

(Институт Химии и Химической Технологии НАН КР, г. Бишкек, Кыргызстан)

НАНОЧАСТИЦЫ СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Аннотация

Изучен фазовый состав продуктов диспергирования металлической сурьмы в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами, помещенными в жидкую среду с целью синтеза наноструктур. Показано, что кристаллическая структура наночастиц сурьмы зависит от природы среды.

Ключевые слова: сурьма, наночастица, импульсная плазма.

Кілт сөздөр: сурме, нанобөлшек, импульсті плазма.

Keywords: antimony, nanoparticl, pulse plasma.

Наночастицы принципиально отличаются по свойствам от более крупных частиц, например, в хорошо известных ультрадисперсных порошках с размерами зерен от 0,5 мкм и выше [1]. Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1-5 нм, содержащие до 10000 атомов и называемые кластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром 5-100 нм, состоящие из 10^3 - 10^8 атомов. Как правило, наночастицы имеют сфероидальную форму [2-3].

Наночастицы получают механическими или физико-химическими методами. К механическим методам относится измельчение твердого материала или диспергирование, к физико-химическим - вакуумное осаждение, восстановление из химических соединений, термическое разложение прекурсоров, электролиз и др. [4-6].

Нами диспергирование сурьмы проводилось в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилол) при комнатной температуре. Отфильтрованные и просушенные продукты диспергирования подвергались рентгенофазовому, электронно-микроскопическому и гранулометрическому методам анализа.

Анализ дифрактограммы (ДРОН-6 и Rigaku RINT-2500 с Cu K α - излучением ($\lambda=1,54187\text{\AA}$) продукта диспергирования сурьмы в бензоле (C₆H₆) (рис.1а), показал, что образуются частицы металлической сурьмы, кристаллизующиеся в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа R3m,166) с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,304\text{\AA}$, $c = 11,27\text{\AA}$, что совпадает с данными стандартной карты (JCPDF файл № 35-0732).

При диспергировании металлической сурьмы в толуоле ($C_6H_5CH_3$) (рис.1б) формируются частицы металлической сурьмы с кубической структурой (пространственная группа $Pm\bar{3}m, 221$; $a = 2,98 \text{ \AA}$, JCPDF файл № 17-0125). Также обнаружены две линии (отмеченные квадратами) оксида сурьмы орторомбической модификации.

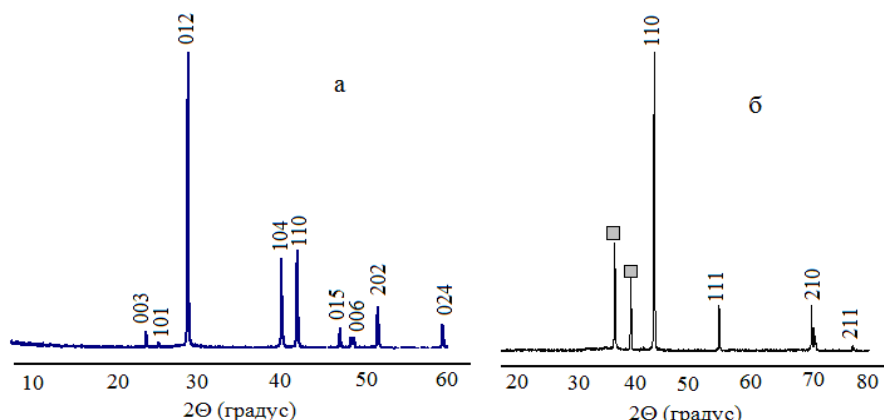


Рисунок 1 – Дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в бензоле (а) и в толуоле (б)

На электронно-микроскопических снимках образца сурьмы из бензола, выполненных на электронно-зондовом (JCHA-733JEOL) (рис.2а) и сканирующем электронном микроскопах (СЭМ) с энергодисперсионным анализатором (JEOL JSM-6490LA) (рис.2б), видно образование агломерированных сферических наночастиц сурьмы. Микроанализ, сделанный на электронно-зондовом микроскопе, показал, что дисперсный продукт содержит 99,9% металлической сурьмы. По результатам энергодисперсионного анализа, средний размер сферических частиц сурьмы из бензола - 1 мкм, из них 15,5 % - частицы с размером 133 - 237 нм, остальные 84,5 % со средним размером 1000 нм.

СЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы (рис.2в) показал, что в толуоле формируются наночастицы и их агломераты (с выходом продукта 89,96 %). По результатам гранулометрического анализа (LS 13 320 Aqueous Liquid Module), размер частиц лежит в диапазоне 0,545 - 3 мкм.

