



УДК 669.187.526.001.5

## СТРУКТУРА ДВУХФАЗНЫХ КОНДЕНСАТОВ Cu–NaCl, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ВАКУУМЕ

Ю. А. Курапов, С. Е. Литвин,  
Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко

Приведены результаты исследования структуры конденсатов композиции Cu–NaCl, их химического состава и массовой доли кислорода в зависимости от содержания меди, полученных из паровой фазы с использованием электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме. Рассмотрено влияние содержания меди на фазовый состав наночастиц. Исследована кинетика относительного изменения массы пористых конденсатов Cu–NaCl при нагреве до 650 °С и охлаждении на воздухе. Полученные результаты рассмотрены с позиций физической и химической адсорбции.

Results of investigation of structure of condensates of composition Cu–NaCl, their chemical composition and mass fraction of oxygen depending on content of copper produced from vapor phase using electron beam evaporation and condensation in vacuum are given. The effect of copper content on phase composition of nanoparticles was studied. The kinetics of comparative change in mass of porous condensates Cu–NaCl in heating up to 650 °C and air cooling was investigated. The obtained results are studied from the point of view of physical and chemical adsorption.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение; осаждение; наночастицы

Наночастицы, полученные практически всеми способами, находятся в метастабильном неравновесном состоянии. С одной стороны, это обстоятельство осложняет их изучение и использование в нанотехнологии для создания стабильно работающих устройств, с другой, — неравновесность системы позволяет осуществлять необычные и трудно прогнозируемые новые химические превращения. Специфические размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера частиц. Степень активности частицы, в зависимости от размера, обусловлена ее изменяемыми свойствами при взаимодействии с адсорбируемым реагентом [1], основным из которых для металлических наночастиц является кислород. Вследствие высокой активности наночастиц металлов их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой, возможно только в вакууме.

Установлено [2, 3], что наночастицы меди и оксида меди оказывают выраженное антибактериальное действие в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Дальнейшие разработки и создание лекарственных средств на основе наночастиц меди и оксида меди требуют выбора такого способа синтеза наночастиц, который обеспечивал бы получение различных композиций наноматериалов на основе меди с заданным содержанием

необходимых структурных составляющих. Технология электронно-лучевого испарения и конденсации позволяет осуществлять синтез этих наноматериалов [4].

Предметом исследования в данной работе было влияние концентрации меди и температуры отжига на фазовый состав наночастиц в пористой матрице NaCl конденсатов, получаемых способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме.

**Материалы и методика эксперимента.** Наночастицы в пористой солевой матрице получали путем конденсации смешанных молекулярных потоков меди и NaCl в вакуумной электронно-лучевой установке [5–7]. Измеренная температура поверхности медной охлаждаемой подложки при осаждении паровых потоков составляла 30... 50 °С, полученные конденсаты имели толщину 125... 200 мкм. Исследования выполнены на поперечных сколах конденсатов и на порошке измельченного в агатовой ступке конденсата.

Для изучения элементного состава и структуры конденсатов использовали растровый электронный микроскоп CamScan с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy. Фазовый состав наночастиц определяли при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (на микроскопе HITACHI H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ) и рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4-07 в излучении  $\text{CuK}_\alpha$  линии анода с никелевым фильтром.

