

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ

Горелова А.В.¹, Коломиченко Н.С.¹, Маньшина А.А.², Михайлов М.Д.¹, Семенча А.В.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Санкт-Петербург, Россия (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29)

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия (198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 5)

Исследовано распределение по размерам наночастиц алюмоиттриевого граната, синтезированных методом Печини с модификацией прокаливания прекурсоров в расплавленном хлориде калия, при последующем образовании коллоидных растворов, содержащих наночастицы алюмоиттриевого граната. Окончательное прокаливание порошков прекурсоров в расплавленном хлориде калия снижает размер частиц и степень их агломерации. Для исследования наночастиц алюмоиттриевого граната в коллоидных растворах и их стабильности привлечены различные методы: седиментационный анализ, метод динамического рассеяния света, электронная микроскопия, определение электрокинетического потенциала. Определено, что размеры агломератов частиц при ультразвуковом диспергировании могут быть уменьшены с 10-15 мкм до 120–240 нм. Показана эффективность введения ряда поверхностно-активных веществ (додецилсульфат натрия, глутаминовая кислота, полиэтиленгликоль и др.) для стабилизации исследуемых наночастиц граната в коллоидных растворах при оптимальной концентрации вводимых стабилизаторов 1-2 масс.%. Установлено, что коллоидный раствор алюмоиттриевого граната без стабилизирующих добавок стабилен при величине pH дисперсионной среды больше 7.5. В присутствии стабилизаторов в дисперсной системе коллоидный раствор стабилен при меньших значениях pH.

Ключевые слова: люминесцентные наночастицы, алюмоиттриевый гранат, распределение по размерам, стабилизаторы, электрокинетический потенциал.

STABILIZATION OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET NANOPARTICLES IN COLLOID SOLUTIONS

Gorelova A.V.¹, Kolomichenko N.S.¹, Man'shina A.A.², Mikhailov M.D.¹, Semench A.V.¹

¹ St.Petersburg State Polytechnical University, Russia (195251, Polytechnicheskaya, 29. St.Petersburg)

² St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia (198504, Ulianovskaya 5, Petrodvorets, St.Petersburg)

Size distribution has been studied for nanoparticles of yttrium aluminum garnet prepared by the Pechini method and the one modified of precursors calcination in melted potassium chloride with following preparation of colloid solutions. The final calcinations of precursors in melted potassium chloride decrease both the size of nanoparticles and their agglomeration. The various techniques such as sedimentation, potential determination were used— ζ -dynamic light scattering, SEM and for investigation of yttrium aluminum garnet nanoparticles in colloid solutions. It was determined the size of agglomerates can be decreased m to 120 – 240 nm. by the ultrasonic treatment from 10 – 15 The effect of different surfactants (sodium dodecylsulfate, glutamic acid, polyethylene glycol, etc.) on the stability of garnet nanoparticles in colloid solutions was demonstrated with estimation of optimal surfactant concentration about 1-2 wt/%. It was established the colloid solution of yttrium aluminum garnet without surfactant is stable at pH > 7.5. Addition of surfactants to colloid solution demonstrates the colloid solution's stability at lower pH values.

Key words: luminescent nanoparticles, yttrium aluminium garnet, size distribution, surfactants, electrokinetic potential.

Введение

Получение некоторых биологических меток с люминесцентными свойствами включает использование наночастиц ряда материалов, в частности наночастиц алюмоиттриевого граната (АИГ) [4]. Биомолекулярные метки позволяют регистрировать реакцию клетки с высоким пространственным и временным разрешением и, таким образом, дают возможность видеть процессы, протекающие как в отдельной клетке, так и в организме

в целом. В медицинской диагностике реально применение наночастиц АИГ, легированного редкоземельными металлами, так как они нетоксичны, совместимы с водными средами и обладают отличными оптическими характеристиками. В данной работе изучено влияние различных стабилизаторов - ПАВ на устойчивость коллоидных растворов наночастиц алюмоиттриевого граната, легированного европием, с целью подавления образования агрегатов и получения наночастиц АИГ в коллоидных растворах с узким распределением частиц по размерам. Для исследования привлечены такие методы, как электронная микроскопия, седиментационный анализ, метод измерения электрокинетического потенциала и др.

