

Оптическое поглощение наночастиц серебра и золота в полисахаридных матрицах

А. В. Жмурова¹, Л. Е. Зеленков², А. И. Илларионов^{1,3}

¹Иркутский государственный университет путей сообщения, 664074, Россия, г. Иркутск,
ул. Чернышевского, 15, e-mail: 2zhannazh2@gmail.com

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 670033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

³Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Аннотация

В данной статье приводится обзор работ, посвященных химическому синтезу и исследованию характеристик металлополимерных нанокompозитов с полисахаридными матрицами и наночастицами золота и серебра сферической формы. При отборе статей предпочтение отдавали работам, в которых для создания нанокompозитов использовали *in situ* синтез химическим восстановлением прекурсоров металлов. Уделено внимание явлению поверхностного плазмонного резонанса и связанным с ним теоретическим моделям, приводятся сведения по экспериментально полученному оптическому поглощению нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, полисахаридная матрица, наночастицы золота и серебра, оптическое поглощение, поверхностный плазмонный резонанс.

Optical Absorption of Ag and Au Nanoparticles in Polysaccharide Matrices

A. V. Zhmurova¹, L. E. Zelenkov², A. I. Illarionov^{1,3}

¹Irkutsk State University of Railways, Chernyshevskogo Str., 15, Irkutsk 664074, Russia, e-mail: 2zhannazh2@gmail.com

²Irkutsk A.E. Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Favorskogo Str., 1, Irkutsk 670033, Russia

³Irkutsk National Research Technical University, Lermontova Str., 83, Irkutsk 664074, Russia

Abstract

This paper is a review of the articles devoted to chemical synthesis and characterization research of metallopolymer nanocomposites with polysaccharide matrices and sphere-shaped Au and Ag nanoparticles. During the paper selection preferences have been given to the works that reported on nanocomposite preparation with *in situ* synthesis and chemical reduction of metal precursor. Special attention was paid to Surface Plasmonic Resonance phenomenon and theoretical models related to it. Experimental data on optical absorption investigations of nanocomposites are presented.

Keywords: nanocomposite, polysaccharide matrix, gold and silver nanoparticles, optical absorption, surface plasmonic resonance.

Введение

Наночастицы золота и серебра человек давно использовал в медицине (питьевое золото), строительстве (витражное стекло), произведениях искусства (кубок Ликурга). Научное описание оптических свойств наноразмерного металла началось со второй половины XIX в. В настоящее время изучению методов создания и исследованию химических, физико-химических, физических, биологических свойств структур, содержащих наночастицы золота и серебра, посвящено множество научных работ. Данное направление активно разрабатывается, не теряет своей актуальности.

Использование наносеребра в медицине, косметологии, фармацевтике обеспечивается его бактерицидным, противовирусным, противогрибковым свойствами. Наночастицы серебра применяют в сенсорах химических веществ и в каталитических системах, в электронике – в составе электропроводящих паст и клеев. В медицине и биотехнологии наночастицы золота и серебра используются для создания биосенсоров, а также для формирования биоконъюгатов с пептидами, липидами, энзимами, которые используются в препаратах для направленной доставки лекарств [1].

С технологической точки зрения выгодно решить задачу создания объекта с определенной морфологией. Поскольку в нанотехнологии размер нанобъекта влияет на проявляемые им свойства, важно научиться создавать монодисперсные объекты однообразной формы с равномерным пространственным распределением в некоторой среде. Высокая поверхностная энергия наночастиц делает их экстремально реактивными [2]. Наночастицы не стабильны, стремятся к агрегированию или агломерации. Возможны электростатическая, стерическая или лигандная (органометаллические или ковалентные связи) типы стабилизации. В роли стабилизатора выступают полимеры, сурфактанты или лиганды [3].

