

УДК 553. 9; 541. 14 (575.2)(04)

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

В.В. Виноградов, В.М. Лелевкин, Е.В. Пазников, А.В. Токарев

Рассматривается модифицированный метод газофазного осаждения наночастиц металлов в коронном разряде в условиях нагрева коронирующего электрода.

Ключевые слова: наночастицы; коронный разряд; газофазный синтез; оксид молибдена; коронирующий электрод.

Введение. Получение и сбор наночастиц – это сложный технологический процесс, поскольку наночастицы не осаждаются под действием силы тяжести, а находятся в газе во взвешенном состоянии. Обычно наночастицы собирают на “холодной” поверхности или фильтрах [1]. Поэтому необходимо развитие новых способов синтеза наночастиц, отличающихся высокой производительностью, малыми энергозатратами, одностадийностью, не сложными способами сбора частиц и простотой управления технологическим процессом.

В настоящее время интенсивно развиваются методы получения наноматериалов в коронных разрядах положительной и отрицательной полярностей. В работах [2, 3] получение углеродных нанотрубок проводится в плазменном реакторе на коронном разряде при атмосферном давлении. Распылением материала коронирующего электрода в воздухе получают субмикронные частицы золота, размер которых регулируется током короны [4]. Методом электрогидродинамической атомизации в коронном разряде [5] формируются частицы платины размером 10 нм осажденных на SiO_2 подложку. Коронный разряд с высокотемпературной зоной ионизации и нагревом коронирующего электрода [6–9] расширяет номенклатуру получаемых наноматериалов и увеличивает производительность процесса.

Эксперимент. Исследования по синтезу наночастиц в коронном разряде производятся по следующей схеме: 1) в разрядном промежутке создается необходимая газовая среда, содержащая кислород или хлор; 2) коронирующий электрод нагревается внешним источником тока до температуры испарения оксидов или хлоридов, причем температура испарения должна быть меньше температуры плавления корони-

рующего электрода; 3) подается напряжение на разрядный промежуток и зажигается коронный разряд; 4) испаряющиеся продукты реакций приобретают одноименный заряд, перемещаются электрическим полем на “холодный электрод” и оседают на нем в виде наноразмерных образований.

Для синтеза наноразмерного оксида молибдена коронный разряд зажигается в разрядной ячейке коаксиальной геометрии с радиусом внешнего дюралюминиевого электрода $R = 28$ мм, длиной – 30 мм, а радиус коронирующего молибденового электрода $r = 0,2$ мм. Для избежания отрицательного воздействия конвективного движения газа, возникающего вследствие нагрева межэлектродного промежутка на осевую симметрию, разрядная ячейка ориентирована вертикально. Нагрев коронирующего электрода до температуры 1500 °С производился электрическим током от дополнительного источника питания.

При повышении температуры молибдена до 900 К наблюдается увеличение тока короны, что согласуется с известными механизмами развития коронного разряда [3]. При более высокой температуре происходит активное образование оксидов молибдена, которые при испарении заряжаются одноименным с электродом зарядом. Под действием электрического поля частицы оксида отрываются от поверхности электрода и движутся по направлению к противоположному электроду. Перенос заряда в межэлектродном промежутке, наряду с электронами и ионами газовой среды, осуществляется заряженными частицами оксида молибдена. Так как подвижность этих частиц меньше подвижности электронов и ионов, то наблюдается уменьшение тока короны. При увеличении температуры все большее количество частиц оксида молибдена участвуют в переносе

