

ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОНКА МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ

Д. Д. Оргунова^{1, a}, А. В. Гільчук¹, А. О. Перекос², О. В. Щербина¹, Ю. М. Романенко¹

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Анотація

На сьогоднішній день актуальною є тема створення композитних наночастинок типу ядро-оболонка. В статті розглянуто актуальний стан досліджень за цією тематикою, сфери використання наночастинок даного типу та методи їх одержання. Було отримано композитні наночастинки типу ядро-оболонка $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ методом електроерозійного диспергування. Для аналізу використано метод трансмісійної електронної мікроскопії, фазовий склад визначався методом електронної дифракції.

Ключові слова: нанокompозитні матеріали, ядро-оболонка, купрум, купрум оксид, електроерозійне диспергування

Вступ

Останнім часом у зв'язку з стрімким розвитком нанотехнологій увага дослідників сконцентрована на розробці методів одержання композитних наночастинок, а також дослідженнях, що стосуються зв'язку між їхньою структурою та фізичними властивостями. Особливий інтерес представляють наночастинки типу «ядро-оболонка». Такі системи застосовуються у багатьох галузях, зокрема, в оптичних та електронних пристроях [1]. Серед металічних наночастинок все більшу увагу привертають мідні наночастинки. Вони відрізняються низькою вартістю (порівняно з Ag та Au), специфічними електричними (наприклад, надпровідність) [1], магнітними [2], хімічними та оптичними [3] властивостями, а також мають високу каталітичну та антибактеріальну активності [4]. Спеціальні оптичні властивості, зокрема, поглинання світла з подальшим когерентним коливанням електронів, дають можливість застосовувати такі частинки в нелінійній оптиці [5].

Наночастинки металів мають значний потенціал застосування у біології та медицині, так, завдяки плазмонному резонансу та екстинкції [6] мідні частинки можуть застосовуватись для дослідження взаємодії молекул, а також при виготовленні біологічних наносенсорів [6]. Одержані у вигляді колоїдного водного розчину наночастинки міді застосовуються при операціях дезінфекції [7], частинки Cu/CuO використовуються у протипухлинних біогенних матеріалах [6]. А також завдяки здатності наночастинок реагувати з газами, вони можуть використовуватись у газових сенсорах [8].

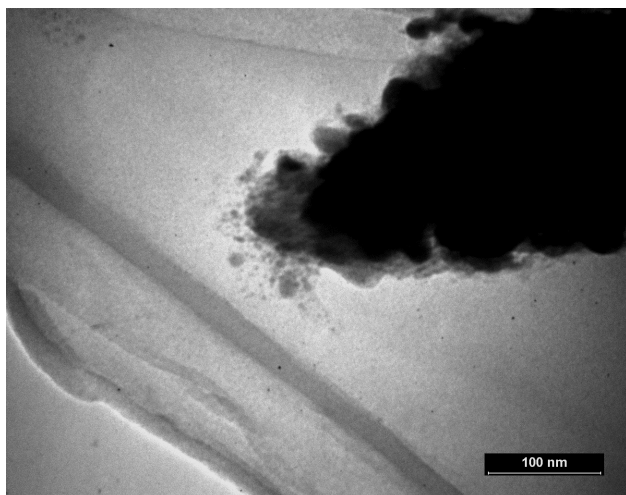
Як дешевий та поширений матеріал, мідь та оксиди використовують як каталізатор, зокрема, у реакціях

окислення катехіну [9], синтезу водню [10] з борану амонію ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) та в реакції Соногашири [11] ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$). Також вони застосовуються для розкладу води на водень та кисень (завдяки чому можуть використовуватись у паливних елементах). Висока фотокаталітична активність в реакціях деградації органічних забрудників під впливом видимого світла свідчить про те, що наночастинки $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ є перспективними для очищення повітря всередині приміщень [12].

