

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ: СИНТЕЗ, СОСТАВ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. В. Е. Кириллов^{1, *}, Г. Ю. Юрков¹, М. С. Коробов¹, А. С. Воронов²,
В. И. Солодилов¹, В. М. Бузник³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Акционерное общество “Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”, Москва, Троицк, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kirillovladislav@gmail.com

Поступила в редакцию 13.02.2023;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

Методом термического разложения металлосодержащих солей никеля синтезированы полимерные композиты с наночастицами, распределенными по поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Синтезированные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Размер частиц составил от 3.5 до 8.0 нм. Методом рентгенофазового анализа установлено, что частицы имеют сложный состав. Исследование магнитных свойств показало, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образцах при комнатной температуре находится в ферромагнитном или суперпарамагнитном состоянии. Для каждого образца рассчитаны температура блокировки и коэрцитивная сила.

Ключевые слова: никель, наночастицы, политетрафторэтилен, композиционные материалы, магнитные свойства, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S0207401X23110043, **EDN:** QBZDTE

1. ВВЕДЕНИЕ

Производство композиционных материалов на основе наночастиц является одной из наиболее эффективных и интенсивно развивающихся отраслей современного материаловедения [1]. Их уникальные физико-химические свойства обусловлены высоким удельным числом поверхностных атомов, а также такими ключевыми характеристиками, как размер, форма и распределение частиц [2, 3]. Получение и исследование различных соединений в нанометровом диапазоне позволяет существенно расширить области их возможного применения [4, 5].

Так, например, наночастицы никеля (Ni) и оксида никеля (NiO) являются перспективными материалами благодаря целому комплексу полезных свойств [6]. Они обладают магнитными свойствами, биосовместимостью, каталитической и противомикробной активностью. Кроме того, оксид никеля с частицами наноразмера представляет собой полупроводник с шириной запрещенной

зоны 3.6–4.9 эВ [7], который, помимо всего прочего, обладает высокой химической и термической стабильностью. Большая площадь поверхности таких наночастиц в сочетании с низкой стоимостью выгодно отличают их от материалов на основе других металлов [2]. Вследствие этого область применения наночастиц никеля довольно широка.

Материалы на основе наночастиц никеля чрезвычайно чувствительны к наличию даже следовых количеств веществ и поэтому могут применяться в качестве индикаторов [3]. Катализаторы на основе никеля можно использовать повторно (до 4-х циклов) без какой-либо дополнительной обработки [5]. Кроме того, они дешевы, нетоксичны и не требуют особых условий транспортировки, регенерации и утилизации [8]. В медицине они используются для доставки лекарств [4], в качестве антикоагулянтов [4], а также в противоопухолевых и противодиабетических препаратах [2, 7], показывая при этом свойства, сопоставимые со стандартными лекарственными средства-

ми [7]. Значительное число работ посвящено применению наночастиц никеля для антимикробной и противогрибковой защиты [5, 9]. Нанометровый размер позволяет частицам легко проникать сквозь клеточную стенку и нарушать перенос веществ через клеточную мембрану [4, 7], вызывая при этом окислительный стресс из-за образования активных форм кислорода, что приводит к гибели бактерий [7, 9]. Наночастицы никеля проявляют цитотоксическую активность благодаря своей более высокой адсорбционной способности [2, 6], которая может быть повышена путем нанесения их на полимерные подложки [3, 6].

Аналогично, путем создания композитов на основе полимеров и наночастиц, могут быть улучшены и биологические свойства [10], например благодаря возможности контролировать процесс высвобождения частиц из кластеров. Подбор подходящего полимерного носителя способен решить проблему низкой стабильности наночастиц никеля [11]. Однако по-прежнему многие свойства подобных систем неизвестны или описаны недостаточно [12]. Несмотря на большой интерес исследователей к вопросам взаимодействия частиц с полимерной подложкой [3], большое число работ посвящено использованию в качестве наполнителей благородных металлов: золота и серебра [13, 14]. Использование наночастиц никеля могло бы сделать производство таких материалов более экономичным [15, 16].

Стоит отметить, что существующие методы получения никельсодержащих наночастиц, такие как золь-гель [2], соосаждение [7], термическое разложение [17], а также биогенный синтез [4], часто малоэффективны вследствие длительного времени реакции, высоких температур, токсичности, низких выходов или использования дорогостоящих катализаторов [5, 7, 17]. Исследователями предлагались различные варианты преодоления этих ограничений, например использование защитных агентов [5] или растительных экстрактов в процессе синтеза [1]. Однако проблема синтеза наночастиц с заданными размерами и свойствами по-прежнему остается актуальной [17].

