

Получение нанопорошков ZnO методом искрового разряда: влияние параметров синтеза на дисперсность и фазовый состав

А.Д. Максимов^{1,*}, И.В. Бекетов^{1,2}, А.И. Медведев¹, О.Р. Тимошенкова¹, А.В. Багазеев¹

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
*a.d.maksimov1415@gmail.com

Аннотация. В текущей работе описывается получение наночастиц ZnO методом искрового разряда. Проведены исследования состава и дисперсности полученных образцов. Исследования фазового состава и параметров кристаллической решетки, проведены методом рентгенофазового анализа (РФА). Оценка дисперсности получаемых наночастиц осуществлялась измерением площади удельной поверхности, методом БЭТ (Метод Брунауэра, Эммета и Теллера). Также оценено влияние мощности работы установки на массовый выход нанопорошка ZnO. Полученные результаты показали, что влияние энергии разрядов на дисперсность нанопорошков, оказалось не столь значительно. Однако при исследовании влияния мощности работы установки на производительность нанопорошка ZnO, обнаружена нелинейная зависимость.

Ключевые слова: оксид цинка, нанопорошки, искровой разряд.

1. Введение

Оксид цинка (ZnO) является полупроводниковым материалом и активно используется в промышленности. Отличительным свойством материала является широкая запрещённая зона, равная 3.37 эВ. Благодаря этому ZnO находит свое применение в производстве светоизлучающих диодов ультрафиолетового диапазона, а также при изготовлении лазерной техники [1]. Кроме того, в электронной промышленности ZnO часто применяется в качестве полупроводникового слоя варисторов. Также материал находит свое применение в точной мехатронике, поскольку обладает пьезоэлектрическими свойствами [2–4] и в биомеханике и протезировании, благодаря биосовместимости материала и низкой токсичности [2, 5].

Одним из других применений ZnO является использование в качестве прозрачного анодного слоя фотоэлементов [6, 7]. Преимуществом ZnO по сравнению с другими полупроводниковыми материалами, применяемыми в данной области, являются высокие оптические характеристики и низкая стоимость. Однако внедрению данного материала препятствуют адаптация текущих производственных линий под ZnO и высокая чувствительность материала к влажности и температуре окружающего воздуха.

Более перспективным направлением, на наш взгляд, является применение ZnO в качестве фотокаталитического материала. При переходе в наноразмерное состояние, ZnO проявляет сильную фотокаталитическую активность, благодаря высокому значению отношения площади поверхности к массе и равномерному распределению активных центров. Применение Al и SiO в качестве 5% добавок, существенно повышает фотокаталитическую активность [8].

Получение наноразмерного ZnO возможно достаточно широким набором методов. Однако далеко не каждый из них позволяет получить наноматериалы с размерами в диапазоне 10–20 нм. Одним из физических способов получения наноматериалов ZnO, являются газофазные методы синтеза [9, 10]. Отличительной особенностью данного способа являются высокие значения дисперсности получаемых наноматериалов. В числе перспективных газофазных методов синтеза наночастиц находится метод искрового разряда [11], в основе которого лежит испарение металлических электродов под действием тока искровых разрядов, с последующей конденсацией паров в наночастицы.

В настоящей работе представлены результаты исследования получения наночастиц ZnO методом искрового разряда, а также исследованы характеристики полученных образцов. Целью исследования являлось изучение влияния энергии разрядов на площадь удельной поверхности нанопорошка ZnO, а также исследование его фазового состава. Кроме того, была поставлена задача, получить зависимость производительности нанопорошка ZnO на экспериментальной установке от потребляемой мощности, для определения оптимальных параметров синтеза.

2. Подготовка образцов

Получение нанопорошков производилось на экспериментальной установке синтеза наночастиц методом искрового разряда [12]. Схема установки показана на Рис. 1. В качестве накопителя энергии применен один конденсатор ИК-100, емкостью 0.1 мкф. Зарядка накопителя осуществлялась источником высокого напряжения ВИП-50, в диапазоне от 8 до 18 кВ. Инициирование разряда реализуется за счет подачи на центральный сдвоенный электрод коротких запускающих импульсов с напряжением до 30 кВ и длительностью 5 мкс от «генератора импульсов запуска». Частота следования разрядов варьировалась от 20 до 80 Гц, и устанавливалась в зависимости от заданного предельного тока зарядки емкостного накопителя.

Испаряемый, под действием тока разрядов, материал электродов уносится из разрядной камеры в потоке рабочего газа. По мере движения материала из разрядной камеры, происходят процессы кристаллизации и коалесценции наночастиц. В дальнейшем сформированный поток наночастиц попадает в коллектор, выполняющий роль аэродинамического фильтра крупной фракции и осколков, а также накопление и дальнейшее извлечение синтезируемого нанопорошка. В качестве рабочего газа применен воздух, нагнетаемый в разрядную камеру с помощью компрессора, и предварительно проходя фильтрацию через воздушный фильтр.

