

УДК 546.05;544.77

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЕКСАМЕТАФОСФАТОМ НАТРИЯ, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2019 г. Н. А. Степашкин*, М. К. Черненко, П. Д. Колоницкий,
Н. С. Иванов, Н. Г. Суходолов

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: stepashkin.nick17@gmail.com

Поступило в Редакцию 25 октября 2018 г.

После доработки 25 октября 2018 г.

Принято к печати 30 октября 2018 г.

Получены пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе монослоев октадециламина, содержащих наночастицы гексацианоферратов различных металлов. Наночастицы получены с использованием гексаметафосфата натрия в качестве стабилизатора, их средние размеры определены методом лазерной дифракции. Методом сканирующей электронной микроскопии показано влияние стабилизатора на размер и форму частиц гексацианоферратов, а также изучена морфология монослоев октадециламина, содержащих полученные наночастицы.

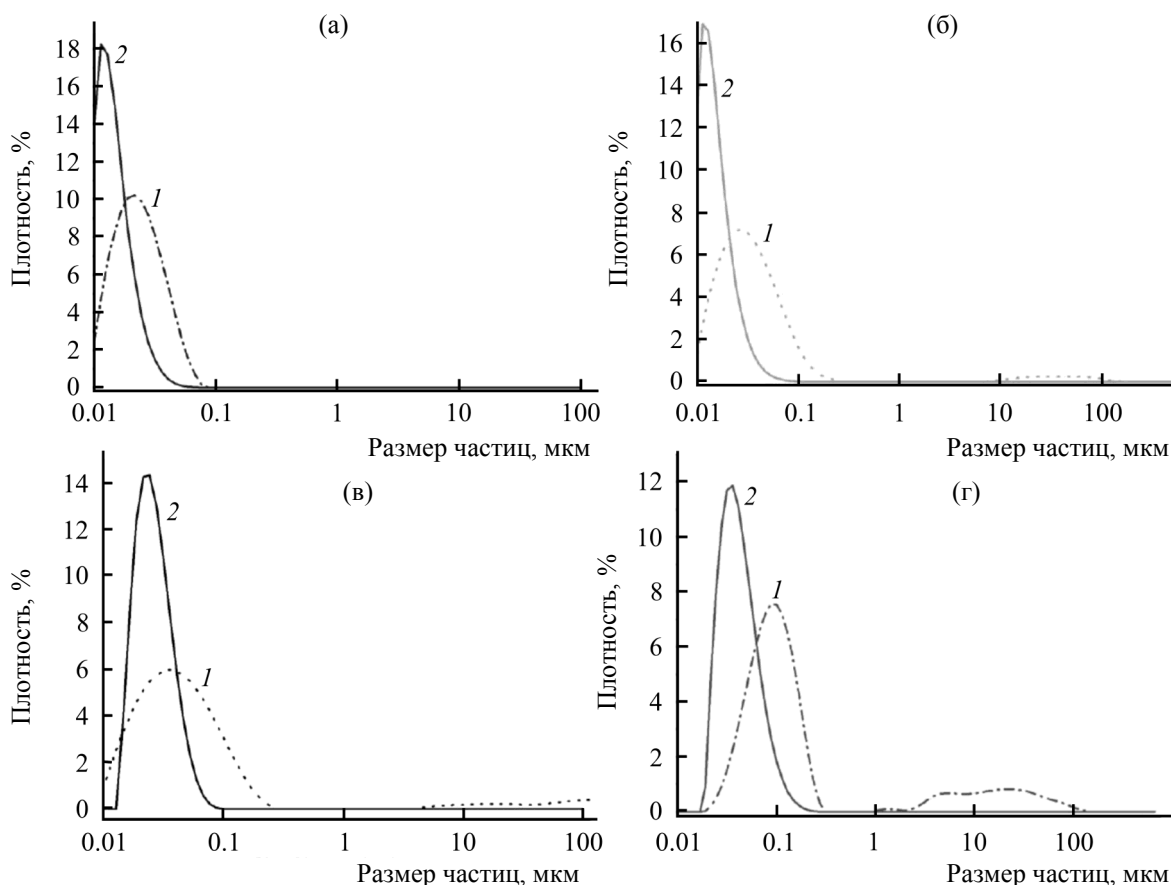
Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, наночастицы, гексацианоферраты, гексаметафосфат натрия

