

Стан поверхні та структура наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул

Е. Г. Афтанділянц, К. Г. Лопатько, Я. В. Зауличний*

Національний університет біоресурсів и природокористування
України, Київ, e-mail: aftyev@hotmail.com

*Національний технічний університет
“Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського”, Україна

Наведено результати дослідження структури та стану поверхні наночастинок, отриманих в процесі електроіскрової обробки гранул срібла, міді, заліза, марганцю та сумісно гранул алюмінію і марганцю та срібла і міді у воді. Встановлено, що на поверхні наночастинок знаходяться кисневмісні сорбати.

Ключові слова: електроіскрова обробка, наночастинка, срібло, мідь, залізо, марганець, алюміній, сплав, вода, кисень, фаза, хімічний склад, поверхня.

Вступ

Реальна поверхня твердої речовини містить дефекти, інородні атоми (молекули, іони) та частково або повністю покрита плівкою, що призводить до утворення шару, склад якого, хімічний стан, властивості, атомна і електронна структури суттєво відрізняються від аналогічних об'ємних параметрів.

Товщина поверхневого шару залежить від природи речовини, навколишнього середовища та визначається характерним розміром. Наприклад, товщина шару зі специфічними електронними властивостями визначається довжиною екранування електричного поля в середовищі і змінюється від 10^{-8} см в металах до 10^{-4} см і більше в напівпровідниках. Радіус дії електромагнітних міжатомних взаємодій (сили Ван-дер-Ваальса) складає кілька нанометрів, а розмір області дії статичних, електричних і магнітних сил може досягати мікрометрів або сантиметрів (наприклад, в процесі використання постійних магнітів). Причиною особливого стану речовини в поверхневому шарі є некомпенсовані (вільні) сили зв'язку атомів, розташованих на поверхні, в порівнянні з атомами, що знаходяться в об'ємі тіла.

Поверхні з вільними зв'язками (метали, ковалентні кристали) утворюють хімічні зв'язки в результаті перекриття незаповнених орбіталей. У разі, коли стаціонарні орбіталі атомів (іонів) заповнені (наприклад, інертними газами, іонами лужних металів або галогенів), взаємодія з поверхнею за рахунок перекриття орбіталей утруднена і зв'язки з поверхнею утворюються в результаті ван-дер-ваальсової або кулонівської взаємодії між іонами. В реакціях на поверхні твердого тіла, що протікають за участю іонів, важливу роль в процесі утворення хімічного зв'язку грає електростатична взаємодія.

Зі зменшенням розмірів тіла відбувається збільшення числа поверхневих атомів з некомпенсованими зв'язками. Наприклад, якщо частка атомів на поверхні масивного матеріалу кубічної форми з розміром ребра 1 см становить $\approx 10^{-6}\%$, то кількість атомів на поверхні частинки розміром 5 нм — $\approx 30\%$. Зменшення розмірів наночастинки супроводжується збільшенням товщини міжфазної поверхні в 2—4 рази [1], а її частки в об'ємі наночастинки — в 6—10 разів.

Ефективність взаємодії наночастинки з навколишнім середовищем визначається в основному величиною поверхневої енергії γ , що залежить від числа некомпенсованих зв'язків N_b , помножених на половину сили зв'язку ϵ і щільність поверхневих атомів ρ_a , тобто на число атомів на одиниці площі утвореної нової поверхні:

$$\gamma = 0,5N_b\epsilon\rho_a. \quad (1)$$

Окрім поверхневої енергії, однією з основних властивостей поверхні є поверхневий натяг σ , що пов'язаний з поверхневою енергією наступним співвідношенням.

$$\sigma = \gamma + S(\partial\gamma/\partial S), \quad (2)$$

де S — площа утвореної поверхні.

Толмен Р. (R. C. Tolman) встановив закономірність впливу радіуса r малої сферичної частинки на її поверхневий натяг, яка має наступний вигляд:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{(2\delta r)(1 + \sigma/r + \delta^2/3r^2)}{1 + (2\delta r)(1 + \delta r + \delta^2/3r^2)}, \quad (3)$$

де δ — товщина міжфазної поверхні.

За умови $r \gg \delta$ величину δ можна вважати постійною і рівною значенню для плоскої границі δ_∞ , тобто $\delta \approx \delta_\infty$. У випадку, коли $r \gg \delta_\infty$, формула Р. Толмена приймає вигляд

$$\sigma \approx \sigma_\infty(1 + 2\delta_\infty/r)^{-1}, \quad (4)$$

де σ_∞ — поверхневий натяг плоскої міжфазної поверхні.

Подрібнення матеріалу супроводжується скороченням числа некомпенсованих зв'язків поверхневих атомів, оскільки знижується їх абсолютна кількість. Поверхнева енергія наночастинки у цьому разі знижується, що зумовлено як зменшенням їх кількості, так і зниженням енергії зв'язків внаслідок зменшення кількості атомів, які потрапляють в сферу взаємодії.

Зі зменшенням розміру частинок за інших рівних умов збільшуються питома поверхня S_n і питома поверхнева енергія одиниці маси речовини. Наприклад, зі зміною розміру частинок від сантиметра до нанометра питома площа поверхні і поверхнева енергія збільшуються на сім порядків. Зміна фазового складу, наприклад утворення оксидної плівки на поверхні нанопорошків металів, може збільшити S_n з 7—8 до 50—70 м²/г, тобто в 6—10 разів. У разі розвитку поверхні можливе багатократне підвищення питомої поверхні матеріалу. Аналіз експериментальних даних показав, що зі зменшенням розміру частинок алюмінію, заліза і вольфраму з 1000 до 100 нм питома надлишкова поверхнева енергія збільшується в 10 разів.

Механізм релаксації поверхневої енергії наночастинок залежить від температури, тиску, природи та концентрації компонентів системи. Поверхнева енергія системи може знижуватися в результаті зменшення площі поверхні розділу і поверхневого натягу, що реалізується утворенням агрегатів частинок розміром до 100 нм і накопиченням на них складових навколишнього середовища. У процесі зберігання нанопорошків і суспензій спостерігається подальше укрупнення частинок і утворення агрегатів мікронних розмірів.

Поверхнева енергія металевих наноб'єктів може знижуватися в результаті підвищеного розчинення в них домішкових елементів. Наприклад, зі зменшенням товщини плівки ванадію з 11 до 2 нм збільшується в 4 рази розчинення кисню в ній за 150 °С, що супроводжується зниженням поверхневої енергії в 2,6 рази [2].

Поверхнева енергія може перетворюватися в теплоту, а також у механічну, хімічну та електричну енергії. Перетворення поверхневої енергії можуть призводити до зростання реакційної здатності, капілярних ефектів і зміни тиску Лапласа, утворення на поверхні подвійного електричного шару, перерозподілу компонентів на поверхні та зміни температур фазових переходів і кривизни поверхні, адсорбції, адгезії та змочування.

Стан реальної поверхні наночастинок суттєво залежить від метода їх отримання. Серед численних методів одержання металевих наночастинок електроіскрова обробка гранул в рідині дозволяє отримувати наноб'єкти за високих температур, тисків і швидкостей охолодження, тобто наночастинок з високою енергонасиченістю та широким спектром структурних станів і властивостей.

За даними оптичної емісійної спектроскопії електроіскрового розряду встановлено, що залежно від матеріалу вихідних металевих гранул максимальна температура в каналі розряду змінюється від 10 000 до 12 000 °С [3]. За таких температур ступінь іонізації атомів водню і кисню не перевищує 1—2% [4], отже іонізацією атмосфери навколо електроіскрових розрядів можна нехтувати.

Термодинамічний аналіз впливу температури на дисоціацію води і продуктів її електролізу показав, що за температури більше 5200 °С вода розкладається на атоми водню та кисню. В інтервалі температур 5200—3700 °С — на атоми і молекули водню і кисню; за 3700—1700 °С — на атоми і молекули водню, кисню і молекули гідроксильної групи ОН та пара води; за 1700—100 °С — на молекули водню, кисню і пара води; за 100—20 °С — на молекули водню, кисню і рідкої води. Тобто процес електроіскрової обробки металів в воді супроводжується розкладанням води на окиснювачі О, О₂, Н₂О, ОН і відновники Н₂, Н.

В процесі отримання наночастинок залежно від його параметрів може спостерігатися як окиснення, так і відновлення продуктів електроіскрової ерозії. Також на поверхні наночастинок можуть адсорбуватися кисень, водень або сполуки, що їх містять. Можлива спільна або роздільна реалізація процесів десорбції з поверхні адсорбованих елементів і фаз, окиснення і відновлення поверхні наночастинок.

Враховуючи високу енергонасиченість наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул в рідині, представляло

Т а б л и ц а 1. Хімічний склад металів, з яких виготовляли гранули та електроди

Метал	Хімічний склад, % (мас.)								
	Ag	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Si	C	S
Ag	Решта	0,01	0,012	0,002	0,005	0,010	—	—	—
Cu	—	Решта	0,004	0,004	0,002	0,001	—	—	0,002
Fe	—	0,10	Решта	0,25	—	—	0,08	0,02	0,100
Mn	0,1	—	—	Решта	—	—	—	0,06	0,100
Al	—	0,04	—	0,05	Решта	0,030	0,90	—	—

інтерес дослідити стан поверхні та структуру наночастинок, що отримуються з використанням як вихідних матеріалів гранул срібла, міді, заліза, марганцю та сумісно гранул алюмінію і марганцю та срібла і міді у воді.