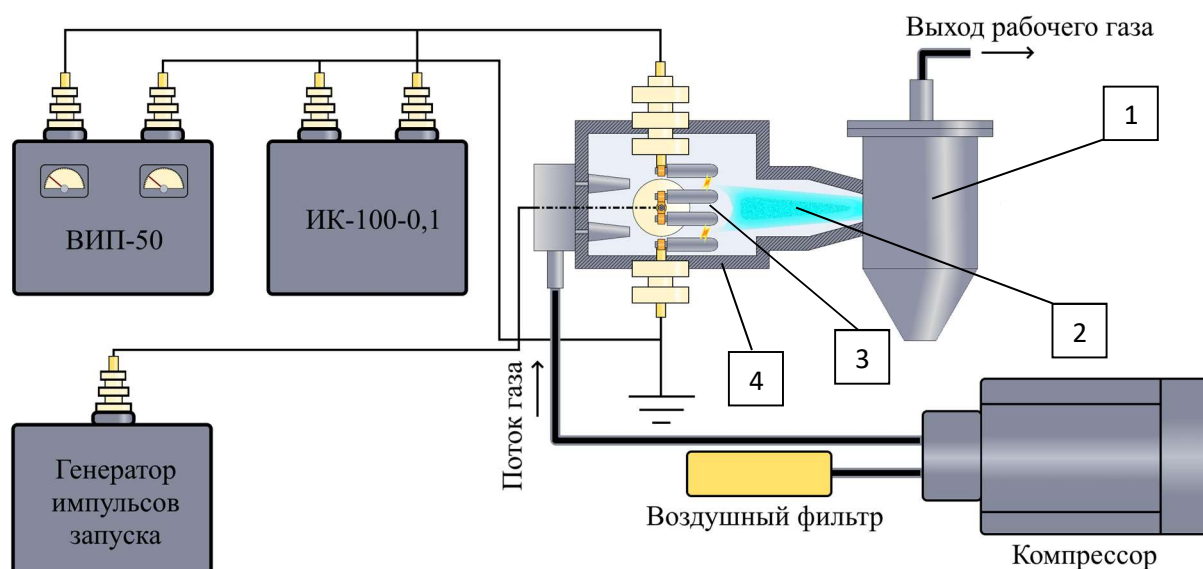


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – коллектор нанопорошка, 2 – поток наночастиц, 3 – Zn электроды, 4 – разрядная камера.

В целях исследования влияния энергии разрядов на дисперсность наночастиц ZnO и производительность экспериментальной установки, были получены несколько образцов, при разных значениях зарядного напряжения емкостного накопителя и зарядного тока. Мощность

работы источника варьировалась на уровне 350–520 Вт и рассчитывалась по среднеквадратичному значению напряжения высоковольтного источника и тока зарядки конденсатора ИК-100. Регулировка мощности осуществлялась подстройкой частоты следования разрядов и ограничением тока зарядки. Значение зарядного напряжения, зависело от расстояния между электродами. Давление и поток газа в разрядной камере поддерживались на одном уровне для всех экспериментов и составляли 1.2×10^5 Па и 70 л/мин соответственно. Среднеквадратичное значение напряжение определялось по измерительным приборам источника высокого напряжения. Учитывая, что зарядка конденсатора производилась постоянным током, а напряжение имело пилообразную форму, то амплитудное напряжение вычислялось по формуле (1).

$$U_0 = \sqrt{3}U_{rms} , \quad (1)$$

Где U_{rms} – среднеквадратичное (действующее) значение напряжения.

3. Результаты и обсуждение

В ходе синтеза образцов исследовались такие параметры как: масса образца, площадь удельной поверхности, фазовый состав. Полученные данные представлены в Таблице 1. Значение массы образцов измерялось на аналитических весах CE224-C, компании Сартогосм. Дисперсность синтезируемых нанопорошков оценивалась на анализаторе площади удельной поверхности TriStar 3000 методом БЭТ.

Таблица 1. Параметры полученных образцов.

Номер образца	Зарядное напряжение, кВ	Энергия единичного разряда, Дж	Потребляемая мощность, Вт	Скорость синтеза, г/ч	Площадь удельной поверхности, м ² /г
ZnO1604241	8.69	3.77	412.5	0.47	19.99
ZnO1504241	10.15	5.15	350	0.48	21.63
ZnO1604242	10.65	5.67	420	0.66	23.66
ZnO1504243	12.59	7.93	455	0.76	19.97
ZnO1504242	14.83	10.99	412.5	0.99	20.37
ZnO1604243	18.13	16.43	427.5	0.69	19.41

Результаты экспериментов показали, что значения площади удельной поверхности нанопорошков ZnO, слабо зависит от зарядного напряжения накопителя, то есть от энергии разрядов. Разница между наибольшим значением и наименьшим составляет всего 4.25 м²/г. К тому же, полученные значения достаточно низкие, по сравнению с нанопорошками других оксидов металлов, синтезированных на той же экспериментальной установке [13]. Вероятно, это связано с особенностями морфологии наночастиц ZnO и процессов кристаллизации паров. Поскольку ZnO при кристаллизации минует жидкую фазу при условиях, создаваемых в экспериментальной установке [14], то предположительно это препятствует формированию сферических наночастиц, а процесс роста кристаллов протекает гораздо продолжительное время.

