

На правах рукописи



РУСТАМОВА ЕКАТЕРИНА ГЕННАДЬЕВНА

**ВВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ (2-10 НМ) В МАТРИЦУ ПОЛИЭТИЛЕНА КАК
ПУТЬ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении
Науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
Ильин Евгений Григорьевич,
заведующий лабораторией
координационной химии переходных
элементов, ИОНХ РАН

доктор химических наук, профессор,
Пономаренко Анатолий Тихонович,
главный научный сотрудник
лаборатории физики полимеров,
Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им.
А.Н.Несмеянова Российской академии
наук

Защита диссертации состоится 16 мая 2012 г. в 15⁰⁰ на заседании
Диссертационного Совета Д 002.021.01 в Федеральном Государственном
Бюджетном Учреждении Науки Институте общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991,
Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан 16 апреля 2012 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Нанотехнология в последние годы стала одной из наиболее перспективных и динамично развивающихся областей знаний. Развитие нанотехнологии обеспечивается междисциплинарным характером исследований, широким взаимопроникновением идей и разработок, интеграцией материалов, методов и процессов из различных областей знаний.

Переход к нанотехнологии привел к появлению и развитию нового направления – нанометрологии, с которым связаны теоретические и практические аспекты обеспечения единства измерений в наношкале. В первую очередь – это эталоны физических величин и эталонные установки, стандартные образцы состава, структуры и свойств для обеспечения передачи размера в нанодиапазон. Во-вторых – аттестованные или стандартизованные методы измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологии, методы калибровки применяемых средств измерений. В-третьих – метрологическое сопровождение процессов производства продукции нанотехнологии.

В связи с этим в настоящее время для развития нанотехнологии актуальным является разработка и создание стандартных образцов (СО) наночастиц (НЧ), необходимых для обеспечения единства измерений. Изготовление СО наночастиц наиболее интересных размеров (2 – 10 нм), то есть в диапазоне размеров, где наблюдаются квантово-размерные эффекты и проявляются уникальные свойства наночастиц, является довольно сложной задачей, поскольку наночастицы таких размеров метастабильные объекты. Их состав, размеры и свойства способны изменяться с течением времени, причем более быстро по сравнению со свойствами объектов, имеющих макроскопические размеры.

На сегодняшний день разработано большое число методов получения наночастиц. За счет варьирования таких параметров как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, длительность синтеза и состава растворителя имеется возможность контролировать размеры, морфологию и свойства синтезируемых наночастиц; стабилизацию последних осуществляют

путем покрытия поверхности частиц лигандами различного типа. Однако такие порошки наночастиц непригодны для создания стандартных образцов.

Проведенный анализ всех аспектов этой проблемы привел к выводу, что в качестве СО наночастиц указанных размеров оптимальным может быть материал, представляющий собой инертную стабильную матрицу, содержащую изолированные друг от друга наночастицы с узким распределением по размерам, обеспечивающую сохранность свойств наночастиц в течение длительного времени (годы) и позволяющую изготавливать образцы произвольной формы, необходимой для дальнейшего использования.

Один из наиболее перспективных путей создания таких материалов состоит во введении наночастиц в полимерные матрицы. В качестве матрицы целесообразно использовать стабильные и широко доступные полимеры, такие как полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Данный полимер имеет ряд преимуществ: легко смешивается как с органическими, так и с неорганическими наполнителями; относится к термопластичным полимерам, что позволяет изготавливать на его основе изделия необходимой формы и размеров в мягких условиях; его стоимость не высока, технология и производство хорошо разработаны; способность полиэтилена стабилизировать наночастицы различного состава в течение длительного времени хорошо известна.

Целью работы

Цель данной работы состояла в разработке метода внедрения специально приготовленных наночастиц (2-10 нм) в полиэтиленовую матрицу как основы технологии создания стандартных образцов металлсодержащих наночастиц. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Получение дисперсий наночастиц (с размерами менее 10 нм) в воде и органических растворителях;
2. Разработка метода «активации» полиэтилена с целью сделать его внутренние части доступными для введения и фиксации наночастиц и их равномерного распределения в матрице;

3. Разработка метода введения дисперсий наночастиц в активированную матрицу полиэтилена (ПЭ);
4. Сравнительное исследование размеров, формы, состава и свойств наночастиц в исходной дисперсии в жидкости и в матрице полиэтилена;
5. Изготовление стандартных образцов наночастиц;
6. Проведение предварительных исследований необходимых для аттестации СО наночастиц.

Объекты исследования: наночастицы благородных металлов (Au, Ag), полупроводниковых (ZnO) и магнитных наночастиц (Fe₃O₄).

Научная новизна

В данной работе впервые осуществлен перенос метастабильных наночастиц из жидкости в твердотельную матрицу ПЭВД, впервые проведено сравнительное исследование размеров, формы, состава и свойств наночастиц в исходной дисперсии в растворителе и в матрице полиэтилена. Показана возможность сохранения уникальных свойств наночастиц при введении в матрицу полиэтилена. Созданы первые СО наночастиц (2-10 нм).

Практическая значимость работы

Показана перспективность применения материалов на основе металлсодержащих наночастиц и полиэтилена высокого давления для создания стандартных образцов. Разработана серия СО наночастиц Au и ZnO; показана их пригодность для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров.

На защиту выносятся:

1. Методы получения дисперсий наночастиц ZnO, Au, Ag и Fe₃O₄ в растворителе;
2. Результаты исследования состава, морфологии и свойств дисперсий наночастиц;
3. Новый метод введения наночастиц в матрицу полиэтилена;
4. Результаты исследования наночастиц ZnO, Au, Ag и Fe₃O₄ в матрице полиэтилена;

5. Результаты сопоставления размеров, формы, состава и свойств наночастиц в исходной дисперсии и в матрице полиэтилена;
6. Изготовление стандартных образцов и их характеристикация.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен весь объем синтетической работы, обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты МИТХТ Халтурина М.В., Емельянова Е.И., Тимошенко Н.С., у которых автор являлся научным руководителем дипломных работ.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: IX Юбилейная МНК Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии (Ставрополь, 2009 г.), X Юбилейная МНК Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии (Ставрополь, 2010 г.), E-MRS 2010 spring meeting. (Strasbourg, 2010 г.), III Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2010 г.), XVII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2011 г.)

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях российских журналов (рекомендованных к опубликованию ВАК) и 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Работа выполнена в лаборатории химии наноматериалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при поддержке РФФИ (гранты 09-02-00546-а, 08-03-00681), программы Фундаментальных исследований президиума РАН 20П10, ОХ 2.3. и государственного контракта № 16.648.12.3017 «Разработка и получение стандартных образцов на основе металлсодержащих наночастиц для калибровки малоуглового рентгеновского дифрактометра»

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и

списка литературы, включающего 130 наименований. Работа изложена на 128 страницах печатного текста и содержит 59 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

1. Обзор литературы

Обзор литературы содержит основные понятия о нанотехнологии, наночастицах и материалах на их основе. Уделено внимание свойствам наночастиц, рассмотрены основные методы их получения и стабилизации преимущественно полимерами. Проведен анализ подходов нанометрологии к созданию стандартных образцов нанообъектов для обеспечения единства средств измерения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление исходных реагентов

В качестве исходных веществ использовали $Zn(OOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ (хч), КОН (чда), Au (осч), $AgNO_3$ (хч), $NaBH_4$ (хч), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (хч), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч), олеинамин (хч), HCl (осч), HNO_3 (осч), NH_4OH (чда), изопропанол (осч), этанол (осч), гексан (хч), толуол (осч), ацетон (осч). Для создания полимерных нанокомпозитов использовали раствор-расплав полиэтилен высокого давления (ПЭВД) – масло VM1.

