

УДК 546.3 + 541.182.642

*К.Х. ТОКМУРЗИН, Г.М.НУРГАЗИНА,
А.К. ТАШЕНОВ, С.С. ДОСМАГАМБЕТОВА*

СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана

Атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из атомов димерах, тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов [1]. Металлсодержащие наночастицы обладают необычными физическими и химическими свойствами, которые отличают их от объемных материалов из-за квантовых размерных эффектов, и значительным увеличением числа «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях, нежели атомы внутри объемной фазы.

В процессе получения наночастиц всегда встает вопрос их стабилизации. Во-первых, наночастицы обладают высокой поверхностной энергией, во-вторых, это вопрос явления агрегации наночастиц. Поэтому наночастицы довольно неустойчивы в растворах и должны быть приняты специальные меры, чтобы избежать их агрегации или выпадения осадков. Для того чтобы получить стабильную наночастицу в растворе, стабилизирующий реагент обычно добавляют в реакционную систему. Стабилизаторы сорбируются на поверхности растущих частиц и снижают их поверхностную энергию [2].

Перспективными в качестве стабилизаторов наночастиц металлов являются растворы органических полимерных материалов и дендримеров [3,4].

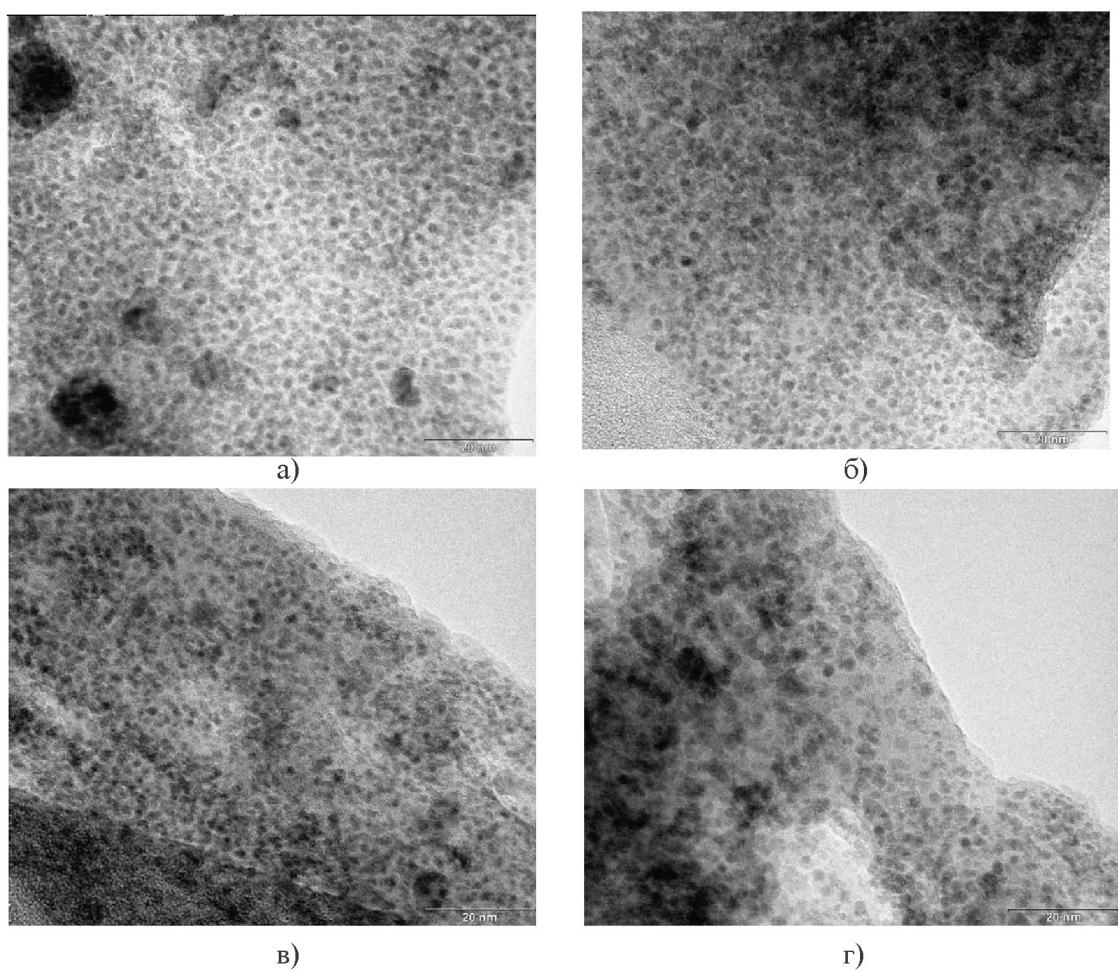
Использование полимерных материалов в качестве стабилизатора улучшает некоторые свойства наночастиц: растворимость, термостабильность, каталитическую активность. Из таких растворов можно выделять порошки металлов в индивидуальном виде, а также получать различные композитные полимерные материалы конструкционного назначения.

