



УДК 541

Исследование обратно-мицеллярных растворов наночастиц палладия методами хроматографии, спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии

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

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

Суворова О.В.

Лаборатория нанокompозитных материалов «Ланаком», Москва

Сергеев М.О.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 16.02.2012 г

Аннотация

Методы гель-проникающей (эксклюзионной, ситовой) хроматографии, спектрофотометрии (СФМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) использованы для исследования обратно-мицеллярных растворов (ОМР) состава $H_2O/AOT/изооктан/наночастицы(NP) Pd$ с различными значениями степени гидратации раствора ω ($\omega=[H_2O]/[AOT]$). Получены новые данные по физико-химическим характеристикам обратно-мицеллярных растворов. Проведен сравнительный анализ размеров частиц для растворов различного химического состава ($H_2O/AOT/изооктан$, $H_2O/AOT/изооктан/Pd(NO_3)_2$, $H_2O/AOT/изооктан/NP Pd$), исследован процесс их формирования.

Ключевые слова: наночастицы, обратные мицеллы, спектрофотометрия, гель-проникающая хроматография, атомно-силовая микроскопия

Methods of gel permeation chromatography, spectrophotometry and atomic-force microscopy were used to study the reverse micellar solutions of $H_2O/AOT/isooctane/nanoparticles(NP) Pd$ with different values of the degree of hydration of the solution ω ($\omega=[H_2O]/[AOT]$). New data on physico-chemical characteristics of reverse micellar solutions obtained. Analysis of particle size for the solutions of different chemical composition are conducted ($H_2O/AOT/isooctane$, $H_2O/AOT/isooctane/Pd(NO_3)_2$, $H_2O/AOT/isooctane/NP Pd$), the process of their formation are investigated.

Keywords: nanoparticles, reverse micelle, spectrophotometry, gel-permeation chromatography, atomic-force microscopy

Введение

В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН работы по изучению наночастиц металлов, синтезированных в обратных мицеллах, с использованием хроматографических методов были начаты в 2003 году [1-4]. При

разработке методов получения наноразмерных частиц в жидкой фазе одной из самых важных проблем было найти способ стабилизации наночастиц, используя подходы современной коллоидной химии [5, 6] и использовать для генерации промежуточных металлсодержащих частиц импульсные методы радиолиза [7].

Один из перспективных методов получения, стабилизации и целенаправленного регулирования размеров наночастиц в процессе синтеза связан с использованием в качестве микрореактора обратных мицелл [8, 9]. Размер водного пула в зависимости от условий получения обратно-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 [6]. Этот метод успешно применялся для синтеза различных наночастиц металлов и их сплавов как сферической, так и несферической формы. Образование наночастиц может происходить в результате химического, радиационно-химического или фотохимического восстановления ионов соответствующих металлов.

Целью настоящего исследования является изучение физико-химических свойств обратно-мицеллярных растворов состава $H_2O/AOT/$ изооктан/ $NCH Pd$ и анализ зависимости размеров мицелл от степени гидратации раствора ω .

Эксперимент

Синтез наночастиц палладия

Наночастицы палладия в мицеллярных растворах были получены в лаборатории нанокompозитных материалов «Ланакон» путем радиационно-химического восстановления при использовании излучения γ - ^{60}Co [10]. 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 ставили на γ - облучение.

Спектры оптического поглощения 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 0,15 М р-р АОТ в изооктане.

Эксклюзионная хроматография

Исследование методом эксклюзионной хроматографии проводили по методике, описанной в работе [11].

Атомно-силовая микроскопия

Для исследования размеров частиц использовался сканирующий зондовый микроскоп Multimode с контролером Nanoscope IV фирмы Veeco в режиме атомно-силового микроскопа. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме. Использовались кремниевые кантилеверы фирмы NT-MDT (Россия) типа NSG 01 с резонансной частотой 160 кГц и коэффициентом жесткости 5 Н/м. Диаметр частиц принимался равным высоте в предположении их сферической формы. Точный диаметр частиц в латеральном направлении определить не представляется возможным из-за недостаточного разрешения микроскопа. Использование метода АСМ для измерения размеров $NCH Pd$ из мицеллярных растворов потребовало разработки специальной пробоподготовки образцов раствора NCH на поверхности

слюды. Примеси АОТ и следы углеводорода, которые мешают визуализации частиц, смывали дистиллированной водой.

