



(19) **KG** (51) **C01G 17/00** (11) **1526** (13) **C1** (46) **28.02.2013**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
И ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(19) **KG** (11) **1526** (13) **C1** (46) **28.02.2013**

(21) 20120056.1

(22) 29.05.2012

(46) 28.02.2013, Бюл. №2

(71)(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Мурзабекова Э.Т., Мурзубраимов Б.М., Сулайманкулова С.К., Келгенбаева Ж.К., Токтобаев К.К. (KG)

(56) Ahmet Avci, Volkan Eskizeybek, Okan Demir. Production of CdO nanoparticles from Cd(OH)₂ Precursor by Calcination // 6th Nanosciens and Nanotechnology Conference, Izmir, 2010

(54) Способ получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия

(57) Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов, и может быть использовано для получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, используемых в нанoeлектронике.

Задачей предлагаемого изобретения является ускорение, упрощение и удешевление технологического процесса – синтеза нанопроводов на основе кадмия.

Поставленная задача решается в способе получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, с использованием кадмиевых электродов, где наноструктурирование кадмия проводят в микроэмульсии (толуол : вода = 1:4) с формированием нанопроволок на границе раздела двух жидкостей в импульсной плазме при силе тока 6А, емкости конденсатора – 3 мкф, энергии единичного импульса – 0,04 Дж., напряжении – 220 В, частоте единичного импульса – 70 Гц, при атмосферном давлении в реакторе. 1 н.п.ф., 3 пр., 10 фиг.

(21) 20120056.1

(22) 29.05.2012

(46) 28.02.2013, Bull. №2

(71)(73) Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic (KG)

(72) Murzabekova E.T., Murzubraimov B.M., Sulaymankulova S.K., Kelgenbaeva J.K., Toktobaev K.K. (KG)

(56) Ahmet Avci, Volkan Eskizeybek, Okan Demir. Production of CdO nanoparticles from Cd(OH)₂ Precursor by Calcination // 6th Nanosciens and Nanotechnology Conference, Izmir, 2010

(54) Method for producing the nanowires of metal cadmium, cadmium oxide and hydroxide

(57) The invention relates to the field of chemical technology of inorganic materials, and can be used for obtaining the nanowires of metal cadmium, cadmium oxide and hydroxide, used in nanoelectronics.

Problem of the invention is to accelerate, simplify and reduce the cost of technological process - the synthesis of nanowires, based on cadmium.

The stated problem is solved in the process for producing the nanowires of metallic cadmium, cadmium oxide and hydroxide, using the cadmium electrodes, where nanostructuring of cadmium is conducted in microemulsion (toluene: water = 1:4) to form the nanowires at the interface between two fluids in the pulsed plasma with a current intensity of 6A, capacitor capacity e - 3 pF, energy of impulse - 0.04 J, voltage - 220 V, single pulse frequency - 70 Hz at atmospheric pressure in the reactor. 1 independ. claim, 3 examples, 10 figures.

Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов, и может быть использовано для получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, используемых в нанoeлектронике.

Известен способ получения нанопроводов металлического кадмия путем термического разложения порошка сульфида кадмия в атмосфере аргона (Jian-wei Zhao, Chang-hui Ye, Xiao-sheng Fand, Pen-Yan and Li-de Zhand. / Fabrication of Metal Cadmium Nanowires by an Assistant Thermal Dekomposition Mehtod. / Vol. 34 (2005), No 11 p. 1482).

Недостатком данного способа является применение высоких температур для разложения порошка сульфида кадмия, необходимость в инертной атмосфере, холодильных и противовзрывных устройствах, что усложняет аппаратное оформление процесса, требует значительных энергетических и материальных затрат.

Известен гидротермальный способ получения нанопроводов гидроксида кадмия обработкой 0,01 молярного раствора двухводного ацетата кадмия 0,015 молярным раствором

гексаметиленetetрамина в течение 16 часов при температуре 95 °С с образованием нанопроводов гидроксида кадмия, которые при дальнейшем прокаливании на воздухе в течение трех часов при температуре 350 °С превращаются в нанопроволоки оксида кадмия (Mingfu Ye, Haizheng Zhong, Wenjun Zheng, Rui Li and Yongfang Li / *Ultralong Cadmium Hydroxide Nanowires: Synthesis, Characterization, and Transformation into CdO nanostrands* / *Langmuir*, 2007, 23 (17), P. 9064-9068; Raj, D. Sathya; Krishnakumar, T.; Jayaprakash R, R.; Donato, N.; Latino, M.; Neri, G. / *Synthesis and Characterization of Cd(OH)₂ Nanowires Obtained by a Microwave - Assisted Chemical Route* / *Science of advanced Materials*, Volume 2, No 3, September 2010, P. 432-437).

Недостатком описанного выше «мокрого» способа получения нанопроводов гидроксида кадмия является то, что необходимо длительное выдерживание больших объемов водных растворов во взрывоопасных автоклавах.