Об'єкти і методика дослідження

Об'єктом дослідження були наночастинки, що отримані в процесі електроіскрової обробки срібних, мідних, залізних, марганцевих і алюмінієвих гранул у воді по методикам, які описані в роботах [5—7]. Гранули та відповідні електроди виготовляли з металів, хімічний склад яких наведено у табл. 1. Виділення частинок з отриманих колоїдних розчинів здійснювали в процесі сушіння крапель розчинів на пластинах кристалевого кварцу.

Для вивчення впливу на хімічний стан поверхневих атомів наночастинок срібла та міді адсорбованих комплексів і молекул води зразки прогрівали до температури 180 °С в вакуумі ($p = 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па) протягом 40 хв. Після прогріву зразок вводили в енергоаналізатор, тиск в якому був менший $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Рентгеноелектронні спектри вимірювали до і після прогріву до 120 та 180 °С.

Розмір, форму і хімічний склад частинок визначали на скануючих електронних мікроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000. Дослідження структури проводили на електронному мікроскопі JEM-3010 JEOL з мультіскануючою камерою GATAN Orius SC200D. Фазовий склад досліджували методом рентгенівської дифракції в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Хімічний склад поверхні наночастинок вивчали методами високовогальної темнопольної мікроскопії (HAADF) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі ЕС-2401. Глибина аналізу поверхні — ≤ 10 атомних шарів.

Результати дослідження та їх обговорення

В процесі електроіскрової обробки гранул срібла утворюються наночастинки срібла, що мають в основному кулясту форму діаметром 3—500 нм (рис. 1) і параметр ґратки $a = 0,4086$ нм.

Термодинамічним аналізом встановлено, що з охолодженням продуктів ерозії срібла в інтервалі температур від максимальної в каналі розряду до 100 °С відсутні термодинамічні умови утворення сполук срібла в атмосфері навколо іскрових розрядів. Тільки за температури нижче 100 °С можливо утворення Ag_2O з подальшим його відновленням воднем.

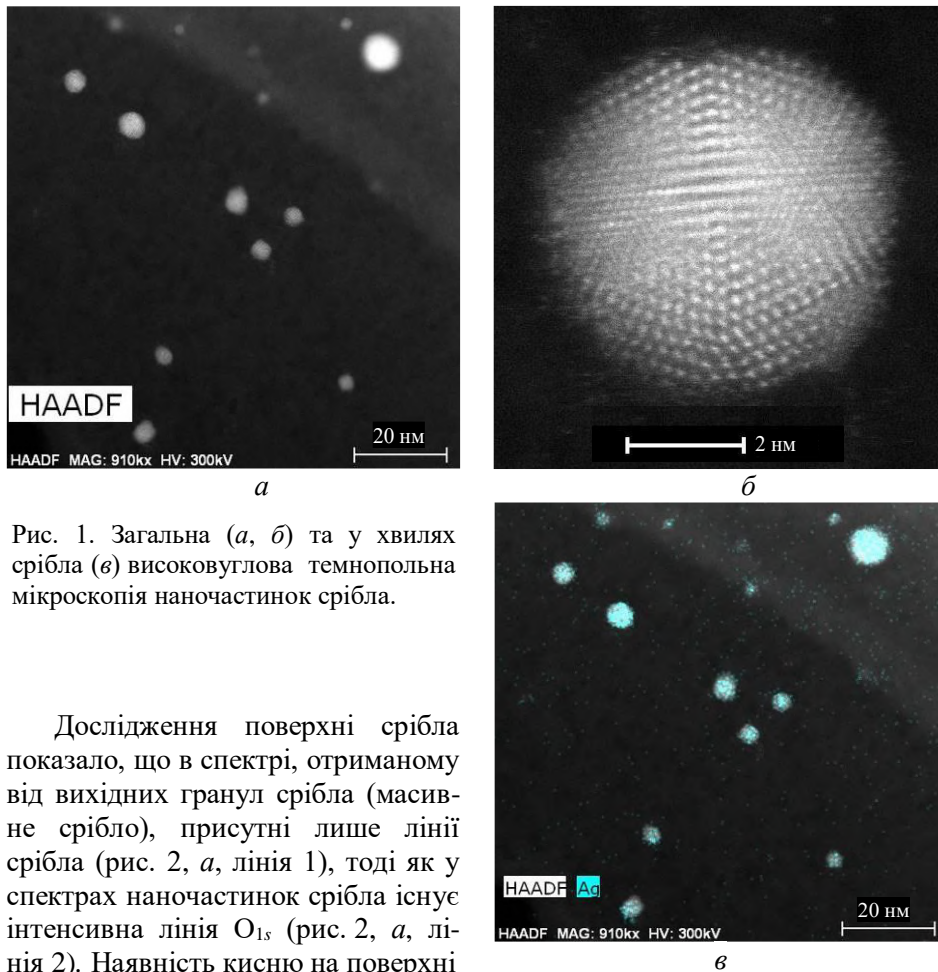
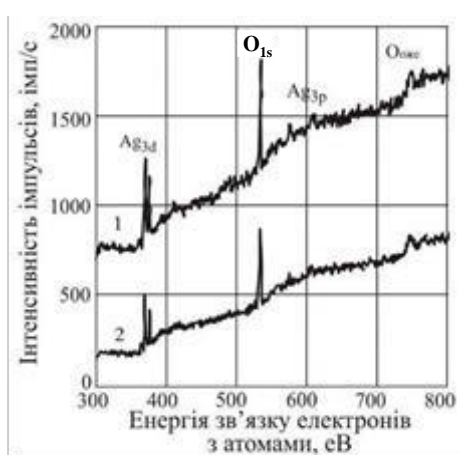


Рис. 1. Загальна (а, б) та у хвилях срібла (в) високовуглова темнопольна мікроскопія наночастинок срібла.

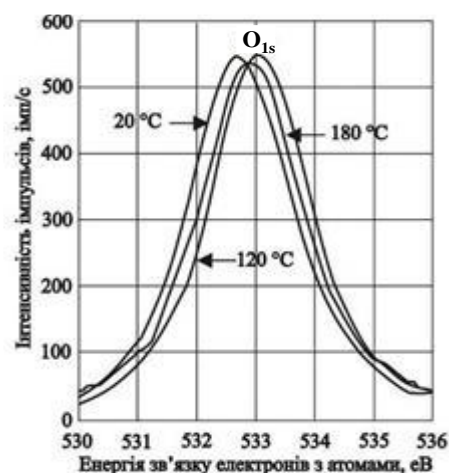
Дослідження поверхні срібла показало, що в спектрі, отриманому від вихідних гранул срібла (масивне срібло), присутні лише лінії срібла (рис. 2, а, лінія 1), тоді як у спектрах наночастинок срібла існує інтенсивна лінія O_{1s} (рис. 2, а, лінія 2). Наявність кисню на поверхні наночастинок срібла і відсутність оксиду, за даними рентгенофазового аналізу, зумовлені тим, що кисень проявляється від адсорбованих поверхнею частинок атомів та молекул кисню, води та гідроксильної групи ОН. Це підтверджується незмінністю форми і ширини ліній O_{1s} , представлених на рис. 2, б.

Для визначення відмінностей між гранулами (масивне срібло) і наночастинками срібла отримано також рентгеноелектронні спектри від наночастинок срібла після прогріву до 120 та 180 °С (рис. 2, в). Аналіз цих спектрів показав, що інтенсивність піків $Ag_{3d-5/2}$ і $Ag_{3d-3/2}$ зростає після прогріву до зазначених температур. У той же час енергетичні положення піків цих ліній не змінюються та ідентичні спектрам, отриманим від гранул. Однак суміщення ліній Ag_{3d} , зведених до однакової інтенсивності піків, показало, що їх низькоенергетичні контури ліній поверхні наночастинок співпадають, а високоенергетичні — зміщені на 0,2—0,5 eV у бік більших енергій зв'язку.

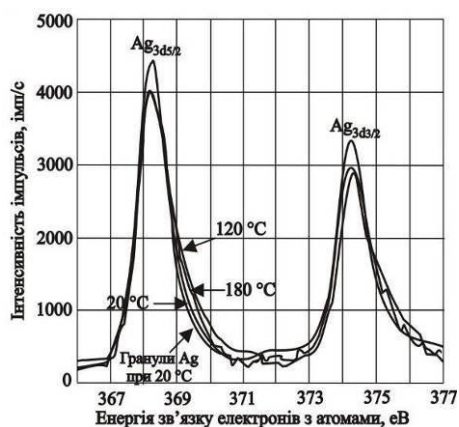
Після прогрівання високоенергетичні контури зміщуються ще більше, що вказує на зростання вмісту Ag^+ . Розширення ліній Ag_{3d} в бік більших енергій зв'язку зумовлене невеликим окисненням поверхні частинок срібла адсорбованим киснем. Це підтверджується і незмінністю інтенсивності ліній O_{1s} та зміщенням їх у бік вищих енергій зв'язку після



a



б



в

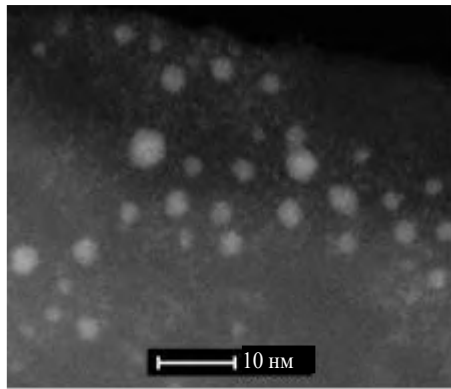
Рис. 2. РФЕС спектри поверхні гранул і наночастинок срібла: *a* — загальні спектри від вихідних гранул срібла (1) та наночастинок срібла (2); *б* — суміщені лінії кисню O_{1s} ; *в* — суміщені лінії срібла $Ag_{3d-5/2}$ та $Ag_{3d-3/2}$; 20, 120 та 180 °C — температури аналізу поверхні.

