

04;05;12

Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде

© Ф.Г. Рутберг,¹ В.В. Гусаров,^{2,3} В.А. Коликов,¹ И.П. Воскресенская,² В.Н. Снегов,¹
А.Ю. Стогов,¹ И.А. Черепкова²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kolikov1@yandex.ru

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: victor.v.gusarov@gmail.com

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2012 г.)

Импульсными электрическими разрядами в воде между серебряными, медными и железными электродами получены водные дисперсии наночастиц. Показано, что в зависимости от рода металла электродов формируются металлические и оксидные наночастицы со степенью окисления I и II и наночастицы со структурой магнетита и гематита.

Введение

Разработка высокоэффективных методов получения металлических и оксидных наночастиц приобретает все большее значение в связи с перспективами использования их в металлургии, микроэлектронике, производстве катализаторов, смазочных материалов и других областях техники и технологии [1–8]. Большой интерес представляет применение наночастиц в медицине, например, они могут использоваться для транспорта лекарств и биообъектов, лечения методом гипертермии, повышения контрастности магнитной резонансной томографии, а также в качестве индикаторов локализации биологически активных веществ, бактерицидных и противоопухолевых материалов [9–17].

Все перечисленное выше свидетельствует об актуальности исследования влияния методов и условий получения наночастиц на их физико-химические и структурные свойства.

Настоящая работа направлена на изучение состояния и свойств наночастиц, полученных с помощью импульсного электрического разряда в воде.

1. Методы исследования

Наночастицы получали при помощи импульсных электрических разрядов в воде на одной из установок, разработанных в ИЭЭ РАН.

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Электроразрядная обработка воды осуществляется в разрядной камере 1, изготовленной из диэлектрического материала. При подаче на электроды импульсов напряжением 35 кВ и частотой 10–100 Гц с генератора 2 инициируются искровые разряды с амплитудой тока около 150 А и длительностью 10 мкс (рис. 2). Этот процесс

сопровождается эрозией электродов, в результате которой происходит переход части металла электрода в жидкую и парообразную фазы и продукты эрозии выбрасываются под действием электрического поля с поверхности электрода. Разряд происходит в парах воды и металла электродов и продуктах их диссоциации и ионизации и сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Пар и частицы расплава охлаждаются с образованием зародышей критического размера, которые затем стабилизируются с образованием наночастиц.

Преимуществами этого метода является его высокая производительность и возможность получать незагрязненные примесями наночастицы требуемого состава. Форма и размеры получаемых наночастиц зависят от параметров импульса тока, температуры и расхода воды.

Установка рассчитана на непрерывную автономную работу в течение длительного времени. Режим работы установки обеспечивается системой контроля и управ-

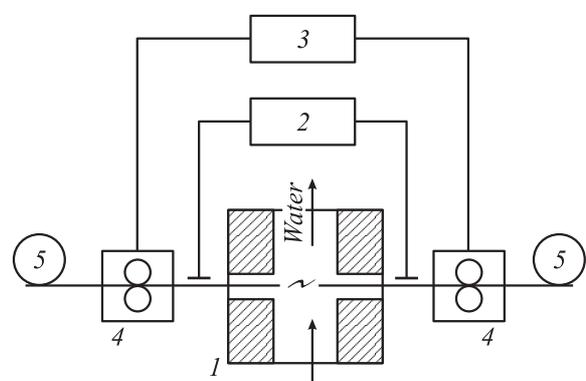


Рис. 1. Блок-схема установки. 1 — разрядная камера, 2 — генератор электрических импульсов, 3 — система контроля и управления, 4 — устройство подачи электродов, 5 — электродный материал.

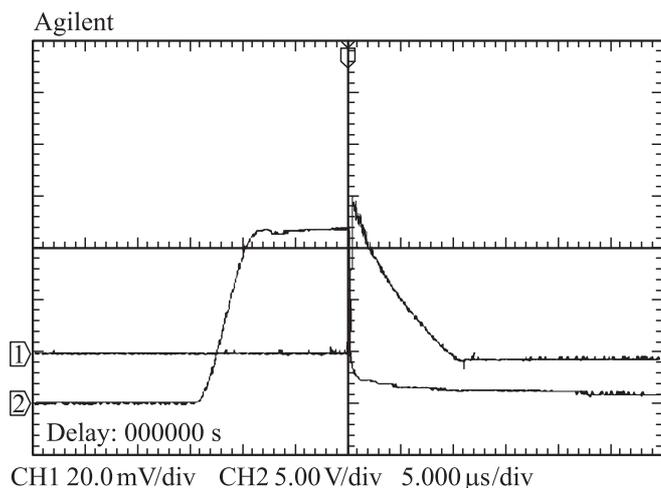


Рис. 2. Осциллограммы разрядного импульса. 1 — ток 45 A/div, 2 — напряжение 10 kV/div, время — 5 μs/div.