Ближайшим прототипом нашего способа получения нанопроводов оксида и гидроксида кадмия является дуговой синтез в деионизированной воде, с использованием высокочистых кадмиевых стержней в качестве катода и анода (дуговой ток 50 А, при напряжении 20-30 В) (Ahmet Avci, Volkan Eskizeybek, Okan Demir. *Production of CdO nanoparticles from Cd(OH)₂ Precursor by Calcination* // 6th Nanosciens and Nanotechnology Conference, Izmir, 2010).

Недостатком прототипа является то, что дуговой разряд протекает во всем объеме реактора с большим расходом подаваемой энергии в окружающую среду при невысокой производительности технологического процесса. В данном случае лишь – 50-60 % энергии затрачивается на наноструктурирование кадмия.

Задачей предлагаемого изобретения является ускорение, упрощение и удешевление технологического процесса – синтеза нанопроводов на основе кадмия.

Поставленная задача решается в способе получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, с использованием кадмиевых электродов, где наноструктурирование кадмия проводят в микроэмульсии (толуол : вода = 1:4) с формированием нанопроволок на границе раздела двух жидкостей в импульсной плазме при силе тока 6А, емкости конденсатора – 3 мкф, энергии единичного импульса – 0,04 Дж., напряжении – 220 В, частоте единичного импульса – 70 Гц, при атмосферном давлении в реакторе.

Предложенный способ получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия иллюстрируется чертежами, представленными на рис. 1-10:

На рис. 1 представлена технологическая схема наноструктурирования кадмия в микроэмульсии толуол-вода;

Рис. 2 – дифрактограмма наночастиц на основе кадмия, выпавших в осадок, в системе толуол-вода;

Рис. 3 – дифрактограмма наночастиц кадмия, полученных в воде;

Рис. 4 – дифрактограмма образца наночастиц кадмия, полученных в чистом толуоле;

Рис. 5 – образцы кадмия, полученного на границе раздела фаз;

Рис. 6 – снимок наноструктур кадмия, полученных на границе раздела фаз толуол-вода;

Рис. 7 – образцы кадмия, полученные в воде;

Рис. 8 – образцы кадмия, полученные в воде;

Рис. 9 – спектр образца кадмия, полученного на границе раздела фаз;

Рис. 10 – спектр образца кадмия и отображения элементов.

Синтез нанопроводов на основе кадмия проводят на границе двух несмешивающихся жидкостей (толуол-вода). Исследование полученных образцов проведены методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии.

Получение нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия проводится по схеме на рис. 1, где:

АС – источник постоянного тока;

R₁, R₂ – нагрузочные сопротивления;

С – батарея конденсаторов;

T₁, T₂ – тиристоры;

D – диод;

L – лампа;

электрод 1, из металлического кадмия, подсоединенный к отрицательному полюсу источника питания;

обрабатываемый электрод 2, из металлического кадмия, подключенный к положительному полюсу; среда, толуол-вода (1:4).

Микроэмульсия формируется при перемешивании смеси толуол-вода магнитной мешалкой при скорости вращения – 1000-3000 об/мин.

Импульсная плазма в жидких диэлектриках возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность (10^{-3} - 10^{-5} с), высокую плотность тока (10^6 - 10^8 А/см²) в зоне воздействия, очень высокую температуру в канале разряда (10^4 - 10^5 К) и давление -3-10 кбар. Энергия единичного импульса такова, что может превратить в пар и расплав любой токопроводящий материал. Далее из пара и расплава происходит формирование наночастиц диспергируемого материала.

Пример 1.

Два электрода из металлического кадмия (чистотой 99,97 %) подсоединяют к источнику питания при силе тока в цепи 6 А, энергии единичного импульса – 0,04 Дж, частоте единичных импульсов – 70 Гц и помещают в емкость с эмульсией (толуол-вода : 1:1) объемом 150 мл при комнатной температуре.

Выход продукта 1,5 г. Получают наночастицы металлического кадмия и оксида кадмия с небольшим количеством нанопроводов.

Пример 2.

Два электрода из металлического кадмия (чистотой 99,97 %) подсоединяют к источнику питания при силе тока в цепи 6 А, энергии единичного импульса – 0,04 Дж, частоте единичных импульсов – 70 Гц и помещают в емкость с эмульсией (толуол-вода : 1:2) объемом 150 мл при комнатной температуре, при перемешивании.

Выход продукта 2 г, получают наночастицы металлического кадмия и нанопровода гидроксида кадмия.

Пример 3.

Два электрода из металлического кадмия (чистотой 99,97 %) подсоединяют к источнику питания при силе тока в цепи 6 А, энергии единичного импульса – 0,04 Дж, частоте единичных импульсов – 70 Гц и помещают в емкость с эмульсией (толуол-вода : 1:4) объемом 150 мл при комнатной температуре, при сильном перемешивании.

Указанное соотношение толуола и воды оказалось наиболее оптимальным: получает смесь только нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия. Выход смеси – 7 г.

Полученные в микроэмульсии дисперсные порошки анализировали с использованием рентгеновского аппарата Rigaku Geigerflex X-Ray Diffraktometer с Си K α -излучением.

