

УДК 543.544.414.(17)+544.023.223

© П. Д. Колоницкий, В. Э. Шустов, И. А. Мозгушин, Е. П. Подольская

СИНТЕЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Работа посвящена синтезу частиц NiO методом микроволнового синтеза, исследованию их структуры, размеров и определению их удельной поверхности. Показано, что в результате синтеза образуются сферические частицы со средними размерами 200 нм. Фазовый состав соответствует оксиду никеля (II), удельная поверхность составляет $31 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объем пор — $8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$.

Кл. сл.: микроволновый синтез, наноразмерные частицы, оксид никеля

ВВЕДЕНИЕ

Возможность быстрого и простого синтеза наночастиц является важной задачей современной науки, т. к. наночастицы в последние годы перестают быть объектом изучения исключительно фундаментальной науки и все чаще находят практическое применение. Перспективы использования наночастиц достаточно широки и включают в себя такие области науки, как медицина, биохимия, аналитическая химия, приборостроение и т. д. Кроме того, пересечение этих областей науки с таким направлением, как нанотехнологии, помогает в развитии новых методов исследований наноматериалов [1, 2].

Особый интерес представляют наноразмерные оксиды металлов. Так, в последние годы появляется все больше научных работ, посвященных изучению нанодисперсных оксидов, их влияния на здоровье человека и подходов к их использованию в различных областях науки [3, 4]. Применение нанодисперсных оксидов достаточно многообразно и не ограничивается целенаправленной доставкой лекарств, что на сегодняшний день является основной областью их применения. Также считается перспективным использование нанодисперсных оксидов для герметизации в эндодонтии, в конструировании биочипов или в качестве антимикробных добавок [5–8]. Несмотря на перспективность использования наночастиц, на сегодняшний день большая часть уже существующих методов синтеза нанодисперсных оксидов требует использования сложного оборудования и больших трудовых затрат. Недавно был предложен метод синтеза оксидов металлов, основанный на микроволновой обработке водных растворов нитратов металлов в присутствии карбамида. Ранее данным

методом были синтезированы оксид циркония (ZrO_2) [9] и оксид железа (III) (Fe_2O_3) [10], которые были охарактеризованы и нашли практическое применение, например, в качестве металл-аффинных сорбентов. Данный метод синтеза не требует дорогостоящего оборудования, больших трудовых затрат и использования сложных прекурсоров.

Для исследования влияния природы металла на состав и структуру получаемого данным методом препарата нами был осуществлен синтез оксида никеля, который должен существенно отличаться по своим свойствам от ранее синтезированных оксидов. Стоит отметить, что нанодисперсный оксид никеля может быть использован для получения фотодетекторов, суперконденсаторов и различных датчиков [11–13]. Таким образом, целью данной работы было получение наноразмерного оксида никеля и изучение его структурных и поверхностных свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез оксида никеля

Для получения оксида никеля были использованы: нитрат никеля гексагидрат марки ЧДА, карбамид марки ЧДА. 10.0 г соли никеля было растворено в 300 мл дистиллированной воды в стакане объемом 500 мл. К получившемуся раствору было добавлено 2.1 г карбамида. Смесь перемешивали до полного растворения твердой фазы. Полученный раствор был подвержен воздействию микроволнового излучения мощностью 800 Вт до полного испарения жидкой фазы. Полученный оксид был промыт дистиллированной водой и просушен в сушильном шкафу при температуре 140°C в течение 4 ч.

