

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.556. 1:533. 9.01

**ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУР НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛОВ – СЛЕДСТВИЕ СИНЕРГЕТИКИ ИМПУЛЬСНОЙ
ПЛАЗМЫ И ПРИРОДЫ СРЕДЫ**

Абдыкеримова Алиман Сарыпбековна, доцент, каф. “Химия”. Кыргызский государственный технический университет им. И.Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика, E-mail: Aliman@mail.ru.

Цель статьи: Синтез и формирование наноструктур из импульсной плазмы и изучение их свойств, в сравнении с массивными материалами с позиций строения жидких металлов и размерного эффекта. Для всех физических тел характерна определенная корреляция изменений, происходящих под действием температуры и давления. С ростом давления температура плавления висмута понижается, а у большинства металлов растет. Это необычное свойство считают следствием способности висмута расширяться при твердении и уплотняться при расплавлении. В зависимости от природы диэлектрической среды и наноструктурируемого материала, формируются простые наноструктуры, нанотрубки и кластерные низкоразмерные соединения. Используя уже известные исследования и положения кластерной модели жидких металлов и основ синергетики, попытались интерпретировать полученные результаты по синтезу и исследованию наноструктур сурьмы, висмута и индия из импульсной плазмы.

Ключевые слова: Сверхкритическое состояние, сверхкритические флюиды (СКФ), сверхкритическая вода (СКВ), синергетика, экстремальные состояния, наноструктуры, наночастицы, нанотрубки, импульсная плазма в жидкости.

**CHANGES IN MORPHOLOGY STRUCTURE OF NANOPARTICLES OF METALS -
CONSEQUENCE SYNERGETICS PULSE PLASMA AND NATURE PROTECTION**

Abdykerimova Aliman Sarypbekovna, docent of the “Chemistry” department. Kyrgyz State Technical University after named I.Razzakov, Bishkek, Kyrgyz Republic. E-mail: Aliman@mail.ru.

The purpose of the article: Synthesis and formation of nanostructures from pulsed plasmas and study of their properties in comparison with solid materials from the standpoint of the structure of liquid metals and the size effect. All physical bodies characteristic of a certain correlation of changes occurring under the action of temperature and pressure. With increasing pressure, the melting point of bismuth is lowered, and the majority of metals grows. This unusual property is considered a consequence of the ability of bismuth to expand while hardening and densifying the melting. Depending on the nature of the dielectric environment and nanostructuring material, are simple nanostructures, nanotubes and low-dimensional cluster compounds. Using the already known studies and position cluster model of liquid metals and the foundations of synergetics, tried to interpret the obtained results on the synthesis and study of nanostructures of antimony, bismuth, and indium from a used plasma.

Keywords: Supercritical state, supercritical fluids (SCF), supercritical water (SLE), synergy, EXT realnye condition, nanostructures, nanoparticles, nanotubes, pulsed plasma in liquid.

Сверхкритические флюиды (СКФ) - форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления [3].

Использование сверхкритических флюидов в физических и химических процессах позволяет значительно снизить стоимость продукции и количество вредных выбросов и отходов с сохранением равновесия в окружающей среде. Критическая точка – это точка, при которой при изменении температуры или давления происходят взаимные переходы: твердое тело → жидкость → газ. Например, при нагревании твердое тело переходит в жидкое состояние, при повышении температуры или при понижении давления жидкость превращается в газ. Все эти переходы обратимы.

Сверхкритическое состояние возможно для большинства жидких и газообразных веществ, нужно лишь, чтобы оно не разлагалось при критической температуре.

Вещества, для которых такое состояние наиболее легко достижимо показаны в табл. [2].

Таблица. Параметры критического состояния различных веществ [2].

