

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.,
Керимбеков Д.С.

**Синтез нанопорошков железа
в водно-спиртовой среде
хлорида железа**

Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T.,
Ramazanov T.S., Batryshev D.G.,
Ismailov D.V., Schur D.V.,
Kerimbekov D.S.

**The synthesis of iron
nanoparticles in the
hydro-alcoholic solution
of ferric chloride**

Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т.,
Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г.,
Исмаилов Д.В., Щур Д.В.,
Керимбеков Д.С.

**Хлорид темірлі сулы-спиртті
ортада темір нанобөлшектерді
синтездеу**

В данной работе рассматривается метод синтеза нано- и микропорошков в дуговом разряде в жидкой фазе. Предлагаемый метод позволяет синтезировать нано- и микрочастицы различного химического состава. Предложен механизм и схема комбинации химических составов как электродов, так и жидкой среды. Преимуществом метода синтеза в дуговом разряде в жидкой фазе является простота метода, отсутствие громоздких систем управления и электрического питания, отсутствие сильно нагретых элементов в ходе плазмохимического процесса, не требует использования вредных газов и систем охлаждения реактора, высокая температура дуги (выше 4000 К) и высокая скорость охлаждения испаряемого продукта, безвакуумная процедура синтеза наноструктурированных материалов. На основе данного метода были получены образцы нано- и микрочастиц железа в водно-спиртовой среде хлорида железа. Для исследования влияния магнитного поля на процесс синтеза были получены образцы наночастиц железа различной фракции с и без наложения дополнительного магнитного поля в области плазмохимического синтеза. Полученные образцы наночастиц при $H = 0$ имеют размеры в интервале 1,100 нм, а при $H \neq 0$ в интервале 25,250 нм. Анализ химического состава, морфологии и оценка геометрических размеров полученных образцов проводились на сканирующем и просвечивающем электронном микроскопах.

Ключевые слова: дуговой разряд, наночастица, синтез, электронная сканирующая микроскопия.

In this work the method of nano- and microparticles synthesis in plasma of arc discharge in the liquid phase is considered. Nano- and microparticles of various chemical compositions can be synthesized under proposed method. The mechanism and scheme of combination of the chemical composition of electrode material and liquid medium were suggested. The advantages of proposed method are simplicity of the method, no bulky control systems and electrical power, absence of strongly heated elements in the plasma chemical process, no need to use of harmful gases and reactor cooling system, high temperature of the arc (above 4000 K) and high speed cooling vaporized product, synthesis of nanostructured materials without vacuumization procedure. On the basis of this method in the hydro-alcoholic solution of ferric chloride the samples of iron nano- and microparticles were obtained. The influence of magnetic field on a synthesis process is studied. The different iron nanoparticle fractions were obtained using additional magnetic field in the area of plasma chemical reaction. The obtained nanoparticles at $H = 0$ have sizes 1,100 nm and at $H \neq 0$ have 25,250 nm. The chemical composition analysis, morphology and geometric size estimation of synthesized samples were carried out on a scanning and transmission electron microscopes.

Key words: arc discharge, nanoparticles, synthesis, scanning electron microscopy.

Бұл жұмыста сұйық фазада доғалық разрядта нано және микро-ұнтақтарды синтездеу әдісі қарастырылған. Ұсынылған әдіс әртүрлі химиялық құрамдағы нано және микробөлшектерді синтездеуге мүмкіндік береді. Сұйық фазада доғалық разрядта нано және микро-ұнтақтарды синтездеу әдісінің артықшылығы басқару жүйесі мен қорек көзінің жеңілдігі, қауісті газдардың болмауы және салқындату жүйесінің болмауы, доғаның жоғары температурасы мен буланатын элементтің тез сууы, нанокұрылымды материалдар алуда бакуумдық жүйенің қажетсіздігі. Аталған әдістің негізінде хлорид темірлі сулы-спиртті ортада темір нано және микробөлшектерінің үлгілері алынды. Магниттік өрістің синтез процесіне әсерін зеттеу үшін плазмалы химиялық синтез облысына қосымша магнит өрісімен және өрістің әсерінсіз темір нанобөлшектерінің үлгілері алынды. Алынған нанобөлшектердің өлшемдері $H = 0$ кезінде 1,100 нм аралығында, $H \neq 0$ кезінде 25,250 нм аралығында болатыны анықталды. Алынған үлгілердің химиялық құрамы, марфологиясы және геометриялық размерлері сканерлеуші және сәулелі электрондық микроскоптармен зерттелді.

