

УДК 0.8

Изучение свойств Никеля в микро и наноструктурах

Цяо Цзинвэнь, Ян иншу, Ван Цайлунь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), e-mail:

qiaojingwen1017@gmail.com

Резюме: Статья посвящена сравнительному анализу Ni в обоих микро- и наноструктур: типа и параметр решетки прямая типа ГЦК, обратная типа ОЦК. Показано, что Ni близка к величине энергии Ферми обычного металла и свойства Ni в микро- и наноструктуры существенно отличаются. При рассматриваемом размере наноструктуры Ni (размер которой лежит в диапазоне от 1 до 70 нм) основное влияние на изменение свойств Ni оказывает классический размерный эффект. Эти результаты были подтверждены путем сравнения размера порошка Ni с длиной волны де Бройля электрона в наноструктуры Ni. Физические причины изменены в свойствах наноструктуры никеля. В конце описывается технология получения и применение наноникеля, и их проанализированы достатоки.

Ключевые слова: прямая и обратная решетка, поверхность Ферми, классический размерный эффект, Нанопорошок, зона Бриллюэна.

Nickel in micro- and nano-structure

Qiao Jingwen, Yang Yingshu, Wang Cailun

1Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail:

qiaojingwen1017@gmail.com

Summary: The article is devoted to compare the properties of Ni in both micro- and nanostructures. It is shown that Ni is close to ordinary metal's largest Fermi energy and the properties of Ni in micro- and nanostructures are substantially different. When you consider the size of the nanostructure of Ni (70 nm), the main influence on the change of properties of Ni has the classic size effect. These results were confirmed by comparing the size of the Ni powder with the de Broglie wavelength of an electron in a nanostructure Ni. The physical reasons for the changes in the properties of the nanostructure of nickel as well as the methods of preparation and use of nanonikel are shown in the article.

Keywords: direct and reciprocal lattice, the Fermi surface, the classic size effect, nanopowder, Brillouin zone.

Введение

Тип решетки и параметры

Никель – элемент десятой группы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, с атомным номером 28, атомная масса 58,69. Обозначается символом **Ni**. Простое вещество никель – это пластичный, ковкий, переходный металл серебристо-белого цвета, при обычных температурах на воздухе покрывается тонкой плёнкой оксида. Тем не менее, чистый природный никель встречается в земной коре только в небольших количествах, как правило, в ультраосновных породах [1-2] а также в салонах крупных метеоритов никель-железа, которые не подвергались воздействию кислорода, когда за пределами атмосферы Земли.

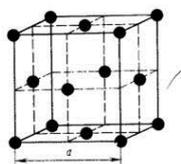


Рис. 1. Прямая

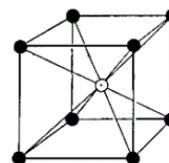
гранецентрированная кубическая

(ГЦК) решетка никеля

Прямая решетка никеля с периодом

$$a = 0,35238 \text{ нм (ГЦК)}$$

Рис. 2. Обратная объём



циркулирующая кубическая (ОЦК)

решетка никеля

Обратная решетка никеля (ОЦК) с

$$\text{параметром } a^* = \frac{2\pi}{a} = 17.831 \text{ нм}^{-1}$$

Атом никеля имеет две электронные конфигурации, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ и $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$, которые очень близки по энергии - символ $[\text{Ar}]$ относится к структуре ядра аргон подобной. Существует некоторое расхождение, на котором конфигурация обладает наименьшей энергией. [3] Учебниках по химии цитируют электронную конфигурацию никеля в [4], которые также могут быть записаны $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. [5] Такая конфигурация согласуется с

правилом упорядочения энергии Маделунга, которая предсказывает, что 4s заполнен до того 3d. Она поддерживается экспериментальный факт, что самое низкое энергетическое состояние атома никеля является энергетический уровень $3d^8 4s^2$, в частности, $3d^8 (3F) 4s^2 3F, J = 4$ уровня. [6]