В представленной работе получены и исследованы полимерные композиционные материалы на основе никельсодержащих наночастиц, стабилизированные на поверхности микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ). Представлена эффективная одностадийная методика синтеза. Впервые проведены исследования магнитных свойств наночастиц подобного строения. Благодаря этому было получено более полное представление о свойствах полученных композиционных материалов, что может быть

использовано для изготовления функциональных покрытий на их основе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных композиций

Получение никельсодержащих наночастиц осуществляли термическим разложением металлсодержащих соединений (МСС), таких как формиат Ni(II) — $(\text{Ni}(\text{HCOO})_2)$, ацетат Ni(II) — $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, оксалат Ni(II) — NiC_2O_4 и аммиакат Ni — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$ на поверхности микрогранул ПТФЭ в минеральном масле по методике, описанной ранее [18, 19]. Растворитель подбирали, исходя из природы исходного МСС. Для приготовления раствора из формиата никеля(II) использовали муравьиную кислоту, раствора из ацетата никеля(II) — уксусную кислоту, раствора из оксалата никеля(II) — щавелевую кислоту. При получении никельсодержащих частиц из аммиаката никеля в качестве растворителя был использован 10%-ный водный раствор аммиака. Процесс термического разложения растворов МСС проводили при температуре $T = 290^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские исследования на больших углах проводили на дифрактометре “Дрон-3”, (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, напряжение — 3 кВ).

Просвечивающая электронная микроскопия

Размеры металлсодержащих наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-1011 фирмы “JEOL” (Japan) с ускоряющим напряжением 80 кВ. Для этого исследуемый материал подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте и каплю полученной суспензии наносили на медную подложку, последовательно покрытую формваром и углеродом.

Магнитные свойства

Магнитные свойства синтезированных материалов исследовались при помощи вибрационного магнетометра. Наиболее интересные с точки зрения магнитных свойств материалы дополнительно исследовались на магнетометре SQUID MPMS2 производства компании 2G Enterprises (USA) в магнитных полях напряженности от 0.1 до 10 кЭ и температурах от 4 до 350 К в Weizmann Institute of Science (Rehovot, Israel).

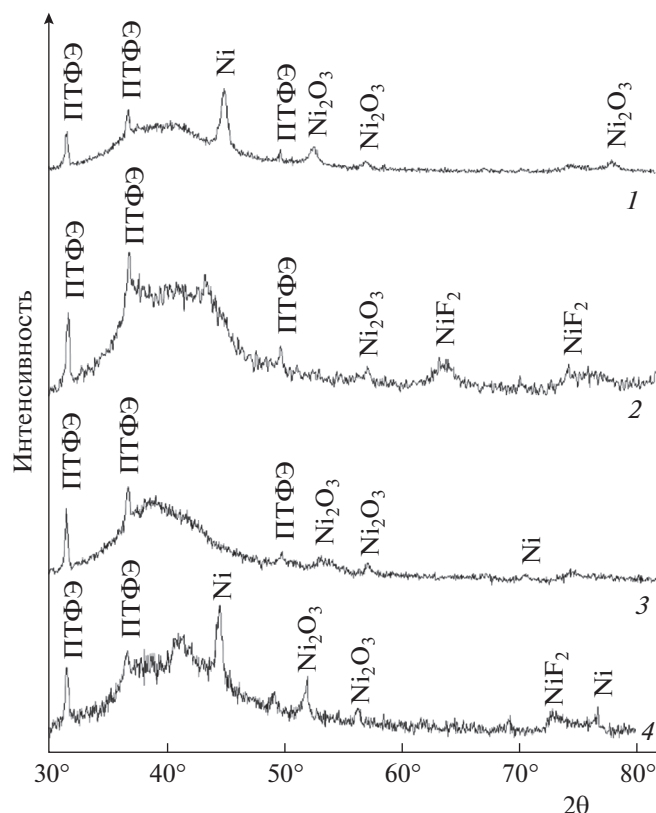


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных материалов на основе политетрафторэтилена и никельсодержащих наночастиц, синтезированных из формиата (кривая 1), ацетата (кривая 2), оксалата (кривая 3) и аммиаката (кривая 4) никеля.

Были получены зависимости намагниченности M (или магнитной восприимчивости χ) от напряженности магнитного поля H и температуры T . Температурные зависимости исследованы в режиме охлаждения в магнитном поле (режим “field cooling” (FC)) и в нулевом магнитном поле (режим “zero field cooling” (ZFC)).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов, синтезированных при $T = 290^\circ\text{C}$ из формиата, ацетата, оксалата и аммиаката никеля, представлены на рис. 1. Полученные дифрактограммы малоинформативны и содержат слабовыраженные дифракционные максимумы, которые можно отнести к наличию в образце металлического Ni и оксида никеля Ni_2O_3 ; в ряде случаев можно идентифицировать также фторид никеля.

Просвечивающая электронная микроскопия

Для подтверждения наличия наночастиц в исследуемых материалах и определения их размера

был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) — см. рис. 2.

