



Всероссийская молодежная конференция  
«Успехи химической физики»  
21-23 июня 2011 г., Черноголовка



# Синтез железных наночастиц методом УФ лазерного фотолиза пентакарбонила железа

Гуренцов Е.В., Приемченко К.Ю.

ОИВТ РАН



# Введение

## **Мотивация**

Металлические наночастицы имеют широкий спектр применения:

- наполнители магнитных жидкостей;
- катализаторы химических процессов;
- катализаторы синтеза углеродных нанотрубок.

УФ фотолиз – эффективный метод синтеза наночастиц.

## **Предшествующие исследования**

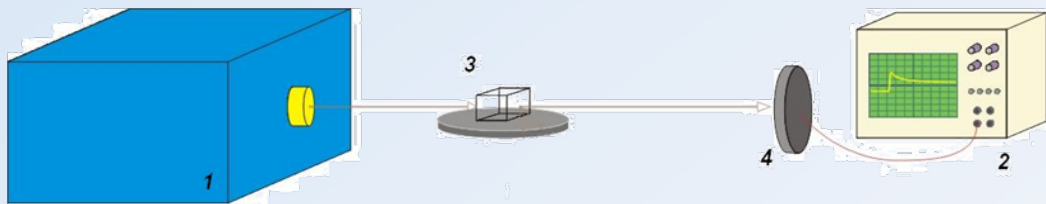
Синтез железных наночастиц при помощи лазерного фотолиза на длине волны 193 нм [1].

## **Цель работы**

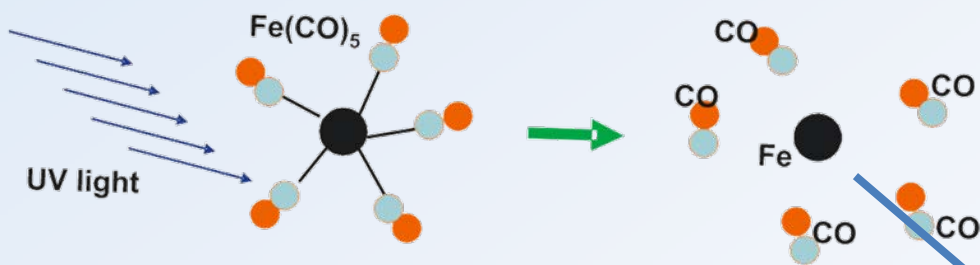
Исследование кинетики формирования и свойств железных наночастиц, синтезированных методом лазерного фотолиза на длине волны 248 нм.

[1] Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kock B., Schulz Ch. Influence of the bath gas on the condensation of supersaturated iron atom vapor at room temperature. // Journal of Physics D, 2008. V. 41, P.521-525

# Фотосинтез наночастиц

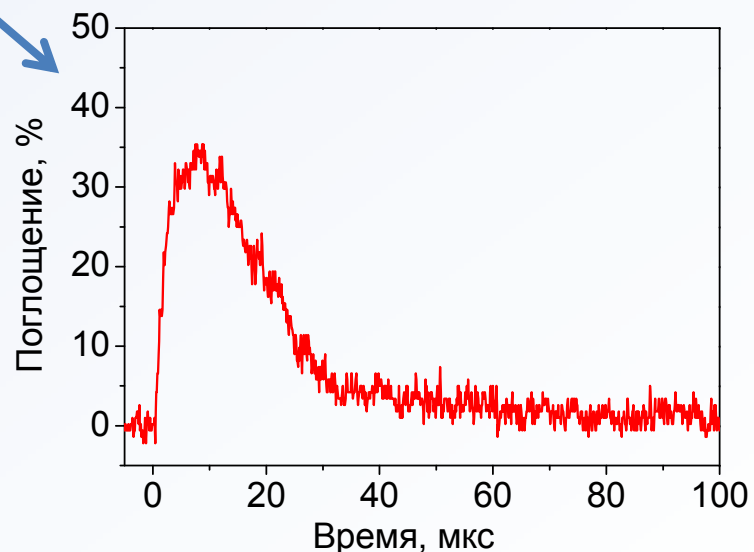


1 – эксимерный лазер Kr-F (248 нм); 2 – осциллограф; 3 – кварцевая кювета, полностью засвеченная лазером; 4 – измеритель энергии.



