



УДК 546.74 : 661.182

*А.Н. КУДЛАШ, С.А. ВОРОБЬЕВА, А.И. ЛЕСНИКОВИЧ*

### **КОЛЛОИДНЫЙ НИКЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕЖФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ В СИСТЕМЕ ГЕКСАН - ВОДА**

The facilities of one-stage preparing of nickel nanoparticles by interphase interaction of nickel oleate and sodium borohydride was studied. Nickel obtained by such technique was concentrated in water phase as a black colloidal solution. The composition and morphology of the colloid's dispersive phase were investigated by TEM, XRD and IR-spectroscopy. The dispersive phase of the prepared colloidal solution represents spherical crystal nickel nanoparticles with admixture of nickel boride. Their average size is 2 - 6 nm. In accordance with the IR-spectroscopy results the stability of prepared nickel colloidal dispersions was provided by the surfactant obtained as a consequence of the interphase reaction.

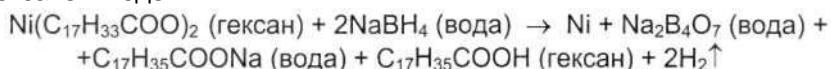
Порошки никеля и их коллоидные растворы применяются в катализе, используются при производстве проводящих, магнитных и смазочных материалов, что предопределяет интерес к разработке эффективных мето-

дов их получения. В настоящее время в литературе описано получение наноразмерных частиц никеля в результате восстановления в микроэмульсиях [1] и этиленгликоле [2], быстрого расширения суперкритических растворов с одновременным химическим восстановлением [3].

Целью исследования, результаты которого представлены в настоящей статье, явилось получение никеля межфазным восстановлением в системе гексан - вода, исследование его дисперсного и фазового состава. Реакции в двухфазных системах использовались ранее для получения коллоидных растворов благородных металлов (Au, Ag) [4-6], оксида меди [7, 8] и сульфида кадмия [9].

### **Методика эксперимента**

Никель получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия олеата никеля и борогидрида натрия, растворенных соответственно в гексане и воде:



К 30 мл водного раствора борогидрида натрия добавляли такое же количество раствора олеата никеля в гексане и перемешивали, не нарушая границы раздела фаз. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение времени, достаточного для завершения процесса восстановления. Концентрации растворов олеата никеля составляли  $10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $10^{-1}$  М. Соотношение олеата никеля и борогидрида натрия изменяли от 1:5 до 1:30. Выход реакции рассчитывали по отношению аналитически определенных и расчетных концентраций никеля в коллоидном растворе.

Размер частиц и состав дисперсной фазы полученных коллоидных растворов исследовали методами химического и рентгенофазового анализа, трансмиссионной электронной микроскопии, ИК-спектроскопии.

Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе LEO-906. Образцы для исследования готовили нанесением коллоидного раствора никеля на покрытые углеродной пленкой медные сетки с последующим высушиванием их на воздухе.

Рентгенофазовый анализ дисперсной фазы водного коллоидного раствора проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение в интервале углов  $2\theta = 10 \div 80^\circ$ . Для выделения дисперсной фазы коллоидный раствор отстаивали на магните, затем выпавший осадок промывали дистиллированной водой методом декантации и высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

ИК-Фурье спектры записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet AVATAR-330 в интервале частот  $4000 \div 400$  см $^{-1}$ . Образцы для исследования готовили прессованием выделенной из коллоидного раствора дисперсной фазы с KBr.

Концентрацию никеля в приготовленных коллоидных растворах определяли фотометрическим методом с диметилглиоксимом [10].

### **Результаты и их обсуждение**

В результате межфазного взаимодействия олеата никеля и борогидрида натрия спустя  $5 \div 15$  мин после начала перемешивания в водной фазе начинает образовываться коллоидный раствор черного цвета, а на границе раздела фаз - гелеобразный продукт, частично окрашенный в черный цвет. В органической фазе видимых изменений не происходит.

Результаты исследования влияния исходных концентраций и соотношений реагентов на состояние продуктов реакции и их локализацию представлены в табл. 1 и 2.

Видно, что при концентрации олеата никеля  $10^{-2}$  М и  $5 \div 20$ -кратном избытке восстановителя коллоидный раствор черного цвета образуется в водной фазе (см. табл. 1), увеличение избытка борогидрида натрия в 30 раз приводит к появлению гелеобразного продукта реакции.