Результаты и их обсуждение

Спектры оптического поглощения обратно-мицеллярных растворов состава $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ с различными значениями степени гидратации ω представлены на рис. 1.

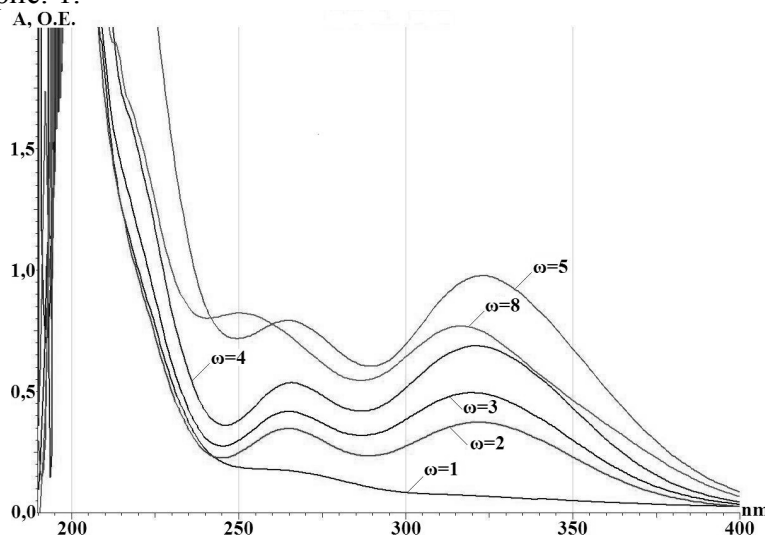


Рис. 1. Спектры оптического поглощения обратно-мицеллярных растворов состава $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ с различными значениями ω спустя 5 дней после синтеза

Сравнивая спектры, представленные на рис. 1, для всех растворов четко выражены два пика, имеющих максимумы при $\lambda \sim 265$ нм и $\lambda \sim 323$ нм. Максимум третьей полосы - в области $\lambda \sim 210$ нм, регистрируется при разбавлении раствора. При $\lambda \sim 265$ нм в растворе ($\omega=1$) пик выражен не четко. С увеличением ω от 2 до 5 наблюдается возрастание оптической плотности ОМР, причём увеличение значительное - при переходе от раствора с $\omega=4$ (0,54 О.Е.) к $\omega=5$ (0,79 О.Е.). Для ОМР ($\omega=8$) происходит сдвиг полос в УФ-области спектра до $\lambda \sim 253$ нм и второго пика до $\lambda \sim 318$ нм. Поглощение при $\lambda \sim 323$ нм в растворе с $\omega=1$ почти отсутствует. С увеличением ω от 2 до 5 происходит увеличение оптической плотности раствора. Для раствора с $\omega=8$ наблюдается уменьшение оптической плотности всего спектра, по сравнению со спектром раствора с $\omega=5$.

Типичная хроматограмма, полученная методом эксклюзионной хроматографии, обратно-мицеллярных растворов, содержащих наночастицы палладия, синтезированные радиационно-химическим методом, представлена на рис. 2.

Калибровка прибора проводилась по полистирольным стандартам [12]. Для применения данной калибровки к исследуемым образцам необходимо сделать пересчёт при помощи следующего уравнения:

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

где M_w – молекулярная масса полистирольного стандарта, определённая по калибровочному графику, Да; r – радиус частицы (условно сферической)

полистирольного стандарта, имеющего соответствующую молекулярную массу, Å [12].

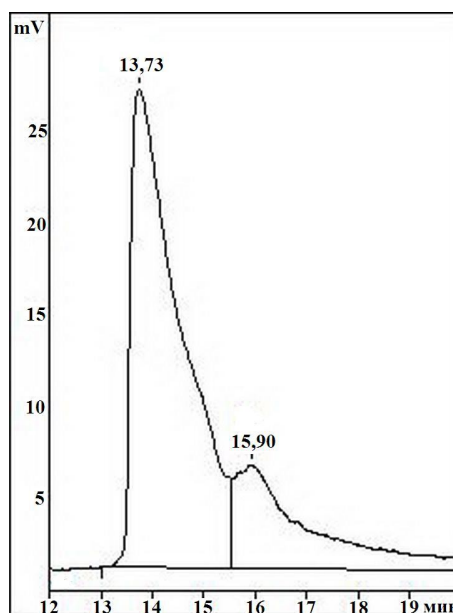


Рис. 2. Хроматограмма обратного-мицеллярного раствора состава $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ ($\omega=2$, $\lambda=230$ нм) спустя 5 дней после синтеза

По полученным данным построен график распределения НЧ Pd по размерам. Детектируемые частицы могут представлять собой как обратные мицеллы состава $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$, так и агрегаты этих мицелл. Полученные распределения представлены на рис. 5. Следует отметить, что полученные результаты, в силу сделанных допущений при пересчете, могут отличаться от истинных. Но, поскольку, допущения одинаковы для всего массива данных, то можно предположить, что они правильно передают характер распределения. Кроме того, в работе [12] показано, что размеры частиц, полученные методом эксклюзионной хроматографии и методом электронной микроскопии, совпадают.