нагрівів до 120 °C на 0,5 eV і до 180 °C — на 0,7 eV, що свідчить про зменшення заряду аніону кисню в порівнянні з таким в H_2O і OH . Незмінність форми ліній O_{1s} вказує на відсутність вкладу в структуру електронів O_{1s} оксидів срібла.

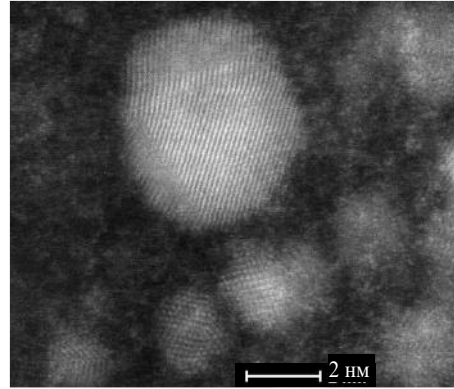
Отже, наночастинки срібла не містять окремої оксидної фази, а поверхні наночастинок практично не окиснені, хоча після нагрівання до 120—180 °C окиснення поверхні наночастинок збільшується через взаємодію поверхневих атомів срібла з кисневміщуючими адсорбатами (H_2O , OH , O , O_2).

В процесі електроіскрової обробки гранул міді утворюються наночастинки еліпсоїдної та кулястої форм та розміром від 2 до 700 нм (рис. 3). Термодинамічний аналіз показав, що в інтервалі температур від максимальної в каналі розряду до 1800 °C відсутні термодинамічні умови для утворення сполук міді в атмосфері навколо іскрових розрядів в процесі охолодження продуктів ерозії міді.

В інтервалі температур 1800—1100 °C можливо утворення оксиду Cu_2O і його відновлення воднем, а за температур 1800—1728 °C — також атомами водню. Нижче 1100 °C можливо формування оксидів Cu_2O і CuO , причому реакція утворення Cu_2O переважніша. Оксиди Cu_2O і CuO можуть відновлюватися воднем в процесі охолодження до 650 і 20 °C відповідно.

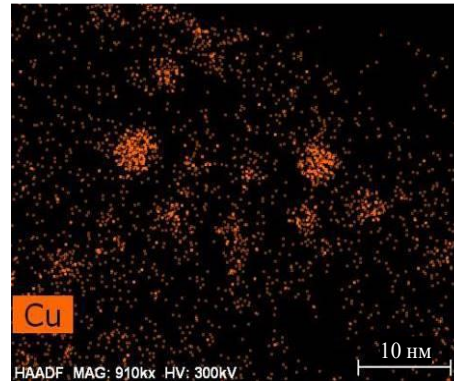


a



б

Рис 3. Загальна (*a*, *б*) та у хвилях міді (*в*) високовуглова темнопольна мікроскопія наночастинок, що отримані після електроіскрової обробки мідних гранул.



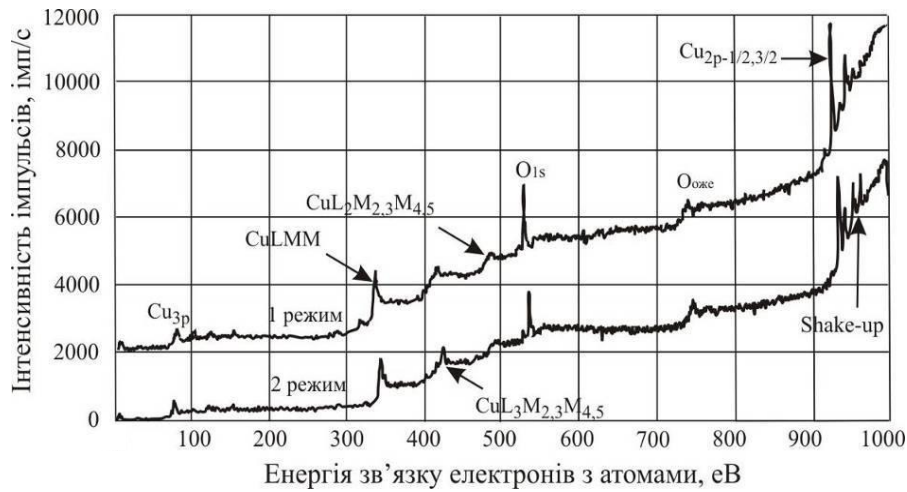
в

Необхідно відзначити, що в інтервалі 100—20 °С відмінність теплових ефектів реакцій окиснення Cu_2O киснем до CuO і відновлення CuO воднем до Cu складає від 1,1 до 4,3%, тобто вірогідність реалізації цих реакцій практично рівнозначна.

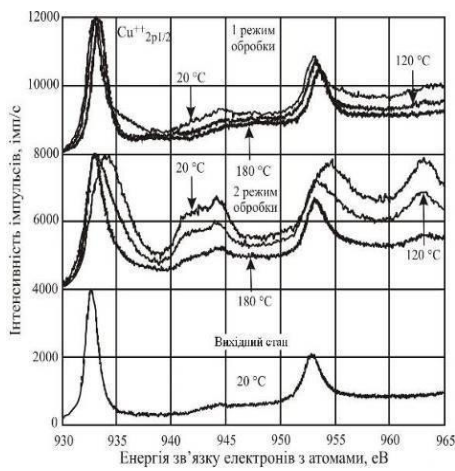
Результати експериментів показали, що за пікової потужності розряду 2784 Вт (перший режим обробки мідних гранул) в розрядній камері формуються наночастинок міді і оксиду Cu_2O за наступним співвідношенням: Cu — 33,2% (мас.), Cu_2O — 66,8% (мас.). Підвищення потужності розряду до 6960 Вт (другий режим) приводить до зменшення кількості Cu_2O і утворення оксидів CuO з наступним співвідношенням фаз: Cu — 40,30% (мас.), Cu_2O — 22,33% (мас.), CuO — 37,37% (мас.).

Аналіз РФЕС спектрів поверхні наночастинок мідної фази показав, що на поверхні наночастинок присутні потужні лінії O_{1s} , $\text{Cu}_{2p-1/2}$ та слабші — $\text{Cu}_{3p-3/2}$ електронів, які супроводжуються високоенергетичними сателітами типу “shake-up” (додаткове збудження електронів внаслідок релаксаційних ефектів), котрі притаманні оксидам міді (рис. 4, *a*). Крім того, в обох спектрах спостерігається ціла серія Оже-спектрів, які відповідають CuLMM , $\text{CuL}_3\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}$ та $\text{CuL}_2\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}$ Оже-переходам, а також Оже-спектри кисню.

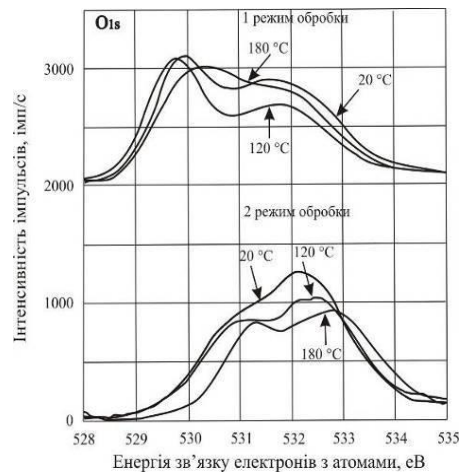
Для другого режиму обробки Оже-спектр роздвоєний завдяки наявності в ньому двох оксидів міді Cu_2O і CuO . Разом з тим із порівняння Оже-спектрів кисню дисперсних фаз, отриманих за обома режимами, та з врахуванням фазових складів високоенергетичний Оже-максимум кисню в оглядовому РФЕС спектрі дисперсної фази, отриманої за другим режимом, слід віднести до CuO . Більша енергія зв'язку Оже-електронів в CuO є наслідком того, що в молекулі CuO заряд іону міді Cu^{2+} вдвічі більший,



a



б



в

Рис. 4. РФЕС спектри поверхні гранул (вихідний стан — масивна мідь) і наночастинок міді (1 та 2 режими): а — загальні спектри від наночастинок міді; б, в — суміщені лінії міді та кисню, відповідно на лініях позначено температуру поверхні в процесі аналізу.

ніж в Cu_2O , а отже, в процесі Оже-переходу для емісії Оже-електрона кисню з CuO треба затратити більшу енергію, ніж для електрона кисню з Cu_2O .

Аналіз зарядженого стану атомів міді в дисперсних фазах, отриманих за першим режимом, за даними енергії зв'язку $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -електронів (рис. 4, б) і форми ліній та сателітів показав, що положення піка і низькоенергетичного контура зміщено в бік більших енергій зв'язку на 0,25 еВ, тоді як високоенергетичний контур зміщений в той же бік на 0,6 еВ. В області енергії зв'язку 934—937 еВ, як і у високоенергетичній вітті лінії $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$, спостерігається збільшення інтенсивності імпульсів, а в областях енергій зв'язку 940—947 і 960—967 еВ проявляються сателіти слабкої інтенсивності. Ці особливості викликані появою на поверхні наночастинок оксидів. Тому розширення $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -ліній рентгеноелектронних спектрів обумовлене підкладанням до ліній металічних наночастинок ліній, котрі відповідають іонам Cu або Cu^{2+} .