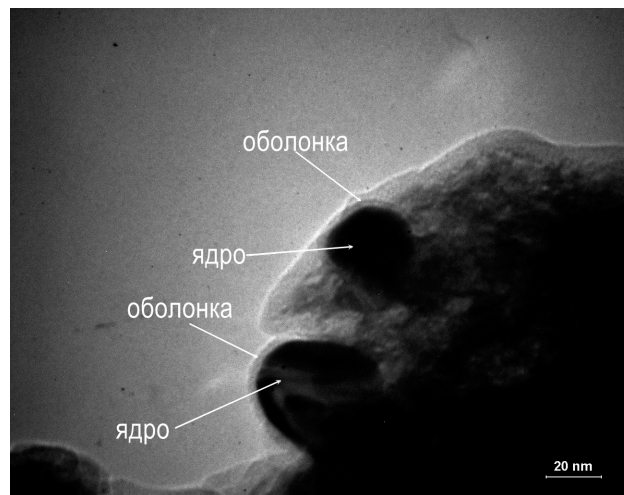
Одновимірні наноструктури привертають багато уваги завдяки потенціалу використання у галузі збереження та перетворення енергії. Так, нанотрубки з частинок $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ можуть застосовуватись у якості анодного матеріалу в літій-іонних акумуляторах, анулюючи потребу у допоміжних матеріалах (наприклад, частинок вуглецю), необхідних в акумуляторах для покращення провідності [13]. Акумулятори, в яких використовують такі нанотрубки відрізняються покращеними електрохімічними характеристиками, високою провідністю, ємністю та циклічністю (стабільність характеристик навіть після 94 циклу заряд-розряду) [14]. У альтернативній енергетиці частинки $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ є перспективними для перетворення та зберігання енергії, зокрема, завдяки високому коефіцієнту поглинання можуть використовуватись у дешевих фотовольтаїчних генераторах [11]. Крім того, завдяки явищу локального поверхневого плазмонного резонансу, такі системи знаходять застосування у таких новітніх наукових напрямках як нановольтаїка та плазмоніка [14].

Одержання нанокompозитів міді було досягнуто багатьма методами: золь-гель технологія [15], термо- та електрохімічні методи [3], осадження з газової фази [16], лазерна абляція [17]. Більшість наночастинок одержуються методами рідинної хімії, такими

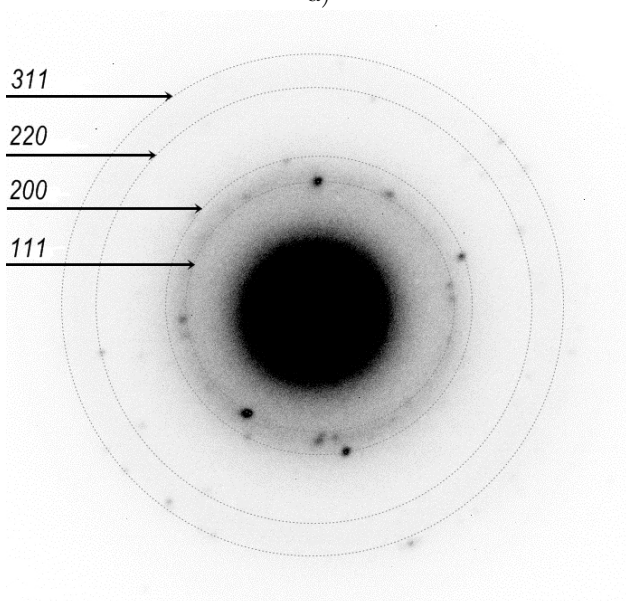
^aorgunova@mail.com



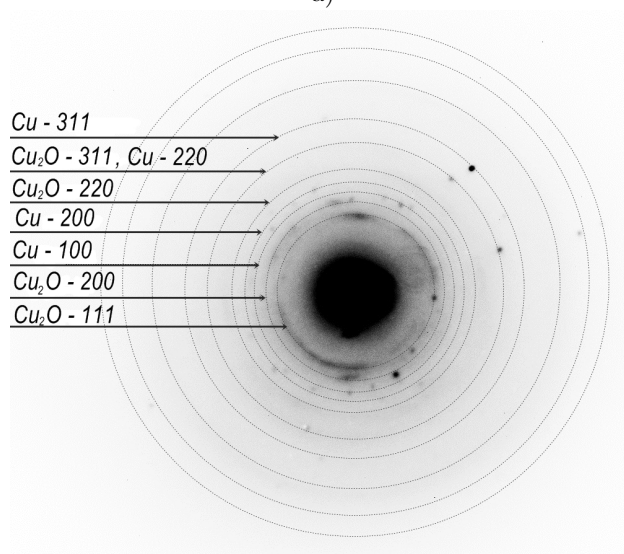
а)



