
НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 620.22(063)

<https://doi.org/10.47533/2020.1606-146X.109>

**Қ.Т. МУХАНБЕТЖАНОВА*, Н.А. САТЫБАЕВА,
А.Е. ТУРЕШОВА, Е.Т. ЕРБАЕВ**

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет, Уральск, Казахстан

*karlam1994@mail.ru
satybaeva_nur@mail.ru
aria_ok_90@mail.ru
erbol.erbaev@mail.ru*

ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА

В работе использовали три нанопорошка: никеля (Ni), меди (Cu) и цинка (Zn), полученные методом электрического взрыва проволоки в инертной среде (ООО «Передовые порошковые технологии», www.nanosized-powders.com, г. Томск, РФ).

Определение микроструктурных характеристик поверхности нанопорошков производилось с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия) со спектрометрами Нано-Центра ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота определяли величину удельной поверхности порошков ($S_{уд}$). Для определения дисперсионных свойств нанопорошка никеля использовали метод лазерной дифракции.

Целью работы являлось установление влияния концентрации и состава наночастиц металлов в питательной среде на агрегацию наночастиц. Для достижения цели, в первую очередь, необходимо было охарактеризовать объекты исследования. Важно было понять микроструктуру нанопорошка. И в разной концентрации нанопорошка никеля с помощью методом лазерной дифракций определяли средний размер нанопорошка Ni.

Ключевые слова: *нанопорошки, средний размер, агрегация, лазерная дифракция, микроскопия.*

Введение. Развитие и внедрение нанотехнологий привело к необходимости изучения влияния техногенных наночастиц на жизнедеятельность живых организмов, в том числе растений [1,2]. К основным свойствам коллоидных систем относят гетерогенность, повышенную поверхностную энергию, адсорбцию и агрегацию [3].

В силу большого числа наночастиц в настоящее время до сих пор недостаточно данных по дисперсионным и фитобиологическим свойствам наночастиц, которые позволили бы прогнозировать потенциальное воздействие вновь производимых наноматериалов на окружающую среду.

Коагуляция (агрегация) – это самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты).

* E-mail корреспондирующего автора: karlam1994@mail.ru

Коагуляция частиц может быть гомогенной (коагуляция частиц одного типа) и гетерогенной (взаимодействие частиц разной структуры и разных фаз) [4].

С точки зрения термодинамики агрегативная неустойчивость коллоидных систем обусловлена положительной свободной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности. Так как все системы, обладающие свободной избыточной энергией, неустойчивы, это обуславливает способность коллоидных систем коагулировать. Однако термодинамическое толкование недостаточно для описания процесса, так как только на его основе нельзя определить механизм и скорость, то есть кинетику процесса [3].

При этом, благодаря избыточной поверхностной энергии, частицы нанопорошков активно взаимодействуют между собой, слипаются и образуют агрегаты. Поэтому в ряде применений для предотвращения взаимодействия наноразмерных частиц их удобно использовать в виде суспензий. Однако особенности поведения нанопорошков в водных суспензиях и закономерности их стабилизации изучены недостаточно, что не позволяет готовить суспензии наночастиц, безопасные для растений, и применять их на практике.

Задача написания статьи – определить морфологию электровзрывных металлических нанопорошков Ni, Cu и Zn с помощью сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота и оценить влияние концентрации на степень агрегации наночастиц никеля в питательной среде методом лазерной дифракций.

Целью работы являлось установление влияния концентрации и состава наночастиц металлов в питательной среде на агрегацию наночастиц.

Материалы и методы

Объекты исследования. В работе использовали три нанопорошка: никеля (Ni), меди (Cu) и цинка (Zn), полученные методом электрического взрыва проволоки в инертной среде (ООО «Передовые порошковые технологии», www.nanosized-powders.com, г. Томск, РФ).

Нанопорошки были получены в результате взрыва соответствующей металлической проволоки в среде аргона при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Температура при взрыве составляла 10^4 К, скорость разлета продуктов взрыва – 1-2 км/с. Для стабилизации нанопорошков на частицы наносили оксидную пленку малыми порциями воздуха.

Исследования физико-химических свойств наночастиц

Электронная микроскопия. Определение микроструктурных характеристик поверхности нанопорошков производилось с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия) со спектрометрами Нано-Центра ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов. Максимальное разрешение микроскопа 1 нм. Перед съемкой на порошок, нанесенный тонким слоем на проводящий скотч, напыляли пленку углерода; съемку проводили при ускоряющем напряжении 0,1...20 кВ.

Низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ). С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота определяли величину удельной поверхности порошков ($S_{уд}$). Этот метод основан на теории молекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета,

Теллера (теория БЭТ, метод БЭТ), суть которой сводится к измерению объема газообразного азота, адсорбированного твердым телом при температуре жидкого азота. Измерения проводили не менее трех раз с помощью прибора SorbiPrep (МЕТА, Россия), погрешность измерения составляла 0,2 м²/г.

Полученное значение $S_{уд}$ использовали для вычисления условного среднеповерхностного размера частиц d , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая по экспериментальной формуле:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}, \quad (1)$$

где d – среднеповерхностный диаметр, м; ρ – плотность материала; $S_{уд}$ – площадь удельной поверхности порошков, м²/кг.

Определение дисперсионных свойств наночастиц в суспензии. Метод лазерной дифракции использовали для проведения дисперсионного анализа концентрированных суспензий нанопорошка цинка. В основе метода лежит зависимость угла рассеяния света от размера агломератов. Измерение проводили на анализаторе частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония) для суспензий с содержанием нанопорошка 0,03 мас.% объемом 220 мл при включенной лопастной мешалке без УЗ-воздействия, т.к. ультразвук способствует дроблению агломератов. Результаты эксперимента представляли собой кривые объемного распределения частиц по размерам в диапазоне 0,01-300 мкм, по которым рассчитывали средний размер частиц по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \cdot \frac{q(\%)}{100}, \quad (2)$$

где d – размер частиц в дисперсии, q – дифференциальный процент частиц с размером d в дисперсии.

Приготовление суспензий наночастиц. Для исследования физико-химических и биологических свойств наночастиц в суспензиях в работе готовили суспензии наночастиц на основе питательного раствора Хьюитта. Суспензии готовили путем добавления раствора Хьюитта к навеске нанопорошка в пластиковой емкости с закручивающейся крышкой объемом 60 мл. Концентрация наночастиц составляла 10...1000 мг/л. Взвешивание проводили на электронных лабораторных весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность $\pm 0,0001$). После смешивания все суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 50 Вт) в течение часа при $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Суспензии использовали для анализа в течение 10 минут после приготовления. Вся посуда стерилизовалась в течение 24 часов в 2% растворе азотной кислоты и промывалась не менее трех раз в проточной воде. Неиспользованные суспензии утилизировались.

Результаты и их обсуждение. Целью работы являлось установление влияния концентрации и состава наночастиц металлов в питательной среде на агрегацию наночастиц. Для достижения цели, в первую очередь, необходимо было охарактеризовать объекты исследования. Важно было понять микроструктуру нанопорошка, поэтому в

разной концентрации нанопорошка никеля с помощью методом лазерной дифракций определяли средний размер нанопорошка Ni.

Характеристика наночастиц. Согласно данным СЭМ, частицы нанопорошка Ni имеют сферическую форму (рис. 1а), форма частиц Cu близка к сферической, но их поверхность – рыхлая, пористая и имеют огранку (рис. 1б), а форма частицы Zn близка к хлопьевидной (рис. 1в). Результаты расчета среднего размера частиц, по данным БЭТ, совпадают с результатами анализа СЭМ изображений (табл.1).

