

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМ МЕТОДОМ: ВЛИЯНИЕ РАБОЧЕЙ ЖИДКОСТИ И ПАРАМЕТРОВ РАЗРЯДА НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ НАНОЧАСТИЦ

В.С. Бураков¹, А.В. Буцень¹, Е.И. Мосунов², П.Я. Мисаков¹, Е.А. Невар¹, М.И. Неделько¹,
Н.А. Савастенко¹, Н.В. Тарасенко¹

¹ Институт молекулярной и атомной физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, 220072, пр. Независимости, 70. E-mail: nevar@imaph.bas-net.by

² Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, Минск, 220072, ул. Академическая, 12.

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию физических и химических свойств наноразмерных структур, включая металлические и металлсодержащие структуры, разработке методов и изучению закономерностей их синтеза, выяснению возможностей их применений при создании сверхминиатюрных устройств. Уже сейчас на основе нанотехнологических разработок производятся и применяются материалы с повышенными прочностными характеристиками, бактерицидными, магнитными и каталитическими свойствами. Такие материалы необходимы для решения проблем современной энергетики, химической промышленности, биотехнологии, медицины, защиты окружающей среды. Для успешного внедрения нанотехнологий в промышленность необходимы эффективные методы синтеза наноразмерных частиц металлов и создания нанокompозитных материалов с заданными свойствами.

Метод электрической эрозии в жидкости, применяемый для синтеза наноструктур сравнительно недавно, характеризуется низкой себестоимостью и достаточно высокой производительностью [1]. Среди преимуществ этого метода следует отметить высокую эффективность, простоту отделения нежелательных продуктов (микрочастиц) посредством седиментации, возможность создания композитных структур при участии атомов, образующихся в результате разложения молекул жидкости, в которой производится разряд. Продемонстрированы возможности данного метода для синтеза наноразмерных порошков металлов, их оксидов и карбидов [2].

В настоящей работе исследовано влияние параметров разряда и рабочей жидкости на свойства, морфологию и компонентный состав наноструктур меди и оксида цинка формируемых методом электрической эрозии в жидких средах.

Экспериментальная установка схематически показана на рис. 1. Для инициирования электрического разряда в жидкости использовался модифицированный источник питания на базе генератора переменного тока типа ДГ-1. Генератор может работать в дуговом и искровом режимах, и рассчитан на работу от сети переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 220 В. Типичные осциллограммы зависимости тока от времени дугового (а) и искрового (б) разрядов приведены на рис. 2.

Импульсные разряды генерировались между двумя электродами, помещенными на глубину 3 см в 100 мл жидкости. В качестве материала электродов в данной работе были выбраны медь (Cu) и цинк (Zn). Электроды имели форму параллелепипеда с сечением 0,2×0,4 см и длиной 2 см, разрядный промежуток составлял 0,3 мм. Для исследования влияния рода жидкости и параметров разряда на морфологию и компонентный состав формируемых медьсодержащих наночастиц, их синтез был выполнен в 0,001 М водном растворе хлорида меди II и в этаноле. Для получения ZnO в качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду, поскольку для практического применения важен оксид цинка [3], а применение органических жидкостей может приводить к формированию и

ионе разряда углеродсодержащих частиц и собственно углерода.

Синтезированные образцы были получены в виде коллоидных растворов. После предварительного осаждения в течение 15 минут крупные частицы оседали на дно кюветы. Верхний слой жидкости сливался, исключая тем самым крупные частицы из образца. Коллоидные растворы были исследованы методами спектрофотометрии (спектрофотометр Cary – 500 Scan) и просвечивающей микроскопии (микроскоп LEO 906E). Исследование фазового состава порошков, образуемых при испарении коллоидного раствора проводилось методом рентгеноструктурного анализа (XRD) на дифрактометре Bruker D8 – Advance.