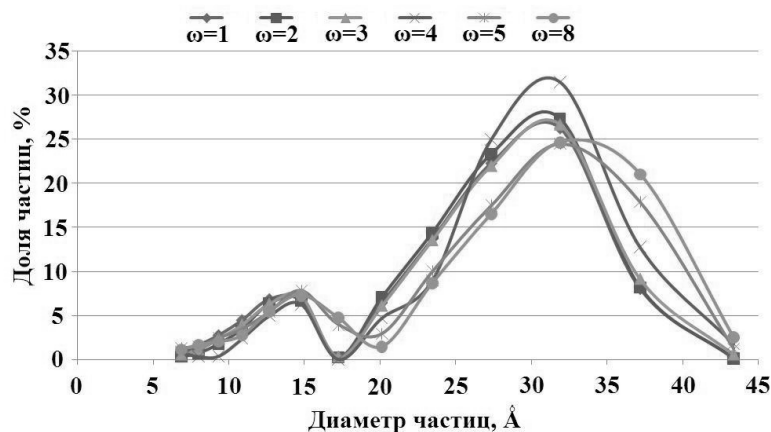


Рис. 3. Распределение детектируемых частиц по размерам для системы $H_2O/AOT/изооктан$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=230$ нм)

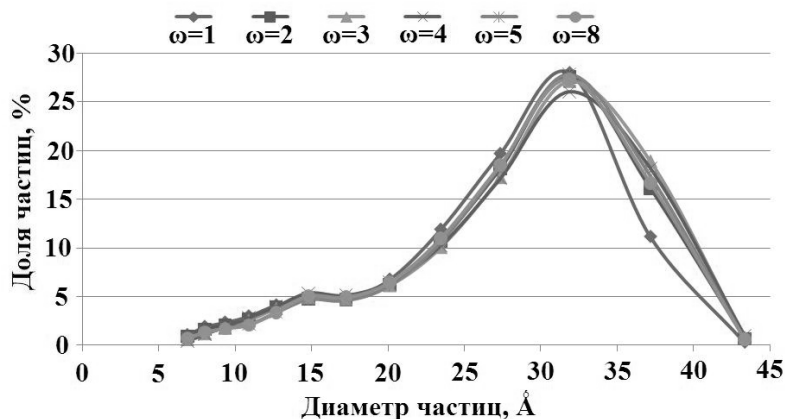


Рис. 4. Распределение детектируемых частиц по размерам для системы $H_2O/AOT/изооктан/Pd(NO_3)_2$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=230$ нм)

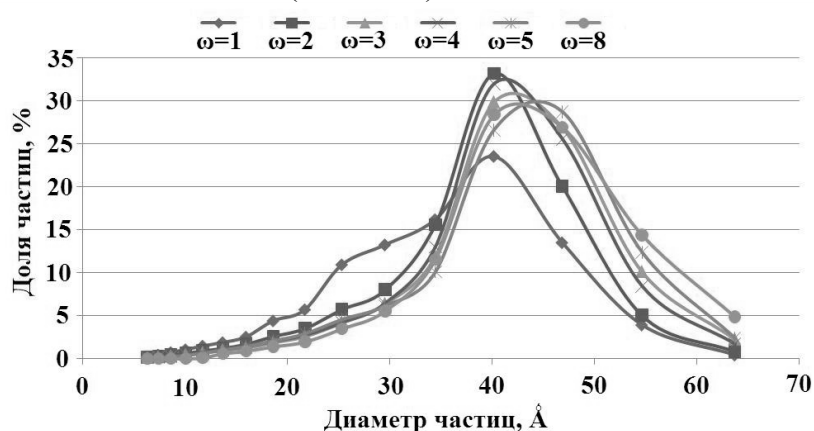


Рис. 5. Распределение детектируемых частиц по размерам для растворов $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ с различными значениями степени гидратации ω ($\lambda=300$ нм) спустя 5 дней после синтеза

В работе [11] нами исследовано распределение по размерам в зависимости от ω для растворов состава $H_2O/AOT/изооктан$ и $H_2O/AOT/изооктан/Pd(NO_3)_2$ (рис. 3, 4). Сравнивая эти распределения с распределением НЧ Pd (рис. 5) можно сделать вывод, что при синтезе НЧ Pd происходит сдвиг в распределении частиц в сторону больших размеров.

