



УДК 543.544.152

## Сравнение физико-химических свойств наночастиц палладия, полученных химическим и радиационно-химическим методами в обратно-мицеллярных растворах

Пономарёв К.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Шафигулина А.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Суворова О.В.

*Лаборатория нанокompозитных материалов «Ланаком», Москва*

Поступила в редакцию 11.05.2012 г.

### Аннотация

Метод гель-проникающей (эксклюзионной, ситовой) хроматографии, использован для исследования обратно-мицеллярных растворов состава  $H_2O/AOT/изооктан/наночастицы\ палладия$  с различными значениями степени гидратации раствора  $\omega$ . Получены новые данные по физико-химическим характеристикам обратно-мицеллярных растворов. Проведен сравнительный анализ размеров наночастиц палладия, синтезированных различными методами.

**Ключевые слова:** наночастицы, обратные мицеллы, гель-проникающая хроматография.

The method of gel permeation (size exclusion, sieve) chromatography was used to study the reverse micellar solutions of  $H_2O/AOT/isooctane/nanoparticles\ of\ palladium$  with different degree of hydration of the solution  $\omega$ . New data on physico-chemical characteristics of reverse micellar solutions was obtained. A comparative analysis of the size of palladium nanoparticles synthesized by different methods was conducted.

**Keywords:** nanoparticles, reverse micelle, gel-permeation chromatography

### Введение

В последние годы интерес к изучению наноразмерных частиц существенно возрос. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств [1].

В настоящее время разработано большое количество методов получения металлических и полупроводниковых наночастиц (НЧ). Процесс синтеза металлических НЧ осложнён тем, что атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из атомов димерах,

тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов. Повышенная химическая активность синтезируемых частиц может приводить к их взаимодействию друг с другом (агрегации), с компонентами окружающей среды и, как следствие, к потере их уникальных свойств. Поэтому вопросы получения стабильных НЧ в условиях синтеза и их стабилизации нужно рассматривать совместно [2].

Один из перспективных методов получения, стабилизации и целенаправленного регулирования размеров НЧ в процессе синтеза связан с использованием обратного-мицеллярных растворов (ОМР) [2-7]. Размер водного пула в зависимости от условий получения обратного-мицеллярной системы и природы стабилизатора, в качестве которого используют различные ПАВ, может меняться в широких пределах (от нескольких до сотен нанометров). Микрокаплю в данном случае можно рассматривать как микрореактор, в котором образуется новая фаза [3]. Этот метод успешно применяется для синтеза различных НЧ металлов и их сплавов как сферической, так и несферической формы. Образование НЧ может происходить в результате химического, радиационно-химического или фотохимического восстановления ионов соответствующих металлов в жидкой фазе.

В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН работы по изучению НЧ металлов, синтезированных в обратных мицеллах, с использованием хроматографических методов были начаты в 2003 году [6-9].

Целью настоящего исследования является изучение физико-химических свойств обратного-мицеллярных растворов состава  $H_2O/AOT/$ изооктан/химические НЧ Pd и  $H_2O/AOT/$ изооктан/радиационно-химические НЧ Pd, включая анализ зависимости размеров обратных мицелл от степени гидратации раствора  $\omega$  ( $\omega=[H_2O]/[AOT]$ ).

## Эксперимент

### *Синтез наночастиц палладия*

Наночастицы палладия в мицеллярных растворах были получены в лаборатории нанокompозитных материалов «Ланаком» путем радиационно-химического восстановления ионов металла при использовании излучения  $\gamma$ - $^{60}Co$  [10] и путем химического восстановления [11].

Спектры оптического поглощения обратного-мицеллярных растворов измеряли на двухлучевом спектрофотометре Hitachi U-3310 в диапазоне длин волн 190-800 нм в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 мм. В качестве раствора сравнения использовали раствор- 0,15 М АОТ/ изооктан.

