

Сырымбекова Э.И.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ СУРЬМЫ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

E.I. Syrymbekova

INFLUENCE OF HYDROCARBONS ON THE FORMATION OF THE SPHERICAL NANOPARTICLES OF ANTIMONY FROM PULSED PLASMA

УДК:546.86;(575.2)(04)

В работе приведены данные, полученные при диспергировании сурьмяных электродов с использованием импульсной плазмы. В углеводородах формируются металлические сферические наночастицы сурьмы с одной и той же ромбоэдрической структурой с размерами от 1 нм до 500 нм.

The paper presents the data obtained by dispersing the antimony electrodes using pulsed plasma. In the hydrocarbons are formed spherical metallic nanoparticles of antimony of the same rhombohedral structure with sizes from 1 nm to 500 nm.

Наночастицы - это гигантские псевдо молекулы, имеющие сложное внутреннее строение, во многих случаях ядро и оболочку, часто - внешние функциональные группы и т.п. Как правило, наночастицы имеют сфероидальную форму. Однако, если в наночастице наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), то такие наночастицы называют нанокристаллитами. Их уникальные магнитные свойства возникают при размерах 2-30 нм. Ограничение по размерам связано с тем, что наночастицы, являясь частью целого, при достижении некоторых размеров начинают резко отличаться от «прародителя». Оценки показывают, что существенные различия начинают возникать при размерах частиц ниже ≈ 30 нм [1].

Впервые корейскими учеными [2-3] при комнатной температуре простым химическим методом синтезированы наночастицы сурьмы с размером 4 нм. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEOL-2010F) было установлено формирование наночастиц сурьмы. Рентгенофазовый анализ показал образование наночастиц сурьмы с ромбоэдрической кристаллической решеткой.

Для синтеза наноструктур сурьмы были взяты химически чистые 0,5 мл ПВП и 0,05 мл $SbCl_3$, которые растворялись в 50 мл N,N-диметилформамида при постоянном перемешивании в течение 15 мин. Далее в качестве восстановителя добавлялся 1,8 М водный раствор $NaBH_4$ в количестве 0,25 мл [2].

В данной работе приведены исследования продукта диспергирования сурьмы в углеводородах

(бензол, толуол, ксилол, гексан и декан) при комнатной температуре с использованием энергии импульсной плазмы [4].

Полученные порошкообразные осадки отфильтрованы через плотный бумажный фильтр и подвергнуты рентгенофазовому (Rigaku RINT-2500 с $CuK\alpha$ - излучением ($\lambda=1,54187 \text{ \AA}$) и электронно-микроскопическому анализу на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным анализатором (СЭМ) JEOL JSM-6490LA; просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) JEOL-200FX и растровом-электронном микроскопе с анализатором (РЭМ) JEOLJXA-8230.

Известны четыре металлических аллотропные модификации сурьмы, существующие при различных давлениях. Кристаллическая или серая сурьма кристаллизуется в ромбоэдрической (тригональной) системе ($a=0,45064$ нм, пространственная группа $R3m$), плотность $6,61 - 6,73 \text{ г/см}^3$ (в жидком состоянии - $6,55 \text{ г/см}^3$). При давлении $\sim 5,5$ ГПа ромбоэдрическая сурьма I переходит в кубическую модификацию (сурьма II). Ромбоэдрическая сурьма имеет слоистую структуру, где каждый атом Sb пирамидально связан с тремя соседями по плоскости (межатомное расстояние $0,288$ нм) и имеет три ближайших аналога в другом слое (межатомное расстояние $0,338$ нм). При обычных условиях устойчива именно эта форма сурьмы [5-6].

Анализ дифрактограммы и СЭМ снимков продукта диспергирования сурьмы в бензоле (C_6H_6) (рис. 1а) показал, что образуются сферические наночастицы металлической сурьмы, кристаллизующиеся в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R3m, 166$) с параметрами кристаллической решетки: $a=4,304 \text{ \AA}$, $c=11,27 \text{ \AA}$.

При диспергировании металлической сурьмы в толуоле ($C_6H_5CH_3$) (рис. 1б) формируются наночастицы и агломераты металлической сурьмы с кубической структурой (пространственная группа $Pm3m, 221$; $a=2,98 \text{ \AA}$, JCPDF файл № 17-0125). Также обнаружены две линии (отмеченные квадратиками) оксида сурьмы орторомбической модификации.