Однак, за даними рентгеноструктурного аналізу, вміст Cu_2O складав 66,8% (мас.), а Cu — 33,2%. Це означає, що в процесі статистичного розподілу частинок Cu_2O і Cu лінії повинні бути значно ширші і зміщені у високоенергетичний бік. Оскільки метод РФЕС дає інформацію про поверхневі атомні шари (до 10 шарів), то таку невідповідність між рентгенофазовими та РФЕС результатами можна пояснити тим, що Cu_2O знаходиться в середині металічних оболонок міді, на поверхні яких також є дуже тонкий шар (можливо, моношар), $\text{Cu}^{2+}_{2p_{1/2}}$ -лінія котрого і підкладається в області енергій зв'язку 935 еВ, а рентгенофазовий аналіз такого тонкого шару не реєструє. Тому, можливо, що спочатку утворюються наночастинки Cu_2O , які в подальшому покриваються міддю.

Порівняння РФЕС спектрів дисперсної фази, отриманих за другим режимом, з $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ - і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -спектрами масивної міді і наночастинок, що одержані за першим режимом (рис. 4, б), виявило суттєву відмінність як у ширині, так і у енергетичному положенні. Так, $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ - і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -лінії виявилися більш ніж втричі ширшими, ніж у масивному металі, та у 2,3 рази ширшими, ніж у наночастинок, отриманих за першим режимом, і зміщені по піку на 1,5 еВ. Зросла інтенсивність сателітів, які притаманні оксидам, причому сателіт на $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -лінії є розщепленим на дві підсмуги, так само, як і дещо розщепленою у вершині виявилася $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -лінія (рис. 4, б). Ширина $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -лінії значно більша, ніж може бути від Cu_2O і CuO окремо. Це вказує на те, що вона є суперпозицією цих ліній від суміші трьох фаз: Cu , Cu_2O і CuO .

Враховуючи, що сумарна кількість оксидів міді Cu_2O і CuO в дисперсній фазі, отриманій за другим режимом, на 7,1% менша кількості Cu_2O , що отримана за першим режимом, таке розширення і зміщення $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -лінії є результатом емісії фотоелектронів із молекул CuO , які знаходяться на поверхні наночастинок разом з адсорбатами.

Для визначення поведінки наночастинок в процесі нагрівання отримали РФЕС спектри від дисперсних фаз після нагрівання до 120 і 180 °С (рис. 4, б). З порівняння енергетичних положень і форми $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -ліній та їх сателітів (рис. 4, б) слідує, що після нагрівання до 120 °С дисперсних фаз, отриманих за першим режимом, високоенергетичний наплив, який відповідає Cu^{2+} - і $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ -лініям за формою, енергетичним положенням і шириною, стає близьким до такого в масивної міді (рис. 4, б). Однак $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ - і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -лінії після нагрівання до 180 °С зміщуються в бік більших енергій зв'язку на 0,5 еВ і їх положення відповідають одновалентній міді, що вказує на формування на поверхні оксиду Cu_2O .

Після нагрівання до 120 °С дисперсних фаз, отриманих за другим режимом, різко звужуються $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ - і $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -лінії, а їх піки і високоенергетичні контури зміщуються в бік низьких енергій (рис. 4, б) і співпадають за енергіями з піками ліній, що отримані від дисперсних фаз за першим режимом. Це свідчить про зменшення кількості CuO на поверхні наночастинок. Після нагрівання до 180 °С дисперсних фаз, отриманих за другим режимом, РФЕС спектри практично повністю співпадають із спектрами непрогрітих дисперсних фаз, які одержані за першим режимом. Це означає, що внаслідок нагрівання до 180 °С кількість оксиду CuO на поверхні наночастинок знизилася практично до нуля внаслідок його взаємодії з киснем повітря та перетворення в оксид Cu_2O .

Зміни у хімічному стані кисню в міді відображені на параметрах O_{1s} -ліній (рис. 4, в). Двопікова їх форма свідчить про те, що кисень на поверхні наночастинок знаходиться у двох зарядових станах.

Низькоенергетичний максимум відповідає аніонам з більш негативним зарядом, ніж в тих іонах кисню, яким відповідає високоенергетичний максимум. Перший із них відображає кисень, який отримав два електрони від двох атомів міді (по одному електрону від кожного атома міді), тобто в Cu_2O . Оскільки в CuO на кисень переноситься Cu_{3d} -електрон, який сильніше зв'язаний з основою, ніж Cu_{4s} -електрон, то частка електронного заряду, що може бути перенесений на кисень, менша і, як наслідок, заряд аніонів кисню в CuO менший. Тому ці аніони відображаються високоенергетичним максимумом, якому можуть відповідати також менш заряджені аніони кисню, що належать таким адсорбатам, як OH .

Аналіз O_{1s} -ліній від дисперсної фази, отриманої за першим режимом, показав, що після прогріву до 120 і 180 °C їх інтенсивність зменшується. Разом з тим швидше знижується інтенсивність високоенергетичного максимуму внаслідок зменшення кількості адсорбатів, а інтенсивність низькоенергетичного максимуму після прогріву до 180 °C залишається практично такою, як і після прогріву до 120 °C. Це узгоджується з поведінкою $Cu_{2p_{1/2}}$ - і $Cu_{2p_{3/2}}$ -ліній після нагрівання дисперсних фаз, отриманих за першим режимом. Однак після нагрівання до 180 °C суперпозиція O_{1s} -ліній зміщується у високоенергетичний бік, розділяючись на дві підсмуги мінімумом, що вказує на зменшення вкладу у інтенсивність цієї суперпозиції O_{1s} -ліній від максимально заряджених аніонів кисню. Описаний спектр відображає зарядові стани кисню в різноманітних адсорбатах.

З порівняння O_{1s} -рентгеноелектронних спектрів фаз, отриманих за другим режимом (рис. 4, в), слідує, що суперпозиція O_{1s} -ліній на половині максимальної інтенсивності на 0,6 eV ширша (при однаковій повній ширині) і на 1,0 eV зміщена у низькоенергетичний бік. Це свідчить про те, що O_{1s} -лінії відповідають більш зарядженим аніонам кисню. Після прогрівання до 120 °C інтенсивність високоенергетичної підсмуги зменшується в інтервалі енергій зв'язку 530,0—532,5 eV, який співпадає з діапазоном енергій, в котрому знижується інтенсивність O_{1s} -спектра після прогрівання дисперсних фаз, отриманих за першим режимом. Після прогрівання дисперсної фази, отриманої за другим режимом, інтенсивність максимуму, який відображає найбільш заряджені аніони кисню, знижується незначно. Після прогрівання до 180 °C інтенсивність спектра в цій області енергій суттєво знижується, як і у дисперсних фаз, отриманих за другим режимом.

Це є наслідком видалення з поверхні або перетворення CuO , а менше зниження інтенсивності спектра в низькоенергетичній вітці дисперсних фаз, отриманих за другим режимом, свідчить про неповне видалення CuO з поверхні фаз, що підтверджується змінами $Cu_{2p_{1/2}}$ -спектрів після прогрівання до 180 °C.

Таким чином, дослідження наночастинок, отриманих за першим та другим режимами обробки міді, методами рентгенівської дифракції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показали, щодо диспер-

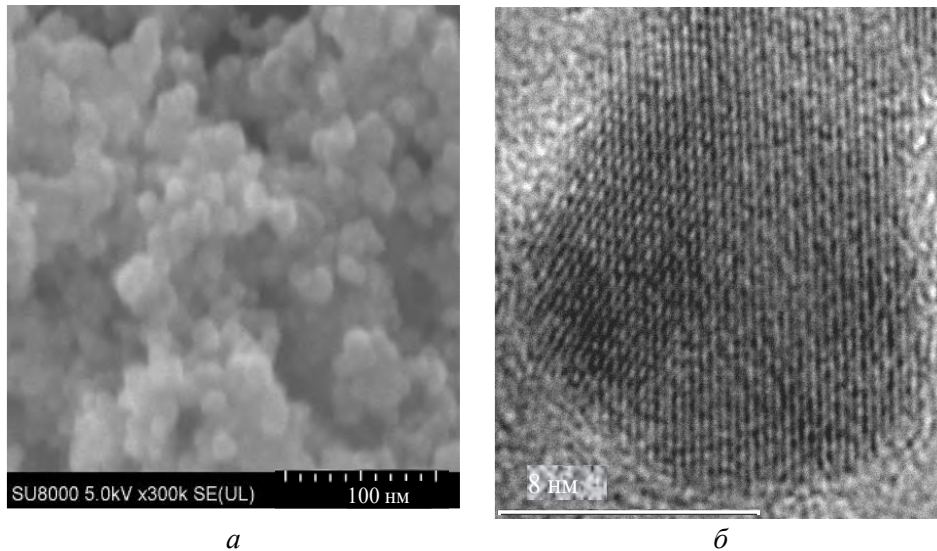


Рис. 5. Розміри та форма наночастинок, що отримані в процесі електроіскрової обробки залізних гранул у воді.

сних фаз обох розчинів входять наночастинки Cu_2O , які утворюються на початковій стадії синтезу і, можливо, стають центрами адсорбції міді, оксидів CuO , молекул H_2O та гідроксильної групи OH^- . В процесі нагрівання наночастинок до 120 і 180 °C шари CuO , молекули H_2O та аніони OH^- з поверхні наночастинок видаляються.

