

УДК 539.21

**А. В. Зайковский, А. В. Федосеев, С. З. Сахапов, А. Б. Евтушенко, М. А. Серебрякова
И. А. Костогруд, Н. А. Калюжный, М. Н. Андреев, Е. А. Баранов
Р. Е. Соколов, Д. В. Смовж, С. А. Новопашин**

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: sanov@itp.nsc.ru

ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И АЛЮМИНИЯ

Проведены экспериментальные исследования возможности плазменно-дугового метода для синтеза наночастиц карбидов и оксидов вольфрама и алюминия. Метод основан на анодном распылении композиционных, графит – Al и графит – WO₃, электродов. Для характеристики морфологии и свойств синтезированного материала применены просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), термогравиметрия (ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА). Экспериментально показано, что плазменно-дуговой метод позволяет осуществить синтез наночастиц карбида вольфрама и алюминия.

Ключевые слова: дуговой разряд, синтез наночастиц карбидов и оксидов, ПЭМ, ТГА, РФА.

Введение

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми свойствами, отличными от физико-химических свойств макроскопических материалов. Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, оксидов, карбидов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза. В последние годы усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера, было

описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки. Плазменно-дуговые методы синтеза наночастиц основаны на первоначальном разложении материала до атомарного либо молекулярного состояния за счет высоких энергетических воздействии и последующей сборкой наноструктур при охлаждении среды.

Использование электрической дуги для синтеза наноматериалов связано с пионерской работой Кречмера с соавторами [1] по синтезу фуллеренов. Затем эта же технология была использована для синтеза углерод-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8646) и РФФИ (грант № 11-08-00791-а).

ных нанотрубок [2]. Далее электрическая дуга в буферном инертном газе при пониженном давлении была использована для синтеза металл-углеродных наночастиц [3; 4]. Используется электрическая дуга постоянного тока в среде инертного газа при давлении 1–500 тор. В этих условиях происходит эффективная эрозия анода, которая приводит к образованию в высокотемпературной области атомарных компонент, входящих в состав анода. Для синтеза металл-углеродных наночастиц используется композитный металл-углеродный анод. Методика доступна для металлов, у которых при температурах, реализуемых в дуге (3 000–5 000 К), происходит интенсивное испарение. Большинство металлов может быть распылено в данной технологии. Исключением являются тугоплавкие металлы, такие как вольфрам и молибден.

В настоящей работе плазменно-дуговая технология расширена для синтеза наночастиц оксидов и карбидов вольфрама и алюминия.

Карбиды вольфрама обладают высокой прочностью и твердостью и уступают по этим показателям лишь алмазу, но при этом карбиды вольфрама термически стабильны при высоких температурах, разлагаясь при 2 700–2 800 °С. Поэтому карбид вольфрама используется во многих отраслях промышленности: металлообрабатывающая, буровая, строительная и др. Также карбиды вольфрама обладают хорошими каталитическими свойствами, близкими к свойствам металлических катализаторов [5; 6]. Использование частиц карбида вольфрама нанометрового диапазона может расширить область применения этого соединения. Отметим, что существует достаточно много методов синтеза наночастиц карбида вольфрама [7–11].

Оксид вольфрама (VI) используют как исходный материал для получения вольфрама, его сплавов и других соединений. Электро-, фото- и хемихромные свойства оксида вольфрама WO_3 находят применение в электрохромных дисплеях, оптических модуляторах и т. п. Чувствительность и скорость изменения светопропускаемости зависит от характерного размера частиц оксида вольфрама. Тонкие наноструктурированные пленки оксида вольфрама характеризуются высокой пористостью, большой площадью поверхности и высокой прозрачностью та-

ких пленок в видимой области оптического спектра, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства с аморфными или поликристаллическими аналогами таких пленок. Присутствие даже небольшой объемной доли нанокристаллитов в аморфной матрице пленок WO_3 существенно улучшает скорость их обесцвечивания [12–14].

Нанодисперсный оксид алюминия используется для выращивания искусственных драгоценных камней, в аналитических реагентах, в производстве катализаторов. Керамика на основе оксида алюминия обладает высокой твердостью, огнеупорностью и антифрикционными свойствами, а также является хорошим изолятором. Среди большого числа методов синтеза наночастиц оксида алюминия отметим плазменно-дуговой синтез при распылении алюминиевого электрода в кислородсодержащей среде [15].