Түйін сөздер: доғалық разряд, нанобөлшек, синтез, электрондық сканерлеуші микроскопия.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДНО-СПИРТОВОЙ СРЕДЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

Введение

Наночастицы это частицы имеющие размеры в диапазоне от 1 до 100 нм. Такие частицы обладают рядом уникальных физико-химических свойств, благодаря квантово-механическим проявлениям их свойств в наномасштабах. На сегодняшний день существуют различные методы синтеза нанопорошков это химические, физические и механические методы.

К механическим методам относятся размол, механосинтез и детонационная обработка. Метод размола это обычное механическое измельчение материала в шаровых мельницах. Данный способ редко используют из-за трудности получения наночастиц с размерами меньше, чем 100 нм [1]. Более часто используемые механические методы механосинтез (образование химических связей в процессе размола) и детонационная обработка (синтез в ударных волнах и дробление). В механосинтезе получают различные легированные и композиционные наночастицы с размерами от 10 нм до 200 нм [2], а в детонационной обработке получают наночастицы широкого спектра с высокой производительностью [2,3]. Основным недостатком механического метода получения нанопорошков является загрязнение конечного продукта и частей установки.

К химическим методам получения нанопорошков различных материалов относятся химическое осаждение из растворов, термическое разложение, пиролиз, газофазные химические реакции восстановления и гидролиза, электроосаждение [4-6].

Физическим методам относятся методы магнетронного распыления, резистивный метод взрыва проволоки при мощном импульсном токе, плазмохимические методы осаждения в высокочастотном [7] и дуговом разрядах [8] и т.д.

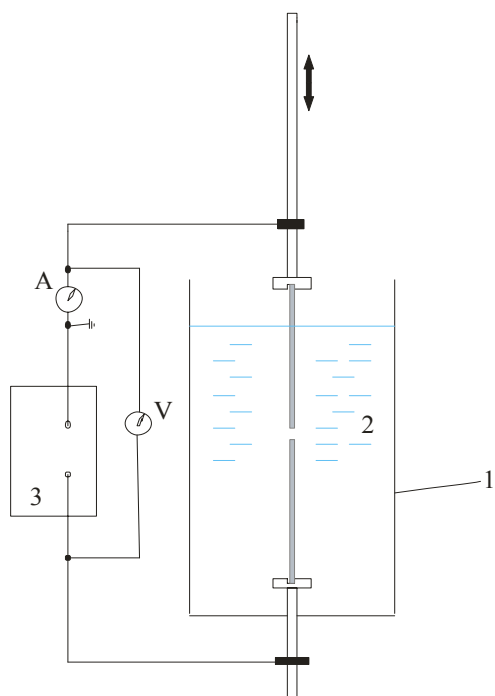
Главным преимуществом физических и химических методов является чистота конечного продукта, а недостатком слабый по сравнению с механическими методами выход нанопорошков.

В данной работе приводится подход синтеза нанопорошков в дуговом разряде в жидкой фазе, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Это простота технологии, отсутствие громоздких систем управления, отсутствие

вредных газов и сильно нагретых элементов в ходе плазмохимического процесса, не требует систем охлаждения реактора, высокая температура дуги (выше 4000 К) и высокая скорость охлаждения испаряемого продукта, безаутоматизированная процедура синтеза, возможность варьирования как материалом электрода, так и химическим составом среды для получения композитных наноматериалов.

Экспериментальная установка

Схема установки дугового разряда в жидкой фазе представлена на рисунке 1. Установка состоит из реакционной камеры (1 – стеклянный стакан), двух электродов симметрично расположенных вдоль оси камеры, генератор переменного тока (3) и жидкофазная среда (2), выступающая в качестве дополнительного химического реагента в плазмохимическом процессе синтеза и холодной среды для конденсации продуктов синтеза. Нижний электрод неподвижный и находится в жидкой среде. Верхний электрод подвижный и совершает колебательные движения относительно нижнего электрода. Таким образом, замыкается и размыкается электрическая цепь между электродами, образуя плазму дугового разряда.



1 – стакан реакционной камеры, 2 – рабочая жидкостная среда, 3 – источник переменного тока

Рисунок 1 – Схема установки дугового разряда в жидкой фазе

Схема возможных комбинаций материала электродов и состава жидкой среды представлена на рисунке 2. Синтезирование нанопорошков в дуговом разряде в жидкой фазе дает возможность для получения широкого спектра наноматериалов за счет варьирования химическим составом как электродов, так и жидкой среды.