1. Полисахариды как матрица для создания нанокompозитов

Выделяют два больших направления синтеза наночастиц в полимерных матрицах: *ex-situ* и *in-situ*. Метод *ex-situ* заключается в двух последовательных этапах – предварительном синтезе неорганических наночастиц и затем процессе их распределения в полимере. В методе *in-situ* полимер выступает

в роли микрореактора и наночастицы металла и оксидов металла формируются внутри полимера из соответствующих прекурсоров, также присутствующих в реакционной среде. К технологическим преимуществам in-situ можно отнести возможность и относительную простоту контроля за размерами и морфологией получаемых в нанокompозите наночастиц [4].

Наиболее популярным способом получения наноразмерного элементарного металла является восстановление прекурсоров металлов. Например, при синтезе наночастиц серебра используют такие экологически не безопасные восстановители, как водород и водородсодержащие соединения (тетрагидробораты и цитраты щелочных металлов, гидразин), фотографические восстановители (гидрохинон, пирогаллол), формальдегид, глюкоза, соли щавелевой, аскорбиновой и винной кислот, триэтилсилан, многоатомные спирты [1, 3]. Однако, поскольку в настоящее время разрабатывают пути синтеза в соответствии с принципами «Зеленой химии», при синтезе нанокompозитов металлов необходимо определиться с выбором нетоксичных растворителей, восстановителей и стабилизаторов [2].

При разработке систем биологической направленности полисахариды активно используются в качестве полимерной матрицы. Полисахариды – одна из важных групп биополимеров – выполняют в организмах живых существ функцию резерва питательных веществ, структурную, защитную и другие специфические функции. Они обладают биосовместимостью, биоразлагаемостью, биологически активны и, как правило, растворимы в воде. Благодаря своей содержащей полости структуре, полисахариды – отличные стабилизаторы. Кроме того, полисахариды содержат в себе различные функциональные группы (в частности, полуацетальные гидроксильные группы), вследствие чего обладают восстанавливающим действием разной степени. Полости в полисахариде выступают в роли нанореакторов. На определенных функциональных группах макромолекулы в процессе химической реакции могут зародиться наночастицы, рост которых прекращается после заполнения полостей полисахарида. Так в рамках одного полимера можно получить монодисперсные наночастицы определенной формы и размера, а значит, в конечном этапе, возможно формирование композита с заданными свойствами [3, 5].

2. Поверхностный плазмонный резонанс наночастиц золота и серебра

Оптические свойства нанокompозитов и коллоидных растворов наночастиц благородных металлов связаны с явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Явление заключается в селективном поглощении и рассеянии такими растворами внешнего излучения определенной частоты ультрафиолетового и оптического диапазонов. Под действием электромагнитной волны указанных областей спектра в металлах, как и в плазме, происходит возбуждение коллективных колебаний электронов проводимости с частотой в оптическом диапазоне. Наибольшей интенсивностью полосы ППР среди других металлов и прочих материалов обладает серебро [1, 6, 7].

Поверхностными плазмонами называются коллективные колебания электронов проводимости на границе металл-диэлектрик. Частота поверхностного плазмона в общем случае не совпадает с частотой волны его возбудившей. Она определяется концентрацией и эффективной массой электронов проводимости, формой, размером и структурой наночастиц, межчастичными взаимодействиями и свойствами окружающей наночастицы среды [6]. Коллективное колебание электронов проводимости вызывает поляризацию окружающей наночастицу металла среды, что приводит к уменьшению амплитуды и частоты колебаний диполя. Это вызывает сдвиг полосы ППР в область больших длин волн, причем сдвиг тем больший, чем больше значение диэлектрической проницаемости окружающей среды [7]. При уменьшении размеров наночастиц наблюдается синий сдвиг – сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область спектра [1].

Задача определения характеристик спектра оптического поглощения металлических сфер сводится к решению при подходящих граничных условиях уравнений Максвелла:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= \rho, \\ \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0, \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= j + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \end{aligned}$$

где \vec{B} - вектор магнитной индукции, \vec{D} - вектор электрической индукции, \vec{E} - напряженность электрического поля, \vec{H} - напряженность магнитного поля, j - плотность тока проводимости, ρ - плотность электрического заряда.