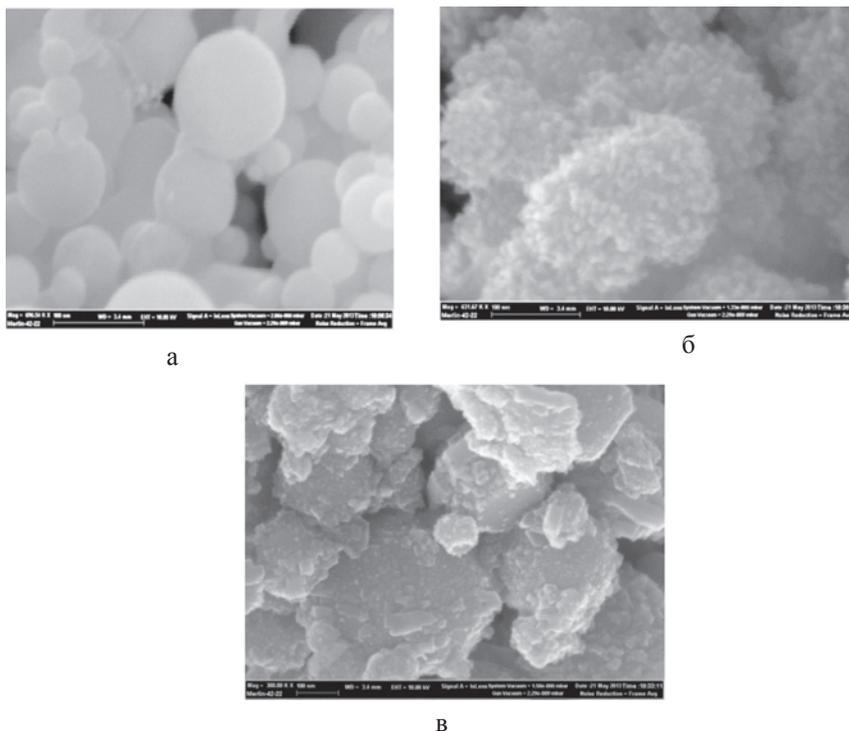


Рисунок 1 – СЭМ-изображения наночастиц Ni (а), Cu (б) и Zn (в)

Если принять степень агрегации как число частиц в агрегате, то анализ СЭМ-снимков позволяет определить, что для сухих нанопорошков Ni, Cu и Zn имеют степень агрегации 399, 534 и 918 соответственно.

Таблица 1 – Дисперсность наночастиц Ni, Cu и Zn

Образец	Метод БЭТ		СЭМ				Фазовый состав по данным производителя, мас. %
			частицы		агрегаты		
	Sуд, м ² /Г	d _{ср} , нм	d _{min} ...d _{max} , нм	d _{ср} , нм	d _{min} ...d _{max} , мкм	d _{ср} , мкм	
1	2	3	4	5	6	7	8
нанопорошок Ni	8,9	75	30...180	77,5	5...123	29,9	Ni – 95 NiO – 5

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
нанопорошок Cu	12,0	55	130...838	406	7...116	29,4	Cu – 98 CuO – 2
нанопорошок Zn	9,3	90	79...762	245	37...227	82,6	Zn – 95 ZnO – 5

Агрегация наночастиц в водных суспензиях. На примере нанопорошка Ni показано, что наночастицы при попадании в водные суспензии на основе раствора Хьюитта агломерируют. Так, по данным метода лазерной дифракции в суспензиях образуются дисперсные системы с преимущественно бимодальным распределением частиц по размерам от 64 до 2616 нм (рис. 2).

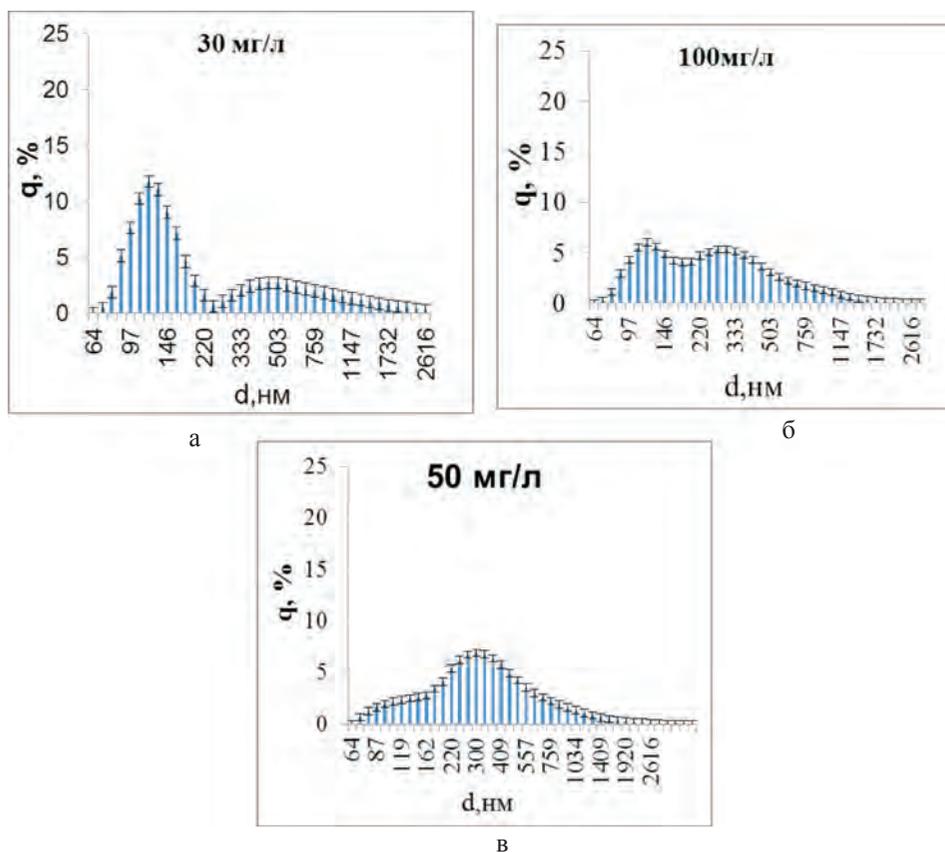


Рисунок 2 – Распределения агрегатов по размерам нанопорошка Ni в суспензиях с концентрацией частиц: а) 30 мг/л, б) 100 мг/л, в) 500 мг/л (ошибка в результате трех измерений в разные дни).