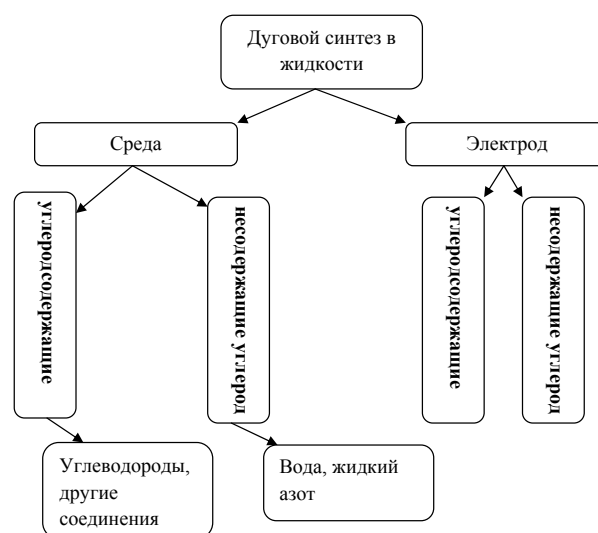


Рисунок 2 – Схема использования возможных материалов среды и электрода при синтезе дуговым методом в жидкой фазе

Для синтеза нанопорошков железа были взяты следующие комбинации химического состава электродов и среды – графитовые электроды и хлорид железа в растворе деионизованной воды с этиловым спиртом ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Данный раствор получают следующим образом: готовят раствор этилового спирта (50мл) с деионизованной водой (150 мл), в полученный концентрат растворяют хлорид железа (150-200 мг), далее нагревают ($50-60^\circ\text{C}$) ее на электромешалке в течение 10-15 минут для полной растворимости хлорида железа.

Эксперимент

Метод синтеза нанопорошков в дуговом разряде в жидкой фазе аналогичен методу дугового разряда в газовой среде, отличием являются среда и параметры разряда.

Разряд в жидкости зажигают разведением первоначально сомкнутых электродов. Высокотемпературный плазменный шнур дуги, возникающий между электродами, переводит в паровую фазу как материал анода, так и окружающую его жидкую

фазу. В результате плазмохимических процессов в зоне паровой фазы образуются различные продукты синтеза, в том числе наночастицы, которые, конденсируясь, осаждаются в рабочей среде в виде сажи.

Синтез наночастиц железа проводился в дуговом разряде в среде раствора $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при параметрах разряда: $U = 150 \text{ В}$, $I = 200 - 300 \text{ мА}$. Дополнительно создавалось

внешнее магнитное поле напряженностью 80 кА/м , которое формировалось при помощи постоянного магнита, между полюсами которого помещали стеклянный реактор для синтеза порошков.

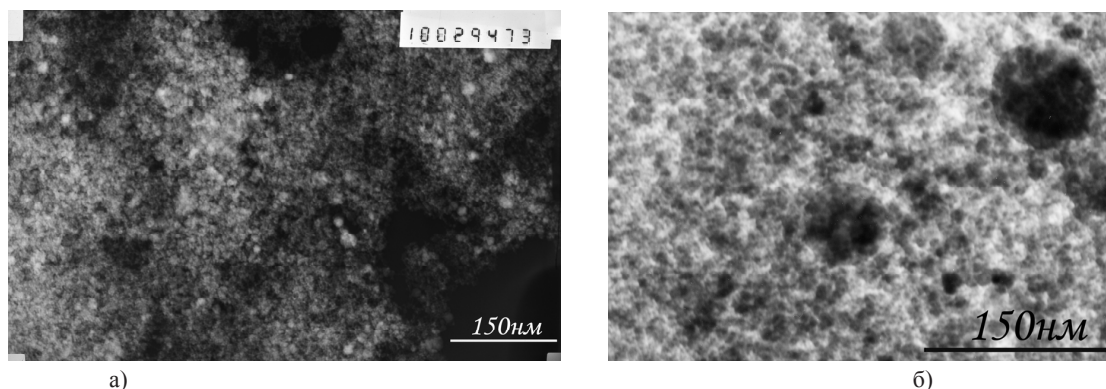
На рисунке 3 представлена фотография установки в рабочем режиме без наложения магнитного поля.



Рисунок 3 – Синтез наноструктурированных материалов в среде раствора хлорид железа/спирт/дистиллированная вода

После синтеза полученный раствор с нанопродуктами фильтровался и высушивался на фильтровальной бумаге при комнатной температуре. Образцы сажевого нанопродукта на фильтровальной бумаге исследовались на аналитических микроскопах.

