

С.Я.Бричка, Л.Ю.Котел, Е.И.Оранская, А.В.Бричка, Т.В.Чернявская**МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК ДИОКСИДОМ ЦЕРИЯ**

Галлоизитные алюмосиликатные нанотрубки модифицированы наночастицами оксида церия по реакции химического осаждения из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Размер частиц оксида церия в нанокompозитах составляет 4—15 нм. Морфологические и структурные характеристики нанокompозитов получены с помощью методов электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

ВВЕДЕНИЕ. Галлоизитные алюмосиликатные нанотрубки (ГНТ) представляют собой уникальный природный трубчатый наноразмерный материал, обладающий рядом свойств, выделяющих его из семейства слоистых алюмосиликатов. Данные о составе, структуре, физических свойствах и применении галлоизитных нанотрубок, в частности в качестве адсорбентов, катализаторов, структурообразующих агентов, наполнителей полимеров проанализированы в обзоре [1]. Модифицирование нанотрубок приводит к изменению их функциональных свойств. Так, например, нанесением никеля на нанотрубки получают контейнеры, защищающие инкапсулированные в них вещества от электромагнитного излучения [2]. Нанотрубки, модифицированные γ -аминопропилтриэтоксисиланом, служат основой композиционных материалов [3], а модифицированные порфиринами железа (III) — высокоселективные катализаторы в реакции окисления циклооктена [4].

Галлоизитные нанотрубки не подвергаются биодegradации, их биосовместимость продемонстрирована при использовании в качестве субстрата для размножения стволовых клеток [1]. Изучен ряд физико-химических параметров нанотрубок, важных для внедрения их в медицине, ветеринарии, косметологии и агрохимии [5]. В работе [6] описано выделение в раствор из нанотрубок инкапсулированных лекарственных препаратов, скорость выделения которых была в 50—100 раз ниже, чем для микро- и наночастиц других носителей.

Оксид церия традиционно применяется в качестве абразивов, полирующих веществ, катализаторов. Биологическая активность нанокристаллического диоксида церия открывает новые перспективные области его использования [7, 8].

Его уникальные антиоксидантные свойства наряду с низкой токсичностью могут привести к созданию новых типов лекарств.

Цель работы — синтез нанокompозитов галлоизитные нанотрубки/наноразмерный оксид церия как перспективных биоактивных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Галлоизитные нанотрубки (NaturalNano, Inc.) модифицировали оксидом церия по реакции осаждения из раствора нитрата церия гидроксидом натрия в суспензии ГНТ до достижения значений pH 8–9. Полученный осадок нанокompозитов высушивали при 383 К. Образцы нанотрубок ГНТ/ CeO_2 с содержанием оксида церия 5.2 и 31 % мас. получены исходя из стехиометрического соотношения реагентов. Образцы характеризовали с помощью сканирующего (MIRA3 LMU, TESCAN) и трансмиссионного (Hitachi H-800) электронных микроскопов, методами электронной дифракции в выбранной области и рентгенографического анализа (дифрактометр ДРОН-4-07 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением). Для получения изображений на сканирующем электронном микроскопе на образцы галлоизитов напыляли проводящий слой углерода толщиной около 3 нм. Удельную поверхность материалов после их прокаливания при 150 °С определяли с помощью метода термодесорбции аргона с погрешностью экспериментальных значений ± 10 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Трубчатый галлоизит [1] описывают химической формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0-2$. Электронные изображения исходных галлоизитов представлены на рис. 1,а, из которых следует, что массив материала состоит из беспорядочно размещенных нанотрубок. В противоположность углеродным аналогам они не формируют прочных агрегатов и агломератов, что облегчает выделение