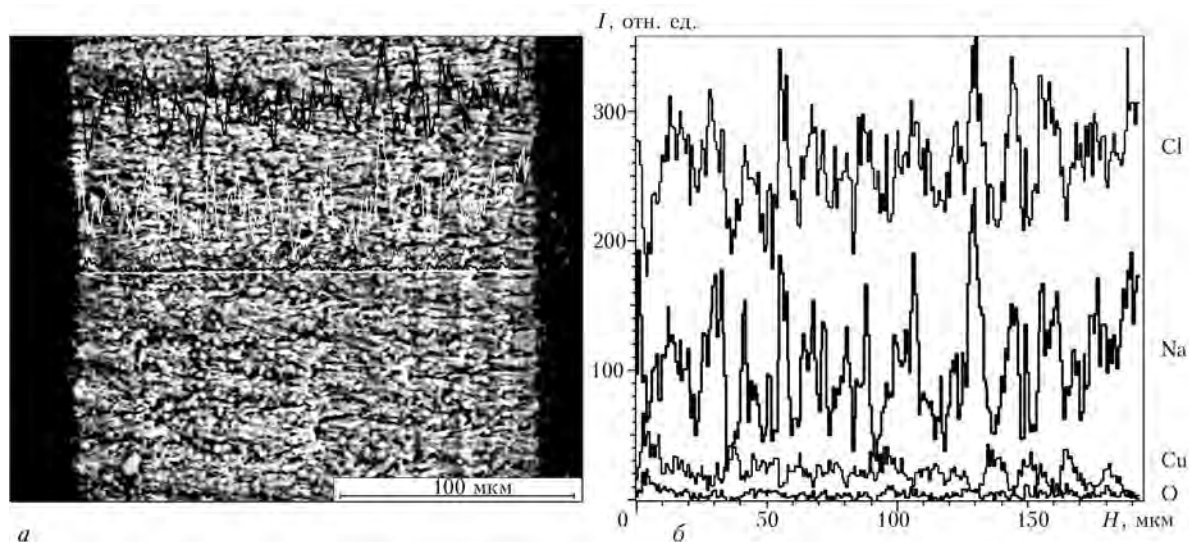


Рис. 1. Микроструктура ( $\times 530$ ) конденсата Cu–NaCl (*a*) и распределение элементов по его толщине (*б*);  $T_{\text{п}} = 30 \dots 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $I$  – интенсивность;  $H$  – толщина конденсата

Кинетику окисления наночастиц меди при непрерывном нагреве и последующем охлаждении на воздухе (со скоростью  $10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в температурном интервале  $20 \dots 650 \text{ } ^\circ\text{C}$  изучали с использованием термогравиметрического анализатора TGA-7.

**Результаты исследований.** Исследования макроструктуры и элементного состава на поперечном сколе конденсата Cu–NaCl показали равномерность распределения элементов (медь, натрий, хлор, кислород) по его толщине (рис. 1). Это свидетельствует о постоянстве соотношения скоростей испарения и конденсации отдельных компонентов. При изучении элементного состава конденсатов с различным содержанием меди в их поперечном сечении обнаружен кислород в количестве, превышающем необходимое для стехиометрического состава оксидов меди (рис. 2). Установлено, что отношение атомарных процентов кислорода и меди (O/Cu) зависит от массовой доли меди и снижается с ее увеличением в конденсате (рис. 2). Высокая адсорбционная способность к кислороду объясняется наличием в конденсате наночастиц малых размеров.

Наночастицы металлов малых размеров характеризуются избыточной энергией и высокой химической активностью [1]. В конденсатах, содержа-

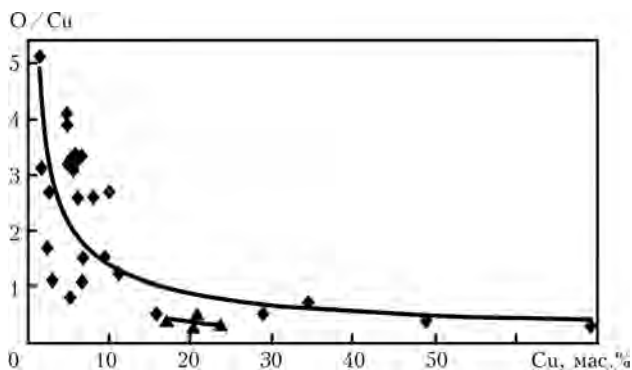


Рис. 2. Зависимость соотношения концентрации кислорода и меди (O/Cu) от содержания меди в конденсатах композиции Cu–NaCl при  $T_{\text{п}}$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 –  $40 \dots 50$ ; 2 – 200

щих от 15 до 30 мас. % меди, вероятность агрегации наночастиц в паровом потоке и при осаждении на подложку велика, при этом соотношение кислорода и меди приближается к стехиометрическому (рис. 2), что подтверждает высокую адсорбционную способность наночастиц малых размеров к кислороду [1]. Увеличение температуры подложки  $T_{\text{п}}$  при получении конденсата приводит к снижению соотношения атомарных процентов кислорода и меди (рис. 2), что связано в первую очередь с увеличением размеров наночастиц и сокращением суммарной площади их поверхности.