ления (3 на рис. 1) и устройствами подачи электродного материала (проволоки) 4, которые автоматически поддерживают необходимую величину межэлектродного расстояния при изменении проводимости обрабатываемой воды и при увеличении межэлектродного промежутка, обусловленного эрозией электродов.

Химическое состояние и строение наночастиц в соответствии с выводами работы [16] определялись комплексом взаимодополняющих и корректирующих друг друга методов. В частности, использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектрофотометрия, инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия и порошковая рентгеновская дифрактометрия. Исследования морфологии частиц и элементный анализ проводились на электронном сканирующем микроскопе СЭМ FEI Quanta 200. Для спектроскопических исследований использовались спектрофотометр UV-1700 фирмы Shimadzu и ИК фурье-спектрометр ФСМ-1202. Рентгеновские дифрактограммы снимались на порошковом дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu и обрабатывались в программном комплексе PDWin с базой данных порошковых дифрактограмм PDF 2. СЭМ, ИК фурье-спектроскопия и рентгеновская дифрактометрия выполнялись на нанопорошках, приготовленных путем испарения воды из водных дисперсий при температуре 45°C.

2. Результаты и обсуждение

Для исследований были использованы водные дисперсии наночастиц, полученные с использованием электродов из серебра, меди и железа. Массовые концентрации наночастиц в водных дисперсиях представлены в таблице.

Результаты СЭМ образца 1 (см. таблицу) с одновременным его элементным анализом свидетельствуют, что агломераты наночастиц различаются по форме и состоят

в основном из металлического серебра. Аналогичный анализ медь- и железосодержащих образцов 2–5 показал, что в наночастицах содержится также кислород. Данные СЭМ свидетельствуют, что наночастицы оксидов меди и железа, как и серебра, образуют агломераты различной формы (образец 4) (рис. 3).

Для определения состава и строения наночастиц в водных дисперсиях использовались спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ИК областях и рентгенофазовый анализ.

Спектр поглощения водной дисперсии серебра (образец 1) в УФ и видимой областях (рис. 4) имеет характерный пик в области 380–440 нм, который совпадает с пиком поглощения наночастиц серебра, полученным в работах [18–20], и два плеча в области длин волн 230–250 и 52–560 нм. Аналогичный вид спектра наблюдается для наночастиц, полученных методом лазерного испарения-конденсации [19]. Сопоставление спектра поглощения водной дисперсии серебра (рис. 4) с УФ-спектрами поглощения, рассчитанными для кластерной модели $Ag_{12}-3O$, включающей катионную вакансию на поверхности Ag(111), с использованием в качестве прототипа слоистого оксида серебра [21] показывает, что плечо на 230–250 нм и широкий пик на 380–440 нм можно отнести к металлическому серебру, а плечо на 520–560 нм можно соотнести с пиками 515 и 565 нм

№ образца	Металл электродов	Концентрация наночастиц, mg/l
1	Серебро	35.3
2	Медь	36.7
3	»	50–60
4	Железо	13.1
5	»	50–60

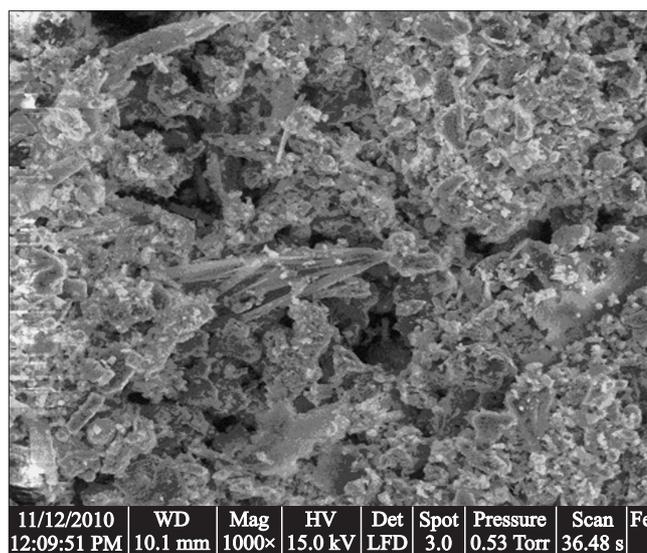


Рис. 3. СЭМ-изображение наночастиц железа (образец 4).