Дослідження поверхні наночастинок заліза з вмістом 18% (мас.) $\alpha\text{-Fe}$ і 82% (мас.) $\gamma\text{-Fe}$ та розміром 15–60 нм (рис. 5), показало, що найбільш інтенсивний спектр спостерігається від кисню (рис. 6). Це свідчить про те, що на поверхні наночастинок заліза кисень знаходиться у зв'язаному стані. Для визначення сполуки, в якій знаходиться кисень, проаналізували положення лінії $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$, що визначає енергію зв'язку електронів $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ (рис. 7). Оскільки ці електрони в зарядженому катіоні заліза сильніше пов'язані з ним, ніж з атомом металу, збільшення енергії зв'язку електронів $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ характеризує підвищення ступеня окиснення поверхні або перенесення електронів від заліза до кисню. Пік $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ -лінії відповідає енергії зв'язку 711,33 еВ, яка більше, ніж у Fe_2O_3 (табл. 2, 3). Це свідчить про те, що заряд катіонів Fe в поверхневій плівці не менше, ніж у Fe_2O_3 .

Аналіз лінії O_{1s} , яка характеризує стани кисню на поверхні наночастинок заліза, показав (рис. 8), що енергетичне положення O_{1s} -лінії досить близько до її положення в оксиді Fe_2O_3 . Симетричність O_{1s} -лінії вказує на те, що на поверхні заліза знаходяться максимально негативно заряджені іони, електрони яких мають меншу енергію зв'язку, ніж в Fe_2O_3 , та трохи менше, ніж заряджені аніони кисню в CO_2 , а також в O_2 . Це свідчить про те, що на поверхні наночастинок заліза знаходяться кисневмісні сорбати, які не реагують із залізом і утворюють щільну і міцну пасивуючу плівку, котра не пропускає кисень-сорбат до атомів заліза в об'ємі, тобто в середину наночастинок.

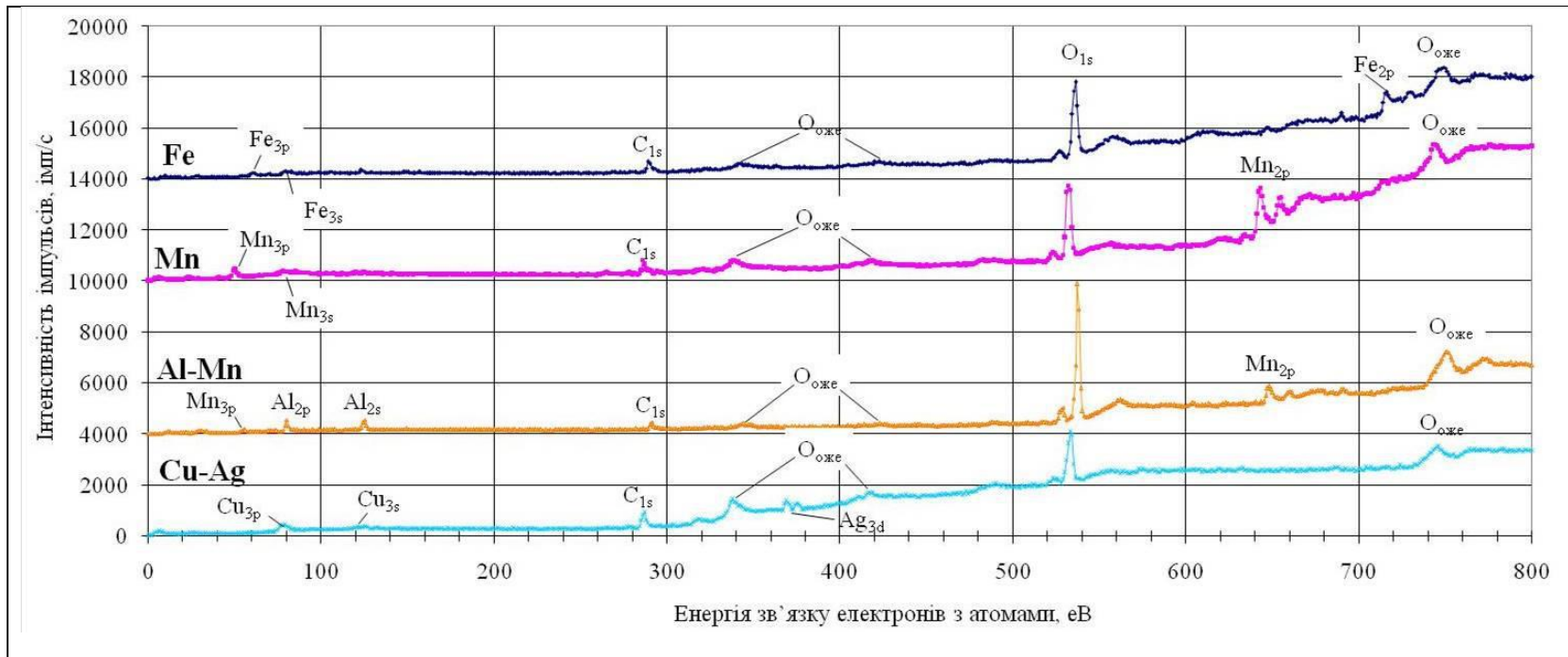


Рис. 6. Оглядові спектри поверхонь наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою гранул заліза, марганцю, алюмінію та марганцю, міді та срібла

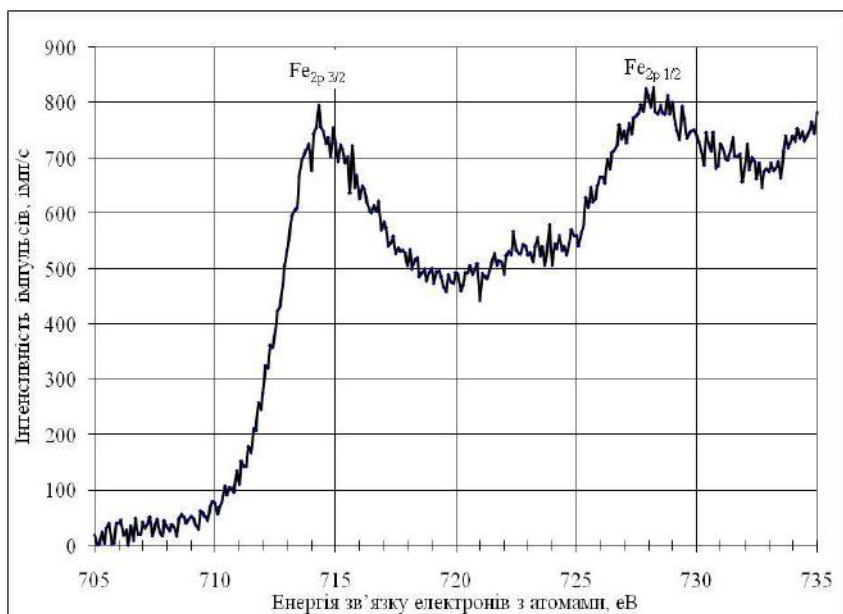


Рис. 7. Лінія Fe_{2p} фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок заліза.

Т а б л и ц я 2. Енергії зв'язку електронів E_{max} (eВ) O_{1s} на поверхні наночастинок

Вихідний матеріал	O_{1s}	$Fe_{2p3/2}$	$Mn_{2p3/2}$	Al_{2p}	$Ag_{3d5/2}$	$Cu_{2p3/2}$
	з зарядкою					
Fe	531,43	711,33	—	—	—	933,71 943,22
Mn_3O_4	531,43 529,92	—	641,59	—	—	934,58 943,33
Al—Mn	531,82	—	642,01	74,38	—	933,92 944,22
Cu—Ag	531,43	—	—	—	366,9 368,1	933,98 943,08

Т а б л и ц я 3. Енергії зв'язку електронів E в металах і оксидах [8]

Електронна оболонка	Матеріал	E , eВ	Електронна оболонка	Матеріал	E , eВ
Cu_{2p}	Cu	932,6	Al_{2p}	Al	72,4
	CuO	933,8		Al_2O_3	74,8
	Cu-сателіт в CuO	945,0	$Ag_{3d5/2}$	Ag	368,0
Mn_{2p}	Mn	640,4	Fe_{2p}	Ag_2O	368,2
	MnO_2	642,4		Fe	706,8
				Fe_2O_3	711,0

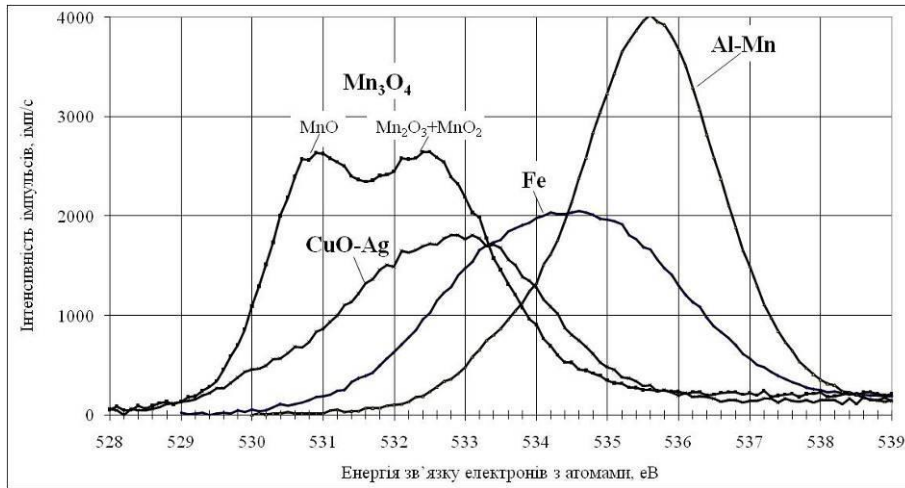


Рис. 8. Енергетичне положення O_{1s} -ліній фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок Fe і Mn_3O_4 та нанокompозитів Al—Mn і CuO—Ag.