Вещества	Критическая температура, ° С	Критическое давление, атм.
Диоксид углерода	31,1	72,8
Метан	-82,1	45,8
Этан	32,3	48,2
Пропан	96,7	41,9
Этанол	241	62,2
Изопропанол	235,2	47,0
Бензол	289,0	48,3
Толуол	318,6	40,6
Вода	374,2	217,6

Разброс этих параметров для различных веществ очень велик, но все они легко достижимы и в лаборатории, и в промышленности. Для технологических процессов лучше всего подходит диоксид углерода – именно его сегодня применяют для экстракции, разделения веществ и многого другого. Сверхкритическую воду (СКВ) пока используют значительно реже. Поскольку она становится флюидом при 374,2 ° С и 21,4 МПа, что для практического использования не очень удобно. А между тем в этом состоянии она приобретает ценнейшие свойства. Например, сверхкритическая вода становится почти универсальным растворителем, а также довольно сильным окислителем. Уже накоплено много экспериментальных данных по сверхкритическому состоянию воды. Все эти данные подтверждают, что при повышении температуры и давления меняются ее диэлектрическая проницаемость, электропроводимость, ионное произведение, структура водородных связей.

Из всех жидкостей вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние. Если при нормальном давлении и температуре вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяется почти все органические вещества. Растворимость неорганических веществ также меняется. Даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет все физико-химические характеристики воды. Поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой воде могут полностью растворяться или, осаждаться оксиды и соли. Совственно на этом основана технология гидротермального выращивания кристаллов.

В сверхкритическом состоянии вода неограниченно смешивается с кислородом, водородом и углеводородами, облегчая их взаимодействие между собой. В такой воде очень быстро протекают все реакции окисления. В смеси с другими веществами СКВ можно

использовать не только для окисления, но и в реакциях гидролиза, гидратации, гидрирования, образования и расщепления углерод - углеродных связей и других.

Сверхкритическая вода может реагентом или средой для получения нанокристаллических частиц (в частности, оксидных катализаторов) с заданными свойствами, которые уже синтезируют в проточных реакторах. Кстати, воду в сверхкритическом состоянии можно использовать для получения не только оксидных, но и других нанокристаллических материалов, например, из аморфного углерода синтезировать углеродные нанотрубки [2].

Для создания наноструктур необходимы процессы, позволяющие насыщать твердое тело избыточной энергией, т.к. наноструктуры являются энергонасыщенными системами. Кроме того экстремальные условия, возникающие в таких процессах, позволяют создаваться в области энергетического воздействия сверхкритическим флюидам с вытекающими отсюда последствиями [5].

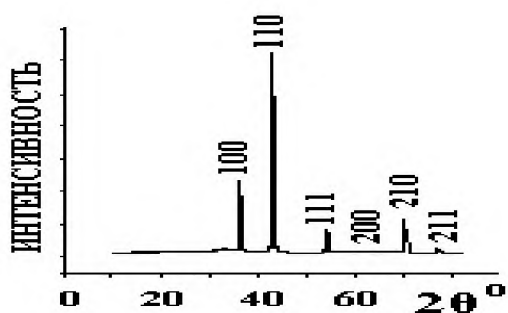
При высоких давлениях и температурах осуществляется переход: твердое тело → расплав (жидкость) → кластеры → наночастицы (наноструктуры). Причиной формирования (самоорганизации) наноструктур разного состава, морфологии, строения является синергетика воздействия условий синтеза, природы прекурсоров, подложки, сверхкритической среды, а также структурной наследственности жидкого состояния.

Синергетика представляет собой новую обобщающую науку, изучающую основные законы самоорганизации сложных систем. Процессы самоорганизации могут иметь разную физическую природу и, несмотря на видимое сходство конечных результатов отличаться как по механизму, так и по условиям протекания.

Наноструктуры – низкоразмерные структуры, в которых из-за размерных эффектов появляются физико-химические свойства, значительно отличающиеся от свойств массивных материалов. Каталитическая, биологическая, сорбционная активность наноструктур на несколько порядков выше, чем у массивных материалов, благодаря размерному эффекту. Наноструктуры висмута, сурьмы и индия изучены незначительно и синтезируются, в основном, гидротермальным способом [6].

Мы предлагаем упрощенный синтез наноструктурных частиц сурьмы, висмута и индия с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса - 0,05 Дж. Чистота электродов 99,98 %. При диспергировании металлической сурьмы (рис.1) формируются частицы металлической сурьмы, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, 221; $a=2,98 \text{ \AA}$, которые совпадает с данными JCPDS файл № 17-0125). Также обнаружены две (отмеченными квадратиками) линии оксида сурьмы орторомбической модификации.

СЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы показал, что в толуоле формируются наночастицы и агломераты наночастиц (с выходом продукта 89,95 %). Гранулометрический анализ продукта диспергирования сурьмы в толуоле показал, что размер частиц продукта диспергирования сурьмы в толуоле находится в диапазоне: 0,545 -



4,655 мкм. На основании проделанных исследований установлено, что при диспергировании металлической сурьмы в импульсной плазме в ароматических углеводородах (бензол, толуол), формируются ультрадисперсные сферические частицы металлической сурьмы со средним размером - 1 мкм.

Рис.1. Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в толуоле.

Природа диэлектрической среды влияет на структуру металлических частиц сурьмы из импульсной плазмы, в толуоле образуются кубические кристаллы, причем кубические кристаллы имеют меньший средний размер.

Диспергирование висмута проводилось в дистиллированной воде (рис. 2). На дифрактограмме продукта обнаружены линии трех фаз: металлический висмут, оксиды висмута α - Bi_2O_3 и γ - Bi_2O_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что кроме оксидных наночастиц при разрушении висмута в воде образуется большое количество металлических частиц висмута. Для отделения металлического висмута от его оксида продукт диспергирования висмута в воде был подвергнут обработке 1 % раствором винной кислоты.

Электронномикроскопический анализ выделенного висмута позволил установить формирование нанотрубок висмута Bi (рис. 2, справа сверху).

Анализ дифрактограммы показал, что восстановление Bi^{3+} до элементарного висмута полное и при заданных условиях образуется чистая кристаллическая фаза металлического висмута Bi . Морфология и размеры полученных кристаллов висмута были изучены с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Было показано, что частицы висмута имеют нанотрубчатую морфологию (рис.2, сверху).

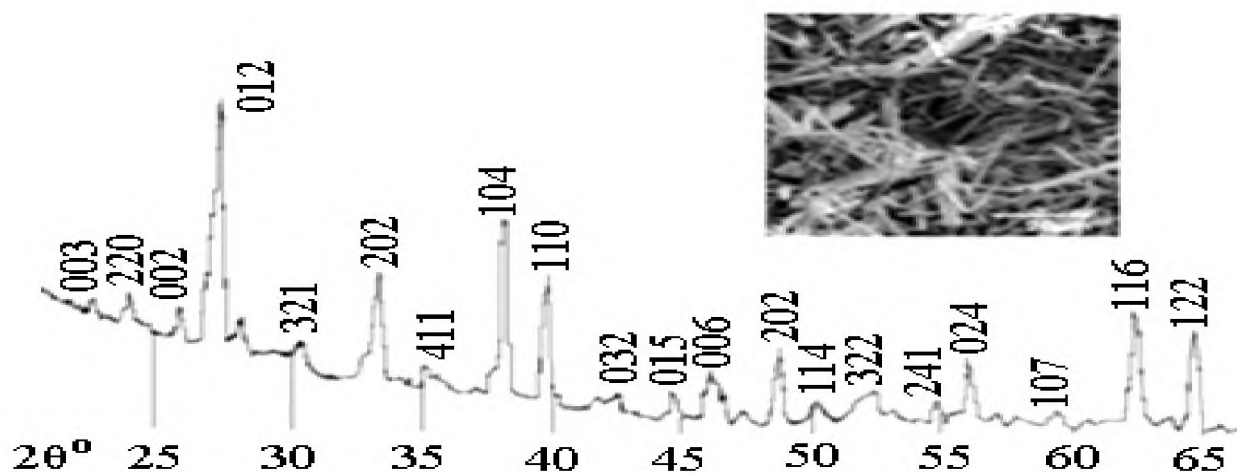


Рис. 2. Дифрактограмма продукта диспергирования висмута в воде. Электронномикроскопический снимок нанотрубок висмута (справа сверху) [4].

Частицы металлического висмута проиндексированы в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}m$ (166) с параметрами решетки $a = 4,538 \text{ \AA}$ и $c = 11,86 \text{ \AA}$, что совпадает с данными JCPDS № 44 - 1246, моноклинный α - Bi_2O_3 имеет псевдоромбическую элементарную ячейку (тип структуры $C_{52h}-P2_1/b$) с $a = 5,850 \text{ \AA}$, $b = 8,166 \text{ \AA}$, $c = 13,827 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ$; γ - Bi_2O_3 закристаллизован в объемноцентрированной кубической решетке (тип структуры $O^4h-Pn 3 m$).