2.2. Методы синтеза

Для получения дисперсий наночастиц ZnO использовали метод щелочного гидролиза соли цинка щелочью в безводной среде. Для этого смешивали изопропанольный раствор $Zn(OOCH_3)_2$ с раствором КОН в том же растворителе при постоянном перемешивании и температуре 60 °С в течение двух часов. Образовавшиеся наночастицы осаждали и многократно промывали изопропанолом с последующем центрифугированием. Полученные осадки после очистки редиспергировали в изопропаноле.

Для синтеза органических коллоидных растворов наночастиц благородных металлов водный раствор NaBH_4 медленно добавляли к смеси толуола, олеиламина и водного раствора HAuCl_4 (AgNO_3) при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для выделения наночастиц из органической фазы и промывки использовали смесь этилового спирта и ацетона. Осажденные наночастицы редиспергировали в толуоле.

Получение дисперсии магнетита осуществляли путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1 к 2, соответственно, с помощью раствора гидроксида аммония. Смесь солей FeCl_2 и FeCl_3 была растворена в 3 % водном растворе соляной кислоты (во избежание возникновения гидроксидов железа) и добавлена к 10 % водному раствору NH_4OH при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Для удаления примесей полученный осадок промывали подщелаченной дистиллированной водой ($\text{pH}=10$) с последующим центрифугированием. Осадок редиспергировали в этиловом спирте.

Для получения нанокомпозитов полученные дисперсии внедряли в раствор-расплав ПЭВД - масло VM1 при температуре 170 – 200 °С, при интенсивном перемешивании и инертной атмосфере (Ar). Образовавшиеся после охлаждения реакционной смеси осадки упаковывали в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Сокслета, для удаления остатков масла гексаном из полученных образцов. После 8 ч. экстракции образцы наночастиц в полиэтиленовой матрице представляли собой порошки, которым в дальнейшем путем горячего прессования в разборной пресс-форме при температуре 129 – 131 °С и давлении 100 кг/см² придали форму параллелепипеда (4,8x5,1x19 мм ±0,1 мм и массой не более 0,5 г.)

2.3. Основные физико-химические методы исследования образцов

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-7 (CuK_α – излучение). Для определения областей когерентного рассеивания (ОКР) использовали формулу Шерера. Аппроксимацию дифракционных максимумов осуществляли с использованием функции Лоренца. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) выполнены на

электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) реализована в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FX, оборудованном аналитической системой рентгенодисперсионного анализа AN10000/95S (Link Analytical, Великобритания), при 150 кВ с одновременным элементным анализом. Спектры оптического поглощения в УФ-видимой области дисперсий наночастиц в растворителе и наночастиц в полиэтиленовой матрице в диапазоне длин волн 200-1100 нм регистрировали с использованием спектрофотометра LEKI SS2107UV. Фотолюминесцентную спектроскопию (ФЛ) порошков и коллоидных растворов ZnO проводили с использованием люминесцентного спектрометра Ocean Optics S2000. Измерение магнитных характеристик проводили на вибромагнитометре LakeShore серии 7400 плюс Рабочий диапазон температур 80-300 К, диапазон измерения величины магнитного момента 5×10^{-6} эВ, диапазон полей подмагничивания ± 2.5 кЭВ. Для магнитных измерений при температуре жидкого азота использовалась температурная приставка марки LakeShore 74034. Метрологическую аттестацию стандартных образцов наночастиц по методике выполнения измерений (МВИ) «Средний размер наночастиц Au и ZnO в полимерной матрице. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tescna² G² 30 S-TWIN», аттестованной ГНМЦ ОАО «НИЦПВ» 03 июля 2011 г.» Обработку результатов измерений по установлению средних диаметров наночастиц СО проводили по ГОСТ 8.207-76. Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (МУР) проводили на установке "АМУР-К" с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗ при фиксированной длине волны излучения λ равной 0.1542 нм (CuK $_{\alpha}$ линия острофокусной трубки с медным анодом, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура, уникальные спектральные и магнитные характеристики наночастиц в сильной степени зависят от состава и свойств среды, в которой они диспергированы. В связи с тем, что формирование нанокомпозита происходит в

сравнительно жёстких химико-технологических условиях, остается открытым вопрос о том, возможно ли сохранение состава, структуры и специфических оптико-физических характеристик исходных наночастиц при переходе в конечный продукт, в котором наночастицы заключены в полимерную матрицу.

В целях выяснения данного вопроса были получены и исследованы экспериментальные образцы двух видов: жидкофазная дисперсия наночастиц в растворителе и твердотельный нанокомпозит НЧ-ПЭВД, полученные путем внедрения наночастиц в полиэтиленовую матрицу.

Комплексная характеристика образцов включала в себя сравнительный анализ размеров наночастиц, их формы, состава и свойств в исходной дисперсии и в ПЭВД матрице.

3.1. Исследование образцов наночастиц ZnO

Результаты рентгенофазового анализа показали (рис. 1), что наночастицы, выделенные из изопропанола, и частицы в полиэтиленовой матрице соответствуют фазе ZnO с гексагональной структурой кристаллической решетки (ZnO вюрцит ICDD 34-5406).

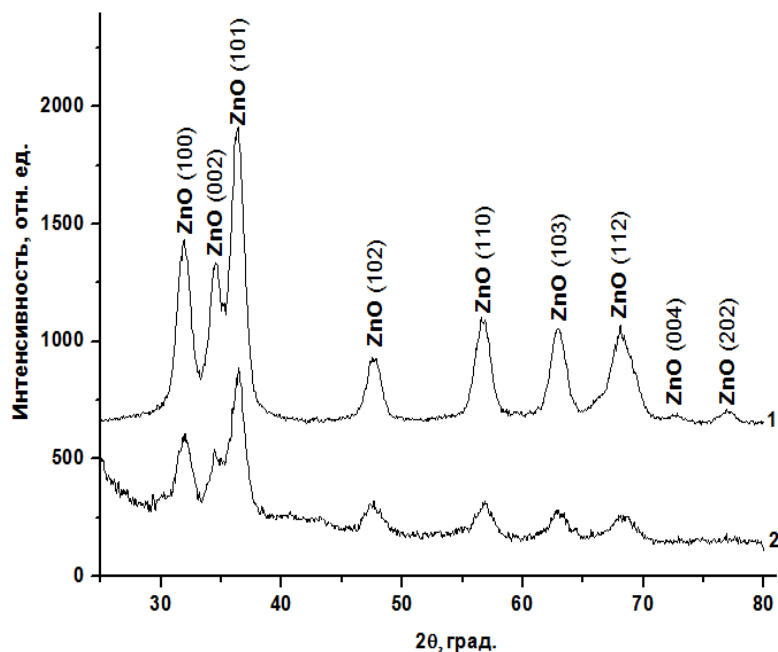


Рис.1. Дифрактограммы НЧ ZnO: 1- выделенных из дисперсии; 2 – в ПЭВД

Рефлексы на дифрактограммах заметно уширены, что свидетельствует о малом размере исследуемых частиц. Средний размер наночастиц оксида цинка, выделенных из дисперсии и стабилизированных в матрице ПЭВД оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил 6,5 нм и 5,5 нм, соответственно. Вероятно, что нестабилизированные

наночастицы оксида цинка при их выделении из изопропанольной среды частично агломерировали с образованием частиц большего размера.

