

УДК 544.032.6 544.77.052.5

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА КОЛЛОИДНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛАЗЕРНО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИТРИДА ТИТАНА

Г. В. Тихоновский¹, Е. А. Попова-Кузнецова¹, Ю. А. Алещенко^{1,2},
С. М. Климентов¹, А. В. Кабашин^{1,3}, А. А. Попов¹

В работе исследуется влияние кислорода, присутствующего в абляционной среде во время синтеза наночастиц (НЧ) нитрида титана (TiN) методом импульсной лазерной абляции в жидкости (ИЛАЖ), на коллоидную стабильность получаемых растворов. Показано, что увеличение количества кислорода как в составе молекул жидкости, так и в форме растворённого газа повышает коллоидную стабильность синтезируемых НЧ. Полученные результаты расширяют арсенал доступных методов создания новых наноматериалов за счёт управления коллоидной стабильностью лазерно-синтезированных НЧ.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, коллоидная стабильность, наночастицы, нитрид титана.

Введение. Импульсная лазерная абляция в жидкости (ИЛАЖ) является мощным активно развивающимся инструментом синтеза ультрачистых коллоидных растворов различных наночастиц (НЧ) [1–3]. Наноматериалы, синтезированные с его помощью, получили широкое распространение в биомедицине [4, 5], катализе [6] и других областях [7]. Ключевыми преимуществами метода являются простота его реализации, чистота получаемых наноматериалов [8], а также возможность синтеза НЧ с уникальными геометриями и составами [9]. Одним из перспективных наноматериалов, получаемых методом ИЛАЖ, являются НЧ нитрида титана (TiN) [10]. Эти НЧ имеют плазмонный

¹ НИЯУ «МИФИ», Инженерно-физический институт биомедицины, 115409 Россия, Москва; e-mail: aaropov1@mephi.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

³ LP3, Aix Marseille University, CNRS, 13288 Marseille, France.

пик в окне прозрачности биологических тканей (между 650 и 800 нм), что позволяет применять их в фотонной терапии [11] и биовизуализации на основе фотоакустики [12, 13].

Одним из наиболее важных параметров, определяющих применимость НЧ в биомедицине, является их коллоидная стабильность, влияющая как на токсичность, так и на биораспределение НЧ в организме [14]. Влияние параметров синтеза на коллоидную стабильность НЧ TiN, получаемых методом ИЛАЖ, остаётся мало изученным.

В этой работе впервые изучается влияние кислорода, присутствующего в абляционной среде во время синтеза НЧ TiN методом ИЛАЖ, на коллоидную стабильность получаемых растворов.

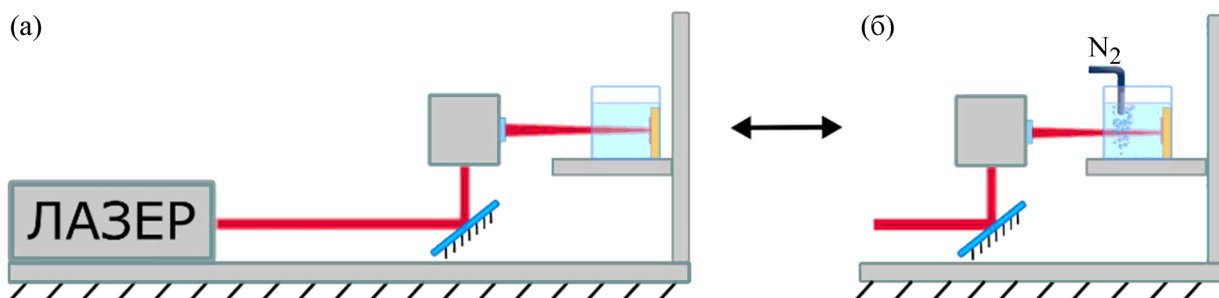


Рис. 1: (а) Схема экспериментальной установки для ИЛАЖ; (б) схема эксперимента с прокачкой жидкости азотом N_2 .

Методы и материалы. Схематическое изображение экспериментальной установки представлено на рис. 1(а). Мишень TiN (“GoodFellow”, чистота 99.5%) облучалась излучением фс лазера (1030 нм, 270 фс, 30 мкДж, 100 кГц), сфокусированным 100 мм F-Theta объективом. Слой жидкости вдоль оптического пути составлял 3 мм, объём жидкости 10 мл, длительность одного синтеза 10 минут. Во время ИЛАЖ луч лазера сканировал поверхность мишени со скоростью 4 м/с.

