

Хэ Яньни (Китай)

Томский политехнический университет, Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
к.т.н., доцент

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА АГРЕГАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ CU

Введение

Наночастицы меди (Cu) имеют большие перспективы в антибактериальных [1], коррозионностойких [2] и смазочных материалах [3]. Благодаря широкому применению все больше наночастиц производится и, соответственно, может попасть в окружающую среду и влиять на окружающую среду, включая простейшие организмы [4], бактерии [5] и растения [6].

Растения являются наиболее важным звеном в экосистеме, и подвержены сильному негативному влиянию наночастиц. Например, показано, что при воздействии наночастиц CuO размером 30-50 нм может предотвратить рост помидоров и повлиять на длину корней и стеблей [6]. В другой работе [7] показано, что наночастицы CuO размером 23-37 нм могут снизить поглощение мышьяка в зерна риса, тем самым снижая воздействие мышьяка на человека. Поэтому изучение влияния наночастиц меди на корнеобразование растений очень важно для прогнозирования их опасности.

Биологические свойства наночастиц тесно связаны со степенью агрегации, которой они подвергаются при попадании в среду прорастания и образуя водные суспензии. Например, гуаровая камедь эффективно предотвращает агрегацию наночастиц железа, снижая размер от 500 до 200 нм, даже при очень высоких концентрациях соли (0,5 м NaCl и 3 мМ CaCl₂) [8]. Однако, не смотря на имеющиеся данные о коллоидных свойствах наночастиц в жидких средах, их крайне недостаточно, чтобы прогнозировать свойства наночастиц в биологической среде.

Целью данной работы является изучение влияния размера наночастиц и состава дисперсионной среды на коллоидные свойства наночастиц меди.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования мы выбрали промышленные наночастицы меди (Cu), полученные с помощью электрического взрыва проводников (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск, Россия). В эксперименте они были обозначены как Cu-50, Cu-100 и Cu-200, где число означает средний размер частиц согласно данным произ-

водителей. Определение микроструктурных характеристик поверхности нанопорошка меди производилось с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515.

В работе использовали три физиологических раствора: водный раствор глюкозы, фосфатный буферный раствор (PBS) и воду (табл.1). Растворы приготавливали путем растворения указанных в таблице химических веществ в дистиллированной воде [9]. Срок хранения модельных растворов не превышал 24 ч.

Таблица 1

Состав синтетических биологических растворов [10]

Состав	Содержание компонента, г/л	
	Физиологический раствор	Изотонический раствор глюкозы
Хлорид натрия	8,77	-
КН ₂ РО ₄	1,36	-
Гидрофосфат натрия	1,28	-
С ₆ Н ₁₂ О ₆ ·Н ₂ О	-	45
рН	6,2	7,2-7,4

На основе приготовленных растворов и наночастиц Си готовили суспензии с концентрацией 500 мг/л. Для взвешивания использовали аналитические весы ALC-210D4 (Acculab, Германия, точность ± 0,0001 г).

Измерения проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны $\lambda=375$ нм. Размер частиц регистрировали каждые 5 минут в течение часа при постоянном перемешивании и УЗ обработке (40 Вт). Результатом измерения являются данные для построения кривых распределения частиц по размерам в диапазоне 10 нм...300 мкм. Обработку данных эксперимента использовали программу Excel версия 2019 Microsoft Windows.

Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле (1):

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис.1а-в) частицы имеют близкую к сферической форму. Обработка изображений показала, что выбранные частицы Cu-50, Cu-100 и Cu-200 имели средний размер 93 ± 44 , 124 ± 47 и 147 ± 81 нм, соответственно.