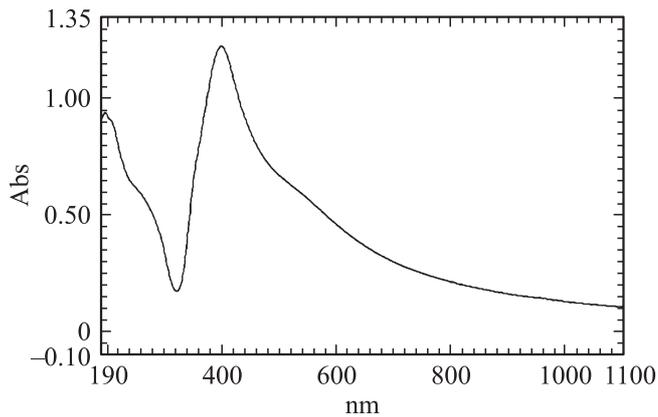


Рис. 4. Спектр поглощения водной дисперсии наночастиц серебра в УФ и видимой областях (образец 1).

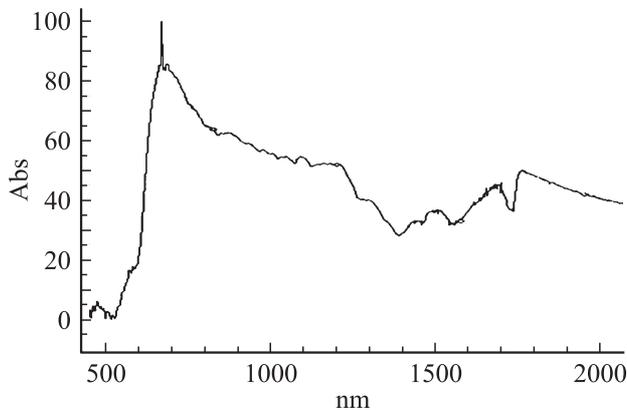


Рис. 5. ИК-спектр пропускания наночастиц меди (образец 3).

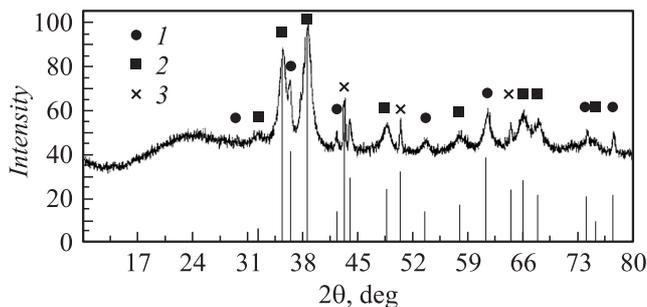


Рис. 6. Дифрактограмма наночастиц меди (образец 3). Вертикальные линии — эталонные значения пиков Cu_2O (1), CuO (2) и Cu (3).

в рассчитанном спектре для кластеров, моделирующих окисленную поверхность серебра [21]. Наличие плеча, а не пиков в данной области спектра свидетельствует о малой концентрации оксида серебра на поверхности частиц.

Были сняты ИК-спектры водных дисперсий наночастиц, полученных с использованием меди и железа в качестве электродов и содержащих по данным элементного анализа их оксиды. На рис. 5 представлен ИК-

спектр наночастиц, приготовленных путем испарения воды из водной дисперсии, полученной с использованием медных электродов (образец 3). Сопоставление ИК-спектра образца 3 с данными работ [22,23] и базой данных *Zair* свидетельствует, что широкая полоса на частоте $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ присутствует и в исследуемом образце. В области частот $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ наблюдается ряд пиков, которые могут соответствовать плечам при 1400 и 1650 cm^{-1} в спектре CuO базы данных *Zair*, а также деформационным колебаниям в молекуле воды, которая может присутствовать в образце после ее неполного испарения. Узкий и интенсивный пик в ИК-спектре Cu_2O при 600 cm^{-1} и плечо при 1100 cm^{-1} накладывается на соответствующие пик и плечо в спектре CuO . Дифрактограммы порошков наночастиц, полученных с медными электродами (рис. 6), показывают наличие частиц оксида меди I, оксида меди II и металлической меди.