На рисунке 4 приведены фотографии высокодисперсных частиц железа (Fe), полученные в растворе $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ без магнитного поля и при его наложении. Данные результаты были получены на просвечивающем электронном микроскопе.



а)

б)

а) без магнитного поля, б) с магнитным полем

Рисунок 4 – Нанопорошки железа синтезированные в растворе $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Как видно из рисунка, в процессе синтеза нанопорошков в дуговом разряде жидкостного типа формируются наночастицы сферической формы с широким распределением частиц по размерам. Также установлено, что магнитное поле существенно влияет на дисперсность получаемых порошков - при наложении внешнего магнитного поля частицы

формируются значительно больших размеров: при $H=0$ размеры частиц находятся в основном в интервале 1,100 нм, а при $H \neq 0$ – в интервале 25,250 нм.

Таким образом, можно контролировать размер и дисперсность получаемых фракции наночастиц с помощью наложения дополнительного магнитного поля.

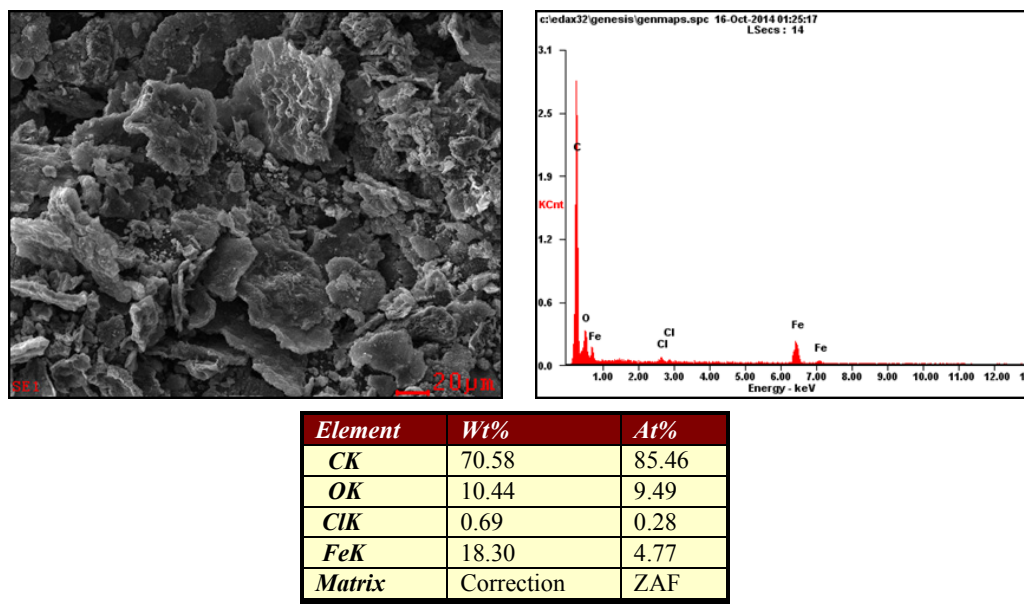


Рисунок 5 – Химический состав продуктов синтеза полученных в дуговом разряде в водно-спиртовой среде хлорида железа ($FeCl_3$) при напряжении разряда 110 В