Расчетный параметр кристаллической решетки $a = 10,76 \text{ \AA}$ совпадает с данными стандартной карты JCPDS (файл № 27-53 и № 6-0312).

Результаты анализа дифрактограммы показывают, что основная фаза в продукте диспергирования висмута в воде - нанотрубки висмута с ромбоэдрической структурой [4].

Диспергирование металлического индия было проведено в одноатомных спиртах (этиловом, изопропиловом) и дистиллированной воде. На дифрактограммах (рис.3) продукта диспергирования индия в дистиллированной воде (рис. 3 (б) и этиловом спирте (рис. 3(а)) обнаружено, что все линии принадлежат металлическому индию, кристаллизующемуся в тетрагональной сингонии (пространственная группа $14/m\bar{2}$ (139) с параметрами решетки: $a = 3,251 \text{ \AA}$ и $c = 4,945 \text{ \AA}$ в дист. воде; $a = 3,256 \text{ \AA}$ и $c = 4,951 \text{ \AA}$ в этиловом спирте.

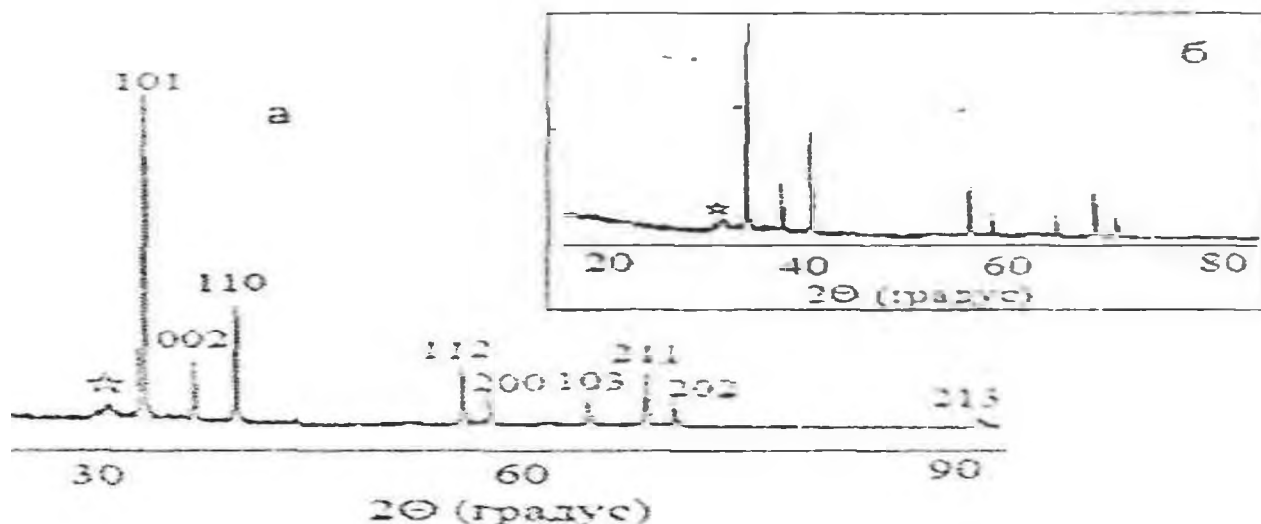


Рис.3. Дифрактограмма продукта диспергирования индия в этиловом спирте (а) и дистиллированной воде (б).

Аналогичные параметры: $a = 3,256 \text{ \AA}$ и $c = 4,950 \text{ \AA}$ получены и в изопропиловом спирте. Все результаты совпадают с данными картотеки JCPDF, файл

№ 85-1409. Кроме того, виден пик (отмечен звездочкой), принадлежащий оксиду индия кубической сингонии. $2\theta = 30.68$, полученный во всех средах [4].

На электронно-микроскопическом снимке, выполненном на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) в марки JEOL-200FX, продукта диспергирования индия в дистиллированной воде (рис.4 (а)), видны металлические наночастицы индия с размерами от 1, 5 им до 70 нм. В дистиллированной воде (рис. 4 а), - сферические наночастицы четко просматриваются.

