

На правах рукописи



ЛЫСЕНКО Елена Леонидовна

/

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ
СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**

Специальности 02 00 04 – Физическая химия

02 00 06 – Химия высокомолекулярных
соединений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2007



00307 1327

Работа выполнена в Санкт-Петербургском госуниверситете на кафедре теоретической и прикладной химии и в Институте высокомолекулярных соединений РАН

Научные руководители

доктор химических наук, профессор
Новоселов Николай Петрович

доктор химических наук
Котельникова Нина Ефимовна

Официальные оппоненты

доктор химических наук
Нудьга Людмила Александровна

кандидат химических наук
Алексеева Ольга Владимировна

Ведущая организация

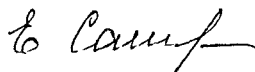
Санкт-Петербургский
государственный университет
растительных полимеров

Защита диссертации состоится 30 мая 2007 г в 11 часов на заседании диссертационного совета К 212 236 02 при Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу 191186, г Санкт-Петербург, ул Большая Морская, 18, ауд 241

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУТД

Автореферат разослан 28 апреля 2007 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е С Сашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Получение наночастиц металлов чрезвычайно актуально и активно осваивается в научной литературе последних лет. Малый размер частиц металлов определяет их уникальные нелинейно-оптические, магнитные, каталитические и другие свойства. Синтез наночастиц в полимерных системах с высококоразвитой пористой структурой позволяет получать стабильные и активные наночастицы металлов с заданными характеристиками. Особый практический интерес представляют полимерные материалы, содержащие стабилизированные наночастицы таких металлов как серебро, медь, железо, кобальт и никель. Большинство синтетических полимеров с целью придания им пористой структуры подвергают крейзингу - вытяжке в активных жидких средах, в результате чего они представляют собой систему взаимопроникающих пор и фибрилл. В отличие от синтетических полимеров целлюлоза имеет естественную систему пор, что позволяет использовать ее для интеркалирования наночастиц металлов без дополнительных обработок. Благодаря ее специфическим свойствам, а именно порошкообразной морфологии, высокой сорбционной способности и возможности развития активной поверхности в процессе реакции, целлюлоза является удобной матрицей для синтеза в ней мелкодисперсной металлической фазы методом химического восстановления. Применение целлюлозной матрицы для синтеза наночастиц металлов открывает возможности создания новых целлюлозонаполненных материалов, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, например, магнитными, электропроводными, каталитическими.

Целью работы явилось использование целлюлозной матрицы для синтеза наночастиц железа, кобальта и никеля методом химического восстановления.

Задача исследования - реализация нанотехнологических процессов непосредственно в целлюлозной матрице с получением стабилизированных металлических наночастиц.

Для выполнения поставленной задачи необходимо было

- разработать оптимальные условия восстановления металлов в целлюлозной матрице с применением различных восстановителей и реакционных сред,
- исследовать структуру образующихся целлюлозных материалов, содержащих мелкодисперсную металлическую фазу,
- идентифицировать металлическую фазу, стабилизированную в матрице,
- определить размер частиц металла в объеме и на поверхности целлюлозных волокон и их распределение по размеру.

Научная новизна. Впервые получены и охарактеризованы наночастицы металлов Ni, Co и оксидов NiO, Fe₂O₃, CoO, стабилизированные в матрице микрокристаллической целлюлозы. Установлены закономерности процессов восста-

новления ионов никеля, железа и кобальта из растворов их солей с применением различных восстановителей (борогидрида натрия, гидразина дигидрохлорида, гипофосфита натрия) в нерастворимой целлюлозной матрице. Изучено влияние природы восстановителя, реакционной среды, условий восстановления на фазовый состав конечных продуктов, дисперсность металлической фазы и ее распределение в целлюлозной матрице.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные в работе материалы могут быть использованы в качестве катализаторов, магнитных и электропроводящих материалов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 4-й международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологий», Санкт-Петербург, 2004, XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 4-м международном симпозиуме РКСД «Строение, свойства и качество древесины», Санкт-Петербург, 2004, конференциях «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2005, 2006, Intern conf “Polymer-solvent complexes and intercalates”, Manchester, Gr Britain, 2006, III Int conf “Times of polymers and composites”, Isha, Italy, 2006, Intern Conf “Polymerwerkstoffe 2006” Halle/Saale, Germany, 2006.

