

Получение коллоидных растворов высокой вязкости (геля) на основе инкапсулированных металлических наночастиц

*К. В. Ляпина^a, П. Г. Дульнев^b, А. И. Маринин^c, А. И. Устинов^a,
Т. В. Мельниченко^a, В. В. Олишевский^c

^aИнститут электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины,
ул. Горького, 68, Киев-03150, Украина, *e-mail: kirulya@mail.ru

^bИнститут биоорганической химии и нефтепродуктов,
Харьковское шоссе, 50, Киев-01000, Украина

^cНациональный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев-01601, Украина

Разработан метод получения коллоидного раствора высокой вязкости (геля), содержащий в качестве прекурсора металлические наночастицы, инкапсулированные в соляную матрицу. Показана возможность перевода данного геля в стабильную суспензию на основе наноструктурных органических и неорганических комплексов, имеющих большую удельную поверхность и характеризующихся узкой дисперсией размеров металлических наночастиц.

Ключевые слова: электронно-лучевая технология, испарение, инкапсулированные нанопорошки, химически инертная матрица, распределение частиц по размерам, узкая дисперсность частиц, удельная поверхность, высокая поверхностная активность, дзета-потенциал, метод получения стабильного коллоидного раствора (геля), биосовместимый или биоактивный материал.

УДК 669.187.526.001.5

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день нанотехнология – перспективнейшее направление для исследований и создания новых материалов. Уменьшение размера частицы обычных металлов приводит к проявлению особых свойств, которые не характерны им в массивном состоянии. Это открывает новые возможности их применения в различных областях. Среди множества наноструктурированных систем коллоидные растворы, содержащие наночастицы металлов, являются одними из наиболее изучаемых. Относительная простота приготовления и удобство использования этих растворов делают их весьма привлекательными во вспомогательных этапах современных технологий. Такие растворы на основе нанопорошков металлов находят применение в качестве исходного вещества для приготовления минеральных удобрений, препаратов по борьбе с грибковыми болезнями у животных и растений, растительными клещами, БАДов для пищевой промышленности, присадок к смазочным материалам, красящих и магнитных пигментов и т.д. Перспективными являются такие направления, как катализ, оптика, биотехнологии, информатика, микроэлектроника и т.д. Ограничением в этой области является получение устойчивой суспензии с заданными размером и концентрацией наночастиц металлов.

Синтезу наночастиц металлов и получению стабильных коллоидов для разработки новых

материалов, обладающих рядом специальных свойств, посвящено большое количество работ. Ряд методов разработан для формирования устойчивых коллоидных систем, содержащих комплексы как источника металла, например HAuCl_4 и т.д., либо индуктивные агенты, например NaBH_4 , H_2 , цитрат, NaOH , которые позволяют образование кластера, либо же стабилизирующие агенты, например поверхностно-активные вещества, функциональные олигомеры и полимеры, и т.д., которые затрудняют агломерацию частиц. Успешной подготовке коллоидных растворов металлических наночастиц способствует выбор лигандов или стабилизаторов, предотвращающих коалесценцию частиц. Например, в водном растворе эффективными являются полимерные стабилизаторы. Тем не менее в органической среде, как правило, используются длинные поверхностные цепи или специфические лиганды [1–5].

Стабильность коллоидной системы определяется временным фактором, а также термодинамической устойчивостью. Воздействие температуры благоприятствует тенденции агломерации коллоидных наночастиц металлов. Для повышения устойчивости такой системы в качестве дисперсионной или стабилизирующей среды с повышенной вязкостью используют растительные масла и их производные. Например, олеиновую и лауриновую кислоты применяют в качестве ста-

билизаторов для синтеза магнитных наночастиц. Так же используют касторовое масло в качестве диспергатора для AuNP [6–9].

В данной работе получены устойчивые коллоидные растворы с высокой вязкостью (гели) на основе биосовместимых веществ с использованием в качестве прекурсора наночастиц металлов, инкапсулированных в солевую матрицу (NaCl).

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Нанопорошки биогенных металлов получали совместным осаждением из паровой фазы металлов и галогенида щелочных металлов методом электронно-лучевого осаждения [10]. Такая инкапсуляция металлических частиц в химически инертную матрицу, с одной стороны, ограничивает их по размеру, а с другой – обеспечивает формирование на их поверхности защитной оболочки (рис. 1). Это не только предотвращает процессы консолидации частиц при хранении, но и защищает их от взаимодействия с атмосферой.

