



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 ω . 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 ω . 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 ω ($\omega=[H_2O]/[AOT]$).

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 γ - ^{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 металлсодержащих 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 ω 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 γ - облучению. Далее в тексте наночастицы, полученные методом радиационно-химического восстановления соединений палладия, будут обозначаться РХНЧ Pd.

2. Химическое восстановление металлсодержащих 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.

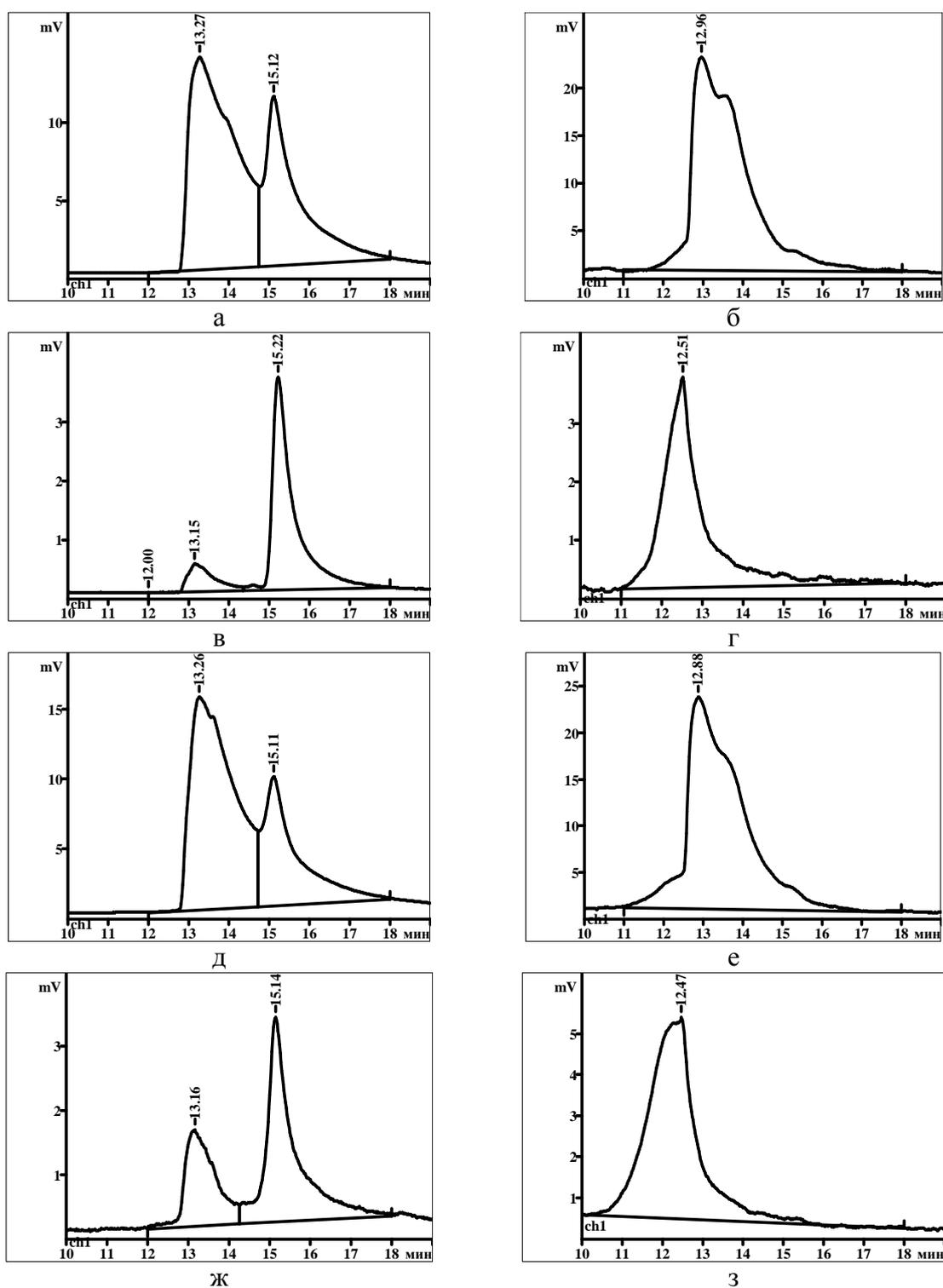


Рис. 1. Хроматограммы наночастиц палладия, полученные методом эксклюзионной хроматографии с детектированием на различных длинах волн: а - ХНЧ Pd $\omega=2$, $\lambda=230$ нм; б - РХНЧ Pd $\omega=2$, $\lambda=230$ нм; в - ХНЧ Pd $\omega=2$, $\lambda=300$ нм; г - РХНЧ Pd $\omega=2$, $\lambda=300$ нм; д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