Типичные ПЭМ-изображения наночастиц меди, полученных методом электрической эрозии представлены на рис. 3. Инициирование электрического разряда между двумя медными электродами в водном растворе хлорида меди II приводит к формированию наночастиц с размерами от 3 до 40 нм (рис. 3 (а, б)). Однако, как было установлено экспериментально из данных электронно-микроскопического анализа, параметры разряда существенно не влияют на морфологию частиц. Так, мелкие частицы (~ 3 нм), присутствуют в образцах полученных как в искровом (рис. 3 (б)), так и в дуговом разряде (на рис. 3(а) не показано).

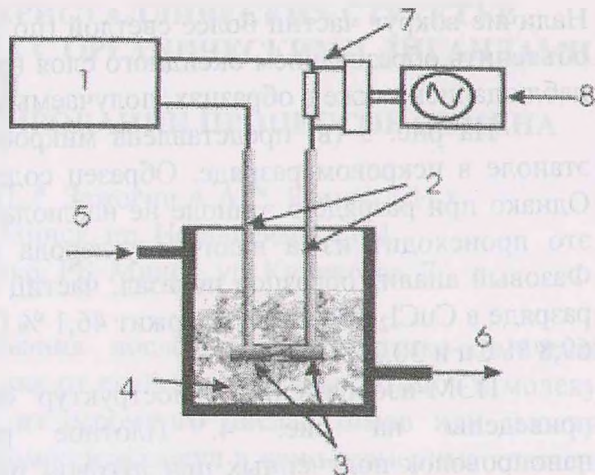


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: (1) источник питания разряда; (2) металлические стойки с держателями электродов; (3) электроды; (4) жидкость; вход (5) и выход (6) охлаждающей жидкости; (7) измерительная схема; (8) осциллограф.

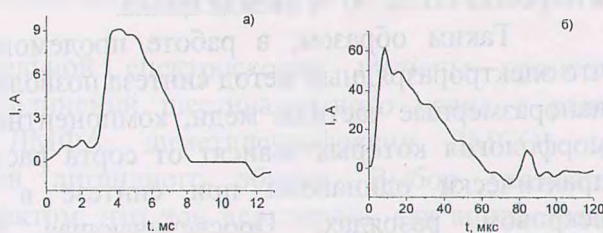


Рис. 2. Осциллограммы зависимости тока от времени дугового (а) и искрового (б) разрядов.

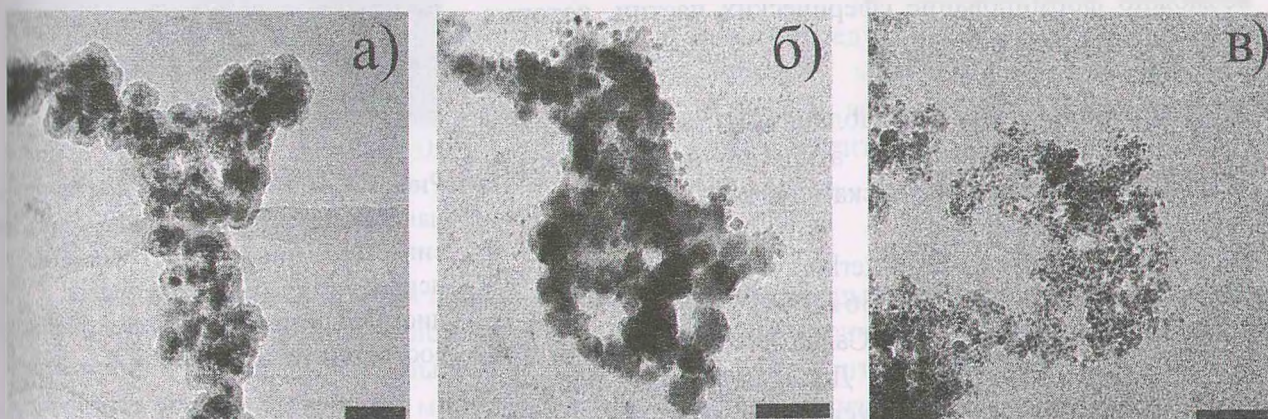


Рис. 3. ПЭМ-изображения наночастиц меди синтезированных в дуговом (а) и искровом (б) разрядах в 0,001 М водном растворе CuCl_2 и искровом разряде в этаноле (в). Шкала на микрофотографиях соответствует 100 нм.

