

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Институт химии растворов РАН,*

ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, vip@isc-ras.ru

***Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия*

Введение

В современном материаловедении ведущее место отводится наноразмерным порошкам металлов, имеющим функциональные характеристики, отличные от соответствующих конденсированных фаз [1–3]. Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза, в частности от того, позволяет ли данный способ получать частицы, удовлетворяющие требованиям конкретной научной или практической задачи. В этом плане определенные преимущества имеет экологически безопасный электрохимический синтез наноразмерных порошков, в результате которого металл и его соединения переходят из растворенного состояния на катод в виде рыхлых осадков [4, 5]. Практическая реализация процесса электросинтеза предполагает знание факторов, влияющих на формирование осадков и определяющих в дальнейшем их физико-химические свойства.

Начальной стадией образования осадка является нуклеация на активных центрах подложки. Варьируя режим процесса и состав электролита, можно реализовать широкий спектр динамики роста осадка: ускорить либо резко затормозить рост первичных образований и сформировать на их поверхности другие кристаллы. Осаждение при предельных плотностях тока характеризуется замедленностью стадии диффузии катионов металла к поверхности электрода, что способствует формированию рыхлых губчатых высокодисперсных осадков. Добавки поверхностно-активных веществ повышают катодную поляризацию, уменьшают поверхностную энергию порошков, а следовательно, увеличивают вероятность зародышеобразования [6].

Введение полученных ультрадисперсных порошков металлов в состав пластичных смазочных материалов улучшает эксплуатационные свойства сопряженных пар [7]. Проведенные исследования материалов, модифицированных порошками меди и ее оксидами, показали целесообразность практического применения полученных порошков для создания новых, эффективных катализаторов с большой удельной поверхностью в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром [8]. Весьма перспективным представляется использование полученных медьсодержащих порошков для модификации медицинских материалов, чтобы придать им биоцидные свойства [9, 10] по отношению ко многим видам бактерий.

Цель настоящей работы – сопоставление размерных характеристик и состава электролитически осажденных ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из водных и водно-изопропанольных растворов дихлорида меди.

Экспериментальная часть

Ранее методом катодного восстановления из водно-органических растворов электролитов получены ультрадисперсные (наноразмерные) медьсодержащие порошки [11–13]. Катодные осадки, в состав которых входят ультрадисперсная медь и ее соединения, осаждали на предварительно зачищенный стальной цилиндрический катод при постоянном электродном потенциале. Анодом служили оксиднорутениево-титановые пластины. В качестве электролита использовали водный и водно-изопропанольный растворы 0,1 м дихлорида меди.

По окончании электролиза полученный осадок отделяли от электрода, тщательно промывали дистиллированной водой до постоянного значения электропроводности в маточном остатке и высушивали до порошкообразного состояния.

Размерные и морфологические характеристики порошков исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Solver-47-Pro. Анализируемые образцы предварительно диспергировали в ацетоне, наносили полученную суспензию на специальную подложку и высушивали на воздухе. Для равномерного распределения образца данную процедуру осуществляли при вращении подложки в центрифуге (рис. 1). Центрифугирование приводит к растеканию капли по подложке и ее быстрому испарению, что позволяет избежать образования ореолов из частиц вещества вокруг нанесенной на подложку капли.

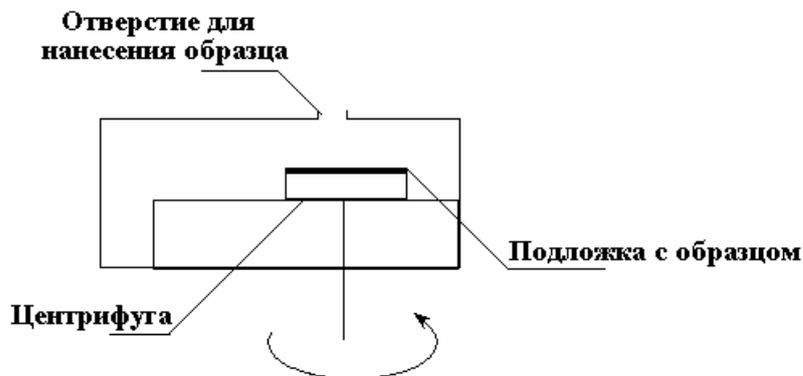


Рис. 1. Схема установки для подготовки образца к исследованиям на атомно-силовом микроскопе

Изображения, полученные методом АСМ, обрабатывали в программе, включающей в себя математическое выравнивание наклона поверхности подложки, построение гистограмм распределения частиц по высотам и анализ формы частиц с помощью диаграмм сечений.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием CuK_α – излучения. Химический состав определялся сопоставлением параметров дифракционных линий исследуемого объекта со справочными данными [14].

