

05

Получение металлических наночастиц из водных растворов в плазме искрового разряда

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский, Н.В. Уфаркина

Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия
e-mail: OrlovAM@ulsu.ru, yavigor@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 августа 2012 г. В окончательной редакции 22 ноября 2012 г.)

Представлены три варианта получения наночастиц в плазме искрового разряда, реализуемого над водно-солевыми растворами металлов (Ni и Cu). На ферромагнетике определена доминирующая роль магнитной агломерации наночастиц. Установлена моднодоменность сочлененных наноструктур ($\sim 50 \times 50 \times 200$ nm), цементируемых осаждающимся Ni в процессе продолжающегося роста. В противоположность Ni формирование наночастиц Cu (25–586 nm) оказалось чувствительным к составу электролита и параметрам разряжающегося конденсатора.

Наночастицы, сильно отличающиеся по свойствам от одноименных массивных материалов [1–3], привлекают все большее внимание исследователей, результаты работ которых непрерывно расширяют область практического применения изучаемых объектов [4–7]. Так, уникальные свойства магнитных наночастиц широко используются в системах записи и хранения информации, в мощных постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения и т.д.

Однако практическая реализация теоретических разработок сталкивается с целым комплексом нерешенных технологических проблем, к числу которых прежде всего следует отнести отсутствие универсального энергосберегающего способа получения наночастиц с малым разбросом геометрических параметров. Используемые в настоящее время методы „молекулярных пучков“ [8,9], распыление паров металла (sputtering) [1], нанодиспергирование компактного материала, механохимическое диспергирование [10,11] и другие имеют целый ряд критических ограничений по ряду важнейших параметров. Все это побуждает проводить поиски новых, более совершенных методов. К их числу относится фарадеевский способ формирования наночастиц при искровом разряде над поверхностью ионных растворов, реализованный, в частности, на примере расплавленных солей [12].

В настоящей работе рассматривается несколько вариантов ячеек (рис. 1) с различными способами организации искры, позволяющей формировать наночастицы в поверхностных слоях водно-солевых растворов металлов в результате скольжения плазмы искрового разряда по поверхности электролита.

Первый из них (рис. 1, a) предусматривает непосредственный разряд над жидкой поверхностью, что обеспечивается анодной поляризацией электролита и катодной поляризацией нависающего металлического электрода. Этот способ плазменного возбуждения характеризуется наиболее рациональным использованием накопленного конденсатором заряда и большой самоорганизующейся [13] контактной площадью S_p плазмы искрового

разряда с жидким электродом по сравнению с другими ниже рассматриваемыми вариантами. Основным недостатком этого метода — формирование более крупных фрагментов и ограниченная площадь обрабатываемой поверхности раствора.

Второй вариант (рис. 1, b) исключает токоподвод к раствору, но за счет расположения обоих электродов над электролитом, один из которых (анод) может быть кольцевым, представляется возможным варьировать контактной площадью плазмы искрового разряда с поверхностью электролита, изменяя расстояние между электродами. Использование кольцеобразного электрода обеспечивает веерное перемещение (скольжение) искрового разряда по поверхности раствора. Тем не менее из-за сквозного прохождения плазмы между непогруженными в электролит электродами, включая этап ее скольжения по поверхности раствора, эффективность использования заряда искры ограничена токами утечки.

Третий вариант (капельный, рис. 1, c) полностью исключает при искровом разряде любой контакт раствора как со стенками сосуда, так и с каждым из электродов. Однако небольшая контактная площадь скользящего по жидкости искрового разряда и замыкание электронной составляющей плазмы между нависающими электродами

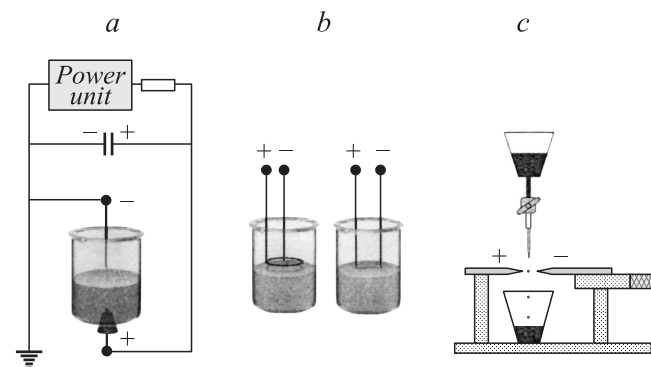


Рис. 1. Способы создания плазменного разряда для получения наночастиц.

ми снижает, как и во втором варианте, эффективность наработки наночастиц.