**Влияние соотношения исходных реагентов на состояние и локализацию продукта реакции межфазного синтеза при комнатной температуре**

| Соотношение Ni(Oleate) <sub>2</sub> : NaBH <sub>4</sub> | Локализация и состояние продукта реакции | Концентрация Ni в коллоидном растворе, М | Время проведения реакции, ч | Выход реакции, % |
|---|--|--|-----------------------------|------------------|
| 1 : 5   | Водная фаза, коллоидный раствор          | $1,7 \cdot 10^{-3}$                      | 6                           | 17               |
| 1 : 10  | Водная фаза, коллоидный раствор          | $4,1 \cdot 10^{-3}$                      | 3                           | 41               |
| 1 : 20  | Водная фаза, коллоидный раствор          | $8,5 \cdot 10^{-3}$                      | 1,5                         | 85               |
| 1 : 30  | Водная фаза, гелеобразная фаза           | $5,1 \cdot 10^{-3}$                      | 0,75                        | 51               |

При постоянном соотношении реагентов (1:20) и увеличении концентрации раствора олеата никеля с  $10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  М продукт реакции образуется не только в водной, но и в органической фазе (см. табл. 2). Дальнейший рост концентрации раствора олеата никеля приводит к смешению фаз и появлению гелеобразной массы во всем объеме.

Анализ данных табл. 1 и 2 свидетельствует о том, что оптимальными для получения никеля в виде водного коллоидного раствора являются условия получения третьего образца (см. табл. 1): концентрация раствора олеата никеля  $10^{-2}$  М, соотношение олеат никеля: борогидрид натрия 1:20.

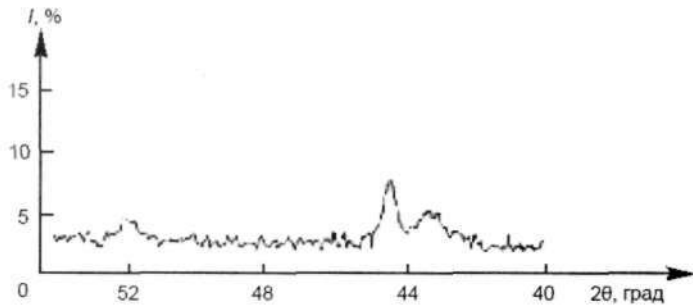


Рис. 1. Рентгенограмма дисперсной фазы, выделенной из коллоидного раствора никеля в воде

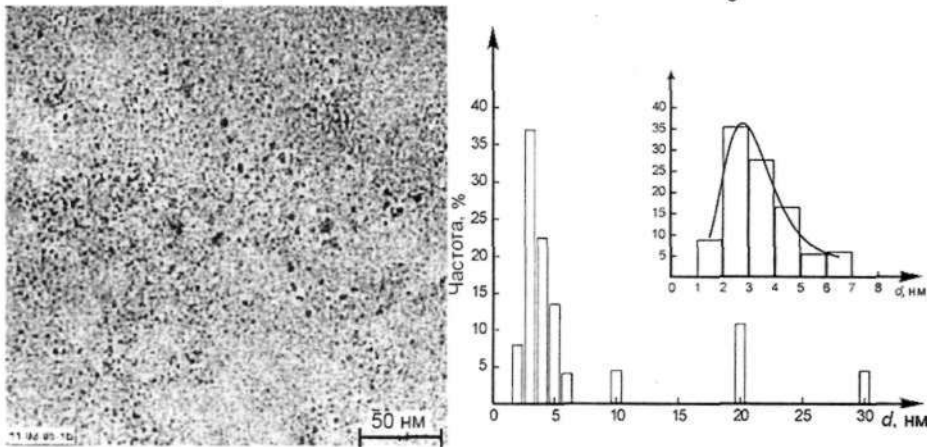


Рис. 2. Микрофотография частиц дисперсной фазы водного коллоидного раствора никеля (а) и гистограмма частиц дисперсной фазы водного коллоидного раствора, полученного в результате окислительно-восстановительного взаимодействия олеата никеля и борогидрида натрия в двухфазной системе вода – гексан (б). На вставке приведен фрагмент гистограммы в диапазоне размеров частиц 1–8 нм