Для решения уравнений Максвелла применяют различные аналитические и численные методы. К наиболее популярным аналитическим методам относят метод дипольной аппроксимации, разработанный в классических работах Рэлея, Ми, Ганса. Среди численных методов выделяют дискретное дипольное приближение, метод граничных элементов, метод конечных элементов, метод конечных разностей во временной области [7, 8].

Теория Густава Ми привлекательна своей концептуальной простотой. Она нашла широкое применение при объяснении экспериментальных данных. По теории Ми, сечение экстинкции отдельной маленькой металлической сферы определяется выражением:

$$C_{ext} = \pi^2 R \varepsilon_m^{3/2} \frac{24}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1)$$

где R - радиус частицы, $\lambda = 2\pi c/\omega$ - длина волны падающего света, ε_m - диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ε_1 и ε_2 - реальная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости металла:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

Для вычисления диэлектрической проницаемости металла используют модель Друде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (2)$$

где ε_∞ - слагаемое, описывающее вклад в диэлектрическую проницаемость металла связанных электронов, Γ - коэффициент затухания, равный полуширине линии в спектре поглощения, ω_p - частота плазмонов макромасштабного металла, определяемая выражением:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m^*},$$

где n - концентрация электронов проводимости, m^* - эффективная масса электрона в зоне проводимости, e - заряд электрона.

Подставляя (2) в (1) и проводя преобразования, можно получить выражение для частоты плазмонного резонанса:

$$\omega_c = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m}}.$$

Частицы, расположенные в диэлектрической среде достаточно близко друг от друга, изменяют её диэлектрическую проницаемость. Это учитывается в теории эффективной среды Максвелла-Гарнета. Для случая нанокompозитов вводят среднюю диэлектрическую проницаемость среды:

$$\varepsilon_{av} = \varepsilon_m \frac{(1+2f)\varepsilon(\omega) + 2(1-f)\varepsilon_m}{(1-f)\varepsilon(\omega) + (2+f)\varepsilon_m},$$

где f - фактор, характеризующий степень заполнения наночастицами некоторого объема нанокompозита.

Коэффициент поглощения нанокompозита определяют по формуле:

$$\alpha_{av} = \frac{\omega}{c} \frac{Im \varepsilon_{av}}{n_{av}}.$$

После преобразований можно получить формулу для плазмонного резонанса в нанокompозите [9]:

$$\omega_c = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty + \varepsilon_m (2+f)/(1-f)}}.$$

3. Синтез и оптическое поглощение нанокompозитов серебра и золота с полисахаридной матрицей

В наиболее часто встречающихся работах, посвященных синтезу и исследованию оптических свойств нанокompозитов серебра и золота, в качестве полисахаридной матрицы применяют хитозан, пектин, крахмал (саговый, картофельный), полисахариды водорослей (альгинат натрия, агар, каррагинан), полисахариды и смолы деревьев, семян растений (арабиногалактан, Карая, Кондагогу, Гуара).

Авторы [10] синтез наночастиц серебра (3,7 - 4,8 нм) в крахмале проводили, добавляя к 100 мкл 0,1 М раствора $AgNO_3$ 6 мл водного раствора крахмала (массовая доля 1,7 %). После полного раство-

рения добавляли 150 мкл 0,1 М водного раствора D-глюкозы при перемешивании. Регулирование pH осуществляли добавлением NaOH. В работе с использованием методологии расчета на основе поверхности отклика исследовали влияние pH, концентрации глюкозы и температуры на размер наночастиц серебра и покрывающие свойства крахмала. Представленная полиномиальная функциональная зависимость длины волны, соответствующей максимуму поглощения, от pH (X_1), концентрации глюкозы (X_2), температуры (X_3) хорошо согласовывалась с экспериментальными данными и имела вид:

$$\lambda(nm) = 640,91 - 40,83X_1 + 21,59X_2 + 0,25X_3 + 1,84X_1^2 - 31,88X_2^2 - 4,57 \times 10^{-3} X_3^2$$

Графики поверхности отклика показали, что наночастицы наименьшего размера (соответствующие длине волны поглощения 390 нм) могут быть получены при pH=11, концентрации глюкозы 0,97 М и температуре 94 °С.