Для ячеек первого типа использовались контактирующие с соответствующим раствором анодно-растворяющиеся никелевые или медные электроды и нависающие над электролитом W катоды (рис. 1). Во всех других вариантах применяемых ячеек — только медные электроды.

В проводимых нами опытах поляризация электродов осуществлялась от конденсаторной батареи $(1.02-75) \cdot 10^{-10}$ F, питаемой зарядным устройством (рис. 1, а) с регулируемым напряжением (0–30 kV). Отрицательный полюс конденсатора заземлялся. В единичных опытах (для сравнительной оценки элементного состава) использовалась конденсаторная батарея емкостью 4 μF. Устанавливаемый воздушный зазор между электродом и электролитом (2–4 mm), в том числе суммарный для вариантов 2 и 3, гарантировал его электрический пробой при всех исследуемых $U = (6-8)$ kV. При этом использование нависающих электродов (катодов) больших размеров (диаметр больше 2 mm) всегда способствовало при поляризации формированию на водной поверхности конуса Тейлора, который в процессе роста уменьшал воздушный зазор вплоть до пробивных значений. Электрический пробой способствовал проседанию выступа и появлению на водной поверхности волны, бегущей от центра. После провала конус начинал расти вновь, обеспечивая циклические колебания жидкости с постоянной частотой [14]. Для подавления этого эффекта нами использовались электроды, диаметр которых не превышал 2 mm.

Электролитом служили водные растворы (0.25–250 g/l) гидратов сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 67.7$ g/l NaCl или меди (0.25–250 g/l) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что соответствовало диапазону исследуемых концентраций $C_{\text{NiSO}_4} = (13.8 \cdot 10^{-3} - 12.39)\%$ w/w и $C_{\text{CuSO}_4} = (31.96 \cdot 10^{-3} - 14.66)\%$ w/w. Процентные соотношения основных компонентов в растворе (например, гидратированных солей) рассчитывались по уравнению

$$C_{\text{MeSO}_4} = \frac{m_{\text{MeSO}_4}}{\Sigma m_{\text{H}_2\text{O}}} 100 = \frac{100 m_{\text{MeSO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}} \% \text{w/w}, \quad (1)$$

учитывающему долю структурно связанной воды

$$\begin{aligned} \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} &= m_{\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{MeSO}_4} \\ &= m_{\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} - \frac{m_{\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{MeSO}_4}}{M_{\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2) \end{aligned}$$

дополняемой к исходно выбранному объему растворителя $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$. В представленных соотношениях: m_{MeSO_4} соответствует последнему члену уравнения (2) и определяет количество сернокислого металла, содержащегося в исходной массе гидратированной соли $m_{\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$, растворимой в заданном объеме воды $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ массой $m_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \rho / V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ (ρ — плотность); M_{MeSO_4} — молярные

массы соответствующих компонентов, n — число гидратированных молекул H_2O , приходящихся на каждую молекулу сернокислой соли.

В дублирующих опытах в раствор добавлялись поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе олеиновой кислоты, которые не привели к однозначным результатам.

Перед каждым опытом электролит дважды профильтровывался через плотные беззольные фильтры „синяя лента“ с диаметром пор 1–2 nm. Для снижения концентрации пыли все приготовления, как и плазменная обработка, происходили в отдельном от внешней среды пространстве.

Поверхностные свойства растворов отличаются от поверхностных свойств чистых жидкостей и сильно зависят от концентрации растворенных веществ, локализованных в граничном слое. Вещества, повышающие поверхностное натяжение раствора σ , понижают концентрацию растворенного компонента в пограничном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора, и наоборот. Поскольку электролиты повышают поверхностное натяжение воды¹, то они являются поверхностно-инактивными веществами, снижающими концентрацию ионов Ni и Cu в пограничном слое раствора. Но основным воздействующим фактором является внешнее электрическое поле. Так, анодная поляризация жидкого электрода под нависающим катодом всегда способствует локализации катионов H^+ , Na^+ , Ni^{2+} или Cu^{2+} в поверхностном слое раствора, в то время как под нависающим анодом — локализации анионов OH^- и SO_4^{2-} .

