

## СОВМЕСТНЫЙ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ И ПАЛЛАДИЯ

Нерушев О.А.<sup>1</sup>, Баранов Е.А.<sup>1</sup>, Серебрякова М.А.<sup>1</sup>, Костогруд И.А.<sup>2</sup>, Калюжный Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (Пр. академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия), e-mail: [marina-serebryakova-5-02@yandex.ru](mailto:marina-serebryakova-5-02@yandex.ru)

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет (ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия)

В работе проведены экспериментальные исследования возможности плазменно-дугового метода для совместного синтеза наночастиц алюминия и палладия. Метод основан на анодном распылении композиционных, графит – Al – Pd электродов. Синтез осуществлен в две стадии: 1) плазменно-дуговое распыление, при котором формируются наночастицы палладия и алюминия на углеродной матрице; 2) отжиг синтезированного материала в кислородсодержащей атмосфере для удаления углеродной матрицы и формирования оксида алюминия. Проведен ступенчатый отжиг синтезированного материала в течение двух часов в воздухе до температуры 950 °С. Анализ синтезированного материала проведен методами просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что при отжиге синтезированного материала в кислородсодержащей атмосфере происходит удаление углеродной матрицы, формирование полых наночастиц оксида алюминия, коагуляция наночастиц палладия в частицы размером более 100 нм.

Ключевые слова: плазменно-дуговой синтез, наночастицы металлов, наночастицы оксидов.

## JOINT ARC-PLASMA SYNTHESIS NANOPARTICLE OF ALUMINIUM AND PALLADIUM

Nerushev O.A.<sup>1</sup>, Baranov E.A.<sup>1</sup>, Serebriakova M.A.<sup>1</sup>, Kostogrud I.A.<sup>2</sup>, Kaluzhny N.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kutateladze Institute of Thermophysics (Lavrent'eva ave. 1, Novosibirsk 630090, Russia), e-mail: [marina-serebryakova-5-02@yandex.ru](mailto:marina-serebryakova-5-02@yandex.ru)

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, (Pirogova s., 2, Novosibirsk, 630090, Russia)

Experimental investigations of the possibility of joint synthesis of aluminum and palladium nanoparticles have been carried out. Method is based on anode dispersion of composite carbon – Al – Pd electrode. Synthesis is realized in two stages: 1) arc-plasma dispersion to form nanoparticles of Pd and Al on carbon matrix; 2) annealing synthesized material has been carried out two hours in air up to temperature 950 oC. Analysis of synthesized materials has been done with use of transmission electron microscopy. It was shown, while annealing of synthesized material in oxygen containing atmosphere carbon is removed, hollow nanoparticles of alumina is formed, coagulation of palladium nanoparticles in particles with size bigger than 100 nm.

Keywords: arc-discharge synthesis, metal nanoparticles, oxide nanoparticles.

### Введение

Плазменно-дуговые методы синтеза наночастиц основаны на первоначальном разложении материала до атомарного либо молекулярного состояния за счет высоких температур в области дугового разряда с последующей сборкой наноструктур при охлаждении среды.

Использование электрической дуги для синтеза наноматериалов связано с пионерской работой Кречмера с соавторами [5] по синтезу фуллеренов. Затем эта же технология была использована для синтеза углеродных нанотрубок [4]. Далее электрическая дуга в буферном инертном газе при пониженном давлении была использована для синтеза металл-углеродных наночастиц [3; 6]. В отмеченных работах использовалась электрическая дуга постоянного тока в среде инертного газа при давлении 1–500 тор. В этих условиях происходит

эффективная эрозия анода, которая приводит к образованию в высокотемпературной области атомарных компонент, входящих в состав анода. При диффузионном и конвективном движении продуктов распыления в буферном газе происходит их охлаждение, сопровождающееся протеканием процессов гетерогенной конденсации.

Процессы синтеза и свойства наночастиц палладия на углеродной матрице описаны в [3]. Синтез наночастиц оксида алюминия реализован в работах [2; 7] на основе двухстадийного процесса: синтез наночастиц алюминия на углеродной матрице; последующий отжиг в кислородсодержащей атмосфере. Идея настоящего исследования состояла в совместном плазменно-дуговом синтезе наночастиц алюминия и палладия с последующим отжигом в кислородсодержащей атмосфере с целью получения наночастиц оксида алюминия, покрытых палладиевой оболочкой. Практическая направленность работы состояла в разработке новых каталитических систем и методов их синтеза.

### **Эксперимент**

Эксперименты проведены в электрической дуге постоянного тока, при давлении буферного газа (использовался гелий) 25 тор, при токе дуги 100 А. Распыляемый электрод (анод) представляет собой графитовый стержень длиной 70 мм и диаметром 7 мм. По центру электрода просверлено отверстие, в которое устанавливается алюминиевый стержень диаметром 1.5 мм, вокруг которого оборачивалась палладиевая фольга. Примерное молярное соотношение распыляемых материалов составляло  $Al : C : Pd = 1 : 25 : 0.25$ , а весовое -  $Al : C : Pd = 1 : 12 : 1$ . Распыленный материал осаждается на охлаждаемых экранах. Отжиг синтезированного материала реализован в трубчатой высокотемпературной печи в воздухе до температур 950 °С.

