

## Получение и применение наночастиц, содержащих медь и серебро

К. Г. Лопатько, Е. Г. Афтандиянц,  
Я. В. Зауличный\*, М. В. Карпец\*

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
Киев

\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев

*Приведены результаты исследования структуры и свойств наночастиц, полученных в процессе электроискровой обработки меди и серебра. Показано влияние мощности электроискрового разряда на изменение химического состава наночастиц. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав поверхности наночастиц. Приведены примеры применения наночастиц.*

**Ключевые слова:** электроискровая обработка, медь, серебро, наночастица, химический состав, поверхность, дезинфекция.

### Введение

Материалы в ультрадисперсном состоянии (размеры порядка нанометров) обладают специфическими свойствами, которые обусловлены особенностями формирования структуры и наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности наноматериала. Например, доля атомов, оказавшихся на поверхности частиц никеля со средним размером 5 нм, достигает 15%, в то время как для монокристалла Ni размером 1 см — порядка  $10^{-6}\%$  [1].

Вследствие некомпенсированности связей атомов, находящихся в приповерхностных слоях наноразмерных частиц, нарушается симметрия распределения сил, действующих на них. Это приводит к увеличению свободной энергии их поверхности по сравнению с макро- и микроразмерными материалами и, как следствие, к интенсификации процессов адсорбции, ионного и атомного обменов и т. п. Поверхностные атомы вносят существенный вклад в термодинамические характеристики наноразмерных твердых тел и в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления наночастиц, которые часто называют энергонасыщенными системами [1].

Специфические свойства металлов в ультрадисперсном состоянии открывают широкие возможности для создания новых эффективных материалов и использования их в технике, медицине и сельском хозяйстве.

Структура и свойства наночастиц металлов в значительной мере определяются методом их производства. В настоящее время известны два основных способа получения наноразмерных частиц [1—3]:

1) физический, который включает испарение и конденсацию исходного материала или его измельчение;

© К. Г. Лопатько, Е. Г. Афтандиянц, Я. В. Зауличный, М. В. Карпец, 2010

2) химический, заключающийся в получении наночастиц методами восстановления, разложения или синтеза исходных материалов.

Физические способы получения наночастиц (механическое измельчение материалов в мельницах или обработка материала плазмой, лазером, электрической дугой, взрывом и т. д.) заключаются в интенсивном тепловом и(или) силовом воздействии на исходный материал, которое сопровождается увеличением количества дефектов кристаллического строения обрабатываемого материала до уровня, достаточного для разрушения и дробления, расплавления или испарения. Такие методы представляются наиболее перспективными, поскольку определяют получение наночастиц с повышенным уровнем свободной энергии и, как следствие, с повышенной способностью к интенсивному взаимодействию с окружающей средой.

Получение наночастиц путем электрической обработки материалов является, на наш взгляд, наиболее предпочтительным: оно сочетает комплексное температурно-деформационное воздействие на материал с высокой технологичностью метода. Однако применение электродуговых разрядов большой мощности, например сварочной дуги, не всегда является рациональным, поскольку известно, что максимальное поглощение вводимой в материал внешней энергии (до 80—90%) наблюдается при минимальных ее значениях [4]. В работе [5] показано, что при электроискровой обработке металла количество удаляемого с электродов металла в 5—10 раз выше, чем при аналогичных режимах обработки сварочной дугой.

Процесс электроискровой обработки металла в жидкости заключается в том, что между катодом и анодом создается электрическое поле, достаточное для пробоя жидкого диэлектрика. При этом от катода к аноду начинается движение поток электронов, который испаряет жидкость. В момент подхода потока электронов к аноду в пространстве между электронами и жидкостью находятся газ и плазма. Для жидкости и газа возникают силы, направленные от оси разряда, а для плазмы и электронного пучка — силы, направленные к оси разряда. В жидкости в плоскости, перпендикулярной оси разряда, зарождается и распространяется ударная волна. По достижении потоком электронов анода образуется канал сквозной проводимости, через который электрическая система импульсно освобождает накопленную ею энергию.

При электроискровой обработке металла в результате взаимодействия электронного пучка с поверхностью анода происходит его разрушение, расплавление, испарение и выброс в межэлектродное пространство газообразного, жидкого и твердого металла. Отделяющийся от анода металл, попадая в зону высоких, порядка 4000—30 000 °С, температур [6—8] частично плавится и испаряется. В момент разрыва электрической цепи давление в газовом пространстве падает от сотен атмосфер до значений ниже атмосферного и газовая полость сжимается. Это сопровождается дроблением газового пространства на более мелкие полости и их схлопыванием, что приводит к образованию дополнительных ударных волн, которые при контакте с частицами разрушают их. В дальнейшем пары и капли металла, попадая в жидкость, охлаждаются с высокой скоростью. В зависимости от мощности и продолжительности

импульса количество расплавленного и испарившегося металла может изменяться от 95 и 5% до 5 и 95% соответственно [8, 9].