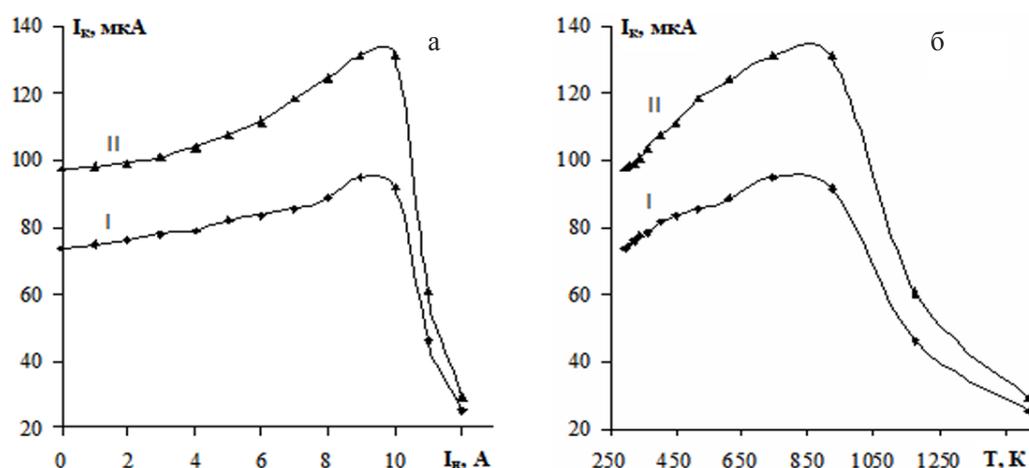


Рис. 1. Зависимость тока коронного разряда положительной (I) и отрицательной (II) полярностей от тока накала (а) и температуры (б) коронирующего электрода при напряжении 16 кВ.

заряда. Происходит постепенное запыряние короны и уменьшение более 3 раз тока коронного разряда, по сравнению с токами, наблюдаемыми перед началом сублимации частиц оксида молибдена. В случаях положительной и отрицательной полярностей ток короны при запырянии стремится к одной и той же величине. На этапе запыряния коронного разряда перенос тока через разрядный промежуток происходит, по-видимому, в основном за счет заряженных частиц молибдена.

Оптическая микроскопия осажденного оксида (рис. 2) показывает, что между дендритными образованиями “белесого цвета” наблюдаются “островки вкрапления аэрогелеподобного MoO_3 ”. Электронная микроскопия (рис. 3) позволяет различить отдельные кластеры оксида молибдена, образующие аморфную аэрогелепо-

добную структуру. Содержание MoO_3 в продуктах осаждения составляет ~85% и для его строения возможна и аморфная структура аэрогелеподобного триоксида молибдена.

Для получения наночастиц золота используется коронирующий электрод из химически чистого золота, нагреваемого до необходимой температуры внешним источником тока. На расстоянии 4 см от него располагается электрод из химически чистого алюминия. Для зажигания коронного разряда на алюминиевый электрод, относительно золотого, подается высокое напряжение в диапазоне 0÷15 кВ. Электродная система располагается в герметичной камере. Атмосферный воздух, насыщенный парами воды и четыреххлористым углеродом, прокачивается через камеру с постоянным расходом. В при-

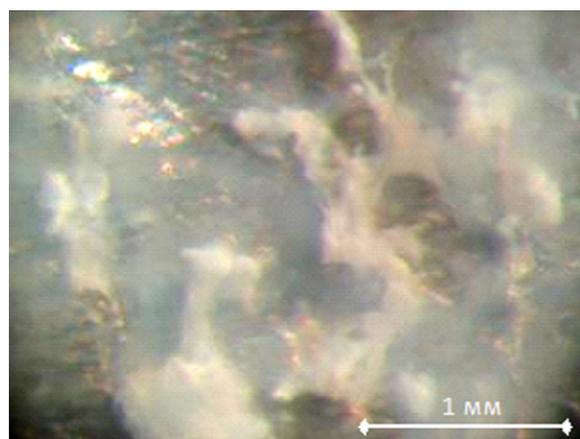


Рис. 2. Общий вид осажденного оксида молибдена.

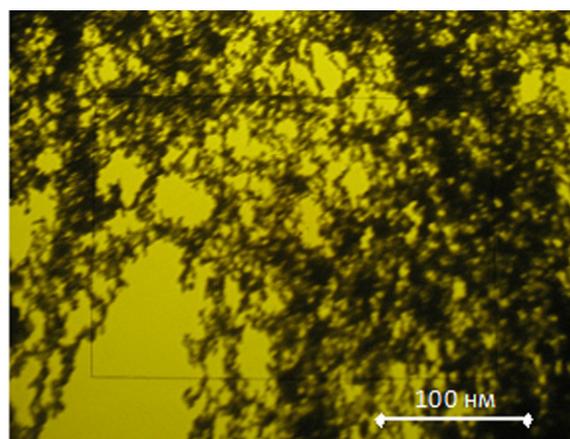
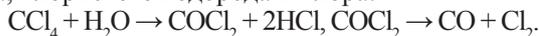
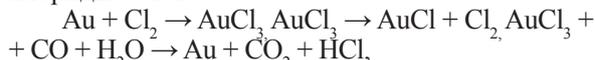


Рис. 3. Синтезированный оксид молибдена в просвечивающем электронном микроскопе.