Как можно видеть, введение соли в ОМР (рис. 3 и 4) приводит к похожим результатам для всех растворов вне зависимости от ω (за исключением ОМР с $\omega=1$). На рис. 3 можно наблюдать увеличение доли детектируемых частиц с $d\sim 35-40$ Å для растворов с $\omega=5$ и $\omega=8$, за счёт уменьшения доли частиц с $d\sim 20-35$ Å. Это может быть связано с появлением ассоциатов детектируемых частиц.

Как показано на рис. 5, происходит увеличение доли детектируемых частиц с $d\sim 40$ Å и появляются новые частицы с $d\sim 40-60$ Å. В то время как в растворах $H_2O/AOT/изооктан$ и $H_2O/AOT/изооктан/Pd(NO_3)_2$ частицы с $d\sim 40-60$ Å отсутствуют. Такой эффект вероятно может быть вызван увеличением размеров мицелл $H_2O/AOT/изооктан/НЧ Pd$ при образовании НЧ Pd, либо изменениями в структуре мицелл.

Для проверки результатов, полученных методом эксклюзионной хроматографии, были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии. На рис. 6 представлены АСМ-изображения системы

$H_2O/AOT/$ изооктан/ $HЧ Pd$ до прохождения хроматографической системы. На рис. 6 видны наночастицы (белые точки) и бесформенные образования вокруг них, по нашим предположениям это агрегаты из молекул АОТ. После прохождения хроматографической системы были отобраны две фракции для последующего исследования методом АСМ. Первая фракция отбиралась во временном интервале от 13 до 14,4 минут, вторая фракция - от 14,4 до 15,2 минут, что соответствует разным участкам пика на рис. 2. На рис. 7 показаны АСМ-изображения системы $H_2O/AOT/$ изооктан/ $HЧ Pd$ после прохождения хроматографической системы (рис. 7а) и размеры частиц по оси z в указанной на рис. 7а области измерений. Из анализа представленных результатов (рис.7) можно сделать вывод о монодисперсности системы.

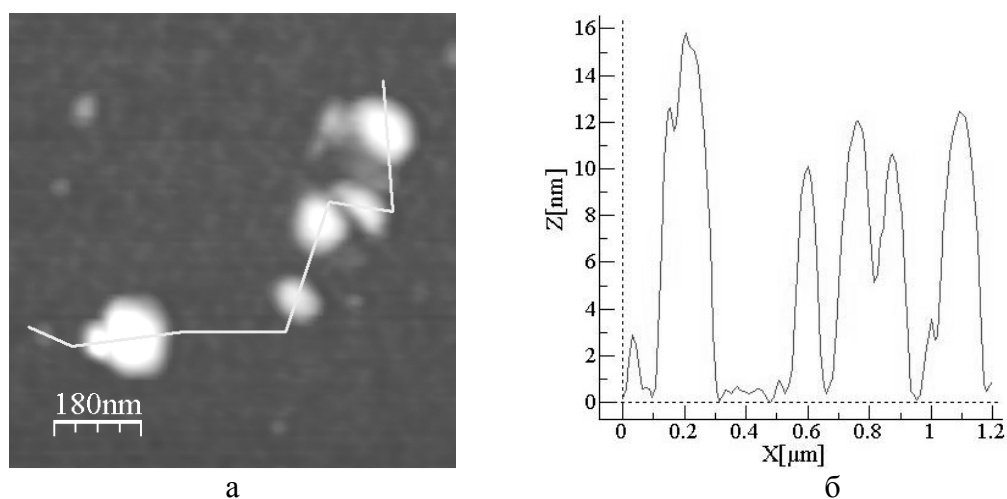


Рис. 6. $H_2O/AOT/$ изооктан/ $HЧ Pd$ $\omega=2$ до прохождения хроматографической системы. а - АСМ-изображение; б – размер частиц по оси z, нм