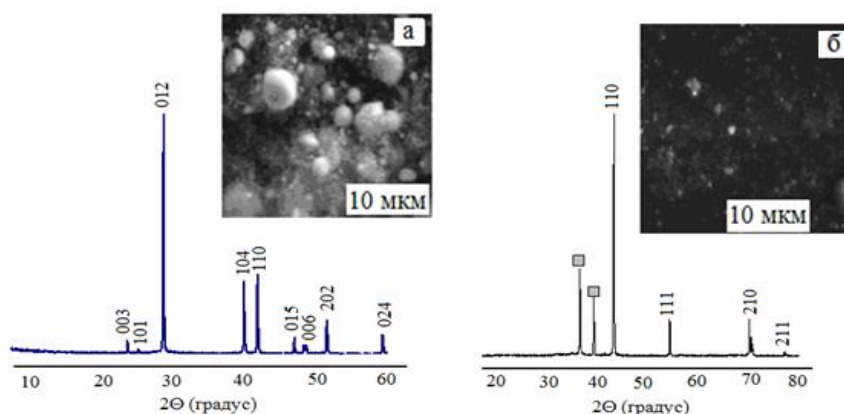


Рис. 1. Дифрактограммы и СЭМ микроснимки продукта диспергирования сурьмы в бензоле (а) и в толуоле (б).

Анализ дифрактограммы (рис.2а) и СЭМ снимок (рис.2б) продукта диспергирования сурьмы в ксилоле ($C_6H_4(CH_3)_2$) выявил образование сферических ромбоэдрических нано частиц металлической сурьмы (пространственная группа $R\bar{3}m, 166$) с параметрами кристаллической решетки: $a=4,318\text{\AA}$, $c=11,28\text{\AA}$ (JCPDF файл № 35-0732).

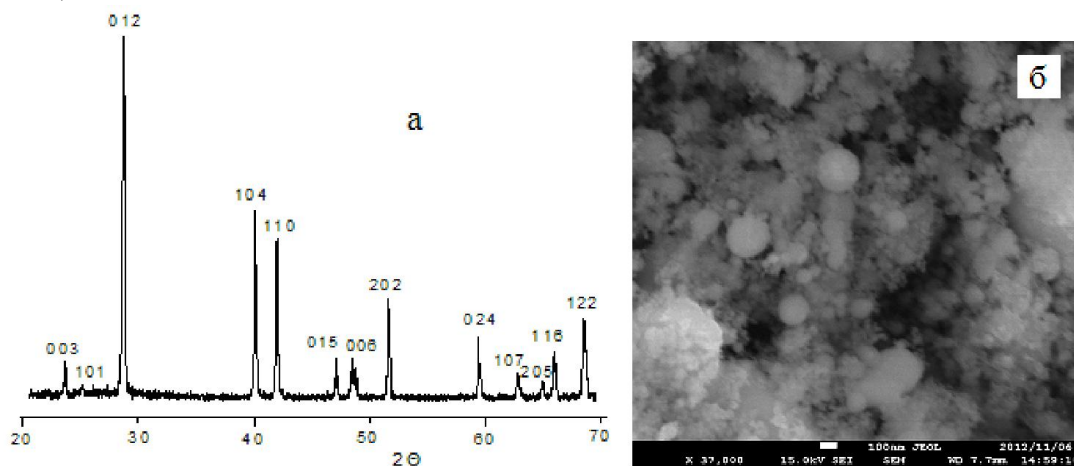


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и СЭМ снимок (б) продукта диспергирования сурьмы в ксилоле.

Микроснимки продуктов диспергирования металлической сурьмы в бензоле и ксилоле (рис.3) , выполненные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения, показали формирование сферических наночастиц сурьмы. При анализе снимков видно, что в бензоле (рис.3а) сформировались более мелкие однородные наночастицы сурьмы с размерами 2-10нм, а в ксилоле (рис.3б, в) - более крупные с размерами от 1,5нм до 130нм.