DOI: 10.1134/S0044460X19030259

Метод Ленгмюра–Блоджетт представляет собой простой метод организации молекул в мономолекулярном слое на поверхности жидкости и их переноса на твердую подложку [1]. Полученные таким образом мультимолекулярные структуры или пленки Ленгмюра–Блоджетт привлекают исследователей как минимум по двум причинам. Во-первых, путем переноса определенного количества монослоев на твердую подложку можно точно задавать толщину покрытия [2]. Во-вторых, состав пленок Ленгмюра–Блоджетт можно менять от слоя к слою, получая, таким образом, пленки с заданными на молекулярном уровне свойствами. Хотя метод Ленгмюра–Блоджетт не решает всех проблем, связанных с построением твердофазных структур, он обеспечивает контроль ориентации и положения молекул в моно- и мультимолекулярных пленках, который не может быть достигнут другими методами.

Нерастворимые гексацианоферраты металлов вызывают большой интерес из-за обширного ряда свойств, которые можно получить воздействием на них магнитного поля, света, температуры или давления. Наночастицы гексацианоферратов металлов получают, с одной стороны, для изучения влияния измельченности на магнитные свойства [3], с другой стороны, с целью придания им магнитных свойств внешними воздействиями. Наноразмерные частицы могут быть использованы для создания устройств хранения информации [4] и ионселективных электродов [5, 6], высокоэффективных сорбентов [7].

Одним из методов получения гексацианоферратов металлов является синтез с использованием стабилизаторов, ограничивающих рост кристаллов в наноразмерном диапазоне [8]. Поверхность наночастиц может быть модифицирована

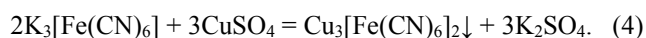
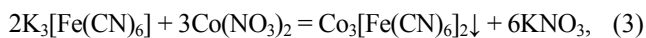
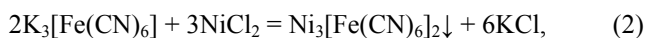
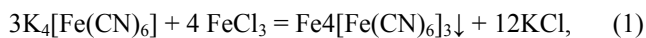


Объемное (1) и численное (2) распределение частиц гексацианоферратов железа (а), кобальта (б), никеля (в) и меди (г).

поверхностно-активными веществами, что позволяет получать монослои наночастиц на поверхности воды и переносить их на твердые подложки методом Ленгмюра–Блоджетт.

Целью данной работы является синтез наноразмерных частиц гексацианоферратов железа, никеля, кобальта и меди, получение монослоев октадециламина, содержащих эти частицы, и перенос монослоев на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт.

Нерастворимые гексацианоферраты получены по реакциям (1)–(4).



Фазовый состав синтезированных гексацианоферратов определен методом рентгенофазового анализа. Полученные дифрактограммы совпадают с дифрактограммами стандартных образцов гекса-

цианоферратов кобальта, меди и железа, имеющих кубическую сингонию с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, и образца гексацианоферратов никеля, обладающего кубической сингонией с пространственной группой $F43m$.

Результаты измерения размеров частиц методом лазерной дифракции показали, что для образца гексацианоферрата железа половину от общего количества частиц занимают объекты размером менее 15 нм, для наночастиц гексацианоферратов никеля и кобальта – менее 16 нм. На рисунке приведены численные и объемные распределения для гексацианоферратов железа, кобальта, никеля и меди соответственно. Более крупные наночастицы были получены для гексацианоферратов меди (половину от общего количества частиц занимают объекты размером менее 42 нм). Анализ данных, полученных методом лазерной дифракции, выявил, что все исследованные дисперсии имеют узкое распределение частиц по размерам (см. рисунок). Определена устойчивость частиц к агрегации. Размер частиц гексацианоферрата железа в водной

дисперсии оставался неизменным в течение 4 месяцев, что указывает на высокую стабильность полученных дисперсий.