При исследовании тонких сколов конденсатов Cu–NaCl методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружено присутствие наноразмерной субстанции (рис. 3), фазовый состав которой соответствовал преимущественно  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Более полное представление о фазовом составе наночастиц в зависимости от содержания меди в конденсате дают результаты рентгеноструктурного анализа (таблица).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при содержании меди в конденсате до 20 мас. %, когда вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и осаждении на подложке мала, в пористом конденсате с мелкими наночастицами в воздушной среде рентгенофазовым анализом (РФА) обнаруживаются  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  (таблица).

При массовой доле меди в конденсате  $20 \dots 30 \text{ } \%$  вероятность агрегации наночастиц в смешанном паровом потоке и при осаждении повышается. Таким образом, в конденсате присутствует преимущественно фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$  (таблица).

При содержании меди от 30 до 50 мас. % увеличивается доля крупных наночастиц; наряду с преимущественным присутствием  $\text{Cu}_2\text{O}$  обнаружены фазы  $\text{CuO}$  и медь (таблица). Когда содержание меди в конденсате превышает 50 мас. %, наряду с фазой  $\text{Cu}_2\text{O}$  значительно возрастает доля фазы меди, а фаза  $\text{CuO}$  отсутствует (таблица).

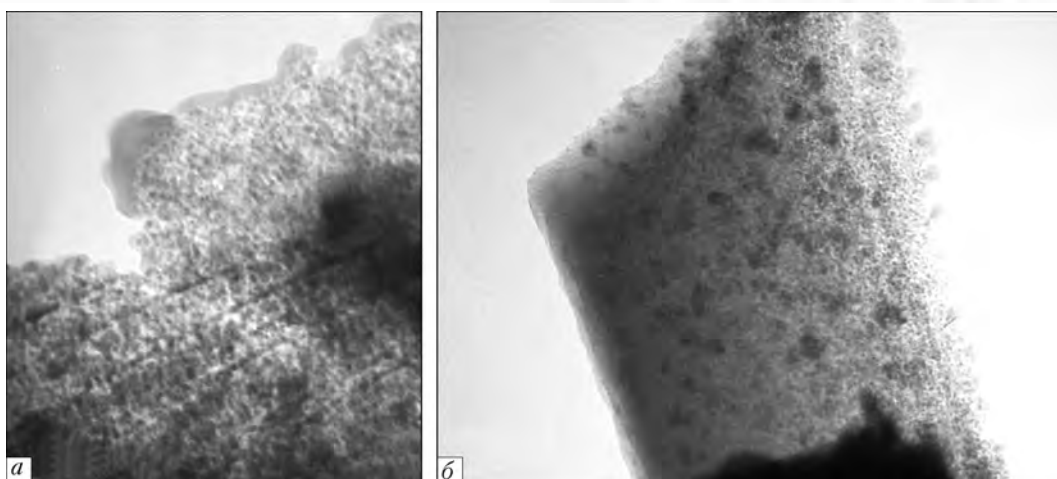


Рис. 3. Микроструктура исходных конденсатов Cu-NaCl; а –  $\times 300000$ ; б –  $\times 180000$

Следовательно, в воздушной среде происходит физическая адсорбция влаги и воздуха открытой поверхностью наночастиц меди, вкрапленных в микро- и наноразмерных порах солевой матрицы. Благодаря кислороду воздуха наночастицы меди превращаются в оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  (таблица).

В свою очередь, образующиеся очень активные мелкие наночастицы оксидов меди, взаимодействуя с атмосферой воздуха, адсорбируют на своей поверхности влагу и кислород, увеличивая концентрацию последнего в конденсате, что продемонстрировано при исследовании элементного состава на поперечных сколах конденсатов с малым содержанием меди (рис. 2, Cu до 20 мас. %). С увеличением концентрации меди в конденсате размер наночастиц возрастает, а их активность уменьшается. Поэтому менее активная адсорбция влажного воздуха и, следовательно, кислорода (рис. 2, Cu > 20 мас. %), способствует преимущественному образованию фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (таблица, № 3–7).

По мере дальнейшего повышения концентрации меди и укрупнения наночастиц менее активные из них адсорбируют практически такое же количество влажного воздуха и кислорода (рис. 2, Cu > 20 мас. %). Поэтому освободившийся кислород (в связи с появлением чистой меди) частично идет на доокисление фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  в фазу  $\text{CuO}$  (таблица, № 8–11).