В процесі одночасної електроіскрової обробки гранул алюмінію та марганцю утворюються агрегати наночастинок композита Al—Mn. Розмір агрегатів змінюється від 1,8 x 2,2 до 2,7 x 2,8 мкм, коефіцієнт форми — від 1,0 до 1,1 (рис. 9). Агрегати складаються з наночастинок довжиною від 159 до 443 нм, шириною від 27 до 47 нм та коефіцієнтом форми від 4,4 до 16,1 за середніх значень довжини 257 нм, ширини 40 нм та коефіцієнта форми 7 (рис. 9, а). Існують також агрегати з більш дрібними та кулястими наночастинками, довжина яких змінюється від 102 до 313 нм, ширина — від 40 до 70 нм та коефіцієнт форми — від 1,5 до 8 за середніх значень довжини 167 нм, ширини 53 нм та коефіцієнта форми 4 (рис. 9, б).

Оглядовий спектр поверхні нанокompозита Al—Mn відрізняється від усіх інших найвищою інтенсивністю O_{1s} -лінії за найнижчої інтенсивності фону. Так, якщо для Mn_3O_4 інтенсивність O_{1s} -лінії була 2609 імп/с за

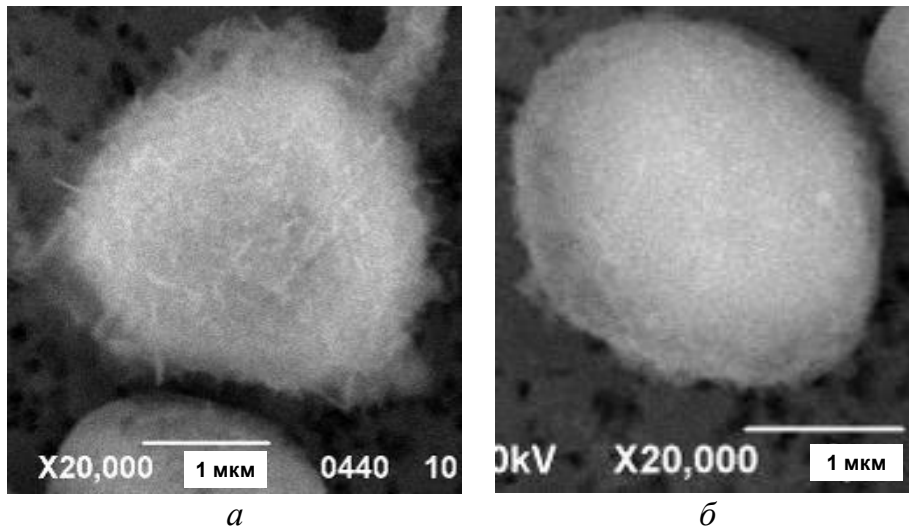


Рис. 9. Агрегати наночастинок композита Al—Mn.

фоном 877 імп/с та $I_{O_{1s}} / I_{фон} = 2609/877 = 2,97$, то для композита Al—Mn $I_{O_{1s}} / I_{фон} = 3987/522 \approx 7,6$, тобто майже в 2,6 рази більша (рис. 6). Це зумовлено тим, що на поверхні даного композита існують два оксиди Al_2O_3 і Mn_2O_3 , оскільки положення O_{1s} -лінії відповідає найбільшій енергії зв'язку серед усіх досліджених наночастинок. Іншим доказом цього є найменша ширина O_{1s} -лінії (рис. 8). Це означає, що на поверхні композита Al—Mn знаходяться аніони кисню, заряджені стани яких найменше відрізняються один від одного і лінія O_{1s} є найвужчою.

Аналіз енергетичного положення $Mn_{2p_{3/2}}$ -лінії (табл. 3, рис. 10, лінія 2) показав, що заряд Mn трохи менший, ніж в MnO_2 ($E_{Mn_{2p_{5/2}}} = 642,40$ eV)

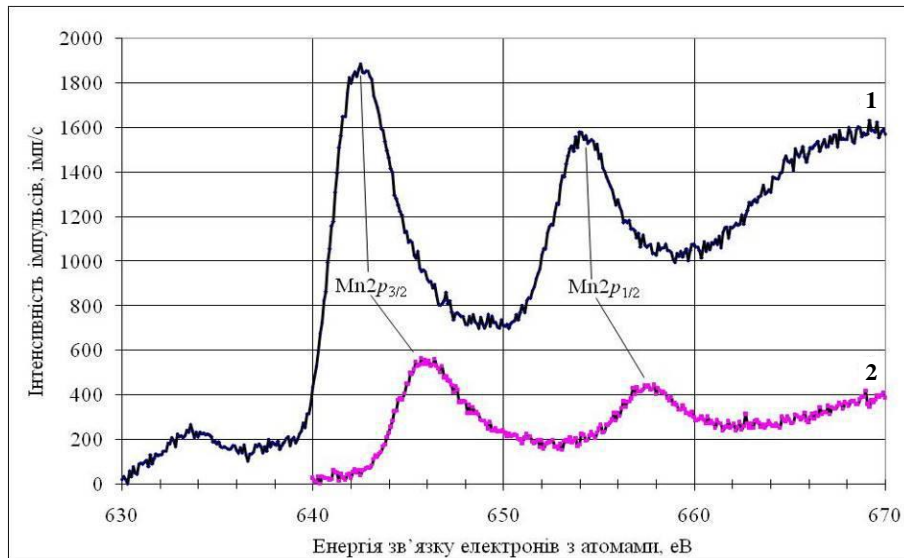


Рис. 10. Енергетичне положення $Mn_{2p_{3/2}}$ - і $Mn_{2p_{1/2}}$ -ліній фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок Mn_3O_4 (1) і нанокompозитів Al—Mn (2).

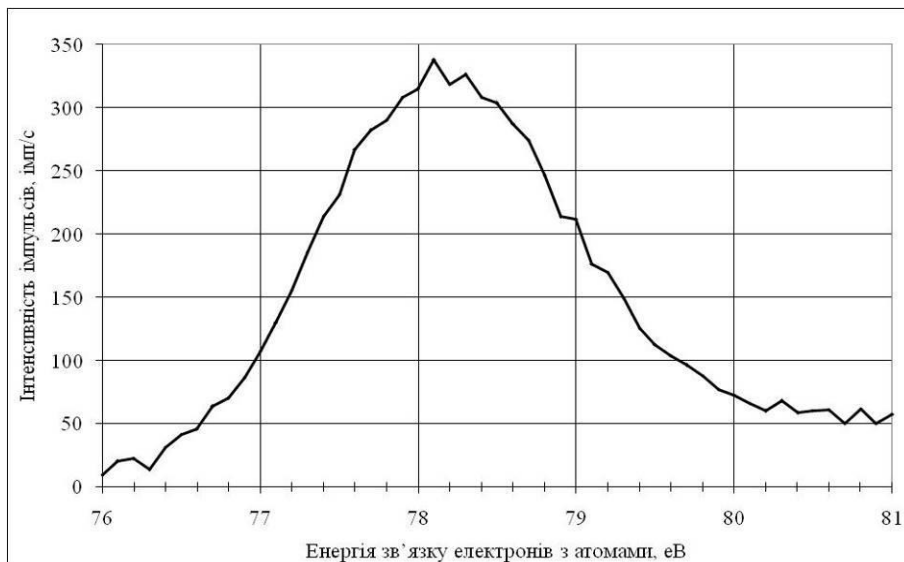
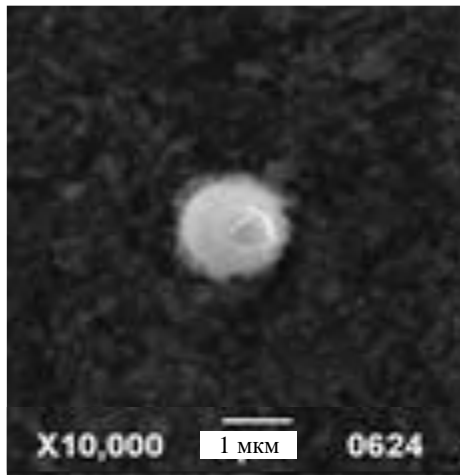
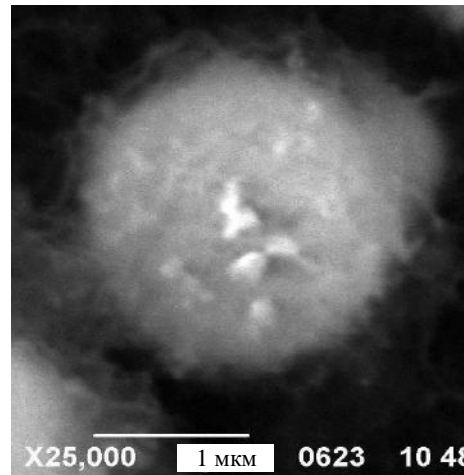


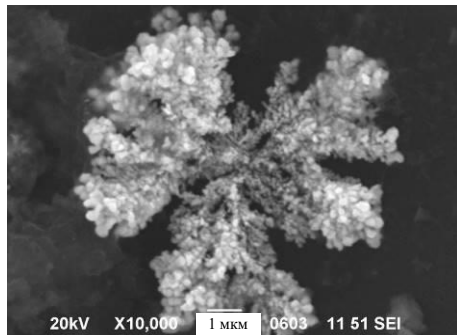
Рис. 11. Лінія Al_{2p} фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок композитів Al—Mn.



a



б



в

Рис. 12. Агрегати (*a*, *б*) та агломерати (*в*) наночастинок композита CuO—Ag.

