

СИНТЕЗ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ЖИДКОСТИ

В. С. Бураков¹, В. В. Кирис¹, Е. А. Невар¹, М. И. Неделько¹,
Н. В. Тарасенко^{1*}, Г. Н. Чурилов²

УДК 537.52;535.338.35;533.9.08

¹ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: tarasenko@ifanbel.bas-net.by

² Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской АН,

Красноярск, Россия

(Поступила 4 сентября 2017)

Композитные никель-углеродные наночастицы синтезированы при электрическом разряде в жидкости. Синтез проводился в воде и этаноле при различных режимах разряда, включая продувку разрядного промежутка аргоном. Разряд в воде осуществлялся между графитовым и никелевым электродами. В случае синтеза в этаноле использованы два никелевых электрода, при этом источником углерода выступала сама жидкость. Размер полученных частиц, их состав и скорость наработки зависят от рода рабочей жидкости и времени синтеза. Показано, что скорость наработки частиц в воде выше, чем в этаноле, а продувка разрядного промежутка аргоном снижает скорость наработки в два-три раза.

Ключевые слова: электрический разряд в жидкости, никель-углеродные наночастицы.

Composite nickel-carbon nanoparticles were synthesized by electric discharge in liquid. The synthesis was carried out in water and ethanol under various discharge conditions, including blowing the discharge gap with argon. Discharge in water was carried out between the graphite and nickel electrodes. In the case of synthesis in ethanol, two nickel electrodes were used with the liquid, acting as the carbon supplier. The size of the particles obtained, their composition, and the operating speed depend on the type of working fluid and the time of synthesis. It is also shown that the particle production rate in water is higher than in ethanol, and the blowing of the discharge gap by argon reduces this rate by two or three times.

Keywords: electrical discharge in liquid, nickel-carbon nanoparticle.

Введение. Переходные металлы VIII группы, такие как Ni, Fe и Co, могут стать хорошей альтернативой благородным металлам при катализе различных химических процессов [1, 2], в частности окисления угарного газа и пропана [3]. Кроме того, благодаря высокой намагниченности наночастицы (НЧ) указанных металлов представляют интерес для разработки магнитных носителей информации высокой плотности, синтеза ферромагнитных жидкостей, магнитно-резонансной томографии [4]. Оксиды переходных металлов в композиции с графеном также широко исследуются в качестве перспективного материала для повышения емкости электронакопителей (так называемых суперконденсаторов) [5].

Основная проблема использования данных металлов — их высокая реакционная способность, в частности, чувствительность к окислению в воздушной атмосфере даже при комнатной температуре. Кроме того, металлические НЧ склонны к агрегации. Известно, что стабилизация металлических НЧ может осуществляться путем покрытия их органическими молекулами, полимерами или оксидами, однако эти типы покрытий являются диэлектриками и могут снижать эффективность переноса

SYNTHESIS OF NICKEL-CARBON NANOPARTICLES BY ELECTRICAL DISCHARGES IN LIQUID

V. S. Burakov¹, V. V. Kiris¹, A. A. Nevar¹, M. I. Nedelko¹, N. V. Tarasenko^{1*}, G. N. Churilov²
(¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tarasenko@ifanbel.bas-net.by; ² L. V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia)

заряда между НЧ и реагентами, уменьшая тем самым их каталитическую активность. Для использования НЧ в качестве катализатора пассивирующий слой должен стабилизировать металлические НЧ в реакционной среде и обеспечивать необходимый уровень электронной проводимости [1, 6]. Решение этих проблем важно и для использования НЧ в других областях.

Эффективным пассивирующим слоем для предотвращения окисления переходных металлов может служить углерод, благодаря тому что окислители не могут диффундировать через его решетку, сам же углерод химически инертен в широком диапазоне температур и обладает высокой электропроводностью. Таким образом, синтез композитных металл-углеродных НЧ, в частности металлических НЧ, покрытых углеродной оболочкой или инкапсулированных в углеродную матрицу, представляет особый интерес, поскольку углеродная оболочка может предотвратить их химическую деградацию под действием окружающей среды, позволяет избежать агломерации, обеспечивая эффективную функционализацию [1, 6, 7].

Простым и эффективным способом синтеза наноструктур металлов и комплексов на их основе представляется электрический разряд в жидкости [4, 6—8]. Несмотря на большое количество работ по данной тематике, основные механизмы формирования НЧ с помощью электрических разрядов в жидкости остаются не до конца изученными. Для удовлетворения требований, предъявляемых к НЧ в конкретных приложениях, необходимы представления о механизмах синтеза и способах его контроля с целью получения частиц с заданными свойствами.

