

Экспериментальное доказательство существования кластеров воды в фуллереноподобных наночастицах PrF_3

Е. М. Алакшин¹⁾, Д. С. Блохин⁺, А. М. Сабитова⁺, А. В. Клочков⁺, В. В. Клочков⁺, К. Коно^{*}, С. Л. Кораблева⁺, М. С. Тагиров⁺⁺

⁺Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

^{*}РИКЕН, Вако, 351-0198 Сайтама, Япония

Поступила в редакцию 2 июля 2012 г.

Методами ЯМР-крипорометрии исследованы синтезированные фуллереноподобные наночастицы ван-Флековского парамагнетика PrF_3 . Обнаружено наличие кластеров воды во внутренних полостях наночастиц. Из анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что радиус кластеров составляет 1–2.3 нм. Полученные данные хорошо согласуются с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

В последнее время интерес к наноразмерным частицам неуклонно возрастает благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам. Хорошо разработанным методом, позволяющим получать наноразмерные образцы двойных и тройных фторидов редких земель, является осаждение из коллоидных растворов [1]. Модификация данной технологии с использованием микроволнового излучения описана в статье [2]. В ней было показано наличие внутренних полостей у синтезированных наночастиц (в литературе такие наночастицы получили название “фуллереноподобные” (ФП)). С помощью данной технологии была синтезирована серия кристаллических ФП-наночастиц PrF_3 [3–5]. Поскольку гидротермальный синтез осуществляется в водном растворе, можно предположить, что во внутренних полостях таких наночастиц находится вода. Проверке данной гипотезы и посвящена настоящая статья. Для решения указанной задачи были использованы методы ЯМР-крипорометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения HR TEM JEM-2100 F/SP были выполнены в институте RIKEN, Wako, Saitama (Япония). Его основные технические характеристики: разрешающая способность 0.14 нм, анодное напряжение $V_a = 200$ кВ. На рис. 1 приведены фотографии нанопорошков PrF_3 (подверженных микроволновому излучению), полученные на этом микроскопе. Прослеживается наличие внутренних полостей в ФП-наночастицах PrF_3 . При этом одна частица может иметь как одну, так и несколько полостей (рис. 1а); наблюдается также и распределение

полостей по размерам. Крупный план наночастиц представлен на рис. 1б. Видно, что радиус полости составляет около 3 нм. На рис. 1с представлена фотография наночастицы PrF_3 -образца, подверженного охлаждению до температуры жидкого азота. Видно, что происходит разрушение структуры наночастиц. Подобное разрушение может быть объяснено наличием внутри полостей воды, которая имеет аномальный коэффициент теплового расширения и расширяется в процессе замерзания. Разрушенных частиц в образцах, не подверженных охлаждению, не обнаружено.

Метод ЯМР-крипорометрии подходит для измерения размеров пор и для построения распределения пор в диапазоне от 1 до 100 нм. Хорошо известно, что физические свойства жидкости, ограниченной порами малого размера, могут сильно отличаться от свойств объемной жидкости [6]. Вещество, заполняющее свободное пространство пористой среды, всегда обладает относительно большим числом поверхностных атомов. Одним из следствий этого является снижение температуры плавления. На данном эффекте и основывается метод крипорометрии – метод исследования структурных параметров пористых веществ, использующий связь между температурой плавления введенного в поры вещества и размером пор. Определять доли твердой и жидкой фаз этого вещества удобно по данным импульсного ЯМР, т.к. твердая фаза имеет более короткое время спин-спиновой релаксации T_2 , чем жидкая.

Понижение температуры фазового перехода может быть описано уравнением Гиббса–Томсона [6, 7]:

$$\Delta T = T_0 - T(R) = \frac{4\sigma T_0}{\Delta H \rho} \frac{1}{R}, \quad (1)$$