Экспериментальная часть

Порошки (прекурсоры) АИГ, легированные европием состава, $Y_{2-x}Eu_x \cdot 5Al_2O_3$ с содержанием европия от $x = 0,02$ до $x = 1$ по синтезу были получены двумя методами: стандартным методом Печини [3] и стандартным методом Печини с дополнительным прокаливанием полученного прекурсора в расплаве хлорида калия для получения более совершенной кристаллической структуры граната. Согласно данным рентгенофазового анализа во всех случаях образуются кристаллы единственной кристаллической фазы – алюмоиттриевого граната с размером областей когерентного рассеяния около 30 нм.

Метод Печини основан на реакции этерификации, в результате которой образуется полимерный гель. В данном случае использована реакция этерификации между лимонной кислотой и этиленгликолем, при этом в раствор вводились необходимые количества соответствующих реактивов иттрия, алюминия и европия для синтеза требуемых порошков по методике, детально описанной в работах [1; 2].

Для получения наночастиц гель прокаливали при температуре $850 \div 900$ °С в муфельной печи 2 часа, что достаточно для удаления всех органических компонентов с получением легированных порошков ИАГ. Получение образцов по второму способу проводилось в два этапа. Сначала получали прекурсор стандартным методом Печини при 850 °С. Затем полученный порошок охлаждали и подвергали дополнительному истиранию. С целью получения совершенной структуры нанокристаллов второе прокалывание порошка проводилось в присутствии хлорида калия (соотношении 1:1 к массе порошка). Вторичной термической обработке образцы подвергались в течение 2 часов при температуре 1000 °С. Далее порошки промывались дистиллированной водой, а осадок высушивался в сушильном шкафу.

Для определения размеров частиц порошков после прокалывания использовался седиментационный метод с применением торсионных весов ВТ-500, седиментация проводилась в гравитационном поле.

Для проведения седиментационного анализа синтезированные порошки АИГ смешивались как с водой, так и с изопропиловым спиртом до достижения концентраций диспергируемой фазы АИГ от 1 до 3,5%.

Для исследования процессов стабилизации в дисперсную систему добавлялись добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) - стабилизаторов заданной массы. Далее проводилась гомогенизация суспензии ультразвуковой обработкой в течение 5 мин (рабочая частота ультразвукового генератора 23 кГц, мощность 600 Вт).

Для анализа размеров частиц и их заряда в коллоидных растворах привлекались метод динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора-анализатора частиц Nanopartica SZ-100 фирмы Horiba и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) на микроскопе Supra 40 VP.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для водных суспензий порошка ИАГ:Eu (концентрация европия 13,3% ат. по синтезу), приготовленного стандартным методом Печини (кривая 1) и подвергнутого дополнительному прокаливанию в расплаве хлорида калия (кривая 2). Согласно результатам измерений наибольшую долю в первом случае имеет фракция с радиусом частиц порядка 12 мкм, а во втором случае – около 10 мкм. Некоторое снижение размеров частиц для порошков, подвергнутого дополнительному прокаливанию, свидетельствует об уменьшении степени агломерации частиц, вероятно, из-за интенсивного газовыделения, в расплаве хлорида калия вследствие разложения органических остатков, в процессе прокаливания геля.

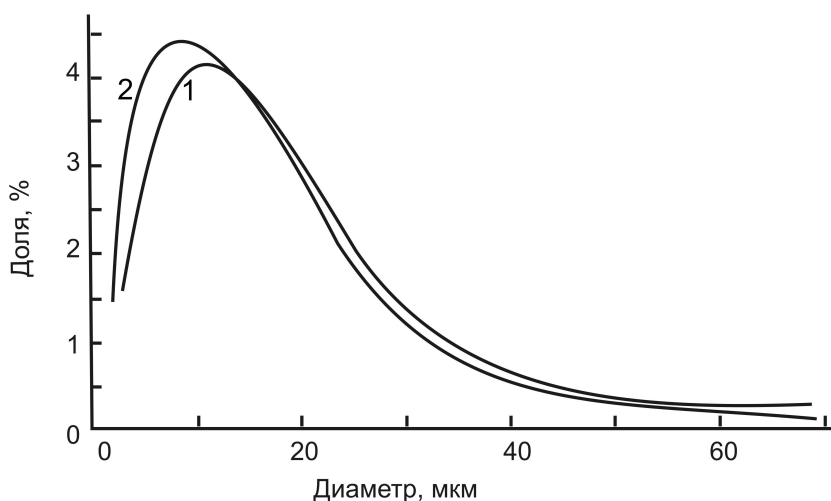


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц порошка АИГ:Eu по размерам. 1 – стандартный метод Печини; 2 – повторное прокаливание в расплаве KCl

Определение размеров наночастиц в растворах после ультразвуковой обработки проводилось методом динамического рассеяния света в диапазоне размеров от 0,1 до 10 000 нм. Исследуемые образцы помещались в стеклянные кюветы, измерения проводились при угле рассеяния 90°.