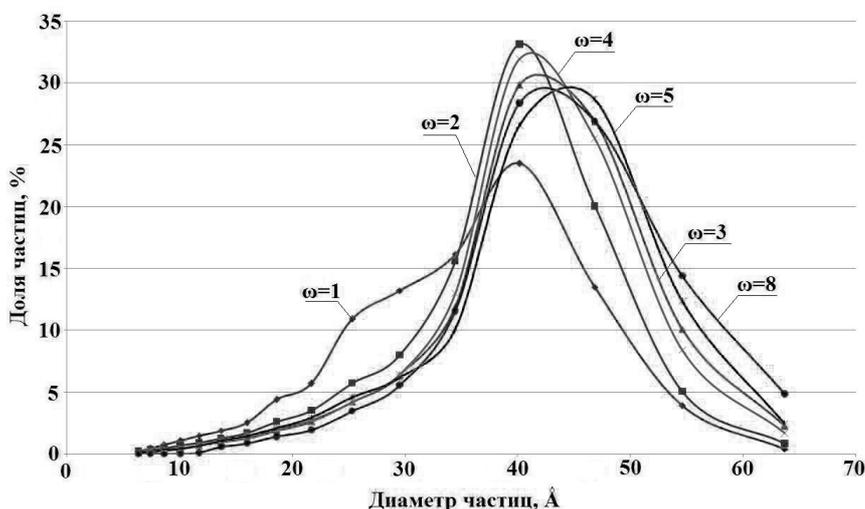


Рис. 2. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов $H_2O/AOT/изооктан/Pd$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=300$ нм) спустя 5 дней после синтеза

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.

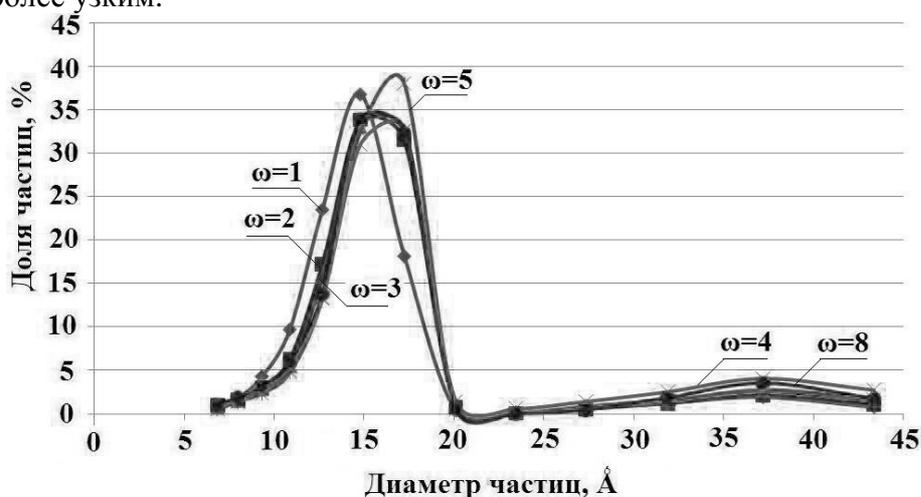


Рис. 3. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов $H_2O/AOT/изооктан/ХНЧ Pd$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=300$ нм) спустя 5 дней после синтеза

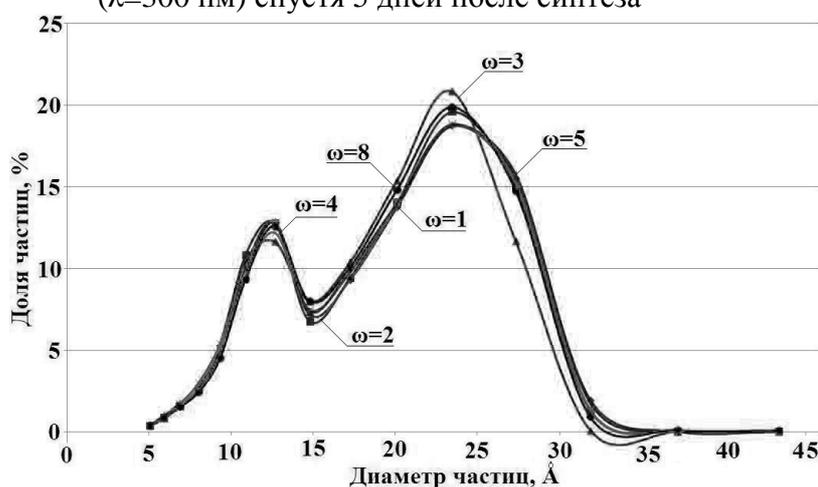


Рис. 4. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов $H_2O/AOT/изооктан/ХНЧ Pd$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=230$ нм) спустя 6 дней после синтеза

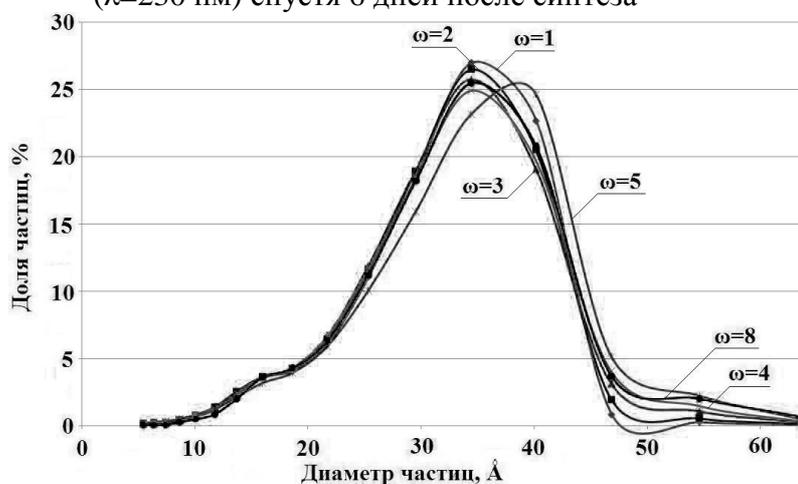


Рис. 5. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов $H_2O/AOT/изооктан/РХНЧ Pd$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=230$ нм) спустя 6 дней после синтеза

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 γ -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