

DOI: 10.25140/2411-5363-2021-3(25)-68-77

УДК 66.063.62

Олексій Горностай

інженер I категорії Державного підприємства «Міжнародний центр електронно-променевої технології інституту електрозварювання імені Є. О. Патона»

E-mail: gornostai.o.v@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4961-7397>

ЕВОЛЮЦІЯ СТАБІЛЬНОСТІ НАНОЧАСТИНОК Ag ТА Cu У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ФІЗИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ

Представлені технологічні варіанти отримання дисперсних систем з наночастинками срібла та міді за допомогою методу електронно-променевого осадження (ЕВ-PVD) з направленим парового потоку на поверхню рідких матриць-носіїв. Досліджено морфологію, розміри, структури і стабільність у часі наночастинок срібла і міді в отриманих дисперсних системах. Представлені приклади стабільності композитів на основі гліцерину, політетрагідрофурану, олій синтетичного та рослинного походження з наночастинками металів розміром 15...52 нм. Стабільність дисперсних систем була покращена шляхом використання дисперсних систем на основі матриць із низькою температурою кристалізації. Застосування мономерів з низькою температурою кристалізації може стати альтернативою для додаткового використання поверхнево активних речовин, що спрощує процес зберігання наночастинок і розширює сферу їх застосування.

Ключові слова: електронно-променева технологія ЕВ-PVD; дисперсні системи; наночастинки срібла і міді.

Рис.: 5. Табл.: 1. Бібл.: 23.

Актуальність теми дослідження. Цікавість до досліджень функціональних матеріалів, що містять наночастинки (НЧ) металів, швидко зростає впродовж останніх років через їхні унікальні фізико-хімічні [1], механічні [2; 3] та біологічні властивості [4-7]. Тому на сьогодні дослідження функціональних матеріалів, що містять метали нанометрового розміру є актуальним завданням.

Постановка проблеми. Отримання функціональних матеріалів базується насамперед на композиційних наноструктурних матеріалах, що складаються з хімічно різнорідних компонентів у вигляді твердих або рідких матриць (дисперсних систем) із нанорозмірними частинками неорганічних речовин. Під час синтезу наночастинок в об'ємі дисперсних систем, основні труднощі пов'язані передусім з агломерацією частинок унаслідок дії сили Ван-дер-Вальса та інших сил міжмолекулярної взаємодії. Нестабільність розміру НЧ у об'ємі дисперсних систем безпосередньо впливає на прояв зазначених вище властивостей і перешкоджає ефективному використанню НЧ та значно збільшує вартість виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведений аналіз літературних джерел показав, що синтезовані НЧ потребують використання методів їх стабілізації. Оскільки наноматеріали або нанопристрої з функціональними властивостями малоефективні, якщо вони можуть зберігати свої властивості лише протягом короткого часу. Так, залежно від способу отримання, концентрації, розміру та температури зберігання, час стабільності розміру НЧ відрізняється [8].

Проведені дослідження еволюції стабільності в роботі [9-11] виявили, що застосування двох типів поверхнево-активних речовин (ПАР), а саме катіонних та аніонних ПАР збільшує час стабільності дисперсних систем з НЧ Ag порівняно з вихідними НЧ без стабілізатора. Найкращий результат показали стабілізатори на основі катіонних ПАР упродовж 70 діб. При цьому значна кількість літературних джерел [12] вказують на те, що стабілізуючі агенти повинні бути сумісними з подальшою функціоналізацією та застосуванням НЧ. У деяких випадках методи стабілізації, які повністю відокремлюють НЧ від зовнішнього середовища, можуть фактично зробити їх інертними та неефективними. Таки чином, потрібно зберегти баланс між рівнем активності та стабільності НЧ. Крім того, як тільки наноматеріали застосовуються в кінцевих продуктах, дослідження стабільності НЧ стає складнішим, оскільки реальне застосування наноматеріалів часто пов'язане з багатьма взаємодіючими хімічними та фізичними процесами.

Загалом за останні десятиліття кількість робіт, що присвячена дослідженню наноматеріалів експоненційно збільшилася. При цьому значна кількість робіт зосереджена здебільшого на синтезі НЧ (зміні форми НЧ, розміру, концентрації) та поліпшенню продуктивності самих методів синтезу, тоді як стабільність та реакційна здатність наночастинок вивчалась менш інтенсивно.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Недостатньо інформації в роботах, що описують: вплив способу одержання НЧ на агрегаційну здатність НЧ та їхню стабільність у дисперсних системах, синтез наночастинок безпосередньо в об'ємі кінцевого виробу, або однієї з його складових. Так, наприклад, стабілізатором може виступати матриця носій, що є складовою частиною кінцевого продукту. Таким чином, матриця носій може виконувати три функції: отримання НЧ, їх збереження та застосування. Водночас у переважній кількості робіт стабільність НЧ досліджувались в об'ємі деіонізованої води, яка в більшості випадків не є складовою кінцевих виробів.