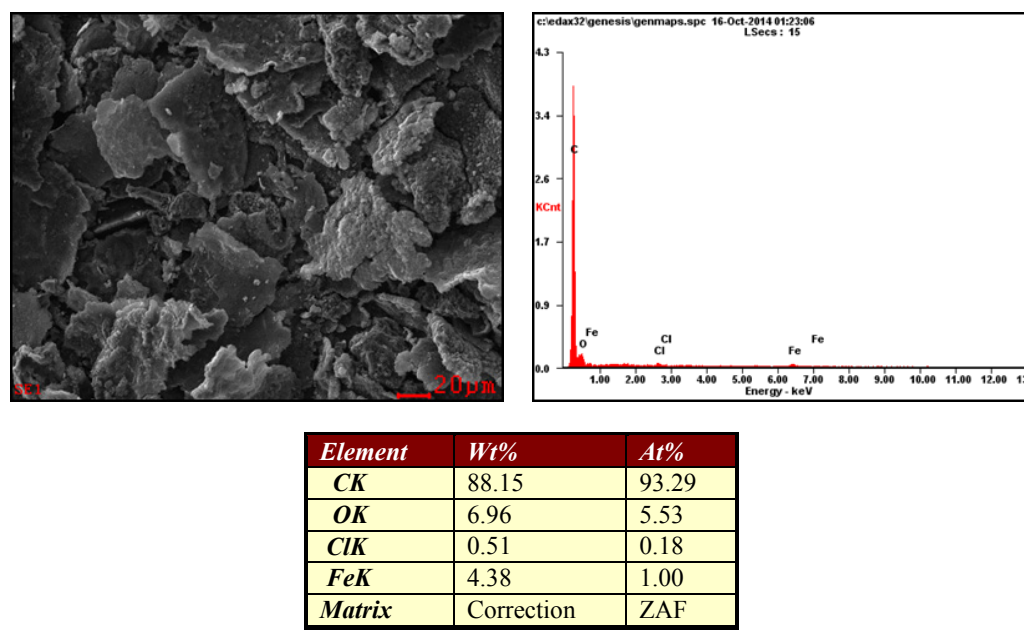


Рисунок 6 – Химический состав продуктов синтеза полученных в дуговом разряде в водно-спиртовой среде хлорида железа ($FeCl_3$) при напряжении разряда 78 В

На рисунке 5 и 6 представлены результаты анализа образцов полученных после синтеза в дуговом разряде в среде $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при параметрах разряда: $U = 78$ и 110 В, $I = 2 - 3$ А. Данные результаты были получены на SEM микроскопе Quanta 3D 200i (FEI, USA) методами рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Как показано на рисунках 5 и 6, полученные после синтеза порошки имеют больше углеродный состав, нежели железный. Вероятно это связано с увеличением тока разряда, так как при больших токах вероятность образования сколов графитового электрода растет. На рисунках видно, что большая часть частиц имеют микrorазмеры неправильной формы. Установлено, что с увеличением напряжения дугового разряда с 78 до 110 В ведет к увеличению металлических составляющих в продуктах синтеза (рисунки 5 и 6).

Выводы

В данной работе был рассмотрен метод синтеза нанопорошков железа в дуговом разряде в водно-спиртовой среде хлорида железа. Было установлено, что при малых токах образуются наночастицы, а наложение магнитного поля в среду позволяет контролировать размер и дисперсность получаемых образцов наночастиц. С увеличением тока размеры синтезируемых частиц растут, связывано это с образованием сколов материала электрода. Проведенные исследования показали, что использование внешнего магнитного поля при электродуговом диспергировании материалов позволяет управлять фазовым составом и дисперсностью получаемых порошков. Полученные образцы наночастиц при $H = 0$ имеют размеры в интервале 1,100 нм, а при $H \neq 0$ в интервале 25,250 нм.

References

1. Andriyevskiy R.A., Poroshkovoye materialovedeniye. – М.: Metallurgiya, – 1991. – S. 207
2. Adadurov G.A., Fiziko-khimicheskiye prevrashcheniya veshchestv v udarnykh volnakh s uchastiyem gazov // Zhurnal Vsesoyuz. khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva. – 1990. – Т. 35. – №. 5. – S. 595-599.
3. Beloshapko A.G., Bukayemskiy A.A., Staver A.M., Obrazovaniye ul'tradispersnykh soyedineniy pri udarnovolnovom nagruzhении poristogo alyuminiya. Issledovaniye poluchennykh chastits // Fizika goreniya i vzryva. – 1990. – Т. 26. – №. 4. – S. 93-98.
4. Andriyevskiy R.A., Polucheniye i svoystva nanokristallicheskiykh tugoplavkiykh soyedineniy // Uspekhi khimii. – 1994. – Т. 63. – №. 5. – S. 431-448.
5. Tsvetkov YU.V., Panfilov S.A., Nizkotemperaturnaya plazma v protsessakh vosstanovleniya. – М.: Nauka, – 1980. – S. 284.
6. Saburov V.P., Cherepanov A.N., Zhukov M.F. i dr., Plazmokhimicheskiy sinteza ul'tradispersnykh poroshkov i ikh primeneniye dlya modifitsirovaniya metallov i splavov // Nizkotemperaturnaya plazma. – Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN. – 1995. – Т. 12. – S. 312
7. Boufendi L. and Bouhoule A. Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge // Plasma Sources Sci. Technol. – 1994. – V. 3. – P. 262.
8. Vershok B.A., Dormashev A.B., Margulev I.YA., Martynenko YU.V., Obrezkov O.I., Smirnov V.P., Polucheniye nanoporoshka vakuumnym impul'sno-dugovym metodom // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. – 2006. – Vyp. 2. – S. 31-40.