Дифрактограмма продукта диспергирования кадмия содержит рефлексы (002), (100), (101), (102), (103) и (112) (рис. 2), относящиеся к металлическому кадмию. Экспериментальные параметры кристаллической решетки частиц кадмия, выпавших в осадок эмульсии (вода-толуол) $a_{\text{эксп.}} = 3,176757 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}} = 5,46586 \text{ \AA}$ отличаются от литературных ($a_{\text{лит.}} = 2,9793 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}} = 5,6181 \text{ \AA}$). Были также обнаружены дифракционные линии оксида кадмия CdO с рефлексами (220) (311) с кубической кристаллической решеткой и параметром элементарной ячейки $a_{\text{эксп.}} = 4,73477 \text{ \AA}$, ($a_{\text{лит.}} = 5,273 \text{ \AA}$). Найдены дифракционные линии CdCO₃ с рефлексами (012), (104), (202), (024), (115), (102), относящиеся к тригональной кристаллической решетке с параметрами $a_{\text{эксп.}} = 4,76469 \text{ \AA}$ и $c_{\text{эксп.}} = 13,84346 \text{ \AA}$, ($a_{\text{лит.}} = 4,930 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}} = 16,27 \text{ \AA}$), а гексагональная кристаллическая решетка Cd(OH)₂ с рефлексами (001), (100), (102) и (110) имеет параметры $a_{\text{эксп.}} = 3,51904 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}} = 5,18070 \text{ \AA}$ ($a_{\text{лит.}} = 3,496 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}} = 4,702 \text{ \AA}$). По полуширине выявленных рефлексов с использованием формулы Шеррера, для каждой фазы рассчитаны диаметры частиц: $D_{\text{Cd}} = 15,7 \text{ нм}$; $D_{\text{CdO}} = 17 \text{ нм}$; $D_{\text{CdCO}_3} = 17,64 \text{ нм}$; $D_{\text{Cd(OH)}_2} = 16 \text{ нм}$.

Обработка дифрактограмм наночастиц кадмия, синтезированных просто в воде показывают (рис. 3), что получаются наночастицы металлического кадмия с гексагональной кристаллической решеткой ($a_{\text{эксп.}} = 3,01199 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}} = 5,73735 \text{ \AA}$), моноклинные наночастицы Cd(OH)₂ ($a_{\text{эксп.}} = 5,93525 \text{ \AA}$, $b_{\text{эксп.}} = 10,38348 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}} = 3,51046 \text{ \AA}$). Размер наночастиц меньше, чем диаметры соответствующих нанопроводов, синтезированных на границе раздела фаз толуол-вода: $D_{\text{Cd}} = 15,14 \text{ нм}$; $D_{\text{Cd(OH)}_2} = 18,25 \text{ нм}$.

Обработка дифрактограммы продукта, диспергирования кадмия в чистом толуоле (рис. 4) показал, что получены наночастицы кадмия с гексагональной кристаллической решеткой ($a_{\text{эксп.}} = 2,9927 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}} = 1,6352 \text{ \AA}$). Кроме того, присутствуют кубические наночастицы CdO ($a_{\text{эксп.}} =$

4,7273 Å). Размер наночастиц в продукте диспергирования кадмия в чистом толуоле: $D_{Cd} = 20,8$ нм; $D_{CdO} = 12$ нм.

Таким образом, при наноструктурировании металлического кадмия изменение состава среды имеет очень большое значение. Нанопровода металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия формируются лишь на границе двух несмешивающихся жидкостей толуола и воды. В чистой воде и толуоле образуются наночастицы металлического кадмия, оксида кадмия и гидроксида кадмия.

Продукты наноструктурирования кадмия в импульсной плазме в виде дисперсных порошков были подвергнуты электронномикроскопическому анализу с использованием просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ JEOL -2000 FX.

На рис. 9 и 10 представлены энергодисперсионные спектры (EDX) для образца кадмия, полученного на межфазной поверхности. Точечные отображения элементов были сняты с использованием сканирующего электронного микроскопа марки JEOL JSM – 7600F (Field Emission Scanning Electron Microscope). Пики на графическом рисунке отнесены нами к Cd, O, Au. Присутствие следов золота объясняется тем, что по методике энергодисперсионного анализа поверхность образца электрическим путем покрывается тончайшей пленкой золота.

Наночастицы на основе кадмия, полученных в чистом толуоле представлены диффрактограммой и электрономикроскопическим снимком (рис. 4). Результаты обработки диффрактограммы и снимки показали формирование двух фаз - сферических наночастиц металлического кадмия и оксида кадмия.