Важливий і метод синтезу НЧ, передусім тому, що саме від методу залежить дзета потенціал отриманих НЧ і відповідно їх схильність до агрегації. Крім того, у більшості сфер застосування НЧ: медицина, фармація, каталіз – недопустимо наявність навіть найменших домішок. Тому методи хімічного синтезу та механічного подрібнення не відповідають повною мірою вимогам застосування НЧ у зазначених вище галузях. Методи фізичного осадження у вакуумі позбавлені цих недоліків. А саме – електронно-променевий метод випаровування і фізичної конденсації пари (метод ЕВ-РВД). Він добре себе зарекомендував у виробництві твердих неорганічних композитів, може бути адаптований для синтезу нанорозмірних структур. Електронний промінь – один із найефективніших джерел нагріву, оскільки при нагріванні джерело тепла розміщується безпосередньо в самому тілі й забезпечує максимальну повноту перетворення електричної енергії в теплову енергію [13; 14]. Усі технологічні процеси відбуваються у вакуумі, тому не супроводжуються викидом шкідливих парів і газів у довкілля.

Мета дослідження. Отримати дисперсні системи з наночастинками міді та срібла за допомогою методу електронно-променевого осадження у вакуумі. Визначити стабільність, щодо агрегації синтезованих наночастинок срібла й міді в отриманих дисперсних системах на основі рідких матриць синтетичного та природного походження.

Виклад основного матеріалу. На рис. 1 показані дві схеми електронно-променевого випаровування металів. Рис. 1, а – пряме випаровування. Його здійснюють переважно з мідного водоохолоджуваного тигля з відкритою поверхнею випаровування. На рис. 1, б – випаровування з реактора. Цей варіант випаровування дає змогу формувати паровий потік заданої просторової орієнтації, насамперед зверху вниз, і реалізувати осадження пари на горизонтальні поверхні сипучих і текучих матриць із ККД приблизно 50 %, що важливо в разі осадження коштовних матеріалів (Cu, Ag, Au, Pt) [15].

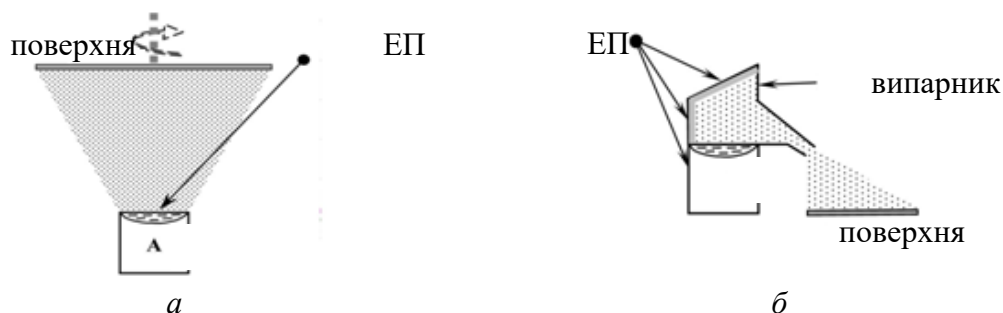


Рис. 1. Схема фізичного процесу випаровування і конденсації, а – пряме випаровування; б – випаровування з реактора [16]

При проведенні досліджень були застосовані лабораторні випарники реакторного типу продуктивністю 10 гр/год. Дослідні зразки рідких систем із нанорозмірними частинками металів виготовляли на лабораторній електронно-променевої установці потужністю 25 кВт і напругою 20 кВ, розробленої і виготовленої в ДП «Міжнародний центр електронно-променевої технологій ім. Є. О. Патона». Рідини, стабільні у вакуумі, розміщували в пласкі мідні водоохолоджуванні ємності діаметром 100...150 мм, заввишки 20...40 мм. За допомогою механічних пристроїв здійснювали їх ефективне перемішування з одночасним «опроміненням» спрямованого парового потоку. Вакуум у камері при осадженні пари підтримувався практично постійним рівнем $\sim 10^{-3}$ Па. Час опромінення становив 5...10 хв. Температура рідини була в межах 300...330 К. Отримані зразки з концентрацією срібла (100...300 мг/л) і міді (350 мг/л) зберігались при температурі $T = 280$ К у темному місці. Перелік дисперсійних середовищ наведено в таблиці 1.

Визначення форми, розміру НЧ здійснювали за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) після їх вилучення з дисперсійного середовища за допомогою розчинників. Як розчинники були застосовані: деіонізована вода, ізопропиловий спирт та гексан, для гліцерину, ПТГФ та рослинних олій відповідно. Отримані зразки наносили на спеціальну вуглецеву сітку, з подальшою сушкою розчинника на повітрі за кімнатної температури. Після повного висихання здійснювали зйомку на електронному мікроскопі НІТАСНІ Н-800 за прискорюючої напруги 100 кВ із роздільною здатністю: у просвічує режимі – 0,2 нм, растровому режимі – 3 нм. Роботи з визначення концентрація срібла і міді в дисперсних системах були виконані в Інституті медицини праці НАМН України за допомогою методу атомноemisійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС ІСП) на приладі Optima 2 100 DV фірми PerkinElmer (США) відповідно з методами [17; 18]. Розмір наночастинок безпосередньо в дисперсних системах визначали з допомогою методу лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) (Dynamic light scattering) на приладі ZetaSize Nano-S («Malvern», Великобританія). Прилад обладнаний гелій-неоновим (He-Ne) лазером із довжиною хвилі 632,8 нм і потужністю 4 мВт. Діапазон вимірювання приладу становить від 1 нм до 20 мкм [19].