Следует подчеркнуть, что наночастицы ZnO, стабилизированные полиэтиленовой матрицей сохранили также структурные параметры наночастиц, содержащихся в исходной дисперсии.

Исследование образцов наночастиц ZnO методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало что, образец дисперсии наночастиц состоит из изотропных наночастиц. Форма частиц однородна, близка к сферической.

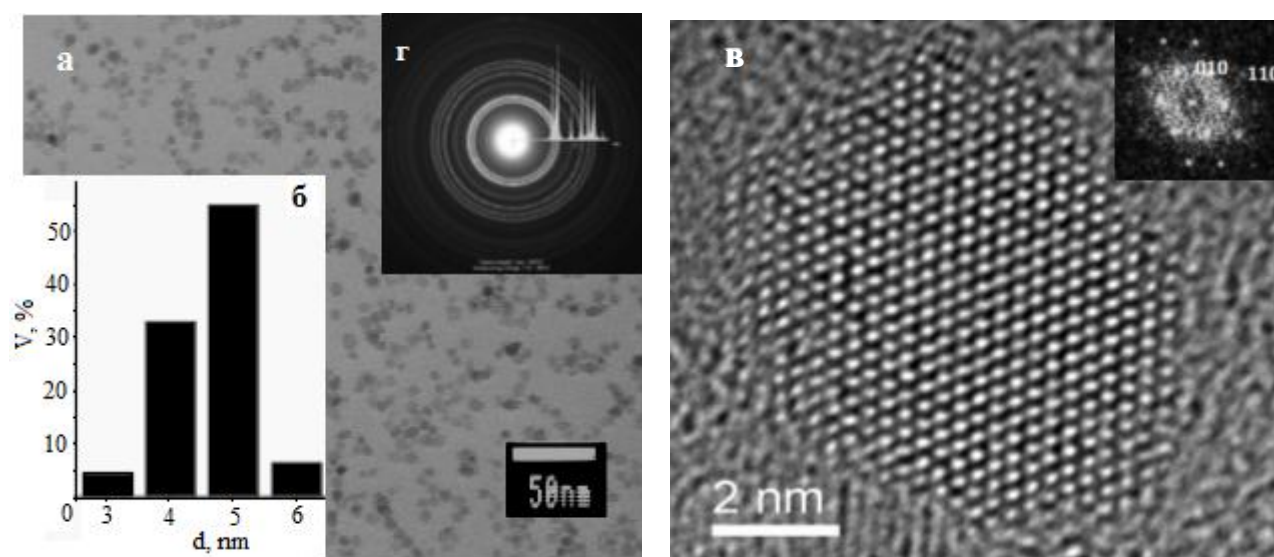


Рис.2. ПЭМ-изображение образца дисперсии НЧ ZnO в изопропаноле (а); гистограмма распределения НЧ по размерам (б), изображение ПЭМ ВР наночастицы ZnO (в), электронограмма дисперсии НЧ ZnO в изопропаноле (г)

Анализ гистограммы распределения наночастиц по размерам позволил установить, что средний размер частиц ZnO составляет 5 нм, распределение в целом является достаточно узким.

По данным дифракции электронов, исследованные наночастицы представляют собой однофазный оксид цинка со структурой вюрцита. Эти данные хорошо согласуются с результатами РФА. Дальнейшее подтверждение кристаллической структуры было получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (рис.2 в).

На рис. 3. представлено ПЭМ-изображение наночастиц ZnO в полиэтиленовой матрице, полученного путем введения дисперсии в раствор-

расплав ПЭВД.

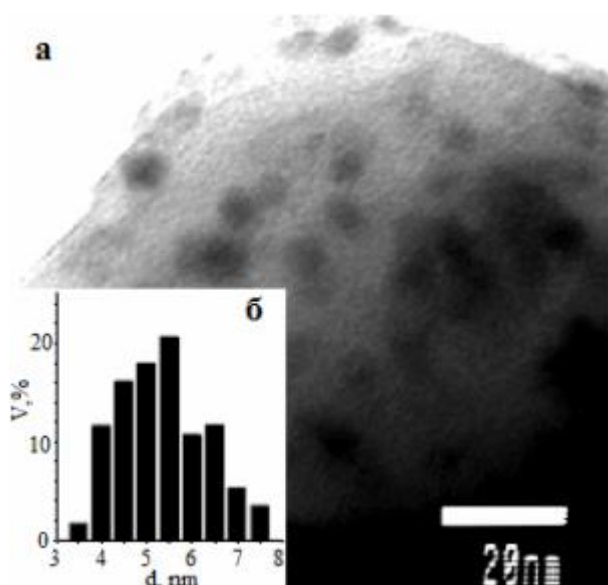


Рис.3. ПЭМ-изображение НЧ ZnO в ПЭВД (а), гистограмма распределения наночастиц по размерам (б)

Анализ микрофотографии наночастиц показал, что наночастицы равномерно распределены по объему стабилизирующей матрицы и изолированы друг от друга. Наблюдаются наночастицы сферической формы, средний диаметр которых составил 5,4 нм.

Как видно из сопоставления полученных данных, предложенный процесс введения наночастиц в полимерную матрицу практически не влияет на сфероидальную форму наночастиц при переходе в конечный

продукт, и незначительно увеличивает средний диаметр сфер основного массива частиц: с 5 нм до 5,4 нм. Вместе с тем, на ПЭМ-изображениях нанокompозита ZnO – ПЭВД наблюдается некоторое уширение размерного распределения, вызываемое появлением небольшого количества укрупненных наночастиц с диаметром до 8 нм. Этот эффект обусловлен, по-видимому, влиянием высокой температуры на стадии внедрения наночастиц ZnO в полимерную матрицу, что может приводить к частичной агломерации частиц исходного ансамбля и соответствующему увеличению их доли в размерном распределении.

Для выяснения влияния матрицы ПЭВД на оптические свойства внедрённых наночастиц оксида цинка, были выполнены абсорбционные и люминесцентные спектральные измерения для образцов исходной дисперсии наночастиц ZnO в изопропанолe и для тех же частиц в полиэтиленовой матрице. На рис. 4 представлен спектр поглощения дисперсии наночастиц оксида цинка в изопропанолe. Полученная дисперсия наночастиц ZnO, не поглощает в видимой области спектра и характеризуется высокой интенсивностью поглощения света в УФ-диапазоне. На спектре наблюдается полоса поглощения наночастиц ZnO в

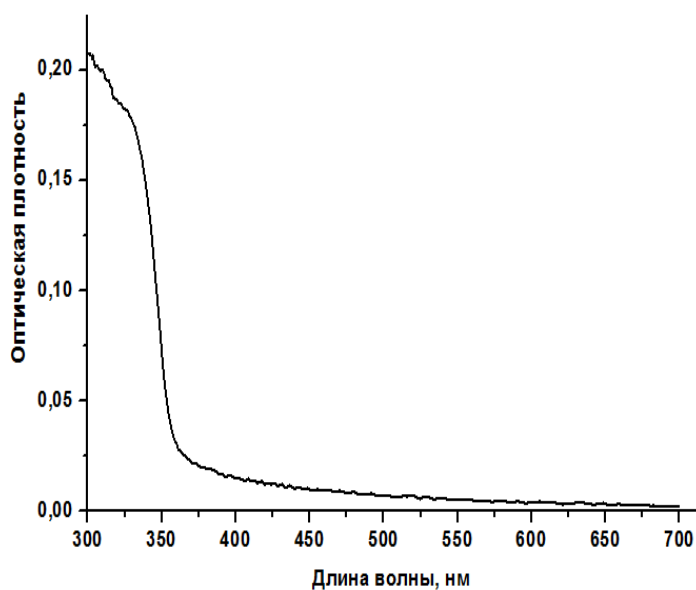


Рис. 4. УФ-видимый спектр поглощения наночастиц дисперсии НЧ ZnO в изопропанолe

рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, обусловленные дефектами кристаллической решетки.