Публикации. Основные результаты исследования изложены в 13 публикациях (5 статей, 2 из которых в журналах, рекомендованных ВАК и 8 тезисов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация включает следующие разделы: введение, литературный обзор, методическую часть, результаты и их обсуждение, основные результаты и выводы, список использованной литературы из 122 наименований. Общий объем диссертации – 105 страниц, 25 рисунков и 5 таблиц.

На защиту выносятся результаты исследования структурно-морфологических характеристик целлюлозных материалов, содержащих стабилизированные наночастицы Ni, NiO, Co, CoO, Fe₂O₃.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** «Обзор литературы» проанализированы и обобщены имеющиеся в литературе сведения об основных способах получения и стабилизации металлических наночастиц. Основное внимание уделено получению наночастиц железа, кобальта и никеля методом химического восстановления в различных полимерных системах. Рассмотрены особенности матрицы микрокристал-

ных полимерных системах Рассмотрены особенности матрицы микрокристаллической целлюлозы Показаны возможность и преимущества синтеза наночастиц серебра в матрице микрокристаллической целлюлозы

Во второй главе «Методическая часть» приведены характеристики основных материалов и веществ, использованных в работе, методики и условия проведения экспериментов (реактивы, оборудование) и методы исследования полученных материалов

В работе применялись следующие физико-химические методы исследования:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС),
- рентгеновский фазовый анализ (широкоугловое рентгеновское рассеяние) (РФА),
- аномальное малоугловое рентгеновское рассеяние (ASAXS),
- спектроскопия рентгеновского поглощения околокраевой структуры (XANES),
- ИК-Фурье спектроскопия,
- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

– В качестве стабилизирующей матрицы использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), которая была получена мягким кислотным гидролизом хлопкового волокна Для получения наночастиц использован метод химического восстановления, который включал в себя диффузию ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и последующее их восстановление в целлюлозной матрице Варьируемыми факторами при получении образцов были исходная концентрация соли, природа восстановителя (борогидрид натрия, гипофосфит калия или натрия, дигидрохлорид гидразина), его соотношение с количеством восстанавливаемых ионов, время восстановления, температура диффузии ионов металлов, реакционная среда Ионы Ni^{2+} в целлюлозной матрице восстанавливали с использованием борогидрида натрия, гипофосфита калия и дигидрохлорида гидразина Восстановление с использованием NaBH_4 и KH_2PO_2 проводили в водной и аммиачных средах Восстановление ионов никеля дигидрохлоридом гидразина проводили из цитратного комплекса Ni^{2+} при $\text{pH} > 12$ Ионы Co^{2+} восстанавливали борогидридом и гипофосфитом натрия Восстановление с использованием NaBH_4 проводили из тартратного комплекса Co^{2+} в аммиачной среде, с использованием KH_2PO_2 из цитратного и тартратного комплексов при $\text{pH} > 12$, pH регулировали добавлением NaOH Ионы железа восстанавливали NaBH_4 из тартратного комплекса

После промывки и сушки получали порошкообразные целлюлозные материалы с различным содержанием металла (по данным элементного анализа) В дальнейшем они будут называться образцами МКЦ-Fe, МКЦ-Co, МКЦ-Ni

В третьей главе «Результаты и их обсуждение» изложены и обсуждаются результаты экспериментов по получению наночастиц в целлюлозной матрице

Восстановление ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} в матрице МКЦ

В случае использования NaBH_4 восстановление ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} происходит с высокой скоростью. Зависимости содержания металла (в масс %) в образцах от молярного соотношения (МС) $\text{BH}_4^-/\text{Me}^{2+}$ проходят через максимум во всех случаях (рис 1). Вероятно увеличение концентрации NaBH_4 приводит сначала к повышению содержания металла в образцах, однако, дальнейшее увеличение концентрации восстановителя приводит к восстановлению ионов, в основном, в растворе. Это приводит к дополнительному расходу восстановителя и уменьшению содержания металла в образцах. При использовании менее активных восстановителей KH_2PO_2 , NaH_2PO_2 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ увеличение МС $\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{Me}^{2+}$ или $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Me}^{2+}$ приводит к росту содержания металла в образцах до достижения максимального значения (рис 2). Максимальное количество металла в матрице составило $\text{Ni} - 12,8$ масс %, $\text{Co} - 13,3$ масс %, $\text{Fe} - 6,3$ масс %

