

Получение и Характеризация Наночастиц Висмута для Волоконных Световодов

Миргород Ю.А., Борщ Н.А., Чекаданов С.А.,
Абакумов П.В.

Юго-Западный Госуниверситет, Региональный центр
нанотехнологий 3050406 ул.50 лет Октября, 94
Курск, Россия
yu_mirgorod@mail.ru

Кондря Е.П.

Институт Инженерной Электроники и Нанотехнологий,
2028, ул.Академическая, 3/3
Кишинев, Молдова
condrea@nano.asm.md

Абстракт - Разработана технология получения наночастиц висмута из промышленного сырья диаметром, примерно, 4 нм. Методика получения основана на избирательной ионной флотэкстракции ионов висмута из водных растворов с последующим термолизом полученного прекурсора. Для характеристики свойств наночастиц использованы методы XRD, SAXS, AFM.

Ключевые слова - технология, наночастицы, висмут, рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние, силовая микроскопия.

Abstract -The technology of obtaining bismuth nanoparticles from industrial raw materials of about 4 nm is developed. Method is based on selective ionic flotation of bismuth ions from aqueous solutions followed by thermolysis of the precursor obtained. To characterize the properties of nanoparticles, the methods XRD, SAXS, AFM were used.

Key words- technology, nanoparticles, bismuth, XRD, SAXS, AFM.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появилось значительное количество статей, посвященных исследованию фотолюминесценции в стеклах и волоконных световодах, активированных наночастицами висмута. Интерес исследователей, занятых получением лазерной генерации в области 1000 – 1500 мкм, обусловлен тем обстоятельством, что в данной области спектра возможна передача по стекловолокну значительных объемов информации [1]. Термоэлектрические свойства наночастиц превосходят свойства массивных образцов полуметалла висмут [2, 3]. Для получения световодов и элементов с использованием эффекта Пельтье необходимы доступные экономичные технологии получения наночастиц висмута. Целью данной работы является разработка технологии получения наночастиц висмута с определенными свойствами для получения волоконных световодов.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Висмут извлекают из растворов выщелачивания огарков окислительного обжига содержащих висмут промышленных продуктов [4]. Готовят 0.001 М раствора s-алкилизотиуроний хлорида в толуоле и перемешивают с целью экстракции прекурсора висмута с раствором выщелачивания огарков, содержащим 0.001 М водного раствора $[\text{BiCl}_4]^-$. Полученный раствор прекурсора, состоящего из иона висмута с ионом ПАВ, в толуоле отделяют от растворов выщелачивания огарков и отгоняют толуол под вакуумом. На дне реактора остается соль, получаемая по реакции (1). Реакции представлены в патенте [4]. Полученную соль катиона s-алкилизотиурония и $[\text{BiCl}_4]^-$ разлагают по реакции (2) при соотношении прекурсора и гидроксида натрия 1:2 таким раствором, чтобы раствор имел $\text{pH}=11$. Постепенно выпадает осадок тиолата висмута $(\text{R-S})_2\text{Bi}$. Его отделяют центрифугированием. Сушат на воздухе, помещают в автоклав. Подсоединяют автоклав к вакууму во избежание окисления наночастиц висмута, которые образуются при нагревании тиолата висмута при 140-180°C в течение 3-5 мин. Термолиз тиолата висмута протекает по реакции (3) с образованием наночастиц висмута и диалкилдисульфида R-S-S-R. Продукты термолиза растворяют в хлороформе и центрифугируют на центрифуге 8000 об/мин в течение 10 мин для отделения наночастиц висмута. Полученные таким образом наночастицы висмута промывают два раза хлороформом и сушат под вакуумом. Хлороформ из раствора перегоняют для выделения диалкилдисульфида.

Состав и кристаллическую структуру полученного серого порошка висмута исследовали с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии на приборе DRON-4. Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056$ нм) в стандартной геометрии Брэгга-Брентано. Диапазон записи спектра с шагом 0.02° и скоростью счета 8 с/шаг. Типичный рентгеновский спектр серого порошка, полученный после процесса термолиза, показан на рис. 1.

Все наблюдаемые пики дифракции можно отнести к ромбоэдрической кристаллической структуре висмута, согласно стандарту ICDD PDF (№ карты 05-0519), кроме одного пика, соответствующего Bi_2S_3 около. Другие соединения в порошке висмута не обнаружены.