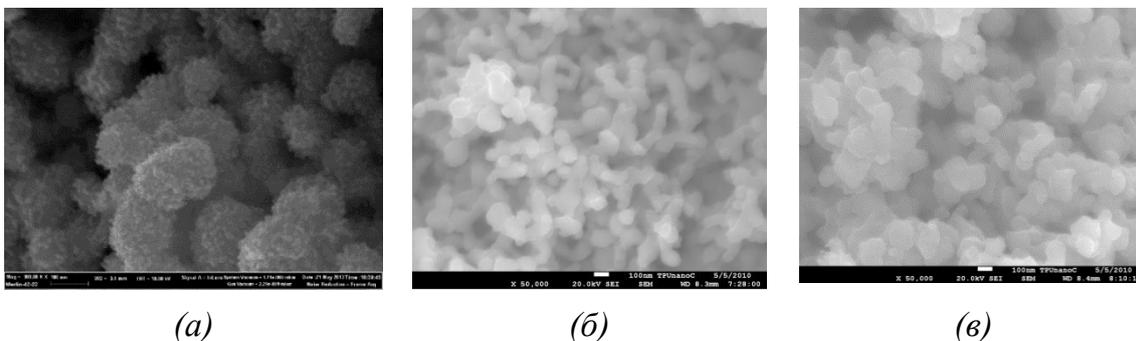


Рисунок 1. Микрофотографии частиц Cu-50 (а), Cu-100 (б) и Cu-200 (в).

Далее с помощью метода лазерной дифракции было установлено, что при попадании в воду все выбранные наночастицы меди подвергаются сильной агрегации. Например, в суспензии наночастиц Cu-50 (размер 93 нм по СЭМ) в воде образуются агрегаты с размерами от 0,933 до 244,11 мкм (рис.2а), а в физрастворе от 0,33 до 199 мкм (рис.2б).

Влияние размера частиц было показано на примере сравнения распределения частиц. Видно, что на диапазон распределения выбранных наночастиц меди в растворе глюкозы исходный размер не оказывает значительного влияния. Так, для частиц Cu-50, Cu-100 и Cu-200 диапазон распределения составляет 0,05...87 (рис.3а), 0,12...107 (рис.3б) и 0,27...87 мкм (рис.3в), соответственно.

Далее показано, что состав среды оказывают влияние на агрегацию наночастиц в воде. Например, средний размер частиц Cu-50 уменьшается в ряду растворов «вода > физраствор > раствор глюкозы» и составляет 46...40...28 мкм, соответственно. Следовательно, при добавлении электролитов и других веществ агрегация уменьшается.

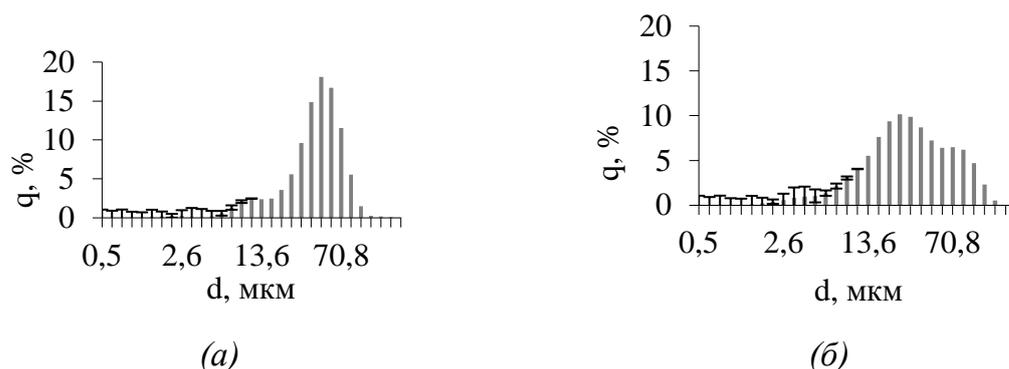


Рисунок 2. Распределение частиц по размерам для Si-50 в воде (а) и PBS (б)