Согласно данным расчета средних размеров наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ были получены следующие результаты: наночастицы, синтезированные из формиата никеля, имели средний размер в 4 нм; из ацетата — 3.5 нм; из оксалата — 8 нм; из аммиаката — 5 нм. Наблюдалась прямая зависимость размеров наночастиц от растворимости исходных МСС в растворителях; объемы вводимых в реактор растворов были одинаковыми.

На рис. 3 показана схематическая усредненная модель структуры синтезированных наночастиц на поверхности ПТФЭ, полученная на основе результатов проведенных исследований.

Магнитные свойства

Композиты, полученные из аммиаката никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля (рис. 4) измерена при 10, 20 и 300 К. Она нелинейна и не обнаруживает насыщения в поле $H = 5$ Э для образцов при температурах 10 и 20 К. Магнитное насыщение

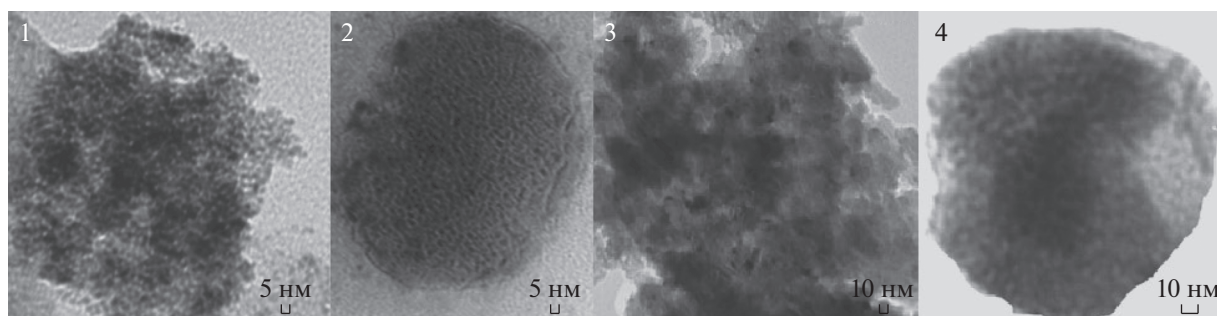


Рис. 2. Полученные методом ПЭМ микрофотографии наноматериалов на основе политетрафторэтилена и никельсодержащих наночастиц, синтезированных из формиата (изображение 1), ацетата (изображение 2), оксалата (изображение 3) и аммиаката (изображение 4) никеля.

в них происходит только в поле $H = 10$ кЭ. При комнатной температуре насыщение происходит в обоих случаях. На полученных зависимостях наблюдается небольшой гистерезис, коэрцитивная сила при 10 и 20 К составила 425 Э, при температуре 300 К ее значение составило 100 Э. Характер этой (точечной) кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По ходу кривой зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры в поле 5 Э в режимах ZFC и FC была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих наночастиц (рис. 5а). Поскольку температурный гистерезис для этих образцов исчезает при $T \sim 350$ К, то эта температура и является температурой блокировки для синтезированных наночастиц. Полученное значение температуры блокировки согласуется

с результатом, полученным при изучении зависимости намагниченности M от температуры при охлаждении образцов в поле $H = 10$ кЭ в режиме FC (рис. 5б).

Композиты, полученные из ацетата никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от магнитного поля (рис. 6) измерена при 20 и 300 К. Она нелинейна и не обнаруживает насыщения в поле $H = 5$ Э для образцов при $T = 20$ К. Магнитного насыщения в них не происходит и в поле $H = 10$ кЭ. При комнатной температуре насыщение происходит в обоих случаях.

На полученных кривых наблюдается гистерезис, коэрцитивная сила при $T = 20$ К была равна 400 Э, при $T = 300$ К — 40 Э. Характер этой кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По поведению кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры в поле $H = 5$ Э (ZFC–FC-измерения) была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих наночастиц (рис. 7а). Она составила ~ 340 К.

На рис. 7б представлена характерная температурная зависимость намагниченности образца при охлаждении в поле $H = 10$ кЭ (FC-измерения). Ниже $T = 25$ К температурное поведение кривой намагниченности типично для FC-измерений, выполненных для наночастиц: намагниченность возрастает с понижением температуры. Температура блокировки составила ~ 360 К, что близко к значению, полученному из ZFC–FC-измерений.