### **Результаты**

Исследования ПЭМ снимков совместно с энергодисперсионным анализом показали, что материал представляет собой наночастицы палладия с характерными размерами 3–5 нм и наночастицы алюминия и карбида алюминия [7] на аморфной углеродной матрице. При отжиге материала в кислородсодержащей атмосфере начинаются процессы окисления углерода с образованием монооксида и диоксида углерода, формирование оксида алюминия, а при температуре 650 °С окисляется карбид алюминия. Ступенчатый отжиг материала до температур 950 °С показал, что основная потеря массы происходит до температуры 600 °С (рис. 1), окисление карбида алюминия происходит практически без изменения массы. Учитывая исходный состав распыляемого электрода, можно заключить, что при максимальных температурах отжига остаток представляет собой оксид алюминия и палладий. При температуре 450 °С, несмотря на заметную потерю массы, морфология

материала все еще представляет собой углеродную матрицу с отчетливо видимыми наночастицами палладия, алюминий не виден (рис. 2).

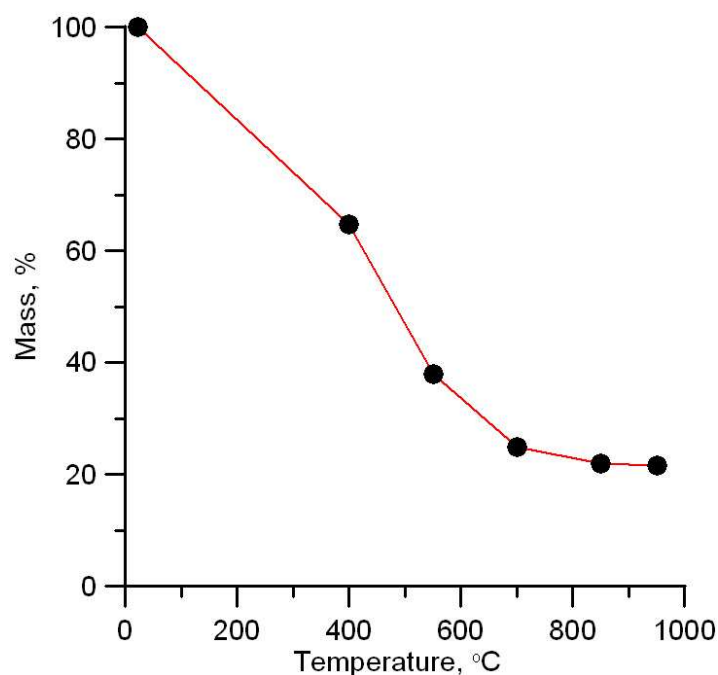


Рис. 1. Потеря массы образца при ступенчатом отжиге синтезированного материала.

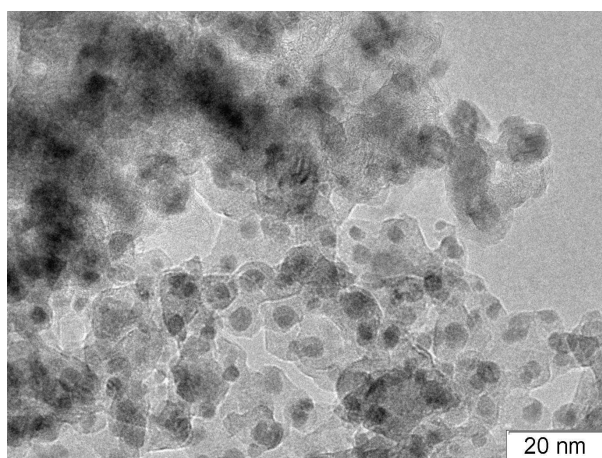


Рис. 2. Морфология материала, отожженного при температуре 450 °C.

Серые области на рис. 2 соответствуют аморфному углеродному материалу, темные частицы - палладий. Частицы алюминия визуалью не различимы на ПЭМ-снимках вследствие большой дисперсности (не более 1 нм) и малого контраста алюминия на фоне углерода [7]. Измерения по ПЭМ-фотографиям показали, что средний размер наночастиц палладия составляет 3.8 нм.