Карбид алюминия используется в пиротехнике для достижения эффекта искр и может использоваться в качестве абразива в режущих инструментах. Карбид алюминия получают в графитовой электрической дуге при высокотемпературном нагреве алюминия. В настоящей работе карбид алюминия зарегистрирован как промежуточный продукт для синтеза оксида алюминия.

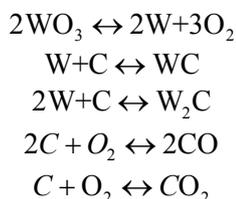
Экспериментальное оборудование

Эксперименты проведены в электрической дуге постоянного тока, при давлении буферного газа (использован гелий) 25 тор, при токе дуги 60–140 А. Распыляемый электрод (анод) представляет собой графитовый стержень длиной 70 мм и диаметром 7 мм. По центру электрода просверлено отверстие, в которое устанавливается алюминиевый стержень диаметром 1,5 мм, либо отверстие заполняется порошком трехоксида вольфрама. Распыленный материал осаждается на охлаждаемых экранах и затем анализируется аналитическими методами: ТЕМ, РФА, ТГА. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения выполнена на микроскопе JEOL-2010. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Bruker D8 Advanced) выполнен в диапазоне углов $10–75^\circ$ с шагом по $2\Theta = 0,05^\circ$ и временем накопления 3 с в каждой точке, использовалось монохроматическое CuK_α -излучение ($\lambda =$

= 1,5418 Å). Термогравиметрические измерения проведены на приборе DTG60H.

Синтез наночастиц карбидов и оксида вольфрама

Синтез наночастиц карбидов и оксида вольфрама осуществлен при распылении композиционного графитового электрода – порошка WO_3 , помещенного в цилиндрическую полость в электроде. Размер частиц исходного порошка WO_3 составлял 1–50 мкм. Отношение масс графитового электрода к помещенному в него порошку WO_3 равно 3 : 1. На электроды подается напряжение от источника постоянного тока, позволяющего варьировать ток дугового разряда от 60 до 140 А. Высокая температура в дуге приводит к появлению в горячей зоне атомарных компонент электрода: углерода, вольфрама и кислорода. Охлаждение этих компонентов при диффузии из горячей зоны в буферный газ сопровождается химическими реакциями с участием углерода, вольфрама и кислорода, в результате которых могут образовываться вольфрам, карбиды и оксид вольфрама, углерод и его окислы по следующим реакциям:



Характерные снимки ПЭМ синтезированного материала при токе 100 А представлены на рис. 1.

Образец состоит из частиц углерода с размерами 10–30 нм (серые области на рис. 1, *а*) с низкой массовой плотностью и более плотных наночастиц с размерами 1–25 нм (более темные и черные области), инкапсулированных в углеродную матрицу (анализ фазового состава и структуры плотных частиц представлен ниже). При большом увеличении (рис. 1, *б*) разрешение снимков становится достаточным для наблюдения изображений кристаллических решеток частиц и определения структурных параметров, что в дальнейшем будет использоваться для идентификации фазового состава нанокристаллов.

По полученным снимкам были измерены размеры наночастиц, содержащих вольфрам. Частицы измерялись в количестве от 800 до 3 500 для разных образцов. В дальнейшем проводилась статистическая обработка с построением гистограмм распределений наночастиц по размерам. Обработка показала, что средний размер частиц составляет 4–6 нм.

Для определения химического (элементного) состава образцов полученных материалов был применен метод EDX-спектроскопии [16]. Рентгеновские спектры от образцов, полученных во всем диапазоне исследованных токов, имеют характерный вид (рис. 2, *а*). Спектр получен из области, отмеченной кругом на рис. 2, *б*.