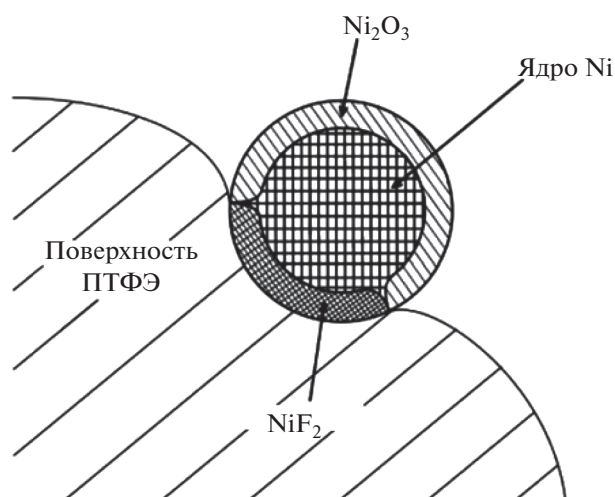


Рис. 3. Структурная модель никельсодержащих наночастиц на поверхности ПТФЭ.

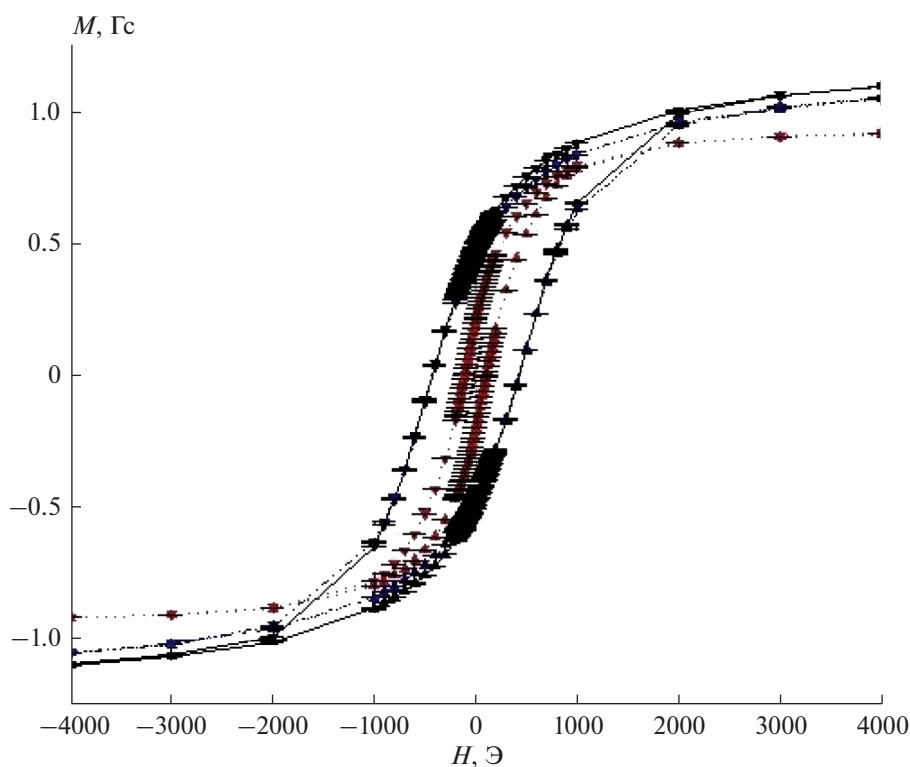


Рис. 4. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов, полученных термическим разложением аммиаката никеля, при температуре 10 (сплошные линии), 20 (штрих-пунктирные) и 300 К (точечные).

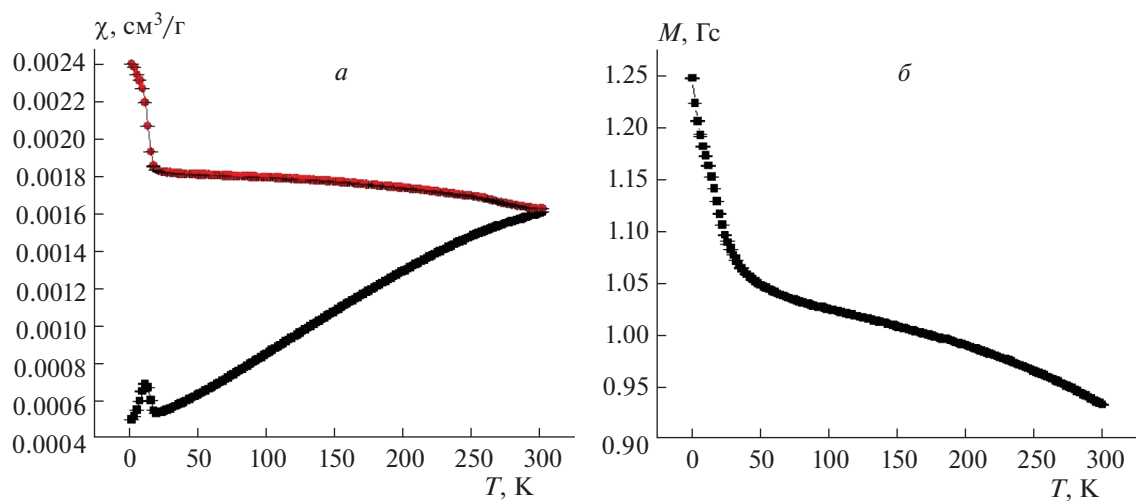


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения аммиаката никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э (а) и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

Композиты, полученные из формиата никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от магнитного поля (рис. 8) измерена при $T = 20$ и 300 К. Из нее следует, что в поле $H = 3$ кЭ магнитное насыщение образца происходит при

измерениях, осуществленных как при 300 К, так и при 20 К.