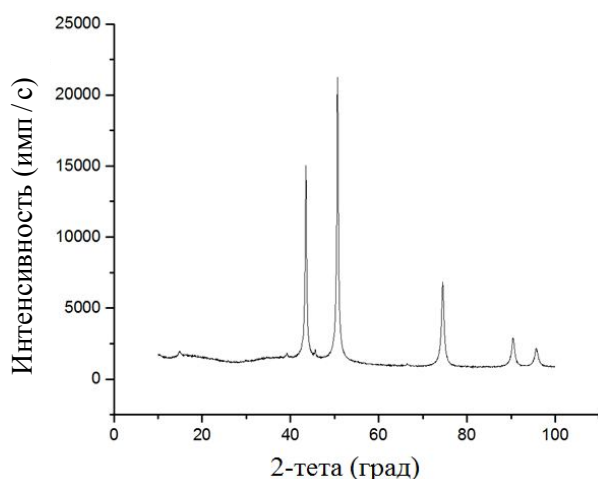


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного оксида никеля

Определения фазового состава

Для определения фазового состава исследуемого порошка был выполнен рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра *Bruker "D2 Phaser"* (CuK α -излучение, $\lambda = 1.5414$ Å). Дифракционные максимумы на рентгенограммах были идентифицированы с использованием базы дифракционных данных "Powder Diffraction File" (PDF).

Определение формы и размеров частиц

Для определения формы частиц и их размеров были получены микрофотографии образца. Перед анализом пробы порошок оксида никеля был нанесен на углеродный скотч. Микрофотографии были получены с помощью прибора *Hitachi S3400N SEM*.

Распределение частиц по размерам

Распределение частиц по размерам было определено с помощью лазерного анализатора размера частиц *Mastersizer 3000*. Дисперсия 0.2 г оксида никеля в 5 мл воды была помещена в ячейку диспергатора. Затем при постоянном перемешивании, обеспечивающем непрерывный поток образца через оптическую кювету, было проведено десять последовательных измерений с накоплением данных по 10 с каждое. Полученные результаты были усреднены.

Измерение удельной поверхности

Удельная поверхность образца была определена с помощью прибора *ASAP 2020 MP*. Образец дегазировался 12 ч при 250 °С под вакуумом, затем был помещен в дьюар с жидким азотом, где исследова-

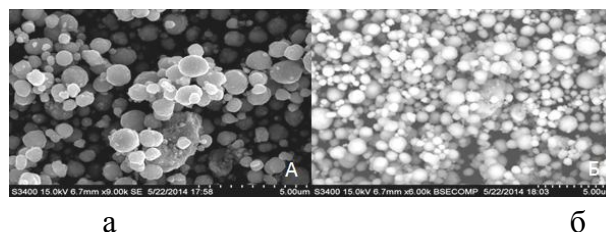


Рис. 2. Микрофотографии образца NiO.
а — крупная фракция; б — мелкая фракция

лась адсорбция азота при температуре 77 К. Из полученных изотерм адсорбции—десорбции азота методом БЭТ [14] была рассчитана удельная поверхность образца. По методу БДХ (метод, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой (BJH — Barrett, Joyner and Halenda) [15]) были рассчитаны размеры и объем пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез оксида Ni(II) был проведен путем разложения водного раствора нитрата никеля (II) в присутствии карбамида под воздействием микроволнового излучения. На данный момент предполагается, что процесс проходит в две стадии. На первой стадии из исходного раствора образуется золь, в котором на второй стадии микроволновым излучением инициируется самораспространяющаяся реакция, сопровождающаяся его разложением до образования твердого продукта



Образование оксида никеля сопровождается выделением большого количества газообразных продуктов, однако установить их точный качественный и количественный состав не представляется возможным из-за большого выделения тепла на последней стадии синтеза. В результате синтеза образуются наночастицы, которые агрегируют до субмикронных и микронных размеров.

Для определения фазового состава синтезированного оксида был выполнен рентгенофазовый анализ. Дифрактограмма представлена на рис. 1. Из сравнения дифрактограмм исследуемого образца с данными базы Powder Diffraction File (PDF) следует, что синтезированный препарат соответствует фазе оксида никеля (II). Уширение пиков на дифрактограмме может свидетельствовать о наличии большого количества наноразмерных частиц в полученном образце.