Таким образом, в процессе электроискровой обработки происходит активное взаимодействие продуктов эрозии с межэлектродной средой в условиях высоких температур, давлений и скоростей охлаждения, что создает предпосылки для формирования энергонасыщенных высокодисперсных частиц с широким спектром структурных состояний и свойств.

### Объекты и методика исследования

Объектом исследования были наночастицы, полученные в процессе электроискровой обработки гранул меди и серебра в воде. В соответствии с методиками, изложенными в работах [10—12], в разрядную камеру устройства для получения коллоидных растворов ультрадисперсных порошков металлов заливали воду, загружали гранулы меди или серебра, включали генератор разрядных импульсов и подавали электрические импульсы на электроды (изготовленные из того же материала, что и гранулы), через которые они передавались на гранулы (рис. 1). В результате возникновения электрических искр в местах контакта гранул происходило разрушение, плавление и испарение поверхности, что сопровождалось насыщением воды продуктами электроэрозии и формированием коллоидного раствора меди или серебра в воде.

Химический состав продуктов эрозии меди (1) и серебра (2) следующий (% (мас.)): 1 — 99,97Cu, 0,0041Fe, 0,0016Ni, 0,0043Pb, 0,0018Sn, 0,0024S, 0,0016Zn, 0,0136O; 2 — 99,969Ag, 0,0122Fe, 0,0061Cu, 0,0023Pb, 0,0054Sn, 0,0025Bi, 0,002Zn.

Диспергирование гранул и получение водных коллоидных растворов происходило при значениях пиковых мощностей  $P_{\max}$  электрических импульсов от 2784 до 6960 Вт.

Выделение частиц из полученных водных коллоидных растворов осуществляли путем сушки капель растворов на пластинах кристаллического кварца, алюминиевой фольги и угольных репликах. Размер, форму и химический состав частиц определяли на сканирующих электронных микроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и ЭЭМ-200.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки частиц исследовали методом рентгеновской дифракции в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1.

Химический состав поверхности наночастиц изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЕС-2401. Глубина анализа поверхности  $\leq 10$  атомных слоев. Зарядовое

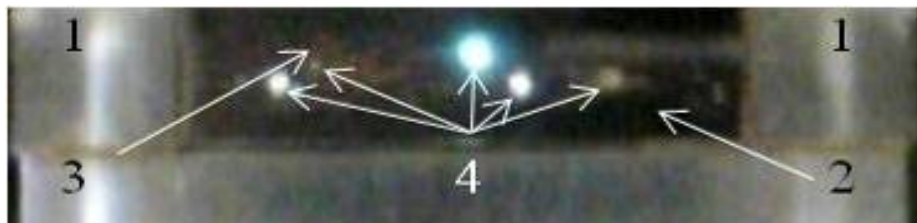


Рис. 1. Схема технологического процесса получения коллоидных растворов ультрадисперсных порошков: 1 - разрядная камера; 2 - вода; 3 - гранулы; 4 — искры.

состояние атомов определяли по энергиям связи  $Ag_{3d-3/2}$ ,  $Ag_{3d-5/2}$  и  $Cu_{2p-1/2}$ ,  $Cu_{2p-3/2}$  электронов с атомами на основе анализа CuLMM — Оже спектров. Для исследования влияния адсорбированных комплексов и молекул на химический состав поверхностных атомов наночастиц изготовили устройство для прогрева образцов в камере подготовки до температуры 180 °С при вакууме  $p = 0,133 \cdot 10^{-4}$  Па продолжительностью 40 мин. После прогрева образец вводили в энергоанализатор, давление в котором было меньше  $0,666 \cdot 10^{-6}$  Па. Рентгеноэлектронные спектры измеряли при нормальной температуре, а также до и после прогрева при 120 и 180 °С.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследований показывают, что в процессе электроискровой обработки металлов образуются частицы серебра, меди и оксиды меди  $Cu_2O$  и  $CuO$  (таблица).

В случае обработки медных гранул по первому режиму ( $P_{max} = 2784$  Вт) частицы имеют в основном эллипсоподобную и шаровидную формы и средние размеры  $340 \times 507$  нм, а по второму ( $P_{max} = 6960$  Вт) — размеры  $361 \times 654$  нм (рис. 2, 3). Для серебра при обработке импульсами с пиковыми мощностями  $P_{max} = 4408$  Вт (3 режим) характерна шаровидная форма частиц диаметром 155—166 нм (рис. 2).

Анализ размеров частиц показывает, что в зависимости от режима обработки и времени выдержки коллоидных растворов средние размеры частиц, содержащих медь, изменяются от  $159 \times 222$  до  $361 \times 659$  нм, а частиц с серебром — от  $48 \times 94$  до  $155 \times 166$  нм. Снижение пиковой мощности разряда электрических импульсов и увеличение времени выдержки коллоидных растворов после электроискровой обработки сопровождается уменьшением размера частиц (рис. 3).