Настоящая работа — один из итогов выполнения проекта по исследованию процессов формирования металл-углеродных наноструктур в плазме электрических разрядов и выяснения их свойств. Обсуждаются свойства композитных никель-углеродных НЧ, синтезированных при электрическом разряде в воде и этаноле при различных режимах разряда. Показано, что размер полученных НЧ, их состав и скорость наработки зависят от рода рабочей жидкости и времени синтеза.

Описание установки и условий синтеза НЧ. Конструкция реактора для электроразрядного синтеза НЧ, а также методики определения электрических и спектроскопических параметров разряда подробно описаны в [9]. Установка базируется на генераторе высоковольтных импульсов с регулируемой емкостью, индуктивностью и балластным сопротивлением. Разряд проводится в камере из фторопласта с двумя кварцевыми окнами для оптической диагностики плазмы. Реакторная камера оснащена держателем электродов, позволяющим регулировать межэлектродный зазор и придавать вращение одному из электродов. Также в состав реакторной камеры входит система напуска газа и прокачки рабочей жидкости. Газ в межэлектродный промежуток подается через сквозное отверстие диаметром ~1 мм, сделанное вдоль оси одного из электродов. В установке предусмотрен контроль электрических и спектроскопических характеристик плазмы. Вольт-амперная характеристика разряда регистрировалась цифровым осциллографом с помощью пояса Роговского и делителя напряжения.

В качестве принципиальной особенности установки следует отметить возможность подачи в межэлектродный промежуток струи инертного газа (аргона), что расширяет возможности управления процессом синтеза. При продувке аргоном разряд фактически протекает в газовой среде. Продувка межэлектродного промежутка инертным газом приводит к существенному повышению интенсивности эмиссии спектральных линий и радикальному снижению непрерывного излучения [9]. Значительный рост температуры при переходе в режим продувки вполне закономерен, поскольку разряд происходит в существенно менее плотной среде при меньшей массе материала, вовлекаемого в разряд, а также при более высоком эффективном потенциале ионизации плазмы [9].

С целью оптимизации параметров синтезируемых частиц проведена вариация условий их наработки. Во всех экспериментах по синтезу никель-углеродных частиц сила тока в первичной обмотке трансформатора составляла 1.4 А, емкость конденсатора 5 нФ, напряжение пробоя ~12 кВ, объем жидкости в реакторной камере 200 мл. При разряде в дистиллированной воде один из электродов был никелевым, другой графитовым. Для минимизации механического разрушения графитового электрода вследствие гидравлического удара при разряде в жидкости использована максимальная индуктивность разрядного контура 150 мкГн. В водной среде отработаны режимы электрических разрядов без продувки и с продувкой электродного промежутка аргоном. При продувке разрядного промежутка поток аргона составлял 0.2 м³/ч, что достаточно для стабильного вытеснения жидкости из промежутка и инициации разряда в газовой среде.

При синтезе НЧ источником исходных элементов может быть не только материал электродов, но и сама жидкость [2, 10]. В то же время быстрое неравномерное механическое разрушение графитового электрода при разряде в жидкости создает трудности в поддержании постоянной величины меж-

электродного зазора. Кроме того, происходит загрязнение раствора большим количеством крупных частиц от графитового электрода. Решением данной проблемы может служить замена воды углеродсодержащей жидкостью и использование двух никелевых электродов. В качестве углеродсодержащей жидкости выбран этанол. Нарботка частиц в этаноле проведена без продувки и с продувкой разрядного промежутка аргоном при контролируемом потоке газа.

НЧ получены электроразрядным методом с образованием коллоидного раствора. Для дальнейших исследований растворы отстаивались в течение 1 ч для удаления крупных частиц, образовавшихся в результате механического разрушения электродов. Затем коллоид переливали в другую емкость, за исключением последних 10 мл с крупным осадком на дне. Условия синтеза никель-углеродных частиц и качественное описание коллоидных растворов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Описание исследуемых образцов

№	Электроды	Рабочая жидкость	Продувка	Цвет коллоидного раствора
1	Ni-C	Вода	—	Черный, после отстаивания прозрачный, светло-коричневый
2	Ni-C	Вода	Ar	Черный, после отстаивания прозрачный, светло-коричневый
3	Ni-Ni	Этанол	—	Черный, после отстаивания прозрачный, коричневый
4	Ni-Ni	Этанол	Ar	Черный, после отстаивания черный

Методы исследования НЧ. Форма и размеры синтезируемых наноструктур оценены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого ~2—3 мкл коллоидного раствора с помощью пипетки наносилось на медную сеточку, покрытую пленкой формвара и стабилизированную углеродом. После нанесения образца на подложку ее оставляли на воздухе до полного высыхания. Микрофотографии НЧ получены на электронном микроскопе LEO 906E (LEO, Великобритания, Германия) при максимальном ускоряющем напряжении 160 кВ.