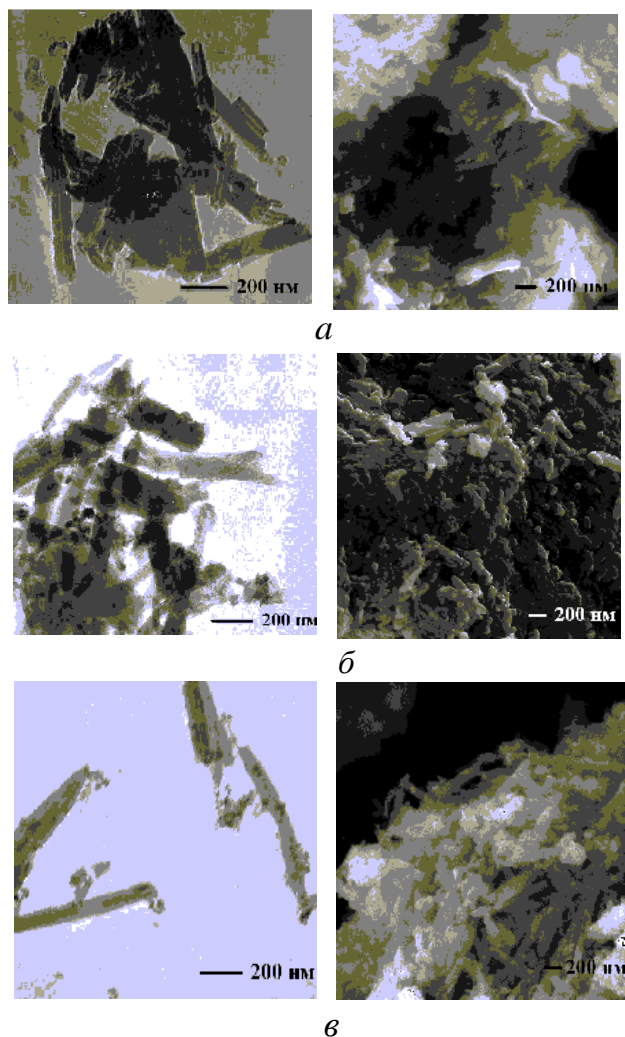


Рис. 1. ТЭМ- и СЭМ-изображения исходных галлоизитов (а) и модифицированных диоксидом церия с содержанием 5,2 (б) и 31 % (в).

индивидуальных трубок. По данным ТЭМ в образцах наряду с нанотрубками наблюдаются частицы, не имеющие трубчатой морфологии и полостей. Диапазон распределения нанотрубок по внешним диаметрам составляет 5—140 нм с максимумом при 50 нм (рис. 2,а), а максимум распределения по внутренним диаметрам наблюдается около 14 нм (рис. 2,б), что указывает на значительную толщину стенок 18 нм. Галлоизитные нанотрубки являются многослойными.

Структура галлоизита описывается в рамках гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.11\text{—}5.13 \text{ \AA}$ и параметром c , величина которого зависит от степени

гидратации данного алюмосиликата. В ряду известных минералов параметр c имеет значения 10.03 и 7.14—7.3 \AA соответственно для гидратированных и негидратированных форм галлоизита (галлоизит-10 \AA и галлоизит-7 \AA). Для простоты идентификации форм галлоизита используют рефлекс (001) на соответствующих рентгенограм-