На основании данных о ширине линий рентгеновских дифрактограмм с использованием формулы Шеррера были определены размеры областей когерентного рассеяния наночастиц оксида меди I — 16 nm (образец 2) и 26 nm (образец 3), оксида меди II — 6 nm (образец 2) и 10 nm (образец 3), металлической меди — 42 nm (образец 2) и 49 nm (образец 3).

На рис. 7 представлен ИК-спектр порошка наночастиц, полученных с использованием железных электродов (образец № 5). При сравнении полученных данных со спектром базы *Zair* можно заключить, что характерные полосы поглощения в ИК-спектре Fe_2O_3 при $500\text{--}600$ и $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ явно проявляются в исследуемом образце. Наличие наночастиц Fe_2O_3 в водных дисперсиях, полученных с использованием железных электродов, подтверждается сопоставлением полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых частиц с данными работы [24]. Поглощение в области частот $1400\text{--}1700$ и $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ относится к деформационным и валентным колебаниям связи $\text{O}\text{--}\text{H}$ в молекуле воды, которая может присутствовать в образце после ее неполного испарения.

Рентгеновские дифрактограммы железосодержащих нанопорошков (рис. 8) показывают наличие неинтенсив-

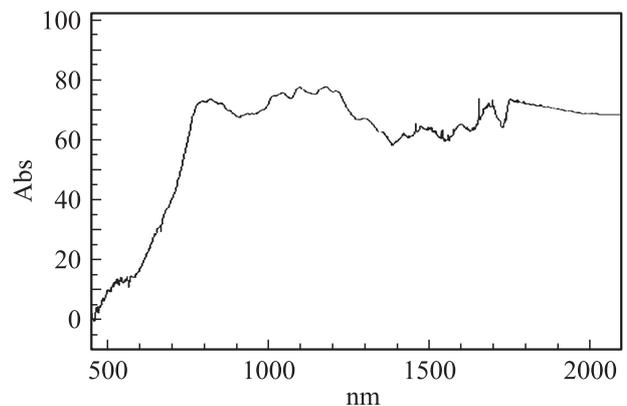


Рис. 7. ИК-спектр пропускания наночастиц железа (образец 5).

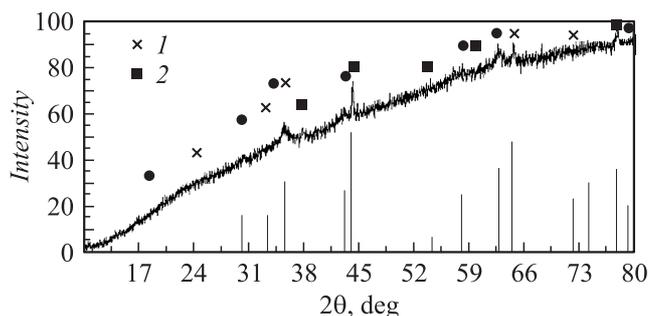


Рис. 8. Дифрактограмма наночастиц железа (образец 5). Вертикальные линии — эталонные значения пиков Fe_2O_4 (1), Fe_2O_3 (2).

ных пиков, соответствующих оксидам железа со структурой магнетита Fe_2O_4 и гематита Fe_2O_3 , при этом металлического железа в образце не обнаружено.

Для обнаруженных оксидов железа (образец 5) по формуле Шеррера прасчитаны размеры областей когерентного рассеяния магнетита — 38 nm и гематита — 42 nm.

Таким образом, методами УФ, видимой и ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии установлено, что степень окисления металлических частиц, образующихся в результате импульсных электрических разрядов в воде при одинаковых условиях, возрастает в ряду Ag, Cu, Fe. Причиной окисления частиц металлов в канале электродугового разряда может быть взаимодействие паров и частиц металла с O, OH, O_2 и H_2O_2 , образующимися в процессе электрических разрядов [14]. Окисление металлических наночастиц за пределами канала разряда определяется электрохимической активностью металла, которая наибольшая у железа, что подтверждается представленными выше экспериментальными данными.

Заключение

При импульсных электрических разрядах в воде с использованием серебряных электродов образуются наночастицы серебра, поверхность которых частично окислена.