В результате 5–90 минутного плазменного воздействия в электролите появлялось множество наночастиц Ni (ферромагнетика) или Cu (диамагнетика). Частицы никеля легко собирались магнитом через стенку стеклянной емкости в один или несколько более крупных фрагментов — макрокрупинков размером 0.1–1 mm. Размеры сформированных в электролите наночастиц определяли с помощью лазерного анализатора Microtrac S3500. Контроль чистоты проводился как для исходного электролита, так и H_2O после плазменной обработки в том же самом режиме, что позволяло учитывать роль пылинок, внедренных полем искрового разряда в электролит. Установлено, что на фоне нарабатываемых наночастиц² Ni и Cu вклад неконтролируемых фрагментов, обладающих к тому же иными размерами (рис. 2), при количественном контроле практически незаметен. Действительно, если в используемой нами дистиллированной воде были зафиксированы лишь наночастицы,

¹ По массе капель m , вытекающих из пипетки, нами установлено повышение поверхностного натяжения никелевых и медных растворов $\sigma = \sigma_0 \cdot m/m_0$ относительно дистиллированной H_2O (подстрочный индекс „0“). Для никелевого электролита $m/m_0 = 1.183$, для медного — 1.062.

² Анализ проводился как по количеству, так и по объему нарабатываемых наночастиц.

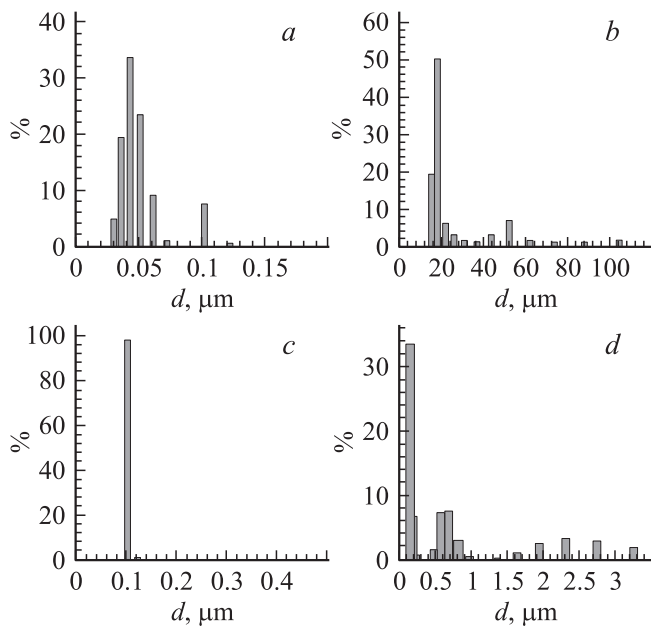


Рис. 2. Гистограммы качества используемых растворов, оцениваемых по присутствию неконтролируемых нано- и микрочастиц. *a, b* — фон дистиллированной воды, применяемой в электролитах до (*a*) и после (*b*) плазменной обработки (в режиме рис. 2, *c, d*); *c, d* — раствор сернокислой меди (1 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) после 5 минутной плазменной обработки при $U = 6\text{--}8\text{ kV}$ в ячейке с кольцевым электродом (анодом); представлено распределение по числу частиц (*c*) и по объему (*d*).

внутреннего источника $^3\text{H}_2\text{O}$, используемой в Microtrac S3500 (рис. 2, *a*), то после плазменной обработки воды той же партии размерный диапазон фиксируемых здесь частиц сильно смещался в большую сторону с пиковым распределением $18.5\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 2, *b*). При этом ранее фиксированное распределение (рис. 2, *a*) с острым 43 nm пиком здесь никак не проявлялось, что свидетельствовало о доминирующем числе поглощенных из атмосферы более крупных пылинок поляризованной водной поверхностью. Несколько иной результат был получен при анализе используемых электролитов. Так, после пятиминутного воздействия плазмы искрового разряда ($U_c = 6\text{--}8\text{ kV}$) на раствор CuSO_4 максимум распределения фиксируемых частиц приходился на $d \approx 100\text{ nm}$ (рис. 2, *c, d*), что значительно меньше пиковых размеров внедряемых пылинок. Тем не менее и здесь поглощенная из атмосферы пыль (рис. 2, *b*) при плазменном воздействии никак не проявляла себя. Свидетельство тому — доминирование числа нарабатываемых наночастиц Cu перед неконтролируемыми чужеродными фрагментами (рис. 2, *b*).

Следует отметить, что геометрический размер фиксируемых наночастиц Cu в отсутствие ПАВ непре-

³ Конструктивная особенность установки Microtrac S3500 предусматривает для разбавления анализируемых растворов использование H_2O из внутреннего источника (резервуара).