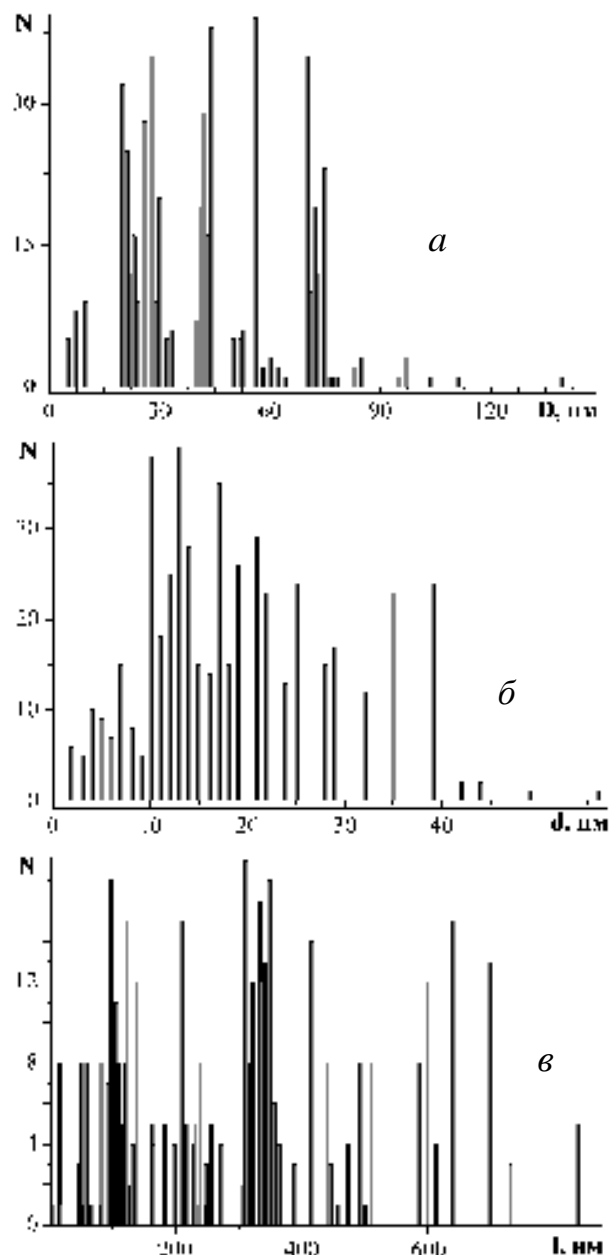


Рис. 2. Распределение по размерам внешних D (а), внутренних d (б) диаметров и длины l (в) галлоизитов. N — количество нанотрубок.

мах. Величина межплоскостного расстояния d_{001} определяет величину параметра c гексагональной решетки галлоизита. С химической точки зрения он соответствует сумме толщин единичного слоя, состоящего из двух секток — кремнекислородной тетраэдрической и алюмогидроксилкислородной октаэдрической (7.14 Å) и монослая воды (3 Å). Дегидратация галлоизита-10Å приводит к формированию галлоизита-7Å с $d_{001}=7.14$ Å.

Исходя из вышеизложенного в зависимости от степени гидратации исследуемых нанотрубок количество слоев из кремнекислородной и алюмогидроксилкислородной секток в их стенках может варьировать от 18 до 25 при толщине стенки 18 нм. Длина алюмосиликатных нанотрубок изменяется от десятков до сотен нанометров со средними значениями в пределах 100—600 нм (рис. 2, в).

Образцы модифицированных оксидом церия алюмосиликатных нанотрубок на электронных изображениях на просвет (рис. 1, б, в) имеют ряд отличительных черт. На ТЭМ-изображениях появляются наночастицы, расположенные вблизи нанотрубок. СЭМ-изображения исходного и модифицированных оксидом церия образцов галлоизита практически не отличаются, что обусловлено наличием углеродной пленки толщиной 2–5 нм, соизмеримой с размером наблюдаемых в модифицированном галлоизите наночастиц. Наблюдаемые на электронограммах частиц модификатора рефлексы с межплоскостными расстояниями $d_{100}=3.12$, $d_{200}=2.7$, $d_{220}=1.89$ и $d_{311}=1.64$ Å относятся к фазе диоксида церия [9, 10].

Представленная на рис. 3, кривая 1 дифрактограмма исходного галлоизита свидетельствует о присутствии в нанотрубках гидратированной — 10Å и негидратированной — 7Å форм галлоизита.

В результате модифицирования нанотрубок по предложенной схеме происходит образование диоксида церия кубической сингонии CeO_2 , обнаруживаемое по характерным рефлексам на дифрактограммах (рис. 3, кривые 2, 3), что согласуется с данными электронографии. Наблюдаемое уширение рефлексов CeO_2 указывает на формирование кристаллитов наноразмерного масштаба. Исчезновение рефлекса (001) гидратированного галлоизита на дифрактограммах моди-

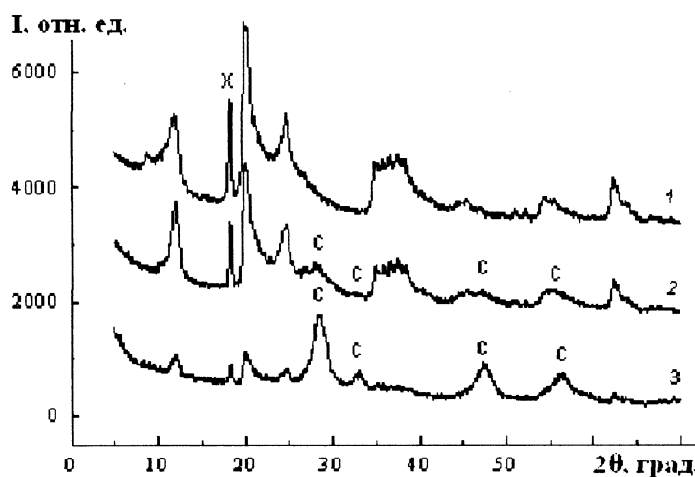


Рис. 3. Дифрактограммы галлоизитов: исходного (1), модифицированных диоксидом церия с содержанием 5.2 (2) и 31 % (3); c — фаза диоксида церия, x — примесь.