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образца NiO для определения формы частиц и их размеров. Полученные фотографии представлены на рис. 2. По данным сканирующей электронной микроско-

пии можно сделать вывод, что полученные частицы являются сферическими агрегатами, состоящими из частиц меньших размеров. Агрегация частиц, по всей видимости, обусловлена воздействием высоких температур на заключительной стадии синтеза.

Для более точного исследования распределений частиц по размерам был использован метод лазерной дифракции [16]. Метод основан на эффекте отражения и преломления сфокусированного лазерного пучка от частиц, пропускаемых через кювету. Полученные сигналы обрабатываются по теории Ми с учетом теории эквивалентной сферы [17]. После математической обработки сигналы, отраженные на каждый из детекторов, коррелируются с определенными размерами частиц. В результате проводится расчет количественного и объемного распределений частиц по размерам. Объемное распределение демонстрирует средний объем частиц в образце. Однако более информативным является количественное распределение, характеризующее количество частиц определенного диаметра, прошедших через измерительную кювету, поскольку даже небольшая доля крупных частиц в образце может сильно повлиять на объемное распределение. Оба распределения одинаково могут быть использованы для характеристики исследуемого образца. Результаты измерений размера частиц представлены на рис. 3 и в таблице. Как показано на диаграмме объемного распределения (рис. 3, кривая А), в основном в образце содержатся частицы размерами от 100 нм до 1 мкм, однако присутствуют и агрегаты размерами больше 1 мкм. В то же время, как продемонстрировано на диаграмме количественного распределения (рис. 3, кривая Б), число таких агрегатов в образце настолько мало, что соизмеримо с погрешностью измерений прибора.

Для определения удельной поверхности образца оксида никеля (II) был использован метод БЭТ.

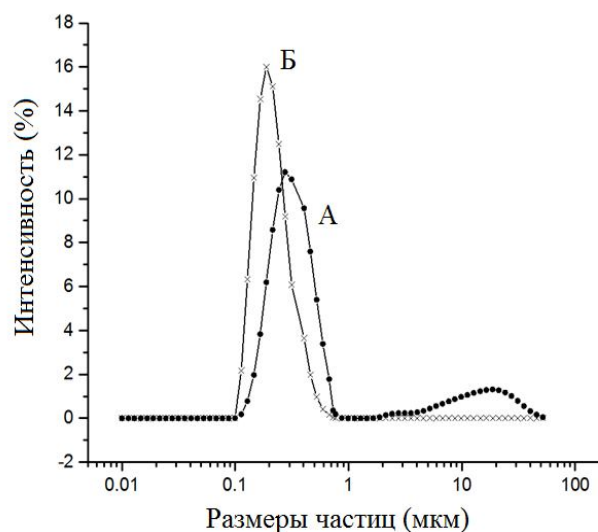


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц оксида никеля: А — объемное, Б — количественное

Метод был предложен Брюнауэром, Эмметом и Теллером. Он основан на адсорбции азота при температуре 77 К на исследуемом образце. Включая в себя ряд допущений, устанавливающих минимальную погрешность на уровне 10 %, метод все же является самым точным и широко распространенным. Согласно классификации ИЮПАК, полученная изотерма адсорбции (рис. 4, а) вследствие наличия петли гистерезиса и перегиба в области низких относительных давлений характерна для адсорбции азота мезопористым твердым телом. Для уточнения объема пор и их размеров был применен метод БДХ. Метод позволяет из полученных изотерм адсорбции—десорбции рассчитать объем и размер пор в образце. Чаще всего это применяется для определения пор оксидных материалов.

Средние размеры частиц NiO

%	D_v , мкм	D_n , мкм
90	13.2	0.336
50	0.340	0.214
10	0.201	0.149

Здесь D_v — размер частиц, занимающих 90, 50 или 10 % объема смеси; D_n — размеры частиц, представляющих те же процентные части количества частиц в смеси.

