

13.1;13.3

## Модернизированная лабораторная установка для нанесения наночастиц оксидов металлов на металлическую подложку при бескапельном режиме электрораспыления с динамическим делением потока жидкости при атмосферном давлении

© С.К. Ильюшонок<sup>1</sup>, А.Н. Арсеньев<sup>1</sup>, М.З. Мурадымов<sup>1</sup>, И.М. Зорин<sup>2</sup>, А.А. Селютин<sup>2</sup>,  
Ю.И. Хасин<sup>1</sup>, Н.В. Краснов<sup>1</sup>, Е.П. Подольская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ilushonoksem@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 марта 2024 г.

В окончательной редакции 31 мая 2024 г.

Принято к публикации 18 июня 2024 г.

Представлена модернизированная схема лабораторной установки для нанесения наночастиц оксидов металлов на металлическую подложку. На примере частиц TiO<sub>2</sub> показано, что модернизированная установка позволяет получить равномерное покрытие с плотной упаковкой сферических частиц с размерами менее 1 мкм, зернистой структурой и прочным сцеплением с подложкой.

**Ключевые слова:** электрораспыление, ЛДИ-масс-спектрометрия, диоксид титана, функционализация поверхности, ЛДИ-мишень.

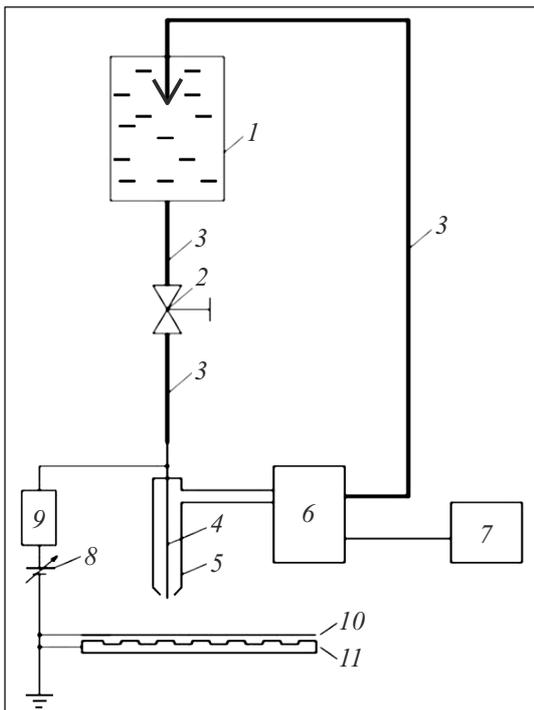
DOI: 10.61011/PJTF.2024.19.58660.19922

Разработка методов функционализации поверхности ЛДИ-мишени (ЛДИ — лазерная десорбция/ионизация) представляет собой важную задачу, так как это позволяет значительно расширить возможности метода ЛДИ-масс-спектрометрии [1]. Особенно важно при функционализации обеспечить прочное сцепление функционального металла с поверхностью мишени. Например, это может быть достигнуто с использованием методов нанесения, таких как физическое осаждение из газовой фазы, химическое осаждение из растворов или нанесение мономеров с последующей их полимеризацией [2,3]. Но данные методы обладают рядом недостатков и ограничений. Например, при химическом осаждении из растворов существует возможность образования неоднородных покрытий, а также ограничения в выборе растворителей, которые могут повлиять на стабильность и функциональность полученного покрытия [2]. При использовании методов полимеризации мономеров для функционализации поверхности возможно неравномерное распределение мономеров и слабое сцепление с матрицей, что может привести к нестабильности покрытия и потере его функциональности [3].

Для функционализации поверхности ЛДИ-мишени можно также использовать электрораспыление суспензии оксидов металлов на поверхность [4]. Однако для получения таких покрытий требуется тщательная подготовка поверхности мишени, например обработка кислородной плазмой для обеспечения адгезии частиц к поверхности. По всей видимости, такие жесткие условия для получения покрытий из частиц оксидов металлов необходимы по причине образования микрокапель при

распылении с использованием классического варианта источника ионов электроспрея [5]. В работе [1] нами было показано, что метод бескапельного электрораспыления позволяет получать равномерное распределение покрытия по поверхности мишени. Это важно для обеспечения однородности образца и минимизации влияния неоднородности покрытия на результаты эксперимента. Для упрощения процесса бескапельного распыления в работе [6] нами был предложен простейший комплект оборудования для нанесения на ЛДИ-мишень наночастиц оксидов металлов, позволяющий проводить электрораспыление в бескапельном режиме с динамическим делением потока жидкости при нормальном давлении и получать на поверхности ровные устойчивые покрытия частицами диоксида титана, демонстрирующие прочное сцепление с подложкой.