1. Радиационно-химическое восстановление металлосодержащих соединений в обратном-мицеллярных растворах

Доза облучения составляла 3,0 Мрад при  $T_{комн.}$ . Концентрация соли в исходном водном растворе была выбрана 0,02 М, в ОМР – в соответствии со значениями  $\omega$  от 1 до 8 изменялась от 0,05 мМ до 0,4 мМ. Приготовленные растворы помещали в стеклянные ампулы, насыщали аргоном для удаления кислорода, запаивали и подвергали  $\gamma$  - облучению. Далее в тексте наночастицы, полученные методом радиационно-химического восстановления соединений палладия, будут обозначаться РХНЧ Pd.

2. Химическое восстановление металлосодержащих соединений в обратном-мицеллярных растворах

Исходные мицеллярные растворы наночастиц палладия были получены путем химического синтеза в ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина в лаборатории электронных и фотонных процессов полимерных материалов. Наличие в исходных растворах наночастиц металлов было подтверждено данными спектрофотометрических исследований.

Механизм формирования наночастиц палладия в обратно-мицеллярных растворах системах при химическом методе восстановления ионов металла *кверцетином в присутствии молекулярного кислорода* подробно описана в работе [11]. Для синтеза в 0,15 М раствор АОТ в изооктане, вводили полифенольное соединение, кверцетин в виде порошка в соответствии с заданной концентрацией, равной 102 мкМ. Раствор выдерживали в течение нескольких суток до полной солюбилизации кверцетина. Затем, в соответствии с разными значениями коэффициента солюбилизации  $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  от 1 до 8 добавляли соответствующие количества раствора соли палладия выбранной концентрации. Для синтеза наночастиц палладия использовался 0,02 М раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Полученные обратно-мицеллярные растворы хранили при комнатной температуре в темном помещении во избежание деструкции наночастиц под воздействием света.

Далее в тексте наночастицы, полученные методом химического восстановления соединений палладия, будут обозначаться ХНЧ Pd.

#### Эксклюзионная хроматография

Исследование методом эксклюзионной хроматографии проводили по методике, описанной в работе [12].

### **Обсуждение результатов**

Типичные хроматограммы, полученные методом эксклюзионной хроматографии обратно-мицеллярных растворов, содержащих наночастицы палладия, синтезированные химическим и радиационно-химическим методами, для  $\omega=2$  и 8 представлены на рис. 1. Измерения были выполнены при длинах волн 230 нм и 300 нм для ХНЧ и РХНЧ с  $\omega=1, 2, 3, 4, 5$  и 8. При рассмотрении хроматограмм можно заметить ряд отличий. На хроматограммах для ХНЧ имеется второй пик со временем удерживания 15,1 – 15,2 мин. Дополнительными опытами было показано, что это пик кверцетина. Таким образом, не весь кверцетин расходуется на восстановление Pd при синтезе ХНЧ. Если считать, что концентрации НЧ и кверцетина пропорциональны отклику детектора, то концентрация ХНЧ при  $\omega=8$  в 1,1 раза больше, чем при  $\omega=2$ . В то же время концентрация кверцетина при  $\omega=8$  составляет 0,8 от концентрации кверцетина при  $\omega=2$ . Таким образом, можно предположить, что часть кверцетина расходуется на восстановление при химическом синтезе наночастиц. Результаты анализа хроматограмм показали, что интенсивность пиков для РХНЧ и при 230 нм, и при 300 нм выше, чем для ХНЧ, что может быть связано с большей концентрацией НЧ, получаемых при радиационно-химическом синтезе, так как исходные концентрации соли в обоих случаях были одинаковы.

Максимумы пиков для РХНЧ сдвинуты в область меньших времен удерживания. Поскольку в гель-хроматографии первыми выходят молекулы и частицы больших размеров, то даже без дополнительной обработки данных можно утверждать, что при радиационно-химическом синтезе образуются частицы большего размера.