Для удаления растворенного газообразного кислорода из жидкости была осуществлена “прокачка” этой жидкости газообразным азотом N_2 как показано на рис. 1(б). Для этого в кювету с мишенью опускалась трубка, через которую подавался азот со скоростью 5 л/ч. Прокачка начиналась за 5 минут до начала абляции и продолжалась в ходе всего синтеза.

Размерные и морфологические свойства, а также химический состав синтезированных НЧ измерялись с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС) при помощи микроскопа MAIA 3

(Tescan) с ЭДС детектором X-Act (Oxford Instruments), работающих при ускоряющем напряжении 20 кВ. Спектры оптической экстинкции измерялись с помощью спектрофотометра MC 122 (SOL Instruments) с использованием кювет с длиной оптического пути 10 мм. Концентрация полученных коллоидных растворов измерялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии (детектировалось количество титана в образцах) с использованием аппарата МГА-1000 (Люмэкс).

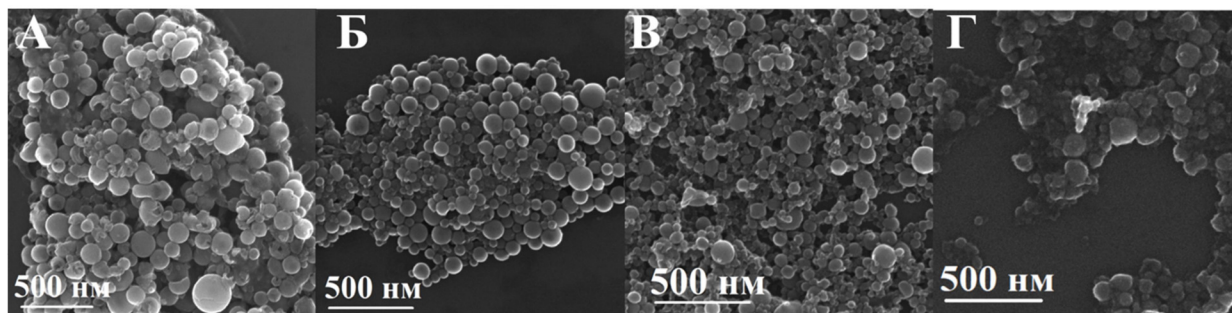


Рис. 2: РЭМ изображения НЧ TiN, синтезированных методом ИЛАЖ в (а) перекиси водорода, (б) воде, (в) ацетоне и (г) гексане.

Результаты и их обсуждение. Для исследования влияния кислорода на коллоидную стабильность НЧ, получаемых методом ИЛАЖ, в качестве среды, в которой происходит синтез, был использован ряд жидкостей с различным содержанием атомов кислорода в составе молекул этих жидкостей: перекись водорода (ПВ, H_2O_2), вода (H_2O), ацетон (C_3H_6O) и гексан (C_6H_{14}). ИЛАЖ приводила к быстрому формированию коллоидных растворов. На рис. 2 приведены РЭМ изображения синтезированных НЧ в каждой из жидкостей.

Т а б л и ц а 1

Свойства НЧ, полученных в разных жидкостях

Среда	Средний размер НЧ, нм	Среднеквадратичное отклонение размера НЧ, нм	Концентрация, мкг/мл
ПВ	98	41	82
Вода	58	25	67
Ацетон	44	17	59
Гексан	45	19	63

Как видно из представленных изображений, НЧ были морфологически однородными и имели сферическую форму. Статистический анализ размеров полученных НЧ показал, что во всех случаях НЧ имели логнормальное распределение со средними размерами от 44 до 98 нм. Конкретные параметры размерных распределений и концентраций НЧ приведены в табл. 1.

