

Аналіз поверхні наночастинок методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

К.Г. Лопатько, кандидат технічних наук
Є.Г. Афтандіянц, доктор технічних наук
Я.В. Зауличний*, доктор технічних наук
М.В. Карпець*, доктор технічних наук

Національний Університет біоресурсів і природокористування України, Київ
* Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ

В статті наведено результати досліджень методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії поверхні наночастинок, отриманих методом електроіскрової обробки міді та срібла в воді.

Формування наночастинок в умовах електроіскрової обробки відбувається при високих температурі, тиску та швидкості охолодження, що створює передумови для підвищення їх вільної енергії та накопичення на поверхні компонентів навколишнього середовища. Таке явище знижує ефективність взаємодії наночастинок з навколишнім середовищем при їх застосуванні. Робота присвячена визначенню речовин, які можуть накопичуватися на поверхні наночастинок, отриманих електроіскровим методом в воді, та розробки практичних рекомендацій для їх віддалення з поверхні наночастинок.

Наночастинки отримували за методиками, наведеними у роботах [1 – 4] при електроіскровій обробці гранул міді та срібла. Значення пікових потужностей (P_{\max}) електричних імпульсів наступні: – для міді 1 режим обробки – $P_{\max} = 2784$ Вт; 2 режим – $P_{\max} = 6960$ Вт; – для срібла – $P_{\max} = 4408$ Вт.

Хімічний стан поверхні наночастинок вивчався методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі ЕС-2401. Глибина аналізу поверхні ≤ 10 атомних шарів. Зарядовий стан атомів визначався за енергією зв'язку $Ag_{3d-3/2}$, $Ag_{3d-5/2}$ і $Cu_{2p-1/2}$, $Cu_{2p-3/2}$ електронів з атомами та на основі аналізу CuLMM - Оже спектрів. Для вивчення впливу на хімічний стан поверхневих атомів частинок адсорбованих комплексів і молекул води було виготовлено пристосування для прогріву зразків до температури 180 °С в камері підготовки при вакуумі $p=10^{-7}$ торр протягом 40 хв. Після прогріву зразок вводився в енергоаналізатор, тиск в якому був менший, ніж $5 \cdot 10^{-9}$ торр. Рентгеноелектронні спектри вимірювали до і після прогріву до 120 °С та 180 °С.

Дослідження поверхні наночастинок показало, що в спектрі, отриманому від вихідних гранул срібла, присутні лише лінії срібла (рис. 1 а, лінія 1), тоді як в спектрах наночастинок срібла отриманих із колоїдного розчину присутня інтенсивна лінія O_{1s} (рис. 1 а, лінія 2).