Влияние исходной концентрации олеата никеля на локализацию продукта реакции и его состояние

| Концентрация Ni(Oleate) <sub>2</sub> , М | Локализация и состояние продукта реакции            | Концентрация Ni в коллоидном растворе, М | Время проведения реакции, ч |
|--|---|--|-----------------------------|
| 10 <sup>-2</sup>                         | Водная фаза, коллоидный раствор                     | 8,1·10 <sup>-3</sup>                     | 1,5                         |
| 5·10 <sup>-2</sup>                       | Водная фаза, коллоидный раствор;<br>гексановая фаза | 3,2·10 <sup>-2</sup>                     | 1,5                         |
| 10 <sup>-1</sup>                         | Смешанная гелеобразная водно-органическая фаза*     | —  | 1,0                         |

Примечание. \* Продуктом реакции в этом случае является объемная гелеобразная масса, представляющая собой смесь водной и гексановой фаз. В связи с этим выделение водной фазы и определение в ней концентрации никеля не представлялось возможным.

На рентгенограмме дисперсной фазы (рис. 1), выделенной из водного коллоидного раствора в указанных условиях, наблюдается гало в области  $2\theta = 44,5^\circ$ , что соответствует наиболее интенсивному рефлексу кристаллического никеля, и пик слабой интенсивности / в области  $2\theta = 51,8^\circ$ , также относящийся к кристаллическому никелю. Кроме максимумов, характерных для металлического никеля, на рентгенограмме наблюдается пик в области  $2\theta = 43,4^\circ$ , соответствующий фазе Ni<sub>3</sub>V.

Согласно данным электронно-микроскопическим наблюдений (рис. 2), дисперсная фаза водного коллоидного раствора никеля сформирована из сферических частиц, которые образуют объемные скопления неопределенной формы. Изданных гистограммы частиц дисперсной фазы водного коллоидного раствора видно, что их размер изменяется от 2 до 30 нм, при этом в большинстве случаев он составляет  $2 \div 6$  нм ( $d_{\text{осн}} = 3,1$  нм,  $\delta = 0,33$ ).

ИК-спектры дисперсной фазы водного коллоидного раствора никеля представлены на рис. 3, отнесение наблюдаемых полос поглощения - в табл. 3.

Видно, что в спектрах обоих образцов наблюдаются полосы поглощения при  $3400 \div 3300$ ,  $1660 \div 1560$ ,  $1330$ ,  $990$  и  $720$  см<sup>-1</sup>, которые обусловлены присутствием в образце соответственно валентных колебаний ОН-групп основных солей RCOOMeOH и валентных колебаний COO-H, асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-иона, внеплоскостных деформационных колебаний =C-H и маятниковых колебаний метиленовых групп -CH<sub>2</sub>-

В отличие от образца 1 в ИК-спектрах образца 2 дополнительно проявляются колебания с максимумами поглощения в области 1250 см<sup>-1</sup> (крутильные и веерные колебания метиленовых групп -CH<sub>2</sub>- высших карбоновых кислот), 1120 см<sup>-1</sup> (скелетные колебания метильных групп), внеплоскостные деформационные колебания СО-ОН свободных карбоксильных групп при 940 см<sup>-1</sup> и деформационные колебания (820 см<sup>-1</sup>) карбоксилат-иона COO<sup>-</sup>.

Сравнивая данные ИК-спектров продуктов, образовавшихся в водной фазе в результате межфазного синтеза и хранившихся в течение 2 сут (образец 1) и 2 недель (образец 2) после завершения реакции, можно сделать следующие заключения. В спектрах обоих образцов, независимо от времени хранения, наблюдается полоса валентных колебаний COO-H ассоциированной карбоксильной группы  $3300 \div 3400$  см<sup>-1</sup>, характерная для карбоновых кислот. Появление адсорбционного максимума поглощения в области  $3400$  см<sup>-1</sup> (рис. 3 а) может быть вызвано валентными колебаниями ОН-групп основных солей RCOOMeOH, образование которых характерно для реакций жирных кислот с металлами в растворах углеводов [11, 12]. Кроме того, на уширении линии может сказаться наложение полосы поглощения валентных колебаний COO-H, которые обычно проявляются в области  $3300$  см<sup>-1</sup>. В этом же интервале могут находиться обертоны поглощения карбонильной группы ( $1715$  см<sup>-1</sup>), частота которых в два раза больше по сравнению с нормальным колебанием, но они, как правило, проявляются в виде слабых полос. Интенсивность этой полосы практически не изменяется, однако происходит ее сужение (рис. 3 б), что может быть объяснено исчезновением обертонов карбо-