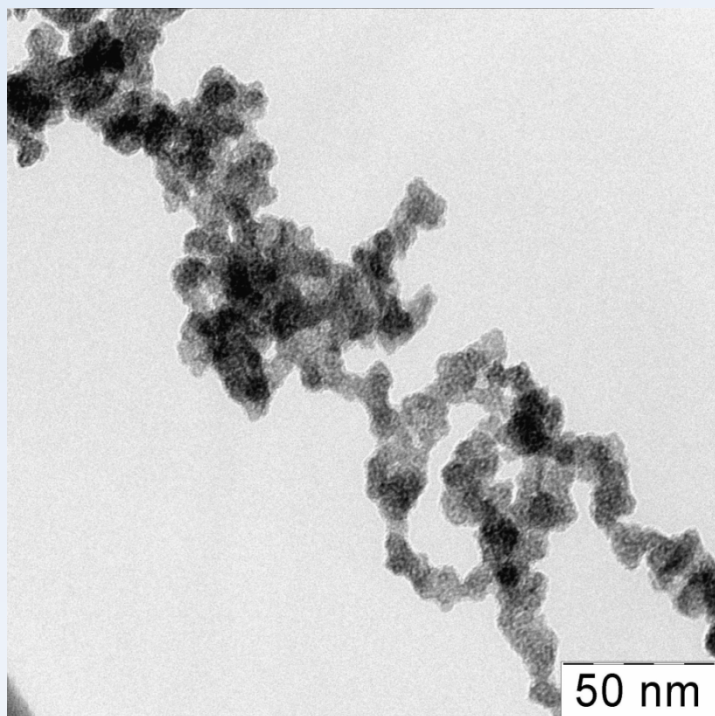
Выход атомов железа в данной работе наблюдался при измерениях АРАС на длине волны 386 нм:

Из энергетических соображений следует, что распад молекулы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  до железа и CO происходит при поглощении минимум двух фотонов с длиной волны 248 нм.



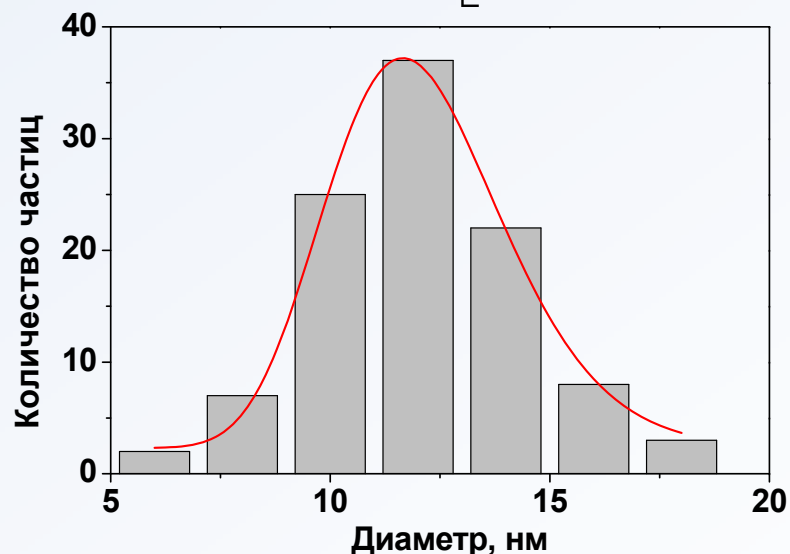
# Измерение конечных размеров частиц на электронном микроскопе

Микрофотография  
железных наночастиц



Логнормальное распределение  
частиц по размерам

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d_p \cdot \ln \sigma} \exp \left[ -\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right] dd_p$$

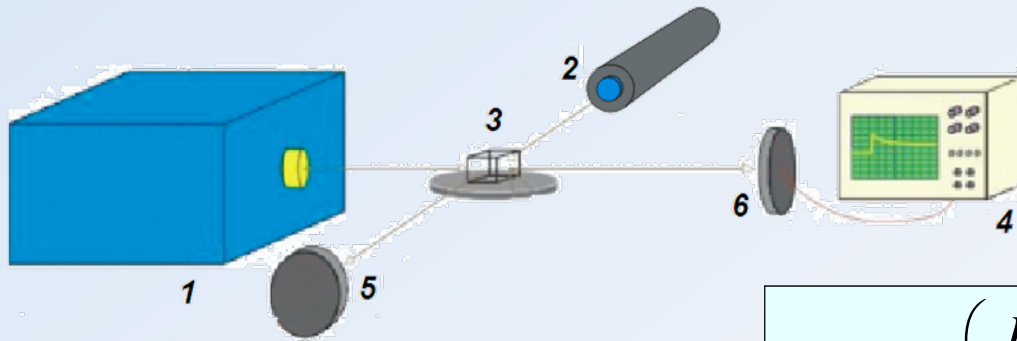


**Средний диаметр частиц:**

11 мбар  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  + 1 бар He **6 нм**

11 мбар  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  + 1 бар Ar **11 нм**