Фазовый состав полученных образцов исследовался на рентгенно-фазовом анализаторе (РФА) D8 DISCOVER компании Bruker (Рис. 2). Дифрактограмма снималась на медном излучении (Cu K α 1,2 $\lambda = 1.542$ Å) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3. Образец содержал одну кристаллическую гексагональной сингонии, пространственной группы P63mc. Область когерентного рассеивания (ОКР) 14(2) нм. Значения периодов решётки $a = 3.250(2)$ Å, $c = 5.210(3)$ Å.

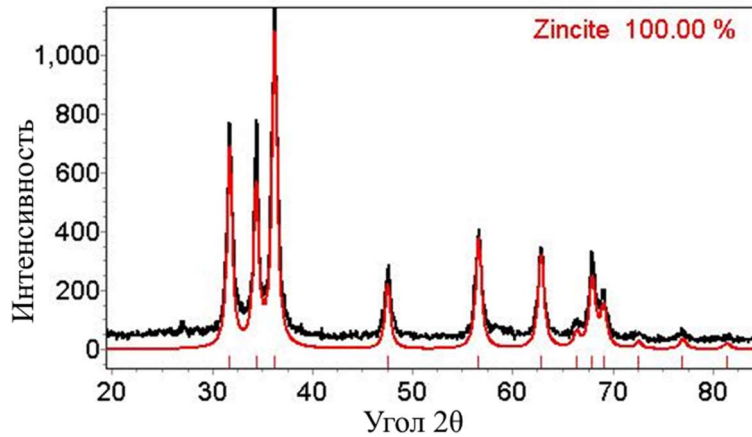


Рис. 2. Рентгенограмма образцов нанопорошка ZnO.

Исследуя зависимость скорости синтеза от мощности работы источника (Рис. 3), обнаружено наличие экстремума при значении мощности 455 Вт. Дальнейшее увеличение мощности ведет к снижению производительности установки. Причиной этому является образование крупных капель расплава при синтезе материала, вследствие более интенсивного плавления поверхности электродов. Поскольку крупные капли и осколки проходят аэродинамическую фильтрацию внутри коллектора нанопорошков, то они не вносят свою массу в исследуемые образцы и оседают в бункере для крупной фракции и на стенках коллектора. В следствие этого, при дальнейшем увеличении мощности работы установки, итоговая масса образцов начинает снижаться.

До некоторого критического значения мощности, зависимость линейная. При таких условиях, вводимой мощности недостаточно для образования крупных капель и осколков, поэтому масса испаренного материал практически вся оседает на фильтре внутри коллектора.

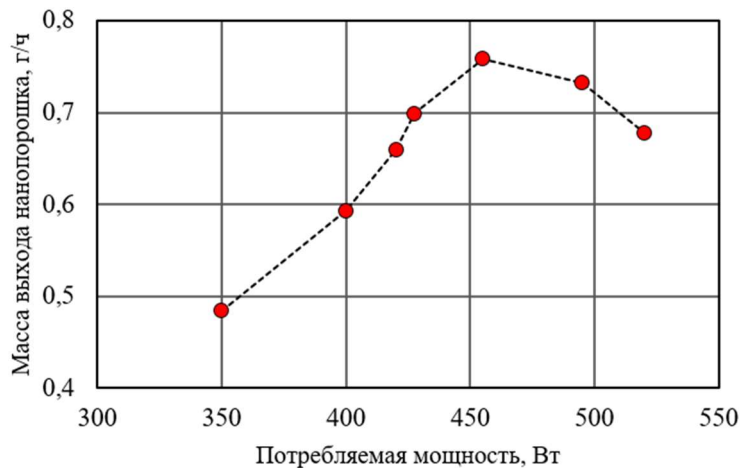


Рис. 3. Зависимость массы выхода нанопорошка ZnO, от мощности работы установки.

4. Заключение

Экспериментальная установка синтеза наночастиц методом искрового разряда показывает приемлемые результаты для получения нанопорошков ZnO с средней площадью удельной поверхности $20 \text{ м}^2/\text{г}$, с производительностью до 0.75 г/ч .