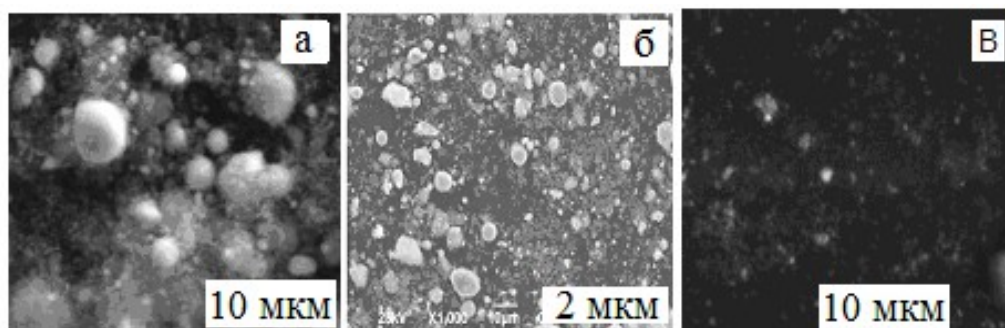


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки наночастиц сурьмы, синтезированных в бензоле (а, б), в толуоле (в)

Анализ дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в ксилоле ($C_6H_4(CH_3)_2$) (рис.3а) выявил образование сферических ромбоэдрических наночастиц (СЭМ снимок на рис.3б) 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).

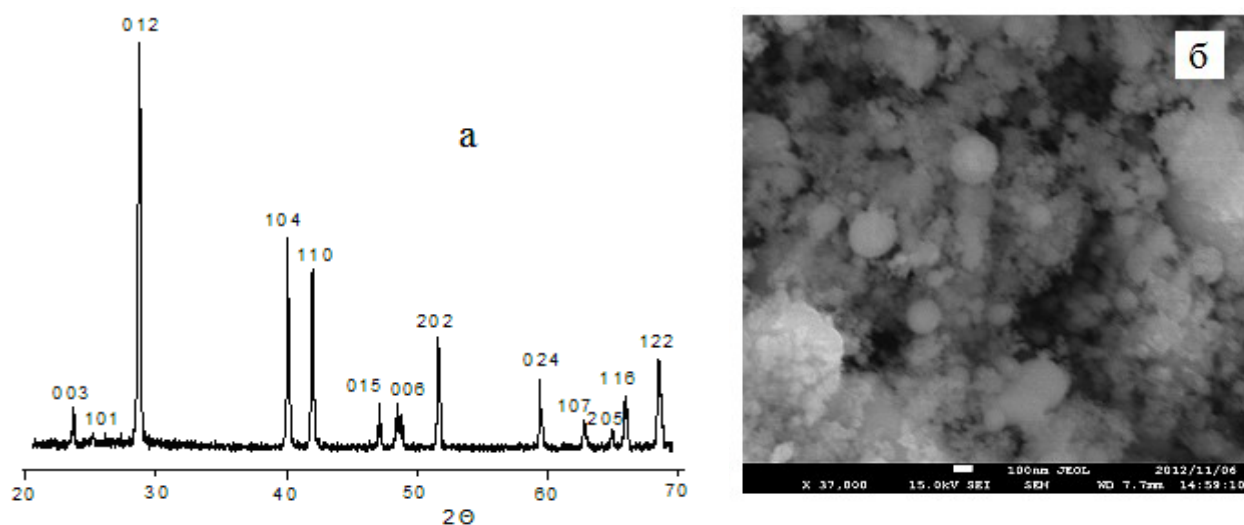


Рисунок 3 – Дифрактограмма (а) и СЭМ снимок (б) продукта диспергирования сурьмы в ксилоле

Микроснимки продуктов диспергирования металлической сурьмы в бензоле и ксилоле, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (JEOL-200FX) (рис.4), подтверждают формирование сферических наночастиц сурьмы. При анализе снимков видно, что в бензоле (рис.4а) сформировались более мелкие однородные наночастицы сурьмы с размерами 2-10 нм, а в ксилоле (рис.4б, в) - более крупные с размерами от 3 нм до 125 нм.

