

ЭФФЕКТ САМОСБОРКИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2024 г. А. М. Яфясов^{1,*}, В. Б. Божевольнов¹, В. Ю. Михайловский¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: yafyasov@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Представлен результат синтеза субмикронных частиц в ходе неравновесных процессов, происходящих в системе капиллярный электрод–водный электролит на электродах благородных металлов (золота, серебра и платины) под действием микросекундных импульсов тока. Вариация величины и знака импульса напряжения на “жертвенном электроде” влияет на форму и состав наночастиц. Получены наноструктуры с характерными кристаллографическими формами.

DOI: 10.31857/S0023476124010208, EDN: sfmvtw

ВВЕДЕНИЕ

Электролиты, обработанные на установке анализа элементного состава водных растворов [1, 2] методом спектрального контроля микроплазменного разряда в капилляре, начинают опалесцировать. Это свидетельствует о появлении в их составе наночастиц (рис. 1). Вероятно, наночастицы были сформированы по механизму “самосборки” при релаксации неравновесного состояния реагентов [3], происходящему при выбросе плазмы из капилляра прибора в ячейку.

Формирование наночастиц происходит, как правило, в неравновесных условиях при достижении высокого темпа релаксационных процессов. Актуальным становится поиск способов реализации неравновесных условий для направленного синтеза наночастиц и особенно наночастиц благородных металлов, которые на практике находят новые применения в широком спектре технологий [3, 4]. В частности, свойства наночастиц золота (Au) нашли применение [5–11] в биосенсорных и биомедицинских технологиях, катализе, в плазмонных и фотонных приборах, а также для повышения чувствительности и избирательности метода поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния. Наночастицы золота используются в лучевой терапии [12] двумя способами: для увеличения локального осаждения дозы в тканях во время лучевой терапии или в качестве локального излучателя γ - и β -лучей. Размер и стабильность наночастиц при высоких температурах делают их идеальным инструментом фотодинамической терапии [13], минимизируя повреждение

клеток при оптическом окрашивании или применении их в качестве биомаркеров при доставке лекарств к клетке/ткани/органу-мишени.

Традиционный химический синтез наночастиц благородных металлов связан с применением токсичных реагентов, вместе с тем при использовании физических методов, основанных на вакуумных технологиях, характерны высокие энергозатраты.

В настоящей работе приведен результат исследования возможных процессов “самосборки” наночастиц в релаксирующей плазме, возникающей при управляемом электрическом разряде в системе *капиллярный электрод–водный электролит* с применением электродов из благородных металлов. Исследование проведено на установке плазменного разряда в системе электрод–электролит, разработанной М.А. Соколовым для анализа элементного состава водных растворов [1, 2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ячейка для синтеза наночастиц в процессе электрического разряда в системе электрод–электролит состоит из двух камер, разделенных кварцевой перегородкой с толщиной ~1 мм, в которой расположен капилляр диаметром менее одной десятой миллиметра. Опорный электрод, размещенный в первой камере, обладает большой площадью и изготовлен из материала с высокой электрохимической стабильностью. Электрод малой площади (“жертвенный”) размещен во второй камере непосредственно вблизи капилляра и является

источником наночастиц. В качестве такого электрода применяли проволоку из золота, платины или серебра. При подаче импульсов напряжения (~ 15 кВ) между электродами в капилляре происходит пробой и возникает плазма. Ток разряда в капилляре задан балластным сопротивлением, рассеиваемая в ячейке мощность — скважностью подаваемых импульсов. Стационарный режим плазменного разряда в капилляре достигается при длительности импульса 10 мкс, токе 100 мА и амплитуде напряжения на электродах менее 3 кВ.

Как показали эксперименты, состав раствора, содержащегося в опорной кювете, слабо влияет на оптический спектр, возбуждаемый разрядом. Для исключения неконтролируемых процессов использовали опорный электролит на основе серной кислоты марки ОСЧ и бидистиллята.

Исследование структурно-морфологических и геометрических (кристаллографических) свойств синтезированных наночастиц проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и энерго-дисперсионного анализа.

Дополнительно контролировали оптический спектр излучения плазменного разряда методом эмиссионного спектрального анализа, адаптированного к исследованию химического состава жидких сред на базе оптоволоконного двухканального спектрометра с дифракционной решеткой 1800 мм^{-1} (разрешение 0.1 нм в диапазоне $205\text{--}370 \text{ нм}$) и дифракционной решеткой 600 мм^{-1} (разрешение 0.35 нм в диапазоне $368\text{--}890 \text{ нм}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены результаты экспериментального исследования. Энергодисперсионный контроль продуктов “самосборки” выявил элементный состав, соответствующий материалам ячейки, электродов и пластин примененных подложек (Ge). Условия проведения синтеза наночастиц золота, платины, серебра и последующих измерений приведены в подписях к рисункам. Из рисунков видно, что наночастицы имеют “шарообразные” и “кристаллические” формы. Размеры наночастиц металлов в зависимости от времени экспозиции в плазменном разряде колеблются от единиц до сотен нанометров. В ряде случаев наночастицы имеют четкую кристаллографическую огранку (рис. 1). Наблюдается и коагуляция наночастиц в нанокластеры (рис. 1, 2).

