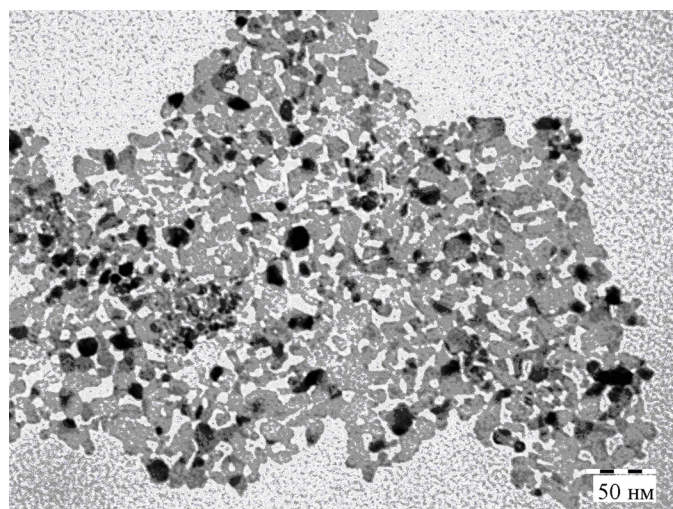


Рис. 2. ПЭМ – изображение стенок частиц NiO, полученных методом пиролиза аэрозолей водного глицин-нитратного раствора нитрата никеля при  $\Phi = 1$

пористой структуры, наблюдаемое на приведенных снимках электронной микроскопии (рис. 1).

**Значения удельной поверхности полученных образцов**

Образец	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
$\Phi = 0,0$	36±4	24±4
$\Phi = 0,2$	38±4	23±4
$\Phi = 0,5$	42±5	21±4
$\Phi = 1,0$	184±12	5±1
$\Phi = 1,6$	38±4	23±4

(2). Плотность оксида никеля составляла 6,83 г/см<sup>3</sup>. Из приведенных данных видно, что по мере увеличения  $\Phi$  значение удельной поверхности возрастает и достигает максимума при  $\Phi = 1$ , при дальнейшем увеличении  $\Phi$  удельная поверхность уменьшается. Возможной причиной такого изменения может послужить вызванное добавлением глицина формирование

Проведен рентгенофазовый анализ порошков оксида никеля без добавления глицина и с максимальным в представленных образцах его содержанием (при  $\Phi = 1,6$ ). По результатам, представленным на рис. 3, видно, что дифрактограммы совпадают, в обоих образцах обнаружено присутствие только одной фазы – оксида никеля (NiO, cF8, B1). Область когерентного рассеяния увеличилась незначительно с 13 до 15 нм. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что в ходе пиролиза происходит полное сгорание глицина, и его добавление не ведет к загрязнению конечного оксида.