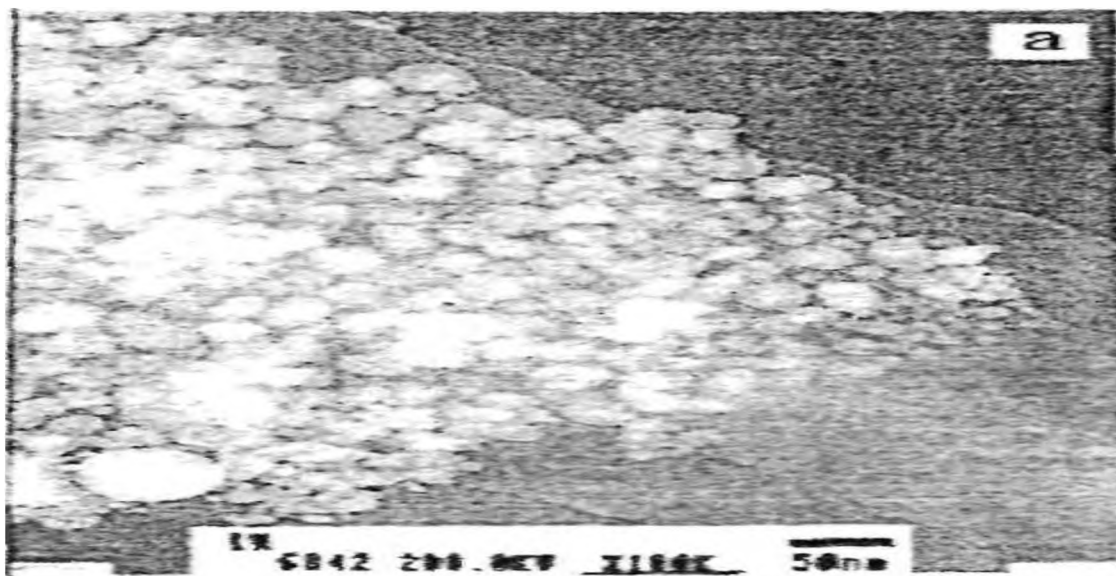


Рис.4. ПЭМ снимок наночастиц индия, полученных дистиллированной воде (а).

Выводы. Морфология, дисперсность, состав и структура синтезированных наноматериалов при диспергировании одного и того металла зависят от энергии импульсной плазмы и природы диэлектрической среды.

Образование нанотрубок и наночастиц для висмута и сурьмы – следствие графитоподобной кристаллической структуры этих металлов и слоистой структуры их оксидов. Образование оксидных частиц и нанотрубок висмута обусловлено формированием плотных кластеров воды с прочными водородными связями и ослабленными ОН при понижении температуры воды до 4° С. Изменение морфологии наноструктур сурьмы, висмута и индия – следствие синергетики импульсной плазмы.

Список литературы

1. Благутина В. Сверхкритическая вода. / В. Благутина // Библиотечка разных статей - Всякая всячина – Физика. - [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://wsyachina.narod.ru/physics/aqua8.html>. - загл. с экрана.
2. Гумеров Ф. Сверхкритические флюиды и СКФ – технологии. [Текст] / Ф. Гумеров, Р. Яруллин // Хим. Жур. - 2008, -Октябрь - С. 26-30.
3. Леменовский Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии. [Текст] /Д.А.Леменовский, В.Н.Баграташвили // Соросовский образовательный журнал. 1999. - 310. - С. 145.
4. Маткасымова А.А., Абдыкеримова А.С. и др. Нанотрубки висмута из импульсной плазмы в жидкости. Изв. КГТУ им И. Раззакова. № 13, 2008.- С. 177-180.
5. Федоров энергонасыщенные среды. [Текст] / В.Б.Федоров, Е.Г. Калашников, И.В.Тананаев // Изв. АН СССР, Неорг.мат.- 1986. - Т. 22. - № 9.- С. 1541-1545.
6. Novel bismut nanotube arrays synthesized by solvothermal method [Text] / X. Liu, J. Zeng, S. Zhang et al. // Chem.Phys Lett. - 2003, - V. 374 / - P. 348-351.