В работе [9] проведен анализ спектров оптического поглощения водных растворов разной концентрации нанокompозитов серебра в саговом крахмале. При больших концентрациях в спектре оптического поглощения наблюдается два максимума, и происходит выход наночастиц серебра из нанокompозита в воду. Дальнейшее растворение приводит к гомогенному раствору, в котором наночастицы серебра покрыты макромолекулами крахмала. При меньших концентрациях нанокompозита в растворе в спектре присутствует одна полоса ППР. Авторы объяснили поведение системы, обращаясь к теории Ми для металлических наночастиц, покрытых полимером, и теории эффективной среды Максвелла-Гарнетта. Полученный нанокompозит можно использовать как материал с антимикробной активностью. Саговый крахмал растворили в 100 мл кипящей воды при перемешивании в течение 15 мин, охладили до 50 °С и добавили, 10 мин непрерывно перемешивания, $AgNO_3$. В полученный раствор добавили 23 мг боргидрида натрия, и после выпаривания растворителя получили нанокompозит.

Авторы [11] синтезировали наночастицы серебра (10 - 30 нм) в крахмале. В работе показано влияние концентрации крахмала (0,5; 1; 1,5%) и времени реакции (15 мин - 12 ч) на спектры оптического поглощения. Три раствора с разной концентрацией крахмала были получены при температуре 95 °С и постоянном перемешивании в течение 30 мин. К 10 мл раствора добавляли 4 мл $AgNO_3$ (52.0 мМ) и 100 мкл 0.1 М NaOH. Синтез наночастиц осуществляли на водяной бане при 90 °С в течение выше указанного времени. Синтез наночастиц без NaOH выполняли при аналогичных условиях. NaOH способствовал окислению крахмала, и максимум ППР обладал большей интенсивностью, чем в его отсутствие. С увеличением концентрации крахмала наблюдали сдвиг максимума поглощения в красную область (411 - 414 нм). Увеличение времени реакции приводило к росту интенсивности полосы ППР.

Пленки двух типов – нанокompозита серебра (10 - 20 нм) и нанокompозита золота (10 - 20 нм) – были получены с использованием в качестве матрицы картофельного крахмала в работе [12]. Была приготовлена суспензия 5 г картофельного крахмала в 95 мл дистиллированной воды. После 2 часов непрерывного перемешивания при 90 °С получили гель, к которому добавляли или раствор $AgNO_3$ (1 мл, 0,05 М/дм³), или $HAuCl_4$ (0.4 мл, 0,03 М/дм³). Далее при перемешивании в течение 30 мин периодически добавляли водный раствор $NaBH_4$ (1 мл, 0,05 М/дм³), поскольку крахмал картофеля не обладает достаточным восстанавливающим действием. После часового перемешивания нанокompозиты охладили. Пленки формировали на поверхностях из стекла или тефлона. Для измерения спектров поглощения полученные нанокompозиты растворяли в воде при 35 - 40 °С для получения раствора с содержанием 0,001 г/л. Полосы поглощения ППР для нанокompозита серебра и нанокompозита золота составили 410 и 580 нм соответственно (рис. 1).

