

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ
НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ**

Е.Е. Карепина, А.В. Куровский

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karepina_ee@mail.ru

**ULTRASONICATION IMPACT ON METAL RELEASE DEGREE OF Ni NANOPARTICLES IN
AQUEOUS SUSPENSION**

E.E. Karepina, A.V. Kurovskii

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30, Lenina ave., 634050

E-mail: karepina_ee@mail.ru

***Abstract:** The measurement of size particles distribution of fine materials using laser diffraction method requires the preparation of aqueous suspensions with ultrasonication. In this work we estimate the influence of ultrasonic treatment on the metal release degree and particles size in aqueous suspension of manufactured nickel nanoparticles (average size of 80 nm). It has been shown that after 60-min ultrasonication (40 W) of aqueous suspensions the average particle size is 103 nm, the metal release degree does not exceed 1 wt.%.*

Наночастицы никеля нашли применения в самых различных областях промышленности, науки и техники, например, для создания магнитных запоминающих устройств, магнитных жидкостей, проводящих паст, магнитных мишеней для доставки лекарств, катализа, ракетного топлива, добавок активаторов и добавок для спекания [1–3]. Поэтому промышленное производство нанопорошков стремительно растет [4]. В то же время имеются данные о генотоксичности и канцерогенности никель-содержащих материалов [5]. Поэтому вопросы биотестирования и прогнозирования опасности/безопасности никелевых наночастиц являются актуальными для промышленности и научного сообщества.

Аттестация физико-химических и биологических свойств наночастиц в большинстве случаев требует приготовления водных дисперсий. При этом среди всех методов диспергирования наночастиц (встряхивание, гидродинамическое и магнитное перемешивание, добавление ПАВ и др.) обработка ультразвуком является наиболее простым в исполнении и доступным способом стабилизации водных суспензий. Однако, его применение для металлических наночастиц, окисляющихся в воде [6], ограничено нехваткой сведений о влиянии ультразвука на растворимость.

Целью настоящей работы было определение степени растворения наночастиц при воздействии ультразвуком при проведении дисперсионного анализа в водных суспензиях.

В работе готовили суспензии на основе промышленных нанопорошков никеля (электровзрывной метод получения, размер частиц по паспорту производителя 80 нм, размер агрегатов 2–4 мкм) и дистиллированной воды (рН=5,6) с концентрацией 100 мг/л, далее обрабатывали УЗ-ванне (мощностью

50 Вт) в течение часа. Периодично из суспензии брали аликвоту и разбавляли в 5 раз, центрифугировали в течение 5 минут (Eppendorf Centrifuge 5702 R, скорость 4400 об/мин), затем разбавляли в 4 раза. В полученном растворе определяли концентрацию ионов Ni(II) и рассчитывали степень растворения по формуле:

$(C_{Ni^{2+}} / C_{Ni^{2+}исх}) * 100\%$, где $C_{Ni^{2+}}$ – концентрация ионов Ni(II) в растворе, $C_{Ni^{2+}исх}$ – исходная концентрация нанопорошка никеля. Эксперименты проводили при 25 °С.

Концентрацию ионов Ni²⁺ в полученном растворе определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре PD-303 Apel (Япония). Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя. Стандартный раствор, содержащий ионы никеля (500 мг/л), готовили путем растворения 239 мг NiSO₄·7H₂O в 100 мл воды. Стандартный раствор хранили не более 1 мес. Калибровочный график зависимости коэффициента светопропускания строили в интервале концентраций рабочих растворов 1...5 мг/л. Для проведения анализа к 5 мл пробы добавляли 5 мл 20 % раствора KNaC₄H₄O₆·4H₂O, 5 мл 5% раствора NaOH, 5 мл 5% NH₄)₂S₂O₈ и 5 мл спиртового раствора диметилглиоксима. Через 10 минут измеряли значение оптической плотности при I_{max}=470 нм и строили калибровочный график.