На полученных кривых наблюдается значительный гистерезис, коэрцитивная сила при 20 К была равна 360 Э, при $T = 300$ К ее значение со-

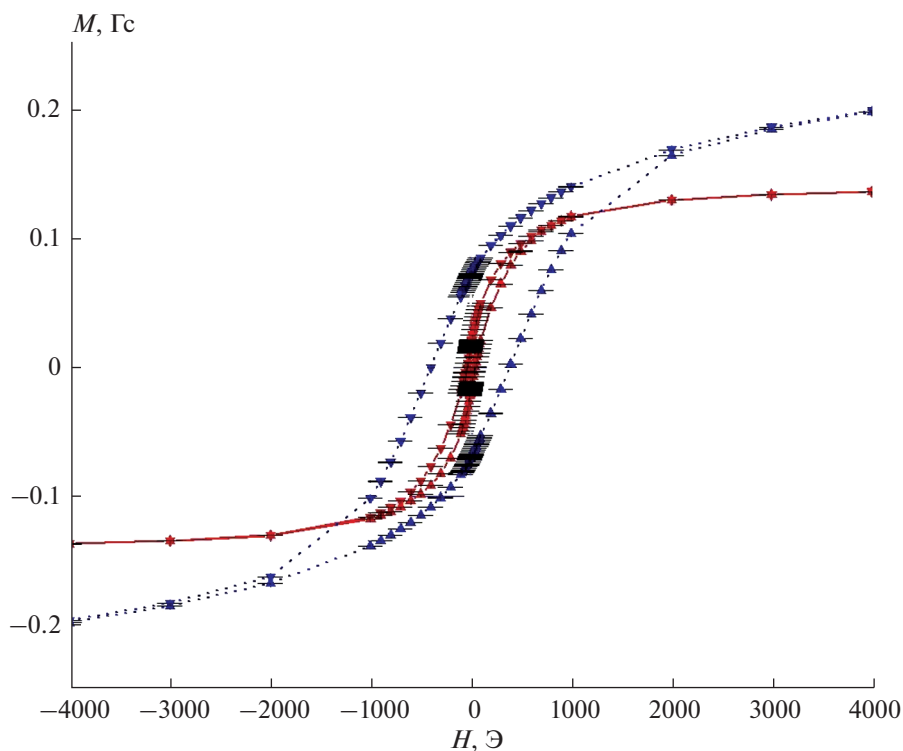


Рис. 6. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля H для образцов, полученных путем термического разложения ацетата никеля, при температурах 20 (точечные линии) и 300 К (сплошные линии).

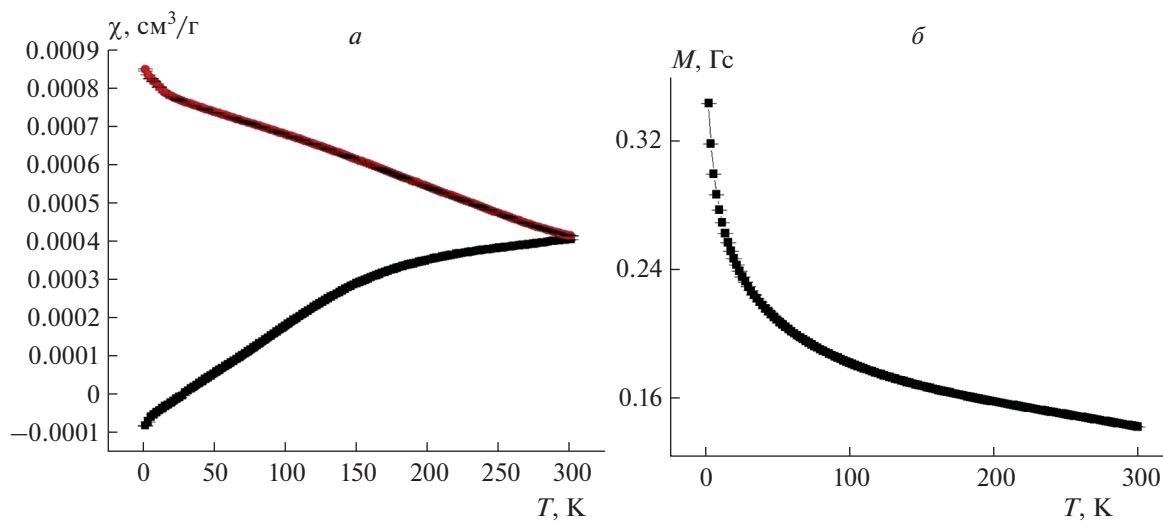


Рис. 7. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения ацетата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э (а) и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