Химия дендримеров достаточно интенсивно развивается. Они широко используются для получения и стабилизации металлсодержащих наночастиц в качестве естественного нанореактора. Дендример – это трехмерный полимер с сильно разветвленной макромолекулой с центральным ядром, имеющий объемную форму и пространственную структуру. Целенаправленно изменения периферию дендримеров, можно влиять, например, на селективность катализируемых такими комплексами процессов [4].

В литературе описаны различные методы получения наночастиц металлов, среди них – методы получения непосредственно из металлов путем диспергирования, а также химические методы получения чаще на основе окислительно-восстановительных реакций с участием солей металлов [5]. При этом применение слабых восстановителей, медленно восстанавливающих ионы металлов, позволяет тонко регулировать размеры и состав образующихся наночастиц металлов. И, наоборот, применение сильных восстановителей позволяет быстро получать мелкие наночастицы.

Переходные металлы в виде наночастиц в ряде случаев проявляют уникальные свойства, особенно в катализе, используются в оптоэлектронике в качестве магнитных носителей информации [6,7]. Несмотря на это, исследования в этой области носят несколько фрагментарный характер и не являются систематическими. Не выявлены основные промышленно значимые процессы, где использование наночастиц переходных металлов могло бы дать максимальный эффект.

Поэтому представляется перспективной задача разработки химических способов получения металлических наночастиц на основе применения различных дендримеров, органических полимерных материалов. Эта задача может быть решена путем разработки научных основ получения металлических наночастиц, поиска селективных и эффективных носителей на основе координационной, кластерной и металлорганической химии переходных металлов. Поиск лигандов может быть осуществлен как среди неорганических носителей, так и полимерных материа-



Микрофотографии наночастиц никеля, стабилизированных в ПЭГ:
(а) 15 мин, (б) 45 мин, (в) 60 мин. и (г) 120 мин

лов с множеством функциональных групп, способных связывать ионы металлов.

Анализ работ [6, 7, 8] по получению металлических наночастиц позволяет проследить процесс развития нанотехнологий: исследователи постепенно перешли от первых работ по синтезу к использованию полученных наночастиц в самосборке наnanoуровне – новом принципе получения инновационных наноматериалов. Разработанные многочисленные методы получения наночастиц позволяют регулировать размеры частиц, их форму и строение. Все методы по синтезу наночастиц по-своему уникальны и дают возможность получать множество разных наночастиц. Они показывают актуальность и практическую значимость этих новых объектов.

Нами опробована возможность синтеза и одновременной стабилизации полученных наночастиц на примере никеля с использованием литературных данных по синтезу металлических наночастиц переходных металлов [9].

Известно, что никель широко используется как катализатор во многих различных промышленных каталитических процессах. Наночастицы никеля были получены методами электрохимического сокращения [10], химического восстановления [11,12], термического разложения [13,14] и по методу золя-геля [15]. Однако среди переходных металлов трудно получить наночастицы никеля из-за его легкой окисляемости. Для получения чистых нано-кристаллов никеля многие методы проводились в органических средах, чтобы избежать образования оксида или гидроксида. Для синтеза наночастиц никеля были использованы такие металлоорганические прекурсоры как $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CP})_2$ и $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [16]. Указанные вещества были также использованы для синтеза частиц никеля в присутствии поливинилпирролидона [17,18]. Наиболее широко используемыми полиэлектролитами являются полимеры аминов, кислот, спиртов, белки [19]. Полиэлектролиты выступают в качестве связывающего вещества.