Такие закономерности можно объяснить тем, что при увеличении мощности разряда происходит интенсификация разрушения гранул, а

### Фазовый состав, параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) наночастиц, полученных в результате электроискровой обработки меди и серебра

Режим обработки	Параметр	Материал			
		Cu	$Cu_2O$	$CuO$	Ag
1, медь $P_{max} = 2784$ Вт	Содержание (% (мас.))	33,20	66,80	0	—
	Параметр решетки $a$ , нм	0,3615	0,4265	0	—
	Размер ОКР, нм	130—150	20	0	—
2, медь $P_{max} = 6960$ Вт	Содержание (% (мас.))	40,30	22,33	37,37	—
	Параметр решетки (нм) $a$ $b$ $c$	0,3617	0,4275	0,4680/ 0,3453/ 0,5154	—
	Размер ОКР, нм	150	15	74	—
3, серебро $P_{max} = 4408$ Вт	Содержание (% (мас.))	0	0	0	100
	Параметр решетки $a$ , нм	—	—	—	0,4086
	Размер ОКР, нм	—	—	—	120

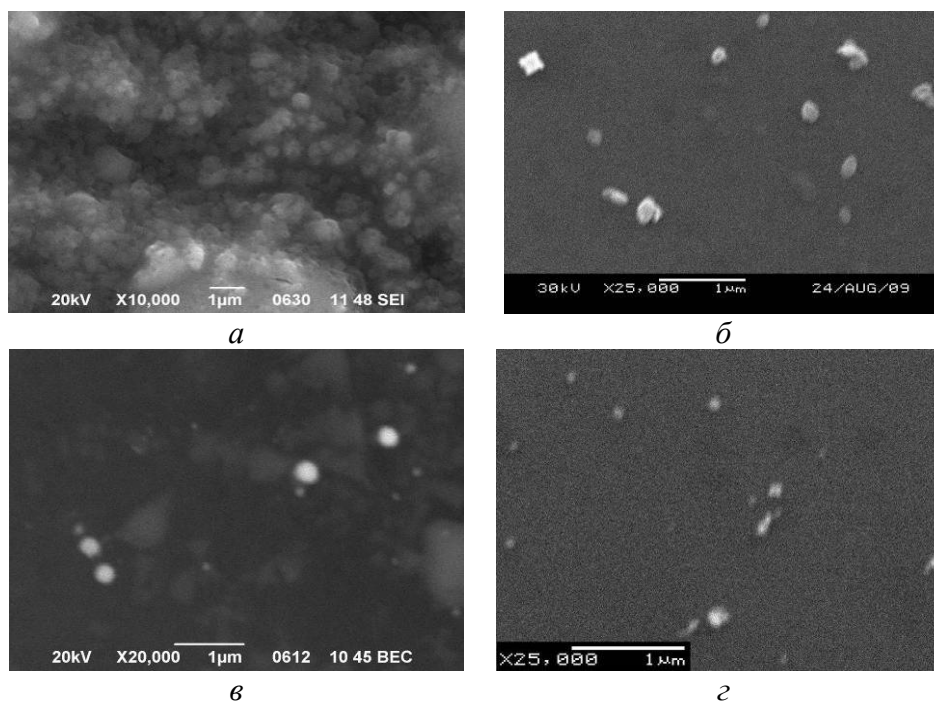


Рис. 2. Влияние режимов обработки и выдержки коллоидных растворов после электроискровой обработки меди (*а, б*) и серебра (*в, г*) на форму частиц: *а, в* — без выдержки, 1 и 3 режимы обработки соответственно; *б, г* — выдержка в течение 50 суток, 2 и 3 режимы обработки соответственно.

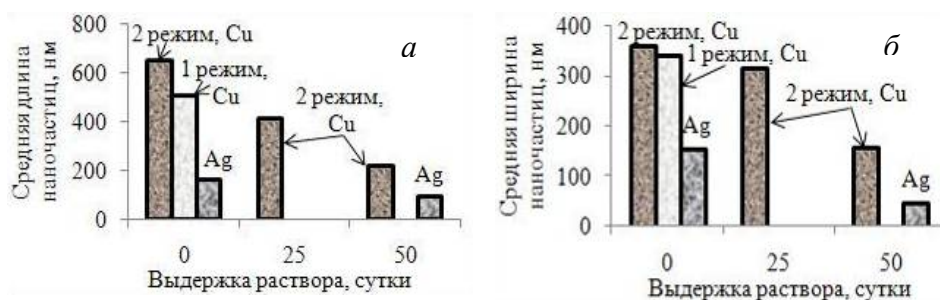


Рис. 3. Влияние режимов обработки и выдержки коллоидных растворов на длину (*а*) и ширину (*б*) наночастиц меди и серебра.