ставило 100 Э. Характер этой кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По ходу кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры в поле 5 Э (ZFC–FC-измерения) была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих на-

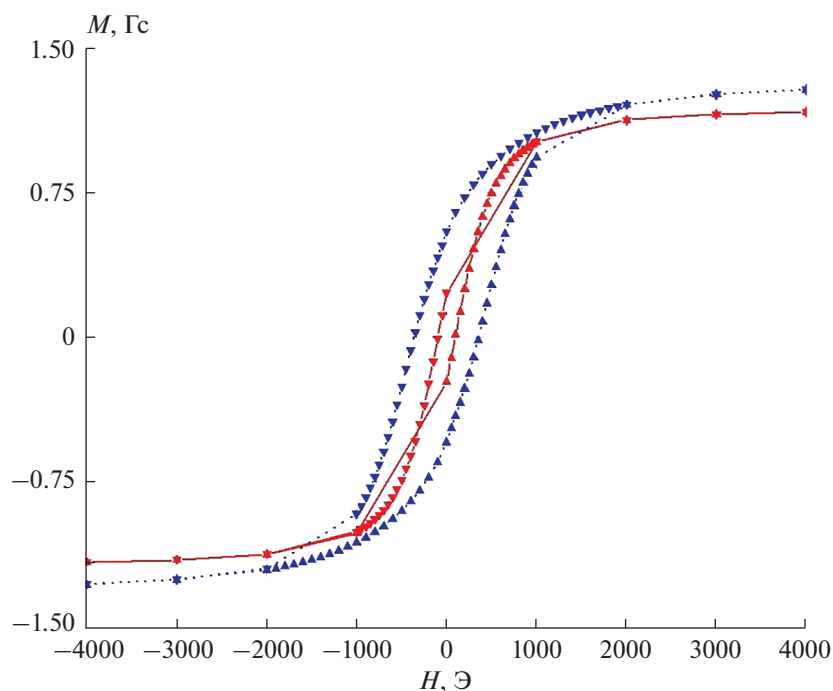


Рис. 8. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов, полученных путем термического разложения (300°C) формиата никеля, при температуре 20 (точечные линии) и 300 К (сплошные линии).

ночастиц (рис. 9). Точка пересечения кривых ZFC- и FC-измерений указывает на температуру блокировки синтезированных никельсодержащих наночастиц, которая равна 340 К.

Композиты, полученные из оксалата никеля

Магнитное поведение этого образца отличалось от поведения предыдущих, синтезированных из других соединений никеля. Эти необычные свойства явно связаны с соединением-предшественником наночастиц. На рис. 10 представлена экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля при $T = 10, 20$ и 300 К. На основе анализа поведения этой зависимости можно констатировать, что в поле $H = 10$ кЭ магнитное насыщение образца не происходит ни при одной из вышеуказанных температур.

На полученных кривых наблюдается гистерезис, близкий по своим значениям к аналогичным величинам для исследованных выше никельсодержащих композитов. Коэрцитивная сила при $T = 300$ К была равна 70 Э, при $T = 10$ К — 85 Э, а при $T = 20$ К — 150 Э.

Наличие гистерезиса уже при комнатной температуре указывает на то, что полученные наночастицы находятся при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии, однако поведение кривой температурной зависимости магнитной

восприимчивости $M(T)$, говорит о том, что наночастицы находятся и в суперпарамагнитном состоянии (рис. 11а), об этом же свидетельствует результат FC-измерений в поле $H = 10$ кЭ (рис. 11б).

Точка пересечения кривых, полученных в ZFC- и FC-измерениях (рис. 11а), указывает на

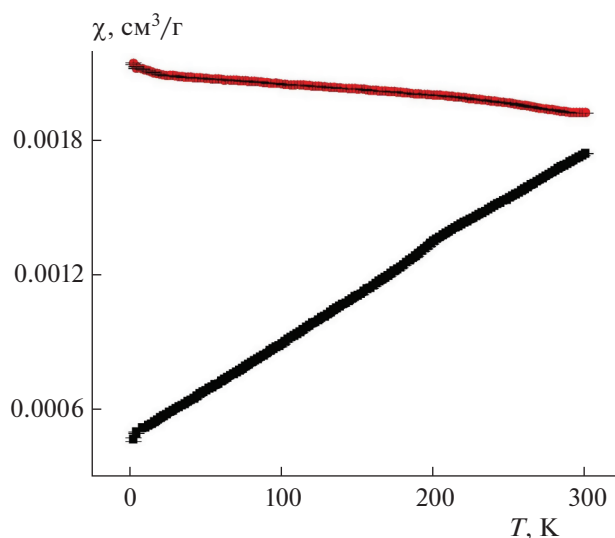


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости χ от температуры для образцов, полученных терморазложением формиата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 1$ Э.