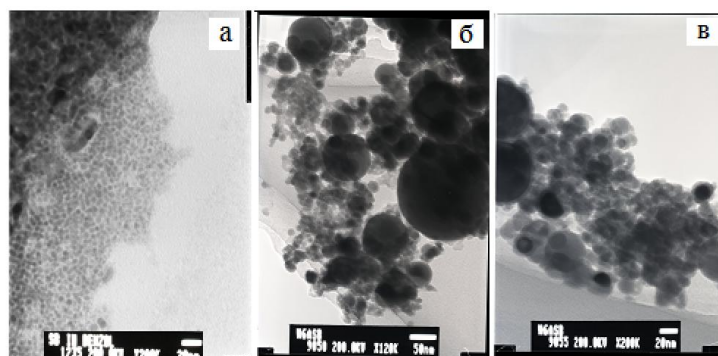


Рис. 3. ПЭМ снимокНЧ сурьмы из импульсной плазмы в бензоле (а) и ксилоле (б, в).

Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в гексане (C_6H_{14}) показывает (рис.4а) формирование металлической сурьмы ромбоэдрической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,303 \text{ \AA}$ и $c = 11,262 \text{ \AA}$, что совпадает с

PDF № 85-1324, $a = 4,300 \text{ \AA}$ и $c = 11,222 \text{ \AA}$. Электронно-микроскопический снимок (рис.4б), выполненный на РЭМ с анализатором, показал образование сферических частиц металлической сурьмы (98,71%), которые сильно агломерированы.

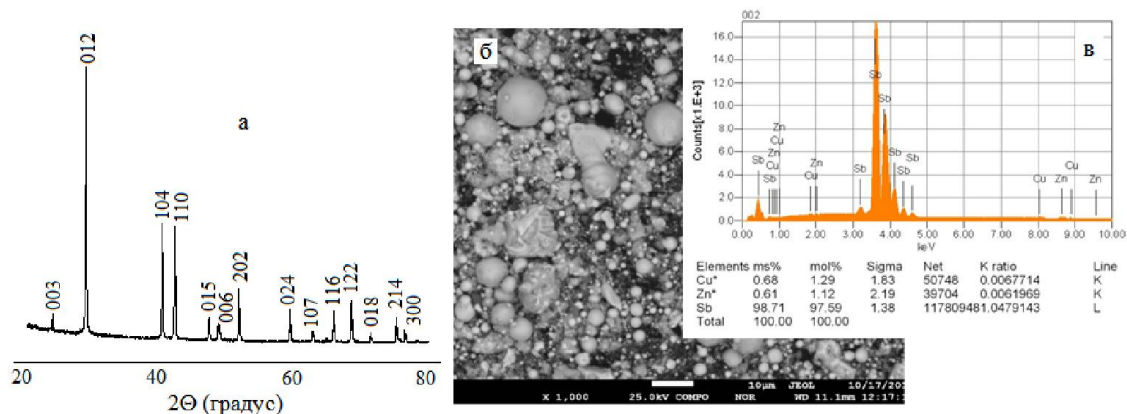


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и РЭМ снимок с микроанализом (б, в) продукта диспергирования сурьмы в гексане.

После исследования образца сурьмы в гексане на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (рис.5а,б) увидели образованные сферические наночастицы с размерами от 3 до 125 нм, обмотанные углеродными оболочками.

Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в декане ($C_{10}H_{22}$) показывает (рис.6а) формирование металлической сурьмы ромбоэдрической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,305 \text{ \AA}$ и $c = 11,26 \text{ \AA}$ что совпадает с карточкой (PDF № 85-1324, $a = 4,300 \text{ \AA}$ и $c = 11,222 \text{ \AA}$). Также обнаружена линия (отмеченная звездочкой) оксида сурьмы. Электронно-микроскопический снимок, выполненный на РЭМ (рис.6б) с анализатором, показалаglomerаты сферических частиц металлической сурьмы (97,98 %). Амикроснимки, выполненные на ПЭМ, показали (рис.6в,г) образование сферических наночастиц сурьмы с размерами от 1 нм до 150 нм.