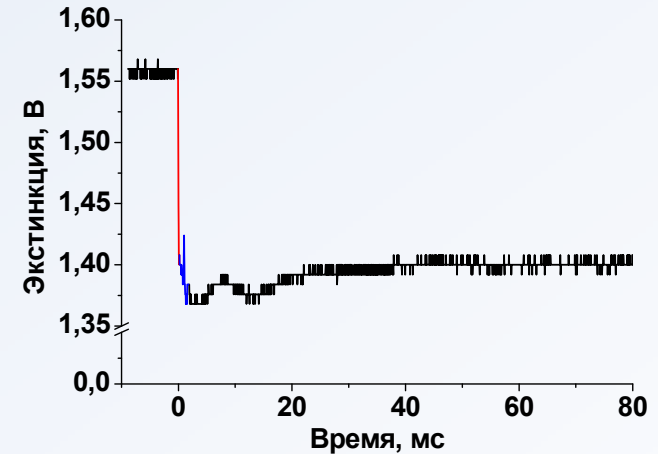
# Метод лазерной экстинкции



- 1 – эксимерный лазер; 2 - He-Ne лазер;  
 3 – кварцевая кювета; 4 - осциллограф;  
 5 – фотодиод; 6 – измеритель энергии

$$f_v = \frac{-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \lambda}{6\pi \cdot E(m) \cdot l}$$

Сигнал экстинкции

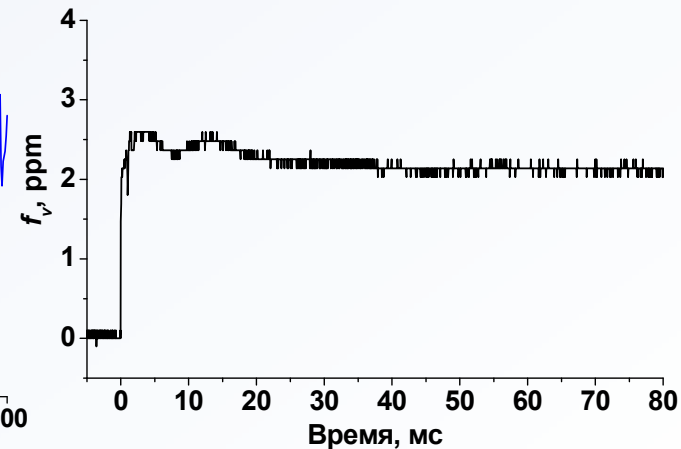
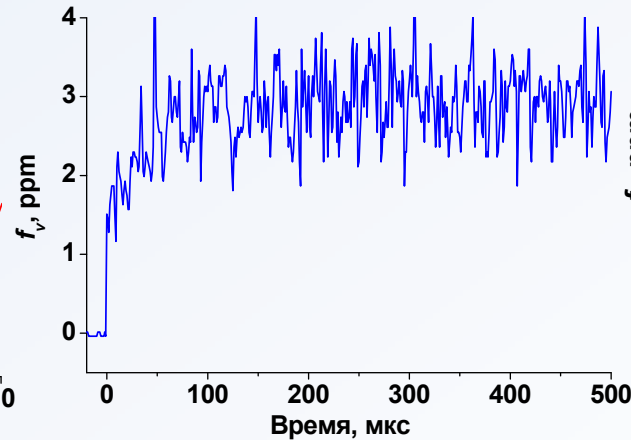
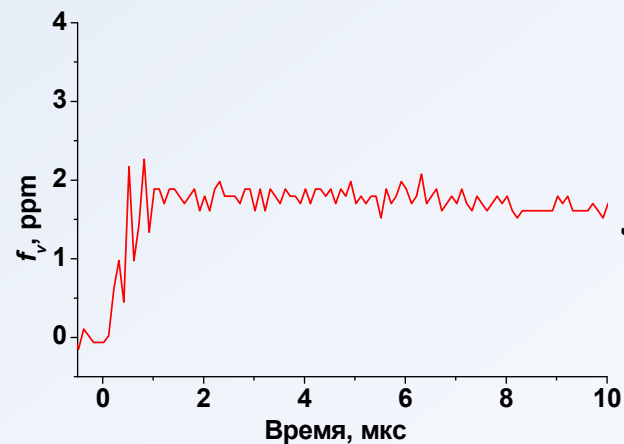