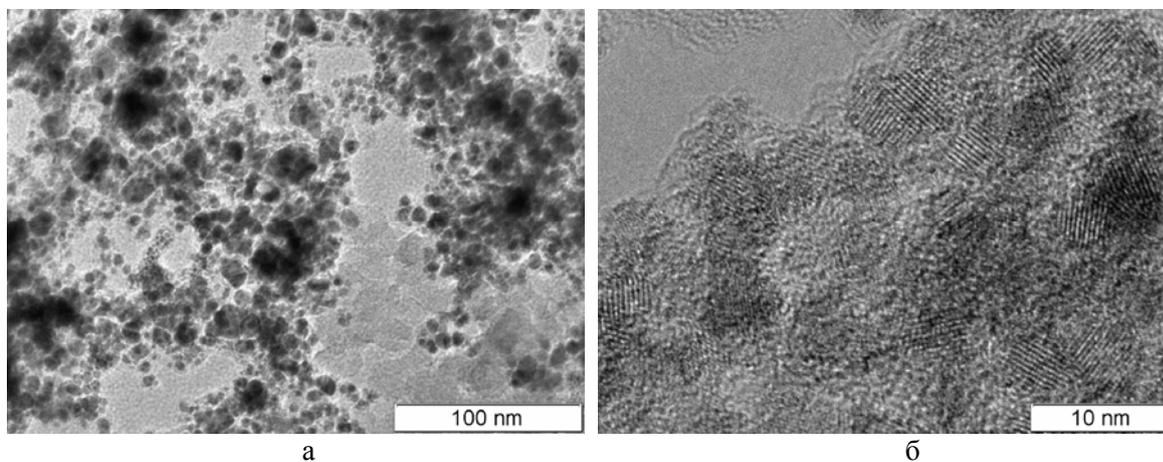


Рис. 1. Снимки ПЭМ с различным увеличением материала, синтезированного при токе 100 А

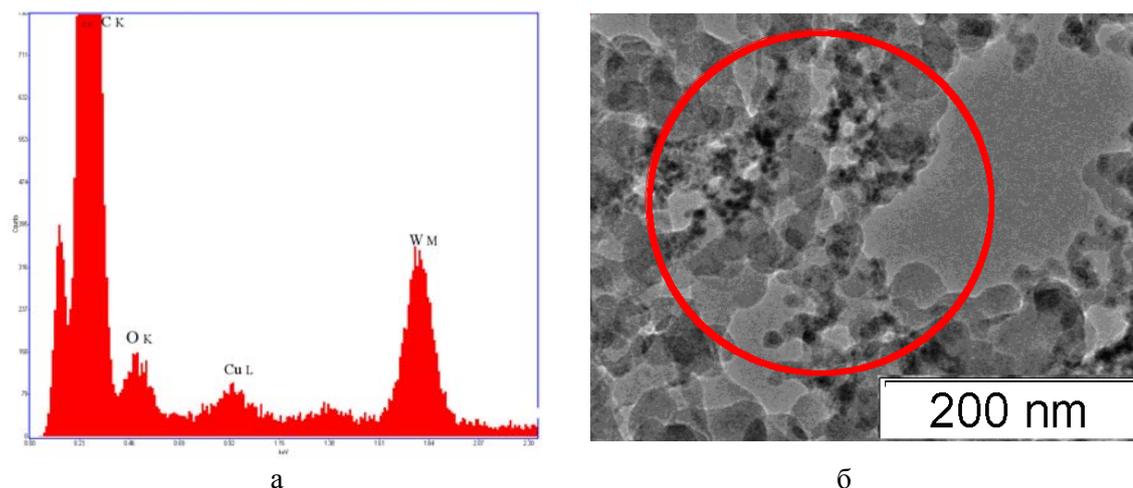


Рис. 2. EDX-спектр (а) и ПЭМ-снимок области образца, с которой снимался спектр (б)