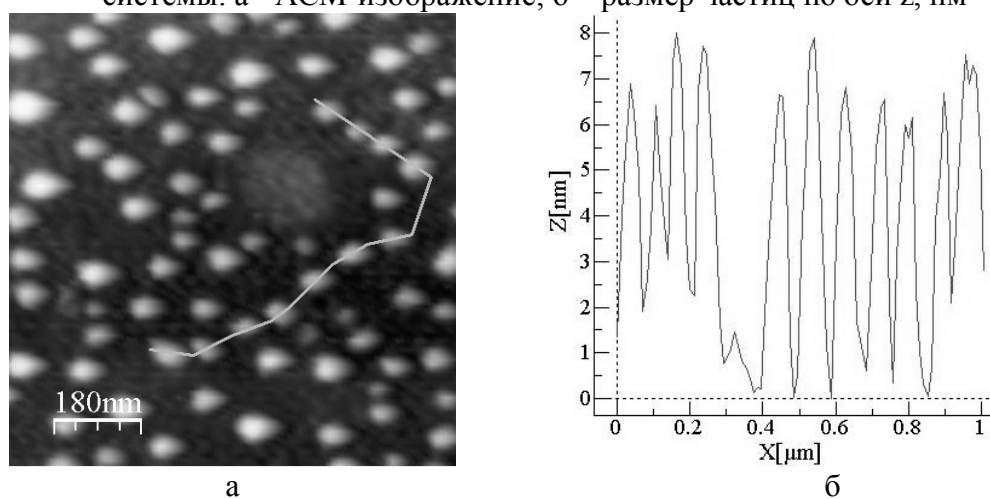


Рис. 7. $H_2O/AOT/$ изооктан/ $HЧ Pd$ $\omega=2$ первая фракция. а – АСМ-изображение; б - размер частиц по оси z, нм

Сравнивая размеры частиц, полученные методом эксклюзионной хроматографии и методом АСМ (рис. 5, 7б, 8б) можно говорить о том, что размеры, полученные методом эксклюзионной хроматографии, несколько отличаются от размеров, полученных методом АСМ.

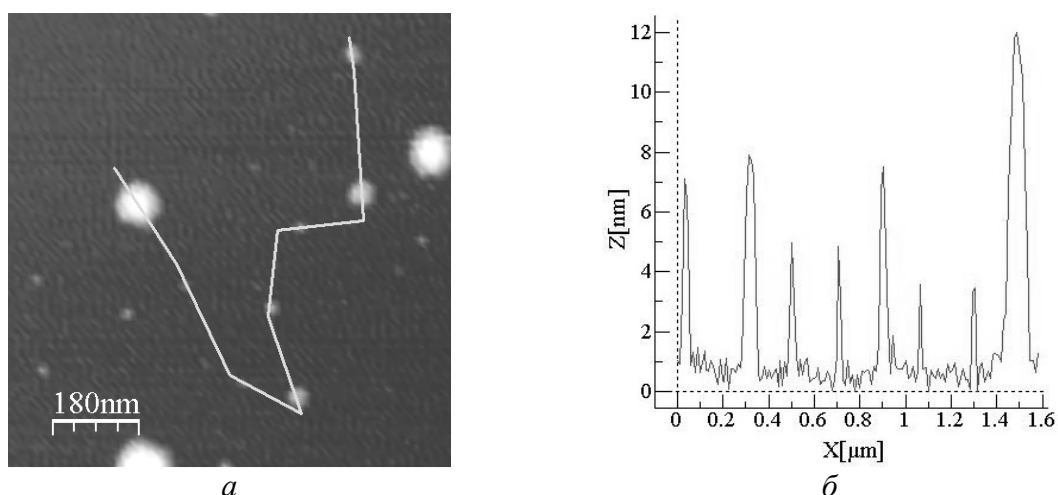


Рис. 8. $\text{H}_2\text{O}/\text{АОТ}/\text{изооктан}/\text{НЧ Pd } \omega=2$ вторая фракция.
а - АСМ-изображение; *б* - размер частиц по оси *z*, нм

В теоретических методах размер мицелл определяется главным образом отношением молярных концентраций воды и АОТ ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$). При этом из простых геометрических соображений [14] получается линейная зависимость размера пула мицелл от ω :

$$R = \frac{3V_w}{a_o} \omega + \frac{3V_n}{a_o} \quad (2)$$

где R – радиус водного пула, $V_w = 30 \text{ \AA}^3$ – объём молекулы воды, V_n – объём полярной части молекулы ПАВ, a_o – площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ на границе раздела вода – масло. Обратные микроэмульсии на основе АОТ способны сольбилизовать довольно большое количество воды [15] (считается, что максимально возможное ω примерно 60).