Преимуществом предлагаемого способа по сравнению с прототипом является:

- использование суммарной энергии межфазной поверхности и энергии импульсной плазмы;
- экономия подаваемой энергии, благодаря быстротечности единичного импульса, миниатюрности реакционного объема (10^{-3} - 10^{-4} см). Синтез и высокоскоростная высокотемпературная стабилизация формирующихся наноструктур происходит в один и тот же отрезок времени без затрат подаваемой энергии в окружающую среду в одну стадию;
- формирование нанопроводов кадмия, оксида кадмия и гидроксида кадмия происходят благодаря наличию межфазной поверхности, играющей роль плоской подложки, на которой формируются двумерные слои кадмия, а также его оксида и гидроксида с дальнейшим сворачиванием их с образованием нанопроволок. В известных способах синтеза нанопроводов на основе кадмия требуется использование вспомогательных прекурсоров в виде пор, слоистых соединений и т. п., которые загрязняют целевые продукты;
- высокие давления и температуры возникают лишь в миниреакторе (газовом пузыре, возникающем после пробоя жидкой среды с объемом, не превышающим $см^3$), а не во всем объеме реактора, без перегрева среды, в то время как дуговой разряд создается в объеме, на четыре - пять порядков больше, т. е. значительная часть подаваемой энергии при использовании дуговой плазмы расходуется на обогрев окружающей среды. В нашем случае ~90 % подаваемой на электроды энергии расходуется на наноструктурирование материала электродов с капсулированием ее образующимися наноструктурами.

Формула изобретения

Способ получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, с использованием кадмиевых электродов, отличающийся тем, что наноструктурирование кадмия проводят в микроэмulsии (толуол : вода = 1 : 4) с формированием нанопроволок на границе раздела двух жидкостей в импульсной плазме при силе тока 6А, емкости конденсатора – 3 мкф, энергии единичного импульса – 0,04 Дж., напряжении – 220 В, частоте единичного импульса – 70 Гц, при атмосферном давлении в реакторе.