а)



б)



б)

Рис. 1. а) – електронно-мікроскопічне зображення наночастинок міді, одержаних методом електроерозійного диспергування, б) – електронна дифрактограма

як відновлення з рідкої фази [9, 10]. Існують спеціальні методи одержання, такі як міцелярний синтез та синтез з мікроемulsії [18], використовують метод дисперсії сольватованих атомів металу (SMAD) [10]. Ці методи складні, потребують дорогого обладнання для високого вакууму та високої температури, також контроль структури кінцевого продукту обмежено. В роботі [2] описано, що частинки, одержані методом магнетронного розпилення, проявляють феромагнітні властивості при кімнатних температурах, тому мають значний потенціал застосування в спінтроніці.

1. Матеріали і методи досліджень

Порошок Cu отримували в одноканальному режимі на лабораторній установці зібраної на базі електроерозійного верстата 4В721 для електроерозійної обробки матеріалів з одним вібруючим електродом. Напруга між електродами становила $U = 160$ В, ем-

Рис. 2. а) – електронно-мікроскопічне зображення нанокмползиту Cu/Cu₂O типу ядро-оболонка, одержаного методом електроерозійного диспергування, б) – електронна дифрактограма

ність конденсатора $C = 5$ мкФ, розрядний струм (середній) $I = 2$ А. В якості робочої рідини використовували дистильовану воду. Морфологію та розмір одержаних порошків досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії використовуючи мікроскоп ПЕМ-У (модифікований). Фазовий склад визначався методом електронної дифракції.

2. Результати та їх обговорення

Електронно-мікроскопічні дослідження показують наявність в одержаному матеріалі двох фракцій: наночастинок міді з розмірами 9 – 25 нм (Рис. 1) та нанокмползитів Cu/Cu₂O типу ядро-оболонка з розмірами 30 – 50 нм (Рис. 2). Так як в процесі електроерозійного диспергування використовували мідні електроди, під час виникнення іскрового розряду утворювались частинки міді, як шляхом твердіння із рідкої фази так і шляхом конденсації з газоподібної фази. Проте в процесі формування частинок, деяка кількість серед них зазнавала окиснення поверхні,

як за рахунок розчиненого у воді кисню так і за рахунок кисню, що виникає при розкладі води на водень і кисень під час іскрового розряду. Зважаючи на широку сферу застосувань нанокompatитів Cu/Cu₂O типу ядро-оболонка доцільно продовжити досліджувати функціональні властивості одержаного матеріалу, зокрема провести вимірювання спектрів фотолюмінесценції та спектрів збудження люмінесценції.

Висновки

Методом електроерозійного диспергування в дистильованій воді було одержано високодисперсний матеріал, що містить у своєму складі як наночастинки міді з розмірами 9 – 25 нм, так і нанокompatити Cu/Cu₂O типу ядро-оболонка з розмірами 30 – 50 нм. Запропонований метод одержання нанокompatитів типу ядро-оболонка містить ряд переваг порівняно з уже існуючими. Зокрема він не вимагає високовартісного обладнання, складних умов синтезу, високого вакууму та/або температури процесу, що знижує вартість кінцевого продукту. Для виявлення функціональних властивостей одержаного матеріалу необхідні подальші дослідження.