С целью получения информации о структуре и размерах наночастиц, а также о морфологии перенесенных монослоев, содержащих наночастицы гексацианоферратов металлов, были проведены исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для высушенных образцов гексацианоферратов никеля и кобальта наблюдаются как отдельные частицы, так и их агрегаты. На изображении наночастиц гексацианоферратов никеля в масштабе 50 мкм видны крупные, упорядоченные самоорганизованные структуры. При увеличении в 5 раз выявляется, что эти агрегаты образованы из нитевидных структур, которые, в свою очередь, состоят из частиц, размер которых не совпадает с размерами, определенными методом лазерной дифракции, так как после переноса частиц на твердую подложку происходит их высыхание, приводящее к образованию агрегатов на поверхности. На изображении гексацианоферратов кобальта наблюдаются агрегаты частиц, сходных по размеру, однако такой степени упорядоченности, как в случае гексацианоферратов никеля, не наблюдается. Согласно данным СЭМ, гексацианоферраты меди и железа проявляют большую склонность к агрегации по сравнению с гексацианоферратами кобальта и никеля и образуют при высушивании образца кристаллообразные структуры с развитой поверхностью. В отличие от гексацианоферратов кобальта и никеля, гексацианоферрат железа не образует упорядоченных структур наноразмерных частиц.

Для подтверждения стабилизирующего воздействия гексаметафосфата натрия на рост частиц гексацианоферратов было проведено сравнение образца гексацианоферрата железа, синтезированного со стабилизатором, и образца без стабилизатора. Для этого полученные частицы были перенесены на твердую подложку и с помощью СЭМ исследована морфология поверхности образцов. Из полученных данных видно, что нестабилизированные частицы склонны к образованию кристаллов, вследствие чего происходит увеличение их размеров. Можно сделать вывод, что гексаметафосфат натрия ограничивает рост получаемых частиц гексацианоферратов.

Для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт, содержащих наночастицы гексацианоферратов, на

поверхности водной субфазы, представляющей собой дисперсию синтезированных частиц, формировался монослой октадециламина, молекулы которого заряжены положительно. Так как частицы гексацианоферратов, модифицированные гексаметафосфатом натрия, имеют отрицательный поверхностный заряд, то происходит электростатическое взаимодействие частиц гексацианоферратов с молекулами монослоя. Успешный перенос монослоев, содержащих наночастицы гексацианоферратов, на кремневую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт, подтвержден данными сканирующей электронной микроскопии.

Для синтеза гексацианоферратов использованы реактивы следующих марок: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (ХЧ), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ХЧ), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ЧДА) и гексаметафосфат натрия (ХЧ). Растворы приготовлены непосредственно перед проведением эксперимента путем растворения точных навесок.

Наночастицы гексацианоферрата железа получены следующим способом. К водной смеси, содержащей 15 мл 0.01 М. гексацианоферрата(II) калия и 10 мл 0.01 М. раствора гексаметафосфата натрия, добавляли по каплям при постоянном перемешивании 10 мл 0.01 М. водного раствора хлорида железа(III). Наночастицы гексацианоферратов никеля, кобальта и меди синтезированы аналогичным способом. В случае синтеза наночастиц гексацианоферрата никеля к раствору, содержащему 10 мл 0.01 М. гексацианоферрата(III) калия и 10 мл 0.01 М. гексаметафосфата натрия, добавляли 15 мл 0.01 М. раствора хлорида никеля. Для приготовления наночастиц гексацианоферрата кобальта и меди к растворам, содержащим 1 мл 0.01 М. гексацианоферрата(III) калия и 10 мл 0.01 М. гексаметафосфата натрия (в случае гексацианоферрата меди 0.5 мл 0.01 М. Гексаметафосфата натрия), добавляли 1.5 мл 0.01 М. раствора нитрата кобальта(II) или сульфата меди соответственно. В отличие от синтеза гексацианоферратов в объеме, приводящему к немедленному образованию труднорастворимого осадка, данная методика позволила получить прозрачную опалесцирующую дисперсию.