Результаты измерения (при 25 °С) методом динамического рассеяния света в пробе, представляющей собой коллоидный раствор АИГ:Eu без введения стабилизаторов, представлены на рис. 2. Средний размер частиц составлял 212 нм при диапазоне диаметров частиц 193 ÷ 279 нм. По результатам электронно-микроскопического исследования размер частиц лежит в пределах 90-300 нм (рис. 2), причем верхний край явно относится к агломерированным частицам. На СЭМ-изображениях видно, что первичные частицы слипаются с образованием более крупных вторичных частиц. Форма этих агломератов далека от сферической, что значительно искажает результат измерений размеров частиц методом динамического рассеяния света.

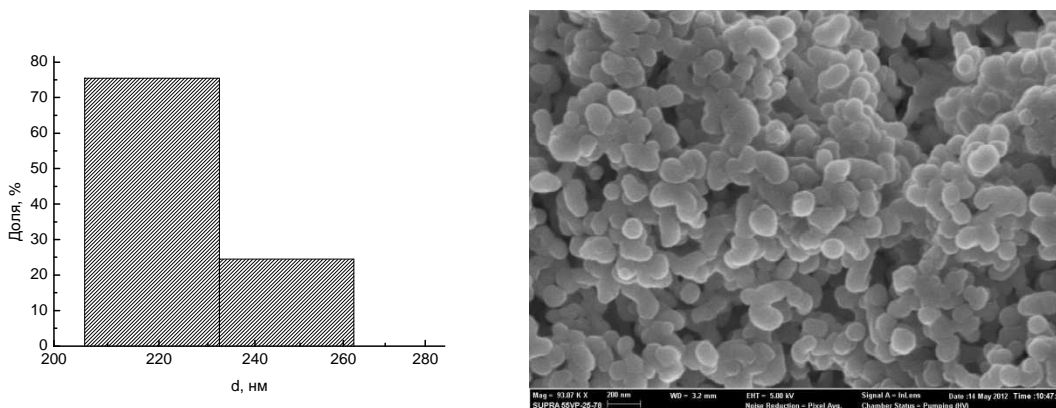
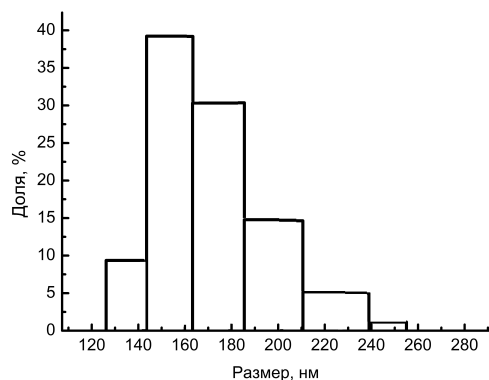


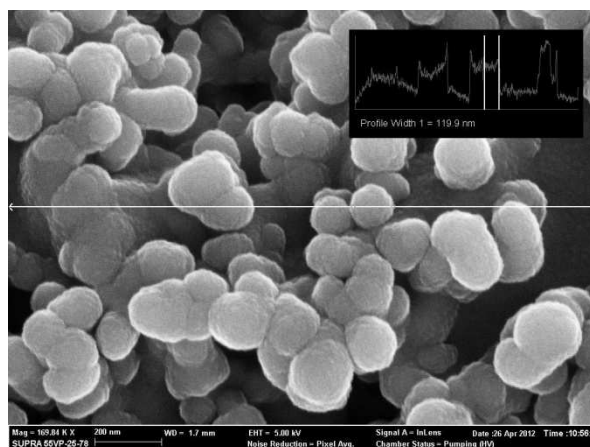
Рис. 2. Распределение числа частиц по размерам коллоидного раствора алюмоиттриевого граната без стабилизирующих добавок и их электронно-микроскопическое изображение (размер масштабной метки – 200 нм)

В качестве стабилизаторов в данной работе были выбраны додецилсульфат натрия, бромид гексадецилтриметиламмония, глутаминовая кислота и полиэтиленгликоль. Адсорбция соответствующих веществ на поверхности наночастиц АИГ была подтверждена методами ИК-спектроскопии и РФЭС.