¹⁾ e-mail: alakshin@gmail.com

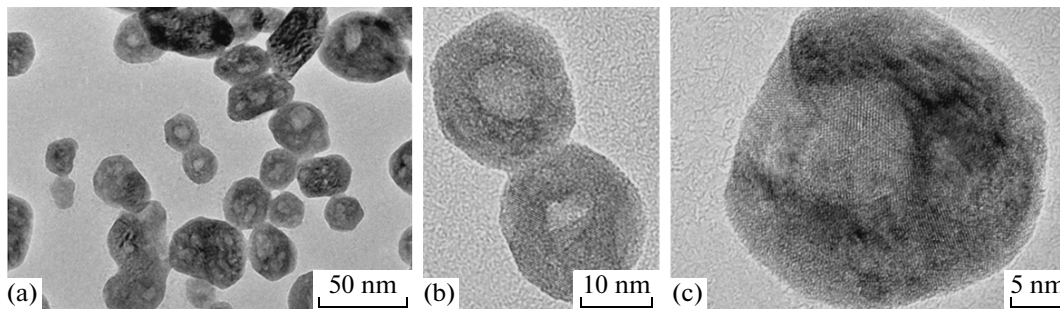


Рис. 1. Фотографии нанопорошка PrF_3 , полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения

где σ – поверхностная энергия на границе жидкость/твердое тело, T_0 – нормальная температура плавления, $T(R)$ – температура плавления кристалла радиуса R , ΔH – энтальпия плавления, ρ – плотность кристалла.

Как показали экспериментальные исследования, при использовании этого уравнения в порометрии необходимо учитывать, что между поверхностью поры и кристаллом до предельно низких температур сохраняется незамерзающий слой d в 1–5 Å. Модифицированное уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta T = \frac{K}{R - d} \quad (2)$$

Чтобы использовать эффект понижения температуры плавления для измерения размера пор, пористый образец, содержащий жидкость, охлаждается до того момента, пока не замерзнет вся жидкость. В качестве жидкости, как правило, выбирают воду ($K = (573-582) \text{ кÅ}$; $d = (3-5) \text{ Å}$) или циклогексан ($K = (1825-2001) \text{ кÅ}$; $d = 7 \text{ Å}$) [6].

Для проверки гипотезы о наличии воды в полостях наночастиц PrF_3 и проведения криопорометрии были зарегистрированы спектры ^1H (500 МГц) на ЯМР-спектрометре AVANCE II-500 фирмы Bruker. Спектрометр работал в режиме внутренней стабилизации по линии резонанса ^2H . При записи спектров ЯМР ^1H использовались 90-градусные импульсы. Задержки между импульсами равнялись 0.5 с. Число накоплений составляло 256. Полученная температурная зависимость спектров ^1H ЯМР представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 3, в ЯМР-спектре протонов присутствуют две линии, которые могут быть отнесены к протонам молекул воды. Наличие двух линий можно объяснить тем, что вода здесь присутствует во внутренних полостях наночастиц PrF_3 (узкая линия 1) и в виде связанной воды (широкая линия 2). Очевидно, что интенсивность узкой линии сильно зависит от температуры. Далее ЯМР-спектры бы-

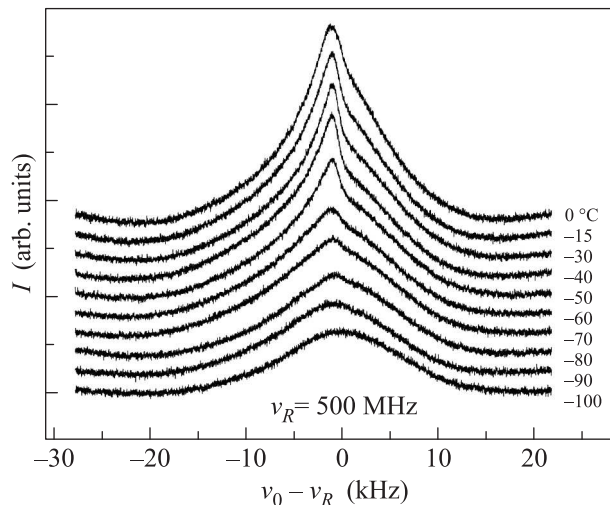


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ^1H ЯМР нанопорошка PrF_3 ; $H_R = 117440 \text{ Э}$