рывно растет, достигая своего предельного значения в $\sim 586\text{ nm}$ (рис. 3). Основная причина тому — агрегация, ограничиваемая для крупных частиц неспособностью объединяющих адсорбционных сил противостоять внешним разделяющим факторам (конвективным, тепловым и т. д.). Это подтверждается характером изменения $d(t)$ кривых, построенных по пиковым (3, рис. 3) и минимальным значениям (2, рис. 3) d соответствующих гистограмм. Все значения рис. 3 получены на одном и том же растворе (0.1%w/w CuSO_4) после 5 min плазменной обработки при $U_c = 6\text{ kV}$. Электролит заливался в приемную емкость прибора, подвергался корректирующей УЗ обработке до значения $d = 100\text{ nm}$ ($t = 0$) и выдерживался в течение $\sim 2\text{ ч}$ с периодической регистрацией гистограмм, отражающих процентное соотношение содержащихся в электролите частиц различного размера d . Видно, что пиковые значения d в пределах первых 50 min плавно увеличивались лишь до некоторого фиксированного размера $d \approx 586\text{ nm}$, оставаясь в дальнейшем без изменений. При этом минимальные размеры регистрируемых частиц каждой гистограммы также укрупнялись во времени до того же самого предельного значения $d \approx 586\text{ nm}$, хотя востребованный для этого временной интервал был значительно большим (90 min).

Рассмотрим более подробно (на примере Ni) процессы формирования наночастиц и сопутствующих им явлений в пределах каждого разрядного цикла, пренебрегая изменением поверхностной концентрации анализируемых атомов при небольших вариациях σ .

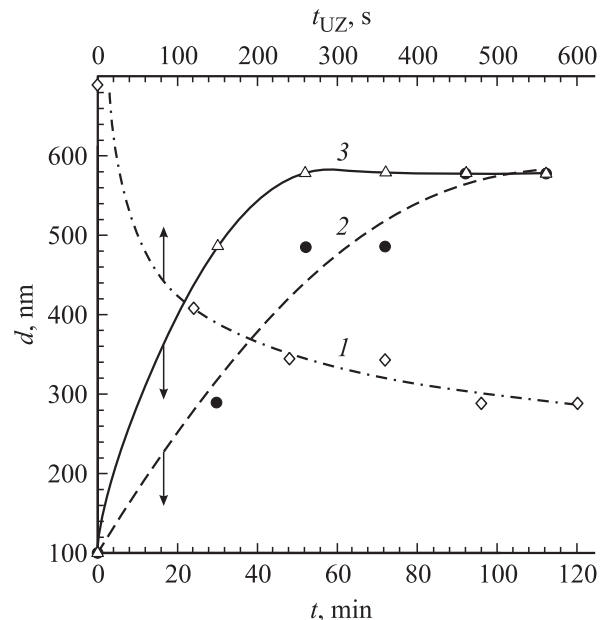


Рис. 3. Кривая 1 — влияние числа циклов ультразвуковой обработки n_{uz} ($E_{uz} = 40\text{ W}$) на размер формируемых частиц меди. Кривые 2 и 3 — изменение размеров фиксируемых частиц Cu в процессе агрегации. Концентрация $\text{CuSO}_4 = 1\text{ g/l}$, $U = 6\text{ kV}$, $t = 5\text{ min}$; 2 — изменение по минимальному фиксируемому размеру; 3 — пиковое (экстремальное) изменение).

Численные значения параметров, определяющих формирование наночастиц Ni при напряжении зарядки конденсатора $U = 6$ kV емкостью $C = 0.0075$ μ F. Состав электролита: $C_{NiSO_4} = 175$ g/l, $C_{NaCl} = 67.7$ g/l

U , kV	Компонент „i“		
	Ni^{2+}	Na^+	H^+
Поверхностная концентрация C_i^S , cm^{-2}	$4.95 \cdot 10^{13}$	$7.48 \cdot 10^{13}$	$3.56 \cdot 10^{10}$
Коэффициент перераспределения заряда k_i	0.40	0.60	$2.86 \cdot 10^{-4}$
Перераспределение заряда импульса $Q_i = Qk_i = CUk_j$, C	$0.24 \cdot 10^{-4}$	$0.36 \cdot 10^{-4}$	$0.17 \cdot 10^{-7}$
$B = k_i \cdot CUf / (2zF)$, mol/s	$(0.93-1.24) \cdot 10^{-9}$	$(2.8-3.74) \cdot 10^{-9}$	$(6.65-8.89) \cdot 10^{-13}$