В простейшем варианте установки [6] подача суспензии оксидов металлов в водном растворе метанола с 0.1% муравьиной кислоты в капилляр осуществлялась из открытой шприц-капельницы под атмосферным давлением и действием силы тяжести. Однако предложенная установка обладала узким рабочим диапазоном. Во-первых, наблюдался неконтролируемый расход жидкой фазы (суспензии наночастиц), связанный с испарением растворителя в камере шприц-капельницы, что негативно влияло на равномерность потока суспензии в капилляр, из-за чего жидкостной мениск становился неустойчивым и нарушался бескапельный режим распыления. Во-вторых, неравномерность потока встречного воздуха, пропускавшегося между капиллярами и отвечавшего за поверхностное натяжение формируемой



**Рис. 1.** Схема упрощенной лабораторной установки для нанесения наночастиц оксидов различных металлов на металлическую подложку. 1 — закрытая камера капельницы, 2 — регулятор скорости инфузии, 3 — пластиковые трубки, 4 — металлический капилляр диаметром 0,8 мм, 5 — внешний диэлектрический капилляр, 6 — воздушный насос R385 6-12V DC, 7 — блок питания воздушного насоса, 8 — регулируемый высоковольтный блок питания Applied Kilovolts, 9 — высокоомный резистор, 10 — заземленная гладкая металлическая съемная пластина (используемая при настройке режима распыления), 11 — ЛДИ-мишень.

капли, приводила к эффекту барботирования жидкости в зазоре между капиллярами и, как следствие, к неустойчивости бескапельного режима и переходу к обычному жидкостному распылению. И наконец, в ходе распыления вследствие испарения органического растворителя происходило снижение уровня pH раствора, результатом чего было резкое увеличение тока распыления и срыв жидкостного мениска и, как следствие, возникновение электрического пробоя и механическое повреждение поверхности противоиэлектрода.

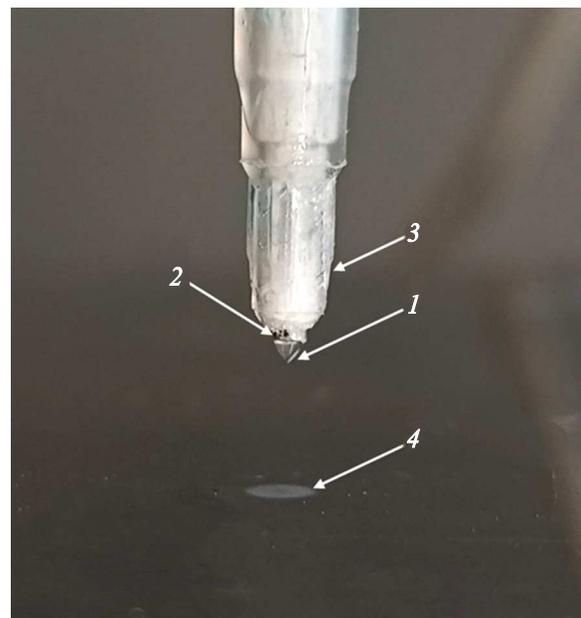
Для решения перечисленных проблем простейший комплект оборудования для нанесения наночастиц оксидов металлов на ЛДИ-мишень был модернизирован. Для обеспечения стабильного равномерного потока и снижения испарения органического растворителя шприц-капельницу заменили на закрытую камеру капельницы 1 (рис. 1). Это позволило исключить снижение скорости потока суспензии наночастиц из-за уменьшения высоты столба суспензии и испарения органического растворителя. При этом давление воздуха, накапливаемого в камере, при подаче в закрытую камеру излишков

растворителя обеспечивало постоянную скорость потока суспензии в капилляр.