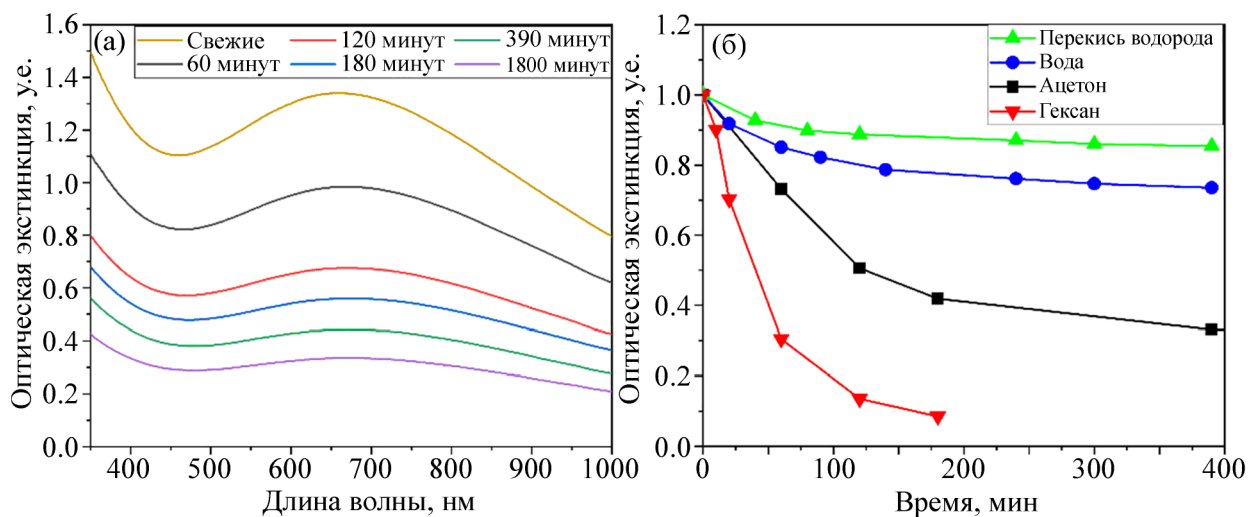


Рис. 3: (а) Изменение спектров оптической экстинкции НЧ TiN , синтезированных в ацетоне. (б) Нормированные кинетики оптической экстинкции на длине волны плазмонного резонанса НЧ TiN , синтезированных в жидкостях с различным содержанием кислорода.

Для определения коллоидной стабильности был использован метод измерения кинетики спектров оптической экстинкции полученных НЧ. На рис. 3(а) показана характерная картина изменения оптических спектров с течением времени для НЧ, синтезированных в ацетоне. Оптическая экстинкция равномерно снижалась во всём спектральном диапазоне, а форма спектров и положение плазмонного пика при этом не изменялись. В результате чего экстинкция растворов НЧ TiN была прямо пропорциональна их концентрации. Отметим, что в других жидкостях наблюдались аналогичные кинетики оптических спектров (равномерное снижение). На рис. 3(б) приведены кинетики оптической экстинкции для всех синтезированных НЧ. Как следует из приведённых данных, скорость падения оптической экстинкции увеличивалась с уменьшением доли атомов кислорода в составе молекул жидкостей.

Причинами изменений спектров экстинкции коллоидных растворов могут являться изменения свойств самих НЧ (размер, форма, химический состав) и изменения, вызван-

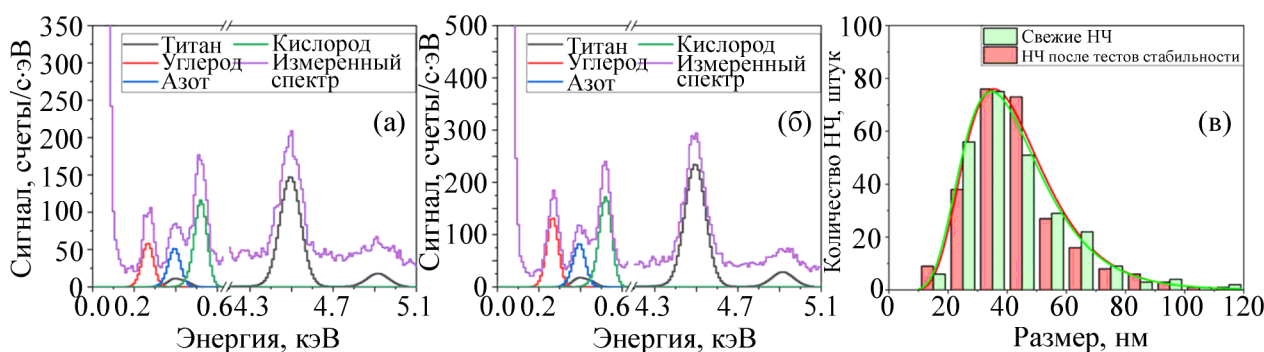


Рис. 4: (а) ЭДС спектр НЧ TiN сразу после синтеза в ацетоне и (б) после проведения тестов коллоидной стабильности, а также (в) размерные распределения НЧ.

ные ограниченной коллоидной стабильностью НЧ. Чтобы установить, какой из этих двух механизмов отвечал за изменения экстинкции НЧ TiN, были проведены измерения свойств НЧ сразу после синтеза и после окончания измерений кинетик оптических спектров. Результаты для НЧ, синтезированных в ацетоне, приведены на рис. 4 (результаты для других НЧ были аналогичными и не приводятся). Ни морфологические свойства (данные не приводятся), ни химический состав (рис. 4(а) и 4(б)), ни размерное распределение (рис. 4(в)) не претерпели заметных изменений за указанное время. Эти результаты позволяют исключить влияние изменения свойств отдельных НЧ на уменьшение оптической экстинкции коллоидных растворов НЧ TiN.

Таким образом, уменьшение оптической экстинкции было вызвано ограниченной коллоидной стабильностью НЧ TiN. Неизменность спектрального положения плазмонного пика (рис. 3(а)) исключила коагуляцию НЧ в плотные агрегаты из возможных причин изменения оптических спектров, таким образом, графики на рис. 3(б) соответствуют кинетике концентраций коллоидных растворов. Еще одним подтверждением сделанного вывода является появление осадка на дне сосудов для всех жидкостей, кроме ПВ.

Под коллоидной стабильностью мы будем понимать способность диспергированных в жидкости НЧ оставаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения. Отдельные неорганические НЧ могут быть коллоидно стабильными в водных растворах при размерах менее 100–200 нм. Как видно из табл. 1, средние размеры всех НЧ, полученных в рамках данного исследования, были меньше 100 нм, и поэтому все они должны быть коллоидно стабильными, что не соответствует экспериментальным результатам. Более того, самыми стабильными оказались самые большие НЧ, получен-

ные лазерной абляцией в ПВ (средний размер 98 нм). Обнаруженное несоответствие объясняется частичной коагуляцией НЧ в неплотные агрегаты с прослойками, которая приводила к их осаждению с течением времени.

Физико-химические процессы, происходящие при формировании НЧ методом ИЛАЖ, приводят к формированию одноименных электрических зарядов у синтезируемых НЧ, что обеспечивает их электростатическую стабилизацию [15]. Параметрами, влияющими на эффективность электростатической стабилизации, являются: электрический потенциал у поверхности НЧ, константа Гамакера и свойства жидкости, в которой находятся НЧ [16]. Мы предполагаем, что повышение стабильности НЧ, синтезированных лазерной абляцией мишени TiN в жидкостях с повышенным содержанием кислорода, обусловлено частичным окислением TiN кислородом, присутствующим в жидкости, до оксидов и оксинитридов титана. Гидроксилирование этих соединений с последующей потерей протонов и образованием на поверхности TiO^- или $TiNO^-$ по механизму, схожему с описанным в работе [15], приводит к формированию сильного отрицательного заряда поверхности НЧ, что обеспечивает их электростатическую стабилизацию. Альтернативной причиной повышения стабильности может быть потенциальное уменьшение константы Гамакера для частично окисленных частиц. Однако следует заметить, что на коллоидную стабильность НЧ могут оказывать влияние и свойства самих жидкостей (концентрация и валентность ионов проводимости, диэлектрическая проницаемость), в которых производился синтез и измерялась коллоидная стабильность.

Чтобы исключить влияние различий в свойствах жидкостей на полученные результаты, был проведён дополнительный эксперимент, в котором НЧ синтезировались в

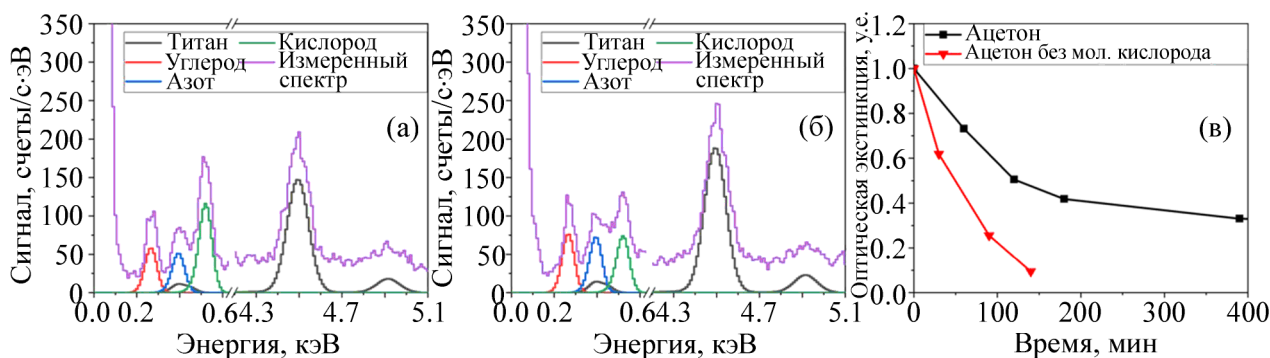


Рис. 5: ЭДС спектры НЧ, синтезированных в ацетоне (а) с присутствующим в нём газообразным кислородом и (б) без него, а также кинетика их оптической экстинкции на длине волны плазмонного резонанса (в).