По результатам РФА образцы полностью состоят из ZnO и не имеют других примесей, в том числе металлической фракции. Поэтому получаемый нанопорошок можно считать высокочистым.

Влияние энергии разрядов на площадь удельной поверхности не оказало ожидаемого эффекта. Вероятно, это связано с особенностями кристаллизации ZnO, а значение концентрации паров испаренного материала не ведет к изменению процессов коалесценции. Для ответа на этот вопрос, необходимо проведение дальнейших исследований влияния других параметров на площадь удельной поверхности нанопорошков ZnO, включая исследования образцов методом электронной просвечивающей микроскопии.

Данные связанные с исследованием влияния мощности установки на производительность указывают на наличие оптимального значения рабочих параметров. Определено, что на лабораторной установке, наибольший массовый выход равный 0.75 г/ч был достигнут при мощности 455 Вт. Дальнейшее повышение мощности ведет к снижению массовому выходу нанопорошков. Причина такого характера зависимости связана с приближением рабочей температуры поверхности электродов к температуре плавления, вследствие чего происходит более интенсивное образование крупных капель и осколков, которые не проходят фильтрацию в аэродинамической системе коллектора и не попадают в извлекаемый нанопорошок.

5. Список литературы

- [1] T. Okada, T. Shimogaki, T. Ofuji, M. Higashihata, D. Nakamura, and T. Asano, Laser Processing of ZnO Nanocrystals for Fabrication of Ultraviolet Light Emitting Devices, *Optica Publishing Group*, vol. 7, MF3C, 2012; doi: 10.1364/LTST.2012.MF3C.4
- [2] H.J. Xiang, Jinlong Yang, J.G. Hou and Q. Zhu, Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study, *Applied physics letters*, vol. 89, 22, 2006; doi: 10.1063/1.2397013
- [3] C. Jagadish and S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*, Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [4] D. Yadav, N. Tyagi, H. Yadav, A. James, N. Sareen, M. Kapoor, K. Kumar, Y. Kataria, and K. Singhal, Effect of various morphologies and dopants on piezoelectric and detection properties of ZnO at the nanoscale: a review, *Journal of Materials Science*, vol. 58, no. 26, 10576, 2023; doi: 10.1007/s10853-023-08680-4
- [5] S.K. Arya, S. Saha, J.E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, and S.P. Singh, Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications, *Analytica chimica acta*, vol. 737, 1, 2012; doi: 10.1016/j.aca.2012.05.048
- [6] Т.Н. Патрушева, *Технологии изготовления компонентов оксидных солнечных батарей*, Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015.
- [7] Z. Chen, J. Wang, H. Wu, J. Yang, Y. Wang, J. Zhang, Q. Bao, M. Wang, Z. Ma, W. Tress, and Z. Tang, A transparent electrode based on solution-processed ZnO for organic optoelectronic devices, *Nature Communications*, vol. 13, 4387, 2022; doi: 10.1038/s41467-022-32010-y
- [8] Е.Э. Монгуш и С.А. Кузнецова, Фотокаталитические свойства пленок на основе ZnO, полученных золь-гель методом, *Полифункциональные химические материалы и технологии*, Т.1, 114, 2019.
- [9] А.Н. Редькин, З.И. Маковой, А.Н. Грузинцев, С.В. Дубонос, и Е.Е. Якимов, Получение ориентированных массивов наностержней ZnO методом газофазного синтеза из элементов, *Неорганические материалы*, Т. 43, №. 3, 301, 2007.
- [10] H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, H. Wiggers, and P. Roth, Formation and properties of ZnO nano-particles from gas phase synthesis processes, *Journal of materials science*, vol. 37, 4349, 2002; doi: 10.1023/A:1020656620050
- [11] N.S. Tabrizi, M. Ullmann, V.A. Vons, U. Lafont, and A. Schmidt-Ott, Generation of nanoparticles by spark discharge, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, 315, 2009; doi: 10.1007/s11051-008-9407-y

- [12] И.В. Бекетов, А.В. Багазеев, Е.И. Азаркевич, А.Д. Максимов, А.И. Медведев, и А.И. Бекетова, Установка для получения нанопорошков металлов и оксидов методом искрового разряда и ее испытания, *Известия высших учебных заведений. Физика*, Т. **61**. №. 9–2, 166, 2018.
- [13] A.D. Maksimov, I.V. Beketov, A.V. Bagazeev, E.I. Azarkevich, A.I. Medvedev, S.O. Cholah, and A.M. Murzakaev, Preparation of metal oxide nanopowders by the spark discharge method, *AIP Conference Proceedings*, vol. **2174**, 020037, 2019; doi: 10.1063/1.5134188
- [14] H.A. Wriedt, The O–Zn (Oxygen-Zinc) system, *Journal of Phase Equilibria*, vol. **8**, 166, 1987; doi: 10.1007/BF02873202