При дальнейшем отжиге происходит формирование оксида алюминия, удаление углеродной матрицы и сближение наночастиц палладия, что может приводить к их коагуляции. Как

показали эксперименты, при полном удалении углеродной матрицы наночастицы палладия не покрывают всю образовавшуюся матрицу из наночастиц оксида алюминия, а формируют наночастицы, размер которых существенно превышает исходный размер наночастиц палладия (рис. 3). Как видно из

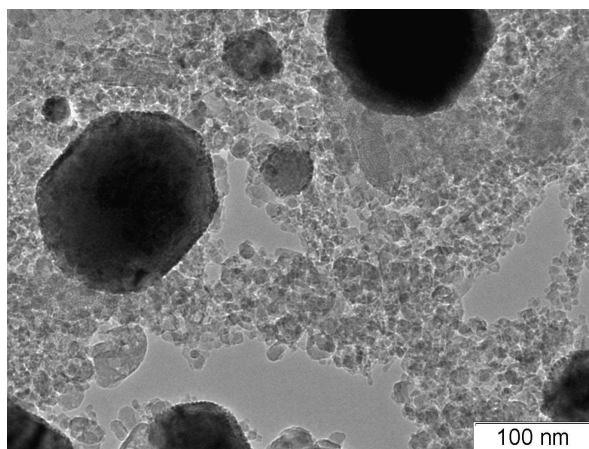


Рис. 3. Морфология материала, отожженного при температуре 950 °С.

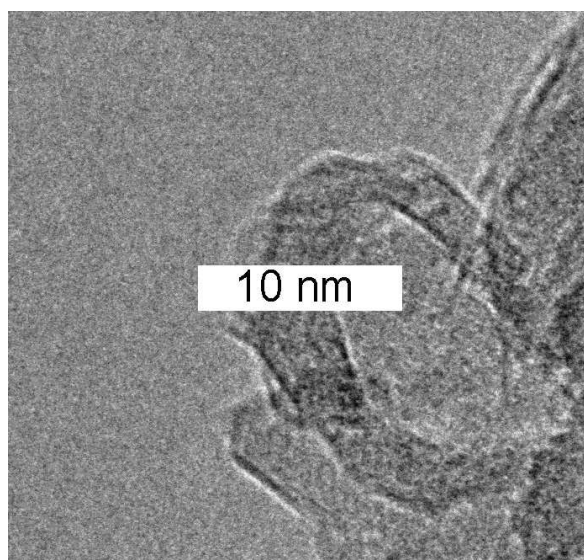


Рис. 4. Морфология наночастиц оксида алюминия.

рисунка 3, размер наночастиц палладия может превышать 100 нм. Анализ морфологии наночастиц оксида алюминия показал, что аналогично [7] они представляют собой полые оболочки с характерным размером 10 нм и толщиной стенки 2–3 нм (рис. 4).

При обычных условиях Al в Pd не растворяется, высокая растворимость может быть достигнута при больших скоростях кристаллизации (до 5-20% ат. Pd в Al) [1]. В наших условиях при конденсации распыляемого электродного материала методом EDAX не обнаружено следов алюминия в палладиевых частицах, что может быть объяснено более ранней конденсацией палладиевых частиц при разлете материала из зоны дугового разряда.

Сформировавшиеся палладиевые частицы изолируются в Al – C-матрице, что предотвращает их последующую коагуляцию. При отжиге в кислороде существенная часть матрицы выгорает, что приводит к контакту и коагуляции палладиевых частиц, при этом алюминий переходит в оксид и не взаимодействует с частицами Pd. Таким образом, синтезированный материал представляет собой частицы Pd в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размер частиц Pd при описанном механизме формирования должен определяться исходным соотношением Pd/Al в стержне. Синтезированный материал может быть востребован в различных приложениях каталитической химии.

### **Заключение**

1. В работе осуществлено плазменно-дуговое распыление композитного графит – алюминий – палладий электрода.
2. Синтезированный материал представляет собой нанодисперсные частицы алюминия и палладия на углеродной аморфной матрице.
3. После отжига в кислородсодержащей атмосфере наночастицы палладия коагулируют в частицы размером более 100 нм, а сформированный оксид алюминия представляет собой полые оболочки с характерным размером 10 нм.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашение № 8646.*

### **Список литературы**

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общ. ред. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. - 996 с.
2. Зайковский А.В., Федосеев А.В., Сахапов С.З., Евтушенко А.Б., Серебрякова М.А., Костогруд И.А., Калюжный Н.А., Андреев М.Н., Баранов Е.А., Соколов Р.Е., Смовж Д.В., Новопашин С.А. Плазменно-дуговой синтез наночастиц оксидов и карбидов вольфрама и алюминия // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2013. – Т. 8, вып. 2. – С. 95-101.
3. Мальцев В.А., Новопашин С.А., Нерушев О.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, вып. 5–6. – С. 85-89.
4. Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
5. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Hoffman D.R. Solid C-60 – a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-358.

6. Scott J.H., Majetich S.A. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – № 17. – P. 12564-12571.

7. Smovzh D.V., Kalyuzhnyi N.A., Zaikovskiy A.V., Novopashin S.A. Synthesis of Hollow Nanoparticles  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Advances in Nanoparticles. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 120-124.

**Рецензенты:**

Ребров А.К., д.ф.-м.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук», г.Новосибирск.

Новопашин С.А., д.ф.-м.н., заведующий лабораторией разреженных газов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук», г.Новосибирск.