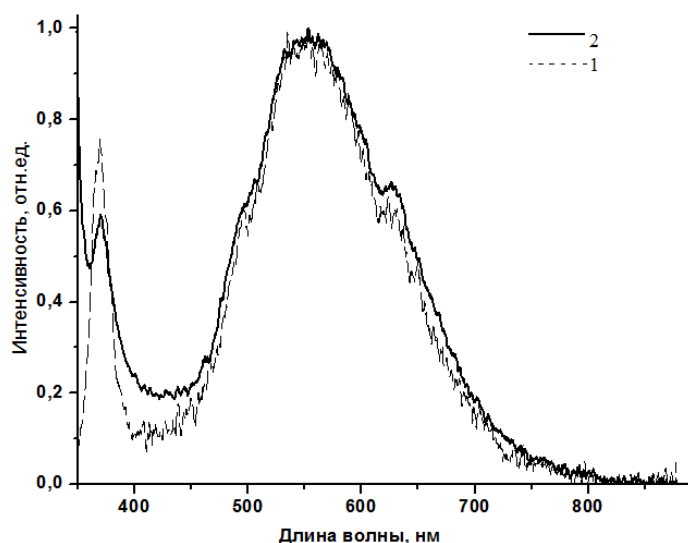


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции НЧ ZnO: 1 – в изопропанолe; 2 – в ПЭВД

полимерную матрицу. Для сопоставления спектральных особенностей оба спектра нормированы на максимум интенсивности люминесценции в видимой области. Спектры в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимумов (375 нм и 560 нм) и ширины пиков по полувысоте спектры практически идентичны. Отсутствие существенных изменений в спектрах при

области 355 нм.

Наночастицы ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый - в области ближнего ультрафиолета и второй - в видимой области спектра.

Пик в УФ области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области спектра обусловлена

Для наночастиц ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности наночастиц ZnO. На рис. 5 приведены спектры люминесценции образцов, отражающие процесс переноса наночастиц ZnO из жидкой фазы в

переходе наночастиц в композит указывает на то, что матрица ПЭВД не оказывает заметного влияния на экситонный механизм рекомбинации, а также на состояния поверхностных вакансий кислорода нанокристаллов ZnO.

Таким образом, матрица ПЭВД выполняет роль химически стабильного консерванта наночастиц, сохраняющего их спектральные особенности.

3.2. Исследование образцов наночастиц Au и Ag

С помощью ПЭМ, было выяснено, что образцы наночастиц Au и Ag, полученные методом двух фазного синтеза, состоят из неагрегированных наночастиц, сфероидальной формы (рис. 6). Средний диаметр наночастиц Au и Ag, составил 3,4 нм и 6,8 нм соответственно.

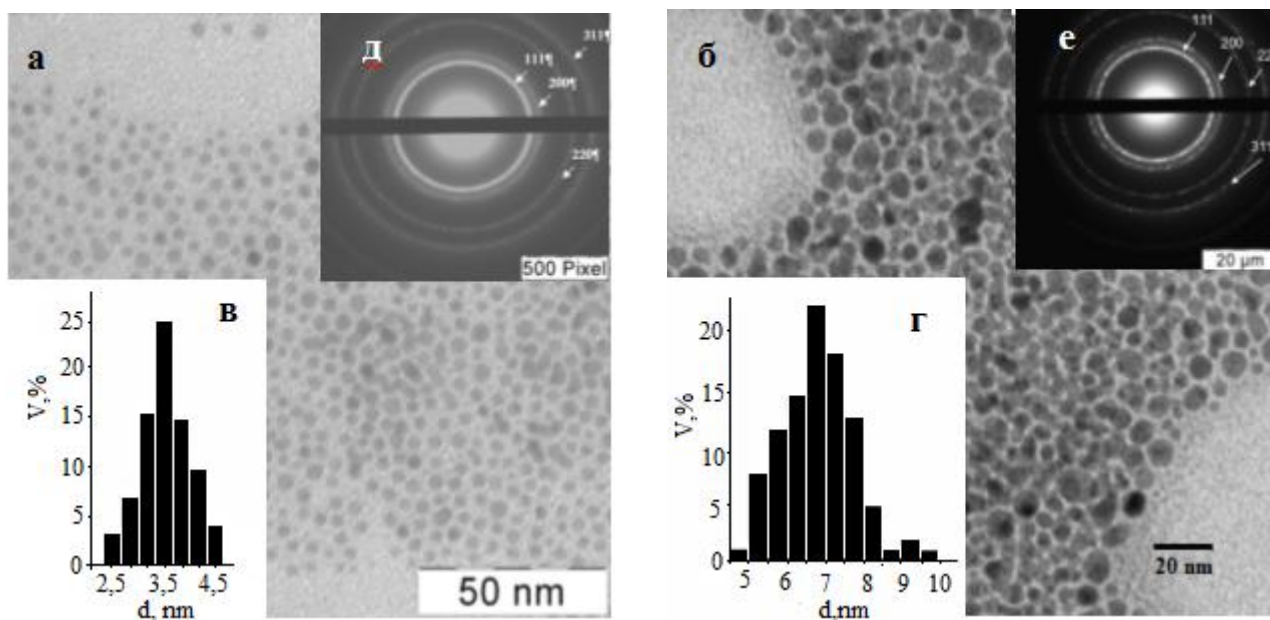


Рис. 6. ПЭМ- изображения: а – Au, б - Ag; гистограммы распределения НЧ по размерам: в – Au, г- Ag; электронограммы образцов дисперсий НЧ: д – Au, е – Ag

Гистограмма распределения наночастиц золота по размерам имеет узкий характер, что свидетельствует о монодисперсности образца. Следует отметить, что на гистограмме распределения наночастиц серебра по размерам наблюдается уширение размерного диапазона, образец имеет полидисперсный характер. Это связано с тем, что наночастицы Ag обладают более высокой реакционной способностью, чем наночастицы Au.

Анализ электронограмм, полученных ПЭМ, показал, что наночастицы имеют кристаллическую природу. Имеющиеся кольцевидные рефлекссы на

электронограммах (б д, е) свидетельствуют об однофазности образцов и соответствуют фазам компактных Au (ICDD № 4-0784) и Ag (ICDD № 4-0783).

Исследование ПЭМ образцов наночастиц благородных металлов, стабилизированных в полиэтиленовой матрице (рис. 7), позволило определить морфологические и размерные характеристики наночастиц.

Результаты исследования показали, что форма наночастиц не претерпела изменений (сфероидальная). Наблюдается гомогенное распределение наночастиц по объему стабилизирующей матрицы, а также сохранение размеров наночастиц, средние диаметры сфер наночастиц Au и Ag составили 3,5 и 7,0 нм.

