

## Получение нанопорошка оксида олова методом искрового разряда с управляемым средним размером частиц

*А.Д. Максимов<sup>1,\*</sup>, И.В. Бекетов<sup>1</sup>, А.И. Медведев<sup>1</sup>, А.М. Мурзакаев<sup>1</sup>, С.А. Фаренбрух<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Electrophysics UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

*\*a.d.maksimov1415@gmail.com*

**Аннотация.** Нанопорошки оксида олова получены на экспериментальной установке, работающей по принципу эрозии электродов искровым разрядом. В качестве исходного материала применены три электрода из олова чистотой 99.9999%. В работе проведено исследование по определению наиболее оптимальных параметров наработки наночастиц, обеспечивающих относительно высокую производительность, а также возможность регулирования дисперсности получаемых порошков оксида олова. Было проведено несколько серий экспериментов для получения зависимости дисперсности полученных порошков от параметров установки. Частота повторения искровых разрядов варьировалась в зависимости от емкости накопителя энергии. Для емкости 13.6 нФ изменение частоты составило от 100 до 300 Гц, при 100 нФ от 20 до 60 Гц соответственно. Зарядное напряжение накопителя и величина зазора между электродами оставались примерно на одном уровне во всех сериях экспериментов, 8–10 кВ и 3–4 мм соответственно.

**Ключевые слова:** Нанопорошки, метод искрового разряда, оксид олова.

### 1. Введение

Нанопорошки представляют из себя ультрадисперсный материал, состоящий из частиц и нанокластеров с размерами до 100 нм. Их особенность заключается в проявлении нетипичных для исходных материалов свойств, возникающих в зависимости от размеров частиц. Таких как появление уникальных магнитных свойств [1], проявление иных оптических свойств материала [2], изменение электрофизических параметров [3]. Кроме того, благодаря малому размеру частиц, удельная поверхность нанопорошков может достигать несколько сотен м<sup>2</sup>/г. В следствии этого химическая реакционная способность материалов повышается многократно, что ведет к возможности использовать меньшее количество материалов при каталитических реакциях, тем самым уменьшая и удешевляя применение катализа в различных технологических процессах. Одним из возможных применений данных свойств может стать использование нанопорошков оксида олова в качестве полупроводникового чувствительного элемента в газовых сенсорах.

Принцип действия газовых сенсоров основан на изменении электропроводности полупроводникового слоя из оксида олова под действием адсорбированного измеряемого газа, при этом чувствительный слой разогревается до температуры 250–500 °С [4]. Применение порошков наночастиц оксида олова с высокой удельной поверхностью, могло бы усилить чувствительность датчиков и уменьшить требуемое количество тепла для их активации.

Одним из наиболее перспективных методов, для получения нанопорошка оксида олова может стать метод искрового разряда. Благодаря особенности метода, получать одни из самых тонких нанопорошков, появляется возможность создания наиболее миниатюрных и чувствительных газовых сенсоров, способные уловить наименьшие концентрации измеряемых газов в атмосфере. Учитывая, что для единичного чувствительного элемента, потребуется небольшое количество оксида олова, недостаток, связанный с низкой производительностью, будет незначителен.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Экспериментальная установка

Нанопорошок оксид олова получен на лабораторной установке, основанной на эрозии электродов под действием искрового разряда [5]. Основными преимуществами метода являются малый средний размер наночастиц, порядка единиц нанометров, а также низкое геометрическое стандартное отклонение, менее 1.3. Кроме того метод позволяет управлять удельной поверхностью за счет изменения различных параметров, влияющих на производительность порошков и вводимую энергию в разрядный промежуток. Благодаря данной особенностью появляется возможность получать нанопорошки с уникальными свойствами, зависящие от размерного фактора наночастиц.