Перелік використаних джерел

- Ghodselahi T. Localized Surface Plasmon Resonance of Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles: Absorption, Scattering and Luminescence. // *Physica B: Condensed Matter*. — 2011. — no. 406. — P. 2678–2583.
- Room-temperature ferromagnetism in nanocrystalline Cu/Cu₂O core-shell structures prepared by magnetron sputtering. / H. Lii, X. Xie, W. Wang et al. // *APL Materials*. — 2013. — Vol. 1, no. 4. — P. 106.
- Fabrication of Cu₂O/Cu₂O core-shell nanoparticles and conversion to Cu/Cu₂O core-shell nanoparticles in solution. / A. Yang, S. Li, Y. Wang et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2015. — Vol. 25, no. 11. — P. 3643–3650.
- Златник Е. Ю., Загора Г. И., Передреева Л. В. и др. Влияние наночастиц металлов на состояние иммунокомпетентных клеток онкологических больных при инкубации in vitro // *Журнал фундаментальной медицины и биологии*. — 2012. — № 4. — С. 13–17.
- Prasad P. P. *Nanophotonics*. No. 5. — John Wiley and Sons, 2004.
- A localized surface plasmon resonance biosensor: first steps toward an assay for Alzheimer's disease. / A. J. Haes, Hall W. P., L. Chang et al. // *Nano letters*. — 2004. — Vol. 4, no. 6. — P. 1029–1034.
- Структура та властивості наночастинок, отриманих методом електроіскрової обробки міді та срібла. / К. Г. Лопатко, Є. Г. Афтандіянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець // *Металознавство та обробка металів*. — 2009. — № 3. — С. 57–62.
- Aruna I., Kruis F. E. Synthesis of Ag – SnO_x core-shell nanoparticles for gas sensor applications. // *Eur. Aerosol Conf.* — 2007.
- Preparation of Cu/Cu₂O Nanocatalysts by Reduction of HKUST-1 for Oxidation Reaction of Catechol. / S. Jang, C. Yoon, Lee J. et al. // *Molecules*. — 2016. — Vol. 21, no. 11. — P. 1467.
- Kalidindi S., Sanyal U., Jagirdar B. Nanostructured Cu and Cu/Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane // *Physical Chemistry*. — 2008. — Vol. 10, no. 38. — P. 5870.
- Interfacial Hydrothermal Synthesis of Cu/Cu₂O Core-Shell Microspheres with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. / J. H. Kou, A. Saha, C. Bennett-Stamper, R. S. Varma // *Chemistry Communications*. — 2012. — no. 48. — P. 5862–5864.
- A localized surface plasmon resonance biosensor: first steps toward an assay for Alzheimer's disease. / Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, W. Hom // *The Journal of Physical Chemistry*. — 2009. — Vol. 113, no. 49. — P. 20896–20902.
- Epitaxial growth of hyperbranched Cu/Cu₂O/CuO core-shell nanowire heterostructures for lithium-ion batteries. / Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhao et al. // *Nano Research*. — 2015. — Vol. 8, no. 8. — P. 2763–2776.
- Дмитрук М. Л., Малинич С. З. Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів. // *Укр. фіз. журн. Огляди*. — 2014. — Т. 9, № 1. — С. 3–37.
- Murase N., Kuraoka K., Yazawa T. Preparation of Core-Shell Structured Superfine-Particle Dispersed Glasses. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. // Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1998. — Vol. 314, no. 1. — P. 273–278.
- Epitaxial growth of branched α-Fe₂O₃/SnO₂ nano-heterostructures with improved lithium-ion battery performance. / W. Zhou, C. Cheng, J. Liu et al. // *Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 1998. — Vol. 314, no. 1. — P. 273–278.
- Plasmonic properties and sizing of core-shell Cu/Cu₂O nanoparticles fabricated by femtosecond laser ablation in liquids. / J. Santillan, F. Videla, D. Schinca, L. Scaffardi // *Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties X*.
- Teo J. J., Chang Y., Zeng H. C. Fabrications of Hollow Nanocubes of Cu₂O and Cu via Reductive Self-Assembly of CuO Nanocrystals. // *Langmuir*. — 2006. — no. 22. — P. 7369–7377.