



УДК 543.544.152

## Исследование обратно-мицеллярных растворов состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/соль палладия как прекурсоров наночастиц палладия методом эксклюзионной хроматографии

Пономарёв К.В., Ларионов О.Г.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва*

Шафигулина А.Д., Буланова А.В.

*Самарский государственный университет, Самара*

Поступила в редакцию 11.11.2011 г.

### Аннотация

Метод гель-проникающей хроматографии использован для исследования обратно-мицеллярных растворов состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , как микрореакторов для получения наночастиц металлов. Показана возможность детектирования обратных мицелл методом гель-проникающей хроматографии и получения новых данных по физико-химическим характеристикам обратно-мицеллярных растворов и по поведению таких систем.

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

The method of gel permeation chromatography used to study the reverse-micellar solutions of AOT/isooctane/water and AOT/isooctane/water/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , as microreactors for metal nanoparticles. The possibility of detection of reverse micelles by gel permeation chromatography, and new data on physical and chemical characteristics of reverse-micellar solutions and the behavior of such systems obtained.

**Keywords:** reverse micelles, gel permeation chromatography

### Введение

В настоящее время разработано большое количество методов получения металлических и полупроводниковых наночастиц. Процесс синтеза металлических наночастиц 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 наночастиц и их стабилизации в условиях синтеза необходимо рассматривать совместно [1].

Один из перспективных методов стабилизации и целенаправленного регулирования размеров наночастиц в процессе синтеза связан с получением наночастиц в обратных микроэмульсионных системах. Обратные микроэмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза представлена каплями воды (или другой полярной жидкости), распределенными в неполярной жидкой фазе («масло»). Размер капель воды в зависимости от условий получения микроэмульсии 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 [2]. Поэтому изучение водных обратномиецеллярных растворов как микрореакторов и тех же растворов, содержащих соли металлов (как микрореакторов, заполненных прекурсорами наночастиц металлов) представляет, на наш взгляд, большой научный интерес. Методы хроматографии, как показано в наших предыдущих работах [3-6], позволяют получить ряд новых экспериментальных данных по физико-химическим свойствам таких систем. В настоящее время существует множество методов исследования, как мицеллярных растворов, так и самих мицелл [7,8], но большинство этих методов являются теоретическими. Предложенный метод исследования позволяет экспериментально получить некоторые физико-химические характеристики мицелл.

Целью настоящего исследования являлось изучение обратномиецеллярных растворов состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ; анализ зависимости размеров мицелл от степени гидратации раствора  $\omega$  и от химического состава раствора.

## Эксперимент

Приготовление растворов АОТ/изооктан/вода. Для проведения эксперимента были приготовлены растворы состава АОТ/изооктан/вода с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\omega=1-5;8;10$ ). Для приготовления растворов использовался изооктан хч ( $M=114,23$  г/моль), АОТ (диоктилсульфосукцинат натрия,  $M=444,56$  г/моль). Для исследования был выбран раствор с концентрацией 0,15 М АОТ в изооктане. Это обусловлено тем, что эта концентрация близка либо превышает ККМ. В колбу объёмом 100 мл помещалось 6,6684 г АОТ и доводился до метки изооктаном. Так как АОТ не может быть высушен полностью в растворе почти всегда присутствуют как свободные молекулы АОТ, так и обратные мицеллы, где ядром мицеллы является вода.

Приготовление раствора АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Для проведения экспериментальных измерений были приготовлены растворы состава АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  с различными значениями степени гидратации  $\omega$  ( $\omega=1-5;8;10$ ). К приготовленному ранее 0,15 М раствору АОТ/изооктан/вода добавлялся 0,022 М раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Для исследования обратномиецеллярных растворов, содержащих в полярной фазе воду, и обратномиецеллярных растворов, содержащих водный раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (прекурсор наночастиц палладия), был использован метод гель-проникающей (эксклюзионной, ситовой) хроматографии. В основе метода лежит принцип разделения молекул веществ в зависимости от их размеров. Он широко используется в химии полимеров для определения молекулярно-массового распределения полимеров.