### 2.2. Исследование образцов

В ходе эксперимента были получены нанопорошки олова с различной удельной поверхностью в диапазоне от 100 до 200 м<sup>2</sup>/г, с средним размером частиц от 8 до 4 нм соответственно. При наработке нанопорошков проведено две серии экспериментов с изменением частоты следования искровых разрядов. В каждой серии экспериментов использованы две различные емкости разрядного накопителя 13.6 и 100 нФ соответственно. В результате получены зависимости влияния частоты следования разрядов и емкости разрядного накопителя на удельную поверхность (Рис.1). Измерение удельной поверхности проводилось на БЕТ анализаторе TriStar 3000. В качестве исходного материала применены оловянные электроды с чистотой 99.9999%.

Из зависимостей можно сделать вывод, что при емкости 100 нФ с увеличением частоты, средний размер частиц становится больше. Поскольку с увеличением частоты происходит увеличение концентрации испаряемого материала в разрядной камере, что приводит к более активному росту зерен наночастиц. Однако при емкости 13.6 нФ наблюдается обратный эффект. Поскольку при малой емкости энергия, вводимая в разряд намного ниже, это приводит к образованию меньшего количества изначальных кластеров. В таких условиях рост зерен наночастиц происходит более активно, в следствии переизбытка паров материала на количество кластеров. При увеличении частоты, число кластеров возрастает, что приводит к уменьшению скорости роста наночастиц.

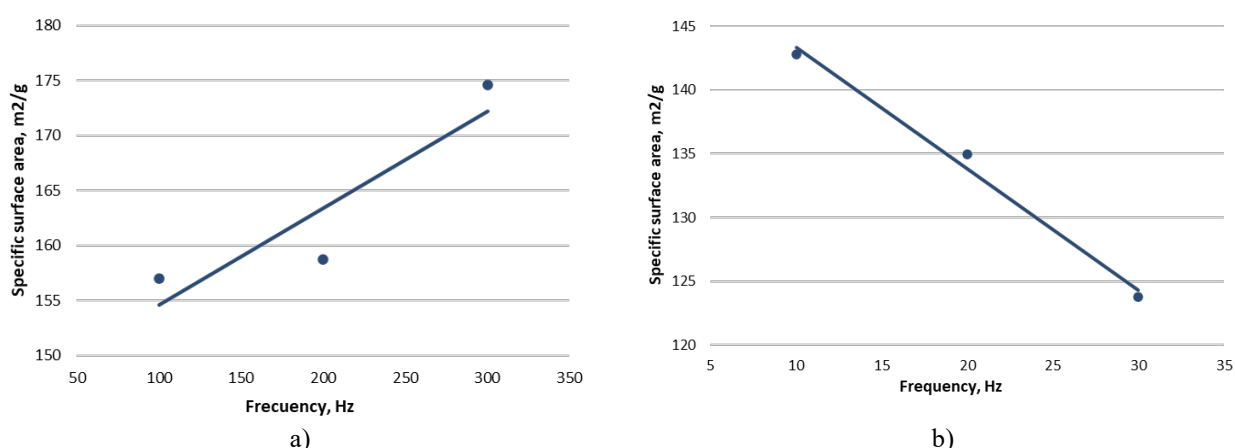


Рис.1. Зависимость удельной поверхности от частоты следования искровых разрядов. При емкости разрядного накопителя а) 13.6 нФ, б) 100 нФ.

Для исследования кристаллической структуры полученных нанопорошков оксида олова, проведены рентгенофазовый анализ (РФА), а также просвечивающая электронная

микроскопия (ПЭМ). Результаты РФА приведены на (Рис.2). РФА проводился на оборудовании D8 DISCOVER GADDS. По данным анализа можно судить, что получаемый материал является фактически однофазным, состоящим из  $\text{SnO}_2$ . Однако в образце присутствует небольшое количество побочного металлического и недоокисленного материала электродов, олова. Область когерентного рассеивания для основной фазы  $\text{SnO}_2$  составляет 3.8 нм, а период кристаллической решетки равен 4.733 Å.