Наличие вокруг частиц более светлой (по сравнению с ядром) оболочки (рис. 3 (а)), можно объяснить образованием оксидного слоя на поверхности медных частиц. Подобные частицы наблюдались также в образцах, получаемых и в искровом разряде.

На рис. 3 (в) представлена микрофотография наночастиц меди, приготовленных в этаноле в искровом разряде. Образец содержит мелкие (~ 6 нм) частицы меди. При этом. Однако при разряде в этаноле не наблюдается образования оболочечных частиц, вероятно, это происходит из-за наличия углерода в растворе, подавляющем окисление меди [4]. Фазовый анализ образцов показал, частиц определено, что синтезированный при искровом разряде в CuCl_2 порошок содержит 46,1 % Cu, 46,8 % Cu_2O и 7,1 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, а в этаноле 69,8 % Cu и 30,2 % Cu_2O .

ПЭМ-изображения наноструктур оксида цинка приведены на рис. 4. Плотное расположение нанопроволок полученных при дуговом разряде в воде затрудняет корректное измерение размеров. Помимо беспорядочно расположенных наноструктур в образце приготовленном при искровом разряде между двумя цинковыми электродами наблюдаются агломерированные кластеры, состоящие из почти сферических частиц со средним размером около 15 нм. Рентгеноструктурный анализ образцов показал наличие в порошке более 90 % оксида цинка.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что электроразрядный метод синтеза позволяет получать наноразмерные частицы меди, компонентный состав и морфология которых зависят от сорта растворителя и практически одинаковы при синтезе в дуговом и искровом разрядах. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что размеры формируемых частиц лежат в пределах 3 – 50 нм. Инициализация разряда в дистиллированной воде между двумя цинковыми электродами приводит к формированию нанопроволок оксида цинка, в случае искрового разряда возможно формирование сферических частиц, которые скапливаются в агломераты.

Работа была выполнена при поддержке Президиума Национальной академии наук Беларуси (грант для аспирантов и соискателей № 05).

1. N. Parkansky, V. Alterkop, R.L. Voxman, et al. *Powder Technol.* **150**, 36 (2005).
2. В.С. Бураков, Н.А. Савастенко, П.Я. Мисаков, Н.В. Тарасенко. Доклады Национальной Академии наук Беларуси. **49**, 46 (2005).
3. Z. Wang, *Materialstoday.* **6**, 27 (2004).
4. N. Sano, H. Wang, I.M. Alexandrou, et al. *J. Appl. Phys.* **92**, 2783 (2002).

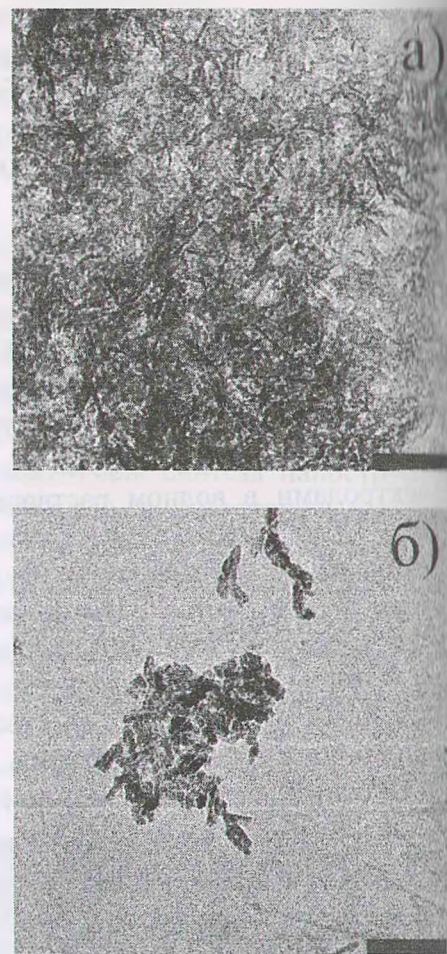


Рис. 4. ПЭМ-изображения наноструктур оксида цинка синтезированных в дуговом (а) и искровом (б) разрядах в дистиллированной воде. Шкала соответствует 100 нм.