Для рентгеноструктурных исследований на дифрактометре ДРОН-3М образцы формировались на стеклянной подложке путем многократного нанесения капли коллоидного раствора объемом 50 мкл и ее сушки при комнатной температуре. Идентификация фазового состава полученных пленок проводилась исходя из угловых зависимостей интенсивностей дифракционных пиков рассеянного излучения на линии меди CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) в интервале углов $10\text{—}90^\circ$.

Первичный контроль состава и структуры образовавшихся продуктов осуществлялся путем регистрации их спектров комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР регистрировали спектрометром Spectra Pro 500i (Action Research Corporation, США), работающим на второй гармонике YAG:Nd-лазера ($\lambda = 532$ нм, мощность 30 мВт) в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением 1 см^{-1} .

Исследование образцов с помощью ИК спектроскопии проведено в режиме внешнего зеркального отражения. Образцы коллоидов нарабатываемых частиц наносились на алюминиевую фольгу, коэффициент отражения которой близок к 100 % в исследуемой области спектра ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) и высушивались при комнатной температуре. ИК спектры измерены с помощью ИК-фурье-спектрометра Nexus (Thermo Scientific, США), спектральное разрешение 0.1 см^{-1} , максимальное отношение сигнал/шум 33000:1.

Концентрация материала электродов в растворе определена с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCap Q (Thermo Scientific). При проведении анализа использована следующая методика пробоподготовки материала. Аликвоту раствора (2 мл) с помощью калиброванной пипетки переносили в колбу объемом 200 мл, доливали 50 мл деионизованной воды (удельное сопротивление 18 МОм/см) и 10 мл азотной кислоты (ОСЧ), раствор перемешивали и доводили деионизованной водой до требуемого объема. Для оптимизации режима измерений и минимизации возможных помех положение горелки, ионная оптика и детектор настраивались с использованием штатных программных средств спектрометра с помощью раствора Thermo Scientific Tune B. В качестве изотопа, по которому проводились измерения, выбран Ni 60, обеспечивающий наилучшую чувствительность и воспроизводимость измерений. Для количественного анализа образцов на основе стандартного образца раствора никеля построена калибровочная кривая для данного изотопа в диапа-

зоне концентраций 0.1—3.0 мг/л. Измерение каждого образца проводили три раза, результаты измерений усреднялись. Исследование элементного состава нарабатываемых НЧ проводилось с помощью безэталонного лазерного спектрального анализа [11, 12].

Результаты и их обсуждение. Электрический разряд, протекающий между двумя электродами, погруженными в жидкость, сопровождается образованием быстро расширяющегося светящегося плазменного пузыря, внутри которого осуществляются плавление и испарение материала с поверхности электродов. При разряде в воде источником углерода служил графитовый электрод, в случае разряда в спирте — продукты разложения этанола, образующиеся в плазменном канале и на контактной границе раздела паров жидкости с продуктами эрозии никелевых электродов.

В процессе протекания разряда прозрачность раствора постепенно уменьшалась и приобретала черную окраску. После отстаивания в течение 1 ч коллоидные растворы, синтезированные с продувкой аргона, становились прозрачными, сохраняя при этом коричневый оттенок. Растворы, приготовленные без продувки, оставались черными и непрозрачными. Несмотря на небольшой осадок вследствие агрегации частиц, полученные растворы оставались стабильными в течение недели и даже нескольких месяцев (в случае разряда между никелевыми электродами в этаноле).