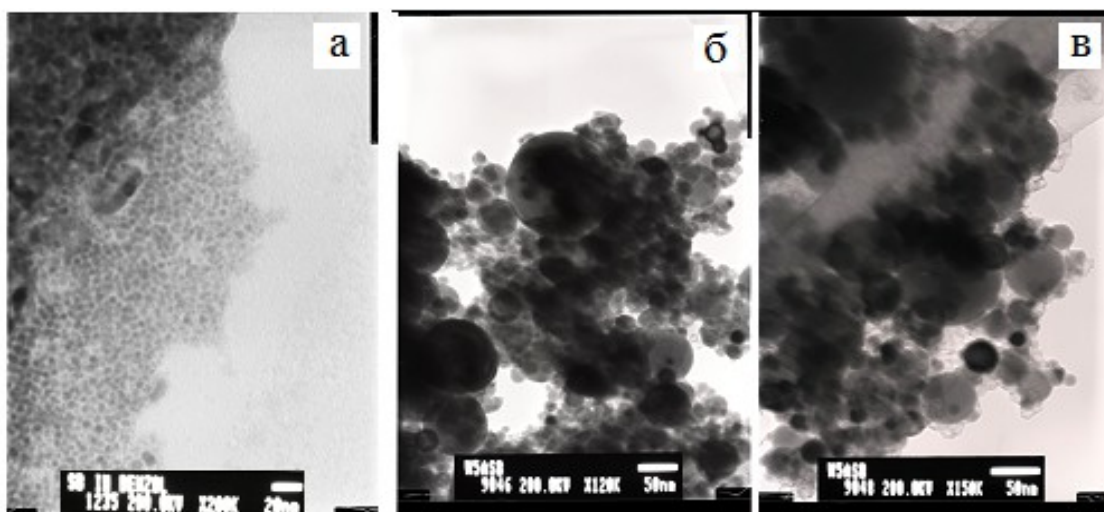


Рисунок 4 – ПЭМ снимок НЧ сурьмы, из импульсной плазмы в бензоле (а) и ксилоле (б, в)

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 $6,61 - 6,73$ г/см³ (в жидком состоянии - $6,55$ г/см³). 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 слою (межатомное расстояние $0,288$ нм) и имеет трех ближайших соседей в другом слое (межатомное расстояние $0,338$ нм). При обычных условиях устойчива именно эта форма сурьмы [7].

Уплотнение кристаллической решетки сурьмы в связи с переходом от ромбоэдрической к кубической структуре, при переходе в качестве среды от бензола к толуолу связано с различным содержанием водорода в этих углеводородах.

Содержание водорода в толуоле на $2 - 2,5$ % больше, чем в бензоле. Кроме того, метильная группа ($-CH_3$) 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 формировании газового пузыря в бензоле. Давление водорода при этом в толуоле выше, чем в бензоле. Поэтому в толуоле происходит уплотнение наночастиц сурьмы.

При диспергировании сурьмяных электродов при комнатной температуре в бензоле и ксилоле формируются металлические сферические наночастицы сурьмы с одной и той же ромбоэдрической структурой, вероятно, из-за близости физико-химических свойств этих углеводородов [8-9].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П.* Ультрадисперсные металлические среды. - М.: Атомиздат, 1977. - 156с (in Russ.).
- 2 Nanoparticle. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (in Eng.).
- 3 *Рамбиди Н.Г., Березкин А.В.* Физические и химические основы нанотехнологий. - М.: Физматлит, 2008. - 454с (in Russ.).
- 4 *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. - М.: Техносфера, 2004. - 328с (in Russ.).
- 5 *Burda C., Chen X., Narayanan R. et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. // Chem. Rev. - 2005. - V. 105. - P. 1025 - 1102 (in Eng.).
- 6 *Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J.* Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. - P. 3893 - 3946 (in Eng.).
- 7 Электронный справочник. Сурьма. - Режим доступа: http://i-think.ru/wikimet/?typemetall§ion_id=391 (in Russ.).
- 8 Бензол. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Бензол> (in Russ.).
- 9 Ксилол. <http://ru.wikipedia.org/wiki/диметилбензолы> (in Russ.).

REFERENCES

- 1 Morokhov I.D., Trusov L.I., Chizhik S.P. M.: *Atomizdat*, **1977**. 156 (in Russ.).
- 2 Nanoparticle. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (in Eng.).
- 3 Rambidi N.G., Beryozkin A.V. M.: *Fizmatlit*, **2008**. 454 (in Russ.).
- 4 Poole Ch., Owens F. M.: *Technosphere*, **2004**. 328 (in Russ.).
- 5 Burda C., Chen X., Narayanan R. et al. *Chem. Rev.* **2005**. 105. 1025-1102 (in Eng.).
- 6 Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. *Chem. Rev.* **2004**. 104, 3893-3946 (in Eng.).
- 7 E-Guide. Antimony. http://i-think.ru/wikimet/?typemetall§ion_id=391 (in Russ.).
- 8 Benzene. <http://ru.wikipedia.org/wiki> (in Russ.).
- 9 Xylene. <http://ru.wikipedia.org/wiki> (in Russ.).

Резюме

Э.И. Сырымбекова

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясы,

Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан)

АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДЕ АЛЫНҒАН СУРМЕНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ

Наноқұрылымдар алу мақсатында, сұйық ортаға орналастырылған екі электрод арасында туындайтын импульстық плазмадағы металл сурьманың дисперсияланған өнімінің фазалық құрамы зерттелді. Сурме нанобөлшектерінің кристалды құрылымы орта табиғатына тәуелді екені көрсетілді.

Кілт сөздер: сурме, нанобөлшек, импульсті плазма.

Summary

E.I. Syrymbekova

(Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences,
Bishkek, Kyrgyzstan)

ANTIMONY NANOPARTICLES OBTAINED FROM THE AROMATIC HYDROCARBONS

Investigated the phase composition of the products of antimony metal of dispersion in the pulse plasma, created between two electrodes, placed in the liquid medium in order to synthesize nanostructures. Shown that the crystal structure of nanoparticles of antimony independent of the nature of the medium.

Keywords: antimony, nanoparticl, pulse plasma.

Поступила 8.05.2013 г.