

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ,
ОБОРУДОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

ТРУДЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ



24–26 мая 2016 года

Часть 1

Курск 2016

ISBN 978-5-7681-1119-9



9 785768 111199

Список литературы

1. Thin films of HfO_2 and ZrO_2 as potential scintillators / M. Klim, J. Aarik, M. Jurgens, [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2005. – Vol. 537, № 1–2 – P. 251–254.
2. Пугачевский М. А., Заводинский В. Г., Кузьменко А. П. / Диспергирование диоксида циркония импульсным лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 2. – С. 98–102.
3. Kuz'menko A. P., Peterson M. V., Kuz'menko N. A. Stabilization of cubic ordering of zirconium dioxide nanoclusters on silicon with laser ablation // Rare Met. – 2007. – Vol. 26, spec. issue, August. – С. 10–13.
4. Пугачевский М.А., Панфилов В.И. Стабилизация высокотемпературных фаз HfO_2 под действием импульсного лазерного излучения // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 631–634.
5. Пугачевский М. А. Влияние отжига на фотолуминесцентные свойства наночастиц диоксида титана // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 5. С. 838–841.
6. Morphology and Photoluminescence of HfO_2 Obtained by Microwave-Hydrothermal / S. A. Eliziario, L. S. Cavalcante, J. C. Sezalcoski [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – Vol. 4, is. 11. – P. 1371–1379.
7. Пугачевский М. А. Морфологические и фазовые изменения аблированных частиц TiO_2 при термическом отжиге // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, – вып.7. – С. 56–63.
8. Пугачевский М. А., Панфилов В. И. Оптические свойства наночастиц HfO_2 , аблированных лазерным излучением // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 4. – С. 585–588.

М. А. Пугачевский¹, А. Р. Кузменко²

¹Institute of Materials, Khabarovsk Scientific Center, FEB RAS, Russia, 680042, Khabarovsk, Tikhoonkenskaya, 153

²Southwest State University, Russia, 305040, Kursk, 50 let Oktyabrya str., 94

THE PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF ABLATED ZrO_2 NANOPARTICLES

The method of optical spectroscopy determined photoluminescence properties of zirconia nanoparticles produced by laser ablation. The effect of annealing the nanoparticles in the range from 400 to 1000 °C in their luminescence. It is shown that the emission of the luminescence can judge the type of defects in the structure and dynamics of nanoparticles during annealing. Submitted by a qualitative explanation of the detected patterns.

УДК 537.291:533.9

**М. Т. Габдуллин, Д. В. Исмаилов, Х. А. Абдуллин,
Д. Г. Батрышев, Д. С. Керимбеков, К. М. Амирханова**

Казахский национальный университет, им. аль-Фараби,
Казахстан, 050040, Алматы, пр. аль-Фараби, 71

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

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.

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

Введение

После открытия фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) методы их синтеза постоянно исследуются и совершенствуются. В настоящее время особенно широко для получения УНТ используют плазменное химическое осаждение, пиролиз углеводородов и дуговой разряд в инертном газе. Кроме перечисленных традиционных методов, в 2000 г. был предложен метод синтеза углеродных наноструктур и композитов на их основе посредством дугового разряда в жидкой фазе. Дуговой метод в жидкой фазе дает возможность получения более широкого спектра материалов при варьировании условиями их синтеза. Этот метод позволяет изменять химический состав как электродов, так и среды, в которой синтез проводится. Электроды могут либо сохранять, либо не содержать углерод или состоять из графита, допированного каким-либо элементом.

В свою очередь, жидкая фаза может иметь различный химический состав, который значительно влияет на структуру и состав образующихся нанообъектов. Дуговой разряд в жидкой фазе считается рентабельным методом синтеза наноструктур. Этот метод не требует использования вредных газов, вакуумного оборудования или дорогих лазеров. В настоящей работе рассматриваются процессы, протекающие на электродах и в жидкой фазе в ходе процесса синтеза нанопорошков, и дается объяснение механизма образования углеродных наноструктур, предложена модель, основанная на анализе существующих закономерностей поведения заряженных частиц при экстремальном градиенте температур и давлений.

Экспериментальная установка

Схема установки дугового разряда в жидкой фазе представлена на рисунке 1. Установка состоит из реакционной камеры (стеклянный стакан 1), двух электродов, симметрично расположенных вдоль оси камеры, генератора переменного тока 3 и жидкофазной среды 2, выступающей 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 электрическая цепь между электродами, образуя плазму дугового разряда.