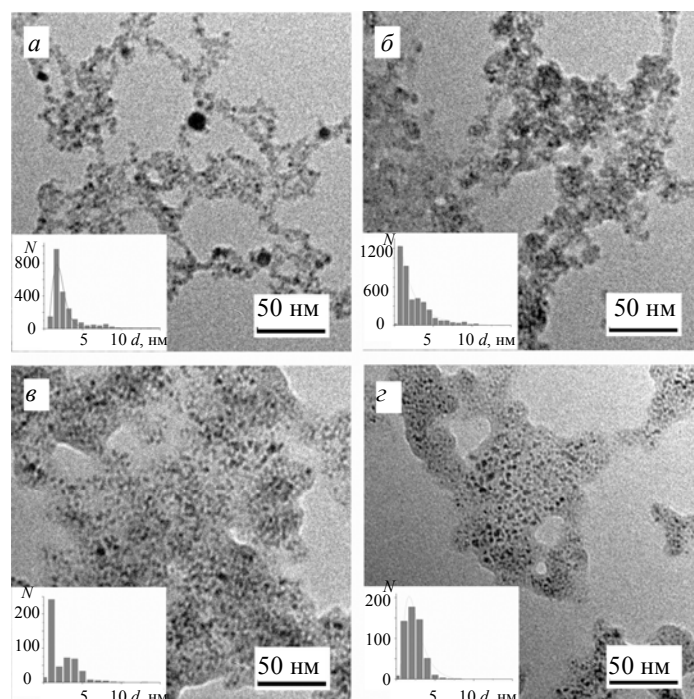


Рис. 1. ПЭМ-изображения и гистограммы распределения (на вставках) никель-углеродных наночастиц, синтезированных при электрическом разряде между электродами Ni-C в воде без продувки Ar (а) и с продувкой Ar (б), между электродами Ni-Ni в этаноле без продувки Ar (в) и с продувкой Ar (з)

Полученные ПЭМ-изображения НЧ, синтезированных в течение 5 мин, представлены на рис. 1. Видно, что синтезируемый материал состоит из довольно мелких сферических НЧ, собранных в агрегаты, что, скорее всего, не является следствием большой концентрации частиц в растворе. С большой долей уверенности можно утверждать, что образование агломератов происходит при высыхании раствора на сетке, так как приготовленные взвеси остаются устойчивыми в течение длительного времени без выпадения осадка или помутнения раствора. Темный и светлый контраст ПЭМ-изображений НЧ предполагает различный фазовый состав вещества. Так, серая область вокруг более темных частиц свидетельствует о том, что НЧ никеля инкапсулированы в углеродную и/или оксидную оболочку. По совокупности микрофотографий оценены размеры НЧ (рис. 1, вставки). Средний размер НЧ находится в диапазоне 2—3 нм. На полученных снимках сложно заметить какое-либо существенное отличие в размерах НЧ.