Влияние концентрации наночастиц на агрегацию суспензий. Несмотря на то, что в суспензиях с разной концентрацией нанопорошка характер распределения частиц по размерам не меняется и остается бимодальным (рис.3), параметры распреде-

ления отличаются. Так, с увеличением концентрации частиц постепенно уменьшается первый пик при 119 нм: в ряду концентраций 30...10...50 мг/л мода первого пика составляет 11,8...5,5...2,3 % (рис.3 а-в). При этом второй пик (300...400 нм) увеличивается и составляет 4,3...5,5...6,9 % (рис.3 а-в).

Обобщить влияние концентрации на агрегацию наночастиц можно на основании сравнения величины среднего размера частиц (d_{cp}). Установлено, что при увеличении концентрации от 30 до 100 мг/л происходит увеличение размеров агрегатов от 302 до 410 нм (на 36%). Далее в суспензиях с концентрацией 100...500 мг/л размер меняется слабо – не более 12%, а при концентрации > 500 мг/л величина d_{cp} не изменяется и остается 460 нм (рис.3).

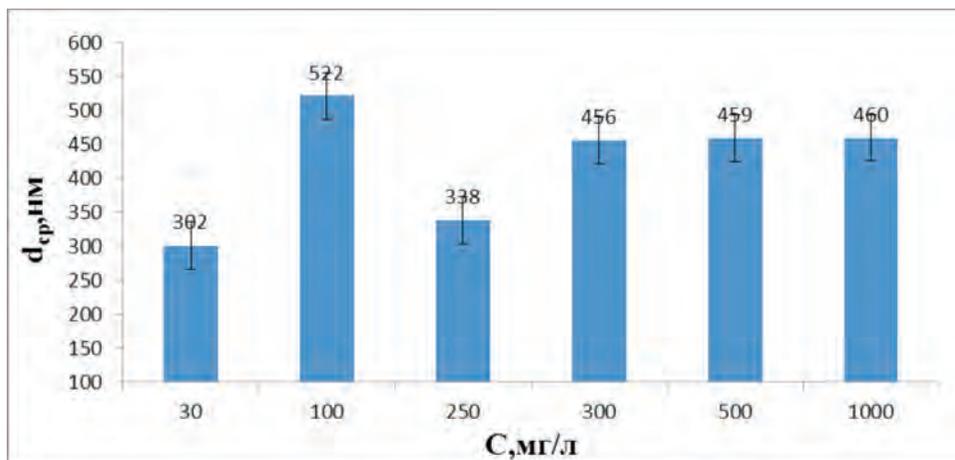


Рисунок 3 – Влияние концентрации суспензии нанопорошка Ni (C, мг/л) на средний размер агрегатов (d_{cp} , нм) (ошибка в результате трех измерений в разные дни).

Выводы. Целью работы являлось установление влияния концентрации и состава наночастиц металлов в питательной среде на агрегацию наночастиц. Для достижения цели, в первую очередь, необходимо было охарактеризовать объекты исследования. Важно было понять микроструктуру нанопорошка, поэтому в разной концентрации нанопорошка никеля с помощью методом лазерной дифракции определяли средний размер нанопорошка Ni. Результаты расчета среднего размера частиц, по данным БЭТ совпадают с результатами анализа СЭМ-изображений. Если принять степень агрегации как число частиц в агрегате, то анализ СЭМ снимков позволяет определить, что для сухих нанопорошков Ni, Cu и Zn имеют степень агрегации 399, 534 и 918 соответственно. На примере нанопорошка Ni показано, что наночастицы при попадании в водные суспензии на основе раствора Хьюитта агломерируют.

Обобщить влияние концентрации на агрегацию наночастиц можно на основании сравнения величины среднего размера частиц (d_{cp}). Установлено, что при увеличении концентрации от 30 до 100 мг/л происходит увеличение размеров агрегатов от 302 до 410 нм (на 36%). Далее в суспензиях с концентрацией 100...500 мг/л размер меняется слабо – не более 12%, а при концентрации > 500 мг/л величина d_{cp} не изменяется и остается 460 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1 Линг Ю., Ятц Д. Характеристики поверхности частиц могут играть важную роль в фитотоксичности наночастиц алюминия // Журнал токсикологических писем. 2005. № 158. С. 122–132.