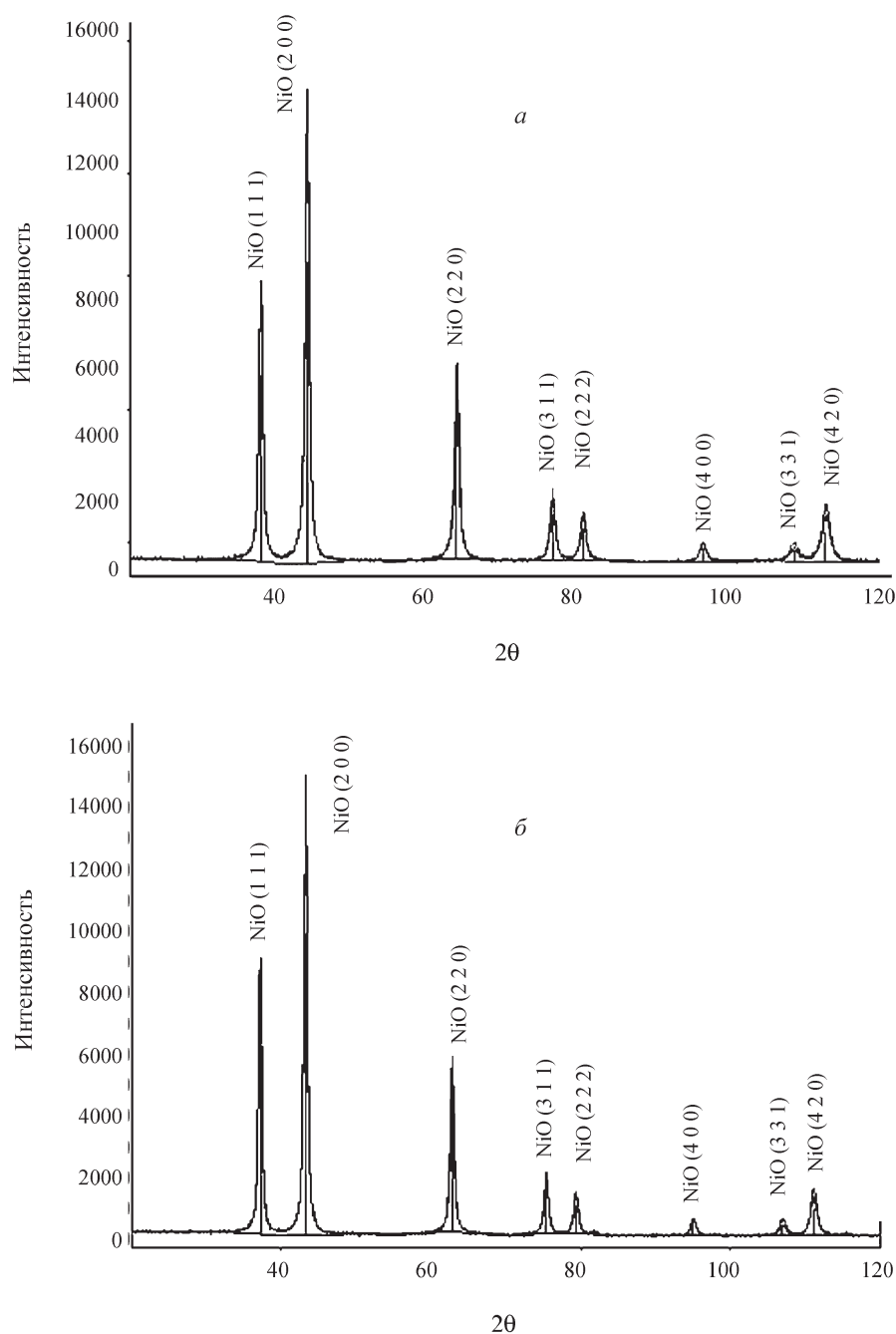


Рис. 3. Дифрактограммы порошков NiO, полученных методом пиролиза аэрозолей водного нитратного раствора: *a* – без добавления глицина; *b* – при  $\Phi = 1,6$

Таким образом, использование метода пиролиза аэрозолей водного глицин-нитратного раствора дает возможность получения наноструктурных микросфер оксида никеля с равномерной пористостью и высокой удельной поверхностью. Для достижения такой структуры количество глицина в составе исходного

раствора должно быть близко к стехиометрическому. Используемая аминокислота полностью выгорает на стадии пиролиза и не загрязняет конечный продукт.

Авторы выражают благодарность М.В.Горшенкову за получение снимков материала с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iskandar F., Gradon L., Okuyama K. // J. Coll. Interface Sci. 2003. N 265. P. 296.
2. Dinka P., Mukasayan A.S. // J. Power Sources. 2007. N 167. P. 472.
3. Wuled Lenggoro, Yoshifumi Itoh, Noriaka Iida, et al. // Materials Research Bulletin. 2003. N 38. P. 1819.
4. Ogi T., Kaihatsu Yu., Iskandar F., et al. // Adv. Powder Technology. 2009. N 20. P. 29.
5. Thomas E., Lee D.H., Yoon M.Y., ets. // Ceramics international. 2011. N 37. P. 2269.
6. Лысов Д.В., Кузнецов Д.В., А.Г. Юдин и др. // Российские нанотехнологии. 2010. 5. № 7–8. С. 79–81.
7. Kim K.N., Kim Sun-Geon // Powder Technology. 2004. N 145. P. 155.
8. Бердоносков С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др. // Рос. хим. журн. 2001. 45. № 1. С. 35.

Поступила в редакцию 20.05.12

## EFFECT OF THE INITIAL SOLUTION ON THE MORPHOLOGY OF NICKEL OXIDE NANOPARTICLES OBTAINED BY SPRAY PYROLYSIS

A.P. Belosludtsev, D.V. Kuznetsov, D.V. Lysov, A.G. Yudin, S.E. Kondakov

(National University of Science and Technology «MISIS»)

**NiO powder was synthesized by spray pyrolysis of aerosols of glycine-nitrate aqueous solution. Influence of initial solution on the morphology of nanostructured microspherical particles of nickel oxide was studied. It was shown the way of formation of hollow microspheres with the diameter from 0.5 to 5  $\mu\text{m}$ , which walls consist of 10–20 nm particles. It was found that addition of glycine in the initial solution allows to achieve uniform porous structure of microspheres and significantly increase their surface area. The X-ray diffraction shows that glycine did not contaminate the final product.**

**Key words:** *spray pyrolysis, microspherical nanoparticle, nanopowders, nickel oxide, nanoparticles, nanopowder.*

**Сведения об авторах:** Белослудцев Александр Петрович – студент Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (a.p.belos@gmail.com); Кузнецов Денис Валерьевич – доцент, зав. кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», канд. техн. наук (dk@misis.ru); Лысов Дмитрий Викторович – инженер I категории межкафедральной лаборатории «Наноматериалы» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (lysovdiv@gmail.com); Юдин Андрей Григорьевич – инженер I категории, аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (yudin@misis.ru); Кондаков Сергей Эмильевич – ст. науч. сотр. кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», докт. фарм. наук (ksekse@mail.ru).