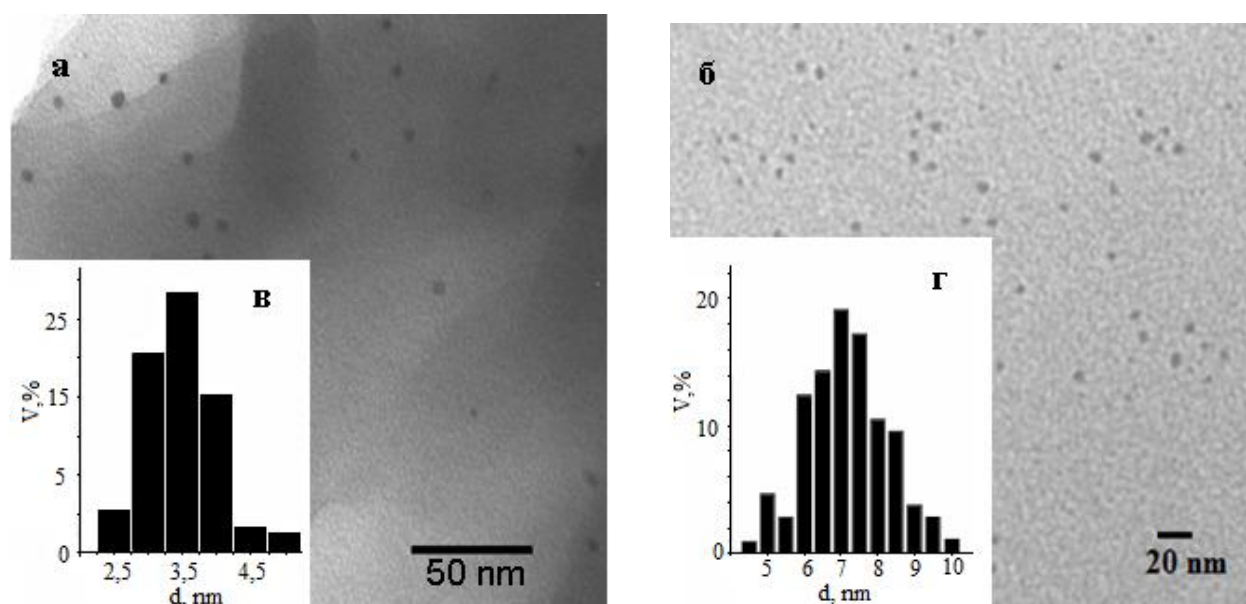


Рис.7. ПЭМ- изображения наночастиц в ПЭВД: а - Au; б - Ag; гистограммы распределения НЧ по размерам: в- Au, г- Ag

Процесс переноса наночастиц Au и Ag из жидкофазной дисперсии в полиэтилен не повлиял на дисперсность и морфологию наночастиц.

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными оптическими свойствами, связанными с наличием в спектрах поглощения в зависимости от морфологии частиц одного или нескольких резонансных пиков в видимой и ближней ИК области. Эти пики обусловлены так называемым плазмонным резонансом электронов металлических наночастиц, возбуждаемых коллективными когерентными колебаниями свободных электронов в электрическом поле падающей световой волны.

На рис. 8 представлены спектры поглощения дисперсий наночастиц Au и Ag

в жидкости и в матрице полиэтилена.

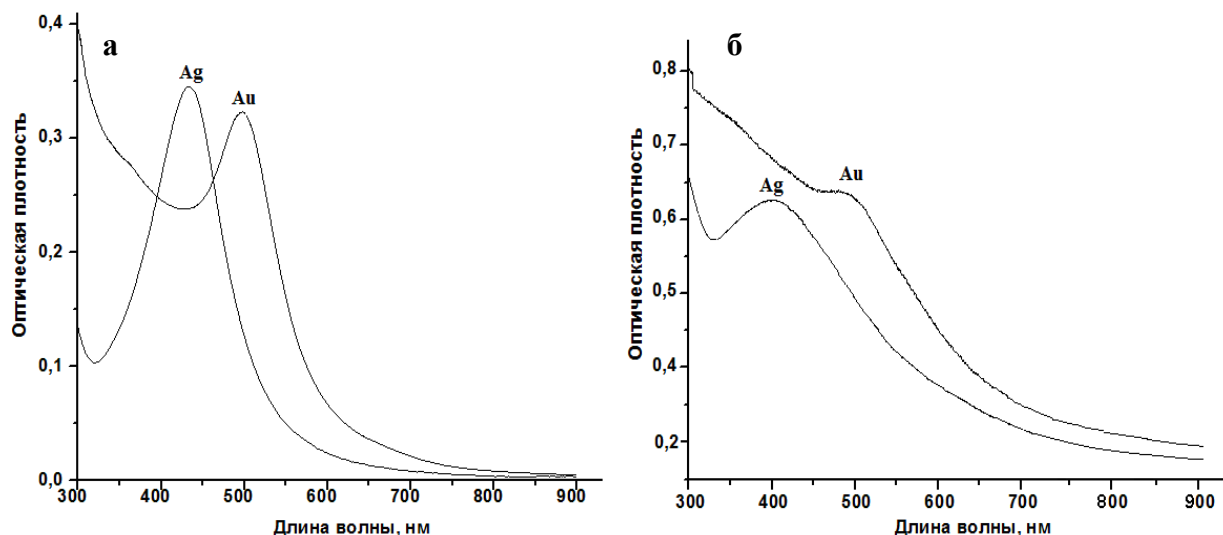


Рис. 8. Спектры поглощения наночастиц: а – в толуоле, б - в ПЭВД

На спектрах поглощения видимого диапазона наночастиц золота и серебра наблюдаются полосы плазмонного резонанса в области 525 и 430 нм, соответственно. Следует отметить, что положение максимумов поглощения при переходе из дисперсий в твердотельную матрицу остается практически неизменным. Происходит лишь незначительное уширение пиков, которое связано низкой концентрацией наночастиц в исследуемых образцах ($\leq 1\%$).

3.3. Исследование образцов, содержащих наночастицы Fe_3O_4

Образцы магнитных наночастиц, представленные в данной работе, наиболее распространены и хорошо изучены примером наночастиц магнетита.

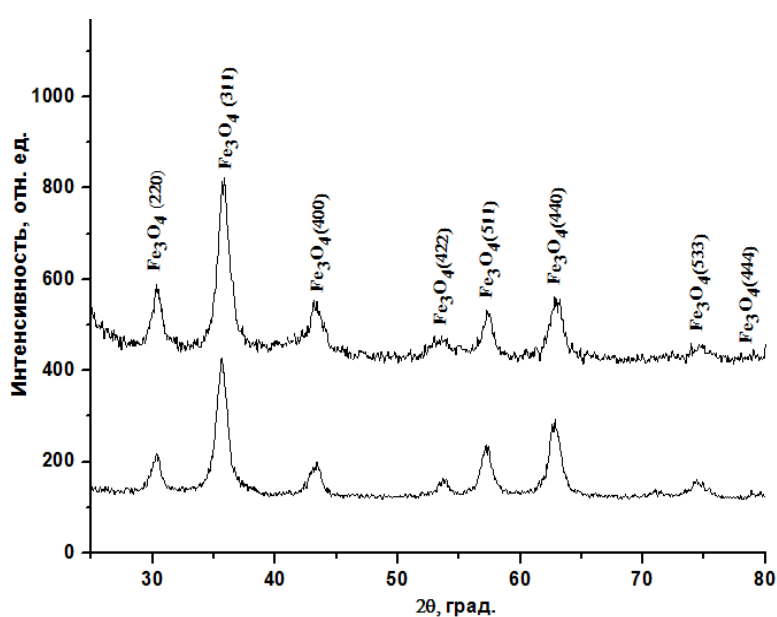


Рис.9. Дифрактограммы НЧ Fe_3O_4 : а) выделенных из растворителя б) в ПЭВД

С помощью метода РФА были исследованы образцы железосодержащих наночастиц. Результаты показали, что образец наночастиц, выделенных из растворителя представляет собой однофазный магнетит со структурой кубической шпинели (ICDD № 19-0629). На дифрактограмме наблюдается уширение дифракционных

максимумов, которое связано с малым размером частиц. Расчет областей когерентного рассеивания на основании уширения рефлексов, позволил установить, что характерный размер частиц магнетита составляет 9 нм.