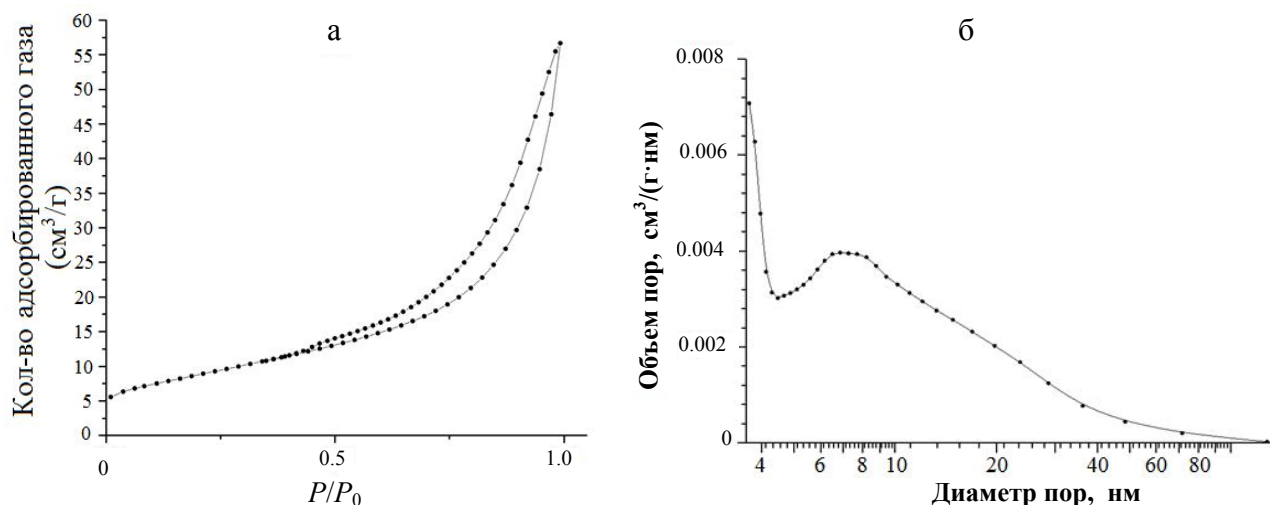


Рис. 4. Изотерма адсорбции—десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (метод БДХ) (б)

На представленном рисунке (рис. 4, Б) показано распределение пор по размерам. Широкое распределение пор по размерам может свидетельствовать об агрегации частиц. Однако рассчитанный объем пор размерами 5–11 нм равен $4 \cdot 10^{-2}$ см³/г, что является половиной общего объема пор в образце. Рассчитанное значение общего объема пор составило $8 \cdot 10^{-2}$ см³/г, удельная поверхность 31 ± 3 м²/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы была отработана методика синтеза оксида никеля (II) методом микроволновой декомпозиции. Состав полученного образца подтвержден методом РФА. Методом СЭМ получены микрофотографии образца, показывающие сферическую форму частиц, возможное наличие агрегатов в продукте и наноразмерность исследованных частиц. Методом лазерной дифракции измерены размеры агрегатов NiO. Исследование показало, что основной объем образца, занимают агрегаты размерами больше микрона, а основное количество частиц в пробе, несмотря на это, размерами меньше 200 нм. Методом БЭТ была получена изотерма адсорбции—десорбции азота. Методом БДХ были вычислены объем и размеры пор, получено распределение пор по размерам. Рассчитанная удельная поверхность составила 31 ± 3 м²/г.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов", "Геомодель" и "Рентгенодифракционные методы исследования".