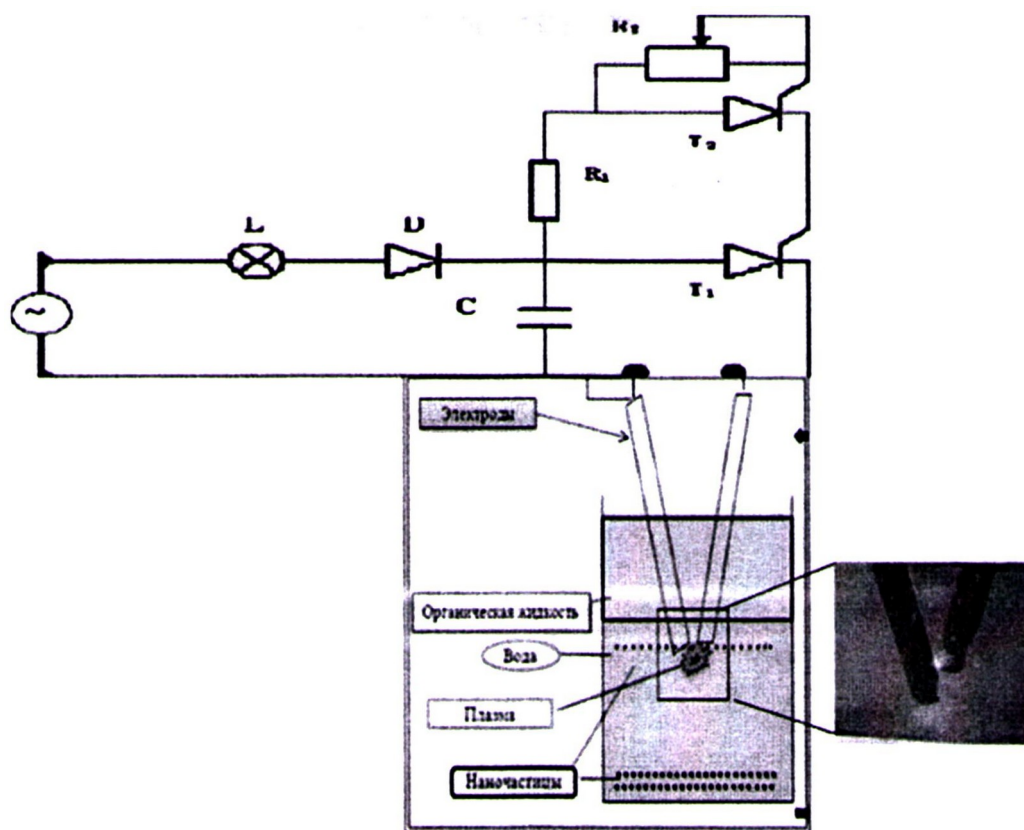


Рис. 1

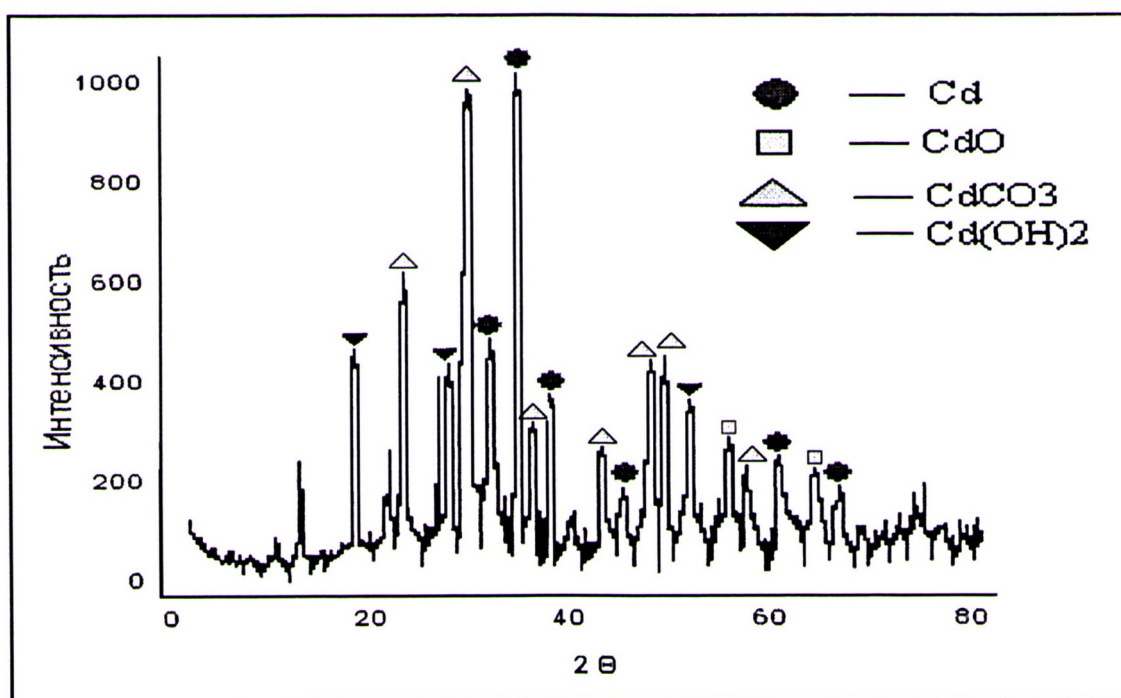


Рис. 2

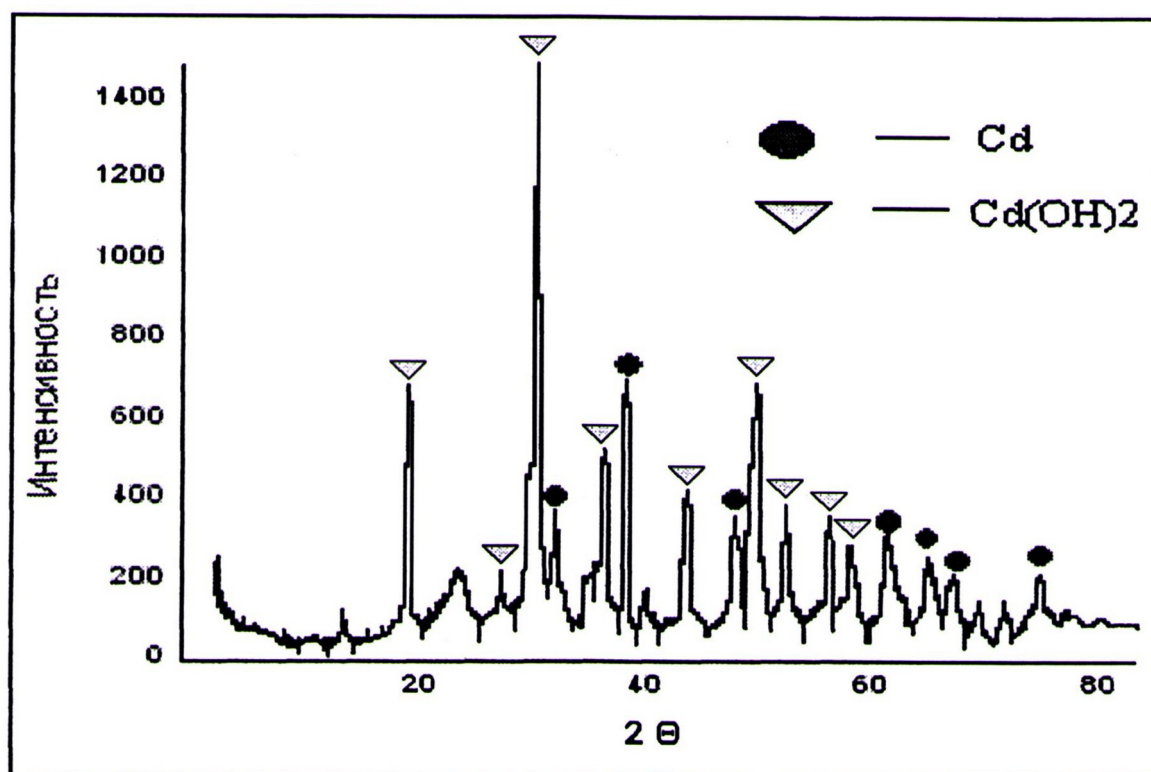