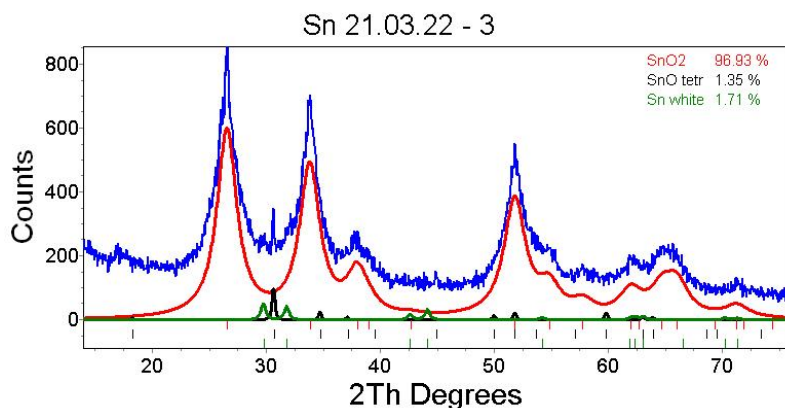


Рис.2. РФА одного из образцов для оценки фазового состава получаемых нанопорошков.

Полученные снимки ПЭМ представлены на (Рис.3). Для анализа выбраны три образца с разной удельной поверхностью, 123, 158, 210 м<sup>2</sup>/г, и для каждого из них построено распределение частиц по размерам. Снимки получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100.