Таблиця 1

Перелік дисперсійних середовищ для дослідження [20; 21]

Найменування дисперсійних систем	Фізичний стан	Щільність, г / см ³	$T_{\text{кип}}$, К	В'язкість η , сП	Молярна маса, г/моль
Мономери (прекурсори синтетичних полімерів)					
Гліцерин	Прозора рідина	1,26	563	1490	92,1
*ПТГФ	Біла, воскоподібна тверда речовина	0,98	523	440	1000
Олії (синтетичного та рослинного походження)					
Вазелінове масло	Безбарвна в'язка рідина	0,89	473	160	350
Рослинні олії	Рідина золотисто-жовтого відтінку	0,92...1,10	300...443	35...81	-

Примітка. Температура плавлення при нормальному атмосферному тиску політетрагідрофурану (ПТГФ) $T_{\text{пл}} = 296$ К.

Також метод ЛКС використовували для визначення стабільності середнього розміру частинок у часі. Дисперсні системи на основі рослинних олій вимірювалися за кімнатної температури $T = 280$ К. Дисперсні системи на основі гліцерину та політетрагідрофурану (ПТГФ) при вимірюванні методом ЛКС підігрівалися до температури $T \approx 325$ К, що також

слугувало зниженню в'язкості та збільшенню вірогідності отримання результатів. Додатково для дисперсної системи на основі гліцерину з наночастинками металів як стабілізуючий агент застосовується поверхнево активні речовини, а саме повідон (ПВП) марки К-17 з молекулярною масою 10^4 дальтон.

Після осадження парового потоку, відбувається зміна кольору дисперсійного середовища. Зокрема, гліцерин унаслідок «опромінення» паровим потоком срібла з безбарвною прозорою рідини перетворився на світло-сірий відтінок по всьому об'єму, водночас залишаючись прозорим упродовж усього часу спостереження. Такі ж відтінки набували ПТГФ і вазелінове масло. Рослинна олія у вихідному стані мала світло-жовтий колір, після осадження парового потоку срібла рослинні олії змінили колір на більш темний відтінок жовтого кольору. Опромінення паровим потоком міді змінило білий колір вихідної матриці ПТГФ на світло-коричневий відтінок. При просвічуванні отриманих композитів за допомогою лазерного променя спостерігалась поява світлового конусу (ефект Тіндалля). Присутність даного оптичного ефекту підтверджує наявність частинок розміром до 100 нм [22]. У вихідних рідких матрицях цей оптичний ефект був відсутній.

На рис. 2 представлені результати дослідження дисперсних систем насичених наночастинками срібла й міді за допомогою методу ЛКС.

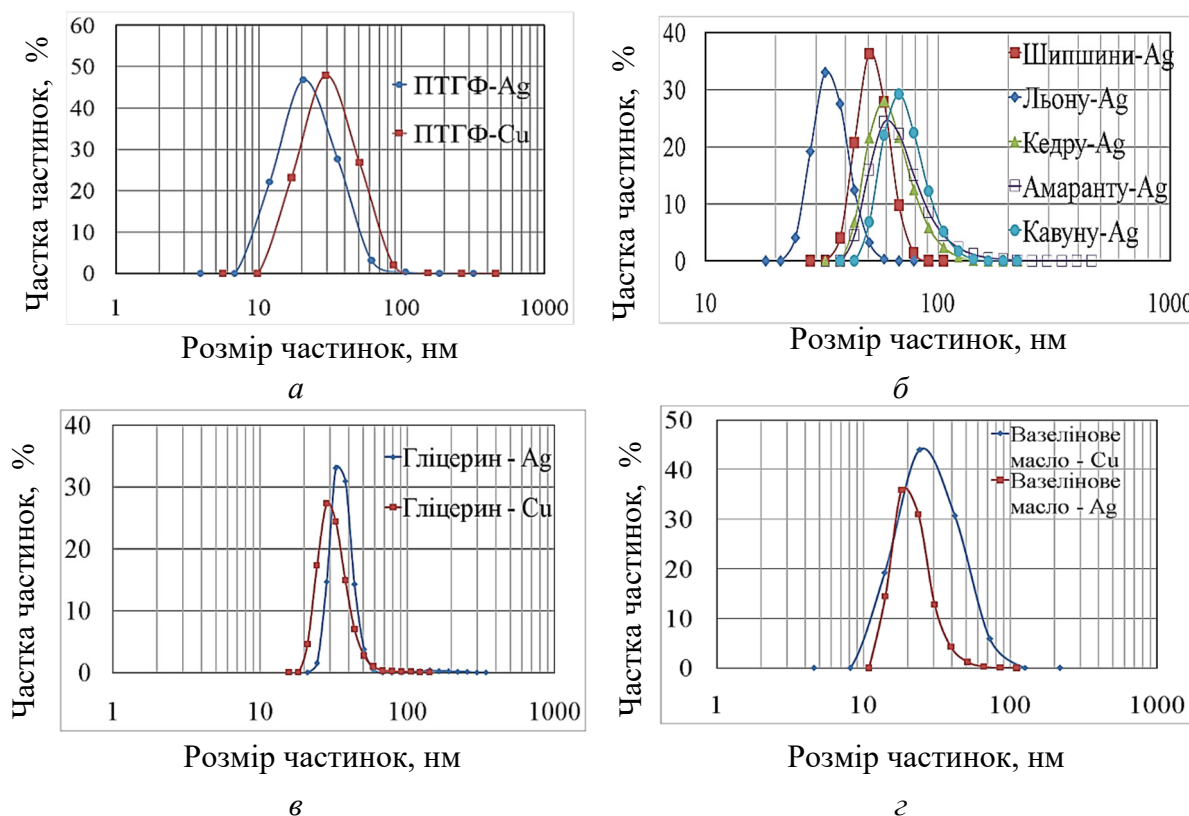


Рис. 2. Структура та характеристика наночастинок:

а, б – криві розподілення НЧ за розміром у дисперсних системах отримані (ЛКС);

в – світлопольне зображення НЧ міді та електронограма (ПЕМ);

з – гістограма розподілу НЧ за розмірами

В отриманій дисперсійній системі гліцерин – Ag присутні частинки із середнім гідродинамічним діаметром 22 нм і діапазоном розподілу від 10 до 120 нм (рис. 2, в). Результати ЛКС дисперсних систем на основі ПТГФ (рис. 2, а) свідчать про наявність частинок у діапазоні 10...120 нм. Середній розмір частинок становить 20 та 32 нм для срібла та міді відповідно. Результати дослідження ЛКС дисперсних систем на основі

рослинних олій, та вазелінове масло рис. 2, б, з свідчать, що гідродинамічні діаметри отриманих частинок знаходяться в діапазоні від 30...70 нм. Діапазон розподілу за розміром складає від 7...110 нм.

Результати електронної мікроскопії представлені на (рис. 3, а, в) показують, що синтезовані наночастинки мають еліпсоїдну форму, яка скоріш за все утворилась за рахунок коалесценції. Згідно побудованих гістограм (рис. 3, б, з) на основі отриманих мікрофотографій середній розмір наночастинок становить 19 нм та 58 нм відповідно для срібла і міді. Детальний аналіз отриманих електроннограм (рис. 3, д, е) свідчить про присутність срібла і міді з полікристалічною структурою. Це пояснюється присутністю концентричних кілець на електроннограмі, які утворені із окремих точок, що відповідають окремим монокристалам з різною орієнтацією з яких складаються наночастинки.

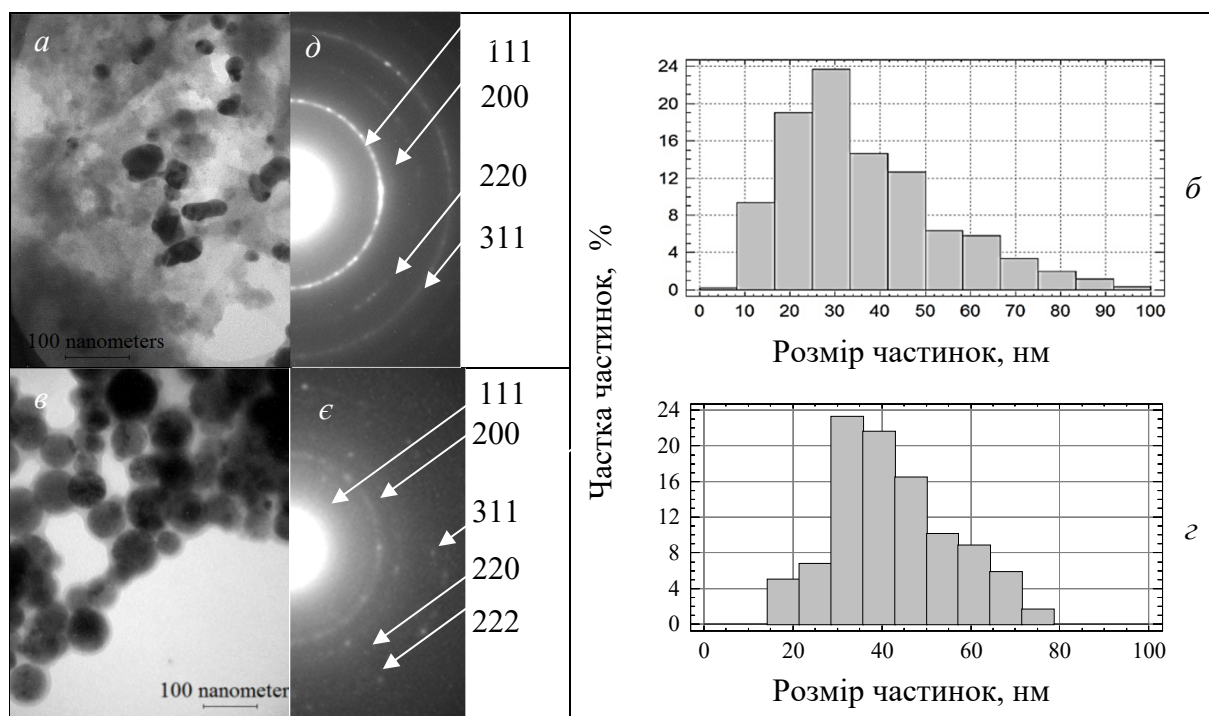


Рис. 3. Фотографії мікроструктури НЧ і електроннограми дисперсних систем, отримані методом ПЕМ:

а – ПТГФ + Ag; б – ПТГФ + Cu,

г, д – гістограма розподілу за розмірами наночастинок срібла та міді

Треба зауважити, що процес підготовки зразків для методу електронної мікроскопії, а саме відділення наночастинок від діелектричної матриці може призводити до агрегації наночастинок, що впливає на результати виміру їхніх розмірів.

Зміни розмірів частинок у часі, отримані послідовним вимірюванням за допомогою методу ЛКС, представлені на рис. 4 та 5. У всіх дослідженнях дисперсних системах, крім ПТГФ, спостерігається збільшення середнього розміру частинок. Для систем гліцерин – Ag ріст відбувається у продовж 10 діб, а для систем гліцерин – Cu у продовж 7 діб.

Зі збільшенням середнього розміру наночастинок спостерігається утворення осаду з агрегатів мікронного розміру внаслідок процесу седиментації. Також дисперсні системи з наночастинками срібла змінюють колір із коричневого на сірий відтінок, з наночастинками міді з коричневого на зелений відтінок. Додавання поверхнево активних речовин в об'єм дисперсних систем у свою чергу призводить до стабілізації середнього розміру НЧ срібла і міді у продовж що найменше 550 діб (рис. 4, а).

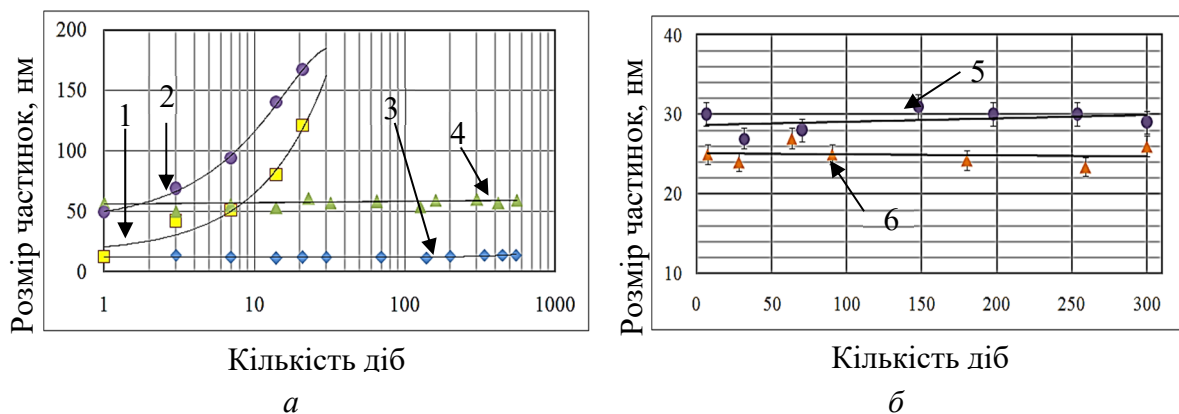


Рис. 4. Залежність середнього розміру частинок дисперсних систем від часу витримки (ЛКС):

a – на основі гліцерину; 1 – гліцерин – Ag; 2 – гліцерин – Si; та на основі гліцеринуз ПВП; 3 – гліцерин – Ag – ПВП; 4 – гліцерин – Si – ПВП;
б – на основі ПТГФ; 5 – ПТГФ – Si; 6 – ПТГФ – Ag

Зразки на основі ПТГФ демонструють стабільність середнього розміру наночастинок срібла і міді протягом 250 діб (рис. 4, б). Це пояснюється тим, що ПТГФ, на відміну від гліцерину, переходить з рідкого у твердий стан при температурі 296 К, утворюючи нанокомпозит ПТГФ – Me. Такий підхід сповільнює броунівський рух НЧ в об'ємі мономера, що унеможливує агломераційні та седиментаційні процеси.

На рис. 5, *a* представлені результати дослідження стабільності середнього розміру наночастинок срібла в оліях рослинного походження. Як видно із результатів, починаючи з 30 доби відбувається поступове збільшення розміру наночастинок, яке супроводжується утворенням осаду і зміною кольору дисперсних систем з темно-коричневого відтінку в світло-коричневий відтінок. Паралельно спостерігається розшарування дисперсій з утворенням границі розділу.

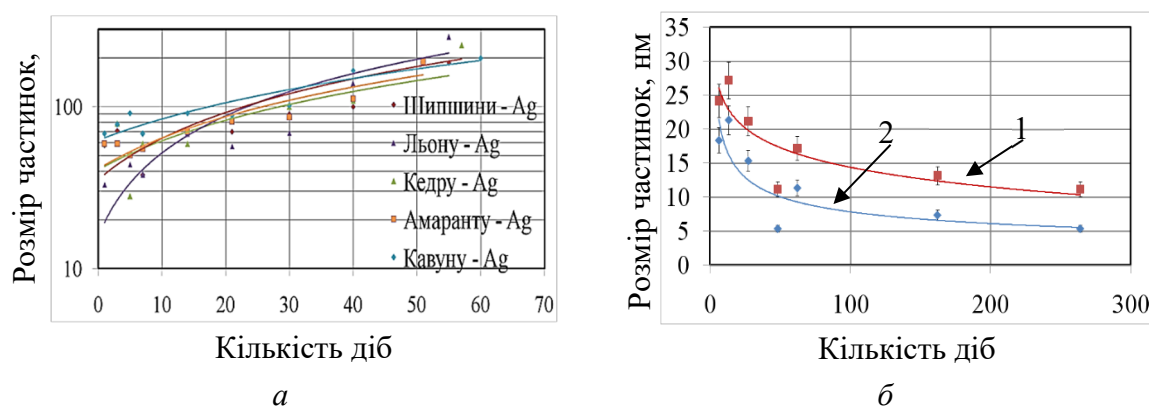


Рис. 5. Залежність середнього розміру частинок дисперсних систем від часу витримки (ЛКС):

a – дисперсні системи на основі жирних олій; *б* – дисперсні системи на основі вазелінове масло; 1 – наночастинки Si 253 мг/л; 2 – наночастинки Ag 129 мг/л