Результаты измерений методом ДРС и сканирующей электронной микроскопии образцов коллоидного раствора АИГ с добавкой додецилсульфата натрия, выступающего в качестве поверхностно-активного вещества, показаны на рис. 3. Распределение числа частиц по размерам, полученное при угле рассеяния в 90°, имеет большую дисперсию 125 ÷ 255 нм, максимум приходится на значение диаметра около 160 нм.



а)



б)

Рис. 3. Распределение числа частиц для коллоидного раствора АИГ с добавкой 3% мас. додецилсульфата натрия (а) и электронно-микроскопическое изображение наночастиц (размер масштабной метки – 200 нм) (б)

По сравнению с раствором без стабилизатора ультразвуковая обработка в присутствии додецилсульфата натрия приводит к появлению в растворе более мелких наночастиц и уменьшению доли крупных агломератов.

Наименьший диаметр частицы, который показан на изображениях, равен 120 нм, что согласуется с результатами измерений методом ДРС. Таким образом, добавка додецилсульфата натрия позволяет увеличить агрегативную устойчивость системы. Сравнивая результаты анализа образцов по данным СЭМ со стабилизирующей добавкой и без нее, можно подтвердить, что в присутствии додецилсульфата натрия форма частиц алюмоиттриевого граната более близка к сферической, а на агрегатах отчетливо видны границы образующих их частиц.

Аналогичные результаты были получены при применении в качестве стабилизатора бромида гексадецилтриметиламмония и полиэтиленгликоля (содержание добавок варьировалось от 1 до 50%).

Определение электрокинетических свойств частиц АИГ:Eu проводилось путем измерения ζ -потенциала. Его величина позволяет судить об устойчивости системы. Считается, что стабильными являются частицы раствора, электрокинетический потенциал которых больше 20 мВ по абсолютной величине.

Величина pH дисперсной системы «алюмоиттриевый гранат – вода» варьировалась с помощью стандартных цитратных, фосфатных и боратных буферных растворов. Водный коллоидный раствор алюмоиттриевого граната концентрации 1 г/л без добавок стабилизатора является стабильным при pH больше 7,5 (рис. 4а). Значение ζ -потенциала уменьшается с увеличением pH раствора. Изoeлектрическая точка, при которой между

частицами перестают действовать силы электростатического отталкивания, соответствует рН 2,4.

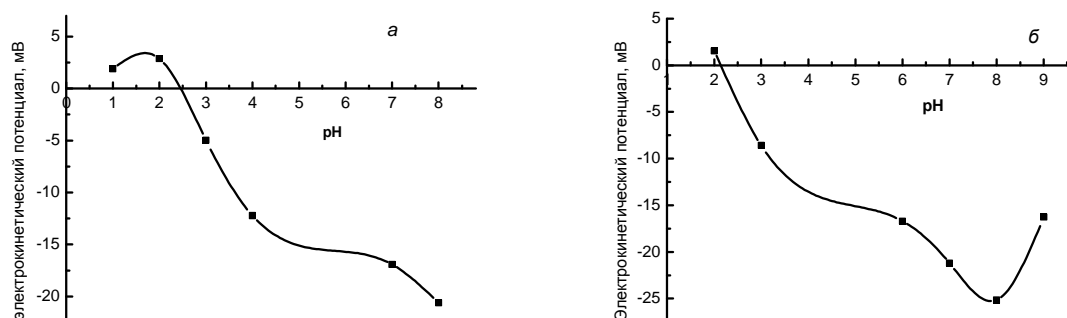


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала коллоидных наночастиц алюмоиттриевого граната от величины рН раствора без добавок стабилизатора (а) и с добавкой 2,5% полиэтиленгликоля (б)

Результаты измерений электрокинетического потенциала в зависимости от рН раствора со стабилизирующими добавками было получены для системы «алюмоиттриевый гранат – вода – полиэтиленгликоль». Введение полиэтиленгликоля приводит к незначительному смещению изоэлектрической точки в сторону увеличения кислотности по сравнению с коллоидным раствором без добавок (рис. 4б). Растворы с добавками данного стабилизатора являются агрегативно устойчивым уже при рН = 7 и менее. Таким образом, полиэтиленгликоль является анионным поверхностно-активным веществом, малое количество которого в исследуемой суспензии способствует электростатической стабилизации коллоидного раствора.