або в нанокомпозиті ($E_{Mn2p5/2} = 642,0$ eV). Це значить, що в композиті на поверхні наночастинок знаходиться Mn_2O_3 , оскільки тут від одного атома Mn електрони відбирають 1,5 атома кисню, тоді як в MnO_2 — 2 атома

кисню і саме завдяки цьому в MnO_2 катіони Mn заряджені більше.

Так само Al_{2p} -спектри (рис. 11) вказують на те, що катіони Al дещо менше заряджені в композиті, ніж в Al_2O_3 , бо в Al_2O_3 $E_{2p} = 74,80$ eV, а в нанокомпозиті $E_{Al_{2p}} = 74,40$ eV. Відмінність зарядженого стану катіонів Al в композиті вказує на те, що можливо існує хімічний зв'язок між Mn_2O_3 і Al_2O_3 , завдяки чому ступінь окиснення Al в цьому композиті менша, ніж у фазі Al_2O_3 .

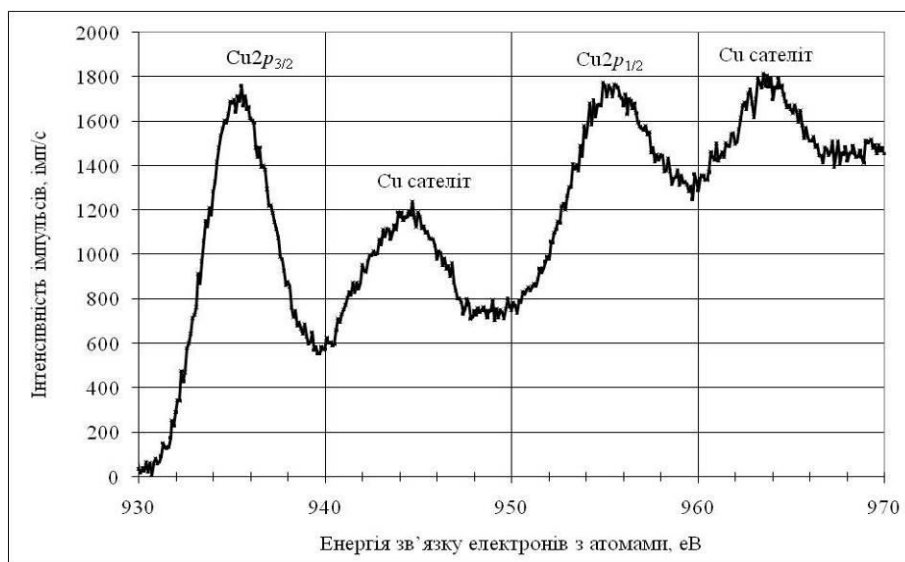
В процесі електроіскрової обробки гранул міді та срібла утворюються наночастинок композита CuO—Ag. За даними рентгеноструктурного аналізу, наноккомпозити склалися з 48—51% (мас.) срібла та (52—49% (мас.)) оксиду міді. Наночастинок мають довжину від 111 до 381 нм, ширину — від 65 до 278 нм та коефіцієнт форми — від 1,1 до 4,4 за середніх значень довжини 250 нм, ширини 152 нм та коефіцієнта форми 4,4 (рис. 12).

Наночастинок формують агрегати та агломерати (рис. 12). Розмір агрегатів змінюється від 1,4 до 2,2 мкм, а коефіцієнт форми — від 1,0 до 1,1 за середніх значень 1,8 мкм і 1,05 відповідно (рис. 12, *a*, *б*). Розмір агломератів значно більший і складає від 2,4 до 7,4 мкм, а коефіцієнт форми — від 1,6 до 2,1 за середніх значень 3,7 мкм і 1,5 відповідно (рис. 12, *в*).

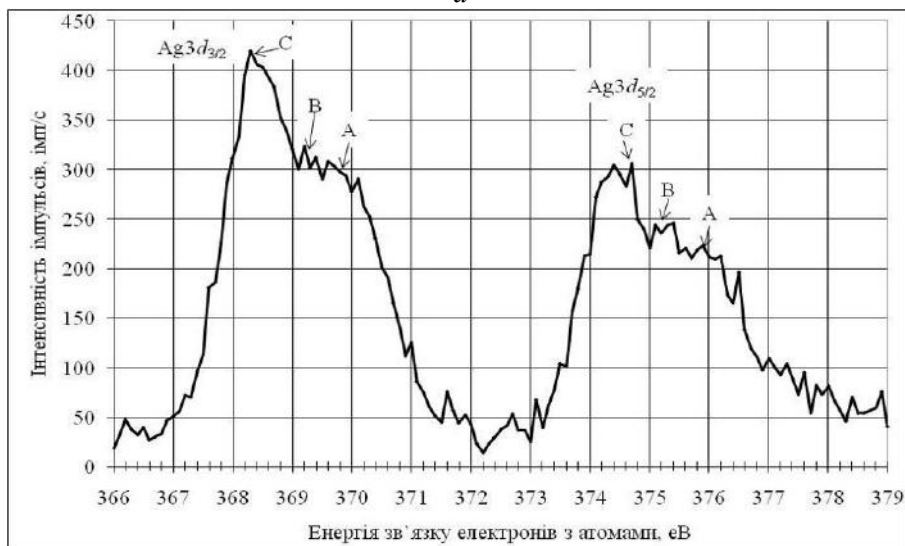
Із порівняння оглядових спектрів поверхні наночастинок композитів CuO—Ag, наведених на рис. 6, слідує, що інтенсивність O_{1s} -лінії кисню, отриманої від поверхні наноккомпозита CuO—Ag, менша від абсолютної

величини найвищої інтенсивності фону. Це вказує на те, що на поверхні наночастинок цього композита кількість кисню найменша. Дійсно, $I_{O_{1s}} / I_{\text{фон}} = 1771 \text{ (імпл/с)} / 206 \text{ (імпл/с)} \approx 0,86$, тоді як у інших матеріалах $I_{O_{1s}} / I_{\text{фон}}$ значно більше: для Fe — $I_{O_{1s}} / I_{\text{фон}} = 2,6$, для Mn_3O_4 — 3 і для Al—Mn — 7,6.

Згідно з аналізом ліній $Cu_{2p_{3/2}}$ і $Cu_{2p_{1/2}}$ (рис. 13, а), їх положення відповідають енергіям зв'язку електронів на цих рівнях у CuO. Так, в нанокompозиті CuO—Ag $E_{Cu_{2p_{5/2}}} = 933,98 \text{ eV}$, тоді як за табличними даними $E_{Cu_{2p_{5/2}}}$ для CuO дорівнює $933,8 \text{ eV}$.



а



б

Рис. 13. Лінії Cu_{2p} (а) та Ag_{3d} (б) фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок композитів CuO—Ag.

Аналіз енергетичного положення, форми та ширини ліній $Ag_{3d5/2}$ і $Ag_{3d3/2}$ показав, що форма ліній складна і являє собою суперпозицію як мінімум трьох ліній, які розділяються в максимумах А, В, С (рис. 13, б). Максимумам А, В, С відповідають, принаймні, три різні енергії зв'язку Ag_{3d} -електронів. Найбільша енергія зв'язку, що відповідає максимуму А, практично повністю співпадає з енергією зв'язку $Ag_{3d5/2}$ -електронів, які належать Ag_2O , тоді як максимум В відповідає енергії зв'язку електронів металічного срібла.

Однак найбільш несподіваним є енергетичне положення найінтенсивнішого максимуму С, який відповідає енергії зв'язку Ag_{3d} -електронів, котра на 1,1 еВ менша, ніж в металічному сріблі, і становить 366,9 еВ для $Ag_{3d5/2}$ і 372,9 — для $Ag_{3d3/2}$. Це свідчить про те, що на поверхні наночастинок срібла є надлишок електронів, який створює на них негативний потенціал, котрий, відштовхуючи вирваний із $3d$ -рівня електрон, зменшує його енергію зв'язку.

Одночасно існують негативно заряджені аніони кисню, які належать CuO . Оскільки CuO і Ag є складовими наночастинок композита $CuO—Ag$, електрони, які перенесені від Cu до O , можуть передаватися від кисню до Ag через аніони кисню, що контактують з поверхнею срібла. У цьому випадку можливе виникнення наступної системи з зарядовим станом:



де x^- — заряд, переданий від міді до срібла через аніон кисню.

Подібна в деякій мірі схема передачі електронів срібла через аніони сірки в процесі нанесення на поверхню металу моношару діамантоїдів наведена в роботі [9].

Електроіскрова обробка марганцевих гранул у воді приводить до утворення наночастинок довжиною 18—28 нм, шириною 18—24 нм з коефіцієнтом форми 1,0—1,2 за середніх значень 23 і 22 нм та 1,1 відповідно (рис. 14, а, б). Високовуглова темнопольна мікроскопія наночастинок у хвилях міді та кисню (рис. 14, в, г) показала, що наночастинки є сполуками марганцю з киснем, а рентгеноструктурним аналізом встановлено хімічну формулу сполук — Mn_3O_4 .