одной и той же жидкости (ацетоне), но с разным количеством растворенного в ней молекулярного кислорода O_2 . После удаления молекулярного кислорода из жидкости, в ней проводился синтез НЧ, а затем оценивался химический состав полученных НЧ и кинетика концентрации. Удаление растворенного молекулярного кислорода из жидкости уменьшало количество кислорода в синтезируемых НЧ (рис. 5(а) и 5(б)) в 2.2 раза. Кинетики оптической экстинкции (рис. 5(в)) демонстрируют значительное снижение коллоидной стабильности НЧ при удалении растворённого молекулярного кислорода из жидкости.

Таким образом, даже при синтезе НЧ в одной и той же жидкости уменьшение количества кислорода в этой жидкости значительно понижает коллоидную стабильность НЧ. Эти данные позволяют сделать вывод, что повышение содержания кислорода в жидкости (как в составе молекул жидкости, так и в виде растворённого газа) повышает коллоидную стабильность НЧ, полученных лазерной абляцией мишени TiN в этой жидкости. Однако конкретный механизм повышения коллоидной стабильности остаётся неизвестным. Изучение этого механизма является предметом будущих исследований.

Заключение. Синтезированы коллоидные растворы НЧ TiN методом ИЛАЖ в жидкостях с различным содержанием кислорода как в составе молекул самих жидкостей, так и в форме растворённого газа. Показано, что увеличение содержания кислорода в жидкости ведёт к существенному повышению коллоидной стабильности получаемых растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00081). Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (номер темы FSWU-2020-0035) за предоставленную инфраструктуру.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Fojtik and A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **97**, 252 (1993). DOI: 10.1016/S0020-7063(11)00063-X.
- [2] D. Zhang, B. Gökce, and S. Barcikowski, *Chem. Rev.* **117**, 3990 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00468.
- [3] M. Kögler, Y. V. Ryabchikov, S. Uusitalo, et al., *J. Biophotonics* **11**, e201700225 (2018). DOI: 10.1002/jbio.201700225.
- [4] A. V. Kabashin, V. Yu. Timoshenko, *Nanomedicine* **11**, 2247 (2016). DOI: 10.2217/nnm-2016-0228.

- [5] A.-L. Bailly, F. Correard, A. Popov, et al., *Sci. Rep.* **9**, 12890 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-48748-3.
- [6] S. Hebié, Y. Holade, K. Maximova, et al., *ACS Catal.* **5**, 6489 (2015). DOI: 10.1021/acscatal.5b01478.
- [7] S. Uusitalo, A. Popov, Y. V. Ryabchikov, et al., *J. Food Eng.* **212**, 47 (2017). DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.05.007.
- [8] Y. V. Ryabchikov, *J. Nanoparticle Res.* **21**, 85 (2019). DOI: 10.1007/s11051-019-4523-4.
- [9] V. Amendola, S. Scaramuzza, L. Litti, et al., *Small.* **10**, 2476 (2014). DOI: 10.1002/smll.201303372.
- [10] A. A. Popov, G. Tselikov, N. Dumas, et al., *Sci. Rep.* **9**, 1194 (2019). DOI: 10.1038/s41598-018-37519-1.
- [11] W. He, K. Ai, C. Jiang, et al., *Biomaterials* **132**, 37 (2017). DOI: 10.1016/j.biomaterials.2017.04.007.
- [12] C. Wang, C. Dai, Z. Hu, et al., *Nanoscale Horizons* **4**, 415 (2019). DOI: 10.1039/C8NH00299A.
- [13] M. Maldonado, A. Das, A. S. L. Gomes, et al., *Opt. Lett.* **45**, 6695 (2020). DOI: 10.1364/OL.404304.
- [14] I. V. Zelepukin, A. A. Popov, V. O. Shipunova, et al., *Mater. Sci. Eng. C* **120**, 111717 (2021). DOI: 10.1016/j.msec.2020.111717.
- [15] J. P. Sylvestre, S. Poulin, A. V. Kabashin, et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 16864 (2004). DOI: 10.1021/jp047134.
- [16] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (CRC Press, New York, 1997).

Поступила в редакцию 26 апреля 2021 г.

После доработки 28 мая 2021 г.

Принята к публикации 31 мая 2021 г.