ства, благодаря которому можно собрать вместе заданное количество наночастиц с помощью электростатических взаимодействий в растворе.

В наших исследованиях были получены наночастицы никеля с использованием ПЭГ. Исследования полученных наночастиц проводились методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для получения наночастиц никеля были применены $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), NaBH_4 (Merck), полиэтиленгликоль (Merck), дистиллированная вода.

Техника эксперимента осуществлялась следующим образом: в кругло-донную колбу приливают свежеприготовленный раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, поли-этиленгликоля (ПЭГ 6000). В другой колбе готовят свежий раствор тетра-гидробората натрия NaBH_4 и приготовленный раствор по каплям приливают в первую колбу с растворами хлорида никеля (II) и полиэтиленгликоля при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Систему постоянно держат под аргоном в течение 2 часов, температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании.

Резкое изменение бледно-зеленого цвета раствора до темно-коричневого указывает, что формирование наночастиц никеля в ПЭГ завершено. Осадок промывают водой, центрифугируют и сушат под вакуумом. После испарения наночастицы никеля остаются на дне колбы в твердой форме.

В соответствии с этой процедурой были приготовлены пять образцов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПЭГ в различных соотношениях 1/10, 1/5, 1/1, 1/0,5 и 1/0,1.

Для сравнения по точно такой же методике был приготовлен образец без полиэтиленгликоля.

Полученные разные образцы синтезированных наночастиц никеля исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2010). При этом капельки суспензии, содержащей наночастицы никеля, были проанализированы в разное время реакции. Данные исследования приведены ниже, на рисунке.

Микрофотографии показывают, что размеры и однородность почти одинаковы не зависимо от времени реакции. Следует отметить, что комнатная температура и ПЭГ имеет положительный эффект на стабилизацию, размер и однородность наночастиц никеля.

Известно [20], что стабилизация наночастиц в полиэтиленгликоле осуществляется за счет

взаимодействия функциональных групп органических макромолекул с поверхностью наночастиц. На основе литературных и полученных экспериментальных данных полагаем, что стабилизация наночастиц в данном случае происходит за счет образования хелатного комплекса с участием гидроксильных групп фрагмента этиленгликоля и поверхностных атомов никеля.

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев Г.Б. Нанохимия, М.: Изд МГУ, 2003. 21с.
- Baraton M.I. Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles. 2002, Am. Sci., Los-Angeles.*
- Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. Высокомолекулярные соединения. Б. 2000, 42. 1069 с.*
- Scott R.W.J., Ye H.C., Henriquez R.R., Crooks R.M. Synthesis, characterization, and stability of dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles, Chem. Mater. 15. 2003. С. 3873–3878.*
- Гусев А.И., Рампел А.А. Нанокристаллические материалы, 2001, М.: Физматлит.*
- Petit C., Taleb A., Pileni M.P. “Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties”, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 1805–1810.*
- Petit C., Legrand J., Russier V., Pileni M.P. “Three dimensional arrays of cobalt nanocrystals: Fabrication and magnetic properties”, J. Appl. Phys., 2002, 91, 3, 1502–1508.*
- Russier V., Petit C., Legrand J., Pileni M.P. “Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in a hexagonal network: Theoretical model supported by experiments”, Phys. Rev. B, 2000, 62, 6, 3910–3916.*
- Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A., Zarbin A.J.G. J. Colloid Interface Sci. 311. 2007. 461–468.*
- Hou Y., Kondoh H., Ohta T., Gao S. Appl. Surf. Sci. 241. 2005. 218–222.*
- Cordente N., Amiens C., Chaudret B., Respaud M., Senocq F., Casanove M.J. Appl. J. Phys. 94. 2003. 6358–6365.*
- Ould-Ely T., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Verelst M., Respaud M., Broto J.M. Chem. Mater. 11. 1999 526–529.*
- Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M., Shaterian M., Magn J. Magn. Mater. 320. 2008. 575–578.*
- Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M. Mater. Lett. 62. 2008. 1890–1892.*
- Gong J., Wang L.L., Liu Y., Yang J.H., Zong Z.G. J. Alloys Compd. 457 (2008) 6–9.*
- Hoon S.R., Kilner M., Russell G.J., Tanner B.K., Magn J. Magn. Mater. 39. 1983. 107–110.*
- Caro D. de, Bradley J.S. Langmuir 13. 1997. 3067–1367.*
- Ely T.O., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Verelst M., Respaud M., Broto J.M. Chem. Mater. 11. 1999. 526–529.*
- Roy S., Ghose J. “Moessbauer study of nanocrystalline cubic CuFe_2O_4 synthesized by precipitation in polymer matrix”, JMMM, 2006, 307, 32–37.*