Тем не менее, каждый из этих двух конфигураций порождает ряд различных уровней энергии, [6], и два набора уровней энергии перекрываются. Средняя энергия состояния с конфигурацией $[Ar] 3d^9 4s^1$ на самом деле ниже, чем средняя энергия состояний с конфигурацией $[Ar] 3d^8 4s^2$. По этой причине, в научной литературе на атомных расчетах приводит основного состояния конфигурации никеля в виде $[Ar] 3d^9 4s^1$. [3]

Поверхность Ферми и зона Бриллюэна

Кристалл никеля имеет поверхность Ферми как показано на рис. 3. В большинстве случаев находясь внутри представляющей собой многогранник зоны Бриллюэна, реальная поверхность Ферми имеет не сферическую форму, которую имеет идеальная поверхность Ферми [7].

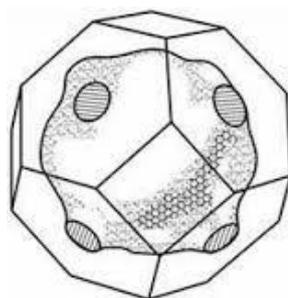


Рис. 3. Поверхность Ферми никеля внутри зоны Бриллюэна

В теории твердого тела энергия Ферми является одним из нескольких важных параметров кристалла, с учетом этого сравнение энергии Ферми никеля с обыкновенным металлом получает существенное значение для исследования свойств никеля.

Для обыкновенных металлов:

Концентрация атомов $n = 10^{22} \sim 10^{23} \text{ см}^{-3} = 10^{28} \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}$

1) При температуре $T = 0 \text{ К}$, энергия Ферми:

$$\begin{aligned} E_F(0) &= \frac{h^2}{2m} \times \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31}} \times \left(\frac{3 \times 10^{29}}{8 \times 3.14} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= 1.26 \times 10^{-18} \text{ Дж} \end{aligned}$$

2) При температуре $T > 0 \text{ К}$ ($T = 300 \text{ К}$), энергия Ферми:

$$\begin{aligned} E_F &\approx E_F(0) \times \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \times \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right] \\ &= 1.26 \times 10^{-18} \times \left[1 - \frac{3.14^2}{12} \times \left(\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{1.26 \times 10^{-18}} \right)^2 \right] \\ &= 1.26 \times 10^{-18} \text{ Дж} \end{aligned}$$

Для металла никеля:

Концентрация электронов проводимости $n = \frac{Z * \rho * NA}{M}$, где Z – число

валентных электронов одного атома никеля, ρ – плотность металла никеля, M – молярная масса никеля.

1) При температуре $T = 0 \text{ К}$, энергия Ферми:

$$\begin{aligned} E_F(0) &= \frac{h^2}{2m} \times \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31}} \times \left(\frac{3}{8 \times 3.14} \times \frac{2 \times 8900 \times 10^{23}}{58.69 \times 10^{-3}} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= 1.88 \times 10^{-18} \text{ Дж} \end{aligned}$$

2) При температуре $T > 0$ К ($T = 300$ К), энергия Ферми:

$$E_F \approx E_F(0) \times \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \times \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

$$= 1.88 \times 10^{-18} \times \left[1 - \frac{3.14^2}{12} \times \left(\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 300}{1.88 \times 10^{-18}} \right)^2 \right]$$

$$= 1.88 \times 10^{-18} \text{ Дж}$$

Энергия Ферми E_F при температурах 0 К и 300 К не различается в связи с тем, что величина в квадратных скобках, которая вычитается из единицы очень мала.

Исходя из полученных данных наглядно видно, что Ni близко к обыкновенным металлам по величине энергии Ферми.

Свойств никеля в микро и наноструктурах

Таблица свойств никеля в микро и наноструктурах. В таблице 1 представлено сравнение свойства никеля в макро и наноструктурах [8].