Каждый цикл искрового разряда одновременно восстанавливает три сорта атомов (Ni, Na и H), хотя число формируемых нанофрагментов определяется поверхностной концентрацией ионов $C_{Ni^{2+}}^S$ и контактной площадью плазмы искрового разряда $S_p = N_{Ni} / C_{Ni^{2+}}^S$, с которой происходит диффузионный сбор атомов Ni в отдельные магнитные домены (N_{Ni} — число атомов Ni, восстанавливаемых одним искровым разрядом). Следовательно, для количественной оценки электролитически выделенной массы Ni, как и числа формируемых частиц, необходимо знать перераспределение тока I и заряда конденсатора Q между всеми восстанавливаемыми компонентами. Это нетрудно сделать с помощью коэффициента перераспределения k_i , (подстрочный символ „i“ соответствует Ni, Na или H):

$$Q = It = CU = Qk_{Ni} + Qk_{Na} + Qk_H,$$

$$k_i = \frac{C_i^S}{C_{H^+}^S + C_{Ni^{2+}}^S + C_{Na^+}^S}, \quad (3)$$

зависящего от поверхностных концентраций всех участвующих в процессе компонентов:

$$C_i^S = \sqrt[3]{(C_i^V)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{m_i N_A}{M_i \Sigma V}\right)^2}, \quad (4)$$

Здесь C_i^S и C_i^V — поверхностные и объемные концентрации, N_A — число Авагадро, M — молярная масса, $m_i = \frac{m_* M_i}{M_*}$ — масса i -компонента (Ni), введенная в раствор с гидратированным сульфатом $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ массой m_* и его молярной массой M_* .

С другой стороны, поверхностная (и объемная) концентрация электрически активного водорода H^+ , как это не трудно показать:

$$C_{H^+}^S = \sqrt[3]{(C_{H^+}^V)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{N_A}{M_H} 10^{-(3+pH)}\right)^2} = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ (cm}^{-2}\text{)}, \quad (5)$$

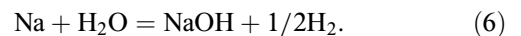
зависит от степени диссоциации воды, определяемой в свою очередь водородным показателем pH, который для анализируемого электролита оказался равным 4.95.

В таблице приведены результаты расчета поверхностных концентраций и количественное перераспределение заряда $Q = CU_c$ каждого разрядного цикла между всеми выделяемыми компонентами. Видно, что только 39.8% накопленного конденсатором заряда расходуется на восстановление никеля, в то время как большая часть заряда приходится на долю Na (60.17%) и лишь ничтожная его часть (0.0286%) — на атомарный водород H. Эти же значения соответствуют выходу по току η_i рассматриваемых компонентов.

Найденный здесь выход по току для Ni ($\eta_{Ni} = 39.8\%$) вполне удовлетворительно согласуется с ранее полученным результатом (46.59%), найденным по изменению парциального давления газовой атмосферы над аналогичным раствором при искровом разряде [15].

Что касается водорода, то представленный в настоящей работе чисто фарадеевский учет $n_{H_2} = Bt = = k_H Q / (2zF)$, где z — валентность, F — число Фарадея, дает ничтожно малое (в 10^3 раз меньшее) количество выделенного водорода (перегруппированного в газовой фазе в молекулярную форму⁵), нежели это фиксирует эксперимент [15]. Такие же различия свойственны и для коэффициента B , характеризующего собою количество выделенного вещества в единицу времени.

Наблюдаемое несоответствие станет понятным, если учесть роль выделяемого натрия в процессе наработки дополнительного количества H_2 :



Эта реакция является основным поставщиком водорода, производя его в ~ 2000 раз больше, нежели дает прямое фарадеевское восстановление. Поскольку 1 mol получаемого Na вытесняет из воды 0.5 mol H_2 , то коэффициент B , пересчитанный по натрию для водорода ($\sim 14 \cdot 10^{-10}$), оказывается соизмеримым с полученным в [15] значением $7.1 \cdot 10^{-10}$, отражающим суммарный результат.

⁴ В этом уравнении $B = k_H CUf / (2zF)$, t — длительность опыта, $I = Qf = CUf$ — усредненный по периоду $1/f$ полный ток.

⁵ Множитель „2“ в знаменателе учитывает перегруппировку атомарного водорода в молекулярную форму.

Таким образом, в контактной зоне плазменного шнура с электролитом происходит полное плазмохимическое восстановление всех, в том числе и Ni^{2+} катионов до нейтрального состояния атомов ($C_{\text{Ni}^{2+}}^S = C_{\text{Ni}}^S$). Так что каждый разрядный импульс, длившийся не более 10^{-7} s, нарабатывает такое количество атомов Ni:

$$N_{\text{Ni}} = \frac{k_{\text{Ni}} C U_c}{z F} N_A = C_{\text{Ni}^{2+}}^S S_P, \quad (7)$$

концентрация которых в поверхностном слое электролита оказывается достаточной для флуктуационного образования ядер (зародышей) критических размеров, дающих старт диффузионному сбору атомов растущими кристалликами.