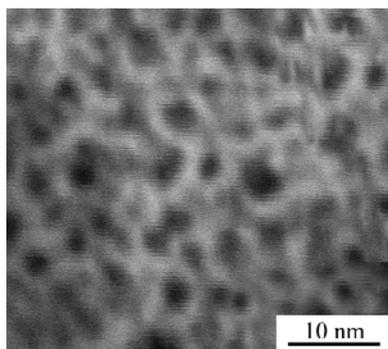


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (светлое поле) конденсата, формирующегося в процессе совместного осаждения паров меди и хлорида щелочного металла.

Статистическая обработка результатов измерения позволила построить диаграмму распределения наночастиц по размерам, представленную на рис. 2. Видно, что наибольшее количество частиц имеет размер 6–7 нм.

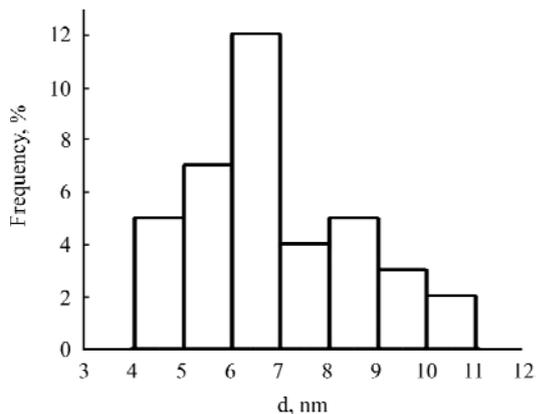


Рис. 2. Распределение по размерам наночастиц меди.

Такая композитная структура позволяет длительно хранить инкапсулированные наночастицы в обычной атмосфере, а затем путем растворения оболочки соли использовать их для получения коллоидного раствора.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОЙ ВЯЗКОСТИ (ГЕЛЕЙ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА

Для длительной стабилизации нанопорошков в форме коллоидного раствора разработан способ диспергирования этих порошков в композиции полиэтиленгликолей (ПЭГ 1500–8000 в объеме 4–7 частей и ПЭГ 400–600 в объеме 3–6 частей) [11]. Исходный порошок, помещенный в жидкость, подвергали диспергированию в течение 60 мин, сопровождаемому нагревом до 60–80°C. Однако, как и любой коллоид, данная система под воздействием внешних факторов или времени будет стремиться к агломерации. С целью предотвращения такого явления на последней стадии получения применяется быстрое охлаждение коллоидного раствора. Такой подход позволяет хранить полученный гель длительное время в компактной форме. Внешний вид коллоидного раствора высокой вязкости (геля) показан на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид коллоидного раствора высокой вязкости (геля).

Понизить вязкость такого геля можно, введя в суспензию воду. Свойства полученной суспензии исследовали с помощью прибора Zetasizer Nano ZS. Распределение частиц по размерам представлено на рис. 4а, для сравнения: на рис. 4б представленное распределение по размерам коллоидного раствора получено без фазы образования геля. Видно, что такое понижение вязкости не вызывает агрегативный процесс. Размер частиц не изменяется.

Сравнивая распределение частиц по размерам в прекурсор (наночастицы меди, инкапсулированные в соляную матрицу), представленное на рис. 2, и в коллоидном растворе (рис. 4), отметим, что средний размер частиц в растворе меньше, чем в прекурсор. Можно предположить, что в прекурсор частицы представляют