Рентгенофазовый анализ выполнен на автоматическом дифрактометре 2DPHaser (Bruker), излучение рентгеновской трубки – $CoK_{\alpha 1+2}$, режим работы трубки – 30 кВ/15 мА, позиционно-чувствительный детектор. Идентификацию фаз

проводили в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, International Center for Diffraction Data, 2011). Размеры наночастиц определены методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 3000. Микрофотографии образцов выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочее расстояние – 10 мм.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров «Геомодель», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Нанотехнологии» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ulman A.* // Langmuir-Blodgett films. In *An Introduction to Ultrathin Organic Films*. 1991. P. 101. doi 10.1016/B978-0-08-092631-5.50009-9
2. *Reculusa S., Ravaine S.* // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 598. doi 10.1021/cm021242w
3. *Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Иванов Н.С., Суходолов Н.Г.* // *ЖОХ*. 2015. Т. 85. № 5. С. 859; *Bobrysheva N.P., Selyutin A.A., Ivanov N.S., Sukhodolov N.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 5. P. 1189. doi 10.1134/S1070363215050321
4. *Lee J., Choudhury S., Weingarth D., Kim D., Presser V.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. P. 23676. doi 10.1021/acsami.6b06264
5. *Ivanov N.S., Khripun V.D., Trofimov M.A., Sukhodolov N.G., Pendin A.A.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 39. P. 34.
6. *Иванов Н.С., Кондратьев Ю.В., Янкович А.И., Суходолов Н.Г., Жуков А.Н.* // *Коллоидн. ж.* 2015. Т. 77. № 2. С. 163; *Ivanov N.S., Kondrat'ev Y.V., Yanklovich A.I., Sukhodolov N.G., Zhukov A.N.* // *Colloid J.* 2015. Vol. 77. N 2. P. 154. doi 10.7868/S0023291215020081
7. *Суходолов Н.Г., Кельцьева О.А., Федорова А.В., Селютин А.А., Подольская Е.П.* // *ЖОХ*. 2015. Т. 85. № 8. С. 1387; *Sukhodolov N.G., Kel'tsieva O.A., Fedorova A.V., Selyutin A.A., Podol'skaya E.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 8. P. 1974. doi 10.1134/S1070363215080290
8. *Bagkar N., Betty C.A., Hassan P.A., Kahali K., Bellare J.R., Yakhami J.V.* // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 497. P. 259. doi 10.1016/j.tsf.2005.11.002

Synthesis of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper Hexacyanoferrates Nanoparticles Stabilized with Sodium Hexametaphosphate, and Their Use for Modification of Langmuir–Blodgett Films

N. A. Stepashkin*, M. K. Chernenko, P. D. Kolonitskii, N. S. Ivanov, and N. G. Sukhodolov

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: stepashkin.nick17@gmail.com*

Received October 25, 2018; revised October 25, 2018; accepted October 30, 2018

Langmuir–Blodgett films were obtained on the basis of octadecylamine monolayers containing nanoparticles of various metals hexacyanoferrates. Nanoparticles were prepared using sodium hexametaphosphate as a stabilizer, their average sizes were determined by laser diffraction method. The effect of a stabilizer on the size and shape of hexacyanoferrates particles was shown by scanning electron microscopy, and the morphology of octadecylamine monolayers containing the obtained nanoparticles was studied.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, nanoparticles, hexacyanoferrates, sodium hexametaphosphate