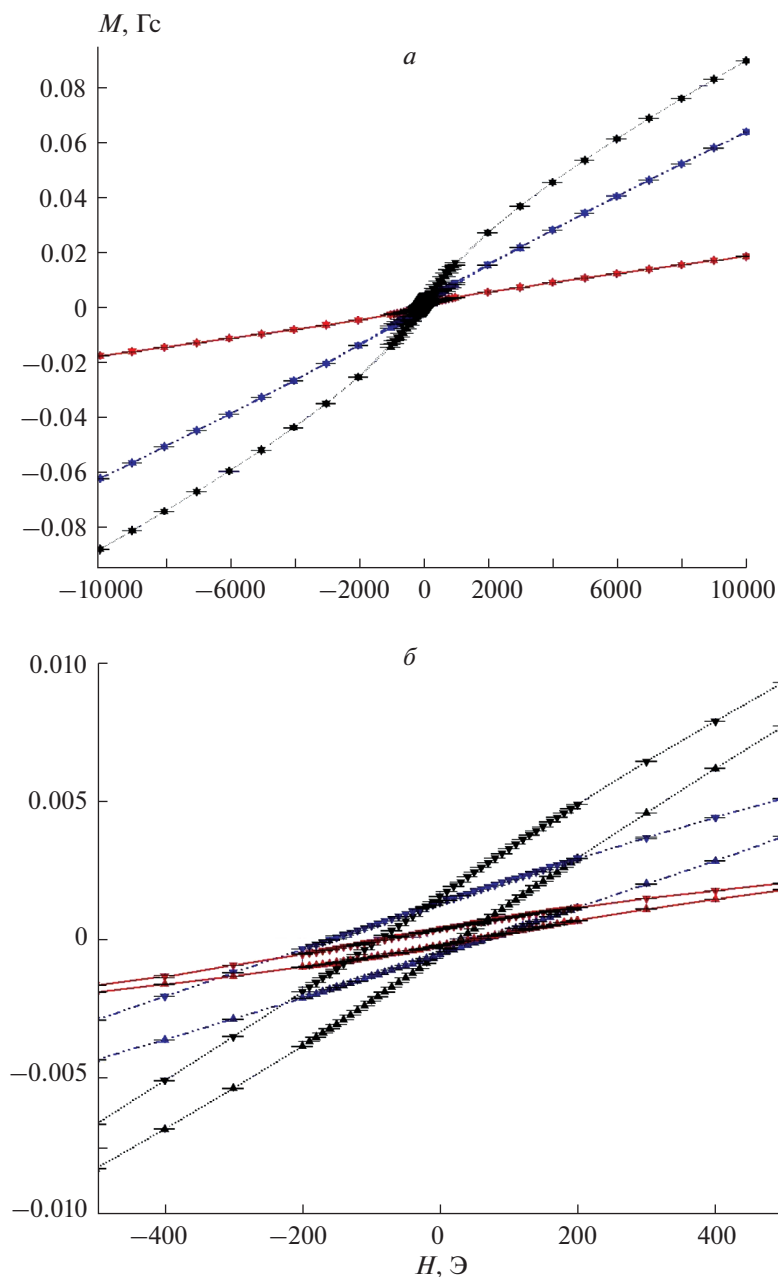


Рис. 10. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля H для образцов, полученных при 300°C из оксалата никеля, при температуре 10 (точечные линии), 20 (штрих-пунктирные) и 300 К (сплошные). Общий вид зависимости $M(H)$ (а) и центральная часть гистерезисов (б).

температуру блокировки синтезированных никельсодержащих наночастиц, которая равна 240 К, однако эта температура расходится с результатами ФС-измерений в поле $H = 10$ кЭ (рис. 11б). Согласно последним, температура размагничивания образцов находится в районе $T = 550$ К. Стоит также отметить, что при $T < 100$ К температурное поведение кривой намагниченности типично для ФС-измерений, выполненных для наночастиц, поскольку намагниченность возрастает с пони-

жением температуры, однако в районе $T = 50$ К наблюдается плато, которое после $T = 40$ К исчезает, и намагниченность вновь начинает увеличиваться. Этот эффект, вероятнее всего, есть следствие магнитной перестройки оксидной компоненты образца. Кроме того, рост намагниченности при низких температурах может быть связан с суперпарамагнитной компонентой. При наличии фторидной компоненты — нескомпенсированного анти-