На дифрактограмме наночастиц, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, положение и ширина рефлексов остались неизменными.

Наночастицы Fe_3O_4 при переходе в матрицу полиэтилена сохранили свой первоначальный фазовый состав и структурные характеристики.

С помощью метода ПЭМ были определены морфология, дисперсность и размеры наночастиц. На снимках ПЭМ дисперсии наночастиц магнетита в растворителе видно, что частицы склонны к образованию агломератов, состоящих из множества сфероидальных частиц. (рис.10). Средний размер наночастиц Fe_3O_4 исходной дисперсии составил 8 нм.

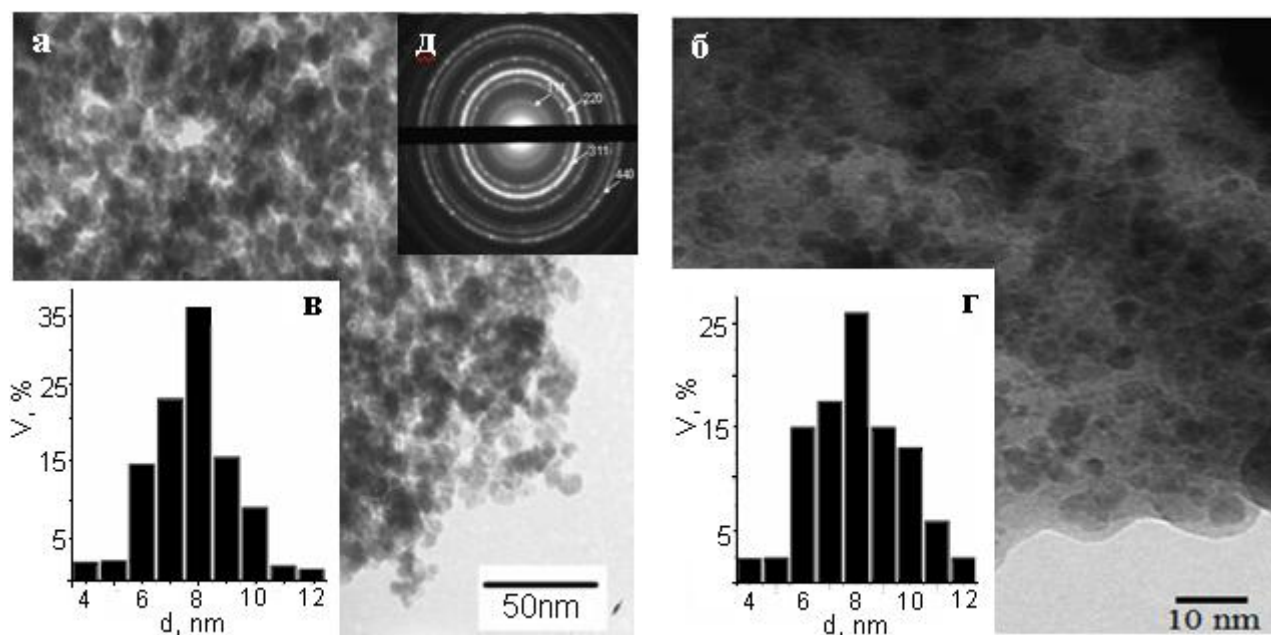


Рис. 10. ПЭМ - изображения НЧ Fe_3O_4 : а – дисперсии в воде, б – в ПЭВД; гистограммы распределения НЧ по размерам НЧ: в - дисперсии в воде, г- в ПЭВД ; д -электронограмма дисперсии НЧ Fe_3O_4 в воде

На рис. 10 б представлена микрофотография ПЭМ наночастиц в полиэтиленовой матрице. Наночастицы Fe_3O_4 равномерно распределены по объему матрицы и сохранили свою первоначальную форму и размер ($d_{cp} = 8$ нм).

В работе был проведен ряд сравнительных исследований магнитных свойств наночастиц магнетита, выделенных из дисперсии и наночастиц магнетита,

внедренных в полимерную матрицу. На рис. 11. представлены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля.

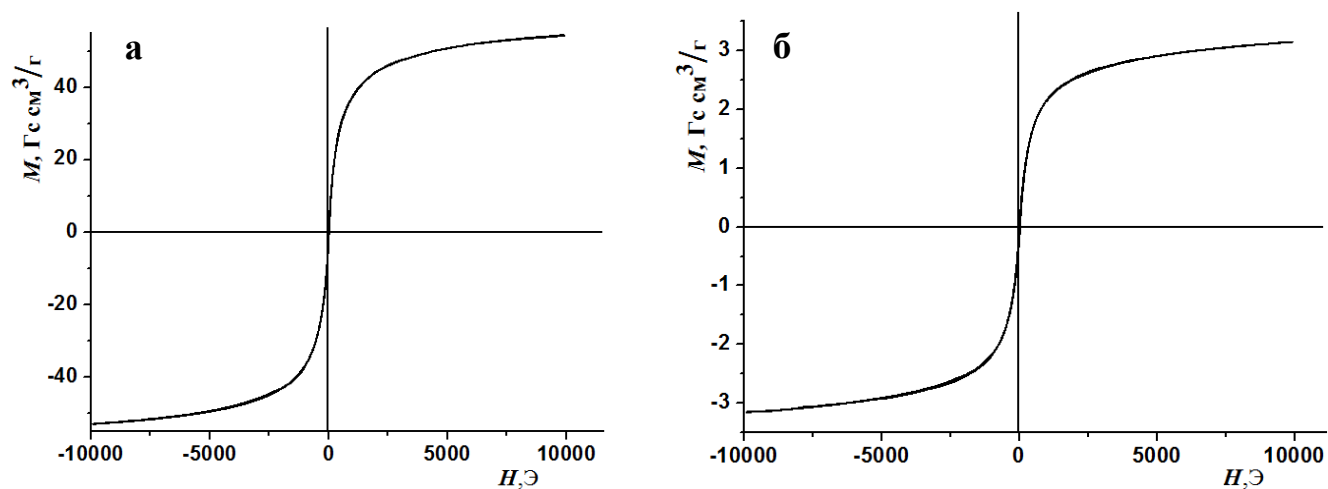


Рис.11. Зависимости намагниченности от магнитного поля НЧ Fe_3O_4 при $T=298$ К : а) выделенных из растворителя, б) в ПЭВД.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что для образцов характерно суперпарамагнитное поведение во внешнем магнитном поле.

При температуре жидкого азота на кривых намагниченности появляется небольшой гистерезис, что типично для магнетита таких размеров.