## Измерение объемной фракции конденсированной фазы

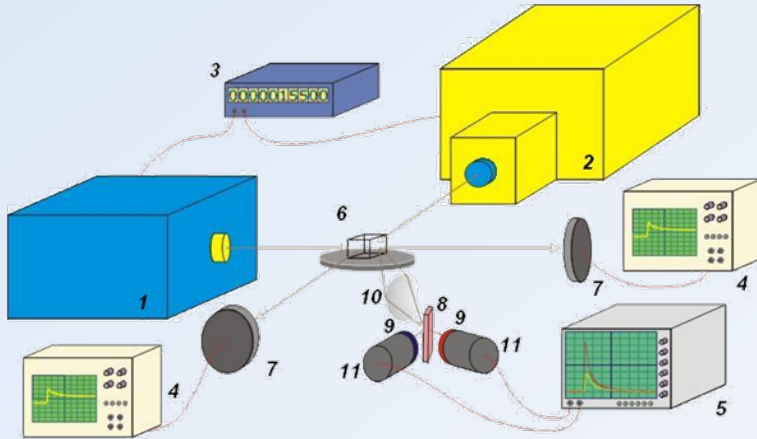
Нуклеация

Поверхностный рост

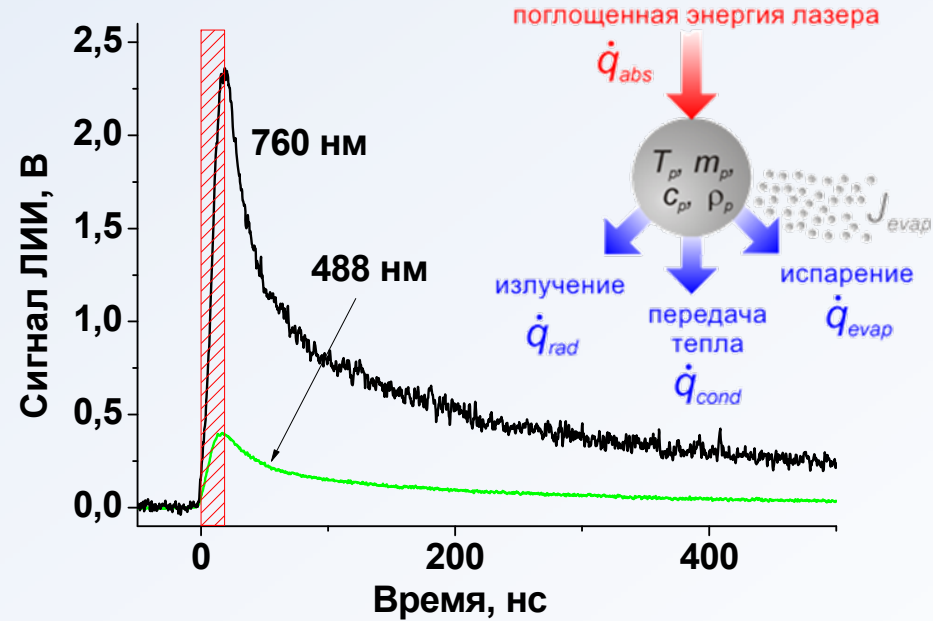
Коагуляция



# Метод лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ)



1 - Kr-F эксимерный лазер (248 нм); 2 - Nd:Yag лазер (1064 нм); 3 - генератор задержки; 4,5 - осциллографы; 6 - кварцевая кювета; 7 - фотодиод; 8 - полупрозрачное зеркало; 9 - оптические фильтры; 10 - собирающая линза; 11 - ФЭУ



$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = \dot{q}_{abs} - \dot{q}_{rad} - \dot{q}_{cond} - \dot{q}_{evap} \quad \frac{dm_p}{dt} = -J_{evap}$$

$$\dot{q}_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 R_0 E(m) g(t)}{\lambda_{laser} g} \quad \dot{q}_{evap} = -\frac{\Delta H_V}{W_V} \frac{dm_p}{dt}$$

$$\dot{q}_{cond} = \alpha \pi d_p^2 \frac{p_g \bar{c}}{8} \frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)} \left( \frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad \dot{q}_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^\infty \epsilon_\lambda \frac{2\pi h c^2}{\lambda_i^5 \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda_i k T}\right) - 1 \right]} d\lambda_i$$

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) \cdot df \quad \chi = \frac{h \cdot c}{\lambda_{detect} \cdot k \cdot T_g}$$

$$S_d(t) = C \cdot \frac{d^3}{\exp\left(\frac{\chi \cdot T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_0^3}{\exp(\chi) - 1}$$

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d_p \cdot \ln \sigma_g} \exp\left[\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right] dd_p$$

# Оптические свойства железных частиц

Коэффициент преломления:  $m = n - ik$

Функция коэффициента преломления:

$$E(m) = \text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$

Максимальная температура нагрева частиц:

