

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И СОЛЕЙ d-МЕТАЛЛОВ

– определить степень энергетической возмущенности системы, вызванной определенным процессом в интервале нагревания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П. // Успехи химии. 2009. Т.78. №3. С. 266-301.
2. Криворучко О.П. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. №12. С.1451-1457.
3. Tiwari S.D., Rajeev K.P. // Thin solid films. 2005. P.1-5.
3. Оленников Е.А. Комплекс программ регистрации и обработки экспериментальных данных термического анализа: Информационная система «Диаграммы состояния двухкомпонентных систем»:

- дис...канд.техн.наук: 05.13.18/ Е.А.Оленников; Тюменский гос. Университет. – Тюмень, 2003. – 160с.
- Фиалко М.В. Неизотермическая кинетика в термическом анализе: учебное пособие. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 1981. – 110с.
4. Логвиненко В.А., Горбачев В.М. // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. 1972. вып.2. №4. С.130-132.
 5. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2003. – 134с.
 6. Гуляян Ю.А. //Стекло и керамика. 2007. №5. С.7-12.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Т.А. Ларичев, Ф.В. Титов, К.А. Бодак, Д.В. Дягилев, А.А. Владимиров

В работе представлены результаты исследования металлических частиц Pd различными методами атомно-силовой микроскопии. Установлено, что полуконтактный метод АСМ является предпочтительным для исследования частиц, полученных в растворах. Методом АСМ определены размеры получаемых металлических частиц Pd.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, катализаторы, наночастицы палладия

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц различных химических соединений – одна из основных задач современного материаловедения. Для анализа особенностей микроструктуры вплоть до атомарного разрешения, а также свойств поверхности широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Как известно, к ним относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). В свою очередь в АСМ существует несколько разновидностей микроскопии, основанных на различных видах взаимодействия кантилевера с поверхностью изучаемого образца. Исследование частиц методом АСМ дает возможность исследовать размеры и форму частиц, а также топографические особенности поверхности [1].

Данная работа посвящена исследованию методом АСМ частиц Pd. Главной особенностью химических свойств наночастиц металлов является их высокая реакционная

способность. Так, модифицированный наночастицами Pd порошок Al_2O_3 становится селективным катализатором гидрирования непредельных спиртов, авторы полагают, что селективность таких катализаторов, в первую очередь, определяется избирательной диффузией реагентов и продуктов реакции к каталитическим центрам - наночастицам Pd [2]. Это позволяет, с одной стороны, получать новые вещества и материалы, обладающие различными свойствами. Но с другой стороны, высокая реакционная способность наночастиц металлов является причиной их малого времени жизни - они легко агрегируют, или вступают в реакции с другими химическими соединениями. Поэтому для систематического наблюдения за получаемыми частицами, а также за агрегационной устойчивостью хорошо подходит метод АСМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения металлических наночастиц Pd использовали реакцию химического

восстановления ионов Pd^{2+} из раствора под действием восстановителя – гидразина. Стабилизацию наночастиц в растворе обеспечивали высокомолекулярным соединением – поливиниловым спиртом (ПВС). Реакция восстановления проходила в щелочной среде при $T = 40^{\circ}C$ при интенсивном перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки. Постоянство температуры реактора обеспечивалось термостатом. Для синтеза наночастиц Pd в 3 % раствор ПВС вводили 8×10^{-4} M $PdCl_2$, 5×10^{-3} M KOH. При интенсивном перемешивании растворов подавали определенное количество восстановителя. Затем проводили перемешивание магнитной мешалкой в течение 30 минут. После перемешивания, полученные растворы, содержащие наночастицы металла, центрифугировали и промывали для удаления солей. Сразу после синтеза отбирались пробы для атомно-силовой микроскопии.

АСМ исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре. В качестве подложки для АСМ исследования, использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВПГ). В работе применялись контактные кремниевые кантилеверы серии frC10 жесткостью 0.1 Н/м. и бесконтактные серии frN10S жесткостью 11.5 Н/м с частотой 255 кГц. Максимальная область сканирования на АСМ по X, Y составляет - 10×10 мкм², по Z – 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности исследуемого образца на острие сканирующей иглы (кантилевер). В отношении контакта между острием сканирующей иглы и поверхностью исследуемого образца работа АСМ обычно проходит в одном из режимов: контактом или полуконтактном [3]. В контактом режиме остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравновешиваются силой упругости консоли.

На рис.1. приводится АСМ изображение металлических частиц Pd, полученных контактным методом.

Как видно из рисунка 1. АСМ - изображение частиц Pd, полученных контактным методом, является не информативным, в виду больших шумов на изображении. Данные де-

фекты изображения напрямую связаны с тем, что частицы, полученные методом химического восстановления, плохо закрепляются на подложке в процессе подготовки пробы к исследованиям. В результате взаимодействия острия кантилевера с частицами происходит сдвиг незакрепленных частиц на подложке, что вызывает шумы на изображение.

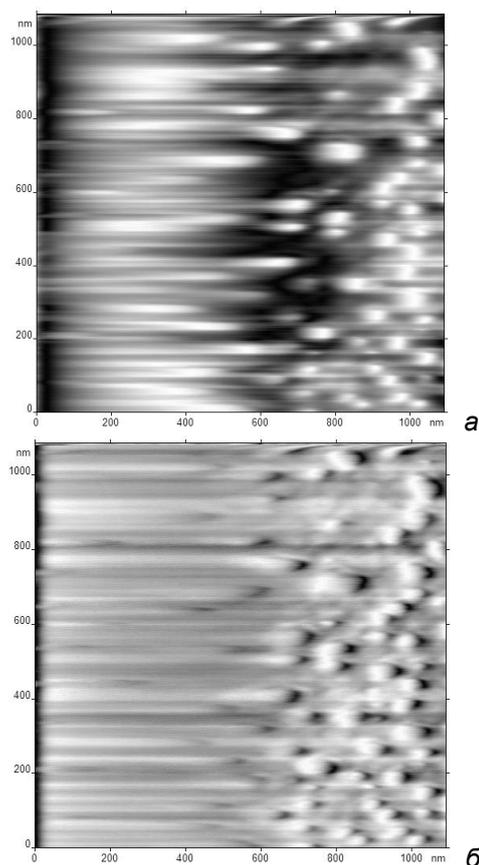


Рисунок 1. АСМ – изображение частиц Pd, полученных контактным методом: а - сканированные в режиме топографии изображения; б – сканирование в режиме фазового контраста

Таким образом, использование контактного метода АСМ исследования не подходит для слабо закрепленных частиц на подложке.

Дальнейшие исследования наночастиц проводились в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера. В полуконтактном методе в кантилевере возбуждаются колебания на его резонансной частоте, амплитуда этих колебаний оценивается по амплитуде сигнала, поступающего с фотодиода. При приближении кантилевера к образцу за счет взаимодействия с поверхностью амплитуда колебаний уменьшается. В процессе сканирования обратная связь поддерживает постоянным отношение рабочей амплитуды к амплитуде колебаний в свободном состоянии.

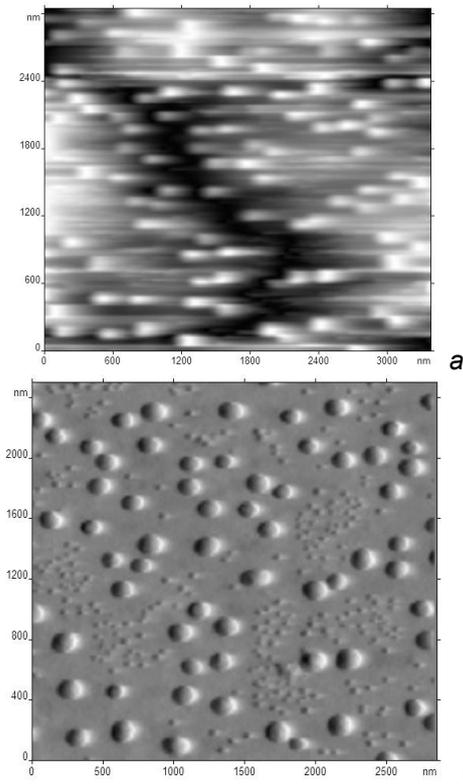


Рис. 2. АСМ – изображение металлических частиц Pd: а - сканированные в режиме топографии изображения; б – сканирование в режиме фазового контраста.

Как видно из рисунка 2, использование полуконтактного метода АСМ в исследовании позволяет определить размер и форму частиц. В режиме топографии (рис.2. а) при сканировании исследуемого образца, содержащего частицы, позволяет определить размер частиц. Применение же сканирования в режиме фазового контраста (рис. 2.б) дает информацию о форме получаемых частиц. Кроме того, в режиме фазового контраста удаётся наблюдать более мелкие частицы, чем в режиме топографии.

Размер крупной фракции частиц Pd составляют 100 нм, мелкой фракции 10-20 нм. Форма крупных и мелких металлических частиц Pd является сферической. В дальнейшем, в работе методом АСМ исследовалось стабильность полученных частиц. Для чего растворы данных частиц хранились при комнатной температуре в течение двух недель.

На рисунке 3 приведено АСМ - изображение частиц Pd, полученное после хранения. Из рисунка видно, что после хранения произошло укрупнение частиц Pd обеих фракций.

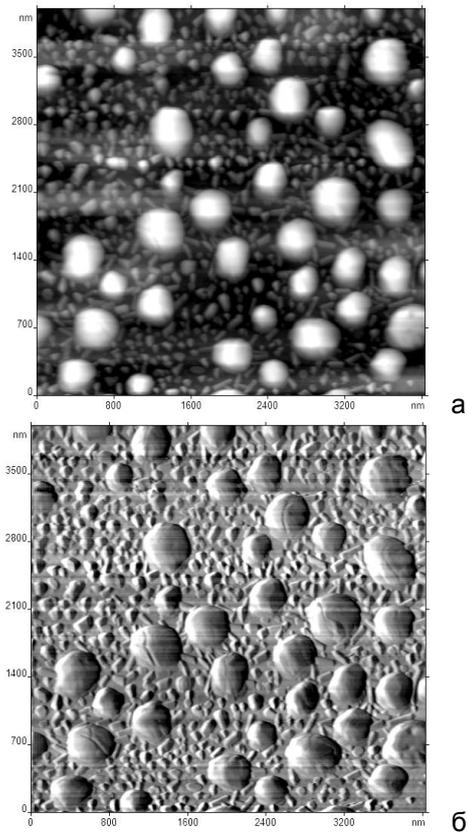


Рисунок 3. АСМ – изображение металлических частиц Pd (после хранения): а - сканированные в режиме топографии изображения; б – сканирование в режиме фазового контраста.

Исходя из рис. 3 и 4 средний размер частиц Pd после хранения составляет, для крупной фракции 0,5 мкм, а мелкой фракции 0,1 мкм. Что касается формы крупных частиц Pd, она близка к сферической. Для мелких же частиц характерны различные изометрические формы (рис.5.а). Следует отметить тот факт, что при длительном хранении происходит самоорганизация полученных частиц в пластинчатые кристаллы (рис.5.б).

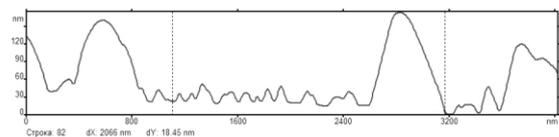


Рисунок 4. Профиль сечения частиц Pd, сканированных в режиме топографии

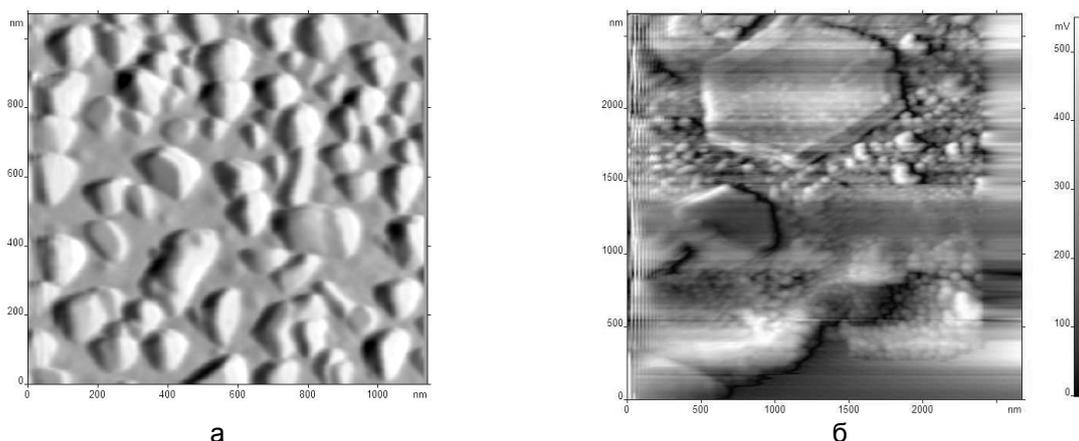


Рисунок 5. АСМ–изображение частиц Pd, сканированных в режиме фазового контраста

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность применения атомно-силовой микроскопии в исследовании наночастиц. Тем не менее, для получения достоверных данных необходимо учитывать ряд фактов влияющих на определение размера и формы получаемых частиц. К таким фактам относится возможность взаимодействия кантилевера с исследуемой частицей, в результате которого, незакрепленные на подложке частицы сме-

щаются, что приводит к искажению получаемого изображения и, соответственно, к неточности в определении размера и формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакштейн М.С., Аратов Н.В., Зосимов В.В. // Молекуляр. Технологии. 2007. Т.1 С 1-14.
2. Kidambi S., Bruening M-L. // Chem. Mater., 2005, 17 (2), Р 301–307.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. - Нижний Новгород. 2004 г. – 114 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ AgI И CuI

Т.А. Ларичев, Д.В. Дягилев, Е.В. Просвиркина, Е.Н. Харченко, Ю.П. Сахарчук

Работа посвящена получению частиц AgI и CuI из водных растворов в присутствии защитного коллоида. Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура получаемых частиц. Показано влияние защитного коллоида на размер частиц и их оптические свойства. Увеличение размера частиц AgI приводит к постепенному сдвигу пика в длинноволновую область, вплоть до пика характерного для объемных кристаллов AgI, при размере свыше 150 нм.

Ключевые слова: иодид серебра, иодид меди, кристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время повышенный интерес к полупроводниковым частицам обусловлен новыми необычными свойствами, связанными с определяющей ролью поверхности и эффектами размерных ограничений. Так, частицы иодида меди (I) имеют гидрофобные свойства и находят применение не только в качестве традиционных катализаторов в органическом синтезе, но и при создании суперионных проводников. Среди галогенидов

серебра AgI единственное полиморфное соединение, в избытке ионов Ag^+ получают, преимущественно кристаллы, с гранецентрированной кубической решеткой, а в избытке ионов I^- , преимущественно, с гексагональной решеткой. Некоторые исследователи связывают существование той или иной решетки с наличием структурных фазовых переходов для малых частиц [1]. Так, в зависимости от размера частицы AgI имеют разную (гексагональную при $r < 20$ нм и кубическую при $r > 30$ нм) структуру.