также тем, что скорость осаждения дисперсной фазы в жидкости прямо пропорциональна квадрату ее размеров (закон Стокса) и, следовательно, с увеличением времени выдержки коллоидных растворов размер остающихся в них частиц будет уменьшаться.

Особенностью электроискровой обработки металлов в воде является то, что процесс осуществляется в условиях электролиза воды на молекулы водорода и кислорода и высоких температур искровых разрядов. Расчеты, выполненные по методике, которая изложена в работе [7], показали, что в условиях экспериментов температура газового пространства вокруг искрового канала достигала для 1 режима электроискровой обработки 10 685 °С, для 2 режима — 11 745 °С, для 3 режима — 10 064 °С. Степень

ионизации атомов водорода и кислорода при таких температурах не превышает 1—2% [13], следовательно, ионизацией атмосферы вокруг электроискровых разрядов можно пренебречь.

Анализ влияния температуры на диссоциацию воды и продуктов ее электролиза по результатам работ [13, 14] показал, что атмосфера вокруг электроискровых разрядов в исследованных условиях состоит: в интервале температур 11 700—5200 °С — из атомов водорода и кислорода; в интервале 5200—3700 °С — из атомов и молекул водорода и кислорода; в интервале температур 3700—1700 °С — из атомов и молекул водорода и кислорода и молекул гидроксильной группы OH и водяного пара; 1700—100 °С — из молекул водорода, кислорода и водяного пара; 100—20 °С — из молекул водорода, кислорода и воды.

Термодинамический анализ выявил, что при охлаждении продуктов эрозии серебра и меди в интервалах температур соответственно 11 700—100 °С и 11 700—1800 °С отсутствуют термодинамические условия образования соединений серебра и меди в атмосфере вокруг искровых разрядов. Для серебра только при температуре ниже 100 °С возможно образование  $\text{Ag}_2\text{O}$  с дальнейшим его восстановлением водородом.

В интервале температур 1800—1100 °С создаются предпосылки для образования оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  и его восстановления молекулами водорода, а при температурах 1800—1728 °С — также и атомами водорода.

При температурах ниже 1100 °С возможно образование оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  (причем реакция образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  более предпочтительна), которые восстанавливаются водородом при охлаждении до 650 и 20 °С соответственно. Необходимо отметить, что в интервале 100—20 °С отличие тепловых эффектов реакций окисления  $\text{Cu}_2\text{O}$  кислородом до  $\text{CuO}$  и восстановления  $\text{CuO}$  водородом до  $\text{Cu}$  составляет 1,1—4,3%, то есть вероятность прохождения этих реакций практически равнозначна.

Результаты экспериментов показывают, что при пиковой мощности разряда  $P_{\text{max}} = 2784$  Вт в разрядной камере формируются нано- и ультрадисперсные частицы меди и оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  при следующем соотношении:  $\text{Cu}$  — 33,2%,  $\text{Cu}_2\text{O}$  — 66,8% (1 режим обработки медных гранул). Повышение мощности разряда в 2,5 раза (2 режим обработки медных гранул) приводит к уменьшению количества  $\text{Cu}_2\text{O}$  и образованию оксидов  $\text{CuO}$  при соотношении фаз:  $\text{Cu}$  — 40,30%,  $\text{Cu}_2\text{O}$  — 22,33%,  $\text{CuO}$  — 37,37%.

Формирование наночастиц в процессе электроискровой обработки сопровождается увеличением периодов их кристаллических решеток (см. таблицу) по сравнению с обычными материалами. Однако в работах [1—3] отмечается, что для наночастиц, полученных другими методами, наблюдается обратная закономерность. Например, при уменьшении диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм период решетки уменьшается на 1,5% [3]. Это обусловлено влиянием сил поверхностного натяжения, которые при формировании наночастиц так сжимают материал, что параметр кристаллической решетки уменьшается. Обратную закономерность, которая имела место в исследуемых условиях, можно объяснить тем, что при увеличении пиковой мощности разряда и, как следствие, давления на фронте ударной волны происходит интенсификация пластической деформации

частиц и растворения в их кристаллических решетках кислорода и водорода. Это подтверждается тем, что при повышении пиковой мощности разряда одновременно с увеличением параметров решеток меди и оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  блоки когерентного рассеяния оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  измельчаются на 25% (таблица).



Рис. 4. Влияние выдержки коллоидных растворов на содержание кислорода на поверхности наночастиц меди и серебра.