Рис. 3

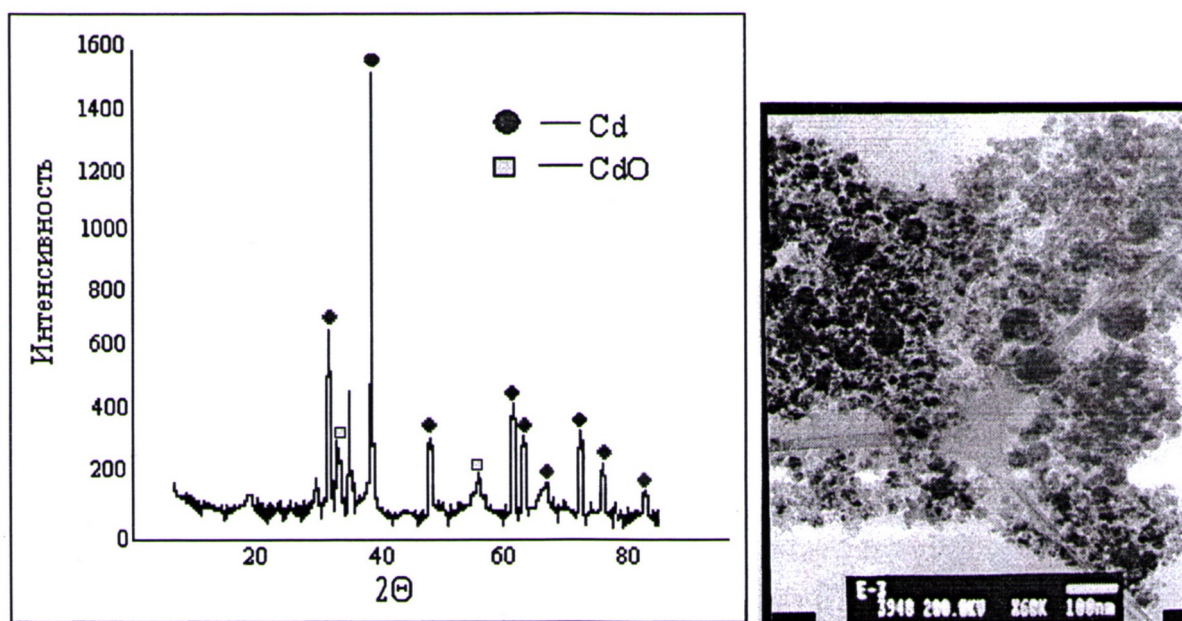


Рис. 4

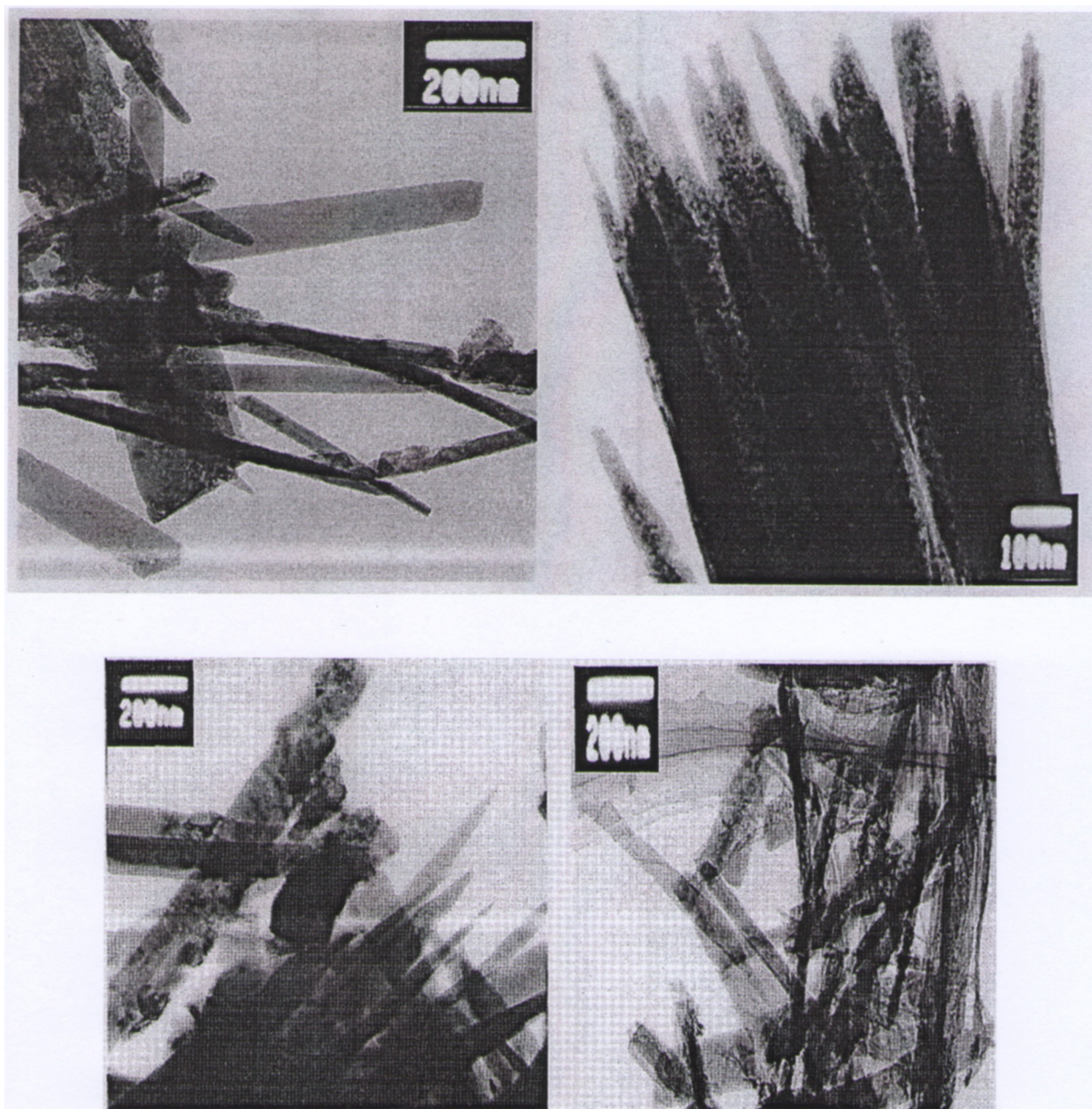


Рис. 5