При использовании медных электродов образуются склонные к агломерированию наночастицы оксидов меди Cu_2O и CuO и в незначительном количестве наночастицы металлической меди.

Из железных электродов образуются агломерирующие в водной среде наночастицы оксидов железа со структурами магнетита Fe_2O_4 и гематита Fe_2O_3 .

Степень окисления материала наночастиц при их взаимодействии с водой и продуктами ее разложения под действием импульсных электрических разрядов коррелирует с электрохимической активностью металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 10-08-00477 и 11-08-00674.

Список литературы

- [1] Alexandrou I, Sano N, Burrows A, Meyer R.R., Wang H, Kirkland A.J., Kiely C.J., Amaratunga A.J. // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 913–917.
- [2] Rapoport L, Feldman Y, Homyonfer M., Cohen H., Sloan J, Hutchison J.L., Tenne R. // *Wear*. 1999. Vol. 975. P. 225–229.
- [3] Chermette H, Rogemond F, El Beqqali O., Paul J.F., Donnet C., Martin J.M., LeMogne T. // *Surf. Sci*. 2001. Vol. 97. P. 472.
- [4] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, Homyonfer M., Cohen S.R., Tenne R. // *Nature*. 1997. Vol. 791. P. 387.
- [5] Wilcoxon H.P., Newcomer P.P., Samara G.A. // *J. Appl. Phys*. 1997. Vol. 81. P. 7934.
- [6] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. № 2. С. 224–229.
- [7] Фокин Б.С., Беленький М.Ф., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. № 10. С. 1–5.
- [8] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. // *Alitinform. Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. Международное аналитическое обозрение*. 2009.
- [9] Flynn E.R., Bryant H.C. // *Physics in Medicine and Biology*. 2005. Vol. 50. P. 1273–1293.
- [10] Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. // *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2003. Vol. 36. P. 167–181.
- [11] Sondi I., Sondi B. // *J. of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 275. P. 177–182.
- [12] Коликов В.А., Курочкин В.Е., Панина Л.К., Рутберг Ф.Г. // *ДАН*. 2005. Т. 403. № 4. С. 561–563.
- [13] Богомолова Е.В., Горячев В.Л., Коликов В.А., Кулишевич А.И., Курочкин В.Е., Панина Л.К., Рутберг Ф.Г., Юлаев Ф.Г. // *Микология и фитопатология*. 2003. Т. 37. Вып. 5. С. 19–25.
- [14] Коликов В.А., Курочкин В.Е., Панина Л.К., Рутберг А.Ф., Рутберг Ф.Г., Снегов В.Н., Стогов А.Ю. // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. № 2. С. 118–135.
- [15] Рутберг Ф.Г., Коликов В.А., Мошкин А.С., Снегов В.Н., Стогов А.Ю., Халилов М.А. // *Патогенез*. 2008. № 4. С. 92–94.
- [16] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010. Т. 1. № 1. С. 26–36.
- [17] Богомолова Е.В., Абрамов Е.Г., Коликов В.А., Панина Л.К., Стогов А.Ю., Рутберг Ф.Г. *Матер. VII Междунар. научно-технической конф. „Актуальные вопросы биологической физики и химии“ (БФФХ-11)*. 26–30 апреля 2011. Севастополь, Украина. С. 98–99.
- [18] Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. Вып. 3. С. 242–265.
- [19] Pyatenko A. // *Silver nanoparticles: collection of articles / Ed. by Dr. D. Perez-Croatia*. In.: 2010. P. 121–144.
- [20] Boronon A.I., Koscheev S.V., Murzakhmetov K.T. // *Appl. Surf. Sci*. 2000. Vol. 165. P. 9.
- [21] Авдеев В.И., Боронин А.И., Жидомиров Г.М. // *Журн. структур. химии*. 2002. Т. 43. Вып. 1. С. 28–35.
- [22] Jadhav S., Gaikwad S., Rajbhoj A. // *J. Clust. Sci*. 2011. Vol. 22. P. 121–129.
- [23] Коршунов А.В., Ильин А.П. // *Изв. Томского политех. ун-та*. 2008. Т. 313. Вып. 3. С. 5–13.
- [24] Kotenev V.A., Sokolova N.P., Gorbunov A.M., Tzivadze A.Yu. // *Nanoscale and nanostructures materials and coatings*. 2007. Vol. 43. N 6. P. 567–571.