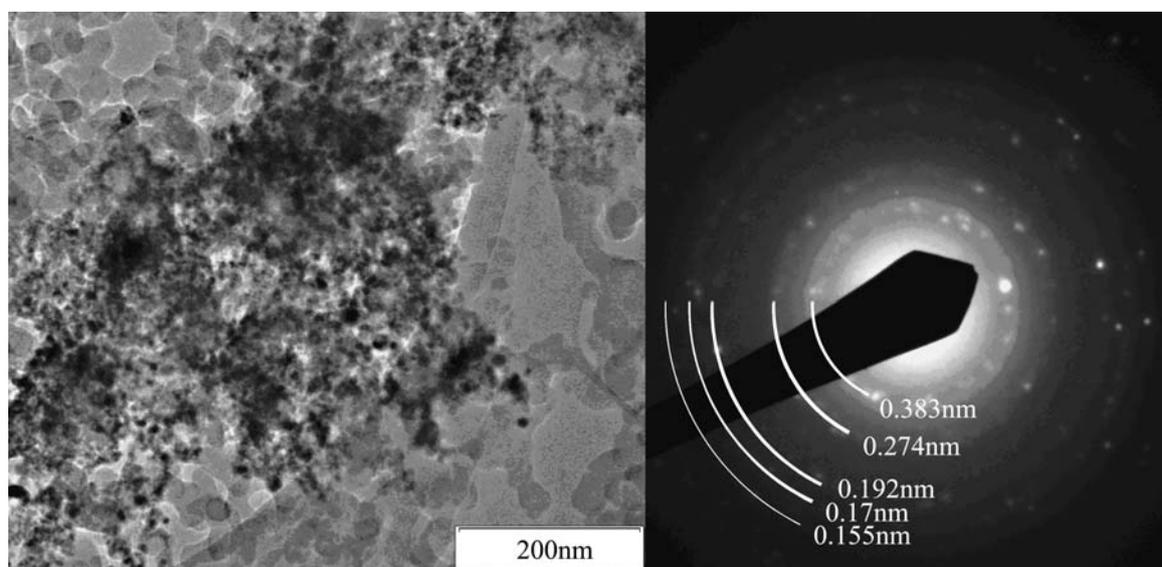


Рис. 3. ПЭМ-снимок с участком для получения электронной дифракции и микродифракционная картина. Образец получен при силе тока в дуге 60А

На спектрах EDX присутствуют спектральные сигналы от разных элементов. Пики, соответствующие O, C и W, свидетельствуют о нахождении в исследуемых областях наночастиц, состоящих из этих элементов. На EDX-спектрах присутствует пик, соответствующий Cu. Это связано с фоновым рентгеновским излучением от держателя образца, медной сетки. Пик, расположенный слева от пика углерода, является инструментальным и не связан с составом образца.

Чтобы определить фазовый состав нанокристаллов, в материале использовалась электронная микродифракция. Дифракционные картины, полученные от образцов, имеют характерный вид (рис. 3).

Анализ положения дифракционных линий осуществлен с использованием баз данных [16]¹. Полученный ранее результат EDX-спектроскопии показал, что нано-

¹ См. также: JCPDF-ICSD, USA, 1997, база данных PDF-2, № 41-1487, 04-0806, 35-0776, 25-1047, 43-1035.

частицы исследуемых образцов состоят из W, C и O. В то же время на дифракционной картине, приведенной на рис. 3, концентрические кольца соответствуют набору межплоскостных расстояний: 0,383; 0,274; 0,192; 0,17 и 0,155 нм. Среди индивидуальных фаз W и C или соединений W, C и O эти параметры наиболее адекватно соответствуют:

0,383 нм – фазе WO_3 ;

0,274 нм – параметру решетки WC(0,284 нм) или WO_3 (0,266 нм(инт=69), 0,269 нм(инт=39));

0,192 нм – параметру решетки, принадлежащей к β -W(0,206 нм(инт=96)) либо к WC(0,188(инт=100)), либо к WO_3 (0,187 нм(инт=16));

0,17 нм – параметру решетки WO_3 (0,168 нм(инт=36)) либо к W_2C (0,175 нм(инт=17)).

Таким образом, с помощью измерений по микродифракционным картинам, полученным от всех образцов, синтезированных при силах тока в дуге 60, 80, 100, 120 и 140 А, было определено, что в образцах присутствуют нанокристаллы W, WC и W_2C , а также WO_3 .

Анализ микрофотографий показал, что средний размер наночастиц, содержащих вольфрам, составляет около 5 нм. Среди них, по данным дифракции отдельных нанокристаллов содержится 10–30 % нанокристаллов монокарбида и дикарбида вольфрама, 60–80 % оксидов вольфрама, 5–15 % металлического вольфрама.

Синтез наночастиц карбида и оксида алюминия

Эксперименты по синтезу наночастиц оксида алюминия проведены в электрической дуге постоянного тока при давлении буферного газа (гелий) 25 тор, при токе дуги 100 А. Распыляемый электрод (анод) представлял собой графит-алюминиевый стержень длиной 70 мм и диаметром 7 мм с весовым соотношением C : Al 15 : 1. Распыленный материал осаждался на охлаждаемом экране. Затем синтезированный композиционный материал отжигался в воздухе при температурах 400–900 °С. ПЭМ фотографии не позволили идентифицировать отдельные наночастицы, содержащие алюминий. Вероятной причиной этого является то, что плотность карбида алюминия не сильно отличается от плотности аморфного углерода, и при размерах на уровне 1 нм контраста снимков не достаточно для визу-

ализации наночастиц, содержащих алюминий.

На рис. 4 приведены рентгенофазовые спектры графита, чистого углеродного материала и алюминий-углеродного материала, полученных при распылении композиционного электрода в электрической дуге. На рисунке отмечены линии графита (C), фуллереновых фаз углерода (F) и карбида алюминия (Al_4C_3).