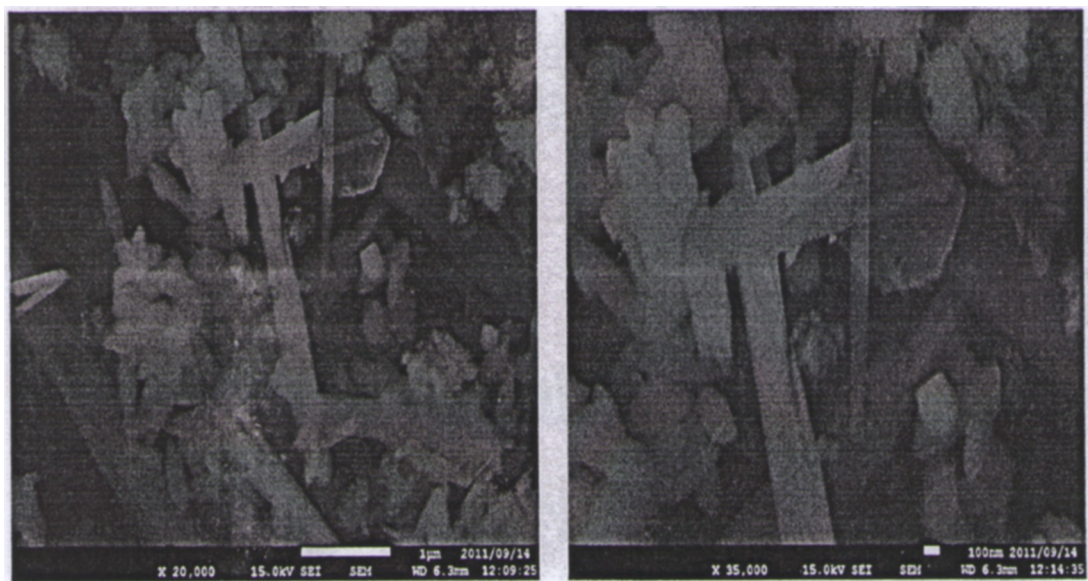


Рис. 6

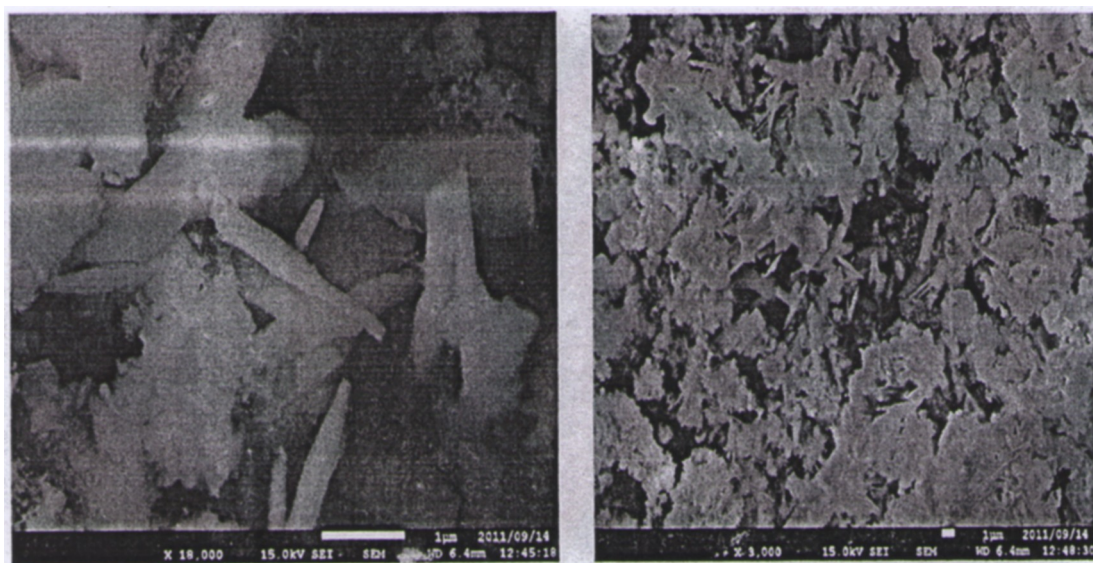


Рис. 7



Рис. 8

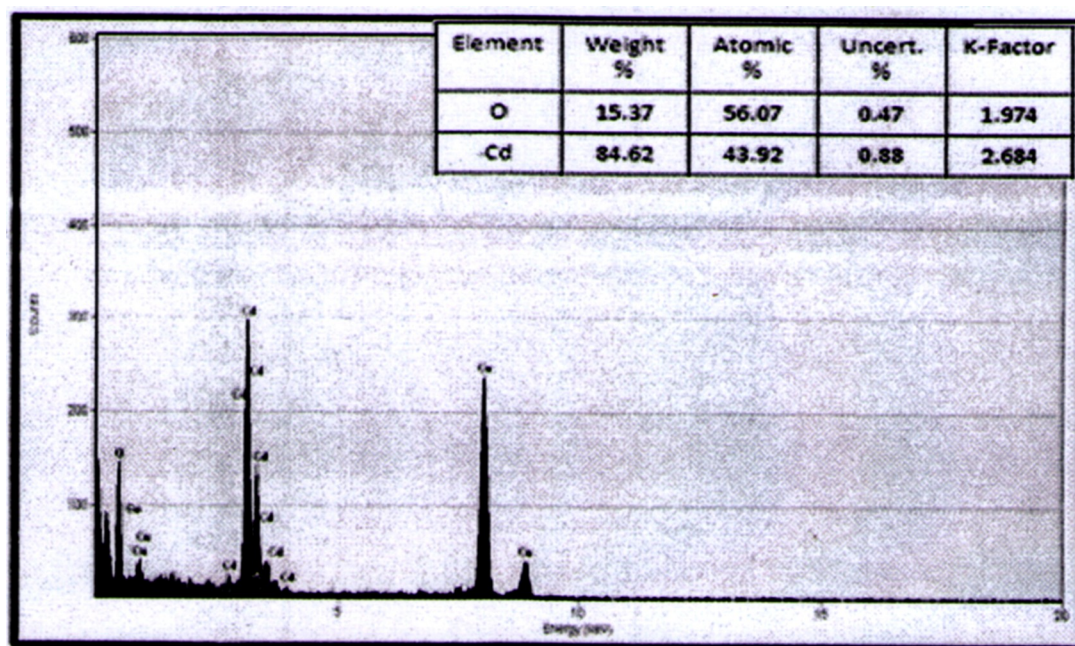