Хроматографическое исследование проводили на хроматографе, оснащённом колонкой для эксклюзионной хроматографии Waters UltraStyragel  $10^3 \text{ \AA}$  ( $d=8 \text{ мм}$ , длина колонки  $30 \text{ см}$ , размер частиц  $5 \text{ мкм}$ ), насосом Knauer WellChrom K-120, дозатором жидкой пробы Rheodyne и спектрофотометрическим детектором Perkin-Elmer LC-55 В ( $V_{\text{яч}}=10 \text{ мкл}$ ). Детектирование проводили на длине волны  $230 \text{ нм}$ . В качестве градуировочных веществ были использованы полистирольные стандарты с массами  $22000$ ,  $11600$ ,  $5050$ ,  $1700$  и  $580 \text{ Да}$ . Подвижная фаза – тетрагидрофуран. Скорость потока подвижной фазы  $0,65 \text{ мл/мин}$  Объем вводимой пробы –  $20 \text{ мкл}$ . Обработку хроматограмм проводили с помощью программы МультиХром, версия 1.6. На рис.1 приведена градуировочная кривая.

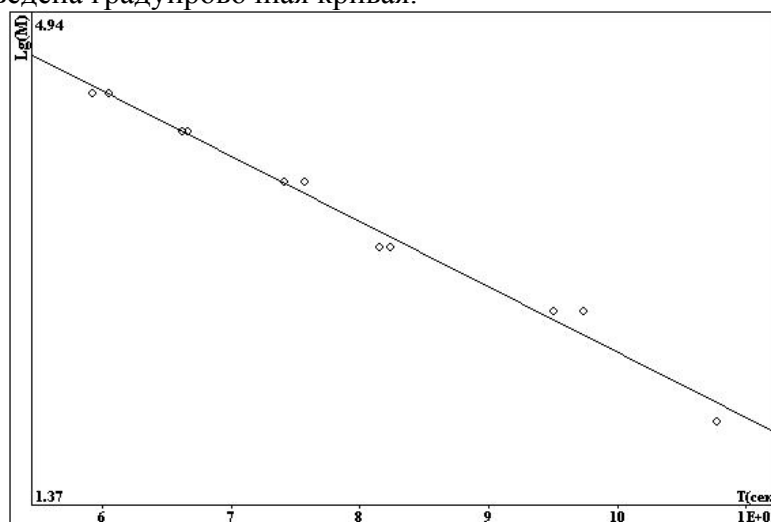


Рис. 1. График калибровки колонки для эксклюзионной хроматографии Waters UltraStyragel  $10^3 \text{ \AA}$  по полистирольным стандартам

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид:

$$L = -0.00472321 \cdot T + 7.19125 \quad (1)$$

где  $L$  – десятичный логарифм молекулярной массы полистирольного стандарта;  $T$  – время удерживания полистирольного стандарта (сек). СКО:  $2,739 \%$

## Результаты и их обсуждение

Хроматограммы обратно-мицеллярных растворов, содержащих в полярной фазе воду, и мицеллярных растворов, содержащих раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , представлены на рис. 2-3. Для хроматограмм мицеллярных растворов с другими  $\omega$  качественно вид кривых не меняется.

Из рис. 2 и 3 видно, что хроматограммы в обратно-мицеллярной системе вода/АОТ/изооктан отличаются от соответствующих хроматограмм в системах, содержащей водный раствор соли. Отсутствие пиков в области малых времен (объемов элюирования) показывает отсутствие полимолекулярных объектов в исследуемом образце.

Применение калибровки для частиц, отличных от полистирольных стандартов, возможно только при выполнении пересчёта на размер частиц, который осуществляется по формуле:

$$r(E) = 0,137 \times M_w^{0,589} \quad (2)$$

где  $M_w$  – молекулярная масса полистирольного стандарта, определённая по калибровочному графику, Да;  $r(\text{Å})$  – радиус частицы (условно сферической)

полистирольного стандарта, имеющего соответствующую молекулярную массу, Å[9].