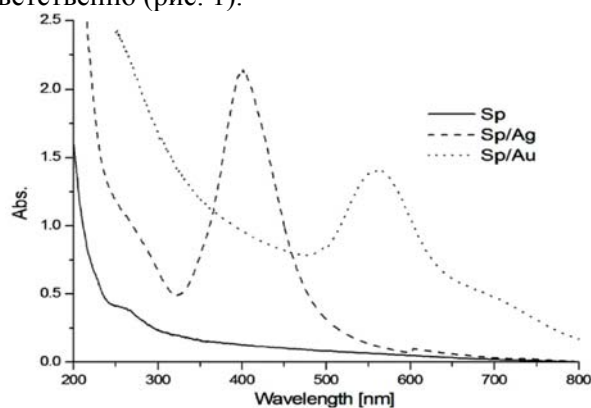


Рис.1. Спектры оптического поглощения крахмала (Sp), нанокompозита серебра (Sp/Ag) и нанокompозита золота (Sp/Au) [12]

Авторы [13] получили наночастицы серебра в альгинате натрия. Вследствие того, что альгинат натрия содержит в своем составе карбоксилатные и гидроксильные группы, он является и восстановителем и стабилизатором (рис.2.).

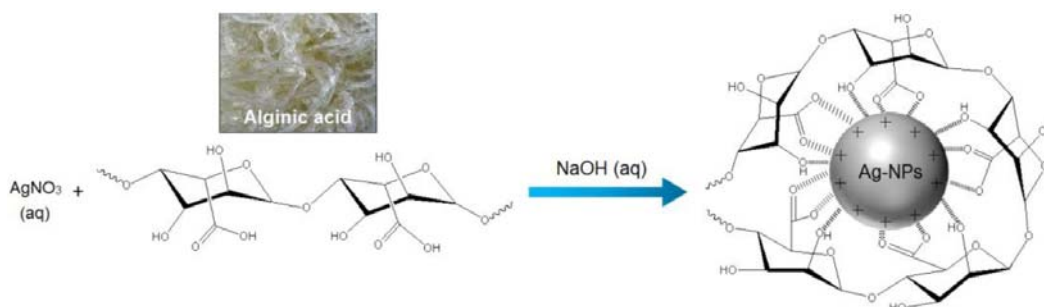


Рис.2. Схема, показывающая взаимодействия между отрицательно заряженными карбоксильными и гидроксильными группами альгината натрия и положительно заряженной поверхностью наночастицы серебра [13]

К 125 мл альгината натрия (массовая доля 1,5 %) добавляли 125 мл водного раствора AgNO_3 (0,05 М). Полученный раствор распределили по пяти 50 мл кюветам. Затем после перемешивания при нагреве до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в каждую кювету был добавлен разного объема (0,5; 1,0; 1,5; 5 и 10 мл) водный раствор NaOH (1 М). Реакция длилась 15 мин. Полученные коллоидальные суспензии помещали в центрифугу на 15 мин при 200 об/мин, затем три раза промывали в дважды дистиллированной воде и высушивали в течение ночи при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме. NaOH использовался для регулирования pH раствора (6,8; 7,6; 7,7; 11,7; 12,3). Спектры оптического поглощения обладали полосами поглощения ППР при 390 - 410 нм. С ростом pH (6,8 - 11,7) наблюдали синий сдвиг максимума поглощения при одновременном уменьшении размера частиц с 25,85 до 10,96 нм. Однако при наибольшем значении pH, несмотря на синий сдвиг (387 нм), размер наночастиц несколько увеличивался (17,5 нм), а в спектре появлялся ещё и слабый максимум поглощения при более длинных волнах. Авторы показали, что это вызвано агломерацией или укрупнением наночастиц, а также их более плотным взаимным расположением.

В работе [14] были получены наночастицы серебра (6 нм) в агаровой матрице. Агар был получен экстракцией из красной водоросли *Gracilaria dura*. Матрица выступала в роли восстановителя, стабилизатора и контролера роста наночастиц. Для синтеза нанокompозита были получены растворы агара в деионизированной воде при постоянном перемешивании (200 об/мин) разной концентрации (1; 3; 5 мг/мл). В полученные растворы добавляли AgNO_3 (2,5 и 5,0 мМ). Затем при постоянном перемешивании они были оставлены для формирования наночастиц в темноте на 1, 4, 48 часов при температуре 100, 60, $25\text{ }^\circ\text{C}$. pH равнялась 6. Далее растворы размещали в центрифуге на 20 мин. После в 100 мл растворы добавляли 1,5 г агара и проводили нагрев микроволнами в течение 2-3 мин. Затем с помощью пластиковых тарелок Петри изготавливали пленки. Авторы исследовали зависимость оптического поглощения от концентрации прекурсора и агара. Для образцов максимум поглощения ППР соответствовал 421 нм. Сдвигов полосы поглощения не наблюдали. Наиболее интенсивный максимум отмечали при наибольшей концентрации полимера (5 мг/мл) и наибольшей концентрации прекурсора (5 мМ).