20. Wan S., Huang J., Yan H., Liu K. "Size-controlled preparation of magnetite nanoparticles in the presence of graft copolymers", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 298–303.

REFERENCES

1. Sergeev T.B. *Nanokhimia, Izdatel'stvo MGU*, **2003**, 21 p. (in Russ.).
2. Baraton M.I. *Synthesis, functionalization and surface treatment of nanoparticles*. **2002**, Am. Sci., Los-Angeles.
3. Kiriukhin M.V., Sergeev B.M., Prusov A.N., Sergeev V.G. *Vysokomolekuliarnye soedineniya*, **2000**, 42, 1069 p. (in Russ.).
4. Scott R.W.J., Ye H.C., Henriquez R.R., Crooks R.M. *Chem. Mater.*, 15, **2003**, 3873–3878.
5. Gusev A.I., Rampel A.A. *Nanokristallicheskie materialy*, **2001**, Fizmatlit (in Russ.).
6. Petit C., Taleb A., Pileni M.P. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1805–1810.
7. Petit C., Legrand J., Russier V., Pileni M.P. *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 3, 1502–1508.
8. Russier V., Petit C., Legrand J., Pileni M.P. *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 6, 3910–3916.
9. Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., de Oliveira A.J.A., Zarbin A.J.G. *J. Colloid Interface Sci.*, **311**, **2007**, 461–468.
10. Hou Y., Kondoh H., Ohta T., Gao S. *Appl. Surf. Sci.*, **241**, **2005**, 218–222.
11. Cordente N., Amiens C., Chaudret B., Respaud M., Senocq F., Casanove M.J. *Appl. J. Phys.*, **94**, **2003**, 6358–6365.
12. Ould-Ely T., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Verelst M., Respaud M., Broto J.M. *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 526–529.
13. Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M., Shaterian M., Magn J. *Magn. Mater.*, **320**, **2008**, 575–578.
14. Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M. *Mater. Lett.*, **62**, **2008**, 1890–1892.
15. Gong J., Wang L.L., Liu Y., Yang J.H., Zong Z.G. *J. Alloys Compd.*, **457**, **2008**, 6–9.
16. Hoon S.R., Kilner M., Russell G.J., Tanner B.K., Magn. *J. Magn. Mater.*, **39**, **1983**, 107–110.
17. Caro D. de Bradley J.S. *Langmuir* **13**, **1997**, 3067–1367.
18. Ely T.O., Amiens C., Chaudret B., Snoeck E., Verelst M., Respaud M., Broto J.M. *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 526–529.
19. Roy S., Ghose J. *JMM*, **2006**, 307, 32–37.
20. Wan S., Huang J., Yan H., Liu K. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 298–303.

Резюме

Металл нанобөлшектерін алу жөне тұрақтандырудың негізгі әдістеріне шолу жасалды. Тұрақтандырыш ретінде полиэтиленгликоль (ПЭГ) пайдаланылып никель Ni нанобөлшектерін оның тұздары ерітінділерінен металдарды химиялық тотықсыздандыру әдісі арқылы алуға зерттеу жүргізілді. Алынған никель нанобөлшектерінің өлшемі, пішімі және полимерде таралуы жарықты электронды микроскопия көмегімен аныкталды.

Summary

The main methods of production and stabilization of metallic nanoparticles were examined. It has been carried out the study of nickel nanoparticles production and stabilization using polyethylglycol (PEG) by the method of chemical redaction of metal from its salt solutions. The size, the form and the distribution of obtained nanoparticles in polymers were determined using transmission electron microscopy (TEM).