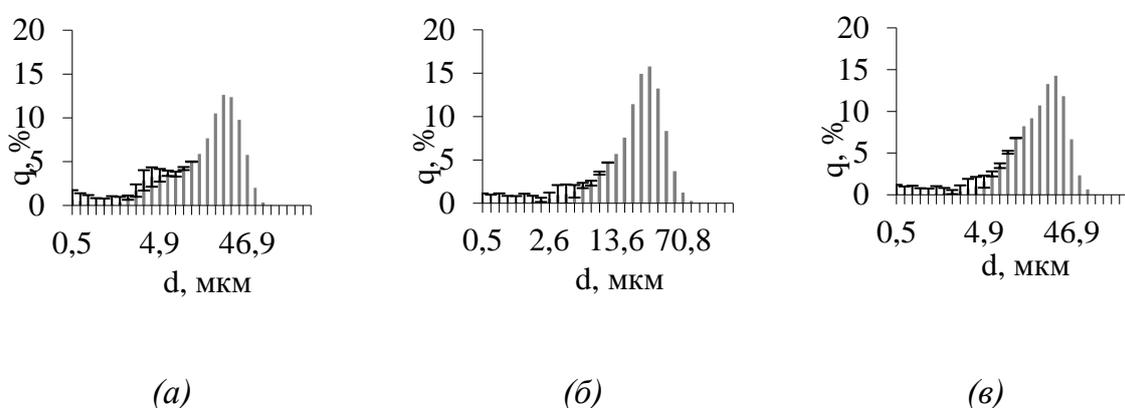


Рисунок 3. Распределение частиц по размерам для Si-50 (а), Si-100 (б) и Si-200 (в) в растворе глюкозы

Заключение

Дисперсионный анализ наночастиц Si с использованием метода лазерной дифракции показал, что электровзрывные наночастицы с размером 50...100...200 нм подвергаются сильной агрегации в водных суспензиях. При этом показано, что агрегация слабо зависит от размера наночастиц, но ослабляется в ряду растворов «вода > физраствор > раствор глюкозы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ali B. R., Majid M., Mahnaz M.R., Low toxic antibacterial application with hydrophobic properties on polyester through facile and clean fabrication of nano copper with fatty acid // Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol.97. – P.177-187.
2. Zhao M., Xue-feng Z., Jingchao Z., Bin H., Yun Y. Application study of nano-copper based composite anti-friction coating for corrosion re-

- sistant couplings // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol.157. – P.1143-1147.
3. Yue Z., Kai F., Chengwu Y., Pulin N., Jian H., Zhuguo L. Microstructure and tribological properties of laser cladded self-lubricating nickel-base composite coatings containing nano-Cu and h-BN solid lubricants. - 2019. - Vol.359. - P.485-494.
 4. H. Liu, X. Wang, Y. Wu, J. Hou, S. Zhang, N. Zhou, X. Wang, Toxicity responses of different organs of zebrafish (*Danio rerio*) to silver nanoparticles with different particle sizes and surface coatings // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol.246. – P.414-422.
 5. Raquel V., Manuel A., Erland B., David F., Comparing the effect of Cu-based fungicides and pure Cu salts on microbial biomass, microbial community structure and bacterial community tolerance to Cu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol.409. – P.304-310.
 6. Rajput V., Minkina T., Fedorenko A., Sushkova S., Mandzhieva S., Lysenko V., Duplii N., Fedorenko G., Dvadnenko K., Ghazaryan K. Toxicity of copper oxide nanoparticles on spring barley (*Hordeum sativumdistichum*) // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol.645. – P.1103-1113.
 7. Jing L., Birendra D., George P. Cobb. Copper oxide nanoparticles and arsenic interact to alter seedling growth of rice (*Oryza sativa japonica*) // *Chemosphere*. – 2018. – Vol.206. – P.330-337.
 8. Tiraferri A., Chen K.L., Sethi R., Elimelech M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol.324. – № 1-2. – P.71-79.
 9. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.
 10. Midander K., Wallinder I., Leygraf C. In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media // *Environmental Pollution*. – 2007. – Vol.145. – P.51-59.