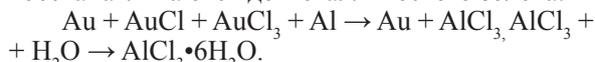
сутствии кислорода воздуха и паров воды вблизи и на поверхности электрода, нагрев нити до температуры более 300°C инициирует реакции гидролиза четыреххлористого углерода до фосгена, хлористого водорода и хлора:



Хлор образует на поверхности электрода хлориды золота:



которые сублимируют и приобретают заряд, одноименный со знаком напряжения на электроде. В электрическом поле коронного разряда заряженные хлориды золота дрейфуют в сторону алюминиевого электрода через холодную внешнюю зону разряда и на поверхности алюминия восстанавливаются до металлического золота:



Благодаря локальным неоднородностям электрического поля вблизи поверхности электрода и турбулентному движению газа, на алюминии формируются наноразмерные кластеры золота. В экспериментах они обнаруживаются по каталитическому разложению перекиси водорода на поверхности алюминиевого электрода.

При реакции разложения пероксида водорода на поверхности активированного алюминия во время активации может возникнуть побочное разложение перекиси на хлорид алюминия. Чистый алюминий не является активным катализатором разложения перекиси, но его примеси вносят вклад в кинетику процесса. Сравним следующие кинетические зависимости: 1) разложения перекиси водорода для исходного алюминия, 2) алюминия, обработанного в парах соляной кислоты и 3) в камере активации без подачи потенциала, 4) образца, обработанного в положительной короне, 5) активированного образца в отрицательной короне. Как следует из результатов (рис. 4), на образцах 1–3 продуктов разложения перекиси водорода ничтожно мало, и их количество уменьшается практически до нуля за время травления более 50 мин. На образце 3, находившегося в камере во время активации вне электрического поля, объем разложившейся перекиси водорода, по сравнению с образцами 1, 2 – больше, а при сравнении с активированными образцами 4 и 5 – незначителен. Это указывает на отсутствие каталитического действия хлоридов алюминия на разложение. Сравнение скорости разложения перекиси водорода на образцах, активированных в положительной 4 и отрицатель-

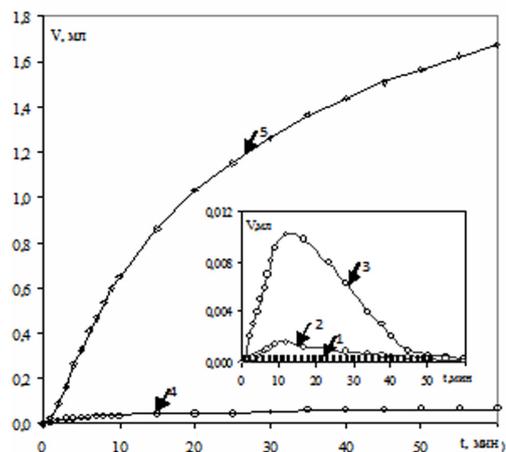


Рис. 4. Зависимость скорости выделения кислорода от времени для различных условий эксперимента: 1. Исходный образец. 2. Алюминий, травленный в парах HCl. 3. Диск под плавающим потенциалом. 4. Образец, обработанный в положительной короне. 5. Диск, обработанный в отрицательной короне.