На оглядовому рентгенівському фотоелектронному спектрі поверхні наночастинок Mn_3O_4 (рис. 6) проявляються лінії кисню та марганцю. Аналіз енергетичного положення $Mn_{2p^{3/2}}$ і $Mn_{2p^{1/2}}$ -ліній (рис. 10, а), які відповідають енергіям зв'язку електронів марганцю на енергетичних рівнях $2p_{3/2}$ і $2p_{1/2}$, свідчить, що їх положення зміщене відносно чистого металу на 1, 2 еВ в сторону MnO_2 , одна енергія зв'язку цих електронів менша, ніж в MnO_2 на 0,8 еВ і становить $E_{Mn_{2p_{3/2}}} = 641,6$ еВ, тоді як в металі — 640,4 еВ, а в MnO_2 — 642,4 еВ. Аналіз показав, що в Mn_3O_4 енергія зв'язку цих електронів становить 641,4 еВ, а в Mn_2O_3 — 641,7 еВ, це вказує на більш високу, ніж в об'ємі, ступінь окиснення поверхні наночастинок Mn_3O_4 , яка наближається до Mn_2O_3 .

З аналізу O_{1s} -спектра, отриманого від наночастинок Mn_3O_4 (рис. 8), слідує, що кисень на поверхні знаходиться у двох заряджених станах, які досить сильно розрізняються між собою, бо O_{1s} -спектр розщеплений на дві лінії, енергетичне положення котрих становить 531,43 та 529,92 еВ (табл. 2). Це вказує на те, що в одному стані з енергією зв'язку

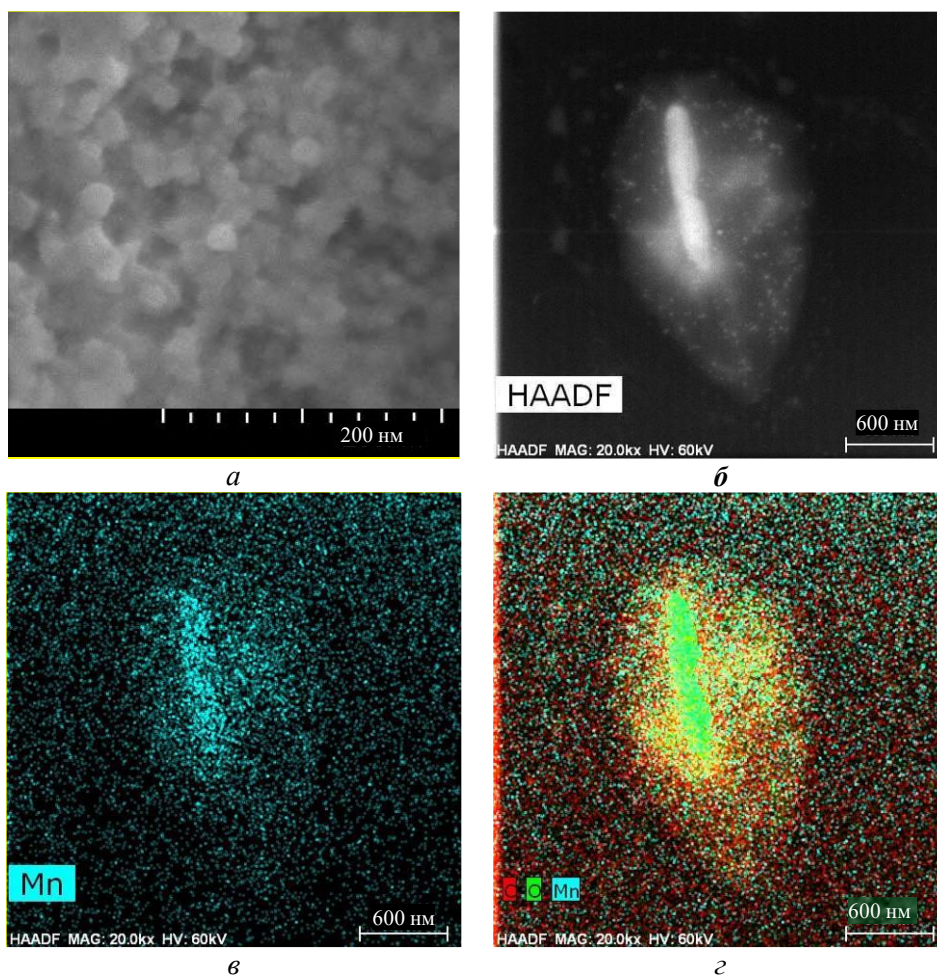


Рис 14. Загальна (а, б) та у хвилях міді (в) та кисню (г) високовуглова темнопольна мікроскопія наночастинок, що отримані електроіскровою обробкою марганцевих гранул.

O_{1s} -електронів 531,43 eV кисень має менший негативний заряд, а з енергією 529,92 eV — більший (рис. 8). Також півширина лінії, яка відповідає більш негативному заряду, менша за півширину лінії, котра відображає розподіл енергій зв'язку електронів, що належать менш зарядженим аніонам кисню.

Такі дані свідчать про те, що O_{1s} -електрони кисню належать неоднаково зарядженим іонам кисню, які входять до складу Mn_2O_3 та MnO_2 . У той же час вужча O_{1s} -лінія відповідає аніонам з максимальним зарядом кисню, тобто в цьому разі вміст MnO на поверхні частинок такий самий, як і вміст $Mn_2O_3 + MnO_2$,

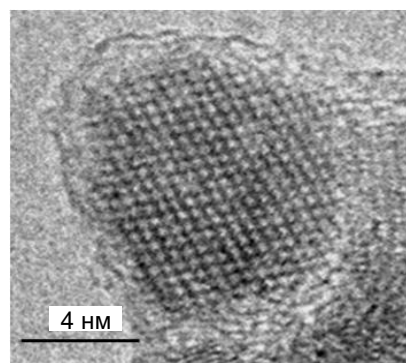


Рис. 15. Наночастинка Mn_3O_4 з оболонками Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO .

оскільки інтенсивність обох максимумів O_{1s} -лінії однакова. Це свідчить про те, що наночастинки Mn_3O_4 за своїм складом багат шарові. В об'ємі знаходиться Mn_3O_4 , оточений оксидами Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO , більша частина з яких — MnO (рис. 15).

Висновки

На поверхні наночастинок міді та срібла, отриманих електроіскровою обробкою, накопичуються адсорбати, які містять кисень і видаляються з поверхні в процесі нагрівання. Для зниження окиснення поверхні наночастинок колоїдні розчини срібла слід синтезувати за мінімальних температур води, близьких до $0\text{ }^\circ\text{C}$, або зменшити пікову потужність розряду.

У випадку міді потрібно, навпаки, збільшувати пікову потужність розряду для отримання на поверхні наночастинок шарів CuO , які ефективно взаємодіють з навколишнім середовищем, наприклад оказують суттєву дезінфікуючу дію, ніж Cu_2O , що отримуються в процесі низьких пікових потужностях розряду.

На поверхні наночастинок заліза знаходяться кисневмісні сорбати, які не реагують з залізом і утворюють щільну і міцну пасивуючу плівку, що не пропускає кисень-сорбат до атомів заліза в об'ємі, тобто в середину наночастинок.

Встановлено, що в композиті $Al-Mn$ ступінь окиснення Al менша, ніж у фазі Al_2O_3 .

Аналіз наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою марганцевих гранул, показав, що за своїм складом вони є багат шаровими. В об'ємі знаходиться Mn_3O_4 , оточений оксидами Mn_2O_3 , MnO_2 і MnO , більша частина з яких — MnO .

1. *Гладких Н. Т.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / [Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталъ и др.]. — Харьков : ХНУ имени В. К. Каразина, 2004. — С. 276.
2. *Морохов И. Д.* Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. — М. : Атомиздат, 1977. — 264 с.
3. *Лопатько К. Г.* Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець] // *Металознавство та обробка металів.* — 2009. — № 3. — С. 57—62.
4. *Пархоменко В. Д.* Технология плазмо-химических производств / В. Д. Пархоменко, П. Н. Цыбулев, Ю. И. Краснокутский. — Киев : Вища школа, 1991. — 458 с.
5. *Пат. 38458 України.* Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 5 с.
6. *Пат. 38461 України.* Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошків металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 7 с.
7. *Пат. 38459 України.* Маточний колоїдний розчин металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, С. М. Каленська та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 3 с.
8. *Немошкालенко В. В.* Электронная спектроскопия кристаллов / В. В. Немошкालенко, В. Г. Алешин. — Киев : Наук. думка, 1976. — 335 с.

9. Yang W. L. Monochromatic electron photoemission from diamondoid monolayers / W. L. Yang, Y. D. Fabbri, T. M. Willey // Science. — 2007. — **316**. — P. 1460—1462.

Состояние поверхности и структура наночастиц, полученных электроискровой обработкой металлических гранул

Е. Г. Афтандиянц, К. Г. Лопатько, Я. В. Зауличный

Приведены результаты исследования состояния поверхности и структуры наночастиц, полученных в процессе электроискровой обработки гранул серебра, меди, железа, марганца и совместно гранул алюминия и марганца, серебра и меди в воде. Установлено, что на поверхности наночастиц находятся кислород-содержащие сорбенты.

Ключевые слова: электроискровая обработка, наночастицы, серебро, медь, железо, марганец, алюминий, сплав, вода, кислород, фаза, химический состав, поверхность.

The surface state and nanoparticle structure are obtained by electrospark treatment of metal granules

Y. G. Aftandilyants, K. G. Lopatko, Y. V. Zaulichnyi

The study results of the surface state and nanoparticles structure was obtained during of the electrospark treatment of granules silver, copper, iron, manganese and coincidently aluminum and manganese granules, silver and copper granules in water are shown. It is established that oxygen sorbates present on the nanoparticle surfaces.

Keywords: electrospark treatment, nanoparticle, silver, copper, iron, manganese, aluminum, alloy, water, oxygen, phase, chemical composition, surface.