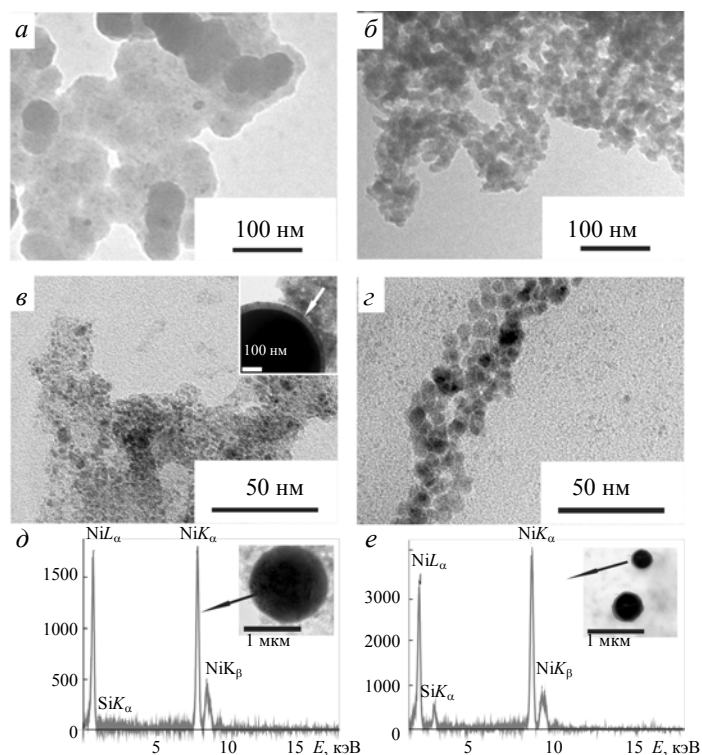


Рис. 2. ПЭМ-изображения никель-углеродных наночастиц, полученных при синтезе в течение 20 мин между электродами Ni-C в воде без продувки Ar (а) и с продувкой Ar (б), между электродами Ni-Ni в этаноле без продувки Ar (в) и с продувкой Ar (з); д, е — результаты анализа состава субмикронных частиц (на вставках) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Несколько иная картина наблюдается при увеличении времени синтеза. На микрофотографиях (рис. 2) частиц, полученных при электрическом разряде в течение 20 мин, видны довольно крупные частицы размером ~40—80 нм в случае разряда между графитовым и никелевым электродами в воде без продувки и 15—20 нм с продувкой аргоном. При этом они собраны в агрегаты, что, вероятно, следствие высокой концентрации частиц в растворе. С увеличением времени синтеза размер НЧ, полученных в спирте, также возрастает до 4—6 нм в режиме без продувки и до 5—10 нм в режиме с продувкой аргоном. Кроме того, в растворе встречаются единичные субмикронные частицы типа ядро—оболочка (рис. 2, в, з, вставки); их размер ~500 нм, толщина оболочки варьируется в пределах 20—40 нм. На ПЭМ-изображениях видно, что цвет ядра — черный, а оболочки — светло-серый. Можно предположить, и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в значительной мере это подтверждают (рис. 2, д, е), что ядро частицы состоит из металлического никеля, а оболочка является либо следствием окисления никеля на поверхности, либо представляет собой слой/слои осажденного углерода. В табл. 2 приведены обобщенные результаты по изучению размеров частиц с помощью ПЭМ.

Т а б л и ц а 2. Результаты исследования размеров частиц

№	Электроды	Рабочая жидкость	Продувка	Время синтеза, мин	Размер наночастиц, нм
1	Ni-C	Вода	—	5	2—3
				20	40—80
2	Ni-C	Вода	Ar	5	2—3
				20	15—20
3	Ni-Ni	Этанол	—	5	2—3
				20	4—6
4	Ni-Ni	Этанол	Ar	5	2—3
				20	5—10

В спектрах КР частиц, синтезированных в воде между никелевым и графитовым электродами, видны как *D*- и *G*-полосы углерода, так и полосы оксида никеля (рис. 3, *a*, кривые 1, 2). Характерная для углеродных структур *D*-полоса в диапазоне 1300—1350 cm^{-1} , связанная с неупорядоченным углеродом, зарегистрирована при 1348, 1351, 1358 и 1377 cm^{-1} для образцов 1—4 соответственно. Полоса *G*, отвечающая за sp^2 -гибридизированный углерод, наблюдается при 1566 cm^{-1} для Ni-C-образцов, синтезированных в воде, и при 1598 cm^{-1} для Ni-Ni-образцов, синтезированных в этаноле. Сдвиг и уширение полос КР оксида никеля подтверждают малый размер формируемых НЧ. В случае синтеза частиц в спирте полосы оксида никеля отсутствуют, присутствуют только пики, характерные для углерода (кривые 3, 4). Кроме того, в образцах, синтезированных в этаноле, наблюдается значительное уширение *D*- и *G*-пику. Такой спектр характерен для аморфного углерода [13, 14]. При синтезе в воде характер спектра КР изменяется, полосы становятся более узкими и их перекрытие уменьшается. Также уменьшается интенсивность *D*-полосы, а *G*-полосы, наоборот, увеличивается, что характерно для графита. Уровень графитизации принято характеризовать отношением интенсивностей *D*- и *G*-полос (I_D/I_G), которое в нашем случае для Ni-C-образцов, синтезированных в воде без продувки, равно 0.7 и с продувкой аргоном 0.3, для Ni-Ni-образцов, синтезированных в этаноле без продувки, $I_D/I_G = 1.6$ и с продувкой аргоном 1.9. Измерение интенсивности полос проводилось с помощью аппроксимации контуров функцией Лоренца. Уменьшение отношения I_D/I_G является индикатором увеличения степени графитизации углеродных образцов. Положение полосы *G* зависит от размера кристаллитов, и наблюдаемый сдвиг в сторону более высоких частот отражает уменьшение размеров кристаллитов и увеличение количества дефектов. Более высокая интенсивность полосы *G* для образцов, синтезированных в воде с графитовым электродом, указывает на то, что количество структурно упорядоченного углерода превышает количество аморфного и неупорядоченного углерода.

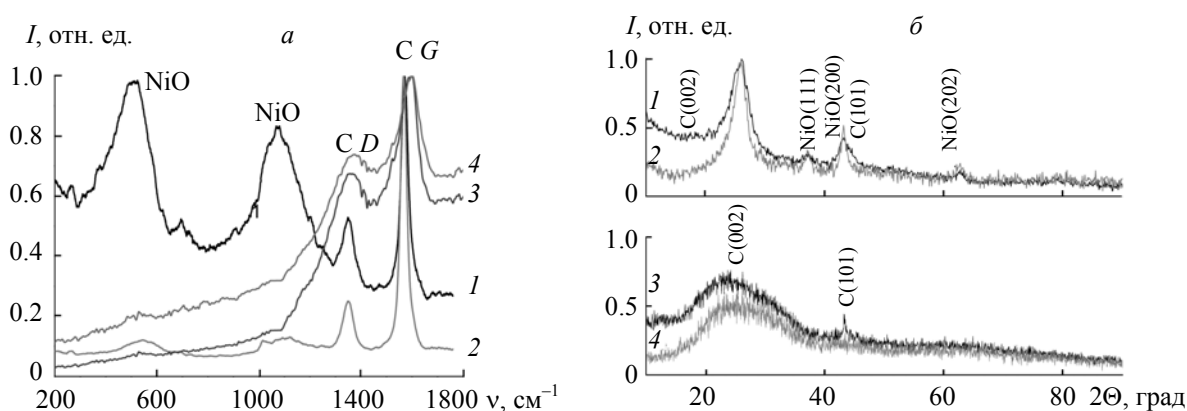


Рис. 3. Спектры КР (*a*) и дифрактограммы (*б*) наночастиц, синтезированных при электрическом разряде между электродами Ni-C в воде без продувки Ar (1) и с продувкой Ar (2), между электродами Ni-Ni в этаноле без продувки Ar (3) и с продувкой Ar (4)

На рис. 3, *б* представлены результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных образцов. В дифрактограммах частиц, синтезированных в воде, присутствуют рефлексы оксида никеля и графита, а в случае синтеза в этаноле проявляются главным образом пики, характерные для углерода. В случае разряда между никелевыми электродами в этаноле без прокачки разрядного промежутка аргоном дифрактограммы содержат два широких рефлекса при углах дифракции $2\Theta = 26.58$ и 42.41° , которые соответствуют плоскостям (002) и (101) гексагонального графита [15]. В отсутствие прокачки инертным газом наблюдаются один широкий рефлекс при угле дифракции 26.42° и слабый узкий пик, который можно отнести к металлическому никелю в соответствии с результатами анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Предполагаем, что отсутствие выраженных пиков, соответствующих металлическому никелю или его оксиду, обусловлено малыми размерами частиц и наличием дефектов в их структуре. Метод рентгеновской дифракции, как известно, чувствителен только к более крупным упорядоченным структурам.

С учетом данных КР и рентгенодифракционных исследований (рис. 3) можно предположить, что в случае синтеза как в воде, так и в этаноле полученные образцы состоят из мелких частиц (рис. 1), скорее всего, металлического никеля при синтезе в этаноле и/или оксида никеля при синтезе в воде. Частицы окружены оболочкой, которая, согласно спектру КР (рис. 3, а), состоит из графита в случае синтеза в воде и из аморфного углерода при разряде в этаноле. Углеродная оболочка предохраняет НЧ, синтезированные в этаноле, от окисления на воздухе при нанесении их на подложку.

Определение состава функциональных групп на поверхности частиц. Реализация уникальных характеристик НЧ в конкретных применениях требует придания им специфических свойств. Например, использование нанонаполнителей в полимерных композитах требует сродства НЧ к наполняемым матрицам, использование в медицине — биосовместимости, для эффективного катализа необходима способность НЧ адсорбировать прекурсоры. Данные свойства в значительной мере зависят от состава сорбированного на поверхности частицы вещества, что является критически важным для их эффективной функционализации.

Состав функциональных групп на поверхности НЧ определялся с помощью ИК-фурье-спектроскопии. Зарегистрированные спектры приведены на рис. 4. Видно, что состав функциональных групп на поверхности НЧ существенно зависит от состава жидкости, в которой происходит наработка. В спектре частиц, синтезированных при электрическом разряде в дистиллированной воде, ярко выражены полосы гидроксильной и карбоксильной групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$); полосы же метильной ($-\text{CH}_3$) и метиленовой ($-\text{CH}_2$) групп очень слабы. Это согласуется с данными диагностики плазмы разряда в воде, демонстрирующими высокое содержание кислорода [9]. Синтез в этаноле приводит к формированию на поверхности частиц соединений с большим количеством метильных и метиленовых групп, также присутствуют карбонильная и гидроксильная группы. Качественно состав групп на поверхности частиц при синтезе в этаноле соответствует группам, присутствующим в самом этаноле (за исключением карбонильной группы), однако в целом спектр заметно отличается от спектра этанола, т. е. структура образовавшихся групп отличается от структуры этанола.