Авторы [15] синтезировали нанокompозиты серебра, золота, платины на базе смолы Кондагогу (gum Kondagogu). Благодаря содержанию гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, ацетильных групп и присутствию в биополимере различных сахаров (арабинозы, галактозы, маннозы, рамнозы), глюкуроновой и галактурановой кислот и др. смола выступает одновременно как стабилизатор и восстановитель. Для создания 100 мкл аликвоты 10 мМ растворов прекурсоров металлов (AgNO_3 , HAuCl_4 , H_2PtCl_6) было добавлено 10 мл водного раствора смолы (100 мг смолы в 10 мл деионизированной воды). Соответствующую микстуру с целью образования наночастиц серебра подвергали перемешиванию в орбитальном шейкере при температуре $45\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа при частоте 250 об/мин, для получения наночастиц золота при $75\text{ }^\circ\text{C}$, для синтеза наночастиц платины – 15 мин при 15 об/мин. pH среды регулировали добавлением HCl или NaOH . Размер наночастиц в матрице-смоле составил $5,5 \pm 2,5$, $7,8 \pm 2,3$ и $2,4 \pm 0,7$ нм для серебра, золота и платины соответственно. В течение шести месяцев размер и содержание наночастиц в матрице-смоле не изменилось. Полосы поглощения ППР для нанокompозита серебра и золота имеют максимум при 412 и 525 нм. Отсутствие максимума поглощения для нанокompозита платины согласуется с данными других исследователей. В работе показана зависимость интенсивности полосы поглощения ППР от концентрации прекурсора серебра. При увеличении концентрации прекурсора (а значит и ионов серебра) интенсивность ППР возрастает.

ла. Авторы утверждают, что увеличение интенсивности ППР могло быть связано с увеличением размера наночастиц. Но поскольку одновременно с этим сдвига максимума поглощения не наблюдали, рост интенсивности ППР объяснили увеличением общего числа наночастиц серебра, формируемых в матрице при возрастании количества ионов серебра. Это утверждение было доказано с помощью просвечивающей электронной микроскопии для образцов с наночастицами золота.

В работе [16] синтезирован нанокомпозит серебра со смолой Карая (gum Karaya) в качестве матрицы. Размер наночастиц составил 4 ± 2 нм. Благодаря тому, что в структуре смолы представлены D-глюкуроновая и D-галактуроновая кислоты, L-рамноза, ацетильные группы и др., смола обладает одновременно восстанавливающим и стабилизирующим действием. Реакцию проводили в автоклаве. 5 мл водного раствора 0,5 г AgNO_3 и 5 мл водного раствора 0,5 г смолы Карая были добавлены в термостойкую пробирку. Под действием давления 103,4 кПа (15 psi) и температуры 120 °С смола увеличивается в объеме, и функциональные группы становятся более доступными для ионов серебра. Спектры поглощения показали максимум ППР при 418-428 нм. Авторы рассмотрели зависимость характеристик интенсивности полосы поглощения ППР от времени реакции в автоклаве, от концентрации прекурсора и концентрации смолы. С увеличением времени реакции в автоклаве (10-60 мин) интенсивность ППР возрастала. Увеличение концентрации прекурсора (0,1-0,5%) приводит к возрастанию интенсивности ППР (50 мин и 0,5% смолы), что показывает нарастание формирования наночастиц серебра. С увеличением концентрации смолы (0,1-0,5%) максимум ППР возрастает (50 мин и 0,5% прекурсора).