Рис. 9

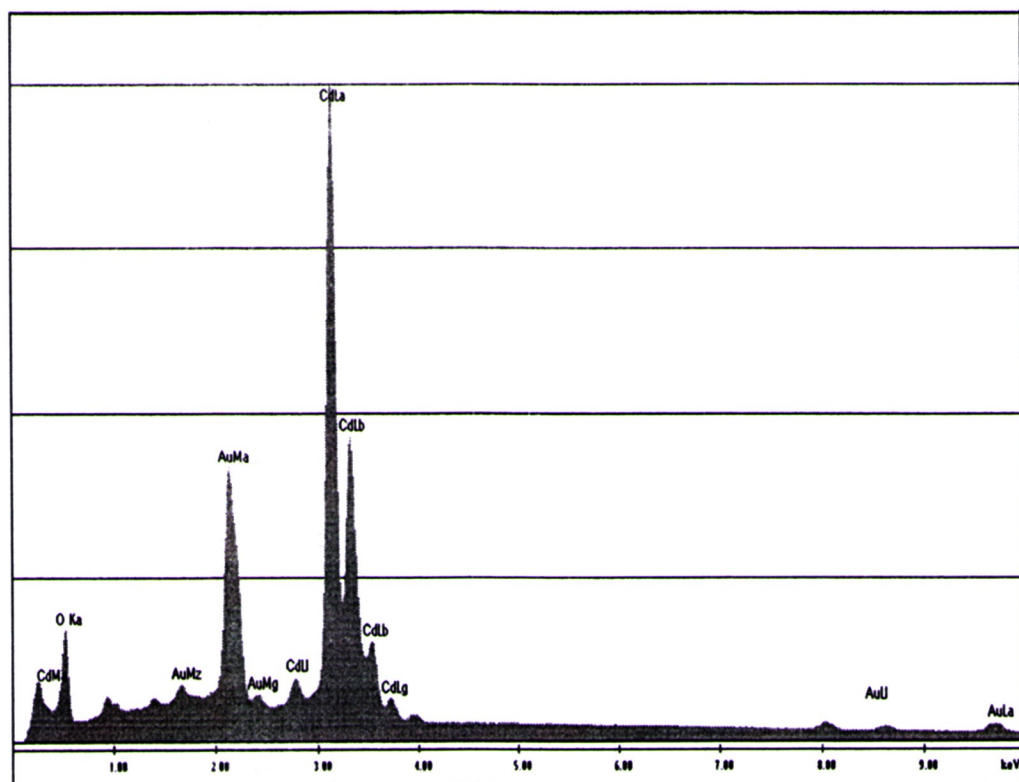


Рис. 10

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03