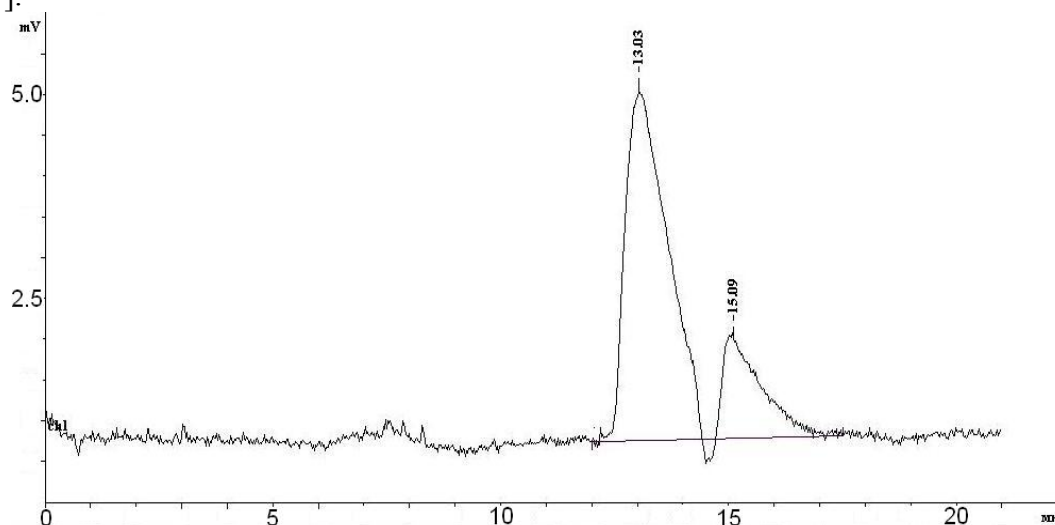


Рис. 2. Хроматограмма обратно-мицеллярной системы вода/АОТ/изооктан ( $\omega=3$ ,  $\lambda=230$  нм)

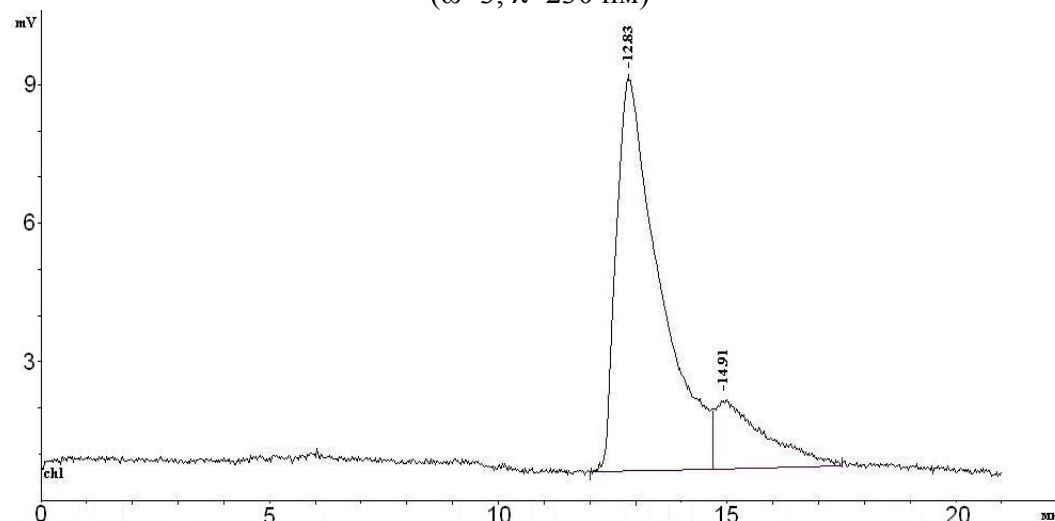


Рис. 3. Хроматограмма обратно-мицеллярной системы водный раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ /АОТ/изооктан ( $\omega=3$ ,  $\lambda=230$  нм)

Этот способ пересчёта использовался в работах [10-15]. В работе [10] данный метод был использован для исследования размеров наночастиц серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах. Было показано, что размеры исследованных частиц, вычисленные по данным эксклюзионной хроматографии, совпадают с размерами, определёнными методом атомно-силовой микроскопии. Это доказало возможность применения калибровки по полистирольным стандартам в методе эксклюзионной хроматографии для определения размеров частиц в обратно-мицеллярных растворах.