Заключение

Поиск методов зеленого синтеза нанокомпозитов серебра и золота, а также исследование их свойств продолжает оставаться актуальным направлением. Использование полисахаридов в качестве матриц нанокомпозитов вызвано пористой структурой и наличием в составе определенных функциональных групп, благодаря чему полисахариды способны одновременно играть роль стабилизатора и восстановителя. Морфологические свойства матрицы способны влиять на форму и размер получаемых наночастиц.

UV-Vis спектроскопия часто используется для определения факта формирования наночастиц (в спектрах оптического поглощения появляется максимум ППР), установления их размера. Значительно меньше работ, в которых изучается влияние на размер, форму наночастиц, а также свойства нанокомпозитов, в частности их оптическое поглощение, таких факторов, как концентрация и природа стабилизатора, концентрация и тип восстановителя, концентрация прекурсора, рН и температура реакционной среды и время реакции. Ещё меньше работ, авторы которых приводят теоретические расчеты спектров оптического поглощения.

В нанокомпозитах серебра и золота с полисахаридной матрицей увеличение концентрации полисахарида чаще всего приводит к росту интенсивности плазмонного поглощения. Это характеризует лучшую стабилизационную способность полисахарида. Иное поведение может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости, например, вследствие неоднородного растворения полисахарида. В виду слабого восстанавливающего действия некоторых полисахаридов (например, крахмала) не редко используют боргидрид натрия, D-глюкозу.

Увеличение концентрации прекурсора приводит к росту интенсивности полосы поглощения ППР. Это связано с увеличением ионов металла, образуется количественно больше наночастиц. Можно увеличить концентрацию прекурсора до значений, когда происходит агломерация частиц. С ростом значения рН может происходить уменьшение размера наночастиц, Дальнейшее увеличение рН способно вызвать их агломерацию и укрупнение. С увеличением времени реакции восстановления или температуры реакционной среды возрастает интенсивность поглощения, поскольку увеличивается количество наночастиц.

Литература

1. Саломатина Е.В. Нанокомпозиты на основе хитозана и сополимеров полититаноксида с гидрооксиэтилметакрилатом, содержащие наночастицы золота или серебра: дис. ... канд.хим.наук. Нижний Новгород, 2015.
2. Raveendran P., Fu J., Wallen S.L. Completely "Green" Synthesis and stabilization of metal nanoparticles // J.Am.Chem.Soc. 2003. Vol. 125, No 46. P. 13940-13941.
3. Emam H.E., Ahmed H.B. Polysaccharides templates for assembly of nanosilver // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 135. P. 300-307.
4. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications // J.Nanopart.Res. 2012. 14:715. P. 1-24. doi: 10.1007/s11051-011-0715-2 1-24
5. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Рос.хим.ж. 2002. т. XLVI, №5. С. 7-14.
6. Хлебцов Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т.38, №6. С. 504-529.