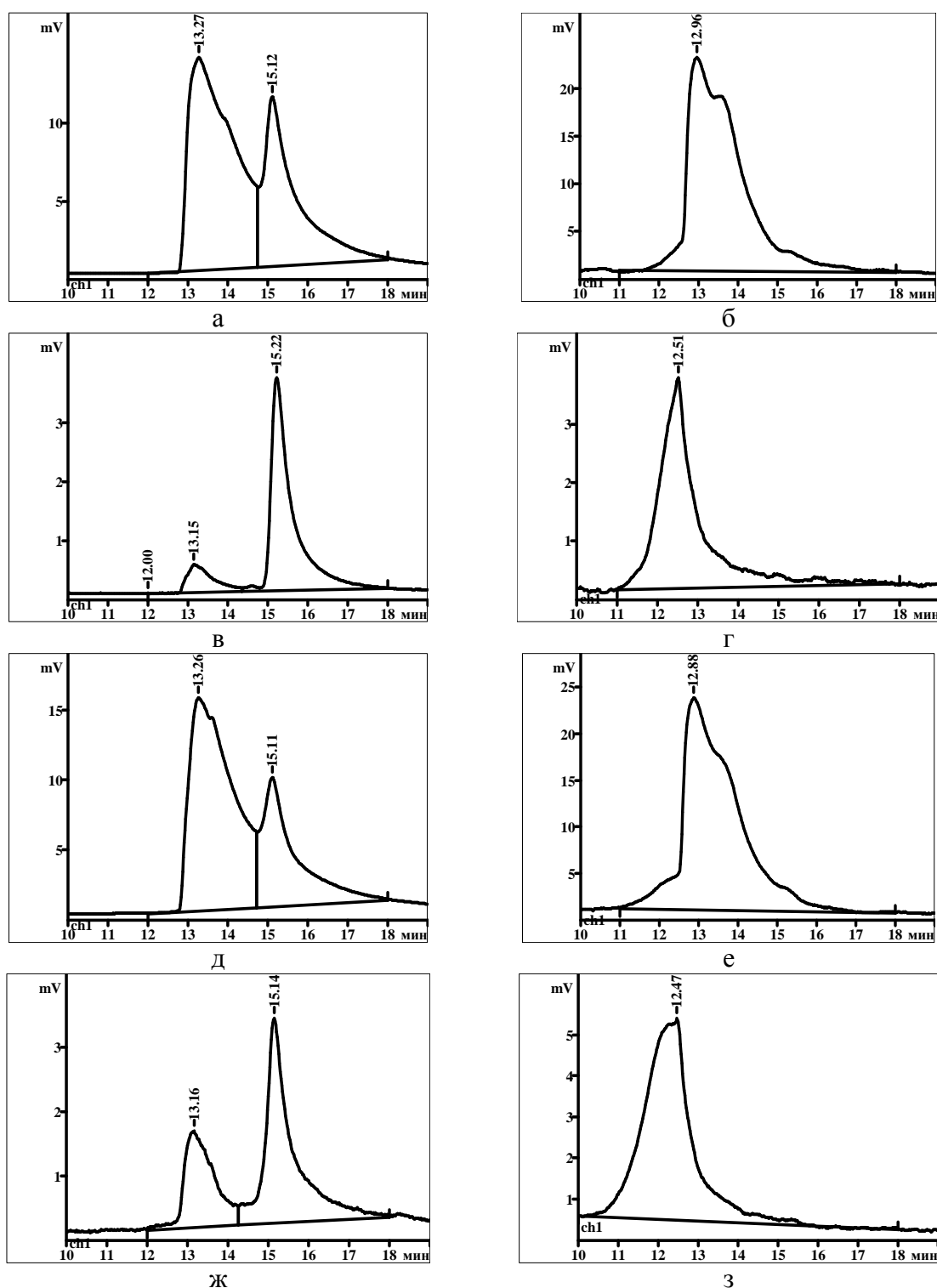


Рис. 1. Хроматограммы наночастиц палладия, полученные методом эксклюзионной хроматографии с детектированием на различных длинах волн: а - ХНЧ Pd  $\omega=2$ ,  $\lambda=230$  нм; б - РХНЧ Pd  $\omega=2$ ,  $\lambda=230$  нм; в - ХНЧ Pd  $\omega=2$ ,  $\lambda=300$  нм; г - РХНЧ Pd  $\omega=2$ ,  $\lambda=300$  нм; д - ХНЧ Pd  $\omega=8$ ,  $\lambda=230$  нм; е - РХНЧ Pd  $\omega=8$ ,  $\lambda=230$  нм; ж - ХНЧ Pd  $\omega=8$ ,  $\lambda=300$  нм; з - РХНЧ Pd  $\omega=8$ ,  $\lambda=300$  нм

Для получения данных о распределении частиц по размерам использована калибровка колонки по полистирольным стандартам [13]. Для вычисления размера НЧ в исследуемых образцах использовали уравнение:

$$r = 0,137 \times M_w^{0,589} \quad (1)$$

где  $M_w$  – молекулярная масса полистирольного стандарта, определённая по калибровочному графику, Да;  $r$  – радиус частицы (условно сферической) полистирольного стандарта, имеющего соответствующую молекулярную массу, Å [13].