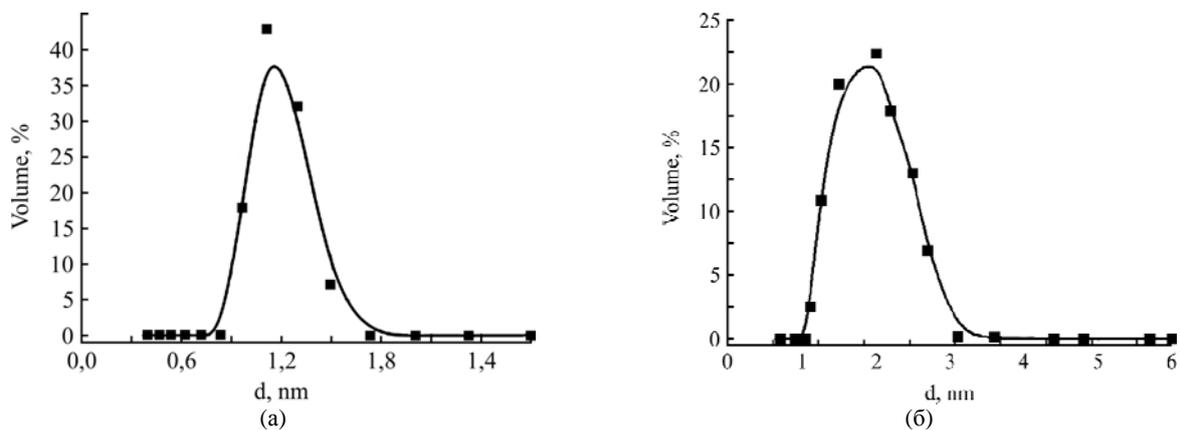


Рис. 4. Распределение по размерам наночастиц алюминия в суспензии после понижения вязкости (а) и меди в исходной (невысокой вязкости) суспензии (б).

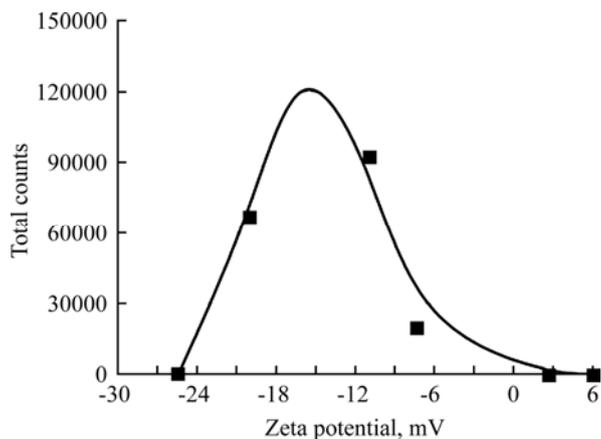


Рис. 5. Дзета-потенциал для алюминиевых наночастиц.

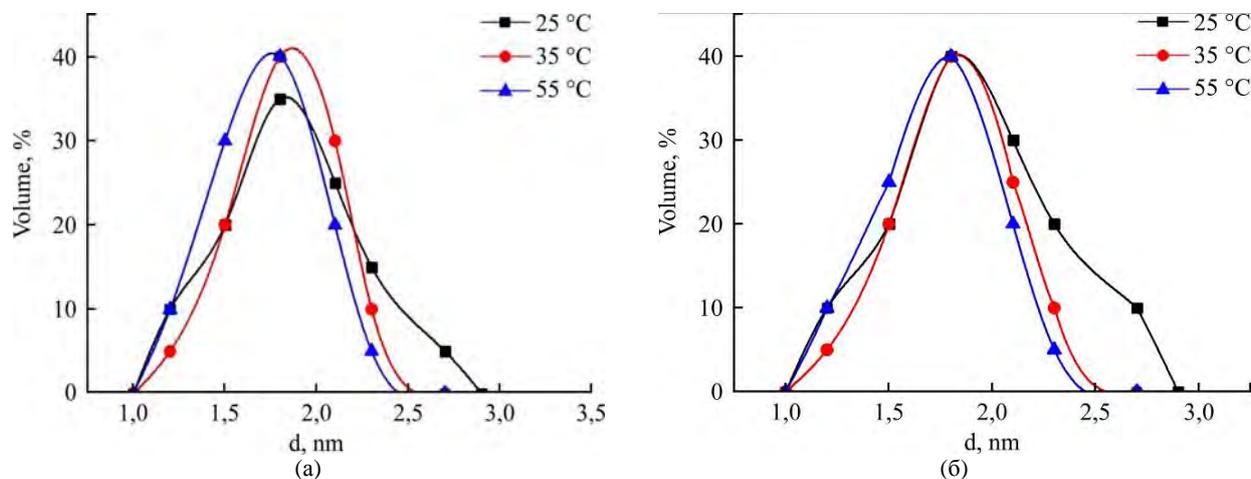


Рис. 6. Распределение по размерам наночастиц алюминия в процессе нагревания (а) и в процессе охлаждения (б).