2 Чжу Х., Хан Дж., Сяо Дж. К., Цзинь Ю. Поглощение, транслокация и накопление наночастиц производимого оксида железа растениями тыквы // Журнал мониторинга окружающей среды. 2008. V. 10. С. 713-717.

3 А.Ю. Годымчук, Г.Г. Савельев, А.П. Зыкова / Экология наноматериалов. М.: БИНОМ., 2012. – 121 с.

4 Р. Д. Хэнди, Ф. фон дер Каммер, Дж. Р. Лид, М. Хасселлов, Р. Оуэн, М. Крейн Экоотоксикология и химия производимых наночастиц // Экоотоксикология. 2008. №.17. P.287-314.

REFERENCES

1 Ling Y., Yatts D. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles // Journal of Toxicology Letters. 2005. № 158. P.122–132.

2 Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y. Uptake, translocation and accumulation of manufactured ironoxide nanoparticles by pumpkin plants // Journal of Environment Monitoring. 2008. V.10. P. 713–717.

3 A.YU. Godymchuk, G.G. Savel'ev, A.P. Zykova / Ekologiya nanomaterialov. M.: BINOM., 2012. – 121 s.

4 R.D. Handy, F. von der Kammer, J.R. Lead, M. Hasselov, R. Owen, M. Crane The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // Ecotoxicology. 2008. №.17. P.287-314.

Қ. Т. МУХАНБЕТЖАНОВА, Н. А. САТЫБАЕВА, Е. Т. ЕРБАЕВ

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет, Уральск, Казахстан

МЕТАЛЛ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ДИСПЕРСИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Жұмыста қолданған үш наноұнтағы: никель (Ni), мыс (Cu) және мырыш (Zn) электр жарылысты сым (инертті ортада) әдісімен алынған. ("ЖШҚ Передовые порошковые технологии", www.nanosized-powders.com, Томск қ., РФ).

Микроструктуралық сипаттамаларын анықтау наноұнтақ бетіне жүргізілген электрондық сканерлік жоғары рұқсатты микроскоптың көмегімен жасалынды. Merlin (Carl Zeiss, Германия) спектрометрмен Нано-Орталығы " ТГУ им. Г. Р. Державин ат. Тамбов қ. Төмен температуралы азот адсорбция әдісінің көмегімен наноұнтағының меншікті бетінің ауданын (S_{уд}) анықтады. Никель наноұнтағының дисперстік қасиеттерін анықтау үшін лазерлік дифракция әдісі қолданылды.

Жұмыстың мақсаты қоректік ортадағы металл нанобөлшектерінің концентрациясы мен құрамының нанобөлшектердің агрегациясына әсерін анықтау болып табылады. Осы мақсатқа жету үшін, ең алдымен, зерттеу объектілерін сипаттау қажет болды, наноұнтақтың микроқұрылымын түсіну маңызды болды және Ni наноұнтағының орташа мөлшері никель наноұнтағының әр түрлі концентрациясындағы лазерлік дифракциясы әдісінің көмегімен анықталды.

Түйін сөздер: наноұнтақтар, орташа өлшем, агрегация, лазерлік дифракция, микроскопия.

K. T. MUKHANBETZHANOVA, N. A. SATYBAEVA, A. E. TURESHOVA

West-Kazakhstan Agrarian-Technical University, Uralsk, Kazakhstan

DISPERSION PROPERTIES OF METAL NANOPARTICLES

Three nanopowders were used in the work: nickel (Ni), copper (Cu) and zinc (Zn), obtained by the method of electric explosion of a wire in an inert atmosphere (LLC Advanced Powder Technologies, www.nanosized-powders.com, Tomsk, RF)

Determination of the microstructural characteristics of the surface of nanopowders was carried out using a high-resolution scanning electron microscope Merlin (Carl Zeiss, Germany) with spectrometers from the Nano-Center of Tomsk State University. G.R. Derzhavin, Tambov. The specific surface area of the powders (S_{sp}) was determined using the method of low-temperature nitrogen adsorption, and the method of laser diffraction was used to determine the dispersion properties of nickel nanopowder.

The aim of the work was to establish the influence of the concentration and composition of metal nanoparticles in a nutrient medium on the aggregation of nanoparticles. To achieve this goal, first of all, it was necessary to characterize the objects of study, it was important to understand the microstructure of the nanopowder, and the average size of the Ni nanopowder was determined using laser diffraction at different concentrations of nickel nanopowder.

Keywords: *nanopowders, average size, aggregation, laser diffraction, microscopy.*