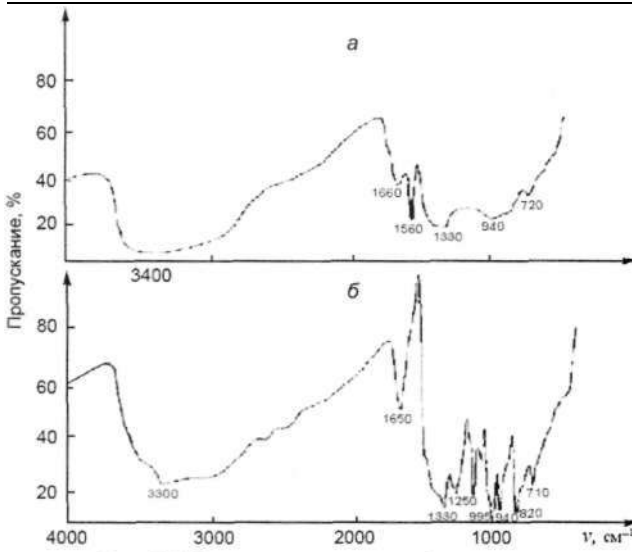


Рис. 3. ИК-спектр продукта межфазного синтеза, выделенного из водной фазы коллоидного раствора никеля, хранившегося в течение 2 сут (а) и 2 недель (б)

нильной группы, поскольку при хранении продукта  $\text{COOH}$ -группа может переходить в анионную форму, с которой связывается ион  $\text{Ni}^{2+}$ , что приводит к сдвигу полосы поглощения карбоксилат-иона в область меньших частот по сравнению с карбонильным поглощением [13]. Уменьшение интенсивности валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп основных солей и, вероятно, переход последних в средние соли также объясняет данное сужение. Смещение полосы асимметричных валентных колебаний  $\text{Vas}(\text{COO}^-)$  в сторону

более высоких частот без изменения ее интенсивности свидетельствует о наличии связи карбоксилат-иона с ионом металла ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и указывает на то, что число свободных  $\text{COO}^-$ -групп при хранении не изменяется, как и интенсивность симметричных валентных колебаний  $\text{vs}(\text{COO}^-)$  и их частота [14]. Однако следует отметить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности  $\text{vas}(\text{COO}^-)$  относительно  $\text{vs}(\text{COO}^-)$  в ИК-спектре исходного образца по сравнению с хранив-

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах дисперсной фазы водного коллоидного раствора никеля, полученного межфазным синтезом

| Максимум полосы поглощения, $\text{cm}^{-1}$ |                                 | Отнесение полос [11–13, 16, 17]   |
|--|---------------------------------|---|
| Образец 1, хранившийся 2 сут                 | Образец 2, хранившийся 2 недели |   |
| 3400 (с)                                     | 3300 (с)                        | Валентные колебания $\text{OH}$ -групп основных солей $\text{RCOONaOH}$ ; валентные колебания $\text{COO-H}$ ; обертоны поглощения карбонильной группы $\text{C=O}$ |
| 1660 (сл)                                    | –                               | Валентные колебания карбонильной группы $\text{C=O}$ карбоновых кислот, имеющих внутреннюю водородную связь   |
| 1560 (с)                                     | 1650 (с)                        | Антисимметричные валентные колебания карбоксилатных групп $\text{COO}^-$  |
| 1330 (сл)                                    | 1330 (сл)                       | Симметричные валентные колебания иона $\text{COO}^-$  |
| –  | 1250 (с)                        | Крутильные и веерные колебания метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ высших карбоновых кислот   |
| –  | 1120 (ср)                       | Скелетные колебания метильных групп (практического значения не имеют)   |
| 990 (ср)                                     | 995 (ср)                        | Внеплоскостные деформационные колебания $=\text{C-H}$ для атомов водорода, находящихся в трансположении относительно двойной связи                                  |
| –  | 940 (сл)                        | Внеплоскостные деформационные колебания $\text{CO-OH}$ свободных карбоксильных групп  |
| –  | 820 (ср)                        | Деформационные колебания карбоксилат-иона $\text{COO}^-$  |
| 720 (сл)                                     | 710 (сл)                        | Маятниковые колебания метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ одной фазы  |

Примечание. В скобках приведены интенсивности линий в ИК-спектрах: с – сильная; ср – средняя; сл – слабая.