Обсуждение результатов

В работах [6, 11] отмечен различный характер распределения по размерам наночастиц, полученных электроосаждением из водных и водно-изопропанольных растворов 0,1 м дихлорида меди.

Сканирование поверхности образца при помощи зонда позволяет получить трехмерное изображение, дающее более полную и наглядную информацию о морфологических особенностях частиц. Пример трехмерного изображения подложки с ультрадисперсными частицами медьсодержащего порошка, полученного электроосаждением из водно-изопропанольного раствора CuCl_2 , представлен на рис. 2.

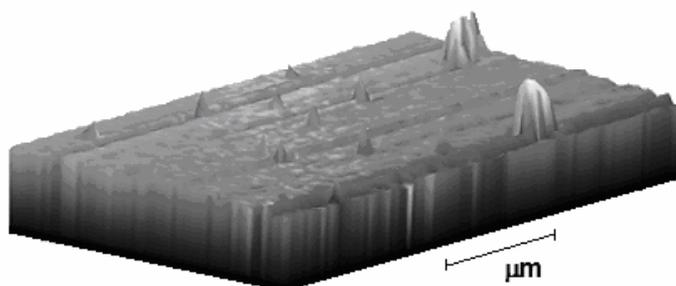


Рис. 2. Трехмерное изображение подложки с ультрадисперсными частицами медьсодержащего порошка

Нетрудно заметить, что наряду с индивидуальными частицами присутствуют агрегаты, состоящие из более мелких частиц. На рис. 3 представлены результаты сканирования этого же образца в контактном режиме (а) и режиме фазового контраста (б).

Отметим, что режим фазового контраста имеет более высокое разрешение и дает возможность получить плоскостные размеры с высокой точностью. Однако данное изображение не несет информации о размерах изучаемых частиц вертикальной плоскости (по высотам). Высота наблюдаемой частицы может быть определена из анализа топографической картины при помощи построения профиля сечения частицы по выбранной оси (рис. 4).

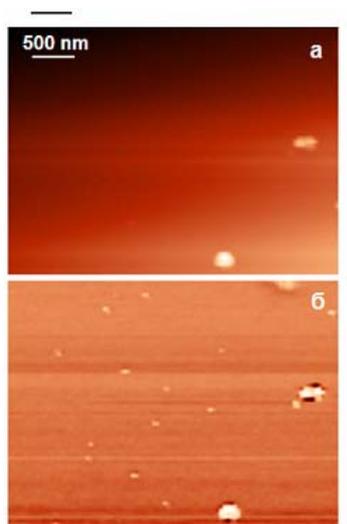


Рис. 3. Характерный вид изображения образца, полученного методом АСМ

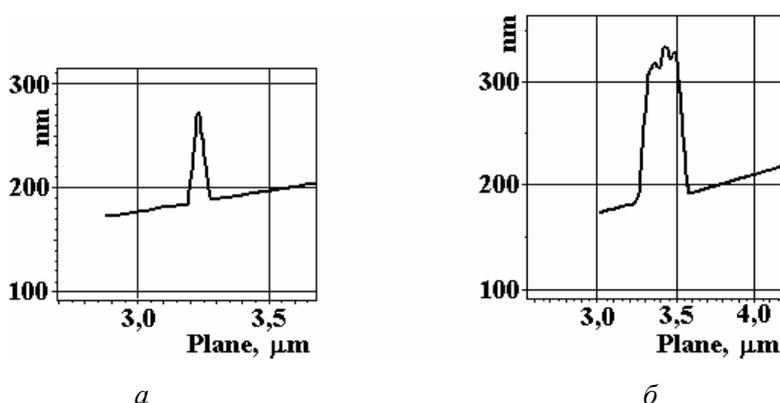


Рис. 4. Профили сечений индивидуальной (а) и агрегированной (б) частиц

Представленные сечения индивидуальной частицы (рис. 4,а) и агрегата (рис. 4,б) показывают, что для индивидуальных частиц вертикальный размер близок к диаметру, в то время как агрегаты имеют высоту, меньшую плоскостных размеров.