Типичные размеры критических ядер r , формируемых на старте катодной поляризации индифферентных электродов при электролизе водных растворов ($r \approx 1.52\text{--}2.6$ nm [16]) и ионных расплавов ($r \approx 3.4\text{--}21.6$ nm [17]), обычно представлены 4–6 тысячами атомов. Применительно к рассматриваемой здесь никелевой системе такие ядра должны быть однодоменными [1] и сохранять монодоменность при последующем разрастании и агломерации вплоть до некоторых критических размеров, теоретически оцениваемых для сферических наночастиц Ni значениями 32–55 nm [18,19]. Однако переход от трехмерной к двумерной структуре сильно смещает критический параметр в область значительно больших размеров. Так, если для сферического Co теоретическая оценка монодоменности ограничивалась 68–70 nm, то 10 nm эллиптические пластинки оставались однодоменными и при размерах 150×450 nm [1]. Более того, данные работы [20] и их анализ [21] показывают, что однодоменность сохраняют и достаточно крупные частицы, обладающие свойствами массивного объекта. Другими словами, специфические свойства наночастиц начинают проявляться при размерах, значительно меньших предела однодоменности.

Если ядра критических размеров являются результатом флуктуационного объединения атомов, то закритический рост образующихся фрагментов должен определяться диффузионным транспортом восстановленных атомов к своим стокам — разрастающимся зародышам. Длительность этого процесса $\Delta t_2 = f^{-1} \approx 98$ ms в $\sim 10^6$ раз больше Δt_1 и определяется частотой разрядных импульсов f . Для условий опыта рис. 4 $C_{\text{Ni}}^S = 4.95 \cdot 10^{13}$ cm $^{-2}$. При средней длительности межразрядного цикла $\Delta t_2 \approx 9.8 \cdot 10^{-2}$ s и типичных значениях $D \approx 10^{-5}$ cm 2 /s протяженность диффузионной $x_D \approx 2\sqrt{D\Delta t_2}$ составляет приблизительно $19.8 \cdot 10^{-4}$ cm, а площадь диффузионного стока $S_D = \pi x_D^2$ к каждому растущему зародышу Ni — порядка $1.23 \cdot 10^{-5}$ cm 2 . Количество локализованных на этой поверхности атомов Ni ($N_D = C_{\text{Ni}}^S \cdot S_D = 6.09 \cdot 10^8$ ат.) более чем в 13 раз превышает число частиц $N = 4.5 \cdot 10^7$, необходимых для построения фиксируемых на опыте фрагментов (оценка N представлена ниже). Следовательно, за один разрядный импульс в контактной зоне плазменного шнура мо-

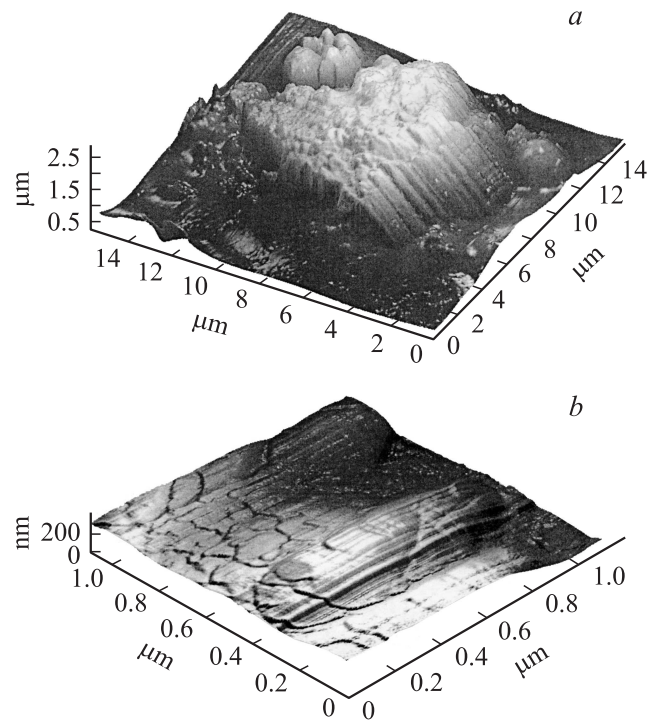


Рис. 4. 3D-изображение объединенных частиц Ni (a) и Cu (b), полученное на АСМ „Solver-Pro“.

жет сформироваться $\sim 1.1 \cdot 10^5 (C_{\text{Ni}}^S \cdot S_P / N)$ наночастиц в виде магнитных доменов.