Слід враховувати, що рослинні олії є багатокомпонентними системами, до складу яких входять тригліцериди і жирні кислоти [23]. При цьому тригліцериди за рахунок кислотних радикалів, що складають їхню структуру, є високо реакційноздатними. У зв'язку з чим відбувається автоокислення і прогіркання олій при тривалому зберіганні. Дані процеси прискорюються в присутності металів змінної валентності. Тому нестійкість таких

систем пояснюються результатом взаємодії атомів срібла з дисперсійним середовищем матриці. На відміну від рослинних олій наночастинки у вазеліновому маслі (рис. 5, б) поступово агрегують і випадають в осад за рахунок седиментації у продовж 50 діб. У свою чергу в об'ємі залишається лише незначна кількість наночастинок розміром 5...10 нм що найменше 250 діб.

Запропонована технологічна схема демонструє практичну можливість одностадійного процесу синтезу наночастинок срібла й міді методом фізичного осадження у вакуумі. Направлений паровий потік безпосередньо на поверхню рідких матриць дозволяє отримувати дисперсні системи з металевими наночастинками розміром 15...52 нм переважно еліпсоїдної форми з полікристалічною структурою. Встановлена стабільність розміру наночастинок срібла і міді в часі в отриманих дисперсних системах становить 7...300 діб і залежить від дисперсної системи. Так матриці носії на основі гліцерину при концентрації 200...300 мг/л, зберігають середній розмір наночастинок у продовж 7...10 діб, що говорить про необхідність використання додаткових стабілізуючих агентів. Дисперсні системи на основі олій рослинного та синтетичного походження демонструють стабільності протягом 30 та 50 діб відповідно. Кращий результат показав політетрагідрофуран, що найменше впродовж 300 діб середній розмір наночастинок залишається стабільним у часі.

Використання мономерів з низькою температурою кристалізації дозволяє збільшити час дисперсної стабільності НЧ у 3...4 рази. У такому випадку сама матриця виступає стабілізуючим агентом і може стати альтернативою для додаткового використання поверхнево активних речовин, що спрощує процес зберігання НЧ і розширює області їх застосування.

Висновки. Запропонована технологічна схема демонструє практичну можливість одностадійного процесу синтезу наночастинок срібла і міді методом фізичного осадження у вакуумі. Направлений паровий потік безпосередньо на поверхню рідких матриць дозволяє отримувати дисперсні системи з металевими наночастинками розміром 15...52 нм переважно еліпсоїдної форми з полікристалічною структурою. Встановлена стабільність розміру наночастинок срібла й міді у часі в отриманих дисперсних системах становить 7...300 діб і залежить від дисперсної системи. Так, матриці носії на основі гліцерину при концентрації 200...300 мг/л, зберігають середній розмір наночастинок у продовж 7...10 діб, що говорить про необхідність використання додаткових стабілізуючих агентів. Дисперсні системи на основі олій рослинного та синтетичного походження демонструють стабільності впродовж 30 та 50 діб відповідно. Кращий результат показав політетрагідрофуран, що найменше впродовж 300 діб середній розмір наночастинок залишається стабільним у часі.

Використання мономерів з низькою температурою кристалізації дозволяє збільшити час дисперсної стабільності НЧ у 3...4 рази. У цьому випадку сама матриця виступає стабілізуючим агентом і може стати альтернативою для додаткового використання поверхнево активних речовин, що спрощує процес зберігання НЧ і розширює області їх застосування.

Список використаних джерел

1. Preparation of Noble Metal Nanoparticles and Hydrogel Composite Materials and Their Application in Analytical Chemistry / S. Wen, Y. Shuang-Ting, W. Yue-Liang, G. Long-Hua // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – № 49. – Pp. 676–685.
2. Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites / M. T. Rahmana, A. Hoquea, G. T. Rahman et al. // Results in Physics. – 2019. – Vol. 13. – Pp. 1–8.

3. Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites / M. S. Goyat, A. Hooda, T. K. Gupta et al. // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 16. – Pp. 22316–22344.
4. Recent advances in essential oils-based metal nanoparticles: A review on recent developments and biopharmaceutical applications / S. S. Siva, L. Huizhen, Z. Zhijun et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 333. – Pp. 1–15.
5. The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials / T. V. Basova, D. S. Vikulova, S. I. Dorovskikh et al. // *Materials & Design*. – 2021. – Vol. 204. – Pp. 1–20.
6. Novel biologically active polyurethane materials containing silver and copper nanoparticles / Yu. Savelyev, A. Gonchar, B. Movchan et al. // *Polym. J.* – 2016. – Vol. 38, № 3. – Pp. 255-260.
7. Effect of silver nanoparticles on the physical and chemical properties of plant oil and the antimicrobial activity / V. M. Minarchenko, R. V. Kutsyk, N. P. Kovalska et al. // *Biotechnologia Acta*. – 2017. – Vol. 10, № 6. – Pp. 35–44.
8. Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing / X. Liang, L. Hai-Wei, Y. Yuan, Y. Shu-Hong. // *Chemical Reviews*. – 2018. – Vol. 118, № 7. – Pp. 3209-3250.
9. Krishnamoorthy A. Role of Surfactants on the Stability of Nano Zinc Oxide Dispersions / A. Krishnamoorthy, S. Varghese // *Particulate Science and Technology*. – 2017. – Vol. 35, No. 1. – Pp. 67–70.
10. The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide / N. H. Tkachenko, Z. M. Yaremko, C. Bellmann, M. M. Soltys // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 299, Issue 2. – Pp. 686–695.
11. Water–ethanol CuOx nanoparticle colloids prepared by laser ablation: Colloid stability and catalytic properties in nitrophenol hydrogenation / D. A. Goncharova, T. S. Kharlamova, O. A. Reutova, V. A. Svetlichnyi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – № 613. – Art. 126115.
12. Stability evolution of ultrafine Ag nanoparticles prepared by laser ablation in liquids / C. Qi, Y. Yixing, W. Shouliang et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 585. – Pp. 444-451.
13. Movchan B. A. Inorganic materials and coatings produced by EB PVD / B. A. Movchan. – *Surface Engineering* – 2006. – Vol. 22. – Pp. 35-46.
14. Мовчан Б. А. Наноструктурные покрытия серебра и меди на порошках неорганических и органических веществ, осаждаемые из паровой фазы в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Ковинский // *Физико-технические проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 2. – С. 127-139.
15. Movchan B. A. Discrete nanosized metallic coatings produced by EB-PVD / B. A. Movchan // *Surface Engineering*. – 2016. – № 32. – Pp. 258–266.
16. Ковинский И. С. Наноразмерные дискретные покрытия оксида меди на кристаллах хлорида натрия, осажженные из паровой фазы в вакууме / И. С. Ковинский, А. В. Горностаев // *Современная электрометаллургия*. – 2012. – № 2 (107). – С. 50-52.
17. Методические указания 4.1.148203 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». – М.: Минздрав России, 2003. – 16 с.
18. Томсон М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой / М. Томсон, Д. Н. Уолш. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
19. Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids / E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola et al. // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Art. 313081.
20. Равделя А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равделя; под ред. А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 200 с.
21. Липатов Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева. – К.: Наукова думка, 1970. – 288 с.
22. Малинич С. З. Локалізовані Електромагнітні збудження уметалевих та метал-діелектричних наночастинках: дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Малинич Сергій Захарович – Київ, 2016. – 303 с.
23. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий и др. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1992. – 448 с.

References

1. Wen, S., Shuang-Ting, Y., Yue-Liang, W., & Long-Hua, G. (2021). Preparation of Noble Metal Nanoparticles and Hydrogel Composite Materials and Their Application in Analytical Chemistry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, (49), 676–685.
2. Rahmana, M.T., Hoquea, A., Rahmana, G.T., Gafur, M.A., Khan, R. A., & Hossain, M. K. (2019). Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites. *Results in Physics*, 13, 1–8.
3. Goyat, M. S., Hooda, A., Gupta, T. K., Kumar, K., Halder, S., Ghosh, P.K., & Dehiya, B.S. (2021). Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites. *Ceramics International*, 47(16), 22316–22344.
4. Siva, S. S., Huizhen, L., Zhijun, Z., & Minaxi, S. (2021). Recent advances in essential oils-based metal nanoparticles: A review on recent developments and biopharmaceutical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 1–15.
5. Basova T. V., Vikulova E. S., Dorovskikh S. I., Hassan A., & Morozova N.B. (2021). The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials. *Materials & Design*, 204, 1–20.
6. Savelyev, Yu., Gonchar, A., Movchan, B., Gornostai, O., Vozianov, S., Rudenko, A., Rozhnova, R., & Travinskaya, T. (2016). Novel biologically active polyurethane materials containing silver and copper nanoparticles. *Polym. J.*, 38(3), 255-260.
7. Minarchenko, V. M., Kutsyk, R. V., Kovalska, N. P., Movchan, B. O., Hornostai, O. V., Strumenska, O. M., & Makhynia, L. M. (2017). Effect of silver nanoparticles on the physical and chemical properties of plant oil sand the antimicrobial activity. *Biotechnologia Acta*, 10(6), 35–44.
8. Liang, X., Hai-Wei, L., Yuan, Y., & Shu-Hong, Y. (2018). Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing. *Chemical Reviews*, 118(7), 3209-3250.
9. Krishnamoorthy, A., & Varghese, S. (2017). Role of Surfactants on the Stability of Nano Zinc Oxide Dispersions. *Particulate Science and Technology*, 35(1), 67–70.
10. Tkachenko, N. H., Yaremko, Z. M., Bellmann, C., & Soltys, M. M. (2006). The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2), 686–695.
11. Goncharova, D. A., Kharlamova, T. S., Reutova, O. A., & Svetlichnyi, V. A. (2021). Water-ethanol CuOx nanoparticle colloids prepared by laser ablation: Colloid stability and catalytic properties in nitrophenol hydrogenation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (613), 126115.
12. Qi, C., Yixing, Y., Jun, L., Shouliang, W., Pengfei, L., Changhao, L. (2021). Stability evolution of ultrafine Ag nanoparticles prepared by laser ablation in liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 585, 444-451.
13. Movchan, B.A. (2006). Inorganic materials and coatings produced by EB PVD. *Surface Engineering*, 22, 35-46.
14. Movchan, B.A. (2013). Nanostrukturnye pokrytiia serebra i medi na poroshkakh neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv, osazhdemye iz parovoi fazy v vakuume [Nanostructured silver and copper coatings on powders of inorganic and organic substances, deposited from the vapor phase in a vacuum]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy sovremennogo materialovedeniia – Physical and technical problems of modern materials science*, 2, 17-139.
15. Movchan, B.A. (2016). Discrete nanosized metallic coatings produced by EB-PVD. *Surface Engineering*, (32), 258–266.
16. Gornostai, A.V., Kovinskii, I.S. (2012). Nanorazmernye diskretnye pokrytiia oksida medi na kristallakh khlorida natriia, osazhdennye iz parovoi fazy v vakuume [Nano-sized discrete coatings of copper oxide on sodium chloride crystals, deposited from the vapor phase in a vacuum]. *Sovremennaiia elektrometallurgiiia – Modern electrometallurgy*, (2(107)), 50-52.
17. *Metodicheskie ukazaniia 4.1.148203 “Opredelenie khimicheskikh elementov v biologicheskikh sredakh i preparatakh metodami atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno-sviazannoi plazmoi i masspektrometrii s induktivno-sviazannoi plazmoi” [Methodical instructions 4.1.148203 “Determination of chemical elements in biological media and preparations by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and mass spectrometry with inductively coupled plasma”]*. (2003). Ministry of Health of Russia.