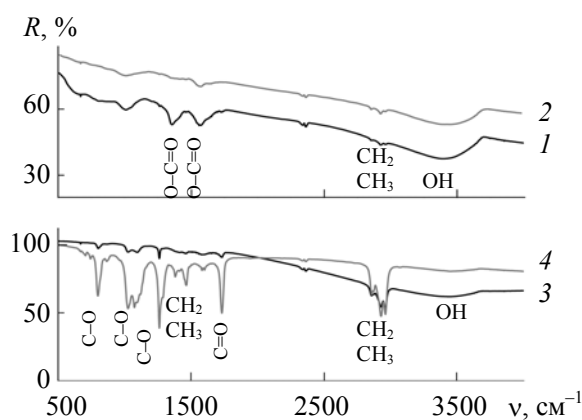


Рис. 4. ИК спектры никель-углеродных наночастиц: между электродами Ni-C в воде без продувки Ag (1) и с продувкой Ag (2); между электродами Ni-Ni в этаноле без продувки Ag (3) и с продувкой Ag (4)

Скорость наработки частиц в различных режимах. Эффективность наработки НЧ в различных режимах работы реактора определялась на основании нахождения концентрации никеля в растворе с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Результаты измерений приведены в табл. 3. Как видно, продувка электродов снижает скорость наработки вещества в ~ 2.5 раза. Данная особенность не связана с возможностью выноса части наработываемого материала потоком аргона. Как показывают результаты дополнительных измерений, в режиме с продувкой поток газа уносит незначительное количество материала ($< 1\%$ общей наработки). Снижение скорости наработки частиц в режиме с продувкой может быть связано с более высокой степенью локализации канала разряда при пробое в жидкости по сравнению с газом, что обеспечивает более высокую плотность тока и более эффективную эрозию материала электрода, несмотря на существенно большие энергозатраты на пробой и разогрев более плотной окружающей среды.

Другой возможный механизм увеличения эффективности наработки вещества при разряде непосредственно в жидкости может быть связан с воздействием плотной неоднородной плазмы с высокими градиентами температуры и давления на поверхность электрода, приводящим к “разбрызгиванию” расплава материала электродов и, как следствие, формированию субмикронных капель. На существование подобного механизма, не связанного с конденсацией испаряемого материала, указывает различие состава плазмы и нарабатываемых частиц.

Состав плазмы разряда определен из анализа ее эмиссионных спектров по методике [9] с использованием основных соотношений оптической эмиссионной спектроскопии. Температура электроразрядной плазмы определена по группам линий кислорода O I 795 нм и O I 844.6 нм, каждая из которых состоит из трех линий с близкими потенциалами возбуждения. Энергии верхнего уровня, вероятности переходов и кратности вырождения линий взяты из базы данных Гарвардского центра астрофизики. Для повышения точности измерений интегральной интенсивности линий проведена аппроксимация линий контуром Фойгта. Концентрация электронов определена по ширине линии углерода C I 833.5 нм, константы уширения взяты из [16]. Поскольку измерения проводились на воздухе, линии кислорода и азота не учитывались в расчетах, а отношение содержания углерода к никелю рассчитывалось по линиям C I 833.5 нм и Ni I 761.7 нм.

Скорость наработки никеля в этаноле несколько меньше, чем в воде, несмотря на то что при разряде в этаноле оба электрода никелевые, тогда как при наработке в воде один из электродов — графитовый. Вероятно, одной из причин является то, что этанол легче разлагается, насыщая плазму разряда продуктами распада, на разогрев которых затрачивается больше энергии. Это подтверждается данными диагностики плазмы разряда: из табл. 4 видно, что относительная доля материала электродов в плазме электрического разряда в этаноле ниже, чем в воде. Различие молярных отношений никель/углерод в образцах и в плазме разряда свидетельствует о присутствии других механизмов образования НЧ кроме конденсационного. При этом для разряда непосредственно в жидкости без продувки аргоном относительная величина данного различия выше.