Природа “кристаллических самосборки” правильных форм требует дополнительных исследований, однако для интерпретации процессов релаксации на качественном уровне эффективными являются подходы, развитые в [4, 14] для процессов стратификации среды в условиях, далеких от равновесных.

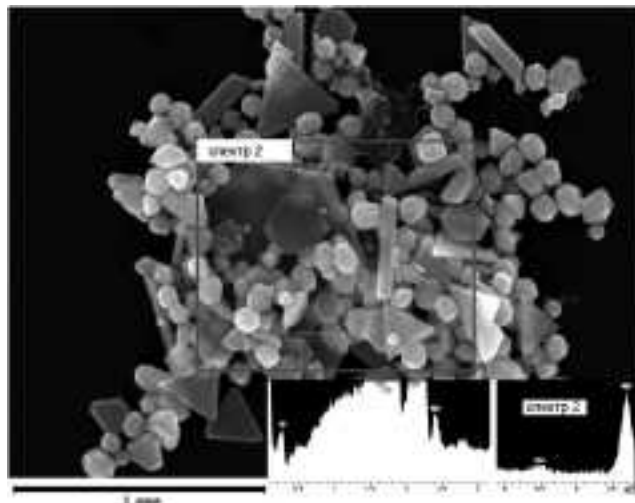


Рис. 1. Вид частиц, сформированных в процессе анализа состава раствора. Спектр энергодисперсионного анализа показывает наличие материала “жертвенного электрода” (золота) в составе продуктов. Напряжение в импульсе 7 кВ, время экспозиции 10 мин.

Известны уравнения Грея–Скотта [14], описывающие релаксацию неравновесного состояния среды для последовательной реакции типа: $A + B \rightarrow 3B$, $B \rightarrow C$, где A , B — активные компоненты, C — инертный продукт.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = r_u \Delta u - uv^2 + G(1 - u),$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = r_v \Delta v + uv^2 - (G + k)v,$$

здесь u и v — соответственно концентрации реагентов A и B , r_u и r_v — соответствующие скорости диффузии реагентов, k — скорость превращения B в C , G — скорость притока и оттока реагентов A , B и C . Решениями данных уравнений являются структуры различных геометрических форм [15–17], среди которых встречаются устойчивые структуры, неподвижные относительно накапливаемого продукта C .

Пусть в процессе релаксации вещество плазмы стремится к одной из двух устойчивых фаз, обладающих существенно различной плотностью, а плотность энергии в системе является функцией плотности среды и, следовательно, характеризуется двумя локальными минимумами, соответствующими этим состояниям. Сепаратриса функции энергии от плотности релаксирующей среды является управляющим параметром процесса стратификации системы, формирующим пространственные структуры продуктов релаксации.

Рассмотрим релаксацию модельной неравновесной среды вдоль оси x в формализме Аллена–Кана [4]:

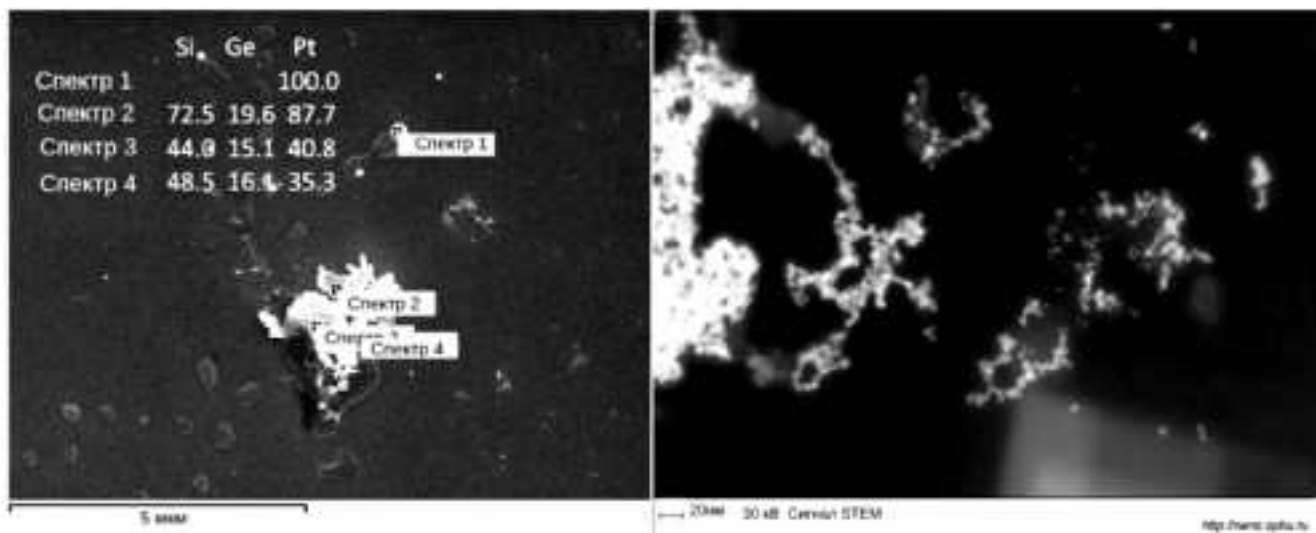


Рис. 2. Структура (санирующий электронный микроскоп) и элементный состав частиц (энергодисперсионный анализ, подложка Ge) для платинового электрода. Напряжение в импульсе 8 кВ, время экспозиции 10 мин.

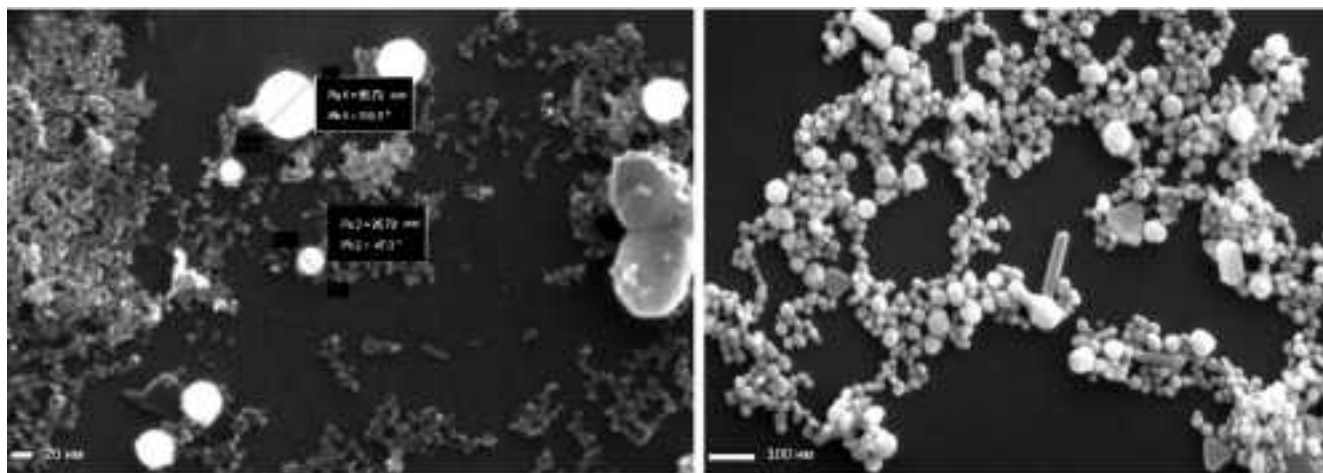


Рис. 3. Микрофотография частиц с низкой дисперсией размеров для платинового (а) и серебряного (б) электродов. Напряжение в импульсе 7 кВ, время экспозиции 10 мин.

$$\epsilon^2 \left(\Delta u - k \frac{\partial u}{\partial t} \right) = \frac{\partial F}{\partial u}.$$

Здесь $u(x, t)$ — плотность среды, k — коэффициент диффузии, $\partial F / \partial u$ — плотность свободной энергии F , ϵ^2 — малый положительный параметр. Скобка в левой части этого уравнения описывает процесс диффузии, а правая — характеризует фазовый состав. Малый параметр ϵ^2 отвечает за степень взаимного влияния процессов.

Положим (рис. 4), что $u = -1$ соответствует менее плотной фазе I, а $u = +1$ — более плотной фазе II. В этом случае плотность свободной энергии ($\partial F / \partial u$) (рис. 4) как функцию с двумя локальными минимумами можно представить в виде

$$\partial F / \partial u = (u + 1)(u - 1)(u - a(x, \epsilon)),$$

где $a(x, \epsilon)$ — функция сепаратрисы. Тогда уравнение принимает вид

$$\epsilon^2 \left(\Delta u - \frac{\partial u}{\partial t} \right) = (u^2 - 1)(u - a(x, \epsilon))$$

и описывает процессы возникновения и эволюции межфазных границ в релаксирующей среде.

Пусть функция $u_0(x, t_0)$ описывает плотность неравновесной среды вдоль оси x в начальный момент процесса релаксации (рис. 4). В случае превышения локального значения функции $u(x, t)$ над сепаратрисой $a(x, \epsilon)$ релаксация приведет к формированию

плотной фазы (нанокристаллов), а последующее за тем снижение локального значения функции $u(x, t)$ усилит процессы диффузии. Методы решения подобных уравнений разработаны в теории контрастных структур для уравнений типа реакция-диффузия [15–17]. Необходимые условия непроницаемости границы области эволюции релаксирующей среды в рассматриваемом случае обеспечены “медленными” границами пузырька в электролите, в который из капилляра “выбрасывается” плазма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаруженный эффект самосборки интерпретирован в рамках формализма Аллена–Кана. Такой подход дает качественное описание последовательности процессов формирования зародышей кристаллической фазы. При этом происходит быстрое разделение плазмы на состояния с различной плотностью продуктов с одновременным формированием границ раздела фаз (формирование наноструктур). Далее происходит медленное движение границ раздела к одному из стационарных состояний с последующей адсорбцией молекул/ионов благородных металлов, попадающих в плазму с электродов прибора. Атомарный состав исследованных образцов соответствует составу материалов капилляра ячейки, электролита и используемых при энергодисперсионном анализе подложек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов М.А., Брытов И.А. // Петербургский журн. электроники. 2008. № 2–3. С. 100.
2. Соколов М.А., Брытов И.А. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1144.
3. Bozhevolnov Yu.V., Bozhevolnov V.B., Yafyasov A.M. // XI Intern. Symp. on Explosive Production of New Materials / Ed. Deribas A.A., Scheck Yu.B. 2012. P. 23.
4. Allen S.M., Cahn J.W. // Acta Metal. 1979. V. 27. № 6. P. 1085.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2)
5. Xiaohua Y., El-Sayed I.H., Qian W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 6. P. 2115.
[doi:10.1021/ja057254a](https://doi.org/10.1021/ja057254a)
6. Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2006. V. 104. № 1. P. 293.
<https://doi.org/10.1021/cr030698+>
7. Tjoa V., Jun W., Dravid V. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 1. № 39. P. 15593.
<https://doi.org/10.1039/c1jm12676h>
8. Dykmana L., Khlebtsov N. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 6. P. 2256.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15166e>
9. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3127.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
10. Rodriguez-Lorenzo L., Rica R., Alvarez-Puebla R.A. et al. // Nat. Mater. 2012. V. 11. № 7. P. 604.
<https://doi.org/10.1038/nmat3337>
11. Li S.Y., Wang M. // Nano Life. 2012. V. 2. № 1. Art. 1230002.
<https://doi.org/10.1142/S1793984411000311>
12. Nune S.K., Chanda N., Shukla N. et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 2912.
<https://doi.org/10.1039/b822015h>
13. Choi J., Park S., Stojanović Z. et al. // Nanoclus. Langmuir. 2013. V. 29. P. 1569.
<https://doi.org/10.1021/la403888f>
14. Gray P., Scott S.K. // Chem. Eng. Sci. 1984. V. 39. № 6. P. 1087.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(84\)87017-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)87017-7)
15. Munafò R. Stable localized moving patterns in the 2-D Gray-Scott model. 2014.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1501.01990>
16. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М.: Высшая школа, 1990. 208 с.
17. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф., Нефедов Н.Н. // Фунд. и прикл. мат. 1998. Т. 4. № 3. С. 799.

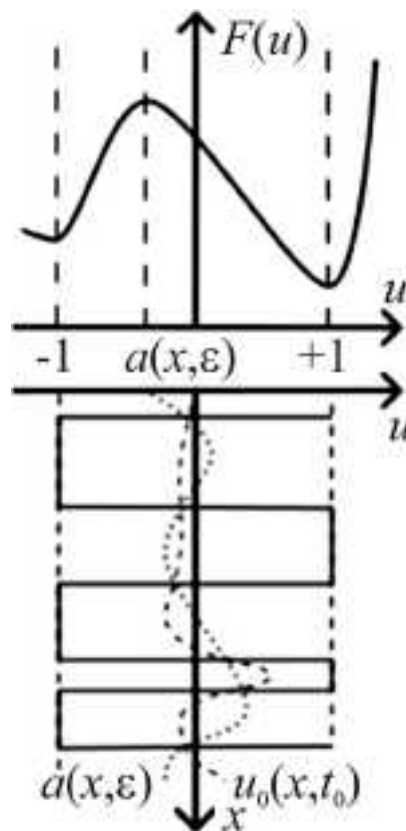


Рис. 4. Модельная плотность свободной энергии $F(u)$. Условия формирования соответствующей фазы с учетом соотношения значений функции $u(x, t)$ и сепаратриса $a(x, \varepsilon)$ для момента $t_0 = 0$.