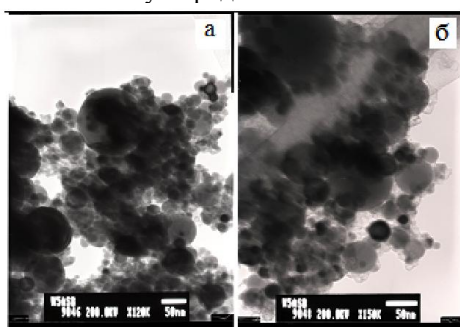


Рис. 5. ПЭМ снимок наночастиц сурьмы в гексане.

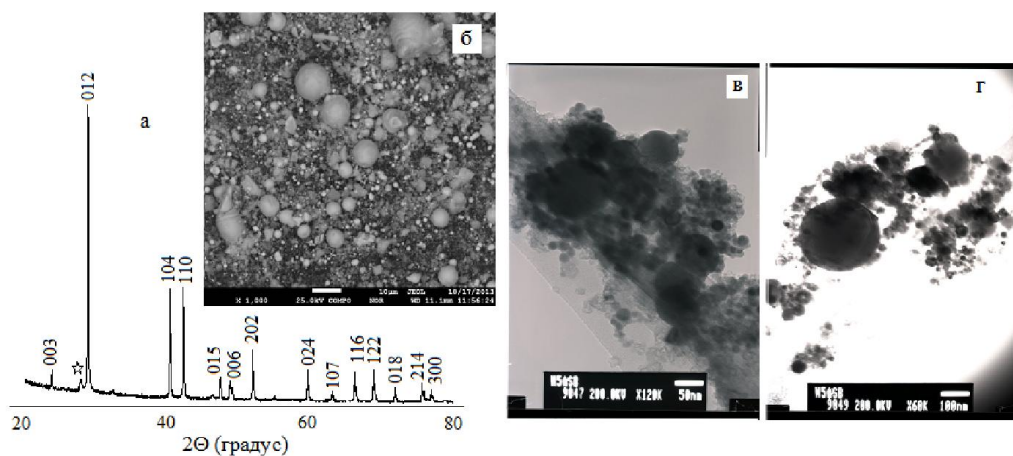


Рис. 6. Дифрактограмма(а), РЭМ (б) и ПЭМ снимки (в,г) наночастиц сурьмы в декане.

При диспергировании сурьмяных электродов с использованием импульсной плазмы при комнатной температуре в углеводородах (бензоле, ксилоле, гексане и декане) формируются металлические сферические наночастицы сурьмы с одной и той же ромбоэдрической структурой, вероятно, из-за близости физико-химических свойств этих углеводородов.

Однако при переходе в качестве среды от бензола к толуолу происходит уплотнение кристаллической решетки сурьмы и ромбоэдрическая структура переходит в кубическую, что связывают с различным содержанием водорода в этих углеводородах.

Содержание водорода в толуоле на 2-2,5% больше, чем в бензоле. Кроме того, метильная группа (-CH₃) в толуоле, в которой связь атомов водорода слабее, чем в бензольном кольце, может быть дополнительным источником водорода. Поэтому в газовом пузыре, формирующемся в толуоле, концентрация водорода выше, чем при образовании подобного пузыря в бензоле. Давление водорода также в толуоле выше, чем в бензоле. Все это в совокупности при-

водит к уплотнению наночастиц сурьмы в толуоле.

Литература:

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы, методы получения, строение, свойства // Научная сессия МИФИ. – 2007. - Т.9. - С. 210–395.
2. Wang Y.W., Hong B.H., Lee J.Y. et al. Antimony nanowires self-assembled from Sb nanoparticles // J. Phys. Chem. B - 2004. - V. 108. - № 43. - P. 16723 - 16726.
3. Hyesun Kim, Jaephil Cho Template Synthesis of Hollow Sb Nanoparticles as a High-Performance Lithium Battery Anode Material // Chem. Mater. - 2008. - V.20. - P.1679-1681.
4. Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. - Б.: Кыргызпатент, 2002. - 264с.
5. Электронный справочник. Сурьма.
6. http://i-think.ru/wikimet/?typemetall§ion_id=391
7. Мельникова С.М. Сурьма. - М.: Металлургия, 1977. - 536с.

Рецензент: д.хим.н., профессор Джунушалиева Т.Ш.