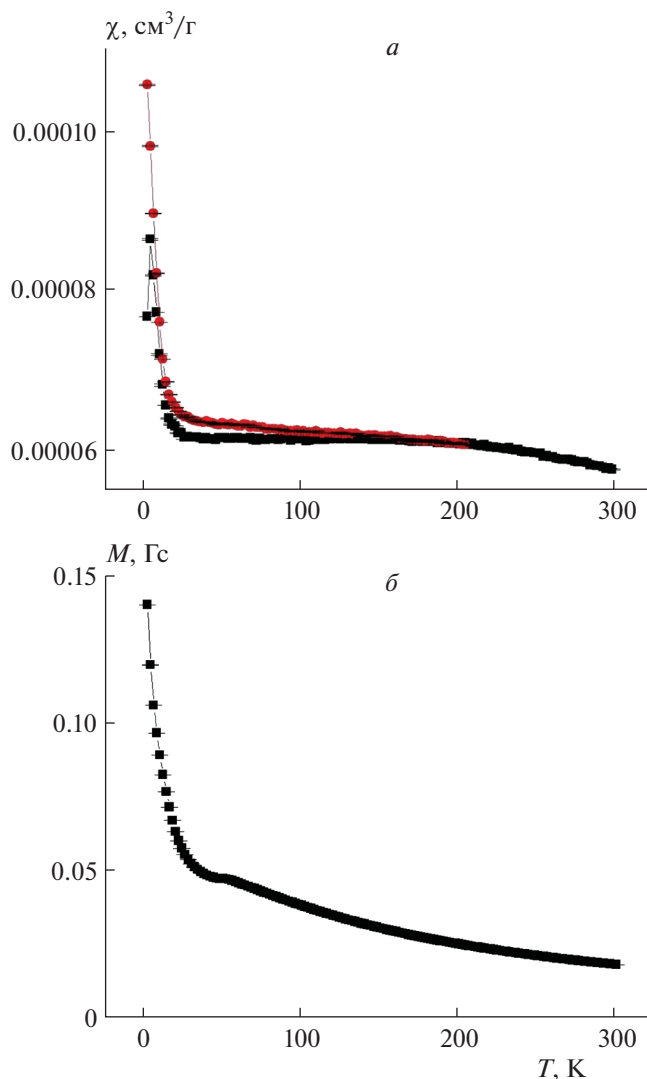


Рис. 11. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения оксалата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

ферромагнетика — также можно наблюдать аналогичный эффект.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы на основе микрогранул политетрафторэтилена, модифицированного никельсодержащими наночастицами. Установлено, что характерный средний размер наночастиц при использовании формиата никеля составил 4 нм, ацетата — 3.5 нм, оксалата — 8 нм, аммиаката — 5 нм. На основании данных рентгенофазового анализа и ПЭМ была предложена модель строения наночастиц “ядро—оболочка”.

Магнитное поведение композиций зависит от состава наночастиц, который определяется природой используемого исходного соединения для их синтеза. При использовании в качестве исходного соединения, для получения никельсодержащих наночастиц оксалата никеля(II) у синтезируемых наночастиц проявляется магнитное поведение характерное, как ферромагнетиков, так суперпарамагнетиков, а во всех остальных случаях — как для ферромагнетиков. Очевидно, это обусловлено формированием различной структуры наночастиц и входящих в нее компонентов.

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (тема № 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khandel P., Yadav R.K., Soni D.K. et al. // J. Nanostruct. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 217.
2. Shwetha U.R., Rajith Kumar C.R., Kiran M.S. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2448.
3. Сарвадий С.Ю., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 35.
4. Sana S.S., Singh R.P., Sharma M. et al. // Curr. Pharmac. Biotechnol. 2021. V. 22. № 6. P. 808.
5. Chaudhary R., Tanna J., Gandhare N. et al. // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. P. 990.
6. Ravindhranath K., Ramamoorthy M. // Oriental J. Chem. 2017. V. 33 № 4. P. 1603.
7. Khan S.A., Shahid S., Ayaz A. et al. // Intern. J. Nanomedicine. 2021. V. 16. P. 1757.
8. Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 6. С. 3.
9. Мамонова И.А., Бабушкина И.В. // Инфекция и иммунитет. Т. 2. № 1–2. С. 225.
10. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 21. P. 5255.
11. Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 45. С. 85.
12. Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др. // Хим. физ. 2022. Т. 41. № 1. С. 69.
13. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
14. Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 6. С. 77.
15. Chaudhary J., Tailor G., Yadav B.L., Michael O. // Heliyon. 2019. V. 5. № 6. P. e01878.
16. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физ. 2018. Т. 37. № 3. С. 48.
17. Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С. и др. // Докл. АН РФ. 2019. Т. 484. С. 48.
18. Gubin S.P. // Colloids Surf., A. 2002. V. 202. № 2. P. 155.
19. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S. et al. // Acta Materialia. 2005. V. 53. № 5. P. 1407.