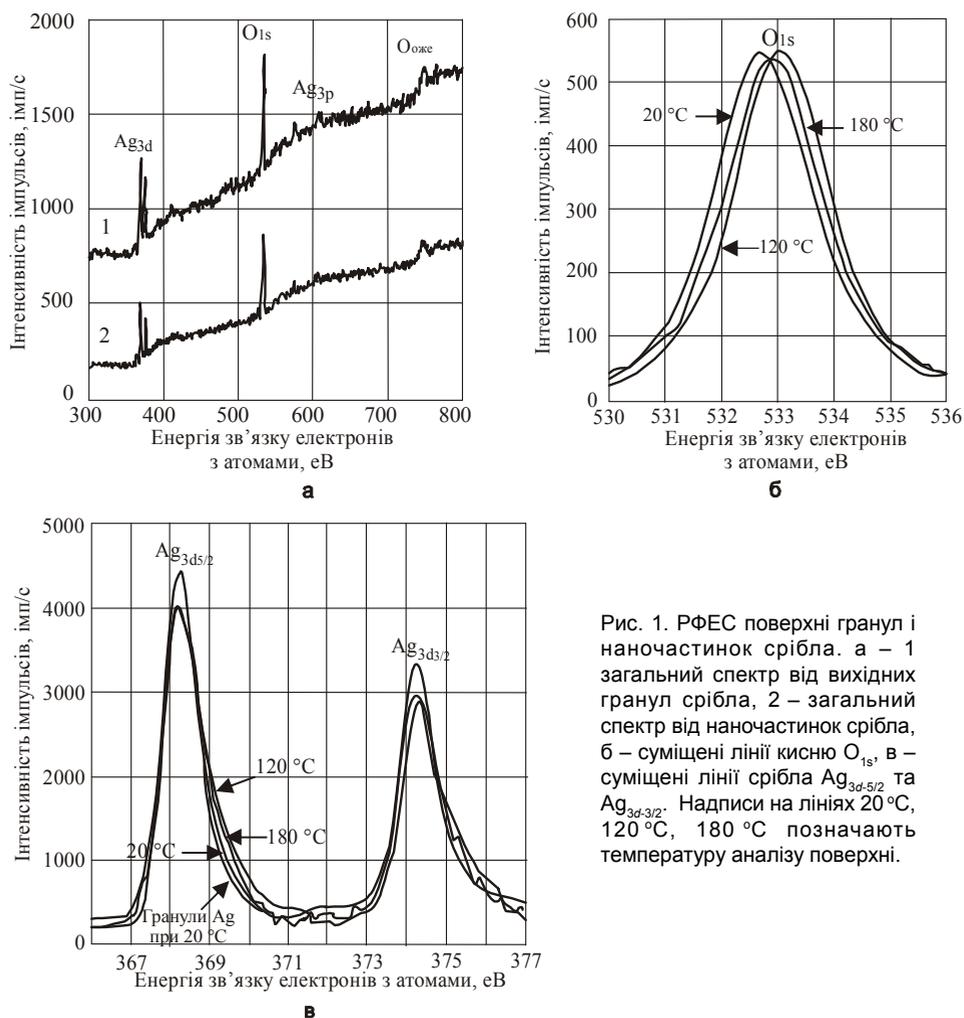


Рис. 1. РФЕС поверхні гранул і наночастинок срібла. а – 1 загальний спектр від вихідних гранул срібла, 2 – загальний спектр від наночастинок срібла, б – суміщені лінії кисню O_{1s}, в – суміщені лінії срібла Ag_{3d5/2} та Ag_{3d3/2}. Надписи на лініях 20°C, 120°C, 180°C позначають температуру аналізу поверхні.

Присутність кисню на поверхні наночастинок срібла і відсутність оксиду за даними рентгенофазового аналізу може бути пов'язане з тим, що кисень виявляється від адсорбованих поверхнею частинок атомів та молекул кисню, води та гідроксильної групи OH. Це підтверджується незмінністю форми і ширини O_{1s} ліній, представлених на рис. 1 б.

Для з'ясування відмінностей між гранулами і наночастинками були отримані також рентгеноелектронні спектри від наночастинок срібла, нанесених із колоїду, після прогріву до 120 °C та 180 °C (рис. 1 в). Аналіз цих спектрів показує, що відбувається невелике окислення поверхні частинок срібла адсорбованим киснем. Наночастинки срібла після синтезу колоїдного розчину не містять окремої оксидної фази, а поверхні наночастинок практично не окислені, хоча після нагрівання до 120 – 180 °C окислення поверхні наночастинок дещо збільшується за рахунок взаємодії поверхневих атомів срібла з кисеньвміщуючими адсорбатами (H₂O, OH, O, O₂).

Аналіз методом РФЕС спектрів мідної дисперсної фази, отриманої при 1 та 2 режимах, показує, що в спектрах від поверхні наночастинок присутні потужні лінії O_{1s}, Cu_{2p-1/2} та трохи слабші лінії Cu_{3p-3/2} електронів, які супроводжуються високоенергетичними сателітами типу "shake-up" (додаткове збудження електронів

внаслідок релаксаційних ефектів), які притаманні окисам міді (рис. 2 а). Крім того, в спектрах обох зразків спостерігається серія Оже-спектрів, які відповідають CuLMM , $\text{CuL}_3\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}$ та $\text{CuL}_2\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}$ - Оже переходам, а також Оже-спектри кисню, які відрізняються в фазах 1 і 2 режимів.