На рис. 4 показан типичный вид частиц никеля и меди полученных на атомно-силовом микроскопе Solver Pro. Частицы Ni собраны и извлечены из раствора постоянным магнитом, медные — естественной агломерацией. Здесь отчетливо просматривается структура агломерированного осадка (столбчатого у Ni и пластинчатого, в форме чешуек, у Cu), отражающего последовательность его формирования.

Так, упорядоченный Ni конгломерат состоит из отдельных вытянутых параллелепипедов различной протяженности, многие из которых, в свою очередь, последовательно составлены из 4–6 более коротких элементарных фрагментов, соединенных противоположными магнитными полюсами. Расчеты показывают, что наименьшие из зафиксированных фрагментов ($V \approx 50 \times 50 \times 200$ nm 3) состоит из $N = \frac{\rho V N_A}{M_{\text{Ni}}} = 4.5 \cdot 10^7$ атомов никеля, что более чем в 10^4 раз превышает типичные размеры критических ядер, получающих право на дальнейший рост при электрохимическом зародышеобразовании.

Мы полагаем, что фиксируемые нами размеры наименьших фрагментов (рис. 4) является не только следствием последовательного их роста за счет диффузионного стока атомов, но и за счет магнитной агломерации зародышей на первых этапах формирования фрагментов в энергетически выгодную однодоменную структуру с более высокой энергией магнитного диполь-дипольного

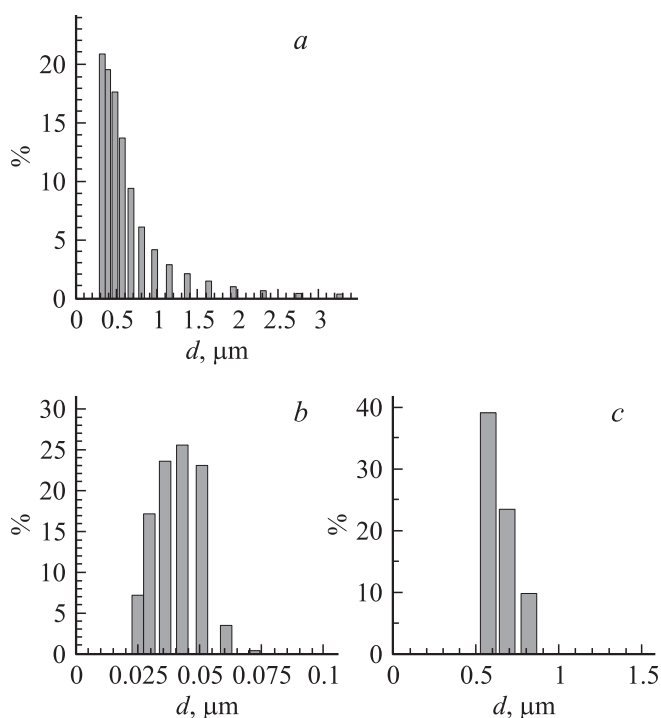


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц Ni по размерам после плазменной обработки раствора по второму варианту (рис. 1, *b*); (концентрация NiSO_4 1 г/л), $U = 8\text{--}9$ кВ, $t = 60$ мин (гистограмма *a*). Гистограммы распределения частиц Cu, $U = 6\text{--}7.5$ кВ, $t = 5$ мин; *b* — концентрация CuSO_4 соответствует 0.5 г/л; *c* — 5 г/л.

взаимодействия. Этому способствуют чрезвычайно высокая плотность критических ядер на стадии их образования в поверхностном слое электролита и малые зазоры между ними. В этих условиях энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия, оцениваемая уравнением [22]

$$E_{dd} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\mathbf{pm}_1 \cdot \mathbf{pm}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{pm}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{pm}_2 \cdot \mathbf{r}) \right], \quad (8)$$

где \mathbf{pm}_1 и \mathbf{pm}_2 — дипольные моменты взаимодействующих частиц, r — расстояние между ними, оказывается доминирующей над тепловой энергией kT броуновского движения рассматриваемых здесь критических ядер ($\sim 3.4 \times 3.4 \times 3.4$ нм) и лишь при разделительных зазорах, превышающих ~ 1 мкм, приоритет в механизме перемещения переходит под тепловой контроль. Для более крупных фиксируемых нами однодоменных наночастиц ($50 \times 50 \times 200$ нм) магнитная агломерация остается приоритетной, если разделительные зазоры не превышают 190 мкм. Как показывают расчеты, реальная рассредоточенность фиксируемых наночастиц, оцениваемая по их концентрации, находится в поле действия сил магнитной агломерации. Это способствует последовательному объединению магнитных частиц в цепочечные структуры (ансамбли) [1] с сохранением общей ориентации магнитных моментов в простран-