Таблица 1. свойств никеля в микро и наноструктурах

Свойства	Макроструктура	Наноструктура	Размер (нм)
Удельное электрическое Сопротивление ρ , кОм·м	68.4	25	
Плотность, г/см ³	8.902	6.970	
Температура плавления, К	1728	513	23
		498	45
		543	80
		558	114

Температура кипения, К	3110	3005	
---------------------------	------	------	--

По данным таблицы видно, что удельное сопротивление никеля в наноструктурах существенно уменьшились по сравнению с микроструктурой; плотность уменьшается в 1.3 раза; температура плавления для микро- и наноструктуры не отличается; температура кипения в первом случае тоже меньше чем во втором.

Из литературных данных следует [9], что появления необычных свойств наносистем вызывают либо классический, либо квантовый размерный эффект.

Когда геометрический размер наноструктуры соизмерим с длиной свободного пробега носителей заряда, проявляется классический размерный эффект; если геометрический размер наноструктуры соизмерим с длиной волны де Бройля электрона, проявляется квантовый размерный эффект.

В наноструктуре как и в атоме никеля, принимают скорость движения электрона $v = 10^6$ м/с, масса электрона $m = 9.1 \times 10^{-31}$ кг, то длина волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 10^6}$ м = 0.7 нм. В данном случае рассматривается порошок никеля размером D порядка 70 нм, очевидно, что $\lambda \ll D$. Поскольку длина волны де Бройля значительно меньше размеров наночастиц никеля, то основное влияние на изменение свойств нанопорошка никеля по сравнению с микроструктурой оказывает классический размерный эффект.

Технология получения

Создание материалов на основе наноразмерных частиц переходных металлов, в частности на основе нанопорошков никеля, является интенсивно развивающимся направлением современного материаловедения. Благодаря большой индукции насыщения, наноразмерные частицы никеля являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, компактных

композиционных материалов, используются в системах записи и хранения информации, а также нашли широкое применение в биологии и медицине [10].

В настоящее время одним из основных способов получения наноразмерного никеля является химическое восстановление из водного раствора $NiCl_2$. Это связано с простотой синтеза, а также возможностью варьирования условий процесса (температуры, концентрации исходных веществ, pH и др.). При использовании в качестве восстановителя водного раствора гидразина наблюдается бимодальное распределение частиц никеля по размерам: 5-15 нм и 150-200 нм [11].

Наноразмерные частицы никеля получали восстановлением $NiCO_3$ при комнатной температуре. В качестве восстановителя использовали раствор гидразингидрата в сверхстехиометрическом количестве. Восстановление металла протекало чрезвычайно медленно (в течение нескольких суток) и не полно.

Восстановление кристаллического карбоната предположительно протекает по следующей реакции:

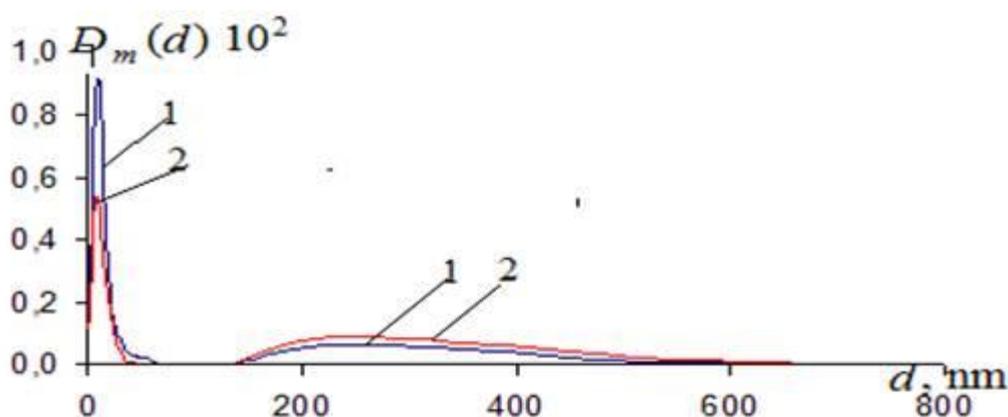
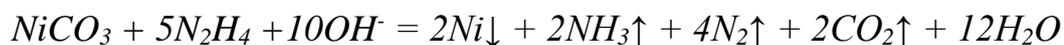


Рис.4. Функции распределения частиц никеля по размерам. 1-двухстадийное восстановление; 2-одностадийное восстановление

Реализована методика получения наноразмерных частиц никеля из кристаллического карбоната никеля. Определена оптимальная концентрация восстановителя, установлено влияние растворов хлорида никеля малых концентраций и стадийности восстановления на формирование частиц металла.

Применение

Уже сейчас нанопорошки никеля нашли широкое применение в качестве многофункциональных присадок к различного рода маслам, смазкам, доводочнопритирочным пастам и суспензиям. Также использование нанопорошков никеля в качестве активаторов позволяет ускорить процесс спекания промышленных порошков. Введение всего 0.5 - 5 wt% наноникеля в промышленные смеси снижает температуру спекания на 400 - 800 °С и сокращает время получения в несколько раз. При этом повышаются твердость и ударная вязкость конечной продукции. Весьма перспективно использование нанопорошков никеля в композиционных материалах, содержащих пластмассы и полимеры. В этом случае возможно изготовление пластиковых магнитов, электропроводящей резины, красок и клеев.

Порошок никеля находит применение в катализе и материаловедении; в получении эластичного слоистого электропроводящего материала; получении мелкодисперсных покрытий на керамических, кварцевых, металлических, пластмассовых, композиционных изделиях любой сложности формы; в изготовлении конденсаторов; в электронной промышленности.

В качестве эффективных катализаторов: нано-никелевый порошок имеет сильный каталитический эффект, может быть использован для органической реакции гидрирования, автомобильной очистки выхлопных газов.

Нано-никелевый порошок может быть использован в качестве наполнителя для высокой теплопроводности, антистатического наполнителя или проводящего наполнителя.

Нано-никель в виде порошка имеет сильную возможность поглощать электромагнитные волны и может быть использован в военных целях как покрытие.

Для эффективного сгорания топлива: добавление порошка наноразмерного никеля в твердое ракетное топливо может значительно повысить теплоту сгорания топлива, эффективность сгорания и улучшить стабильность сгорания.

Список литературы

1. "Никель - Справочник по минералогии" (PDF). Handbookofmineralogy.org. Получено 2016-03-02.
- 2 "Никель: минеральная информация и данные Никель". Mindat.org. Получено 2016-03-02.
- 3 .Scerri, Eric R. (2007). The periodic table: its story and its significance. Oxford University Press. pp. 239–240. ISBN 0-19-530573-6.
- 4 Miessler, G.L. and Tarr, D.A. (1999) Inorganic Chemistry 2nd ed., Prentice–Hall. p. 38. ISBN 0138418918.
- 5 Petrucci, R.H. et al. (2002) General Chemistry 8th ed., Prentice–Hall. p. 950. ISBN 0130143294.
- 6 NIST Atomic Spectrum Database To read the nickel atom levels, type "Ni I" in the Spectrum box and click on Retrieve data.
7. Physical Material: Textbook for high schools: The 6 t / ed. B. A. Kalyna. – М.: MIFI, 2007.
8. URL: <http://www.rusnanonet.ru/goods/32001/> (дата обращения: 10.2013 г.)
9. O.N. Azarenkov, A.A. Veryovkin, G.P. Kovtun. Kosovo nanotechnologies and nanomaterials, - 2009 – 69p.
- 10 . Gubin SP Retrieving, stroenie meterialov and properties of magnetic nanoparticles on the base / J.V. Gubin, Yu.L. Koksharov -Neorg. Materials T. 38. № 11, 2002- 1287-1304 p.
11. Kolmykov RP Nanoscale transition metals and their mutual systems: production, properties and options for practical use / RP Kolmykov, AN Popov, IM Stepina.- Abstracts VIII All-Russian scientific-practical conference of students and graduate students "Chemistry and chemical technology in the XXI century." Tomsk: TPU, 2007, p 42-43.