Анализ химического состава полученных наночастиц выявил, что в процессе электроискровой обработки на их поверхности накапливается 12—15% (мас.) кислорода (рис. 4). Выдержка коллоидного раствора после электроискровой обработки приводит к переводу системы в более равновесное состояние и после 30 суток наблюдается снижение содержания кислорода на поверхности наночастиц на 40—80% (рис. 4). Скорость снижения содержания кислорода для частиц, в состав которых входят медь и серебро, составляет соответственно 0,3 и 0,2% (мас.)/сутки. Такая закономерность указывает на то, что водные коллоидные растворы наночастиц металлов и неметаллов могут являться более эффективными носителями и местами хранения наночастиц, чем воздух и аргон, поскольку известно [15], что при хранении, например, наночастиц меди и никеля со средним размером 60 нм на воздухе и в аргоне скорость увеличения содержания кислорода на их поверхности составляет 0,1 и 0,04% (мас.)/сутки соответственно.

Исследование поверхности наночастиц методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что в спектрах исходных гранул (рис. 5, а, линия 1) и наночастиц серебра (рис. 5, а, линия 2) присутствуют линии серебра и кислорода. При этом для наночастиц характерна более интенсивная линия  $\text{O}_{1s}$ .

Отсутствие, по данным рентгенофазового анализа, оксида на поверхности наночастиц серебра и присутствие кислорода может быть обусловлено его наличием в виде воды, гидроксильных групп и адсорбированных поверхностью частиц атомов и молекул. Это подтверждается неизменностью формы и ширины линий  $\text{O}_{1s}$ , представленных на рис. 5, б.

Для выяснения отличий между гранулами и наночастицами были получены также рентгеноэлектронные спектры наночастиц серебра, нанесенных на подложки из коллоида, после прогрева до 120 и 180 °С (рис. 5, в). Анализ этих спектров показал рост пиковой интенсивности  $\text{Ag}_{3d-5/2}$  и  $\text{Ag}_{3d-3/2}$ . В то же время энергетические положения пиков этих линий не изменяются и точно такие, как у спектров, полученных от гранулы. Однако, рассматривая совмещение всех линий  $\text{Ag}_{3d}$ , приведенных к одинаковой пиковой интенсивности, обнаружили, что низкоэнергетические контуры линий совпадают, а высокоэнергетические, полученные от осажденного коллоида, несколько смещены на 0,2—0,5 эВ в сторону больших энергий связи. После нагрева высокоэнергетические контуры смещаются еще больше, что указывает на увеличение количества  $\text{Ag}^+$  после прогрева. Расширение линий  $\text{Ag}_{3d}$  в сторону больших энергий связи

объясняется небольшим окислением поверхности частиц серебра адсорбируемым кислородом.

Это подтверждается неизменностью интенсивности РФЭС линии  $O_{1s}$ , а смещения их в сторону высоких энергий связи после прогрева до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  на

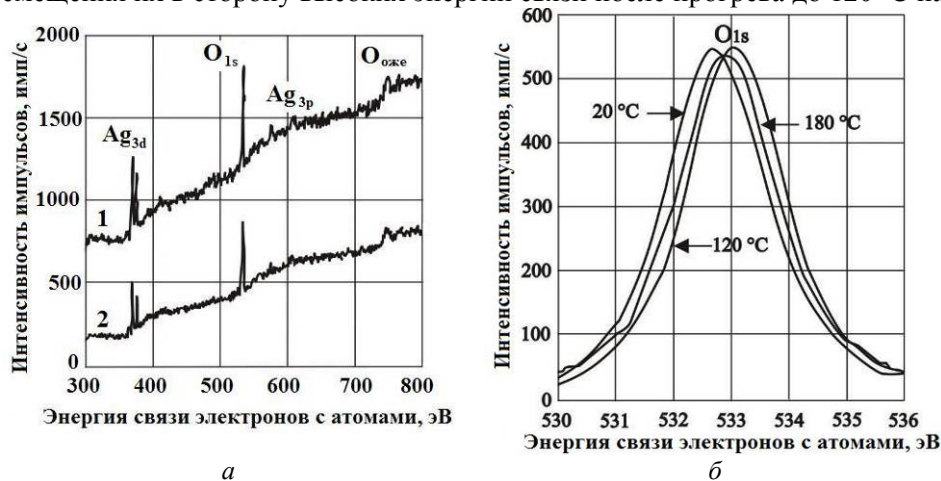


Рис. 5. РФЭС спектры поверхности гранул и наночастиц серебра: *a* — общий спектр исходных гранул (1) и наночастиц (2) серебра; *б* — совмещенные линии кислорода  $O_{1s}$ ; *в* — совмещенные линии серебра  $Ag_{3d-5/2}$  и  $Ag_{3d-3/2}$ ;  $20$ ,  $120$  и  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  — температура анализа поверхности.