Работы выполнены при поддержке ФЦП "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 гг.)" ФМБА России по контракту № 64/2-12/К от 16.05.2012 "Разработка и охарактеризация металл-аффинных сорбентов на основе регулярных мультимолекулярных наноструктур, содержащих трех- и четырехвалентные металлы". Проект СПбГУ № 0.37.179.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 867–888.
2. Stark W.J., Stoessel P.R., Wohlleben W., Hafner A. Industrial applications of nanoparticles // Chem. Soc. Rev. 2015. [Epub ahead of print].
3. Baek Y.W., An Y.J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to Escherichia coli, Bacillus subtilis, and Streptococcus aureus // Science of Total Environment. 2011. Vol. 409, No. 8. P. 1603–1608.
4. Ahamed M., Ali D., Alhadlaq H.A., Akhtar M.J. Nickel oxide nanoparticles exert cytotoxicity via oxidative stress and induce apoptotic response in human liver cells (HepG2) // Chemosphere. 2013. Vol. 93, No. 10. P. 2514–2522.
5. Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T. et al. Nanographene oxide for cellular imaging and drug delivery // Nano Res. 2008. Vol. 1, No. 3. P. 203–212.
6. Javidi M., Zarei M., Naghavi N., Mortazavi M. et al. Zinc oxide nano-particles as sealer in endodontics and its sealing ability // Contemp Clin Dent. 2014. Vol. 5, No. 1. P. 20–24.
7. Zuo P., Li X., Dominguez D.C., Ye B.C. A PDMS/ pa-

- per/glass hybrid microfluidic biochip integrated with aptamer-functionalized graphene oxide nano-biosensors for one-step multiplexed pathogen detection // *Lab Chip*. 2013. Vol. 13, No. 19. P. 3921–3928.
8. Semisch A., Ohle J., Witt B., Hartwig A. Cytotoxicity and genotoxicity of nano- and microparticulate copper oxide: role of solubility and intracellular bioavailability // *Part Fibre Toxicol*. 2014. Vol. 11, No. 10. DOI: 10.1186/1743-8977-11-10.
 9. Селютин А.А., Колоницкий П.Д., Суходолов Н.Г. и др. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23, № 1. С. 115–122.
 10. Гладилов В.Д., Шрейнер Е.В., Дубровский Я.А. и др. Исследование специфичных свойств регулярного мультимолекулярного сорбента Fe(III) // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23, № 1. С. 106–114.
 11. Ko Y.H., Nagaraju G., Yu J.S. Wire-shaped ultraviolet photodetectors based on a nanostructured NiO/ZnO coaxial p-n heterojunction via thermal oxidation and hydrothermal growth processes // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, No. 6. P. 2735–2742.
 12. Zheng X., Yan X., Sun Y., Bai Z., Zhang G. et al. Au-embedded ZnO/NiO hybrid with excellent electrochemical performance as advanced electrode materials for supercapacitor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 4. P. 2480–2485.
 13. Wang J., Yang P., Wei X. High-performance, room-temperature, and no-humidity-impact ammonia sensor based on heterogeneous nickel oxide and zinc oxide nanocrystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 6. P. 3816–3824.
 14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60, No. 2. P. 309–319.
 15. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I Computations from nitrogen isotherms // *Journal of the American Chemical Society*. 1951. Vol. 73, No. 1. P. 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
 16. Роул А. Основные принципы анализа размера частиц (Alan Rawle. Malvern Industries Limited). URL: (http://www.rusnanonet.ru/download/equipment/mrk0034r_01.pdf).
 17. Mercus H.G. Particle size measurements: fundamentals, practice, quality. Springer Particle Technology Series, vol. 17. Springer, 2009. ISBN 978-1-4020-9015-8.
- Институт токсикологии ФМБА России,
г. Санкт-Петербург (Подольская Е.П.)**
- Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Подольская Е.П.)**
- Санкт-Петербургский государственный
университет (Колоницкий П.Д.)**
- Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики
(Шустов В.Э., Мозгушин И.А.)**
- Контакты: Шустов Виктор Эдуардович,
shustovtel715@mail.ru
- Материал поступил в редакцию: 17.02.2015

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF NiO PARTICLES, CHARACTERIZATION ITS SURFACE PROPERTIES

P. D. Kolonitskiy³, V. E. Shustov⁴, I. A. Mozgushin⁴, E. P. Podolskaya^{1,2}

¹*Institute of Toxicology of FMBA, Saint-Petersburg, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