Из рис. 4 видно, что в синтезированном материале присутствуют графитовые линии и линии, соответствующие фуллеренам. Кроме того, в композиционном материале присутствует карбид алюминия (кривая 3). Изложенные результаты позволяют сделать заключение о том, что синтезированный материал представляет собой углеродную аморфную матрицу, в которую внедрен высокой степени дисперсности алюминий, частично или полностью в карбидном соединении. Судя по ТЕМ изображениям, характерный масштаб дисперсности не превышает 1–2 нм.

Термогравиметрический анализ проведен на воздухе до 1 200 °С при линейном возрастании температуры в течение двух часов. Из рис. 5 видно, что основная потеря массы происходит в диапазоне температур 300–900 °С. Этот диапазон включает в себя температуры окисления всех углеродных форм, а также реакцию карбида алюминия

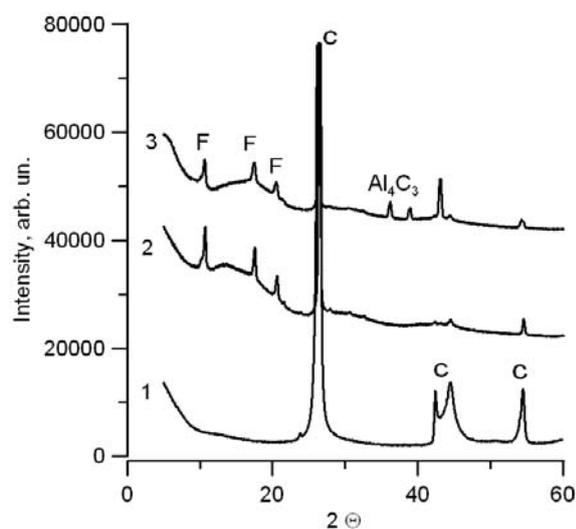


Рис. 4. Спектры РФА: 1 – графит; 2 – углеродный материал, полученный при распылении графитового электрода в электрической дуге; 3 – алюминий-углеродный материал, полученный при распылении композиционного электрода в электрической дуге

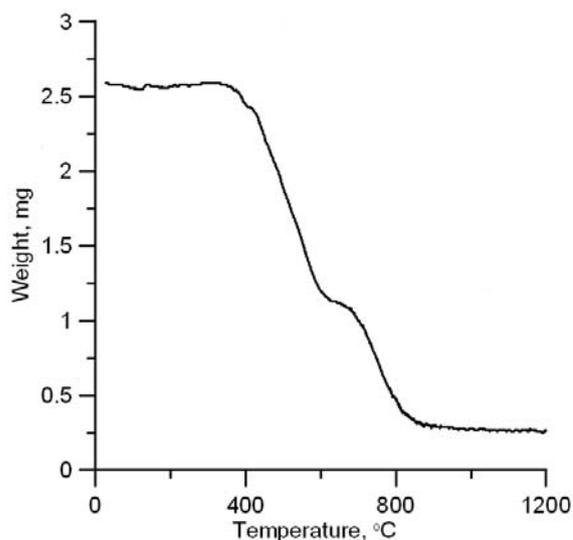


Рис. 5. ТГА анализ алюминий-углеродного образца

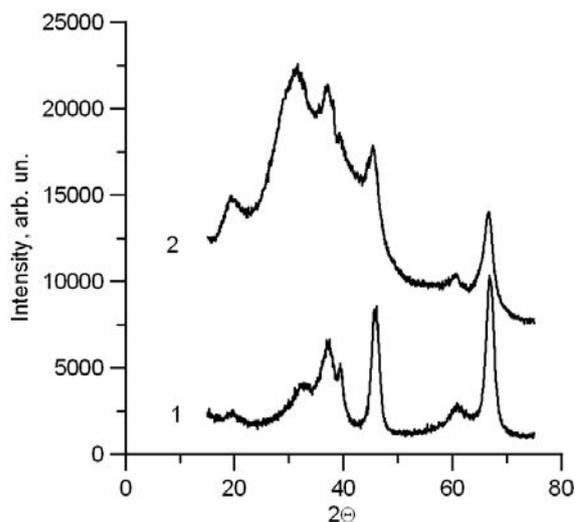


Рис. 6. РФА анализ: 1 – табличный спектр γ - Al_2O_3 ; 2 – синтезированный материал

с кислородом при температурах 650–700 °С: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$. Масса оставшегося материала составляет 10–13 % от исходной массы и соответствует массовой доле алюминия в исходном образце с учетом его окисления.

Рентгенофазный анализ показал, что синтезированный материал представляет собой γ -фазу оксида алюминия. На рис. 6 приведено сопоставление РФА табличных данных γ - Al_2O_3 (кривая 1) и синтезированного материала (кривая 2).