фицированных образцов, очевидно, связано с десорбцией воды из межслоевого пространства секток трубчатого галлоизита.

По данным электронной микроскопии размер частиц диоксида церия для образца ГНТ/ CeO_2 (5.2 %) составляет 4–11 нм, а для ГНТ/ CeO_2 (31 %) — 6–15 нм. Очевидно, что увеличение концентрации модификатора ведет к образованию частиц большего размера. На наш взгляд, наноразмерный носитель имеет темплатирующее действие. Так, в работе [11] было показано, что при модифицировании углеродных нанотрубок (УНТ) диоксидом церия (31 %) в условиях, близких к условиям модифицирования галлоизитных нанотрубок, образуются частицы CeO_2 диаметром 6–10 нм. Образование наноразмерного диоксида церия может быть объяснено также присутствием значительного количества гетерогенных контактов между галлоизитными нанотрубками, что препятствует кристаллизации CeO_2 . Размеры синтезированных частиц диоксида церия 4–15 нм сопоставимы с литературными данными [12, 13]. Следует отметить, что предложенная методика безтемплатного синтеза позволяет значительно уменьшить размер частиц CeO_2 и стоимость получения наноразмерного CeO_2 .

ВЫВОДЫ. Предложена методика модифицирования галлоизитных нанотрубок наноразмерным оксидом церия по реакции между $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH в водном растворе при отсутствии стабилизаторов и комнатной температуре для сни-

жения стоимости их производства. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа установлена структура и размер частиц модификатора. Частицы модификатора представляют собой диоксид церия CeO_2 кубической модификации с размером 4–15 нм.

РЕЗЮМЕ. Галлозитні алюмосилікатні нанотрубки модифіковано наночастками оксиду церію за реакцією хімічного осадження з розчину $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Розмір часток оксиду церію в нанокompозитах становить 4–15 нм. Морфологічні та структурні характеристики нанокompозитів отримано за допомогою методів електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу.

SUMMARY. Halloysite aluminosilicate nanotubes containing nanoparticles of cerium oxide by the reaction of chemical precipitation from a solution of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. The particle size of the cerium oxide nanocomposites is 4-15 nm. Morphological and structural characteristics of nanocomposites obtained by electron microscopy and X-ray analysis.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. Брчка С.Я. // Наноструктурное материаловедение. -2009. -№ 2. -С. 40—53.
2. Baral S., Brandow S., Gaber B.P. // Chem. Mater. -1993. -5, № 9. -P. 1227—1232.
3. Yuan P., Southon P.D., Liu Z. et al. // J. Phys. Chem. C. -2008. -112, № 40. -P. 15742—15751.
4. Machado G.S., Castro K.A.D.F., Wypych F. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. -2008. -283, № 1–2. -P. 99—107.
5. Levis S.R., Deasy P.B. // Int. J. Pharm. -2002. -243, № 1–2. -P. 125—134.
6. Lvov Yu.M., Shchukin D.G., Mohwald H. et al. // ACS Nano. -2008. -2, № 5. -P. 814—820.
7. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // Успехи химии. -2009. -78, № 9. -С. 924—941.
8. Karakoti A.S., Monteiro-Riviere N.A., Aggarwal R. et al. // J. Minerals, Metals and Materials Soc. -2008. -60, № 3. -P. 33—37.
9. Ковальская Е.А., Брчка С.Я., Картель Н.Т. и др. // Поверхность. -2010. -Вып. 2(17). -С. 205—213.
10. Brichka S.Ya., Yanchuk I.B., Konchits A.A. et al. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2011. -2, № 1. -С. 34—40.
11. Брчка А.В., Янчук И.Б., Котел Л.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3. -С. 17—20.
12. Yuan Q., Duan H.-H., Li L.-L. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -335, № 2. -P. 151—167.
13. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. // Phys. Rev. B. -1993. -48, № 1. -P. 178—185.

Поступила 14.11.2012