³*Saint-Petersburg State University, Russia*

⁴*ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

The work is devoted to the synthesis of NiO particles using microwave synthesis, the study of their structure, size and definition of their specific surface. It was shown that the synthesis formed spherical particles with average size of 200 nm. Phase composition corresponds to the oxide of Nickel (II), the specific surface area is $31 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ and total pore volume — $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Keywords: microwave-assisted synthesis, nanosized particles, nickel oxide

REFERENCES

1. Tret'yakov Yu.D., Gudilin E.A. [The main directions of the fundamental and focused researches in the field of nanomaterials]. *Uspechi khimii* [Achievements of chemistry], 2009, vol. 78, pp. 867–888. (In Russ.).
2. Stark W.J., Stoessel P.R., Wohlleben W., Hafner A. Industrial applications of nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, [Epub ahead of print].
3. Baek Y.W., An Y.J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*. *Science of Total Environment*, 2011, vol. 409, no. 8, pp. 1603–1608.
4. Ahamed M., Ali D., Alhadlaq H.A., Akhtar M.J. Nickel oxide nanoparticles exert cytotoxicity via oxidative stress and induce apoptotic response in human liver cells (HepG2). *Chemosphere*, 2013, vol. 93, no. 10, pp. 2514–2522.
5. Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T. et al. Nanographene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res.*, 2008, vol. 1, no. 3, pp. 203–212.
6. Javidi M., Zarei M., Naghavi N., Mortazavi M. et al. Zinc oxide nano-particles as sealer in endodontics and its sealing ability. *Contemp Clin Dent.*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 20–24.
7. Zuo P., Li X., Dominguez D.C., Ye B.C. A PDMS/paper/glass hybrid microfluidic biochip integrated with aptamer-functionalized graphene oxide nano-biosensors for one-step multiplexed pathogen detection. *Lab Chip*, 2013, vol. 13, no. 19, pp. 3921–3928.
8. Semisch A., Ohle J., Witt B., Hartwig A. Cytotoxicity and genotoxicity of nano- and microparticulate copper oxide: role of solubility and intracellular bioavailability. *Part Fibre Toxicol.*, 2014, vol. 11, no. 10. doi: 10.1186/1743-8977-11-10.
9. Selyutin A.A., Kolonitskiy P.D., Suchodolov N.G. et al. [Synthesis and characterization of nanoregular sorbents based on zirconium oxide]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2013, vol. 23, no. 1, pp. 115–122. (In Russ.).
10. Gladilovich V.D., Shreyner E.V., Dubrovsky Ya.A. et al. [Study of the specific properties of multimolecular regular sorbent Fe(III)]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2013, vol. 23, no. 1, pp. 106–114. (In Russ.).
11. Ko Y.H., Nagaraju G., Yu J.S. Wire-shaped ultraviolet photodetectors based on a nanostructured NiO/ZnO coaxial p-n heterojunction via thermal oxidation and hydrothermal growth processes. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 6, pp. 2735–2742.
12. Zheng X., Yan X., Sun Y., Bai Z., Zhang G. et al. Au-embedded ZnO/NiO hybrid with excellent electrochemical performance as advanced electrode materials for supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 2480–2485.
13. Wang J., Yang P., Wei X. High-performance, room-temperature, and no-humidity-impact ammonia sensor based on heterogeneous nickel oxide and zinc oxide nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 6, pp. 3816–3824.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, no. 2, pp. 309–319.
15. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, no. 1, pp. 373–380. doi: 10.1021/ja01145a126.
16. Rawle A. [Basic principles of the analysis of the size of particles] (Alan Rawle. Malvern Industries Limited). URL: (http://www.rusnanonet.ru/download/equipment/mrk0034r_01.pdf).
17. Mercus H.G. *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. Springer Particle Technology Series, vol. 17, Springer, 2009. ISBN 978-1-4020-9015-8.

Contacts: Shustov Viktor Eduardovich,
shustovtel715@mail.ru

Article received in edition: 17.02.2015