Т а б л и ц а 3. Результаты измерения концентрации никеля в образцах и определения скорости наработки частиц

Режим работы реактора	Концентрация Ni в растворе после наработки в течение 5 мин, мг/дм ³	Скорость наработки Ni, мг/мин
Вода, электроды Ni-C	21.4	0.86
Вода, электроды Ni-C, продувка аргоном	8.6	0.34
Этанол, электроды Ni-Ni	13.9	0.56
Этанол, электроды Ni-Ni, продувка аргоном	5.6	0.22

Т а б л и ц а 4. Параметры плазмы и относительные концентрация элементов в плазме разряда и образцах

Параметр разряда	Ni-C, вода	Ni-C, вода, Ar	Ni-Ni, этанол	Ni-Ni, этанол, Ar
Температура, эВ	1.38	1.46	1.33	1.41
$N_e, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	20.8	9.04	22.7	11.5
	1	1	1	1
Молярное отношение элементов к никелю	22.1	4.6	13.2	1.9
Ni:O:C:Ar:H	4.2	1.8	30.6	6.8
	0	2.7	0	3.5
	61.3	11.9	76.5	18.7
Молярное отношение Ni:C	1:3.8	1:3.2	1:6.9	1:9.4

Заключение. С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-фурье-спектроскопии установлены структурные и морфологические характеристики никель-углеродных наночастиц, формируемых в плазме электрического разряда в воде и этаноле при наличии и в отсутствие продувки межэлектродного промежутка аргоном. Разработанный простой одностадийный метод может быть использо-

ван для получения никелевых наночастиц, внедренных в углеродную и/или оксидную матрицы. Такие структуры представляют несомненный интерес для применения в качестве катализаторов, а также для создания защитных слоев для СВЧ устройств. Наличие органических групп, таких как –ОН, –СООН и т. д., на поверхности синтезированных частиц позволяет надеяться на успешную функционализацию их поверхности для биомедицинских применений.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Сибирского отделения Российской АН (проект Ф15СО-013 “Исследование процессов формирования металл-углеродных и интерметаллидных наноструктур в плазме электрических разрядов, их получение и свойства”).

- [1] C. Wang, P. Zhai, Z. Zhang, Y. Zhou, J. Zhang, H. Zhang, Z. Shi, R. Han, F. Huang, D. Ma. *J. Catalysis*, **334** (2016) 42—51
- [2] A. L. M. da Silva, J. P. den Breejen, L. V. Mattos, J. H. Bitter, K. P. de Jong, F. B. Noronha. *J. Catalysis*, **318** (2014) 67—74
- [3] Yu. G. Morozov, O. V. Belousova, M. V. Kuznetsov. *Inorg. Mater.*, **47** (2011) 36—40
- [4] K. H. Ang, I. Alexandrou, N. D. Mathur, G. A. J. Amaratunga, S. Haq. *Nanotechnology*, **15** (2004) 520—524
- [5] N. B. Trung, T. V. Tam, D. K. Dang, K. F. Babu, E. J. Kim, J. Kim, W. M. Choi. *Chem. Eng. J.*, **264** (2015) 603—609
- [6] M. R. Sanaee, E. Bertran. *J. Nanomater.* (2015) 450183 (10 p.)
- [7] S. Chaitoglou, M. Reza Sanaee, N. Aguiló-Aguayo, E. Bertran. *J. Nanomater.* (2014) 178524(1—8)
- [8] G. Saito, T. Akiyama. *J. Nanomater.* (2015) 123696 (21p.)
- [9] В. С. Бураков, В. В. Кирис, А. А. Невар, М. И. Неделько, Н. В. Тарасенко. *Журн. прикл. спектр.*, **83**, № 4 (2016) 633—639 [V. S. Burakov, V. V. Kiris, A. A. Nevar, M. I. Nedelko, N. V. Tarasenko. *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 643—649]
- [10] N. Parkansky, O. Goldsmith, B. Alterkop, R. L. Boxman, Z. Barkay, Yu. Rosenberg, G. Frenkel. *Powder Technol.*, **161** (2006) 215—219
- [11] V. S. Burakov, S. N. Raikov. *Spectrochim. Acta, B: At. Spectrosc.*, **62** (2007) 217—223
- [12] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi. *Spectrochim. Acta, B: At. Spectrosc.*, **65** (2010) 1—14
- [13] A. C. Ferrari. *Solid State Commun.*, **143** (2007) 47—57
- [14] C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Sussha, A. L. Rogach. *Opt. Express*, **24** (2016) A312—A340
- [15] International Centre for Diffraction Data, form 08-0415
- [16] Г. Грим. Уширение спектральных линий в плазме, Москва, Мир (1978)