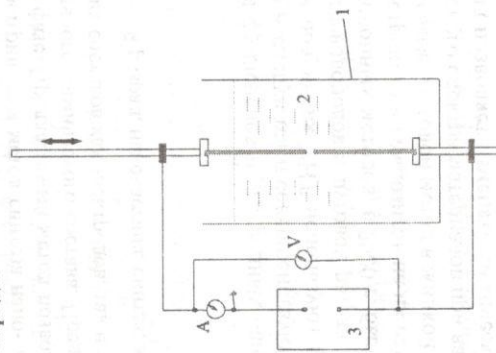


Рис. 1. Схема установки дугового разряда в жидкой фазе:
1 – стакан реакционной камеры; 2 – рабочая жидкостная среда;
3 – источник переменного тока

В проведенных экспериментах синтеза на установке в качестве среды была взята дистиллированная вода, в которой отсутствуют примеси и прочие включения, что позволяет получать чисто углеродные наноматериалы. В плазмохимической реакции дистиллированная вода выступает в роли охлаждающего элемента для предотвращения нежелательных процессов коагуляции получаемых продуктов синтеза, а также в роли диэлектрической среды для предотвращения токов утечки образования депозита на катоде, в ка-

честве инертной среды, не вступающей в химическую реакцию с продуктами синтеза.

Эксперимент

Синтез углеродных наноструктур методом дугового разряда в жидкой фазе проводят в диэлектрических жидкостях. После проведения синтеза образуются суспензия, содержащая кластеры синтезированных наноструктур.

На основании экспериментальных данных разряд в жидкости зажигают разведенным 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.

Установка для синтеза наноструктурированных материалов в жидкой фазе методом электроэрозионного диспергирования в дуговом разряде в рабочем режиме представлена на рисунке 2.

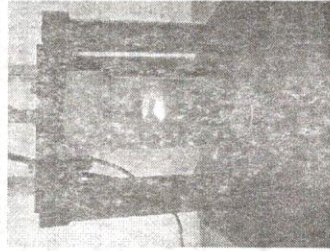


Рис. 2. Рабочий режим плазмохимического процесса синтеза

После синтеза прозрачная жидкая среда становилась мутной из-за присутствия продуктов плазмохимической реакции. Полученный раствор с сажевым продуктом фильтруется и сушится для дальнейших исследований.

По результатам полученных образцов после 30 и 60 минут длительности проведения синтеза при следующих параметрах разряда, химического состава жидкой среды и материала электродов: начальное напряжение 78 В, рабочие параметры $U = 50$ В, $I = 1,8$ А; среда – дистиллированная вода, электроды – графитовые. С увеличением длительности проведения плазмохимического синтеза в дуговом разряде увеличивается концентрация конечного

раскаленные наночастицы погружаются в жидкую среду, предотвращается их унос и стимулируется растворение газов в жидкой среде.

Выводы

Отличительной особенностью обсуждаемого метода синтеза наноструктурных углеродных материалов является тот факт, что благодаря очень быстрому проведению синтеза имеется возможность получать безкаталитические наноструктурные углеродные материалы. Примером такого процесса может служить синтез углеродных нанотрубок испарением чистого графита в жидких средах.

Список литературы

1. Synthesis of nanotubes in the liquid phase / D. V. Schur, A. G. Dubovoy, E. A. Lysenko [et al.] // Proceedings of VIII International Conference "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides". – Sudak, Ukraine, 2003. – P. 399–402.
2. Особенности процессов формирования наноструктур в жидкой фазе / А. Д. Золотаренко, М. Т. Габдуллин, Д. В. Шур [и др.] // Сборник трудов Международной конференции «СДФФО-8». – Алматы, 2013. – С. 210–212.
3. Белая книга по нанотехнологиям. Синтез нанопорошков методом электродугового диспергирования в жидкой фазе / М. Т. Габдуллин, Т. С. Рамазанов, Х. А. Абдуллин [и др.]; под ред. З. А. Мансурова, М. Т. Габдуллин. – Алматы, 2014. – С. 87–88.
4. Keyroun H., Noroozi M., Rashidi A. An improved method for the purification of fullerene from fullerene soot with activated carbon, celite, and silica gel stationary phases // Journal of nanostructure in chemistry. – 2013. – Vol. 3. – P. 45–48.
5. Loutfy R. O., Wexler E. M. Investigation of hydrogen storage in fullerene hydrides // Materials and Electrochemical Research (MER) Corporation. – Arizona, 2001. – P. 85706.
6. Синтез нанопорошков меди методом электродугового диспергирования в жидкой фазе / М. Т. Габдуллин, Т. С. Рамазанов, Х. А. Абдуллин [и др.] // Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/нанонженерия». – Алматы, Казахстан, 2014. – С. 295–297.
7. Obtaining of nanostructure dimaterials by Arcdischarge vaporation method in liquid phase / Kh. A. Abdullin, M. T. Gabdullin, T. S. Ramazanov [et al.] // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: XII Международная конференция. – Усть-Каменогорск, 2015. – С. 27–32.

сажевого продукта. Данные результаты были получены при одинаковых условиях с единственным отличием по времени проведения синтеза. Микроснимки были получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i (FEIcompany, USA) (рис. 3).