На основании полученных данных построены графики распределения НЧ Pd, полученных химическим и радиационно-химическим методами по размерам. Детектируемые частицы могут представлять собой как обратные мицеллы состава  $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ , так и агрегаты этих мицелл. Распределения частиц по размерам представлены на рис. 2, 3. Следует отметить, что полученные результаты, в силу сделанных допущений при пересчете, могут несколько отличаться от истинных. Но, поскольку, допущения одинаковы для всего массива данных, то можно предположить, что они правильно передают характер распределения. В предыдущей работе было проведено сравнение распределения радиационно-химических наночастиц палладия с распределением *мицелл*, содержащих прекурсор наночастиц – соль палладия, в обратно-мицеллярных системах [14].

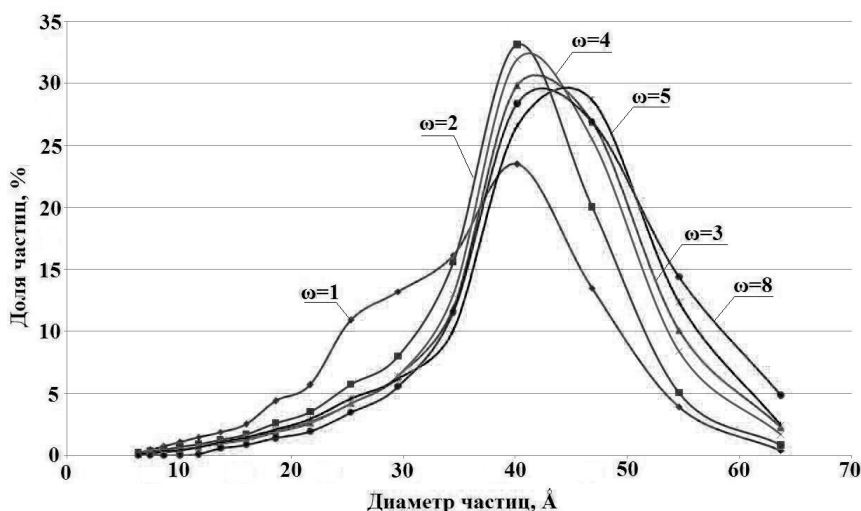


Рис. 2. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов  $H_2O/AOT/изооктан/Pd$  с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=300$  нм) спустя 5 дней после синтеза

Как видно из графиков распределение по размерам у наночастиц, синтезированных химическим и радиационно-химическим методами различаются. У наночастиц, синтезированных химическим методом, распределение узкое и наибольшее количество частиц имеет диаметр 10-20 Å, в то время как у наночастиц, синтезированных радиационно-химическим методом, наблюдается более широкое распределение по размерам и частицы имеют большие размеры - 25-45 Å.

На рис. 4 приведено распределение для ХНЧ, рассчитанное из хроматограммы, полученной при детектировании на  $\lambda=230$  нм. Видно, что появляется второй максимум распределения, соответствующий более мелким частицам, которые не поглощают при 300 нм. Второй максимум смещается в сторону частиц более крупных размеров. Возможно, это те свободные мицеллы и мицеллы с солью, которые мы наблюдали в наших прежних работах [12]. В случае РХНЧ при  $\lambda=230$  нм также наблюдается некоторое смещение максимума

распределения в область меньших размеров частиц (рис. 5). Распределение становится более узким.