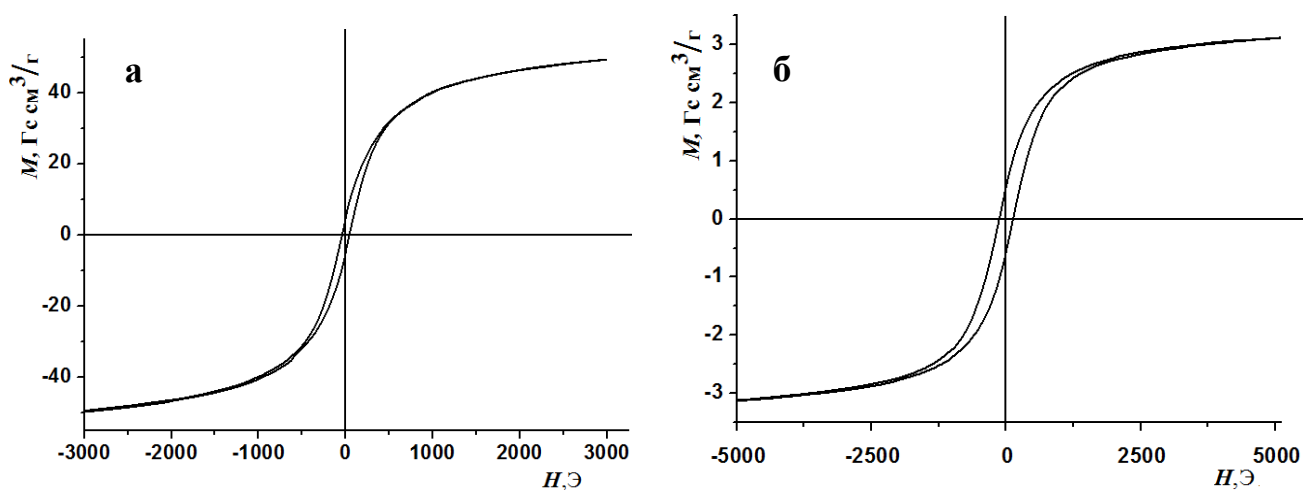


Рис.12. Зависимости намагниченности от магнитного поля НЧ Fe_3O_4 при $T=80$ К: а) выделенных из растворителя, б) в ПЭВД.

И в этом случае поведение наночастиц при переходе из дисперсии в жидкости в матрицу полиэтилена существенно не меняется.

3.4. Изготовление стандартных образцов наночастиц Au и ZnO и их характеристика

Широкое использование стандартных образцов при градуировке, калибровке, поверке средств измерений, оценки точности результатов измерений и аттестации методик выполнения измерений, в качестве средства для передачи (в том числе от эталонов) размеров или согласованных значений физических величин измерительным и испытательным лабораториям, способствует обеспечению выполнения принципа единства измерений.

В связи с этим, основываясь на результатах, подтверждающих сохранение характеристик (состав, морфология и свойства) наночастиц при переносе их в твердотельную полиэтиленовую матрицу, в рамках государственного контракта № 16.648.12.3017 «Разработка и получение стандартных образцов на основе металлсодержащих наночастиц для калибровки малоуглового рентгеновского дифрактометра» была разработана серия стандартных образцов, состоящая из 10 экземпляров, на основе металлсодержащих наночастиц Au и ZnO (2- 10 нм).

Стандартные образцы диаметра наночастиц Au и ZnO в полимерной матрице были изготовлены путем введения дисперсий наночастиц из растворителя в раствор-расплав полиэтилена с последующим формованием полученного порошка под давлением при температуре 129°С. Габариты, таким образом, сформированного СО составляют 5,5x5,0x19,0 мм³. Масса СО не превышает 0,6 г.

Аттестуемой характеристикой СО являлось значение среднего диаметра наночастиц Au и ZnO в полимерной матрице. Абсолютная погрешность установления значения аттестуемой характеристики не должна превышать 1,5 нм. Каждый образец подвергался метрологической аттестации, используя методы ПЭМ.

Установление значений метрологических характеристик СО и проводили отдельно для каждого экземпляра СО, по МВИ «Средний размер наночастиц Au и ZnO в полимерной матрице. Методика выполнения измерений с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tescan G² 30 S-TWIN», аттестованной ГНМЦ ОАО «НИЦПВ» 03 июля 2011 г.»

На каждом экземпляре СО измеряли среднее значение диаметра наночастиц Au и ZnO. Обработку результатов измерений по установлению средних диаметров наночастиц СО проводили по ГОСТ 8.207-76. В табл. 1 представлены результаты измерений СО наночастиц Au и ZnO, определенные с помощью ПЭМ.

Таблица 1 - Метрологические характеристики СО наночастиц Au и ZnO №№ 1-5

№ образца	d_{cp} НЧ Au, нм	СКО ¹ d НЧ Au, нм	d_{cp} НЧ ZnO, нм	СКО d НЧ ZnO, нм
1	4,1	1,2	5,4	0,9
2	4,9	1,1	6,3	0,9
3	5,5	1,1	7,0	1,1
4	7	0,9	7,9	0,9
5	8	1,2	10,8	1,0

На рис.13. представлены типичные результаты для СО наночастиц охарактеризованных ПЭМ.

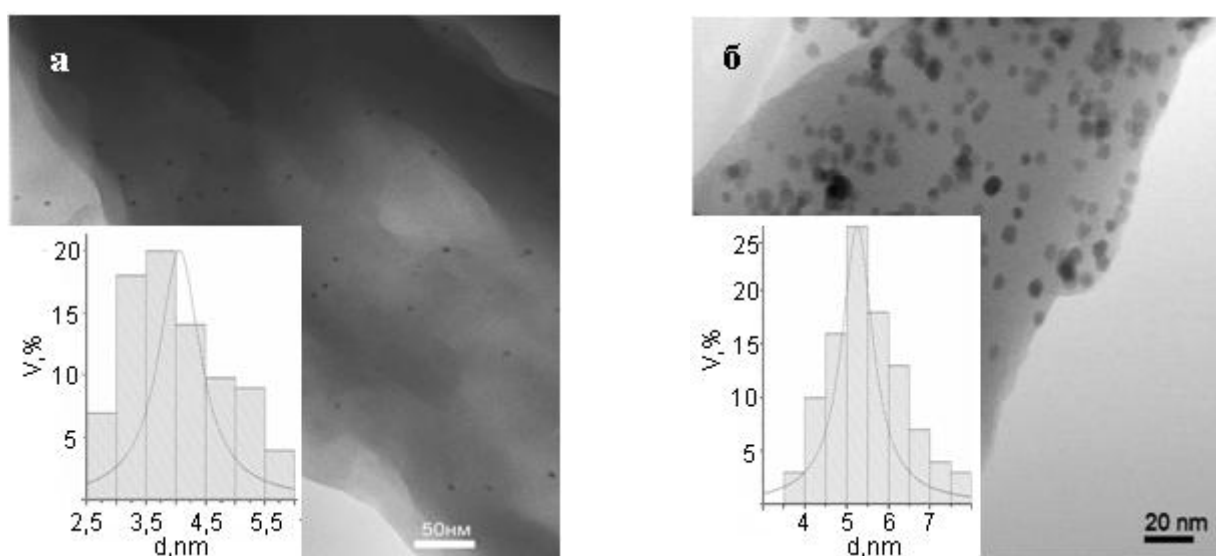


Рис.13. ПЭМ-изображения и гистограммы распределения наночастиц по размерам в СО: а – Au №1, б- ZnO№1

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии во всех образцах наночастицы имеют сферическую форму, изолированы друг от друга и равномерно распределены по объему полиэтиленовой матрицы.

Стандартные образцы были исследованы с помощью малоугловой рентгеновской дифрактометрии (МУР) на предмет определения среднего

¹ СКО - среднее квадратичное отклонение

диаметра наночастиц. В табл. 2 представлены результаты дифрактометрических измерений.