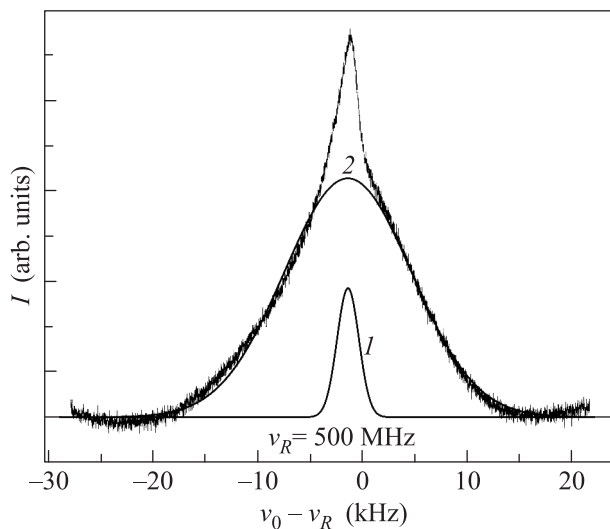


Рис. 3. Пример аппроксимации спектра ^1H ЯМР нанопорошка PrF_3 при $T = -40 \text{ °C}$ двумя гауссовыми линиями

ли аппроксимированы двумя гауссовыми линиями (рис.3). Получены параметры аппроксимации (ширина, интенсивность). В результате была построена

температурная зависимость интенсивностей для обеих линий (рис. 4). Как видно из рис. 4, замерзание

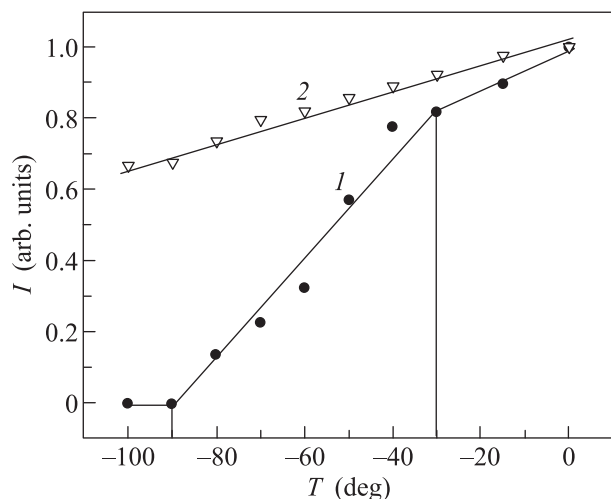


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивностей для двух гауссовых линий на рис. 3

воды во внутренних полостях наночастиц PrF_3 происходит в диапазоне температур от -30 до -90 °С. Это связано с распределением полостей по размерам. Оценка с помощью из формулы (2) дает радиус полости $R = (1-2.3)$ нм, что хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 1). Наличие зависимости интенсивности широкой линии от температуры может быть объяснено расстройкой датчика ЯМР при понижении температуры, поскольку параметры наблюдения всех спектров целенаправленно оставались неизменными.

Наличие широкой линии в спектре говорит об огромной доле связанной воды, что плохо сопоставляется с размером поверхности образца. Вероятно, молекулы воды были захвачены внутри кристаллической решетки в процессе мгновенного роста наночастиц во время протекания химической реакции. Вследствие дальнейшей обработки микроволновым излучением молекулы воды, по-видимому, начинают образовывать кластеры, продвигаясь по кристаллической решетке. Параллельно с этим происходит перестройка кристаллической решетки наночастиц. Частицы становятся более монокристаллическими [3].

Работа выполнена при частичной поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013г. (ГК # П900) и гранта РФФИ # 12-02-00372-а.

1. X. Wang and Y. D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3497 (2003).
2. L. Ma, W. Chen, Y. Zheng et al., *Materials Letters* **61**, 2765 (2007).
3. M. S. Tagirov, E. M. Alakshin, R. R. Gazizulin et al., *J. Low Temp. Phys.* **162**, 645 (2011).
4. E. M. Alakshin, B. M. Gabidullin, A. T. Gubaidullin et al., arXiv:1104.0208 (2011).
5. E. M. Alakshin, A. S. Aleksandrov, A. V. Egorov et al., *JETP Lett.* **94**(3), 259 (2011).
6. J. Beau and W. Webber, *J. ELSEVIER Progress in NMR Spectroscopy* **56**, 78 (2010).
7. J. W. Gibbs, H. A. Bumstead, W. R. Longley et al., N.Y.: Academic Press **42**, 448 (1928).