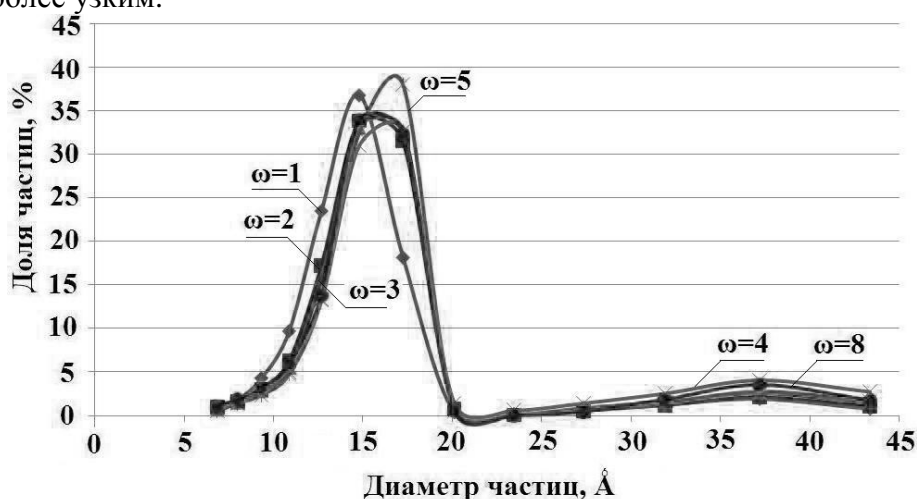


Рис. 3. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов  $H_2O/AOT/$ изооктан/ $XHCl Pd$  с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=300$  нм) спустя 5 дней после синтеза

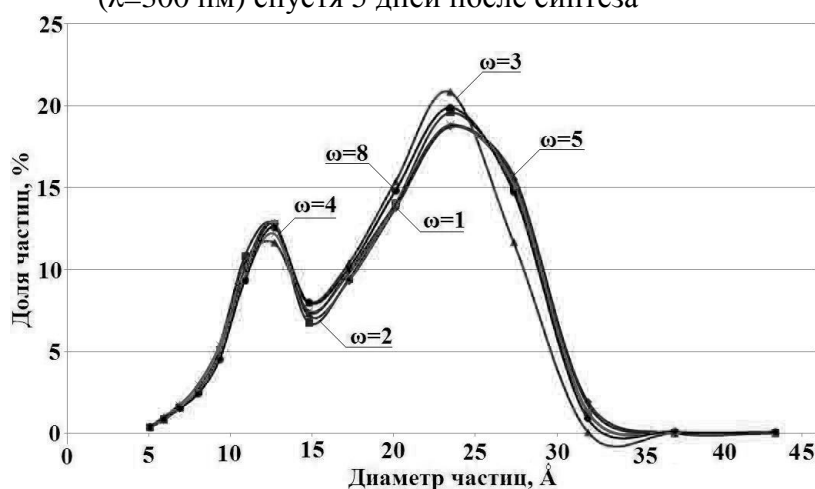


Рис. 4. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов  $H_2O/AOT/$ изооктан/ $XHCl Pd$  с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=230$  нм) спустя 6 дней после синтеза

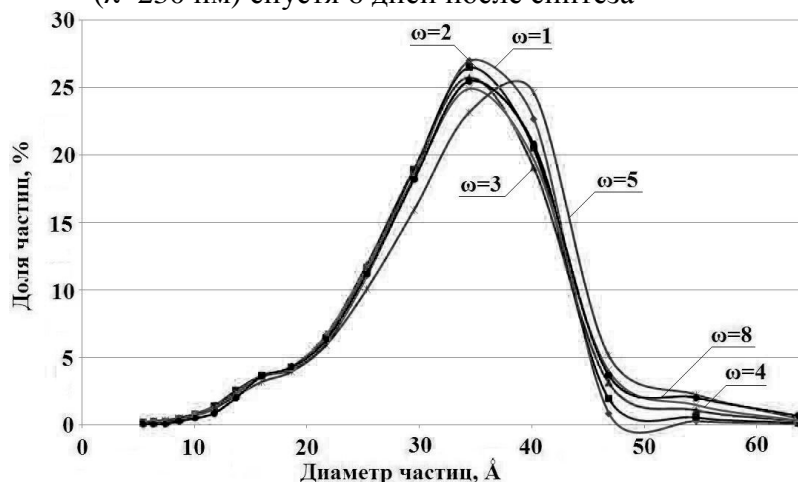


Рис. 5. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов  $H_2O/AOT/$ изооктан/ $PXHC Pd$  с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=230$  нм) спустя 6 дней после синтеза