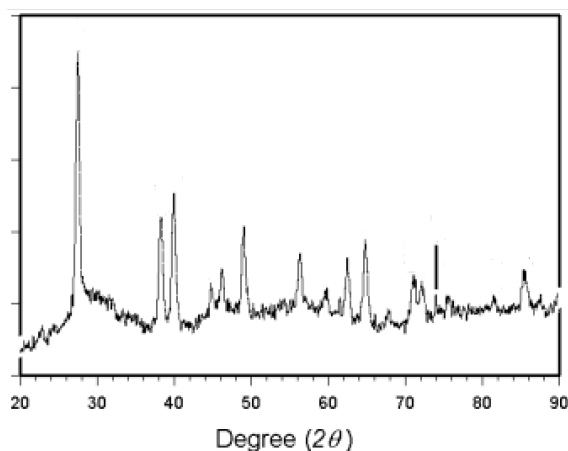


Рис. 1. Дифрактограмма сухого порошка наночастиц Bi (XRD).

Размер частиц висмута в водной дисперсной системе определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния на дифрактометре SAXSesmc² (Anton Paar GmbH, Австрия) в режиме линейной коллимации пучка поперечного сечения $20 \times 0.3 \text{ мм}^2$ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ нм}$). Мощность генератора рентгеновского излучения ID3003 составляла $40 \text{ кВ}/50 \text{ мА}$. Измерения проводились в диапазоне значений модуля волнового вектора q рентгеновского рассеяния от 0.03 до 28 нм^{-1} . Модуль волнового вектора рентгеновского рассеяния определяется как $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где λ - длина волны падающего рентгеновского излучения, θ - угол рассеяния. Разрешение – 0.03 нм^{-1} .

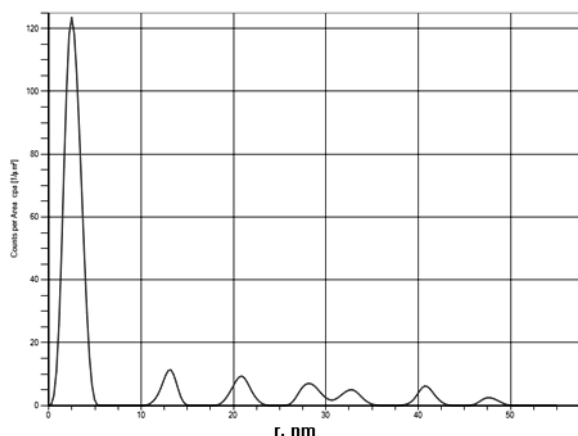


Рис.2. Распределение наночастиц Bi по размерам в водной дисперсии (SAXS, 25 °C)

Как видно на рис.2, радиус наночастиц Bi распределен вблизи 2 нм, но есть и небольшое количество наночастиц более крупного размера. Малые наночастицы стремятся к агрегации, чтобы поверхностная энергия Гиббса дисперсной системы уменьшилась. Этот вывод подтверждается определением размеров наночастиц на атомном силовом микроскопе AIST NT SmartSPM. Малые наночастицы не видны. Видны крупные наночастицы 40-60 нм, которые тоже агрегируются.

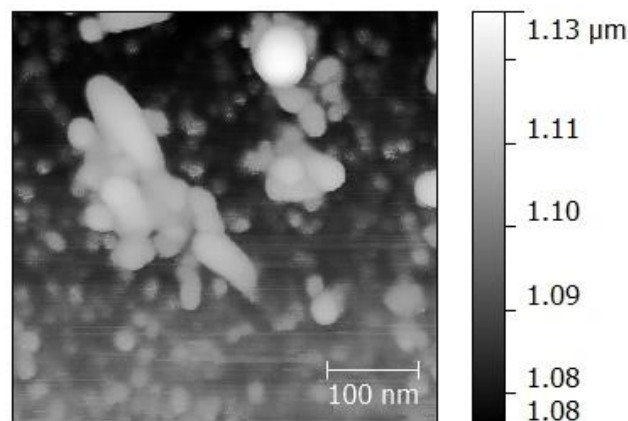


Рис.3. AFM-Снимок наночастиц Bi.

III. ВЫВОД

Разработана новая технология получения наночастиц висмута диаметром 4 нм, предназначенные для добавления в волоконные световоды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 16.2814.2017/ПЧ).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Ogluzdin, “Change energy photons of radiation, stimulating a photoluminescence in glasses and optical fiber, activated by bismuth,” <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1109/1109.1373.pdf>
- [2] G. Carotenuto, C. L. Hison, F. Capezzuto, M. Palomba, P. Perlo, P. Conte. Synthesis and thermoelectric characterisation of bismuth nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. pp. 1729–1738.
- [3] E. Condrea, A. Gilewski and A. Nicorici. Strain induced peculiarities in transport properties of Bi nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, 25, 205303 (8pp).
- [4] Ю.А. Миргород, С.Г. Емельянов, Н.А. Борщ. Способ получения наночастиц висмута. Патент РФ 2545342. 2015, Бюллетень № 9.