По набору топографических изображений исследуемого образца построены гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 5), где под размером подразумевается средний диаметр частиц. Основную часть (~70 %) частиц порошка в первом случае составляют наноразмерные частицы от 100 до 200 нм. Преимущественно это агрегаты неправильной формы, образованные в результате слипания мелких частиц. Распределение порошков по размерам в присутствии $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ меняется. Большая часть (~90 %) частиц порошка приходится на наночастицы с размерами около 40–100 нм, меньшая часть – на более крупные образования.

Качественный состав синтезируемых порошков определен методами рентгенофазового анализа. Согласно данным, приведенным на рис. 6, полученный продукт является многокомпонентным и включает в себя неокисленную медь, оксиды меди (I, II).

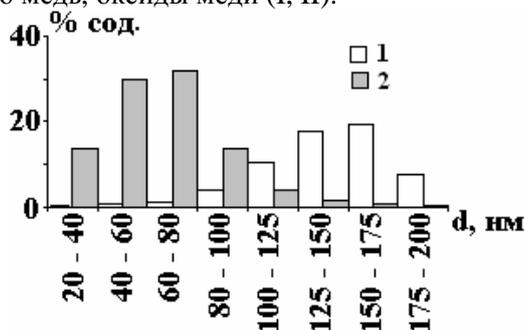


Рис. 5. Гистограммы распределения наноразмерных медьсодержащих частиц в порошке, полученном электроосаждением из водного (1) и водно-изопропанольного (2) растворов дихлорида меди

Преобладание того или иного типа оксида в порошке связано с динамикой роста дендритов и природой перенапряжения, сопровождающего процесс разряда металла. В порошках, полученных из водных электролитов, содержится большее количество Cu и CuO. При добавлении $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в порошок увеличивается содержание Cu_2O . На это указывает увеличение интенсивности линии окиси меди с межплоскостными расстояниями $d=2,46; 2,12; 3,00; 1,51$ нм (рис. 6,а).

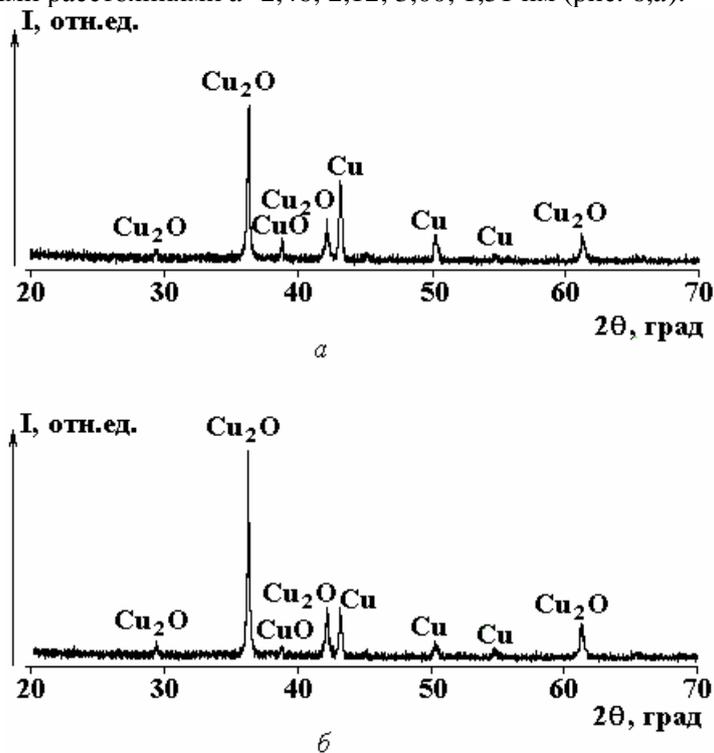


Рис. 6. Рентгенограммы наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водного (а) и водно-изопропанольного (б) растворов дихлорида меди

Средний диаметр частиц рассчитывали по формуле

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где D – размер кристалла, θ – брегговский угол рефлекса, град, k – коэффициент, зависящий от формы кристалла (для частиц сферической формы $k=1$, для остальных $k=0,9$); λ – длина волны, нм; β – ширина рефлекса на $1/2$ высоты, рад.

Обработка дифрактограмм показала, что средний размер кристаллитов меди в медьсодержащем порошке равен 70 ± 10 нм. Средний размер кристаллитов оксидов меди CuO и Cu₂O – 50 ± 10 нм.