шимся образцом указывает на симметричное связывание карбоксилат-иона с поверхностью частиц металла [15]. При хранении в спектре дополнительно появляются полосы частот крутильных и вверных колебаний метиленовых групп и скелетных колебаний метильных групп. Полоса внеплоскостных деформационных колебаний =C-H проявляется с большей интенсивностью, а полоса маятниковых колебаний -CH<sub>2</sub>- групп остается практически без изменений.

На основании анализа данных ИК-спектров дисперсной фазы коллоидного раствора никеля можно сделать вывод, что в результате реакции межфазного синтеза между олеатом никеля в гексане и водным раствором борогидрида натрия наряду с коллоидными частицами никеля в водной фазе образуется смесь поверхностно-активных веществ - стеариновой кислоты и ее натриевой соли, а также небольшие количества ненасыщенной олеиновой кислоты, которая выполняет защитную функцию в процессе образования коллоидных частиц никеля, препятствуя их слипанию и появлению крупнодисперсных частиц. Данные выводы сделаны с учетом тех фактов, что в ИК-спектре присутствуют характеристические полосы поглощения для COOH-группы, COO-иона и атомов водорода при двойной углерод-углеродной связи.

Таким образом, согласно данным химического, электронно-микроскопического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов, в результате межфазного восстановления в системе гексан - вода в водной фазе формируется коллоидный раствор, дисперсная фаза которого образована кристаллическими сферическими частицами никеля с примесью бороида никеля диаметром 2÷30 нм.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику лаборатории химии конденсированных сред НИИФХП БГУ В.Н. Науменко за консультации по интерпретации ИК-спектров.

1. Chen D.-H., Wu S.-H. // Chem. Mater. 2000. № 12. P. 1354.
2. Wu S.-H., Chen D.-H. // J. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 259. P. 282.
3. Sun Y.-P., Rollins H. W., Guduru R. // Chem. Mater. 1999. № 11. P. 7.
4. Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Sobal N.S. // Colloid and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. Vol. 152. № 3. P. 357.
5. Vorobyova S.A., Lesnikovich A. I., Sobal N.S. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99, Minsk, 17-21 May 1999. Minsk, 1999. P. 314.
6. Vorobyova S.A., Sobal N.S., Lesnikovich A.I. // Colloid and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. Vol. 176. № 3. P. 273.
7. Воробьева С. А., Мушинский В. В., Лесникович А.И. // Докл. НАН Беларуси. 1997. Т. 41. №4. С. 62.
8. Vorobyova S.A., Lesnikovich A. I., Mushinskii V.V. // Colloid and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. Vol. 150. № 1-3. P. 297.
9. Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Gartsueva E.M. // Proceedings of 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Materials for Microelectronic and Nanoenergy, Finland, 10-12 June. 2002. P. 235.
10. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2001.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
12. Балакина М.Н., Лаптух Г.В., Серпученко Е.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. Вып. 10. С. 1020.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
14. Лесникович А.И., Шункевич Т.М., Воробьева С.А., Науменко В.Н. // Вестн. БГУ. 1993. Сер. 2. № 1. С. 7.
15. Михайлик О.М., Поветугар В.И., Михайлова С.С. и др. // ЖПХ. 1992. Т. 65. Вып. 8. С. 1714.
16. Шевченко Л.Л. // Успехи химии. 1963. Т. 32. Вып. 4. С. 457.
17. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.

Поступила в редакцию 03.02.06.

**Александр Николаевич Кудлаш** - аспирант кафедры общей химии и методики преподавания химии. Научный руководитель - А.И. Лесникович.

**Светлана Александровна Воробьева** - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

**Анатолий Иванович Лесникович** - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и методики преподавания химии.