18. Tomson, M., Uolsh, D. N. (1998). *Rukovodstvo po spektrometricheskomu analizu s induktivno sviazannoi plazmoi [Inductively Coupled Plasma Spectrometric Analysis Guide]*. Nedra - Bosom.
19. Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K., Tkacz-Szczesna B., Celichowski G., Cichomski M., Szmaja W., Grobelny J. (2013). Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids. *Journal of Nanomaterials*, 313081.
20. Ravdelia, A.A., Ponomareva, A.M. (Ed.). (1983). *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichii [A quick reference book of physical and chemical quantities]*. Khimiia.
21. Lipatov, Iu. S., Kercha, Iu. Iu., Sergeeva, L. M. (1970). *Struktura i svoistva poliuretanov [Structure and properties of polyurethanes]*. Naukova dumka.
22. Malynych, S. Z. (2016). Lokalizovani Elektromahnitni zbudzhennia umetalevykh ta metal-dielktrychnykh nanochastynkakh [*Localized Electromagnetic excitations of metal and metal-dielectric nanoparticles*] [abstract PhD dissertation, Kyiv National Academy of Science of Ukraine].
23. Tiutiunnikov, B. N., Bukhshtab, Z. I., Gladkii, F. F. (1992). *Khimiia zhirov [Chemistry of fats]*. Kolos.

Отримано 10.08.2021

UDC66.063.62

Oleksii Gornostai

I-Category Engineerstate-Run

Company «International Center for Electron Beam Technologies of E.O. Paton Electric Welding Institute»

E-mail: gornostai.o.v@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4961-7397>

EVOLUTION OF Ag AND Cu NANOPARTICLES STABILITY IN DISPERSED SYSTEMS OBTAINED BY THE PHYSICAL DEPOSITION METHOD IN VACUUM

The unique properties of metal nanoparticles (NPs) are increasingly used in the pharmaceutical, medical, food, textile and paint industries. It is known that the properties of NPs depend on the shape, size, concentration and method of obtaining. Agglomeration processes that occur during the production and storage of NPs lead to a reduction in the size of the specific area to the volume of NPs, which in turn leads to the loss of the unique properties of NPs.

In the process of analyzing domestic and foreign literature, it was found that the problem of agglomeration processes of NPs is relevant. One of the possible approaches to solving the agglomeration of synthesized NPs, which is proposed in this work is the use of matrices of carriers. In this case, liquids can be the matrix: monomers, oils of vegetable origin or medical substances that are constituent tablets, capsules, ointments, soaps and paints.

The aim of this study was to determine the stability of the aggregation of synthesized NPs of silver and copper in the obtained dispersed systems based on liquid matrices of synthetic and natural origin, using the method of electron-beam deposition in vacuum.

The morphology, size, structure and time stability of silver and copper NPs in the obtained dispersed systems were studied. Examples of stability of dispersed systems based on glycerol, polytetrahydrofuran, oils of synthetic and vegetable origin with NPs of metals with a size of 15... 52 nm are presented. The stability of dispersed systems was improved by using dispersed systems based on matrices with low crystallization temperature. The use of monomers with a low crystallization temperature can be an alternative for the additional use of surfactants, which simplifies the process of storage of NPs and expands their scope.

Keywords: EB-PVD; dispersed systems; nanoparticles of silver and copper.

Fig.: 5. Tables: 1. References: 23.