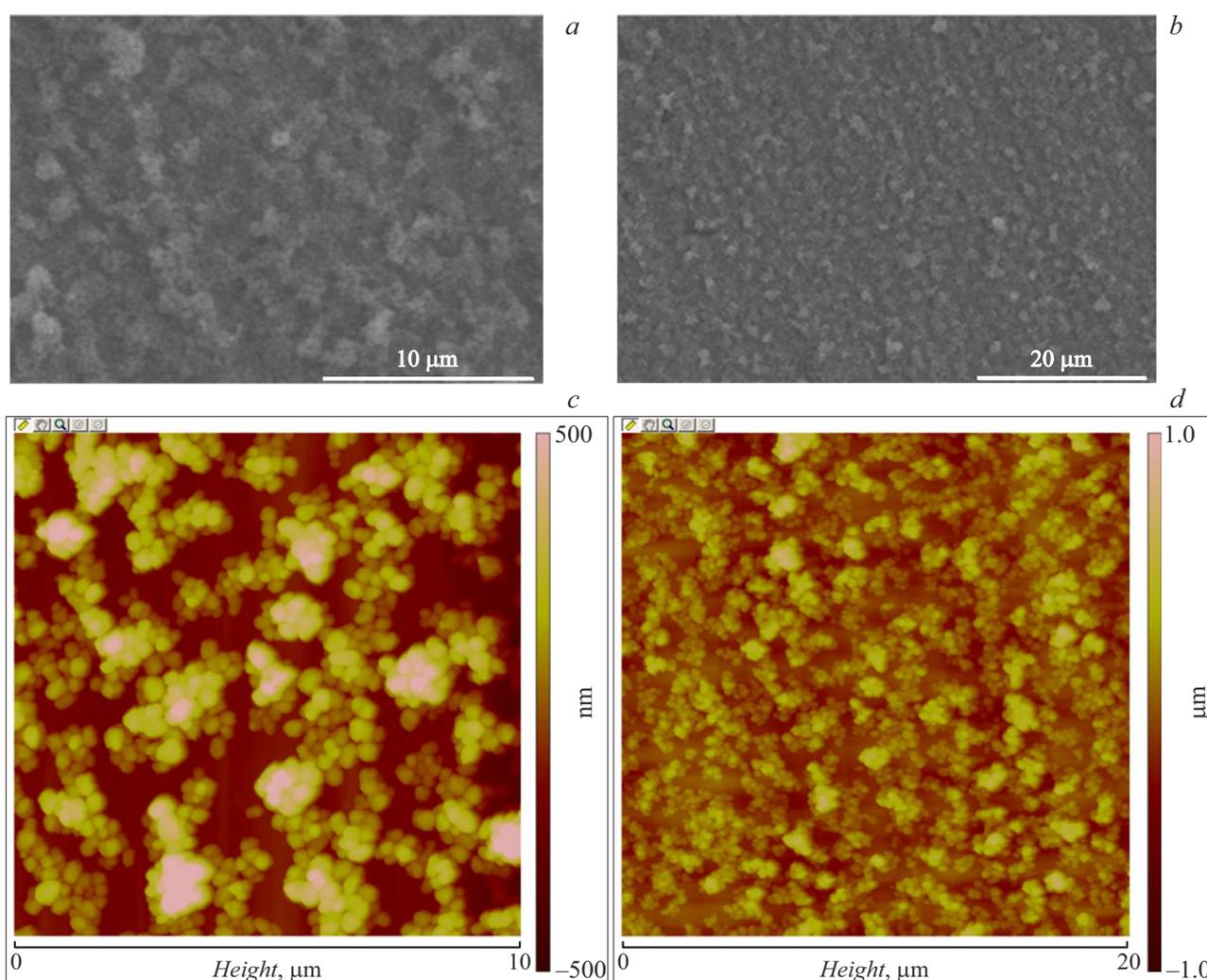
Для повышения устойчивости бескапельного режима в установку было внесено изменение, обеспечивающее однородность встречного потока воздуха, закачиваемого через зазор между металлическим капилляром 4 и внешним диэлектрическим капилляром 5 (рис. 1). Внешний капилляр был конусообразным, сужающимся к металлическому капилляру для достижения минимального зазора между ними (рис. 2). Это привело к исключению эффекта барботирования в зазоре и, как следствие, к стабилизации формы мениска.

В результате внесенных изменений скорость потока жидкой фазы оставалась постоянной на протяжении всего процесса распыления. Кроме того, скорость откачки воздуха и излишков жидкой фазы через зазор между капиллярами устанавливалась в начале эксперимента и оставалась постоянной в течение всего процесса. В связи с этим контроль над процессом бескапельного распыления сводился к подбору напряжения, регулирующего ток распыления. Этого удалось достичь за счет включения в цепь питания капилляра высокоомного резистора (КЭВ-2 510 МΩ), что приводило к увеличению стабильности тока при распылении и, как следствие, к стабилизации режима бескапельного распыления и исключению возникновения электрического пробоя.

Апробация модернизированной лабораторной установки для нанесения наночастиц оксидов металлов на металлическую подложку проведена на примере распыления суспензии нанопорошка диоксида титана (TiO<sub>2</sub>)



**Рис. 2.** Распыление суспензии нанопорошка TiO<sub>2</sub> на полированную ЛДИ-мишень. 1 — мениск распыляемой суспензии в бескапельном режиме, 2 — торец металлического капилляра, 3 — внешний коаксиальный диэлектрический капилляр, 4 — сухое механически устойчивое пятно TiO<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Изображения поверхности ЛДИ-мишени, функционализированной диоксидом титана. *a, b* — СЭМ-изображения масштаба 10 и 20  $\mu\text{m}$ ; *c, d* — АСМ-изображения с размером кадров 10  $\times$  10 и 20  $\times$  20  $\mu\text{m}$ .