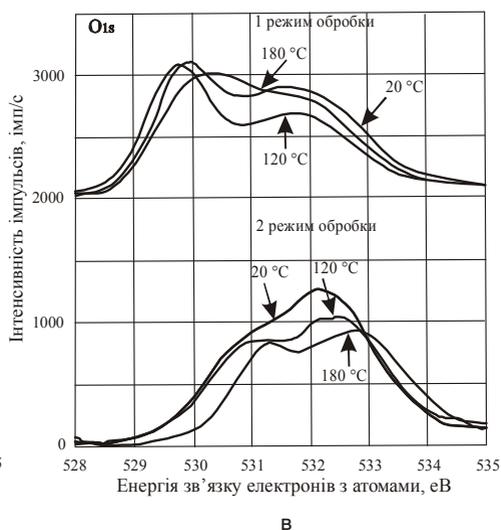
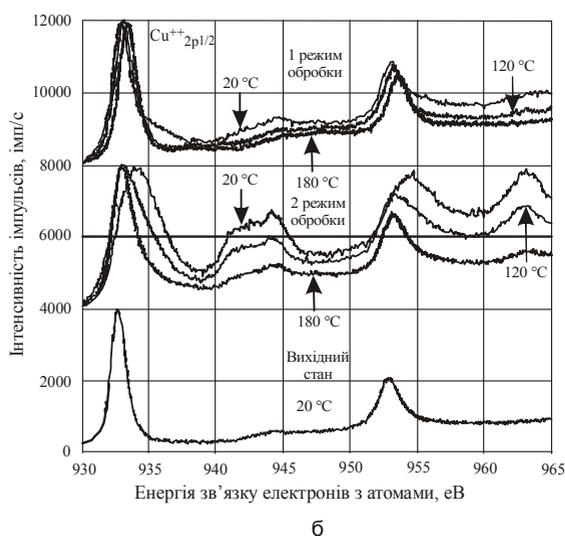
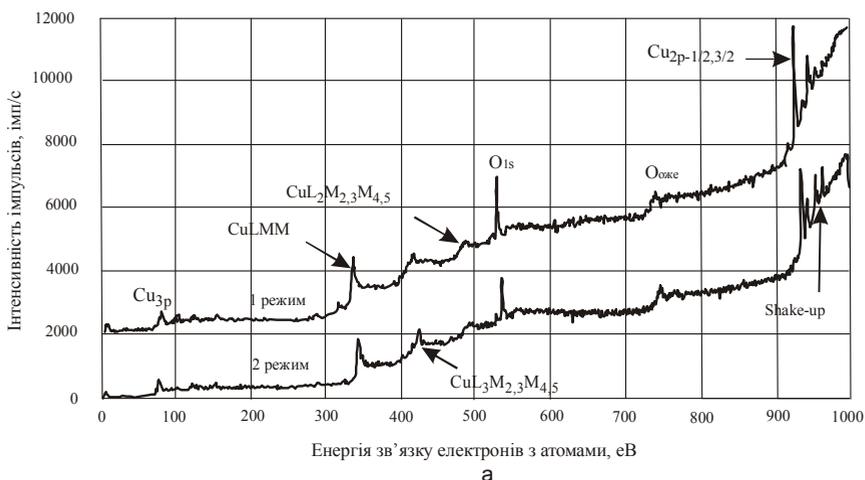


Рис. 2. РФЕС поверхні гранул і наночастинок міді. а – загальні спектри від наночастинок міді, б – суміщені лінії міді, в – суміщені лінії кисню. Написи на лініях 20 °С, 120 °С, 180 °С позначають температуру поверхні при аналізі.

Аналіз хімічного (зарядового) стану атомів міді в дисперсних фазах, отриманих за 1 режимом, за даними енергії зв'язку $\text{Cu}2p_{1/2}$ і $\text{Cu}2p_{3/2}$ електронів (рис. 2 б) і форми ліній та сателітів свідчить, що на поверхні наночастинок накопичуються оксиди.

Розширення ліній рентгеноелектронних спектрів $\text{Cu}2p_{1/2}$ і $\text{Cu}2p_{3/2}$ пов'язано з доданням до лінії металічних наночастинок ліній, котрі відповідають іонам міді або Cu^{2+} . Однак за даними рентгеноструктурного аналізу вміст Cu_2O складає 66,8 % (мас. частка), а Cu – 33,2 %.

Така невідповідність між результатами рентгенофазового аналізу та результатами РФЕС пов'язана з тим, що Cu_2O знаходиться в середині металічних

оболонки міді, на поверхні яких також знаходиться дуже тонкий шар (можливо, моношар). Це вказує на те, що спочатку утворюються наночастинки Cu_2O , які в подальшому покриваються міддю.