стве. Продолжающийся при этом диффузионный сток атомов Ni к последовательно совмещенной структуре формирует на ее поверхности сплошной цементующий слой, обеспечивая внешнюю монолитность состыкованного фрагмента, как бы помещая его в капсулу. Когда разрастающаяся частица (состыкованная или монолитная) достигает критических для однодоменности размеров, магнитная агломерация осуществляется путем параллельной состыковки однодоменных структур в сочлененный фрагмент с более низким (в пределах нулевым) магнитным моментом и доменными границами. Магнитная агломерация фрагментов с чрезвычайно низким магнитным моментом становится маловероятной. Видимо, этим объясняется невозможность получения в наших условиях неагломерированных ферромагнитных наночастиц Ni и утопичность попыток ультразвукового разделения состыкованных однодоменных структур.

В отличие от Ni на Cu отчетливо проявляется эффективность воздействия ультразвуковой обработки и состава электролита (кривая 1, рис. 3, рис. 5). Так, при пятикратной УЗ-обработке размер наночастиц Cu уменьшался с 687 до 289 нм, а увеличение концентрации CuSO_4 с 0.06 до 0.3 вес.% увеличивало размер от 25 до 540 нм. Более полная информация по этой системе, имеющей несомненный интерес, будет представлена в ближайшее время.

В заключение отметим, что химический состав извлеченных фрагментов, выявленный с помощью микроанализатора (Micro-XRF-Spectrometer M4 TORNADO — НИТИ УлГУ и Inca Energy 350, Inca Wave 500—НИИАР, Димитровград), указывает на доминирование двух основных компонентов: $\sim 85\%$ восстановленного металла⁶ (Cu или Ni) и 5–15% S (рис. 6). Остальные 5% перераспределены между другими компонентами с концентрацией каждого из них меньше одного процента, что лежит за пределами точности эксперимента. Мы полагаем, что присутствие составляющих электролит компонентов, включая серу, является следствием трудно удаляемого из микропустот раствора, прекрасно смачивающего агломирующиеся нанофрагменты металла.

Авторы благодарны проф. В.Д. Рисованному и Ю.Д. Гончаренко за цикл независимых исследований, проведенных в НИИАР, Димитровград.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7030.2012.2 № 16.120.11.7030-МК.

Список литературы

- [1] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
- [2] Примаченко В.Е., Кононец Я.Ф., Булах Б.М. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 5. С. 595–601.

⁶ Если никелевый электролит не содержит NaCl. Если раствор содержал NaCl, то концентрация Ni в выделенном фрагменте обычно лежала в пределах 45%.

- [3] Орлов А.М., Скворцов А.А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 903–909.
- [4] Prinz G.A., Magn J. // Magn. Mater. 1999. N 200. P. 57.
- [5] Rashba E.I., Efros A.L. // Phys. Rev. Lett. 2003. N 91. P. 126405.
- [6] Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., Daughton J.M., von Molnár S., Roukes M.L., Chtchelkanova A.Y., Treger D.M. // Science. 2001. N 294. P. 1488.
- [7] Žutić I., Fabian J., Sarma S.D. // Rev. Mod. Phys. 2004. Vol. 76. P. 323.
- [8] Billas I.M.L., Chatelain A., de Heer W.A., Magn J. // Magn. Mater. 1997. N 168. P. 64.
- [9] Billas I.M.L., Chatelain A., de Heer W.A. // Surface Rev. and Lett. 1996. N 3. P. 429.
- [10] Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саков Д.М. // ЖФХ. 1993. Т. 67. С. 782.
- [11] Suryanarayana C. // Progress in Mater. Science. 2001. N 46. P. 1.
- [12] Токушиге М., Нишикиори Т., Ито Я. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 6. С. 657–665.
- [13] Белашеев В.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 109–114.
- [14] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В. // ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 13. С. 61–70.
- [15] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 75–80.
- [16] Erdely-Gruz T., Wick H. // Z. Phys. Chem. 1932. A. 162. P. 65.
- [17] Орлов А.М. Автореф. канд. дис. Красноярский институт цветных металлов. 1969. 157 с.
- [18] Leslie-Pelecky D., Rieke R.D. // Chem. Mater. 1996. N 8. P. 1770.
- [19] Skomski R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. N 15. R841.
- [20] Saden B., Doi M., Shimizu T., Matsui M.J. // J. Magn. Soc. Jpn. 2000. N 24. P. 511.
- [21] Николаев В.И., Шупилин А.М. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1029–1030.
- [22] Розенцвейг Р. Феррогидродинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 356 с.