По полученным данным построены графики распределения по размерам частиц, содержащихся в исследуемых растворах. Детектируемые частицы могут представлять собой как обратные мицеллы состава АОТ/изооктан/вода и АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , так и агрегаты этих мицелл. Полученные распределения представлены на следующих графиках:

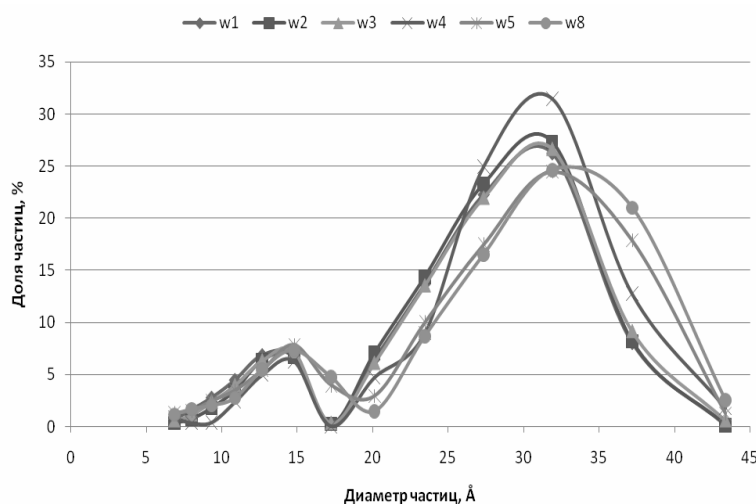


Рис. 4. Распределение детектируемых частиц по размерам для системы  $H_2O/AOT/$ изооктан при разных значениях степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=230$ нм)

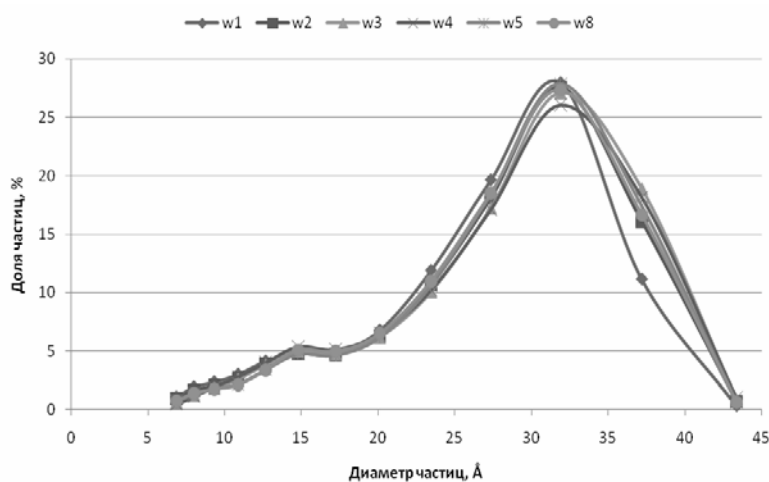


Рис. 5. Распределение детектируемых частиц по размерам для системы водный раствор  $Pd(NO_3)_2/AOT/$ изооктан при разных значениях степени гидратации  $\omega$  ( $\lambda=230$  нм)

Как видно из рисунков при переходе от водных мицелл (рис. 4) к мицеллам, содержащим растворы  $Pd(NO_3)_2$  (рис. 5), происходит частичное исчезновение границы между двумя фракциями детектируемых частиц. Первая фракция содержит более мелкие частицы (от 1 до 1,6 нм) – она остаётся в виде плеча на графике распределения по размерам для мицеллярных растворов, содержащих соль палладия. Для распределения водных мицелл чётко виден сдвиг максимумов распределения по размерам и средних размеров частиц второй фракции в сторону более крупных размеров для образцов с большими значениями степени гидратации ( $\omega=5$  и 8). Также можно заметить, что кривая распределения частиц по размерам для раствора с  $\omega=4$  имеет несколько отличную от других кривых форму. Это позволило предположить, что значение  $\omega$  влияет на размер водного пула мицелл и, как следствие, на размер детектируемых частиц, что согласуется с данными более ранних исследований по этой теме [16, 17]. При этом возрастание средних размеров частиц происходит при  $\omega=5$ , а значение  $\omega=4$  является переходным. Но данное явление перестаёт наблюдаться при переходе от водных мицелл к мицеллам, содержащим  $Pd(NO_3)_2$ .

Это можно объяснить не очень большим различием значений степеней гидратации  $\omega$  исследуемых растворов и наличием взаимодействий ионов, содержащихся в гидратированной форме в водном растворе  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , с гидрофильной частью молекул мицеллообразующего ПАВ - АОТ. Из рис. 4 и 5 следует, что добавление соли палладия в раствор незначительно увеличивает размер детектируемых частиц.