Заключение

Экспериментально показано, что плазменно-дуговой метод позволяет осуществить синтез наночастиц карбидов и оксида вольфрама и карбида алюминия. Отжиг синтезированного алюминий-графитового материала в кислородсодержащей атмосфере приводит к формированию наночастиц оксида алюминия.

Список литературы

1. Kratschmer W., Lamb Ld., Fostiropoulos K., Hoffman Dr. Solid C-60 – A New Form of Carbon // *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
2. Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
3. Scott J. H. J., Majetich S. A. Morphology, Structure, and Growth of Nanoparticles Produced in a Carbon Arc // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. No. 17. P. 12564–12571.
4. Мальцев В. А., Новопашин С. А., Нерушев О. А., Саханов С. З., Смовж Д. В. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2, вып. 5–6. С. 85–89.
5. Obradović M. D. et al. The Kinetics of the Hydrogen Oxidation Reaction on WC/Pt Catalyst with Low Content of Pt Nano-Particles // *J. Electroanalytical Chem.* 2012. Vol. 671. P. 24.
6. Garcia-Esparza A. T. et al. Tungsten Carbide Nanoparticles as Efficient Cocatalysts for Photocatalytic Overall Water Splitting // *ChemSusChem* 17 dec 2012 DOI: 10.1002/cssc.201200780.
7. Бураков В. С., Савастенко Н. А., Мусаков П. Я., Тарасенко Н. В. Получение наноразмерного порошка карбида вольфрама методом искрового разряда в этаноле // *Докл. НАН Беларуси*. 2005. Т. 69. С. 46–49.
8. Агеев С. В., Москвичев Ю. П. Способ получения порошка карбида вольфрама, устройство для реализации способа и порошок карбида вольфрама, полученный этим способом. Патент RU № 2301133. 2007. 20 июня.
9. Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Вершинников В. И., Игнатьева Т. И., Гозиян А. В. СВС синтез нанопорошка карбида вольфрама // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43, вып. 11. С. 1343–1350.

10. Быстров Ю. А., Ветров Н. З., Лисенков А. А. Плазмохимический синтез карбидных соединений в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, вып. 17. С. 20–15.

11. Кушхов Х. Б., Адамокова М. Н. Синтез наноразмерных порошков карбида вольфрама и углеродных нанотрубок электролизом в ионных расплавах // Электрохимия. 2007. Т. 11. С. 1049–1059.

12. Sharma N., Deepa M., Varshney P., Agnihotry S. A. FTIR Investigations of Tungsten Oxide Electrochromic Films Derived from Organically Modified Peroxotungstic Acid Precursors // Thin Solid Films. 2001. Vol. 401. P. 45–51.

13. Niklasson G. A., Klasson J., Olsson E. Polaron Absorption in Tungsten Oxides Nano-

particles Aggregates // Electrochimica Acta. 2001. Vol. 46. Is. 13–14. P. 1967–1971.

14. Краснов Ю. С., Колбасов Г. Я., Волков С. В. Поликластерная структура и электрохромизм пленок оксида вольфрама // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008. Т. 6, вып. 3. С. 845–853].

15. Нерушев О. А., Новопашин С. А. Установка для получения нанодисперсного порошка оксида алюминия. Патент РФ № 103504. 2010. 26 июля

16. Руд С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979.

Материал поступил в редколлегию 11.12.2012

A. V. Zaikovsky, A. V. Fedoseev, S. Z. Sakhapov, A. B. Evtushenko, M. A. Serebriakova, I. A. Kostogrud
N. A. Kalyuzhny, M. N. Andreev, E. A. Baranov, R. E. Sokolov, D. V. Smovzh, S. A. Novopashin

ARC DISCHARGE SYNTHESIS OF OXIDES AND CARBIDES OF TUNGSTEN AND ALUMINUM

Experimental investigations of the possibility of arc discharge method for synthesis of nanoparticles of oxides and carbides of tungsten and aluminum have been presented. The method is based on anode atomization of composed graphite – aluminum and graphite – WO₃ electrodes. The transmitted electron microscopy, thermal gravimetric analysis and X-ray diffraction were applied for the characterization of morphology and properties of synthesized materials. It was experimentally shown the arc discharge method allows to syntheses the nanoparticles of oxides and carbides of tungsten and aluminum.

Keywords: arc discharge, synthesis of nanoparticles carbides, oxides, TEM, TGA, XRD.