Порівняння спектрів РФЕС дисперсної фази, отриманих за 2 режимом, із $\text{Cu}2p_{1/2}$ і $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектрами металічної міді і дисперсної, отриманої за 1 режимом (рис. 2 б), показує, що це є суперпозиція ліній від суміші трьох фаз: Cu , Cu_2O і CuO . Розширення і зміщення лінії $\text{Cu}2p_{1/2}$ вказує на те, що відбувається емісія фотоелектронів із молекул CuO , які знаходяться на поверхні наночастинок разом з адсорбатами.

З порівняння енергетичних положень і форми ліній $\text{Cu}2p_{1/2}$ та їх сателітів (рис. 2 б) видно, що після прогрівання до 120°C кількість CuO на поверхні наночастинок зменшується. Після прогрівання до 180°C кількість оксиду CuO на поверхні наночастинок знизилася практично до нуля внаслідок його взаємодії з киснем повітря та перетворення в оксид Cu_2O .

Аналіз хімічного стану кисню в міді (рис. 2 в) свідчить про те, що кисень на поверхні наночастинок знаходиться у Cu_2O (низькоенергетичний максимум) та CuO і таких адсорбатів як аніонам кисню та OH^- (високоенергетичний максимум).

Аналіз рентгеноелектронних ліній $\text{O}1s$ показує, що після прогріву до 120°C і 180°C відбувається видалення з поверхні або перетворення CuO , але для наночастинок, отриманих за 2 режимом, спостерігається неповне видалення CuO з поверхні фаз, що підтверджується змінами спектрів $\text{Cu}2p_{1/2}$ після прогрівання до 180°C .

Дослідження наночастинок, отриманих обробкою міді, показали, що вони складаються з оксидів Cu_2O , які утворюються на початковій стадії синтезу і, можливо, стають центрами адсорбції міді, оксидів CuO , молекул H_2O та гідроксильної групи OH^- . При нагріванні дисперсних фаз до 120°C і 180°C шари CuO , молекули H_2O та аніони OH^- з поверхні наночастинок видаляються.

Результати виконаних досліджень показують, що на поверхні наночастинок міді та срібла, отриманих електроіскровою обробкою, накопичуються адсорбати, які вмістять кисень, і які видаляються з поверхні при нагріванні.

Для зниження окислення поверхні наночастинок колоїдні розчини срібла слід синтезувати при мінімальних температурах води, близьких до 0°C , або зменшити пікову потужність розряду.

У випадку міді потрібно, навпаки, збільшувати пікову потужність розряду для отримання на поверхні наночастинок шарів CuO , які ефективно взаємодіють з навколишнім середовищем, наприклад реалізують суттєву дезінфікуючу дію порівняно з Cu_2O .

Література

1. Лопатько К.Г., Афтандіянц Є.Г., Зауличний Я.В. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла // Металознавство та обробка металів. – 2009. – №3. – С. 57 – 62.
2. Патент на корисну модель № 38458 Україна, МПК⁶ B22F 9/08. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А.А. Щерба // Бюл. “Промислова власність”. – 2009. – № 1. – С. 15.
3. Патент на корисну модель № 38461 Україна, МПК⁶ B22F 9/08. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / К.Г. Лопатько, Є.Г. Афтандіянц, А.А. Щерба // Бюл. “Промислова власність”. – 2009. – № 1. – С. 16.

4. Патент на корисну модель № 38459 Україна, МПК⁶ B01J 13/00. Маточний колоїдний розчин металів / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афанділянц, С. М. Каленська // Бюл. “Промислова власність”. – 2009. – № 1. – С. 15.

Одержано 29.05.09

К.Г. Лопатько, Є.Г. Афанділянц, Я.В. Зауличний, М.В. Карпець

**Анализ поверхности наночастиц методом
рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

Резюме

В статье приводятся результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности наночастиц, полученных электроискровой обработкой меди и серебра в воде.

K.G. Lopatko, Ye.G. Aftandilyants, Ya.V. Zaulichnyi, M.V. Karpets

The analysis of nanoparticles surface by X - ray photoelectronic spectroscopy

Summary

The results of nanoparticles surfaces study by the method of X - ray photoelectronic spectroscopy are shown.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2010 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 20 грн., передплата на рік – 80 грн. з урахуванням ПДВ.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк УДК в м. Києві, р/р 35226004000379, МФО 820019.

*Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,
з посиланням на журнал “ММ”.*

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.