Зависимость величины дзета-потенциала от количества введенной модифицирующей добавки для ионогенных ПАВ (додецилсульфат натрия, глутаминовая кислота и бромид гексадецилтриметиламмония) показана на рис. 5. Водородный показатель приготовленных гомогенизированных коллоидных растворов с этими модифицирующими добавками находился в диапазоне 5 ÷ 6 в зависимости от вида ПАВ. Видно, что уже при весьма небольших добавках данных ПАВ значение дзета-потенциала становится положительным и зависимость выходит на плато, так как происходит перезарядка поверхностей частиц. Додецилсульфат натрия является анионным ПАВ, поэтому соответствующая ему зависимость находится ниже остальных. Бромид гексадецилтриметиламмония относится к катионным ПАВ, глутаминовая кислота – к амфотерным.

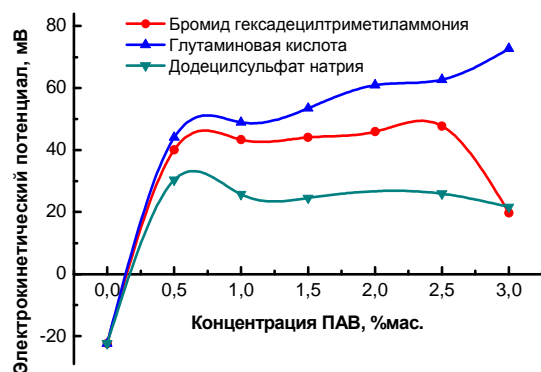


Рис. 5. Влияние концентрации ПАВ в растворе на электрокинетический потенциал наночастиц АИГ:Eu (pH=5 ÷ 6)

В целом исследование электрокинетического потенциала гомогенизированных коллоидных растворов, содержащих наночастицы АИГ:Eu, показывает, что оптимальное количество введенных модифицирующих добавок для выбранных ПАВ лежит в пределах 1-2%. Это вполне согласуется с литературными данными по стабилизации подобных коллоидных растворов АИГ добавками некоторых ПАВ [5].

Заключение

Применение повторного прокалывания порошков АИГ в расплавленном хлориде калия (модифицированный метод Печини) несколько снижает размер частиц порошков-прекурсоров АИГ:Eu по сравнению со стандартным методом Печини. Гомогенизация коллоидного раствора алюмоиттриевого граната с помощью ультразвука способствует разрушению агломератов и получению частиц нанометрового диапазона. При стабилизации коллоидного раствора использованными в данной работе ПАВ уменьшается средний диаметр коллоидных частиц алюмоиттриевого граната примерно до 100 нм с формой, близкой к сферической. Оптимальная величина добавки стабилизаторов находится в пределах от 1 до 2%.

Авторы благодарны сотруднику центра оптических и лазерных исследований Санкт-Петербургского государственного университета А. Поволоцкому за помощь в измерении размеров наночастиц методом динамического рассеяния света.

Список литературы

1. Михайлов М.Д., Мамонова Д.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Синтез наночастиц $YVO_4:Eu$ в солевом расплаве и их люминесцентные свойства // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. - URL: www.science-education.ru/105-6730 (дата обращения: 16.03.2013).
2. Михайлов М.Д., Семенча А.В., Колесников И.Е., Маньшина А.А. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $Y_2O_3:Eu$ // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. - URL: www.science-education.ru/102-5805 (дата обращения: 16.03.2013).
3. Pechini M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor // United States Patent 3,330,697. – 1967.
4. Salata O.V. Applications of nanoparticles in biology and medicine // Journal of Nanobiotechnology. – 2004. - Vol. 2, N 1. – P. 3-9.
5. Yao-Hui Lv. Electrokinetic properties of Nd:YAG nanopowder and a high concentration slurry with ammonium poly(acrylic acid) as dispersant / Yao-Hui Lv, Hong Liu, Yuan-Hua Sang, Shu-Jiang Liu, Ting Chen, Hai-Ming Qin, Ji-Yang Wang // Journal of Materials Science. – 2010. - Vol. 45. - P. 706–712.

Рецензенты:

Демидов Александр Иванович, д.х.н., профессор кафедры физической химии и микросистемной техники, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», г. Санкт-Петербург.

Соколов Иван Аристидович, д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», г. Санкт-Петербург.