ной 5 коронах показывают, что каталитическая активность 5 образца на порядок выше. Данное поведение объясняется эффективной зарядкой кластеров хлорида золота, образующихся вблизи коронирующего электрода в отрицательном коронном разряде. Так как во внешней зоне положительного коронного разряда отсутствуют процессы ионизации, и вероятность появления положительных ионов хлорида золота маловероятна, то нейтральные хлориды золота в положительной короне не могут транспортироваться электрическим полем на поверхность образца и выносятся газовым потоком из зоны осаждения. На скорость разложения перекиси водорода заметное влияние оказывает температура коронирующего электрода и время осаждения. Сравнение кинетических зависимостей разложения перекиси водорода на образцах, полученных при различных температурах коронирующего электрода показывает, что максимальная каталитическая активность алюминиевых образцов наблюдается при температуре коронирующего электрода 300°C. При оценке влияния времени осаждения на каталитическую активность основным показателем активности служит объем выделившегося кислорода в результате реакции разложения перекиси водорода на кислород и воду. Видно из рис. 5, что время активации заметно влияет на кинетические характеристики разложения перекиси водорода.

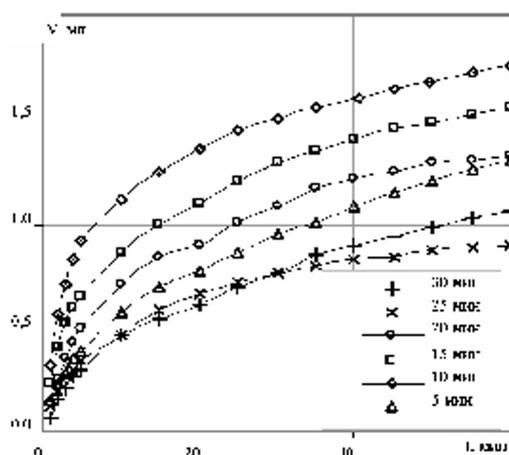


Рис. 5. Кинетические зависимости разложения перекиси водорода для образцов с различным временем активации.

Выводы: Модифицированный метод газофазного осаждения золота существенным образом изменяет физико-химические характеристики поверхности алюминия, пассивного, изначально к перекиси водорода. Наблюдается ярко выраженное проявление каталитической активности алюминия в отношении разложения перекиси водорода на кислород и воду. Определены условия максимальной каталитической активности поверхности алюминия: коронный разряд отрицательной полярности, температура нити 300°C, время активации поверхности 10 мин.

Литература

1. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.

2. Ming-Wei Li, Zheng Hu, Xi-Zhang Wang, et al. Synthesis of carbon nanowires using dc pulsed corona discharge plasma reaction. // *Journal of Materials Science*, 2004, V. 39, Issue 1. P. 283–284.
3. Ming-Wei Li, Zheng Hu, Xi-Zhang Wang, et al. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma reaction at atmosphere pressure. // *Journal of Materials Science Letters*, 2003, V. 22, Issue 17. P. 1223–1224.
4. Birs A. C., Dy S., Mazu M. K. Corona Generation and Deposition of Metal Nanoparticles on Conductive Surfaces and Their Effects on the Substrate Surface Texture and Chemistry. // *Particulate Science and Technology*. V. 22, 2004, P.405–416.
5. Erven J., Moerman R., Marijnissen C.M. Platinum Nanoparticle Production by EHDA. *Aerosol Science and Technology*. V. 39, P. 941–946.
6. Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Дерюгин А.А. и др. Интегральные и локальные характеристики протяженной положительной короны в воздухе в режиме нелинейных колебаний: эксперимент. // *Физика плазмы*. 1999. Т. 25. № 11. С. 941–951.
7. Лелевкин В.М., Ниязалиев И.А., Токарев А.В. Усредненные характеристики коронного разряда с высокотемпературной областью ионизации. // *Вестник КPCУ*. 2007. Т. 7. № 8. С. 84–89.
8. Ниязалиев И.А., Токарев А.В., Лелевкин В.М. Исследование процессов синтеза оксидов молибдена методом “горячей нити” и осаждение продуктов в коронном разряде // сб. мат. 5 конф. молодых ученых. (22–25 апреля). Томск: Томский гос. ун-т, 2009. С. 605.
9. Кулумбаев Э.Б., Лелевкин В.М., Ниязалиев И.А., Токарев А.В. Характеристики коронного разряда с высокотемпературным коронирующим электродом // *Физика плазмы*. 2011, Т. 37. №8. С. 756–764.