При интерпретировании данных рентгенографического эксперимента следует учитывать, что рассеяние рентгеновского излучения происходит на элементах объема. При этом в определение среднего кристаллографического размера кристаллита наибольший вклад будут вносить частицы, которые дают наибольшую объемную долю в общий объем образца. Объем, приходящийся на частицы со средним диаметром d , пропорционален произведению числа частиц N соответствующего размера и третьей степени линейного размера d^3 .

В случае сферических частиц суммарный объем V_d частиц со средним диаметром d можно оценить соотношением (2):

$$V_d = \frac{\pi}{6} N d^3. \quad (2)$$

Для сравнения порошков, полученных в различных условиях, зависимость V_d от размера частиц d была нормирована. В качестве нормировочного параметра использована величина суммарного объема частиц исследуемого порошка (принимается за 100%). Зависимость суммарного объема частиц в порошке от их размера представлена на рис. 7.

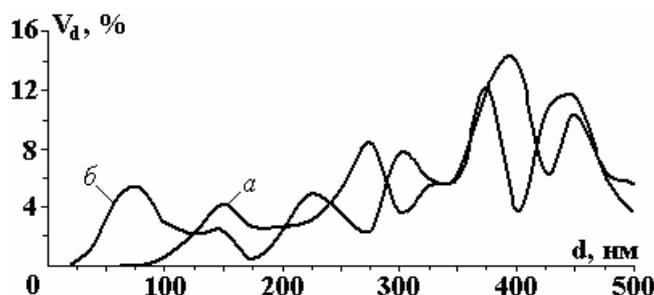


Рис. 7. Объемная доля частиц, соответствующих различным диаметрам для порошков, полученных из водного (а) и водно-изопропанольного (б) растворов дихлорида меди

Характерной особенностью зависимостей для порошков, полученных как из водных растворов, так и из водно-органических сред, является появление периодически повторяющихся максимумов.

В случае водно-изопропанольной среды первый максимум лежит в области 75–80 нм, что позволяет предполагать присутствие в порошке заметного количества частиц, состоящих из одиночных кристаллитов. Периодичность получившихся максимумов (70, 150, 225, 300, 375, 450 нм) дает последовательность увеличения числа кристаллитов в поперечнике частицы. В случае электрокристаллизации из водной среды первый максимум смещен к размерам около 150 нм и повторяется с периодичностью, близкой к 120 нм, что соответствует сумме средних размеров кристаллитов меди и её оксида. Это, возможно, связано с тем, что электрокристаллизация меди из водных растворов сопровождается более интенсивными окислительными процессами и образованием оксидной фазы наряду с восстановленной медью. На это указывает и более высокая интенсивность рефлекса, соответствующего оксиду меди CuO в этом образце.

Выводы

Методом АСМ исследованы размерные и морфологические характеристики порошков, синтезированных электрохимическим катодным восстановлением из водных и водно-органических растворов электролитов. Показано, что введение в состав водного электролита добавок изопропилового спирта приводит к изменению как размерных, так и качественных характеристик полученных порошков. Добавки изопропилового спирта смещают соотношение между компонентами, входящими в состав медьсодержащих порошков, в сторону большего содержания оксида меди (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. Мурашова И.Б., Таушканов П.В., Бурханова Н.Г. Изменение структурных характеристик рыхлого осадка меди при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 835–840.
5. Чуловская С.А., Лилин С.А., Балмасов А.В., Парфенюк В.И. Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.
6. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние состава электролитного раствора на процесс электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 58–63.
7. Тесакова М. В., Парфенюк В. И., Годлевский В. А. Влияние добавок ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков на трибологические свойства промышленных смазок // Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С. 56–62.
8. Тесакова М. В., Парфенюк В. И., Ильин А. А. Физико-химические и каталитические свойства ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим методом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 10. № 11. С. 22–26.
9. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. №10. С. 116–119.

10. Алексеева О.В., Чуловская С.А., Багровская Н.А. и др. Физико-химические и антимикробные свойства пленочных нанокомпозитов на основе гидроксицеллюлозы // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4 (22). С. 84–90.
11. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 6. С. 952–955.
12. Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.
13. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Физико-химические свойства наноразмерных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов дихлорида меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 11. С. 49–54.
14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматиздат, 1961.

Поступила 29.06.09

Summary

Copper-containing ultrafine powders were synthesized from copper dichloride solutions by electrochemical reduction. Morphological and size parameters of particles were analyzed using atomic-force microscope. It is shown that isopropyl alcohol addition led to the significant changes of average size and chemical composition of particles. The isopropyl alcohol admixture shifts the components ratio into powder to the increase of copper oxide (I) concentration.