7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77, вып. 3. С. 242-269.
8. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer. 2010. 111. P. 1-35. doi: 10.1016/j.jqsrt.2009.09.012
9. Bozanic D.K., Djokovic V., Blanusa J., Nair P.S., Georges M.K., Radhakrishnan T. Preparation and properties of nano-sized Ag and Ag₂S particles in biopolymer matrix // Eur.Phys.J, E. 2007. 22. P. 51-59. doi: 10.1140/epje/e2007-00008-y
10. Ortega-Arroyo L., San Martine-Martinez E., Aguilar-Mendez M. A., Cruz-Orea A., Hernandez-Perez I., Glorieux C. Green synthesis method of silver nanoparticles using starch as capping agent applied the methodology of surface response // Starch. 2013. 65. P. 814-821. doi: 10.1002/star.201200255
11. Valencia G.A., de Oliveira Vercik L.C., Ferrari R., Vercik A. Synthesis and characterization of silver nanoparticles using water-soluble starch and its antibacterial activity on Staphylococcus aureus // Starch. 2013. 65. P. 931-937. doi: 10.1002/star.201200252
12. Khachatryan K., Khachatryan G., Fiedorowicz M. Silver and gold nanoparticles embedded in Potato starch gel films // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2016. 4. P. 22-31.
13. Balavandy S.K., Shameli K., Abidin Z.Z. Rapid and green synthesis of silver nanoparticles via sodium alginate media // Int.J.Electrochem.Sci. 2015. 10. P. 486-497.
14. Shukla M.K., Singh R.P., Reddy C.R.K., Jha B. Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite film with antibacterial applications // Bioresource Technology. 2012. 107, P. 295-300.
15. Vinod V.T.P., Saravanan P., Sreedhar B., Keerthi Devi D., Sashidhar R.B. A facile synthesis and characterization of Ag, Au and Pt nanoparticles using a natural hydrocolloid Gum Kondagogu (Cochlospermum gossypium) // Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces. 2011. 83. P. 291-298.
16. Venkatesham M., Ayodhya D., Madhusudhan A., Kumari A.S., Veerabhadram G., Mangatayaru K.G. A novel green synthesis of silver nanoparticles using Gum Karaya: characterization, Antimicrobial and catalytic activity studies // J. Clust Sci. 2014. 25. P. 409-422. doi: 10.1007/s10876-013-0620-1

Сведения об авторах

Жмурова Анна Валерьевна, аспирант кафедры «Физика, механика и приборостроение», магистр техники и технологии, Иркутский государственный университет путей сообщения, Россия, 664074 г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15, 89500811090, 2zhannazh2@gmail.com

Зеленков Лев Евгеньевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории неперелых гетероатомных соединений Иркутского института химии им А.Е. Фаворского, Россия, 670033 г. Иркутск, ул Фаворского, 1

Илларионов Анатолий Ильич, д.ф.-м.н., профессор кафедры «Физика, механика и приборостроение», Иркутский государственный университет путей сообщения, Россия, 664074 г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15; профессор кафедры «Физика», Иркутский национальный исследовательский университет, 664074 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

УДК 669.1'24'295:539.89:543.429.3

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-185-189

Аномальные диффузионные превращения в сталях в процессе наноструктурирования при холодной деформации

В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов, Н. В. Катаева, К. А. Козлов, А. Р. Кузнецов¹

¹Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН
620990, Россия, г.Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, tel.: +7(343)3744214,
e-mail: vsagaradze@imp.uran.ru

Аннотация

Экспериментально обнаружено аномальное деформационно-индуцированное растворение интерметаллидов типа Ni₃Al в матрице аустенитных сплавов Fe-Ni-Al при криогенных температурах (до 77 К) в процессе сдвига под высоким давлением. Наблюдаемое явление объяснено миграцией деформационно-индуцированных междоузельных атомов из частицы в матрицу в поле напряжения движущихся дислокаций

Ключевые слова: Fe-Ni-Al сплав, наноструктурирование, интерметаллиды, деформационное растворение, криогенные температуры, точечные дефекты, мёссбауэровская спектроскопия

Anomalous Diffusion Transformations in Steels during Nanostructuring Process under Cold Deformation

V. V. Sagaradze, V. A. Shabashov, N. V. Kataeva, K. A. Kozlov, A. R. Kuznetsov¹

¹Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
620990, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya Str., 18, +7(343)3744214,
e-mail: vsagaradze@imp.uran.ru

Abstract

An anomalous deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Al in the matrix of austenitic Fe-Ni-Al alloys has been revealed in experiment at cryogenic temperatures (down to 77 K) under high pressure torsion. The observed phenomenon is explained as the result of migration of deformation-stipulated interstitial atoms from a particle into the matrix in the stress field of moving dislocations.

Keywords: Fe-Ni-Al alloy, intermetallics, nanostructuring, dissolution under deformation, cryogenic temperatures, point defects, Mössbauer spectroscopy