собой агломераты и в процессе получения раствора при воздействии ультразвука на коллоидные растворы проходит разделение агломерированных частиц.

Для определения характеристик стабильности коллоидного раствора и способности частиц к агломерации определяли дзета-потенциал по методике, описанной в [12]. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Для определения влияния температуры на стабильность коллоидного раствора была проведена серия экспериментов. Распределение частиц по размерам при нагреве коллоидного раствора

(рис. ба) на основе наночастиц алюминия и при последующем его охлаждении (рис. бб) остается мономодальным как при повышении температуры, так и при последующем охлаждении раствора.

ВЫВОДЫ

Полученные в работе результаты показывают, что использование наночастиц биогенных металлов, инкапсулированных в соляную матрицу в качестве прекурсора, позволяет получать коллоидные растворы высокой вязкости (гели) путем быстрого охлаждения в среде жидкого азота.

Такая система может храниться без изменения свойств достаточно длительное время и при необходимости вязкость данной системы может быть понижена, что не сказывается на размерном факторе.

Установлено, что полученные таким образом коллоидные растворы характеризуются высокой степенью дисперсности металлических наночастиц по размерам, высокой стабильностью и устойчивостью к седиментации при повышении температуры раствора до 55°C.

ЛИТЕРАТУРА

- Gubin S.P., Kateva N.A. et al *Nonlinear world*. 2005, **3**, 10–26.
- Vivek Sharma, Mohan Srinivasarao. *Mater Sci Eng*. 2009, **R65**, 1–38.
- Kathy Lu, Chris S. Kessler *Nanoparticle Colloidal Suspension Optimization and Freeze-Cast Forming. Synthesis and Processing of Nanostructured Materials*. Holden Hall-M/C, Blacksburg, 2007. 273 p.
- Shimou Chen, Yaodong Liu and Guozhong Wu. *Nanotechnology*. 2005, **16**, 2360.
- Alexander Kraynov, Thomas E. Muller. *Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, Edited by Scott Handy, Publisher InTech, 2011. 516 p.
- Tsai T.-H., Kuo L.-S., Chen P.-H., Yang C.-T. *PIERS online*. 2009, **5**(3), 231–234.
- da Silva E.C., da Silva M.G.A. et al. *J Nanopart Res*. 2008, **10**, 201–208.
- Mario R. Meneghetti, Monique G.A. da Silva et al. *Synthesis and Optical Properties of Different Colloidal Systems of Gold Nanoparticles in a Chiral Dispersant Agent. Plasmonics: Metallic Nanostructures and their Optical Properties IV*. Edited by Mark I. Stockman, 2006, 176 p.
- George Mulongo, Jolocam Mbabazi and Song Hak-Chol. *Res J Chem Sci*. 2011, **1**(4), 18–21.
- Ustinov A.I., Melnichenko T.V., Liapina K.V., Chaplyuk V.I. *Method of Producing Encapsulated Nanopowders and Installation for its Realization*. US Patent 8491972B2, 2013.
- Dulnev P.G., Liapina K.V., Davidova O.E., Ustinov A.I. *Method of Dispersing and Stabilizing a Copper Nanoparticle in Aqueous Environments*. Patent of Ukraine 91374; 2014.
- Zeta Potential Analysis of Nanoparticles*. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/files/nano_composix_guidelines_for_zeta_potential_analysis_of_nanoparticles.pdf

Поступила 08.04.15

После доработки 13.05.16

Summary

A method of producing a high-viscosity colloidal solution (gel) containing metal nanoparticles encapsulated into a salt matrix as precursor is worked out. A possibility is shown of transferring this gel into a stable suspension based on nanostructured organic-inorganic complexes which have a large specific surface and are characterized by a narrow dispersion of a metal nanoparticle size.

Keywords: EB-PVD method, vapor phase, encapsulated nanopowders, chemically-inert matrix, volume particles distribution by dimensions, narrow dispersion particles, specific surface, high surface activity, zeta-potential, method to produce stable colloidal solutions (gels), biocompatible or bioactive materials.