Мицеллы на основе АОТ имеют сферическую форму, а радиус их пула описывается формулой (2) с параметрами $a_o = 63 \text{ \AA}^2$ и $V_n = 222 \text{ \AA}^3$ [16].

Радиус водного пула, вычисленный по формуле (1) для $\omega=1$ равен 12 \AA , для $\omega=8$ – 22 \AA , однако расчёты не учитывают углеводородной части молекул АОТ. Возможно, этим объясняется различие теоретических и экспериментальных данных.

На рис. 8а показано АСМ-изображение НЧ Pd второй отобранной фракции. Соответствующие размеры частиц приведены на рис. 8б. Размеры мицеллярных частиц во второй фракции несколько меньше, чем в первой, что соответствует принципу разделения, заложенного в метод эксклюзионной хроматографии, когда первыми выходят частицы с бóльшими размерами.

Различные значения размеров детектируемых частиц полученных экспериментальными методами могут быть обусловлены как недостаточно корректным пересчетом молекулярных масс, полученных из калибровки по полистирольным стандартам, на размер наночастиц по формуле (1), так и ошибками, возникающими в процессе измерений как методом эксклюзионной хроматографии, так и методом АСМ.

Из полученных данных, на наш взгляд, следует, что пик на хроматограмме действительно принадлежит НЧ Pd. Полученные методом эксклюзионной хроматографии размеры частиц, с учетом сделанных выше допущений, соответствуют размерам частиц, полученным методом АСМ. Как показала обработка АСМ-изображений, имеется известный произвол при их трактовке, зависящий от метода их сканирования. Интересно отметить, что размеры НЧ Pd

отличаются от размеров исходных мицелл $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}/\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Но, видимо, мы определяем размеры НЧ вместе с их мицеллярной оболочкой.

Заключение

При переходе от растворов $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}/\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ к растворам состава $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}/\text{НЧ Pd}$ происходит увеличение размеров детектируемых частиц, определённых методом эксклюзионной хроматографии. Это может говорить о том, что в процессе хроматографирования происходит детектирование не самих наночастиц, а НЧ вместе с их мицеллярной оболочкой.

Полученные методом эксклюзионной хроматографии данные по размерам детектируемых частиц подтверждены методом атомно-силовой микроскопии. Изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, показывают, что хроматографическая система выступает в роли фильтра или диспергатора исследуемого раствора, т.е. хроматографическую систему можно использовать в качестве конечного способа фракционирования наночастиц перед их непосредственным использованием.

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

Список литературы

- 1.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, Вып. 4, С. 689-700.
- 2.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.
- 3.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.
- 4.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.
- 5.Сергеев Г.Б. Нанохимия. М: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
- 6.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.
- 7.Ершов Б.Г. Ионы металлов в необычных и неустойчивых состояниях окисления в водных растворах: получение и свойства // Успехи химии. 1997. Т. 66. Вып. 2. С. 103-116.

8. 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.

9. 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.

10. Ревина А.А. Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008.

11. 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, 2012, Т. 12, Вып. 3, С. 325-331.

12. 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.

13. Farrell Dorothy., Majetich A., Wilcoxon Jess P. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles // J.Phys.Chem. B 2003. V.103. Pp.11022 – 11030.

14. Kotlarchyk M., Chen S.-H., Huang J. S. Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsion by Small-Angle Neutron Scattering. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3273–3276.

15. Fletcher P.D.I., Howe A.M., Robinson B.H. The Kinetics of Solubilise Exchange between Water Droplets of a Water-in-oil Microemulsion // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. P. 985–1006.

16. Товстун С.А. Анализ процессов зарождения и роста наночастиц в истинных и обратно-мицеллярных растворах.// Автореф. диссертации, к.ф.-м.н. Черноголовка. ИПХФ РАН. 2010 г.

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

Шафигулина Алевтина Дамировна – аспирант. 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, Москва

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. – the post graduate student 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

Бусев Сергей Алексеевич – науч. сотр. ИФХЭ РАН, д.х.н., профессор. 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

Сергеев Михаил Олегович – ведущий инженер. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Busev Sergey A. – the chief scientific worker of A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

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

Sergeev Mikhail O. – leading engineer, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow