

*Исмагилаева С.У.*

**НАНОЧАСТИЦЫ СВИНЦА ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В УГЛЕВОДОРОДАХ**

*S.U. Ismatillaeva*

**THE NANOPARTICLES OF LEAD OF THE PULSED PLASMAS IN HYDROCARBONS**

УДК:661.85(575.2) (04)

*Приведены результаты исследования сферических наночастиц свинца с размерами от 20 до 100 нм с ГЦК структурой, полученных с использованием импульсной плазмы, создаваемой в жидких углеводородах.*

*The results of investigation of lead spherical nanoparticles with sizes from 20 to 100 nm with FCC structure obtained using the pulsed plasma created in the liquid hydrocarbons.*

Наноструктурный свинец является одним из наиболее привлекательных объектов для проверки предположений В.Л. Гинзбурга о возможном разделении поверхностной и объемной сверхпроводимости. Выбор именно наночастиц свинца обусловлен, во-первых, тем, что свинец – классический материал для изучения термодинамических, кинетических и сверхпроводящих свойств, во-вторых, он имеет простую кристаллическую структуру, низкую температуру плавления, а его физические свойства очень хорошо изучены [1].

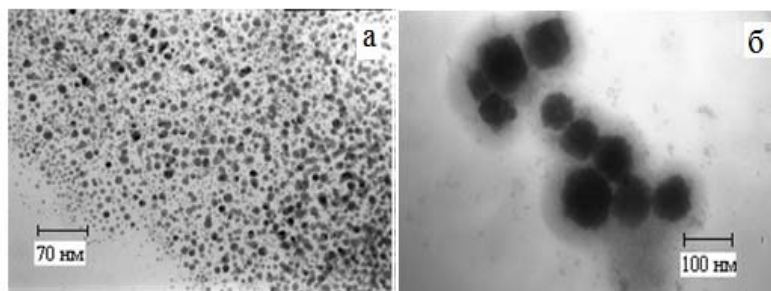
Свинец – металл синевато-серого цвета, кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке ( $a=0,4938$  нм), аллотропических модификаций не имеет, пространственная группа Fm3m. Свинец диамагнитен, его магнитная восприимчивость  $-0,12 \cdot 10^{-6}$ . При 7,18К становится сверхпроводником [2].

Авторами [3] наночастицы свинца получены методом горячего впрыскивания прекурсора олова  $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  в раствор стеарата свинца при 240 °С. Сразу после инъекции  $\text{Sn}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  происходит обмен лигандами с образованием  $\text{Pb}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$ , который затем разлагается с формированием  $\text{Pb}^0$ . Прекурсор олова также распадается до металлического олова, но более медленными темпами. Электрохимический восстановительный потенциал  $\text{Sn}^{2+}-10\text{мВ}$  меньше, чем  $\text{Pb}^{2+}$ , это обеспечивает восстановление  $\text{Pb}^{2+}$  металлическим оловом. Присутствие протекторной из аморфного оловянно-свинцового оксида толщиной 1,5-2 нм позволяет сохраниться металлическим наночастицам свинца. Установлено, что магнитная восприимчивость частиц изменяется в зависимости от их размера, температуры среды и характеристик магнитного поля. Эффект Мейснера – полное вытеснение магнитного поля из объема проводника при его переходе в сверхпроводящее состояние.

Оказалось, что для частиц размерами 20 и 16 нм, критическая температура сверхпроводящего перехода понижается до 6,9 К в отличие от объемного значения 7,2 К и далее уменьшается для более мелких частиц. В зависимости от размера частиц, критическое поле усиливается в 60-140 раз. Сверхпроводящие свойства согласуются с теоретическими предпосылками.

В работе [4] установлено, что квантовые размерные эффекты существенно изменяются для частиц размером менее 6 нм, а для наночастиц свинца с размером 4-5 нм температура сверхпроводящего перехода снижается до 4,6 К и критическое магнитное поле возрастает в два раза по сравнению с таковым у массивного свинца. Кристаллическая структура наночастиц остается в симметрии ГЦК.

Еще одним из способов синтеза наночастиц свинца является способ термического разложения стеарата свинца ( $\text{PbSt}$ ) в органическом растворителе, нагретом до температуры, превышающей его устойчивость [5]. В качестве растворителя  $\text{PbSt}$  применяли октанол. В результате разложения стеарата свинца реакции образуется порошок, который отделяли от жидкости центрифугированием, отмывали его от продуктов разложения горячим толуолом и сушили в вакууме. При использовании центрифуги авторами не удалось выделить все образующиеся при разложении  $\text{PbSt}$  частицы свинца. Центрифугат после отделения порошка свинца остается окрашенным. На рис.1 представлены микрофотографии частиц свинца, оставшихся в центрифугате (рис.1а), и частиц, выделенных из раствора в виде порошка (рис.1б). Рентгенограммы получены на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с  $\text{CuK}\alpha$  излучением. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100 CXII.



**Рис. 1.** Микроснимки наночастиц свинца: а) находящихся в центрифугате, б) выделенных из раствора в виде порошка [5].

Как видно на микрофотографии (рис.1), частицы из центрифугата имеют округлую форму и размер от 5 до 20 нм. Частицы из порошка, имеют также округлую форму и размер от 60 до 100 нм. Несмотря на то, что порошок свинца отмывали от продуктов разложения PbSt толуолом, на микроснимке (рис.1б) отчетливо видно то, что частицы покрыты оболочкой.

На дифрактограмме (рис.2) наблюдаются все рефлексы, относящиеся к металлическому свинцу с кубической структурой  $d_{hkl}=2,832; 2,442; 1,730; 1,479; 1,423$  [5].

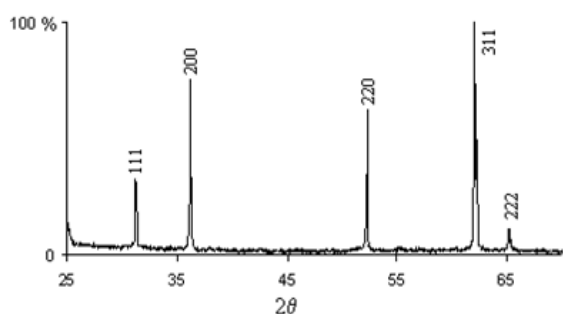


Рис. 2. Дифрактограмма наночастиц свинца после отмывки толуолом и термической обработки в вакууме [5].

По мнению авторов [5], данный метод синтеза наночастиц свинца восстановлением PbSt в октанолу имеет преимущества: простота, возможность контроля структуры и размера наночастиц, что позволяет варьировать их свойства.

Нами предлагается новый способ получения наночастиц свинца при комнатной температуре с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой между двумя электродами, при энергии единичного импульса 0,03 - 0,05 Дж, силе тока – 6А, напряжении – 200 В, частоте единичных импульсов – 60 - 70 Гц [6].

Импульсная плазма в жидких средах возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между двумя электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ с), высокую плотность тока ( $10^6$ – $10^8$  А/см<sup>2</sup>) в зоне воздействия, очень высокую температуру в канале разряда ( $10^4$  –  $10^5$  К) и давление – 3-10кбар [6].

В результате диспергирования электродов из свинца с использованием энергии импульсной плазмы в гексане образуется черный осадок, который отделяли от углеводородов фильтрованием. Просушенный на воздухе осадок в виде дисперсного порошка подвергался рентгенофазовому анализу на рентгеновском аппарате Rigaku RINT-2500 с  $CuK\alpha$  излучением ( $\lambda=1,5418\text{Å}$ ). Электронно-микроскопические исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) марки JEOL-200FX .

На дифрактограмме продукта диспергирования свинца в гексане (рис.3), обнаружены линии отражения только металлического свинца с ГЦК структурой (пространственная группа Fm3m (A1)), параметр кристаллической решетки:  $a=4,952\text{Å}$  (JCPDF карта-тека, файл №04-0686,  $a=4,8502\text{Å}$ ).

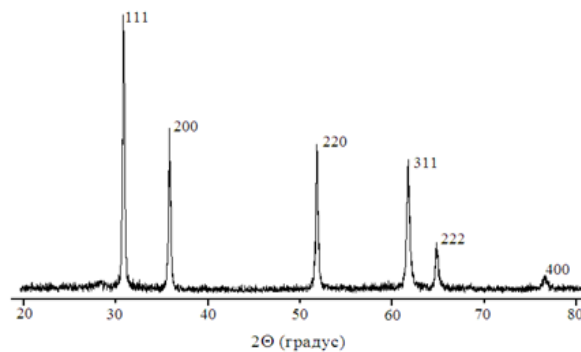


Рис. 3. Дифрактограмма продукта диспергирования свинца из импульсной плазмы в гексане.

Электронно-микроскопические снимки (рис.4), выполненные наПЭМ, показали образование сферических наночастиц свинца с ГЦК структурой со средним размером 20 – 100 нм. Имеются также большие частицы. На снимке видно, что частицы покрыты защитной оболочкой.

По нашему мнению, оболочка формируется из продуктов разложения среды (гексана) в виде аморфной сажи.



Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки наночастиц свинца из импульсной плазмы в гексане.

Отсутствие карбидных наночастиц для свинца при диспергировании в гексане объясняется тем, что

свинец не взаимодействуют с углеродом с образованием карбидов.

Таким образом, анализ дифрактограммы продукта диспергирования свинца из импульсной плазмы в среде гексана показал образование чистых наночастиц металлического свинца, кристаллизующихся в ГЦК структуре. Далее предполагается изучение физических свойств полученных наночастиц свинца в качестве сверхпроводящего материала.

**Литература:**

1. Панова. Г.Х., Набережнов А.А., Фокин А.В. Поверхностная и объемная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры // Физика твердого тела - 2008.-Т.50.-В.7.-С. 1317 - 1320.
2. Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов. – М.: Химия, 1984. – 138с.
3. Pavlo Zolotavin, Philippe Guyot-Sionnest Meissner effect in colloidal Pb nanoparticles // ACS Nano – 2010. – V. 4. - № 10. - P.5599-5608.
4. Li W.H., Yang C.C., Tsao F.C. and Lee K.C. Quantum size effects on the superconducting parameters of zero-dimensional Pb//Phys.Rev. B –2003.–V.68.-№6.–P. 184507.
5. Цыденова Э.Д., Егоров Н.Б. Получение наноразмерных частиц свинца в октанолe и их свойства / УП Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 20-23 апреля 2010 г., С.415-417.
6. Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. – Бишкек, Кыргызпатент, 2002. – 264с.

**Рецензент: к.х.н. Мурзабекова Э.Т.**