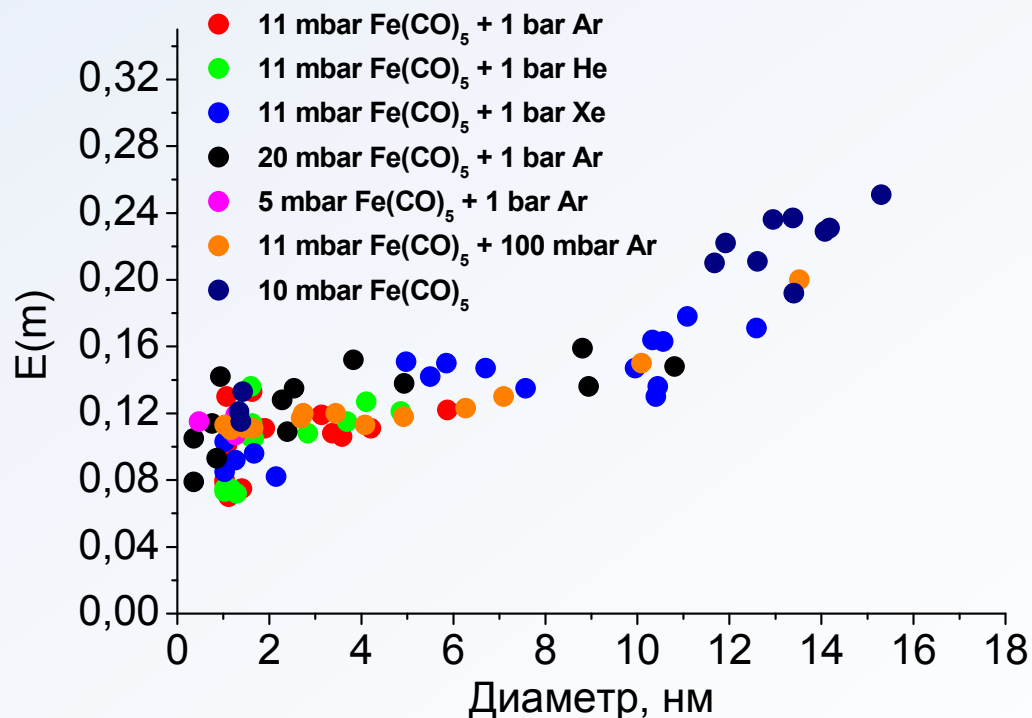
а) расчет по поглощенной энергии

$$T_p^0 = T_g + \frac{6\pi \cdot R_0 \cdot E_m}{\rho_p \cdot c_p \cdot \lambda_{laser}}$$

б) измерение методом двухлучевой пирометрии

$$T_p^0 = \frac{(hc/k)[(1/\lambda_2) - (1/\lambda_1)]}{5 \ln(\lambda_1/\lambda_2) + \ln(I_1 \varepsilon_2 / I_2 \varepsilon_1)}$$

Рост функции коэффициента преломления с увеличением среднего диаметра частиц



$$E(m) = \left( \frac{(hc/k)[(1/\lambda_2) - (1/\lambda_1)]}{5 \ln(\lambda_1/\lambda_2) + \ln(I_1 \varepsilon_2 / I_2 \varepsilon_1)} - T_g \right) \frac{\rho_p \cdot c_p \cdot \lambda_{laser}}{6\pi \cdot R_0}$$

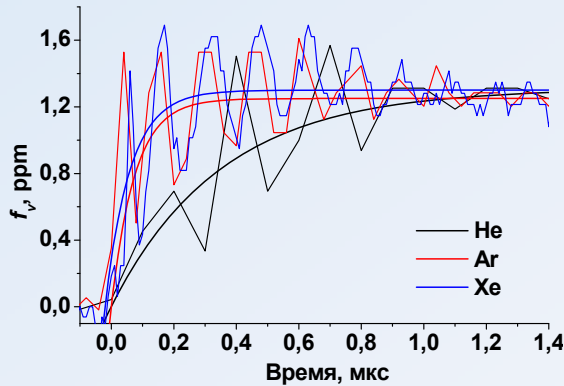
# Нуклеация

образование зародышей частиц и малых кластеров

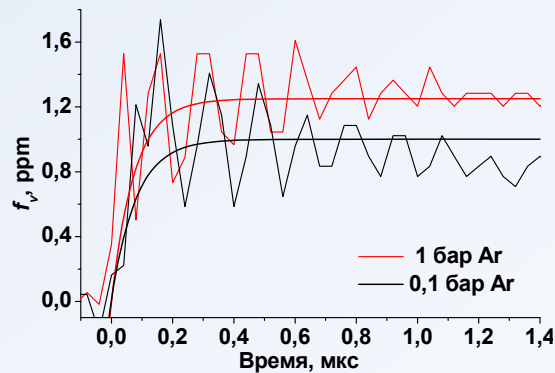
Временные профили объемной фракции конденсированной фазы

$$f_v = f_{v \max} \cdot (1 - \exp(-k_{эф} \cdot t))$$

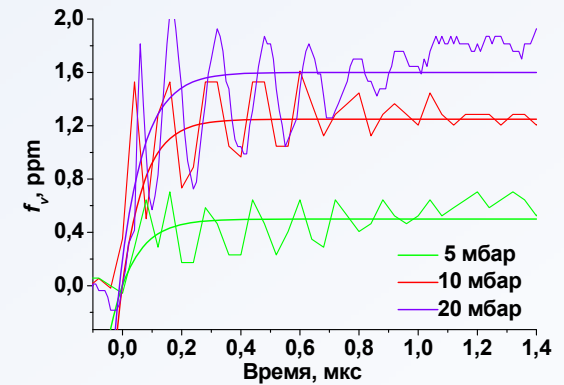
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя

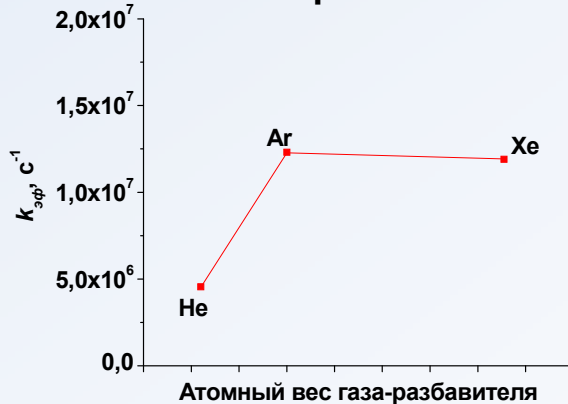


Влияние начальной концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

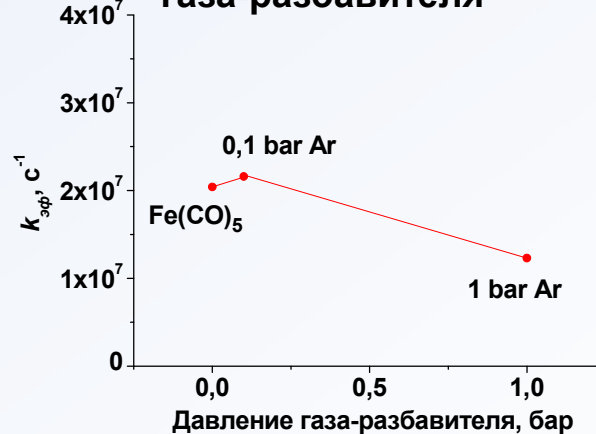


Эффективные константы скорости роста объемной фракции конденсированной фазы

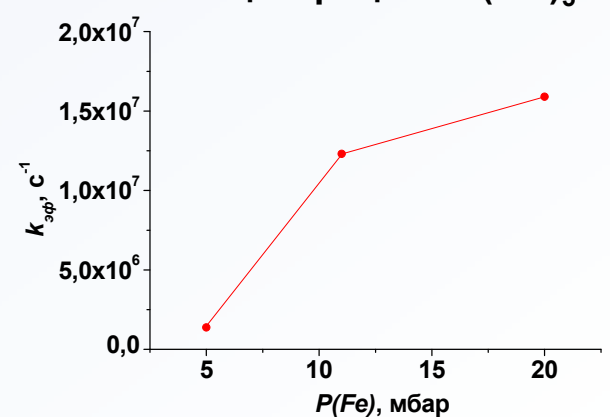
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя



Влияние начальной концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$



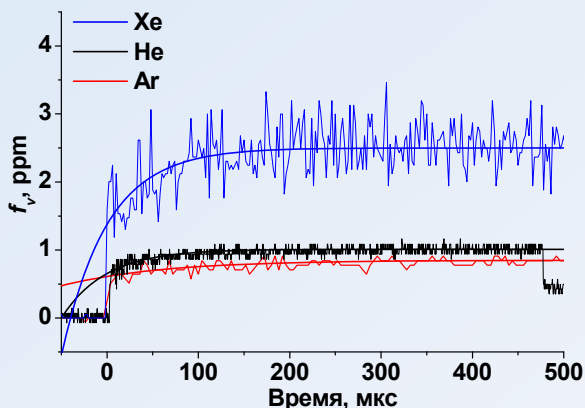


# Поверхностный рост

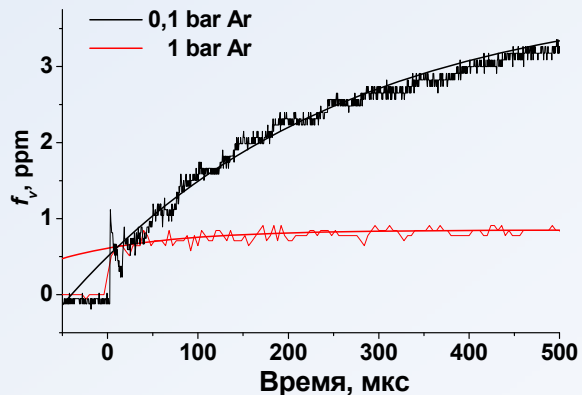
присоединение атомов и малых кластеров к частицам

## Профили роста объемной фракции конденсированной фазы

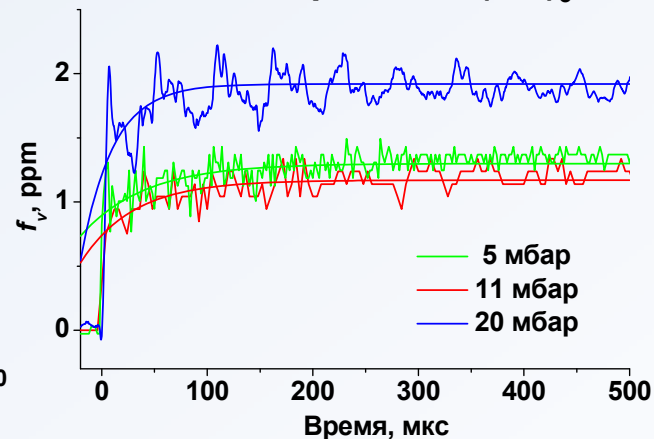
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя

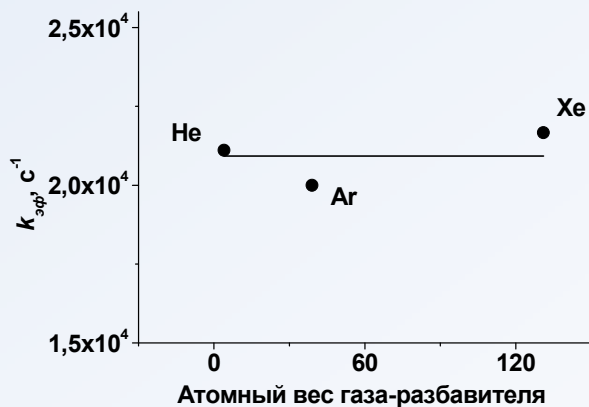


Влияние начальной концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

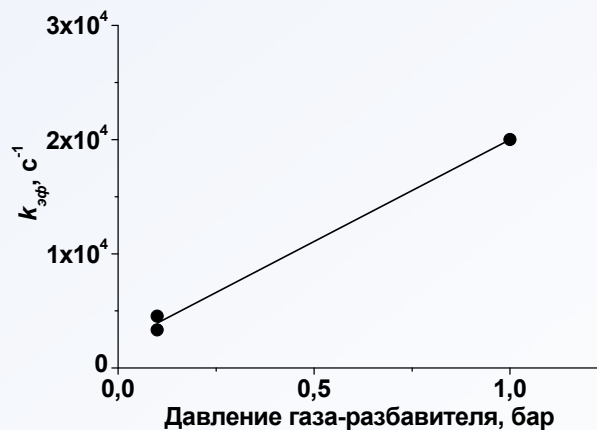


## Константы скорости роста объемной фракции конденсированной фазы

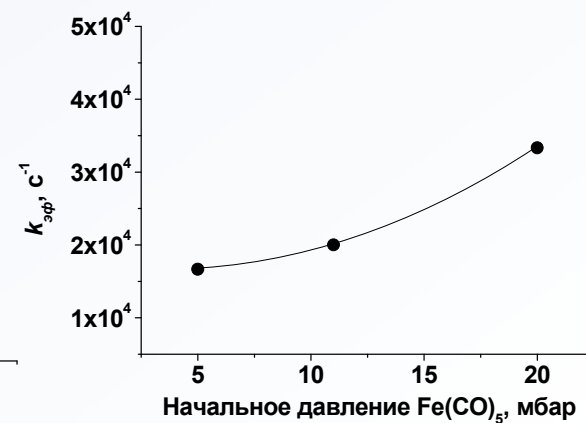
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя



Влияние начальной концентрации  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

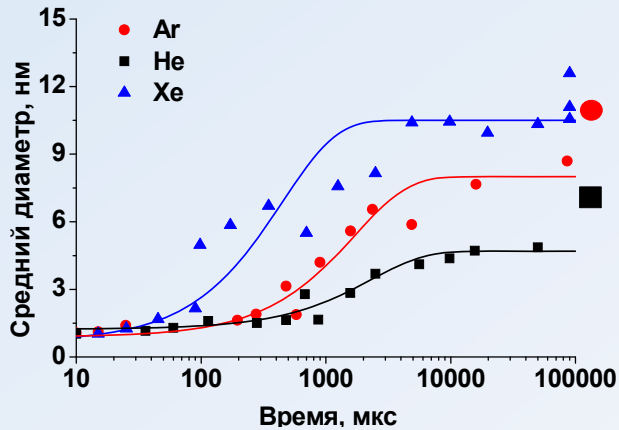


# Коагуляция

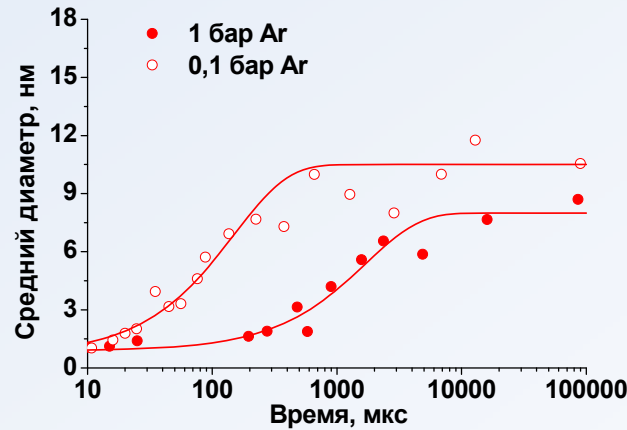
рост размеров наночастиц за счет их объединения

