

УДК 620.22:669.017

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЯ В МАКРО И НАНОСТРУКТУРА

Цзэн Фанли, Ли Пай, Цзя Сяохан

flanri_work@163.com

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (пр-кт Ленина, 30, Томск, Томская обл., 634050)

Научный руководитель профессор Ерофеева Г.В.

Аннотация

Нanomaterialы - материалы, созданные с использованием наночастиц или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. В статье указаны прямые и обратные решётки магния и их параметры, а также поверхность Ферми и первая зона Бриллюэна. С помощью Интернета у нас есть параметры наномagneвиевого порошка и обычного магниевого порошка и составлена таблица на основе этих данных. Свойства наномagneвиевого порошка и обычного магниевого порошка сравнили и данные приведены в таблице 1. После простого расчета и анализа, выяснено, что на свойства наномagneвиевого порошка влияют квантовые и классические эффекты, но классический эффект доминирует. Наконец, в статье представлен способ производства и применения нанопорошка магния. Способ получения нанопорошка путем нагревания и испарения широко применяется, и мы проанализировали преимущества и недостатки этой технологии. Наномagneвий обладает большим потенциалом в области хранения водорода. В большей части исследований по хранению водорода на основе наномagneвия изучаются сплавы магния или соединения магния. До сих пор, чистый нано-магневий порошок все еще находится в стадии разработки.

Ключевые слова: Mg, наномaterialы, обратная решетка, первые зоны Бриллюэна, поверхность Ферми

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM IN MACRO AND NANOSTRUCTURE

Zeng FanLi, Li Pai, Zya Syaohan

flanri_work@163.com

National Research Tomsk Polytechnic University (Lenin Ave., 30, Tomsk, Tomsk Region, 634050)

Scientific adviser Professor G.V. Erofeeva

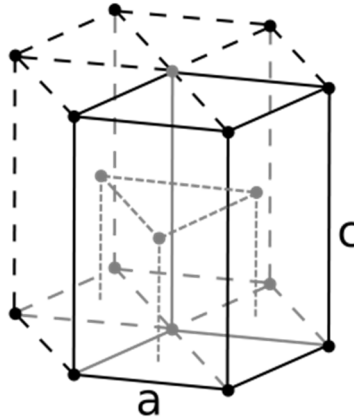
Abstract

Nanomaterials are materials created using nanoparticles or through nanotechnologies that have some unique properties due to the presence of these particles in the material. The article indicates the direct and inverse lattices of magnesium and their parameters, as well as the Fermi surface and the first Brillouin zone. With the help of the Internet, we have the parameters of nanomagnesium powder and ordinary magnesium powder and compiled a table based on these data. The properties of nanomagnesium powder and ordinary magnesium powder were compared and the data are given in Table 1. After a simple calculation and analysis, it was found that quantum and classical effects affect the properties of nanomagnesium powder, but the classical effect dominates. Finally, the article presents a method for the production and use of magnesium nanopowder. The method of obtaining nanopowder by heating and evaporation is widely used, and we analyzed the advantages and disadvantages of this technology. Nanomagnesium has great potential in the field of hydrogen storage. In most of the studies on hydrogen storage based on nanomagnesium, magnesium alloys or magnesium compounds are studied. Until now, pure nanomagnesium powder is still under development.

Keywords: Mg, nanomaterials, reciprocal lattice, first Brillouin zones, Fermi surface

1. Основное свойство магния

Магний — элемент второй группы (по старой классификации — главной подгруппы второй группы), третьего периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 12. Обозначается символом Mg (лат. Magnesium). Простое вещество магний — лёгкий, ковкий металл серебристо-белого цвета. Структура решётки и параметры магния - ГПУ (Гексагональная плотноупакованная решетка). Как показано на рисунке 1.



Рисунке 1. Структура решётки магния

Параметры решётки $a=0,3202\text{нм}$ и $c=0,5199\text{нм}$ в рисунке 1.

Параметры прямой решётки магния по формулам ① получили:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(i + \sqrt{3}j) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(-i + \sqrt{3}j) \\ \vec{a}_3 &= ck\end{aligned}\quad \text{①}$$

$$\vec{a}_1 = 0,16i + 0,28j, \quad \vec{a}_2 = -0,16i + 0,28j, \quad \vec{a}_3 = 0,52k$$

Параметры обратной решётки магния получили по формулам ②:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a_1} = \frac{2\pi}{\frac{a}{2}(i + \sqrt{3}j)} = \frac{2\pi}{a}(i - \sqrt{3}j) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a_2} = \frac{2\pi}{\frac{a}{2}(-i + \sqrt{3}j)} = \frac{2\pi}{a}(-i - \sqrt{3}j) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a_3} = \frac{2\pi}{ck} = -\frac{2\pi}{c}k\end{aligned}\quad \text{②}$$

$$\vec{b}_1 = 19,6i - 34,0j, \quad \vec{b}_2 = -19,6i - 34,0j, \quad \vec{b}_3 = -12,1k$$

Поверхность Ферми магния показана в рисунке 2

Mg



Рисунок 2. Поверхность Ферми магния

Эта поверхность Ферми открытая. Потому что Φ . п. распадается на полости, каждая из которых помещается в одной элементарной ячейке пространства квазиимпульсов.

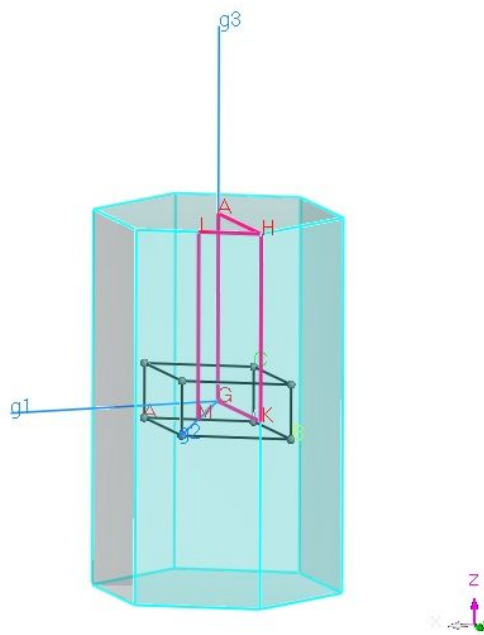


Рисунок 3. Первая зона Бриллюэна

Зона Бриллюэна найдена с помощью обратной решетки. Первая зона Бриллюэна показана на рисунке 3.

Таблица 1. Сравнительные свойства Mg

Свойства	Макро.	Нано.	Размер наноматериала /нм	Вид материала
Температура плавления/°С	650	540 ^①	60	Порошок
Начальная точка кипения/°С	1100	1,090	60	
Объёмная плотность г / см ³	0.9	1.24	60	
Удельная площадь поверхности (м ² / г)	10	14	60	

Поскольку информация о температуре плавления порошка магния не может быть найдена, мы рассчитали температуру плавления частиц порошка магния 60 нм, используя эмпирическую формулу [1]:

$$1 - \frac{T}{T_0} = \frac{2(\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s}\right)^{\frac{2}{3}})}{L\rho_s r}$$

σ_s - поверхностное натяжение твердого тела , σ_l - поверхностное натяжение жидкости , L - изменение фазы скрытого тепла , r- размер частиц , ρ_s -Твердая плотность , ρ_l -плотность жидкости , T_0 – температура плавления обычного магния , T- температура плавления частиц порошка магния

$$\sigma_s = 232 \text{ МПа}$$

$$\sigma_l = 0.570 \text{ кПа}$$

$$L = 373.2 \text{ кДж/кг}$$

$$r = 60 \text{ нм}$$

$$\rho_s = 1.7 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_l = 1.58 \text{ г/см}^3$$

$$1 - \frac{T}{T_0} = \frac{2 \left(\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \right)}{L\rho_s r} \rightarrow 1 - \frac{T}{650 + 273} = \frac{2 \times \left(2.32 \times 10^8 - 570 \times \left(\frac{1.58}{1.7} \right)^{\frac{2}{3}} \right)}{373200 \times 1.7 \times 1000 \times 60} \rightarrow T = 840 \text{ K} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$$

Как видно из таблицы, температура плавления наномagneвиевого порошка снижается на 12%,

температура кипения уменьшается на 1%, объемная величина увеличивается на 27%, удельная площадь поверхности увеличивается на 40% по сравнению с макроскопическими материалами. Факторами, влияющими на температуру плавления наноматериалов, являются квантовые размерные эффекты и классические размерные эффекты. Классический размерный эффект — это прежде всего поверхностный эффект. Причина этого эффекта состоит в том, что увеличение числа поверхностных атомов приводит к увеличению поверхностной энергии. А квантовый размерный эффект обычно возникает, когда размер частиц близок к длине волны Де Бройля. Конкретное суждение основано на формуле Кубо[2]:

$$\delta = \frac{4 \times \hbar^2 (3 \times \pi^2 \times n)^{\frac{2}{3}}}{\pi \times n \times m \times d^3} > K \times T$$

где δ - расстояние между уровнями энергии, вызванное эффектом квантового размера; \hbar – уменьшенная постоянная Планка ; m – электронное качество ; n – количество электронов на единицу объема ; K – постоянная Больцмана , T – температура , d – размер частиц.

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Дж/с}; m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ кг}; n_{Mg} = 8.61 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}; K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К};$$

При $T = 1\text{К}$,

$$\frac{4 \times \hbar^2 (3 \times \pi^2 \times n)^{\frac{2}{3}}}{\pi \times n \times m \times d^3} > K \times T \rightarrow$$

$$\frac{4 \times (1.05 \times 10^{-34})^2 (3 \times \pi^2 \times 8.61 \times 10^{28})^{\frac{2}{3}}}{\pi \times 8.61 \times 10^{28} \times 9.1 \times 10^{-31} \times d^3} > 1.38 \times 10^{-23} \times 1 \rightarrow$$

$$\rightarrow d > 1.343 \times 10^{-8} \text{ м}$$

После расчета радиус частицы должен быть примерно равен 13 нм. Очевидно, что для наших материалов квантовый размерный эффект не имеет большого значения для свойств материала. Таким образом, доминирующая роль здесь — это классический размерный эффект.

2. Технология получения

В настоящее время существует два основных метода производства нанопорошка магния: метод резистивного нагрева и метод электронно-лучевого нагрева. В этом процессе, материал испаряется в пары металлов, затем происходит зародышеобразование, кристаллизация и, наконец, образование нанопорошка. Размер частиц порошка магния зависит от многих факторов. Такие как температура нагрева, давление, скорость

охлаждения и т. Д. Изменяя эти параметры, можно получить нанопорошки магния разных размеров [3].

Этот способ приготовления имеет следующие преимущества: высокая чистота препарата, низкая скорость окисления, высокий выход и простота устройства.

Недостатком является то, что экспериментальный процесс относительно опасный (порошок магния огнеопасен и взрывоопасен), и нужно строго контролировать экспериментальные параметры.

3. Применение

Используется порошок магния соединение с ванадием, водородом, кислородом, никелем. Исследование абсорбционных и десорбционных свойств водорода $Mg_2V_2O_5$. Oelerich и др. [4] обнаружили, что, когда $nano-MgH_2-V_{0,01}$ помещают в воздух на некоторое время, его кинетика поглощения и десорбции водорода. Анализ считает, что это из-за кислорода в воздухе будет материал V в средней части окисляется до V_2O_5 .

Это также оказывает каталитическое влияние на улучшение динамических свойств MgH_2 [5]. Наноматериалы, полученные механическим легированием $Mg-3Ni-2V_2O_5$ имеет очень хорошую кинетику поглощения и десорбции водорода. Этот материал для хранения водорода будет производить очевидную «индукцию» в процессе поглощения водорода.

Бархордариан и др. также указали, что, когда содержание Nb_2O_5 в MgH_2 составляет около 0,2% (моль), стадия быстрого контроля реакции выделения водорода изменяется: содержание больше 0,2% (моль). Контроль шага границы раздела: менее 0,2% контролируется диффузией водорода [6]. Таким образом, этот материал имеет способность хранения водорода.

Список литературы

[1] Wang Shiliang, Zhou Yangtao. The relation between the melting point and radius of small particles derived from Kelvin equation [J]. Journal of Hunan Institute of Science and Technology (Natural Science)

[2] Liu Xiaohua, Tong Hui. Understanding and applying the quantum size effect of

nanomaterials [J]. Journal of Bohai University, 2006, 27(4)

[3] Cui sheng, Gao zhiqiang. Preparation of ultrafine magnesium powder by evaporation condensation [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32 (4)

[4] Oelerich W, Klassen T, Bormann R. Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg [J]. J. Alloys Comp, 2001, 322: 115.

[5] Wang Erde, Yu Zhenxing, Liu Zuyan. Hydrogen storage properties of nanocomposite Mg₂Ni-V₂O₅ [J]. Functional Material, China. 2002, 33 (3): 280.

[6] Barkhoudarian G, Klassen T, Bormann R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ catalyst [J]. Scrip ta Mater, 2003, 49; 213.