## Заключение

При сравнении обратно-мицеллярных растворов, содержащих в полярной фазе наночастицы, синтезированные химическим методом, с растворами, содержащими наночастицы синтезированные радиационно-химическим методом наблюдаются следующие различия:

- распределение частиц по размерам для наночастиц, синтезированных химическим методом, более узкое и максимум распределения для наночастиц, синтезированных химическим методом, более узкий и расположен в области меньших размеров частиц;
- в процессе химического синтеза наночастиц часть кварцетина вступает в реакцию и расходуется, что может говорить о том, что кварцетин выступает в роли восстановителя, а не катализатора;
- при детектировании на различных длинах волн результаты рассчитанных размеров отличаются, что может быть связано как с оптическими свойствами растворителя, так и зависимостью спектральных характеристик детектируемых частиц от их размеров.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-08-00566-а, РФФИ-09-08-00758-а и Программы Президиума РАН П-8.*

## Список литературы

1. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. – Т. XLV, № 3. – С. 20-30.
2. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов Ag в обратных мицеллах под воздействием  $\gamma$ -излучения. ХВЭ. 1997. Т. 31. № 5. С. 353.
3. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. – Т. 42, №5. С. 300-316.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
5. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008.
6. Ревина А.А. Патент РФ № 2312741 (2007). Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. РФ // Бюллетень изобретений. – 2007. № 35.
7. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В. Возможности современной хроматографии в исследовании природы адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. - Т.4 с. 689-700.
8. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Обратные мицеллы как нанореакторы для синтеза наночастиц металлов. // Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии: VIII международная научная конференция 14-19 сентября 2008 г., Кисловодск – Севастополь: сб. тез. – Кисловодск: «изд-во СевКавГТУ». 2008. – с. 92-93.
9. Кезиков А.Н., Ревина А.А., Брянцева Н.В. Магомедбеков Э.П. Радиационно-химический синтез наночастиц палладия в обратных мицеллах // Успехи в химии и химической технологии. Москва. 2003. Т. XVII. № 11(35). С. 69.

10. Ревина А.А., Кезиков А. Н., Ларионов О. Г., Дубинчук В. Т. Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия // Рос. хим. журнал 2006. Т. 1. № 4. С. 55-60.

11. Ревина А.А., Паркаева С.А., Суворова О.В., Сергеев М.О., Белякова Л.Д., Золотаревский В.И. Изучение адсорбции наночастиц палладия на кремнеземе методами спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии. // Физическая химия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 6, С.448-454.

12. Пономарёв К.В., Ларионов О.Г., Шафигулина А.Д., Буланова А.В. Исследование обратно-мицеллярных растворов состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/соль палладия, как прекурсоров наночастиц палладия методом эксклюзионной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы (в печати).

13. Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D. Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. – New York: John Wiley & Sons, 1979 – 476 p.

14. Пономарёв К.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Шафигулина А.Д., Бусев С.А., Суворова О.В., Сергеев М.О. Исследование обратно-мицеллярных растворов наночастиц палладия методами хроматографии, спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы (в печати).

---

**Пономарёв Кирилл Валерьевич** – аспирант, Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ларионов Олег Георгиевич** – гл. науч. сотр. ИФХЭ РАН, д.х.н., профессор, Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ревина Александра Анатольевна** – вед. науч. сотр. ИФХЭ РАН, д.х.н., профессор. Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва

**Шафигулина Алевтина Дамировна** – аспирант, Федеральное бюджетное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Суворова Ольга Валентиновна** – генеральный директор ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», Москва

**Ponomaryov Kirill V.** – the post graduate student of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow

**Larionov Oleg G.** – professor, the main scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Revina Alexandra A.** – professor, the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Shafigulina Alevtina D.** – the post graduate student of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

**Suvorova Olga V.** – General Director, LLC “Nanocomposite Materials Laboratory”, Moscow