## Временные профили размеров железных наночастиц

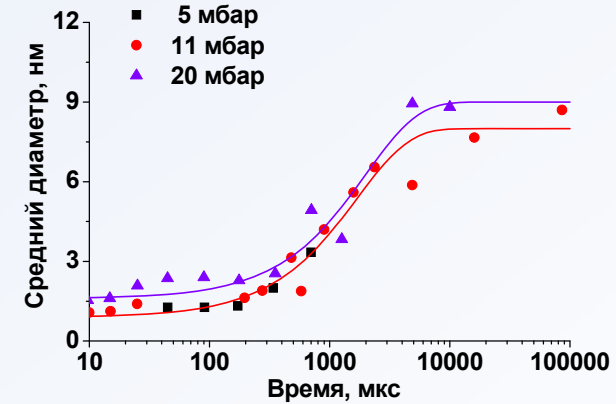
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя

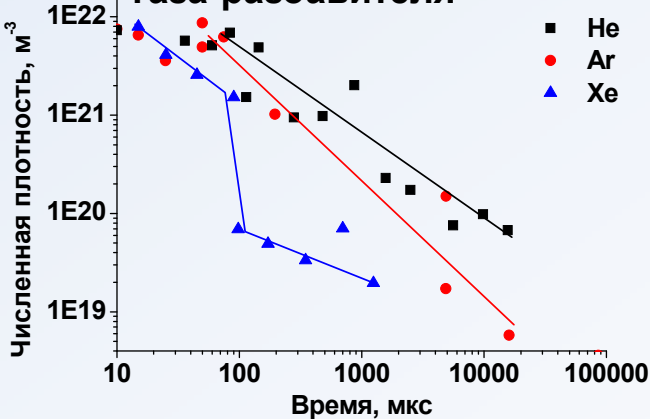


Влияние начальной концентрации Fe(CO)<sub>5</sub>

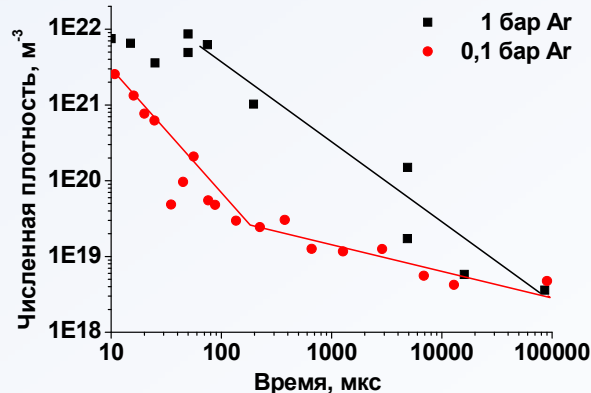


## Численная плотность железных наночастиц

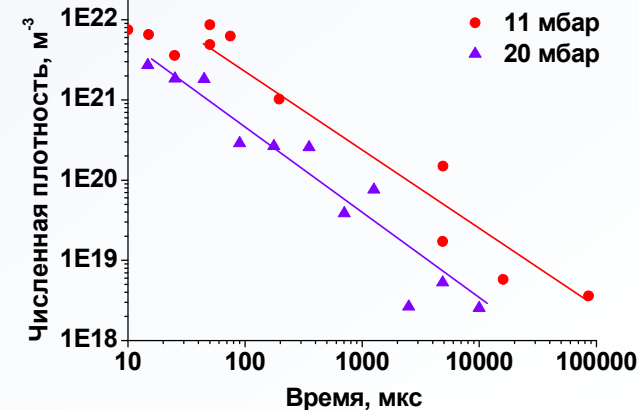
Влияние рода газа-разбавителя



Влияние давления газа-разбавителя



Влияние начальной концентрации Fe(CO)<sub>5</sub>



# Выводы

- 1) Железные наночастицы синтезированы методом лазерного фотолиза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при комнатной температуре в кварцевом реакторе. Конечные размеры частиц в различных условиях – от 5 до 11 нм.
- 2) Исследовано поведение оптических свойств наночастиц с ростом их размеров методом лазерно-индуцированной инкандесценции.
- 3) Измерены профили роста объемной фракции конденсированной фазы и размеров наночастиц в различных условиях методами ЛИИ и лазерной экстинкции.
- 4) Процесс роста наночастиц происходит за времена 1-10 мс и может быть условно разбит на три стадии: 1 – образование зародышей до 1 мкс; 2 – поверхностный рост до 500 мкс; 3 – коагуляция до 10 мс.
- 5) Исследовано влияние рода и давления газа-разбавителя, а также начальной концентрации прекурсора на конечные размеры частиц и скорость их роста.
- 6) Разработка кинетического механизма роста наночастиц в исследованных условиях является предметом следующего этапа работы.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**