Кроме изменения концентрации меди, фазовый состав наночастиц в конденсатах Cu-NaCl можно регулировать посредством термической обработки конденсатов. Нагрев на воздухе активизирует диффузионные процессы, приводящие к коагуляции и увеличению размеров наночастиц и ускоренному их окислению, что зафиксировано при термогравиметрическом анализе кинетики относительного изменения массы пористого конденсата Cu-NaCl при его нагреве до температуры 650 °C и последующем охлаждении на воздухе.

| Фазовый состав наночастиц в конденсатах Cu-NaCl |            |   |                       |              |
|---|------------|---|-----------------------|--------------|
| № п/п   | Cu, мас. % | Фазовый состав наночастиц по данным РФА, отн. % |                       |              |
|   |            | Cu  | $\text{Cu}_2\text{O}$ | $\text{CuO}$ |
| 1   | 13,7       | 0   | 75,0                  | 25,0         |
| 2   | 19,3       | 0   | 40,0                  | 60,0         |
| 3   | 23,0       | 0   | 100,0                 | 0            |
| 4   | 26,0       | 0   | 100,0                 | 0            |
| 5   | 26,0       | 0   | 86,2                  | 13,8         |
| 6   | 27,5       | 0   | 100,0                 | 0            |
| 7   | 30,0       | 0   | 90,9                  | 9,1          |
| 8   | 32,6       | 13,2  | 73,6                  | 13,2         |
| 9   | 33,1       | 13,5  | 70,3                  | 16,2         |
| 10  | 36,0       | 0   | 83,9                  | 16,1         |
| 11  | 47,1       | 13,9  | 69,4                  | 16,7         |
| 12  | 55,1       | 49,1  | 50,9                  | 0            |

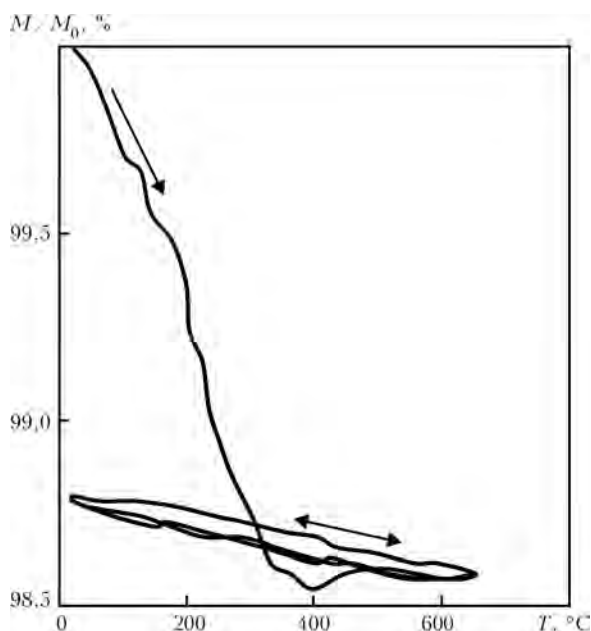


Рис. 4. Кинетика относительного изменения массы  $M$  измельченного конденсата Cu-NaCl (13,7 мас. % меди) при двух циклах нагрева и охлаждения на воздухе;  $M_0$  – масса исходного конденсата

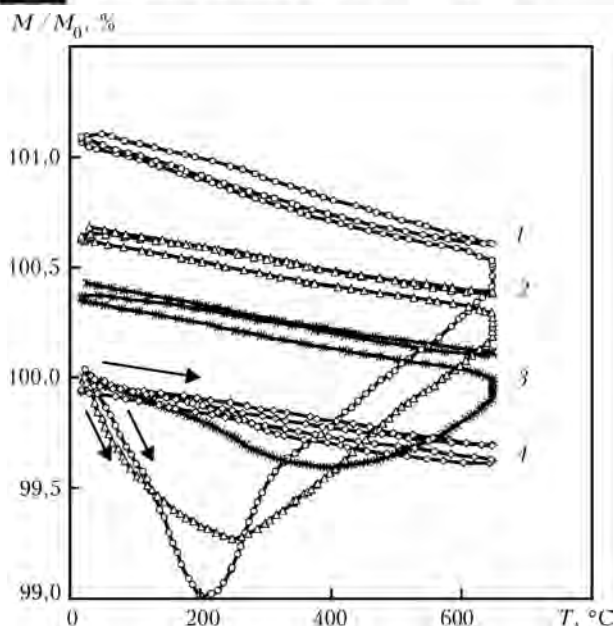


Рис. 5. Кинетика относительного изменения массы измельченного конденсата Cu–NaCl (22 мас. % меди) при двух циклах нагрева и охлаждения на воздухе в зависимости от температуры отжига: 1 – исходный; 2 – 200 °С, 10 мин; 3 – 400 °С, 13 мин; 4 – 650 °С, 5 мин