с размером частиц  $\sim 21$  nm (Sigma-Aldrich) на поверхность ЛДИ-мишени (полированная стальная мишень МТР 384, Bruker). Для проведения эксперимента использовали суспензию в 30% водном метаноле с 0.1% муравьиной кислоты с концентрацией частиц 5 mg/ml. Суспензию предварительно перемешивали с помощью перемешивающего устройства типа „Вортекс“ и затем в течение 10 min выдерживали в ультразвуковой ванне. Для получения пятна диоксида титана диаметром 2 mm использовались следующие параметры распыления: сила тока  $133 \pm 5$  nA; расстояние между мишенью и металлическим капилляром  $\sim 5$  mm; игла выдвинута из корпуса на 0.7 mm; капельница с суспензией закреплена на штативе на 70 cm выше уровня стола; рабочий объем суспензии 20 ml; время распыления 10 min. В процессе бескапельного электрораспыления суспензии было выявлено, что при данных параметрах удалось достичь довольно равномерного покрытия, что было подтверждено результатами исследования с помощью сканирующе-

го электронного микроскопа (СЭМ) HITACHI S3400N („Hitachi“, Япония). Для съемки использовались следующие параметры: ток зонда 1.7 nA, ускоряющее напряжение 20 kV, рабочее расстояние 10 mm (для вторичных электронов). Результаты исследования свидетельствуют о плотной упаковке сферических частиц с размерами менее 1  $\mu\text{m}$  (рис. 3, *a, b*).

Для детального исследования рельефа поверхности, сформированного напыленным диоксидом титана, применяли метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-изображения (рис. 3, *c, d*) получены на сканирующем зондовом микроскопе DI Nanoscope Multimode V (Veeco, USA) в режиме прерывистого контакта (Tapping Mode<sup>TM</sup>) с использованием зонда HA\_NC etalon (частота 226 kHz, силовая константа 12 N/m, радиус кривизны иглы  $< 10$  nm) (NT-MDT, Россия) при скорости сканирования 0.3 Hz. Слой напыленного диоксида титана имеет зернистую структуру, сформированную сферическими агрегатами диаметром 350–500 nm, образующими кла-

стеры диаметром 1–1.5  $\mu\text{m}$ . Средняя высота рельефа поверхности составляет 1.5  $\mu\text{m}$ .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что проведенная модернизация простейшего комплекта оборудования для нанесения наночастиц оксидов металлов на ЛДИ-мишень при бескапельном электрораспылении в нормальных условиях позволила добиться устойчивого режима бескапельного электрораспыления и исключить механическое повреждение поверхности ЛДИ-мишени.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.S. Gladchuk, A.Yu. Gorbunov, O.A. Keltsieva, S.K. Ilyushonok, V.N. Babakov, V.V. Shilovskikh, P.D. Kolonitskii, N.A. Stepashkin, A. Soboleva, M.Z. Muradymov, N.V. Krasnov, N.G. Sukhodolov, A.A. Selyutin, A.A. Frolov, E.P. Podolskaya, *Microchem. J.*, **191**, 108708 (2023). DOI: 10.1016/j.microc.2023.108708
- [2] J. Salguero, J.M. Vazquez, M. Batista, I. del Sol, *Coatings*, **13** (3), 530 (2023). DOI: 10.3390/coatings13030530
- [3] C.-H. Cheng, H.-C. Liu, J.-C. Lin, *Polymers*, **13** (14), 2321 (2021). DOI: 10.3390/polym13142321
- [4] О.А. Кельциева, Ю.Д. Колпакова, М.З. Мурадымов, М.Н. Краснов, Н.Г. Суходолов, Н.В. Краснов, Е.П. Подольская, *Научное приборостроение*, **29** (2), 5 (2019). DOI: 10.18358/np-29-2-i511
- [5] K.-S. Kwon, Md. Abu Mosa, S.H. Kim, *J. Coat. Technol. Res.*, **20**, 1069 (2023). DOI: 10.21203/rs.3.rs-1304740/v1
- [6] С.К. Ильюшонок, А.С. Гладчук, А.Н. Арсеньев, Н.В. Томилини, М.Н. Краснов, Е.П. Подольская, Н.В. Краснов, *Научное приборостроение*, **33** (3), 27 (2023). DOI: 10.18358/23122951\_2023\_33\_3\_027