Таблица 2 - Метрологические характеристики СО наночастиц Au и ZnO №№ 1-5

№ образца	dcp НЧ Au, нм	СКО d НЧ Au, нм	dcp НЧ ZnO, нм	СКО d НЧ ZnO, нм
1	4,9,	0,5	6,1	0,2
2	5,6	0,6	7,2	0,4
3	6,9	0,8	8,1	0,5
4	8,1	0,5	9,1	0,7
5	9,4	0,5	12,2	0,6

На рис.13. представлены типичные результаты для СО наночастиц охарактеризованных МУР.

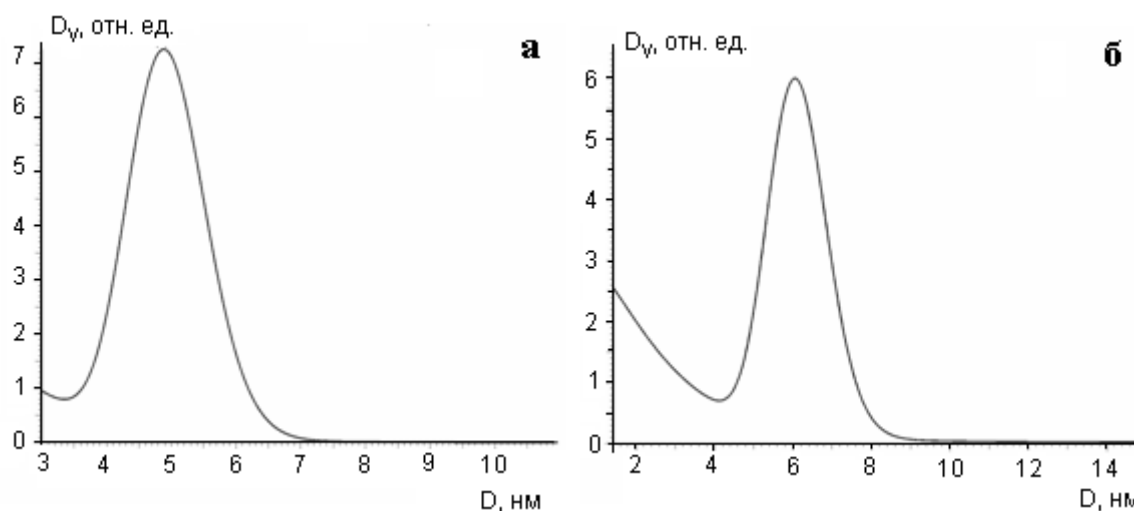


Рис.14. Объемное распределение по размерам наночастиц СО: а – Au №1, б- ZnO №1

Исследование методом МУР стандартных образцов наночастиц Au и ZnO позволило установить, что значения среднего диаметра наночастиц чуть больше аттестованных значений, определенных ПЭМ. Это связано с тем, что метод ПЭМ позволяет находить размер только металлсодержащего ядра частицы, тогда как в методе МУР кривая рассеяния определяется скачком электронной плотности на границе полимерная матрица - область (поверхность) наночастицы. Область наночастицы включает как металлсодержащее ядро, так и слои стабилизирующих наночастицу молекул и область нарушенной упаковки молекул полимера. В

целом результаты дифрактометрических измерений показали, что наночастицы равномерно распределены по объему полиэтиленовой матрице.

Экспериментальные данные по стабильности СО, полученные с использованием методики ускоренного старения, подтверждают заявленную оценку срока службы СО не менее 5 лет.

Выводы

1. Разработаны научные основы метода введения наночастиц из дисперсий в жидкостях в матрицу полимера.
2. Получены дисперсии наночастиц благородных металлов (Au, Ag), полупроводниковых (ZnO) и магнитных наночастиц (Fe_3O_4) с размерами менее 10 нм.
3. Осуществлен перенос наночастиц ZnO, Au, Ag и Fe_3O_4 в твердотельную матрицу ПЭВД.
4. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что при использовании метода внедрения дисперсий наночастиц с известными характеристиками в полиэтиленовую матрицу обеспечивается сохранение формы, размеров, структурных, оптических и магнитных свойств исходных наночастиц в конечном нанокompозите.
5. Показано, что матрица ПЭВД выполняет функцию химически стабильного консерванта наночастиц, позволяющего кардинально решить проблему агрегативной устойчивости и стабильности физических характеристик наночастиц.
6. Показано что, образцы композиционных материалов НЧ-ПЭВД могут быть использованы для решения широкого круга прикладных задач, в том числе для изготовления стандартных образцов.
7. Разработана серия образцов (4 -10 нм) Au и ZnO, опробована в качестве стандартных и показала удовлетворительные метрологические параметры для калибровки малоугловых дифрактометров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Е.Г. Небукина, А.А. Аршакуни, С.П. Губин. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука. // Журнал неорганической химии. -2009.-Т. 54. № 11. -С. 1763-1767.
2. Е.Г. Небукина, Э.М. Хохлов, М.А. Запорожец, А.Г. Витухновский, С.П.Губин. Сравнительное изучение структурных и спектральных характеристик дисперсных систем из наночастиц ZnO в изопропанолe и в матрице полиэтилена // Неорганические материалы. -2011.-Т. 47.-№ 2.-С 183-187.
3. Е.Г. Небукина, А.А. Аршакуни, С.П. Губин. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука. // Тезисы докладов IX Международной научной конференции: «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». г. Кисловодск. 2009. С. 282.
4. Е.Г.Небукина, Э.М.Хохлов, М.А.Запорожец, А.Г.Витухновский, С.П.Губин. Синтез и свойства наночастиц оксида цинка. // Тезисы докладов X Международной научной конференции: «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». г. Ставрополь. 2010. С. 353.
5. E.G.Nebukina, M.A.Khalturina, M.A.Zaporozhets, S.P.Gubin. ZnO nanoparticles in polyethylene matrix. // Book of abstract EMRS. Strasbourg. 2010. P. 10.
6. М.А. Запорожец, Е.Г. Небукина, А.В. Егоров, К.А.Дембо,С.В. Савилов, В.И. Николайчик, И.И. Ходос, С.П. Губин, А.С. Авилов. Стандартные образцы на основе наночастиц ZnO в полимерной матрице. // Тезисы докладов XVI Национальной конференции по росту кристаллов. 2010. С. 176.
7. М.А.Запорожец, Д.А.Баранов, Е.Г.Небукина, В.И. Николайчик, В.В.Волков, К.А.Дембо, О.Д.Жигалина, С.В.Савилов, И.И.Ходос, С.П.Губин, А.С. Авилов. Характеризация полупроводниковых наночастиц комплексом структурных и оптических методов. // Тезисы докладов Всероссийской

- конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». г. Черноголовка. 2011. С. 66.
8. Запорожец М.А., Небукина Е.Г., Егоров А.В., Дембо К.А., Савилов С.В., Николайчик В.И., Ходос И.И., Губин С.П., Авилов А.С. Получение и характеристика наночастиц ZnO для излучательных стандартов. // Тезисы докладов XVII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. г. Черноголовка. 2011. С. 11.
9. Zaporozhets M.A, C G Rustamova., Timoshenko N.S., Nikolaichik V.I., Dembo K.A., Savilov S.V., Khodos I.I., Avilov A.S., Gubin S.P. Nanocomposite materials based on ZnO and Fe₃O₄ nanoparticles in a polymer matrix. // Book of abstract International Competition for Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. Moscow. // J. Phys.: Conf. 2012. Ser. 345 012023.