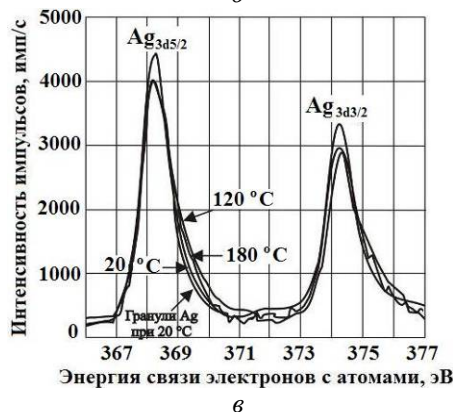
$0,5$  и до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  на  $0,7\text{ эВ}$  свидетельствуют об уменьшении заряда аниона кислорода по сравнению с таким в  $H_2O$  и  $OH$ . Неизмен-

ность формы линии  $O_{1s}$  указывает на отсутствие вклада в структуру оксидов серебра электронов  $O_{1s}$ .

Следовательно, наночастицы серебра после синтеза коллоидного раствора не содержат отдельную оксидную фазу, а поверхности наночастиц практически не окислены, хотя после нагрева до  $120\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$  окисление поверхности наночастиц несколько увеличивается за счет взаимодействия поверхностных атомов серебра с кислородсодержащими адсорбатами ( $H_2O$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $O_2$ ).

Анализ РФЭС спектров дисперсной фазы меди, полученных при 1 и 2 режимах, выявил на поверхности наночастиц присутствие мощных линий  $O_{1s}$ ,  $Cu_{2p-1/2}$ , более слабых  $Cu_{3p-3/2}$  электронов и высокоэнергетических сателлитов типа “shake-up”, которые возникают в результате дополнительного возбуждения электронов в процессе реализации релаксационных эффектов и присущи оксидам меди (рис. 6, *a*).

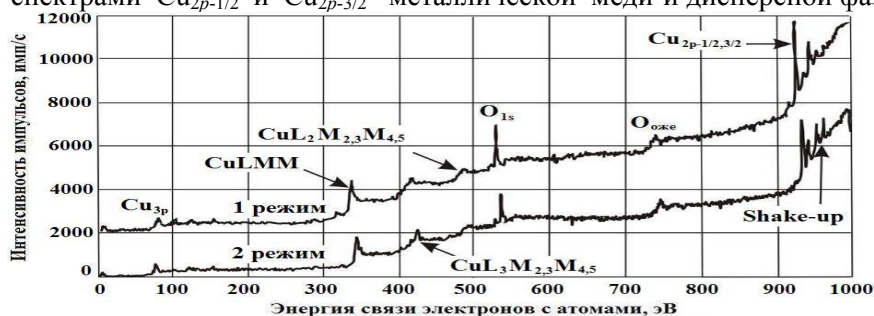
Спектр дисперсной фазы, полученный по 2 режиму, следует отнести к  $CuO$ . Расширение линий  $Cu_{2p-1/2}$  и  $Cu_{2p-3/2}$  рентгеноэлектронных спектров объясняется тем, что  $Cu_2O$  находится в середине металлических оболочек меди. На их поверхности также присутствует очень тонкий слой (возможно, монослой)  $Cu^{2+}_{2p-1/2}$ , линия которого и наблюдается в области энергий связи  $935\text{ эВ}$ , а рентгенофазовый анализ такого тонкого слоя не



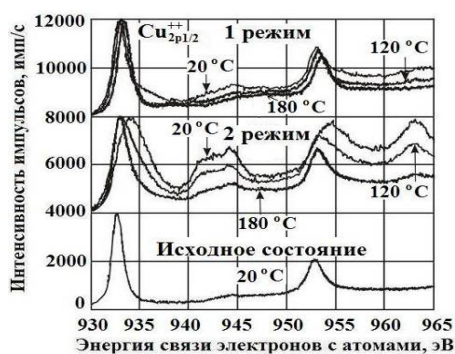


регистрирует. Поэтому возможно, что сначала образуются наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которые в дальнейшем покрываются медью.

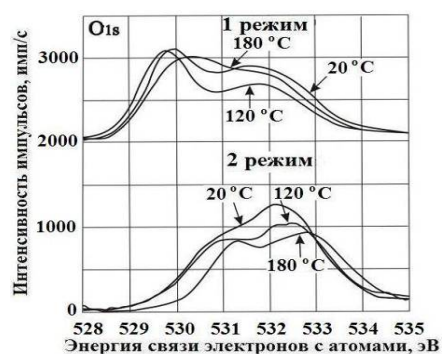
Сравнение РФЭС спектров дисперсной фазы, полученных по 2 режиму, со спектрами  $\text{Cu}_{2p-1/2}$  и  $\text{Cu}_{2p-3/2}$  металлической меди и дисперсной фазы,



a



б



в

Рис. 6. РФЭС спектры поверхности гранул и наночастиц меди: а — общие спектры от наночастиц меди; б, в — совмещенные линии меди и кислорода; 20, 120 и 180 °С — температура анализа поверхности.