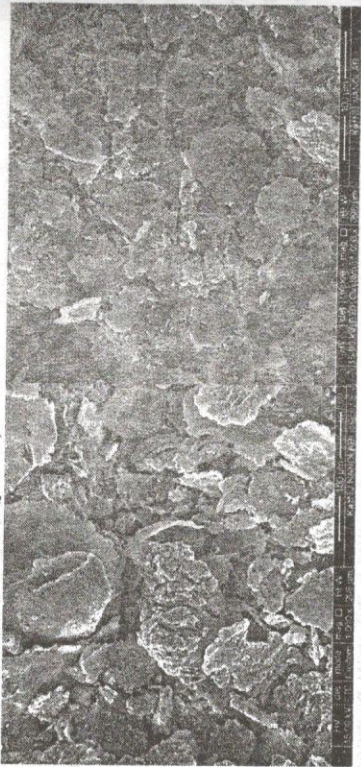


Рис. 3. Синтез углеродных нано- и микропорошков в дуговом разряде в среде дистиллированной воды: а – время синтеза 30 минут; б – время синтеза 60 минут

С увеличением емкости конденсатора от 1 до 40 мкФ увеличивается концентрация образующего сажевого продукта вследствие увеличения этой запасенной энергии на конденсаторе, которая передается в зону плазменной реакции и увеличивает мощность разряда. Определены оптимальные условия синтеза наноструктурированных материалов в дуговом разряде в жидкой среде для получения достаточных концентраций продуктов синтеза и их исследования.

Синтез в дистиллированной воде характеризуется низким выходом наноструктурного продукта по массе. Это можно объяснить не только нехваткой атомов углерода в зоне синтеза, т. к. источниками атомов углерода являются только электроды, но и взаимодействием атомов углерода с атомами кислорода, в результате которого могут образовываться молекулы CO, а при избыточном содержании кислорода – CO₂. Образовавшиеся газы (CO, CO₂), вырываясь из области синтеза в жидкую среду, могут не только destabilизировать электрическую дугу, но и уносить в пространство над раствором захваченные УНС. Destabilization дуги может инициировать формирование дефектных УНС. При использовании электромагнитного вибратора данное явление было сведено к минимуму. Благодаря электромагнитному вибратору происходит намеренное схлопывание зоны синтеза, при котором

**M. T. Gabdullin, D. V. Ismailov, Kh. A. Abdullin, D. G. Batryshev,
D. S. Kerimbekov, K. M. Amirkanova**

*Kazakh National University, Al-Farabi, 050040,
Kazakhstan, Almaty, 71 al-Farabi ave.*

ARC SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES IN THE LIQUID PHASE

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.

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

УДК 537.291:533.9

**Д. Г. Батрышев, Т. С. Рамазанов, М. К. Досболаев,
М. Т. Габдуллин, Е. Ерланулы**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Казахстан, 050040, Алматы, пр. аль-Фараби, 71*

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

В представленной работе рассматривается метод получения композитного материала на основе мелкодисперсных частиц. Предлагаемый метод состоит из двух этапов сепарации, механической – грубой сепарации и плазменной – мягкой сепарации, а также этапа нанесения каталитического нанослоя путем пропитки сепарированных частиц в водных растворах нитрата никеля. В ходе таких процедур был получен композитный порошок мелкодисперсных частиц целолита со средним диаметром 5 мкм и каталитическим слоем никеля. Полученные образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ, Quanta 3D 20M FEI). В ходе экспериментальных работ и микроскопического анализа образцов было обнаружено, что увеличение дисперсности сепарированного порошка приводит к увеличению массовой доли катализатора в композите, а применяемый плазменный метод сепарации для получения частиц высокой дисперсности разрушает каталитический слой.

Ключевые слова: композитный материал, мелкодисперсные частицы, плазма, катализатор, ВЧ-разряд.

Композитный материал – это многокомпонентный твердый материал четкой границей раздела между компонентами. Нанокompозит отличается от других композитных материалов тем, что средний размер одного из компонентов лежит в нанодиапазоне (до 100 нм), в этом случае в нем проявляются размерный эффект и такой материал обладает особыми физическими и химическими свойствами. Данные материалы широко находят применение в самых разных областях человеческой деятельности, например, в электронике [1–3] (транзисторы, диоды, дисплеи и т. д.), в медицине [4–7] (функциональные микрокапсулы и биомаркеры, стенты с нанослоем для лечения атеросклероза), в энергетике [8–10] (создание монокристаллических солнечных панелей) и т. д. Но в некоторых ситуациях требуется контроль величины функционально-химических свойств композитного материала. К примеру, при лечении онкологических заболеваний нередко применяется технология селективной внутренней радиотерапии, которая позволяет уничтожать раковые клетки в внешнем источнике излучения, а внутренним, доставленным непосредственно к больному органу. В такой технологии используется композитный материал – частицы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, где дисперсность таких частиц