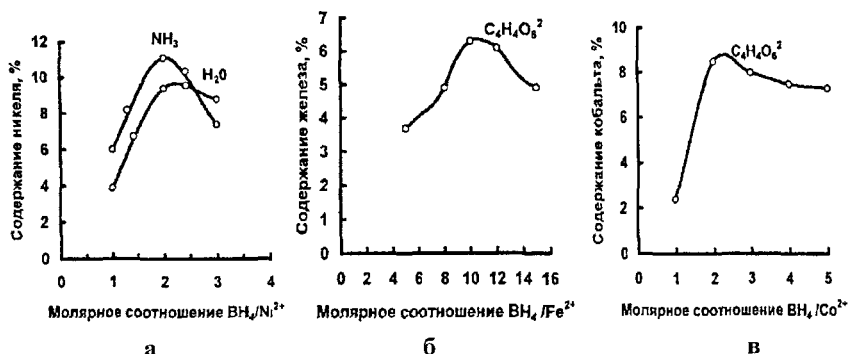


Рис 1 Содержание металла в образцах в зависимости от МС $\text{BH}_4^-/\text{Me}^{2+}$ а – $C_m(\text{Ni}^{2+})$ 0,135 моль/л, t диффузии и восстановления 20 °С, б – $C_m(\text{Co}^{2+})$ 0,1 моль/л, t диффузии 20 °С, t восстановления 50 °С, в – $C_m(\text{Fe}^{2+})$ 0,05 моль/л, t диффузии 20 °С, t восстановления 50 °С

Рассчитаны константы скоростей восстановления ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с использованием KH_2PO_2 и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Скорость восстановления ионов Ni^{2+} KH_2PO_2 в аммиачной среде ($k_{\text{NH}_3} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) в 2 раза выше, чем в водной ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). Восстановление с применением $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ происходило со скоростью, на порядок превышающей скорость восстановления Ni^{2+} с применением восстановителя KH_2PO_2 ($k = 2,7 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$). Скорость восстановления ионов Co^{2+} NaH_2PO_2 из тартратного комплекса ($k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) в 1,5 раза больше, чем из цитратного ($k = 1,1 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$)

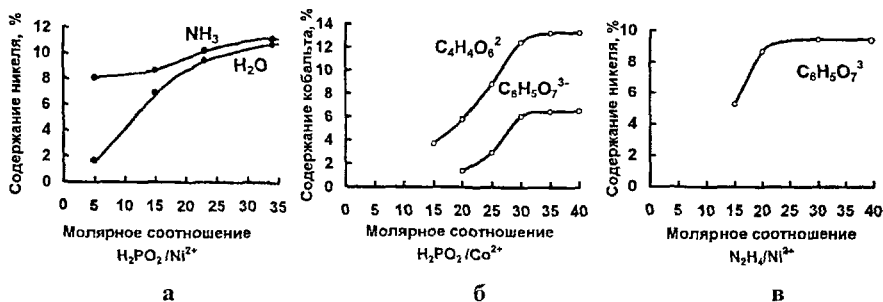


Рис 2 Содержание металла в образцах в зависимости от МС $H_2PO_2^-/Me^{2+}$ (а, б) и N_2H_4/Me^{2+} (в) а, в – $C_M(Ni^{2+})$ 0,1 моль/л, t диффузии 20°C, t восстановления 95°C, б – $C_M(Co^{2+})$ 0,1 моль/л, t диффузии 20°C, t восстановления 95°C

Характеристика образцов МКЦ-Ме методами РФА, XANES, ASAXS

Из анализа кривых рентгеновского рассеяния образцов МКЦ-Ni 1-4, полученных с применением $NaBH_4$ и KH_2PO_2 (табл. 1) следует, что кроме рефлексов, характерных для целлюлозы, имеется широкий слабый дифракционный максимум в области $q \approx 3,09 \text{ \AA}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$) (рис. 3). Он может быть отнесен как к рефлексу от плоскости [111] в кубической гранцентрированной решетке Ni(0), так и к рефлексу от плоскости [011] в гексагональной решетке Ni(0) или к рефлексу аморфного Ni(0). Положение этих рефлексов одинаково, поэтому невозможно сделать заключение о том, какая из фаз никеля доминирует в образцах.

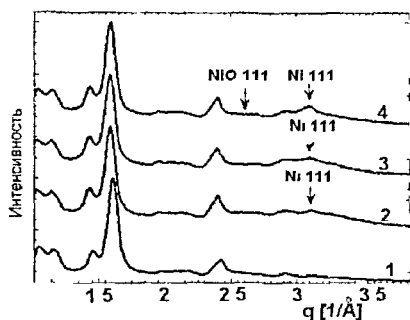


Рис. 3 Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния МКЦ (1) и образцов МКЦ-Ni 1-3 (кривые 2-4 соответственно). Номера образцов соответствуют их нумерации в таблице

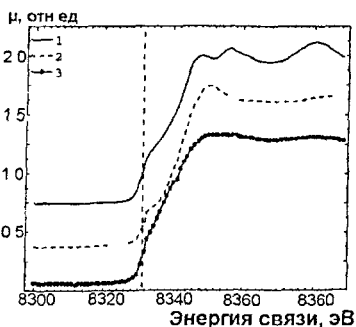


Рис. 4 XANES спектры поглощения образцов пленки Ni(0) (1) и образцов МКЦ-Ni 1 и 3 (спектры 2 и 3 соответственно)

Большую ясность в характеристику кристаллических фаз никеля внесли результаты измерения рентгеновского поглощения околокраевой структуры образцов (XANES) (рис 4) Важным является тот факт, что положение K -края поглощения Ni для образцов 1-4 (8331 5eV) было таким же, как для стандартной пленки Ni(0), приведенной для сравнения Это свидетельствует о том, что электронное состояние атомов Ni в образцах одинаково Спектр XANES образца 1 (спектр 2) содержит области, характерные, как для пленки Ni(0), так и для оксидов Ni, указывая на то, что в образце находится Ni(0) и никель в окисленной форме Спектр образца 3 (спектр 3) не содержит областей, характерных для оксидов Ni, однако области, типичные для Ni(0), сильно сглажены, что свидетельствует о том, что Ni(0) находится в образцах в аморфной форме Аналогичные результаты были получены для образцов 2 и 4

Для оценки размеров наночастиц, образовавшихся в объеме образцов и их распределения по размерам применили метод аномального малоуглового рентгеновского рассеяния (ASAXS) Размеры наночастиц находятся в нанометровом диапазоне, при этом вариации в пределах 5 – 40 нм связаны с видом восстановителя и различием в условиях получения

На кривых интенсивности рентгеновского рассеяния образцов 5-7, полученных с использованием $N_2H_4 \cdot 2HCl$ (рис 5), идентифицирован нульвалентный никель Ni(0), при этом интенсивность рентгеновских рефлексов Ni(0) пропорциональна содержанию никеля в образцах Средние размеры кристаллитов, определенные из рефлексов [111], составляют 10 8-13 5 нм (табл 1) Таким образом, с помощью метода РФА было подтверждено наличие нанодисперсной кристаллической фазы Ni(0) в объеме полученных образцов

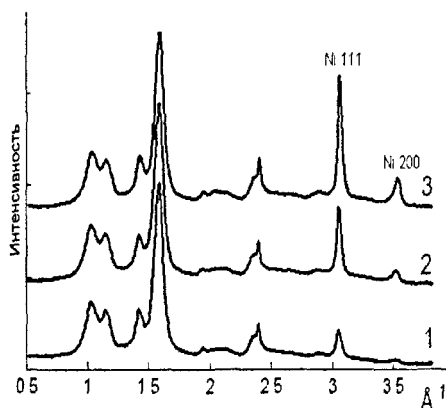


Рис. 5 Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образцов МКЦ-Ni № 1-3, полученных при МС $N_2H_4/Ni^{2+} = 30$, температура восстановления 95 °С, t диффузии ионов никеля 1 – 20 °С, 2 – 70 °С, 3 – 95 °С Номера образцов соответствуют их нумерации в таблице

Полученные с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния данные свидетельствуют также о том, что целлюлозная матрица сохраняет структуру модификации I (табл 1) Размер кристаллитов целлюлозы в образцах, определенный по рефлексу от плоскости [200] целлюлозной решетки в области $q = 1.55 \text{ 1/\AA}$, близок к таковому для исходной МКЦ и составляет $7.2-7.5 \text{ нм}$, то есть введение никеля в матрицу МКЦ не оказывает влияния на ее кристаллическую структуру

Таблица 1 Некоторые характеристики образцов МКЦ-Ni

№ образца	Среда	масс % Ni в объеме (ЭА)	Характеристика наночастиц никеля в объеме (XANES, РФА)	Размер наночастиц Ni в объеме, нм (ASAXS или РФА)	Размер кристаллитов МКЦ (РФА)
NaBH₄					
1	H ₂ O	8.8	Ni и NiO в аморфной форме	20-30	7.2±0.1
KH₂PO₂					
2	H ₂ O	9.5	Ni в аморфной форме	15-25, 40	7.2±0.1
3	NH ₃ H ₂ O	10.2	Ni в аморфной форме	5-35	7.2±0.1
4	NH ₃ H ₂ O	12.8	Ni в аморфной форме	5-25	7.2±0.1
N₂H₄ 2HCl					
5	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	6.9	Ni в форме нанокристаллитов	10.8±1.0	7.5±0.3
6	-/-	7.4	Ni в форме нанокристаллитов	12.3±1.0	7.5±0.3
7	-/-	10.0	Ni в форме нанокристаллитов	13.5±1.0	7.4±0.3

На рис. 6 представлены кривые рентгеновского рассеяния образцов МКЦ-Co. На дифрактограмме образца МКЦ-Co, полученного с использованием NaBH₄ (кривая 1) имеется слабый уширенный максимум в области $q = 2.95 \text{ 1/\AA}$. Он может быть отнесен к рефлексу аморфного оксида Co(II). На дифрактограмме образца, полученного при восстановлении NaH₂PO₂ из тартратного комплекса Co²⁺ (кривая 2), кроме рефлексов, характерных для целлюлозы, имеются интенсивные рефлексы нульвалентного кобальта в области $q = 3.07 \text{ 1/\AA}$ и 3.51 1/\AA и рефлексы CoO слабой интенсивности в области 2.95 1/\AA . Однако в образце, полученном при восстановлении этим же восстановителем, но из цитратного комплекса (кривая 3) преимущественно содержится CoO. Аналогичные результаты были получены и для других образцов.

Средние размеры кристаллитов кобальта, определенные из рефлексов в области $q = 3.07 \text{ 1/\AA}$, составляют $12.5-14.2 \text{ нм}$.

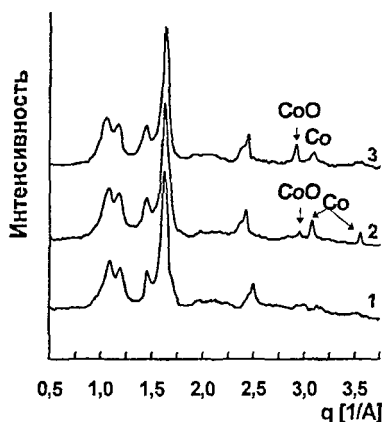


Рис 6. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния образцов МКЦ-Со 1 – образец получен с использованием NaBH_4 , 2 – образец получен при восстановлении NaH_2PO_2 из тартратного комплекса Co^{2+} , 3 – из цитратного

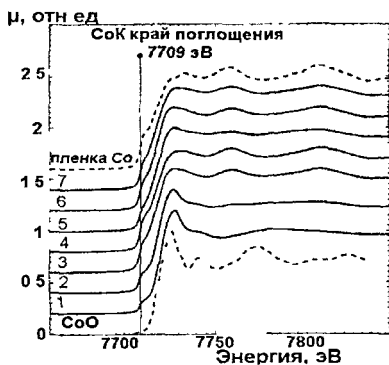


Рис 7. XANES спектры поглощения образцов МКЦ-Со, полученных при восстановлении NaBH_4 (1, 2), NaH_2PO_2 из тартратного комплекса Co^{2+} (3-4), NaH_2PO_2 из цитратного (5-7)

Спектры XANES образцов, полученных с использованием NaBH_4 (спектры 1 и 2) содержат области, характерные для пленки оксида кобальта (II), приведенной для сравнения, однако они сильно сглажены. Это свидетельствует о том, что Со находится в образцах виде аморфного оксида СоО. Спектры XANES образцов, полученных при восстановлении NaH_2PO_2 из тартратного комплекса Co^{2+} (спектры 3 и 4) содержат области, характерные для пленки Со, что указывает на то, что в этих образцах содержится Со(0). Спектры образцов, полученных также при восстановлении NaH_2PO_2 , но из цитратного комплекса (5-7) содержат области, характерные как для Со(0), так и для СоО.

В образцах МКЦ-Fe по данным РФА железо присутствует в аморфной форме. На кривых рентгеновского рассеяния образцов отсутствовали рефлексы каких-либо соединений железа.

Характеристика образцов методом РФЭС

По данным метода РФЭС металлические частицы на поверхности волокон окислены. Содержание оксидов значительно выше содержания неокисленного металла (рис 8).

Сравнение данных методов элементного анализа и РФЭС позволило сделать вывод о том, что содержание металла в объеме образцов и на поверхности волокон отличается. По-видимому, это обусловлено соотношением скоростей

диффузии восстановителя в объем целлюлозной матрицы и восстановления. При использовании NaBH_4 восстановление происходит в основном на поверхности волокон. Содержание металла на поверхности в 3-7 раз превышает содержание в объеме образцов. При использовании малоактивных восстановителей таких как KH_2PO_2 или NaH_2PO_2 содержание в объеме в 2 раза больше, чем на поверхности. При применении более активного восстановителя $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ содержание металла на поверхности в 2-5 раза больше чем в объеме.

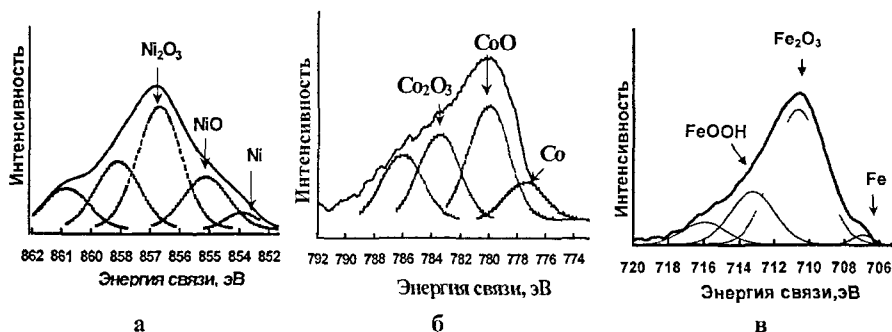


Рис. 8 РФЭ спектры образцов МКЦ-Ni (а), МКЦ-Co (б) и МКЦ-Fe (в)

Размер частиц на поверхности волокон был оценен методом СЭМ (рис 9, а-в). На электронных микрофотографиях отчетливо видны частицы различных размеров, на гистограммах представлено их распределение по размерам. Количество частиц, их размеры, форма и распределение на поверхности существенно зависят от вида восстановителя. Использование борогидрида натрия в случае всех трех металлов приводит к формированию аморфных наночастиц преимущественно на поверхности волокон. Однако размер этих частиц при применении этого восстановителя наименьший (NiO – 60-100 нм, CoO – 100-230 нм, Fe_2O_3 – 110-270 нм). Использование в качестве восстановителя гипофосфита калия или натрия способствует формированию на поверхности волокон частиц Ni и Co микронного размера (рис 10). Тем не менее они имеют сферическую форму и прочно связаны с поверхностью. При использовании дигидрохлорида гидразина образуются частицы никеля меньшего размера (60-120 нм).

Сравнение размеров частиц Ni и Co в объеме и на поверхности волокон нанокомпозитов позволяет сделать следующие выводы. Наличие пор в целлюлозной матрице, по-видимому, способствует образованию отдельных частиц в объеме волокон, препятствуя их агрегации. В противоположность этому на поверхности волокон таких препятствий нет, вследствие чего частицы образуют агломераты и имеют микрометровые размеры, которые в 10-20 раз превышает размеры наночастиц в объеме матрицы.

Таблица 2. Характеристика образцов МКЦ-Ме методами элементного анализа и РФЭС

Металл-комплекс	Восстановитель	Содержание металла, масс. %	
		в объеме (ЭА)	на поверхности волокон (РФЭС)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	NaBH_4	8.8	23.4
- // -	KH_2PO_2	9.5	3.8
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	NaH_2PO_2	10.2	4.6
- // -	- // -	12.8	5.8
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	6.9	31.5
- // -	- // -	7.4	18.4
- // -	- // -	10.0	18.7
$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$	NaBH_4	7.5	23.8
- // -	NaH_2PO_2	13.3	6.5
$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$	NaBH_4	6.5	17.8
- // -	NaBH_4	3.7	24.8

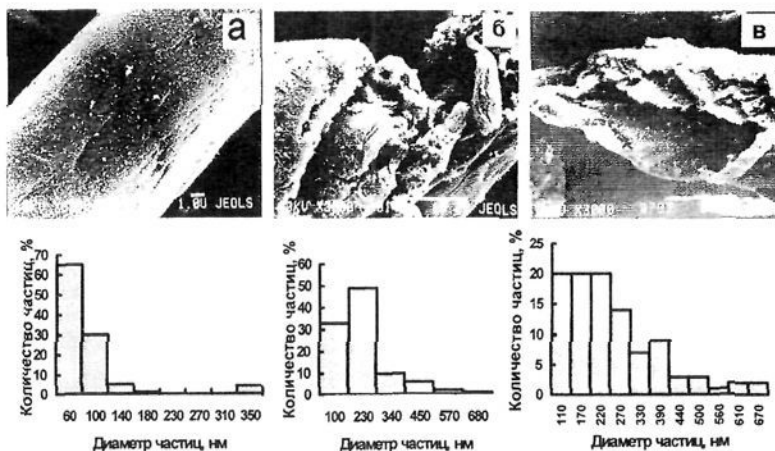


Рис. 9. Сканирующие электронные микрофотографии образцов МКЦ-Ni(а), МКЦ-Co(б), МКЦ-Fe(в), полученных с использованием NaBH_4 и гистограммы распределения частиц по размерам на поверхности этих образцов.

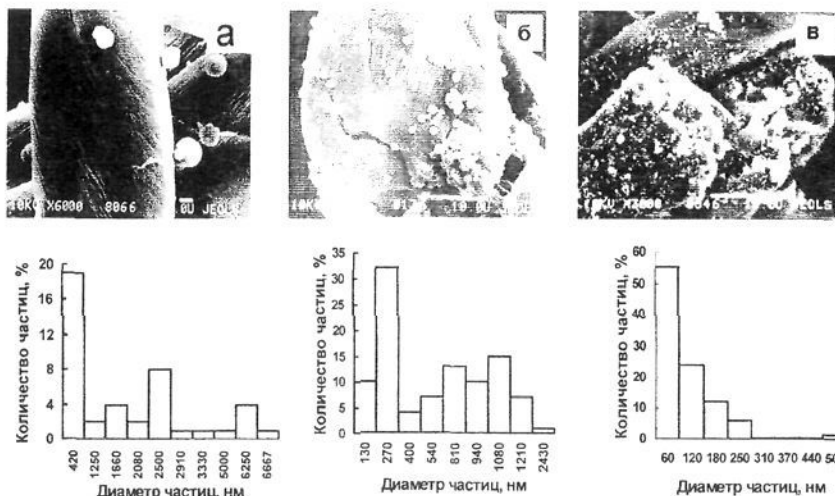


Рис. 10. Сканирующие электронные микрофотографии образцов: а – МКЦ-Ni, полученного с использованием KH_2PO_4 ; б – МКЦ-Co, полученного с использованием NaH_2PO_4 , в – МКЦ-Ni, полученного с использованием $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ и гистограммы распределения частиц по размерам диаметра

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены наночастицы Ni, Co или их оксидов NiO, CoO, Fe_2O_3 , стабилизированные в матрице микрокристаллической целлюлозы.

2. Определены условия восстановления ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} из растворов их солей с применением различных восстановителей (борогидрида натрия, гидразина дигидрохлорида, гипофосфита натрия) в нерастворимой целлюлозной матрице.

3. Содержание металла в матрице зависит от вида и количества восстановителя. Максимальное количество интеркалированных в матрицу металлов составило: Ni – 12,8 масс. %, Co – 13,3 масс. %, Fe – 6,3 масс. %.

4. При использовании борогидрида натрия в качестве восстановителя изученных ионов металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} происходит формирование аморфных наночастиц преимущественно на поверхности волокон. Методами элементного анализа и РФЭС установлено, что содержание металла на поверхности волокон в 3-7 раз превышает его содержание в объеме. По данным метода РФЭС наночастицы на поверхности волокон окислены. Размер их, определенный методом СЭМ при использовании в качестве восстановителя борогидрида натрия наименьший: NiO – 60-100 нм, CoO – 100-230 нм, Fe_2O_3 – 110-270 нм. Высокая восстановительная активность борогидрида натрия способствует об-

образованию большого числа зародышей новой фазы, что является главной причиной формирования наночастиц

5 Применение менее активных восстановителей, таких как гипофосфит калия или натрия способствует формированию на поверхности волокон частиц микронного размера. Содержание неокисленного металла в объеме волокон превышает его содержание на поверхности. По данным методов РФА и XANES при восстановлении ионов Ni^{2+} гипофосфитом калия получены наночастицы никеля в аморфной форме, при восстановлении ионов Co^{2+} – наночастицы в кристаллической форме. Размеры частиц Ni и Co в объеме волокон, определенные методами мало- или широкоугольного рентгеновского рассеяния составляют 5-40 нм, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии целлюлозной матрицы. При использовании дигидрохлорида гидразина образуются кристаллические наночастицы. Содержание никеля на поверхности в 2-3 раза превышает его содержание в объеме. Размер частиц на поверхности волокон – 60-120 нм, в объеме – 10-13 нм.

7 Твердотельная матрица микрокристаллической целлюлозы в изученных восстановительных процессах получения наночастиц металлов или их оксидов выполняет роль нейтрального нанореактора.

Список публикаций по теме диссертации.

1 Н. Е. Котельникова, Е. Л. Лысенко, Г. Вегенер, Р. Серимаа. Микронаноконпози́ты целлюлозы и переходных металлов // Матер. 4-й междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологий» СПб 2004 С. 325

2 Н. Е. Котельникова, Е. Л. Лысенко, В. К. Лаврентьев, Н. П. Новоселов. Получение микронаноконпози́тов природного полимера целлюлозы и никеля // Матер. XI Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик 2004 С. 144

3 Н. Е. Котельникова, Е. Л. Лысенко, Е. В. Николаева, Н. П. Новоселов. Формирование наночастиц никеля в полимерной матрице природной целлюлозы // Матер. 4-го междунар. симп. РКСД «Строение, свойства и качество древесины» СПб 2004 С. 266

4 Е. Л. Лысенко, Н. Е. Котельникова, Н. П. Новоселов. Использование природной целлюлозы в качестве нанореактора для наночастиц нульвалентного никеля. Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности // Сборник трудов аспирантов СПГУТД. Вып. 10. СПб 2005 С. 175-181

5 Е. Л. Лысенко, Н. Е. Котельникова, Н. П. Новоселов. Формирование наночастиц никеля в полимерной матрице природной целлюлозы // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической

отраслях промышленности Сборник трудов аспирантов СПГУТД Вып 10 СПб 2005 С 182-187

6 Е Л Лысенко, Н Е Котельникова, Н П Новоселов Микронаноконпозиты никеля и природной целлюлозы // Тез докл конф «Современные проблемы науки о полимерах» СПб 2005 Часть 1 С 92

7 Е Л Лысенко, Н Е Котельникова, В К Лаврентьев, Д А Медведева, Н Н Сапрыкина Использование природной целлюлозы в качестве нанореактора для наночастиц кобальта // Тез докладов конф «Современные проблемы науки о полимерах» СПб 2006 Часть 2 С 40

8 N Kotelnikova, E Lisenko, R Serimaa, K Pirkkalainen, U Vainio, V P Kotelnikov Effect of solvent on intercalation of metal nanoparticles to cellulose matrix // Intern conf "Polymer-solvent complexes and intercalates" Manchester Gr Britain 2006 P 38

9 N Kotelnikova, E Lisenko, R Serimaa, K Pirkkalainen, U Vainio, V Lavrentiev, A Shakhmin, N Saprikina, N Novoselov Novel study on cellulose matrix as nanoreactor Intercalation of silver, copper, platinum, nickel, and cobalt nanoclusters // III Int conf "Times of polymers and composites" Ishaia Italy 2006 P 180

10 N E Kotelnikova, E L Lisenko, U Vainio, K Pirkkalainen, R Serimaa, A Shakhmin Natural polymer cellulose as nanoreactor for copper and nickel nanoparticles // Intern conf "Polymerwerkstoffe 2006" Halle/Saale Germany 2006 SL-A12 S 28

11. Н Е Котельникова, Е Л Лысенко, R Serimaa, K Pirkkalainen, U Vainio, А Л Шахмин, Н Н Сапрыкина, В К Лаврентьев, Д А Медведева, Н П Новоселов Исследование матрицы целлюлозы в качестве нанореактора для получения наночастиц никеля и его оксидов с применением восстановителя гидразина дигидрохлорида // Журн прикл химии 2006 Т 79 В 11 сС 1924-1929

12 Н Е Котельникова, Е Л Лысенко, R Serimaa, K Pirkkalainen, U Vainio, В К Лаврентьев, Д А Медведева, А Л Шахмин, Н Н Сапрыкина, Н П Новоселов Целлюлоза как нанореактор для получения наночастиц никеля // Высокомолекулярные соединения 2007 Т 49 № 9 С 1530-1539

13 Н Е Котельникова, Е Л Лысенко, Н П Новоселов Интеркалирование наночастиц кобальта и его оксидов в микрокристаллическую целлюлозную матрицу // Вестник СПГУТД СПб 2007 № 13 С 70-77

Подписано в печать 26 04 2007 Печать трафаретная
Усл печ л 1 0 Формат 60×84/16 Тираж 100 экз Заказ 5
Отпечатано в типографии СПбГУТД,
191028, Санкт-Петербург, ул Моховая, д 26