полученными по 1 режиму (рис. 6, б), выявило кардинальное отличие как в ширине, так и в их энергетическом положении. Принимая во внимание, что такая ширина линии  $\text{Cu}_{2p-1/2}$  значительно больше, чем может быть получена от  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  отдельно, следует считать, что это суперпозиция линий от смеси трех фаз:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ .

Суммарное содержание оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  в дисперсной фазе, полученной по 2 режиму, на 7,1% (мас.) меньше количества  $\text{Cu}_2\text{O}$  в фазе, полученной по 1 режиму. Поэтому, если бы  $\text{CuO}$  находился в середине наночастиц, такое расширение и смещение линии  $\text{Cu}_{2p-1/2}$  было бы невозможным. Следовательно, это является результатом эмиссии электронов

фотоэлектронов из молекул  $\text{CuO}$ , которые находятся на поверхности наночастиц вместе с адсорбатами.

После нагрева дисперсных фаз, полученных по 2 режиму, уже при 120 °С положение и форма линий  $\text{Cu}_{2p-1/2}$  и  $\text{Cu}_{2p-3/2}$  свидетельствуют об уменьшении количества  $\text{CuO}$  на поверхности наночастиц. После прогрева до 180 °С дисперсных фаз, полученных по 2 режиму, РФЭС спектры практически полностью совпадают со спектрами непрогретых дисперсных фаз, полученных по 1 режиму. Это свидетельствует о том, что в результате

прогрева до 180 °С количество оксида CuO на поверхности наночастиц снизилось практически до нуля вследствие его взаимодействия с кислородом воздуха и превращения в оксид Cu<sub>2</sub>O.

Изменения в химическом состоянии кислорода в меди отображены на параметрах рентгеноэлектронных линий O<sub>1s</sub> (рис. 6, в). Двугорбая форма линий указывает на то, что кислород на поверхности наночастиц находится в двух зарядовых состояниях.

Низкоэнергетический максимум отвечает анионам с более негативным зарядом, чем в тех ионах кислорода, которым отвечает высокоэнергетический максимум. Первый из них отображает кислород в Cu<sub>2</sub>O, второй — в CuO, а также в адсорбатах OH.

Анализ рентгеноэлектронных линий O<sub>1s</sub> дисперсной фазы, полученной по 1 режиму, показывает, что после прогрева до 120 и 180 °С их интенсивность уменьшается. При этом быстрее снижается интенсивность высокоэнергетического максимума в результате уменьшения количества адсорбатов, а интенсивность низкоэнергетического максимума после прогрева до 180 °С остается практически такой же, как и после прогрева до 120 °С.

Из сравнения рентгеноэлектронных спектров O<sub>1s</sub> фаз, полученных по 2 режиму (рис. 6, в), следует, что суперпозиция линий O<sub>1s</sub> на 0,6 эВ более широкая (при одинаковой полной ширине) и на 1,0 эВ смещена в низкоэнергетическую сторону. Это свидетельствует о том, что рентгеноэлектронные линии O<sub>1s</sub> отвечают более заряженным анионам кислорода. После прогрева до 120 °С интенсивность высокоэнергетической подполосы уменьшается. При этом после прогрева дисперсной фазы, полученной по 2 режиму, интенсивность максимума, который отображает наиболее заряженные анионы кислорода, снижается незначительно. После прогрева до 180 °С интенсивность спектра в этой области энергий существенно снижается, как и у дисперсных фаз, полученных по 1 режиму. Это является следствием удаления с поверхности или превращения CuO, а меньшее снижение интенсивности спектра в низкоэнергетической ветке дисперсных фаз, полученных по 2 режиму, свидетельствует о неполном удалении CuO, что подтверждается изменениями спектров Cu<sub>2p-1/2</sub> после прогрева до 180 °С.

Таким образом, исследования дисперсных фаз, полученных по 1 и 2 режимам обработки меди, методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в состав дисперсных фаз обоих растворов входят наночастицы Cu<sub>2</sub>O, которые образуются на начальной стадии синтеза и, возможно, становятся центрами адсорбции меди, оксидов CuO, молекул H<sub>2</sub>O и гидроксильной группы OH. При нагреве дисперсных фаз до 120 и 180 °С слои CuO, молекулы H<sub>2</sub>O и анионы OH с поверхности наночастиц удаляются.

Для снижения окисления поверхности наночастиц коллоидные растворы серебра следует синтезировать при минимальных температурах воды, близких к 0 °С, или уменьшать пиковую мощность разряда.

Применение водных коллоидных растворов серебра и меди для обработки материалов дает эффективные результаты. Например, добавка в воду коллоидного раствора наночастиц серебра в количестве 0,001—0,01% (об.) уменьшает содержание микроорганизмов в воде в 130—7500 раз [16]. На основе выполненных исследований разработано бактерицидное вещество, которое в виде серебрено-медного коллоидного раствора

выпускается по ТУ У 24.2-05510830-007:2010 для изготовления дезинфекционных, дезинсекционных, косметических и терапевтических препаратов.

### Выводы

Электроискровая обработка меди и серебра в воде дает возможность получать наноразмерные частицы, которые в виде коллоидных растворов оказывают эффективное дезинфицирующее действие.

Химический состав, параметры решеток и размеры областей когерентного рассеяния наночастиц существенно зависят от пиковых мощностей электрических импульсов электроискровой обработки материалов и времени выдержки коллоидных растворов после их получения.

1. *Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л.* Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1. — К.: Академперіодика, 2001. — 588 с.
2. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
3. *Анциферов В. Н., Бездудный Ф. Ф., Белянчиков Л. Н. и др.* Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002. — 736 с.
4. *Бернштейн М. Л.* Структура деформированных металлов. — М.: Металлургия, 1977. — 431 с.
5. *Лазаренко Б. Р.* Состояние развития электроискровой обработки металлов за рубежом // Электроискровая обработка металлов. — М.: Наука, 1957. — Вып. 1. — С. 176—225.
6. *Сологуб М. А., Рожнецкий І. О., Некоз О. І. та ін.* Технологія конструкційних матеріалів: (Підручник) / За ред. М. А. Сологуба. — К.: Вища школа, 2002. — 374 с.
7. *Гулый Г. А., Поздеев В. А., Швец И. С.* О влиянии параметров разрядной цепи на нагрев плазмы в канале подводного взрыва проводников // Физические основы электрогидравлической обработки материалов. — К.: Наук. думка, 1978. — С. 3—10.
8. *Золотых Б. Н.* О физической природе электроискровой обработки металлов // Электроискровая обработка металлов. — М.: Наука, 1957. — Вып. 1. — С. 38—69.
9. *Фотеев Н. К.* Технология электроэрозионной обработки. — М.: Машиностроение, 1980. — 184 с.
10. *Пат. 38458 України.* Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін. // Бюл. — 2009. — № 1.
11. *Пат. 38461 України.* Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, А. А. Щерба та ін. // Бюл. — 2009. — № 1.
12. *Пат. 38459 України.* Маточний колоїдний розчин металів / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, С. М. Каленська та ін. // Бюл. — 2009. — № 1.
13. *Пархоменко В. Д., Цыбулев П. Н., Краснокутский Ю. И.* Технология плазмо-химических производств. — К.: Вища школа, 1991. — 458 с.
14. *Термодинамика оксидов:* (Справ. изд.) / Под ред. И. С. Куликова. — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.
15. *Андрієвський Р. А., Зеєр С. Э.* Изменение свойств ультрадисперсных порошков никеля и меди при хранении // Порошковая металлургия. — 1985. — № 10. — С. 74—78.
16. *Пат. 39997 України.* Срібний дезінфектант / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, Д. А. Засєкін та ін. // Бюл. — 2009. — № 6.

## Отримання і застосування наночастинок, що містять мідь і срібло

К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Заулічний, М. В. Карпець

*Наведено результати дослідження структури та властивостей наночастинок, отриманих в процесі електроіскрової обробці міді та срібла. Показано вплив потужності електроіскрового розряду на зміну хімічного складу наночастинок. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено хімічний склад поверхні наночастинок. Наведено приклади застосування наночастинок.*

**Ключові слова:** електроіскрова обробка, мідь, срібло, наночастинка, хімічний склад, поверхня, дезінфекція.

## Reception and application of nanoparticles, containing copper and silver

K. G. Lopatko, Y. G. Aftandilyants, Y. V. Zaulichnyy, M. V. Karpets

*Results of research of structure and properties of nanoparticles, which received by electrospark treatment of copper and silver are shown. Influence of electrical discharge power to chemical composition of nanoparticles is also presented. Chemical composition of nanoparticle surfaces was investigated by the method of X-ray photoelectronic spectroscopy. It was discovered that oxygen is present on nanoparticle surfaces. Nanoparticles consist of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , which appear at initial stage of synthesis and, possibly, become places for copper, oxides of  $\text{CuO}$ , molecules of  $\text{H}_2\text{O}$  and hydroxyl-group of  $\text{OH}$  adsorption. Layers of  $\text{CuO}$ , molecules of  $\text{H}_2\text{O}$  and anions of  $\text{OH}$  are removed from the nanoparticle surfaces at heating of dispersible phases up to 120–180 °C. To decrease silver nanoparticle surface oxidization, its colloidal solutions must be synthesized at minimum water temperature (near 0 °C). Peak discharge power reduction may also provide similar result. Examples of nanoparticles application are shown.*

**Keywords:** electrical spark treatment, copper, silver, nanoparticle, chemical composition, surface, disinfection.