### Заключение

При переходе от мицеллярных растворов, содержащих в полярной фазе воду, к растворам, содержащим соль  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , не происходит существенного изменения диапазона размеров детектируемых частиц. На этом основании можно предположить, что в ходе эксперимента происходит детектирование мицелл (или их агрегатов), содержащих воду или раствор соли в полярной фазе. Для обратномицеллярных растворов, содержащих в полярной фазе воду, наблюдалось увеличение средних размеров мицелл при возрастании степени гидратации  $\omega$ , что согласуется с данными более ранних исследований по этой теме [16, 17]. Но для обратномицеллярных растворов, содержащих  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  данная зависимость не была обнаружена. Возможно, это связано с возникновением электростатических взаимодействий ионов  $\text{Pd}^{2+}$  с гидрофильными фрагментами молекулы АОТ, что могло привести к изменению структуры мицелл. Размеры детектируемых частиц при добавлении к раствору АОТ/изооктан/вода соли палладия незначительно увеличиваются.

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

### Список литературы

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
2. 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.
3. Л.Д. Белякова, О.Г. Ларионов, Л.Н. Коломиец, А.А. Ревина, А.А. Волков Использование газовой и жидкостной хроматографии для исследования адсорбционных свойств наноматериалов и сорбентов, модифицированных стабильными наночастицами металлов // Хроматография на благо России. М. Граница. 2007, С. 43-60
4. Романов А.В., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Использование хроматографии для изучения адсорбции стабильных наночастиц серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006, Т.6, Вып. 2, С. 242-249
5. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Волков А.А., Суворова О.В., Белякова Л.Д. Хроматографические и оптические характеристики стабильных наночастиц железа, полученных в обратных мицеллах в присутствии кверцетина в качестве восстановителя // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Т. 8, Вып. 1, С. 60-65
6. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В. Возможности современной хроматографии в исследовании природы и адсорбционных свойств наноразмерных частиц металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. – Т 4, Вып. 6. - С. 689-700.

7. Kurumada K., Shioi A., Harada M. Dynamical Behavior and Structure of Concentrated Water-in-Oil Microemulsions in the Bis(2-ethylhexyl)phosphate Systems // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 46. P. 16982.
8. Ikeda Sh., Hayashi Sh., Imae T. Rodlike micelles of sodium dodecyl sulfate in concentrated sodium halide solutions // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. № 1. P. 106.
9. 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.
10. Волков А.А. Жидкостная хроматография мицеллярных растворов наночастиц металлов: Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. – М., 2009. – 106 с.
11. Fisher Ch-H., Weller H., Katsikas L., Henglein A. Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 30. HPLC Investigation of Small CdS Particles // *Langmuir* 1989. V.5., P. 429-432
12. Siebrands T., Giersig M., Mulvaney P., Fisher Ch-H. Steric Exclusion Chromatography of Nanometer-Sized Gold Particles // *Langmuir* 1993. V.9, P. 2297-2300.
13. Fisher Ch-H., Giersig M., Siebrands T. Analysis of colloidal particles V. Size-exclusion chromatography of colloidal semiconductor particles // *J.Chromatography.* 1994. V.A. 670. P.89-97
14. Farrell Dorothy., Majetich A., Wilcoxon Jess P. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles // *J.Phys. Chem. B* 2003. V. 103. P. 11022-11030
15. Krueger Karl M., Al-Somali Ali M., Falkner Joshua C., Colvin Vicki L. Characterization of Nanocrystalline CdS by Size Exclusion Chromatography // *Anal. Chem.* 2005. V.77. P.3511-3515
16. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. – Т. 42, № 5. – С. 308-314.
17. Бричкин С.Б. Физико-химические свойства наночастиц и гибридных наноструктур в мицеллярных и коллоидных растворах: автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук / Институт проблем химической физики РАН. – Черноголовка, 2010. – 44 с.

**Пономарёв Кирилл Валерьевич** – аспирант, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Ларионов Олег Георгиевич** – гл. науч. сотр. ИФХЭ РАН, д.х.н., профессор, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Шафигулина Алевтина Дамировна** – студент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Самарский государственный университет", Самара

**Буланова Анжела Владимировна** – д.х.н., профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Самарский государственный университет", Самара

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

**Shafigulina Alevtina D.** – student, Federal government budgetary institution of higher education "Samara State University", Samara

**Bulanova Angela V.** – professor, Federal government budgetary institution of higher education "Samara State University", Samara