Исследования, проведенные на конденсатах Cu–NaCl, содержащих 13,7 мас. % меди (рис. 4), показали, что с ростом температуры до 400 °С (нагрев со скоростью 10 °С/мин) масса пористого конденсата снижается за счет удаления влаги (до 100... 120 °С) и гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  (что подтверждено инфракрасной спектроскопией). Дальнейшее повышение температуры (более 400 °С) способствует увеличению массы пористого конденсата вследствие перехода фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  в фазу  $\text{CuO}$  (рис. 4).

После нагрева до 650 °С в конденсате присутствует только фаза  $\text{CuO}$ , поэтому последующие циклы охлаждения и нагрева не изменяют фазовый состав конденсата (рис. 4). Увеличение продолжительности отжига конденсата в диапазоне низких температур (200... 400 °С) способствует более полному прохождению диффузионных процессов. Так, после отжига на воздухе при значениях температуры 300 и 400 °С в течение 1 ч медь в конденсате присутствует в виде фазы  $\text{CuO}$ .

С повышением концентрации меди в конденсате (до 22 мас. %) доля адсорбированного воздуха понижается за счет увеличения размеров наночастиц и уменьшения их активности (рис. 5, кривая 1). Для перевода большего количества фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (таблица) в фазу  $\text{CuO}$  требуется больше кислорода, поэтому при нагреве выше 200 °С на кривой тер-

могравиметрического анализа (ТГА) отмечается прирост массы образца конденсата вплоть до температуры 650 °С (рис. 5, кривая 1).

После отжига этого конденсата при температуре 200 °С, 10 мин частично прошедшие диффузионные процессы, способствующие окислению и коагуляции наночастиц, еще больше снижают долю адсорбированного воздуха (рис. 5, кривая 2). Соответственно уменьшается доля дополнительного кислорода воздуха для перевода фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  в фазу  $\text{CuO}$ , что отмечается меньшим приростом массы конденсата во втором цикле нагрева (рис. 5, кривая 2). После отжига конденсата в течение 13 мин при 400 °С зафиксировано дальнейшее снижение указанных параметров (рис. 5, кривая 3).

После отжига конденсата при 650 °С в течение 5 мин прошедшие диффузионные процессы приводят к полному переходу фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  в фазу  $\text{CuO}$ , а укрупнившиеся наночастицы настолько теряют свою активность, что конденсат становится практически нейтральным по сорбционным свойствам, а на кривых ТГА не обнаружено отклонений (рис. 5, кривая 4).

Таким образом, путем управления активностью (размером) наночастиц за счет концентрации меди в конденсате, температурой нагрева и продолжительностью отжига можно создавать композиции наноматериалов на основе меди с заданным содержанием структурных составляющих.

1. Серев Г. Б. Нанохимия. — М.: Изд-во Москов. ун-та, 2007. — 336 с.
2. Глуценко Н. Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 1988. — 50 с.
3. Глуценко Н. Н., Богословская И. П., Ольховская И. П. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов // Химическая физика. — 2002. — 21, № 4. — С. 79–85.
4. Наносеребро: Технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению / И. С. Чекман, Б. А. Мовчан, М. И. Загородный и др. // Мистецтво лікування. — 2008. — № 5. — С. 32–34.
5. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології і фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.
6. Пат. 87177 Україна, МПК В 82 В 3/00. Спосіб одержання наночастинок для магнітних рідин електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі, спосіб одержання магнітної рідини й магнітна рідина, що одержана цим способом / Б. Є. Патон, Б. О. Мовчан, Ю. А. Курапов. — Опубл. 25.06.2009; Бюл. № 12.
7. Мовчан Б. А., Курапов Ю. А., Романенко С. М. Магнітні жидкості, що утворюються електронно-лучевим випаровуванням і конденсацією  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в вакуумі: Тез. докл. Міжнарод. конф. HighMatTech. (Київ 15–19 окт. 2007 г.) — Київ, 2007. — 275 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 14.04.2011