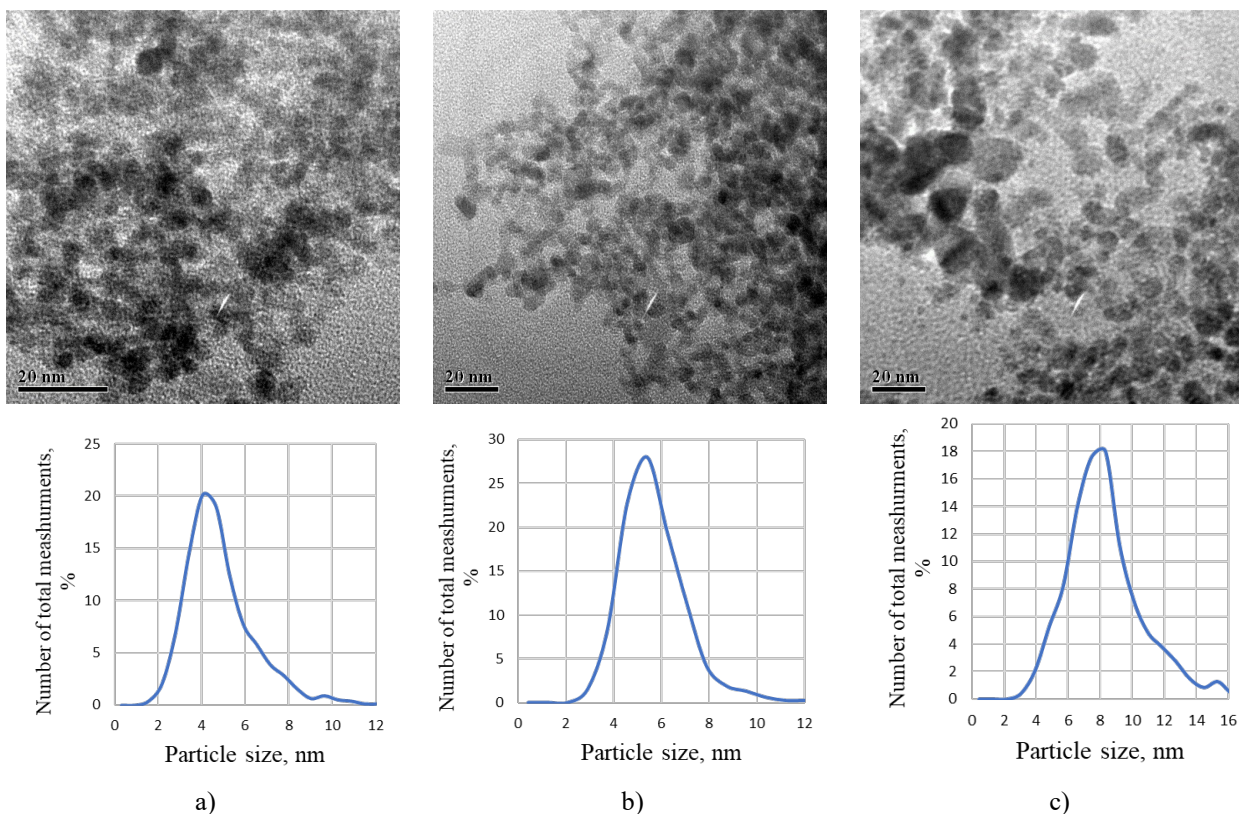


Рис.3. ПЭМ изображения и соответствующие графики распределения частиц по размерам для трех образцов а) 123 м<sup>2</sup>/г, б) 158 м<sup>2</sup>/г, в) 210 м<sup>2</sup>/г.

Как видно из снимков, частицы имеют сферическую форму. Все образцы сильно агломерированы, в следствии статического притяжения частиц и сил Ван дер Ваальса. Данная особенность присуща и другим материалам, получаемых данным методом [6], поскольку получаемые частицы имеют размеры сопоставимы единицам нанометров, а также при кристаллизации частицы в процессе наработки, под действием электрического поля, приобретают как отрицательный, так и положительный заряд.

Распределения получены по снимкам ПЭМ. Для каждого распределения были выбраны более 800 случайных частиц. Средний размер частиц по данным распределений соответствует результатам, полученных БЕТ анализом, 4, 5.5, 8 нм соответственно.

#### 4. Заключение

В ходе проделанной работы отработана методика получения порошков оксида олова методом искрового разряда на экспериментальной установке. Получены и исследованы образцы с различной дисперсностью. Проведен анализ распределения частиц по размерам и построены графики зависимости распределения размеров частиц для разных удельных поверхностей порошков. Учитывая полученные данные по наработке образцов, получены две партии образцов весом по 1 г каждый со значительно отличающейся удельной поверхностью, 100 и 191 м<sup>2</sup>/г соответственно. Данные образцы в дальнейшем могут быть применены в качестве чувствительного слоя полупроводниковых газовых датчиков.

#### 5. Литература

- [1] Фролов Г.И., и др., *ЖТФ*, **78**, 8, 2008; doi: 10.1142/S0217979206041409
- [2] Ряснянский А.И., и др., *Физика твердого тела*, **51**, 1, 2009; doi: 10.1134/S1063783409010065
- [3] Харламов В.Ф., и др., *Физика твердого тела*, **54**, 6, 2012; doi: 10.1134/S1063783412060157
- [4] Васильев А.А., *Микросистемная техника*, **10**, 7, 2004; <http://www.microsystems.ru/files/full/mc200410.pdf>
- [5] Beketov I.V., Bagazeev A.V., Azarkevich E.I., Maksimov A.D., Medvedev A.I., Beketova A.I., *Russ. Phys. J.*, Tomsk. **61**, 9/2, 2018; [http://efre2018.hcei.tsc.ru/files/publication/contents\\_Fiz\\_9-2\\_SHCE\\_RPC-2.pdf](http://efre2018.hcei.tsc.ru/files/publication/contents_Fiz_9-2_SHCE_RPC-2.pdf)
- [6] Maksimov A.D., Beketov I.V., Bagazeev A.V., Azarkevich E.I., Medvedev A.I., Cholah S.O., Murzakaev A.M., *AIP Conf. Proc.*, **2174**, 020037, 2019; doi: 10.1063/1.5134188