Определение дисперсности суспензий проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны λ=375 нм. При проведении анализа навеска порошка (160 мг/л) помещалась в ванну смесителя (250 мл), заполненной дистиллированной водой, где подвергалась УЗ-воздействию с помощью УЗ-диспергатора (мощность 40 Вт, частота 40 кГц.) Из смесителя суспензия наночастиц поставлялась в проточную измерительную ячейку. Кинетика агрегации оценивалась в течение 60 мин. Распределение частиц по размерам фиксировали каждые 5 минут. Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле:

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} , \quad (1)$$

где d_{cp} – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Дисперсионный анализ позволил определить, что при 60-минутной обработке распределение частиц по размерам практически не меняется (рис.1), а средний размер частиц/агрегатов в первые 30 минут уменьшается, но затем практически не меняется. Другими словами, при попадании в суспензию наночастицы агрегируют, то УЗ-обработка способствует их дезагрегации. Дольше часа прибор не позволяет получать достоверные данные в силу осаждения и прилипания частиц к стенкам измерительной ячейки.

Согласно экспериментальным результатам, степень растворения наночастиц в течение 0, 10, 30 и 60 минут составляет «0 -0,1 – 0,2 -0,7 %», соответственно.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что обработка ультразвуком суспензий никелевых наночастиц при проведении дисперсионного анализа в течение 1 часа не оказывает значительного влияния на степень растворения по сравнению с данными, полученными без УЗ-воздействия в работе [6], где степень растворения электровзрывных наночастиц никеля того же производителя и размера в водной суспензии в течение часа не превышает 5 % при 37 °С.

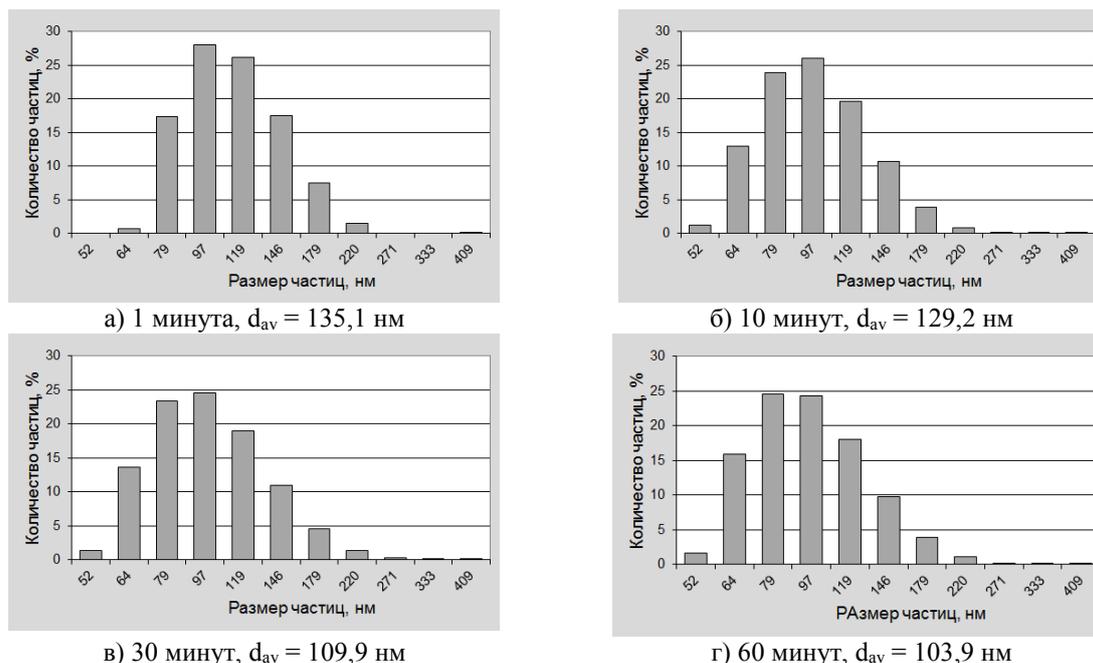


Рис. 1. Распределение частиц Ni по размерам после УЗ обработки а) 1 мин, б) 10 мин, в) 30 мин, г) 60 мин

Полученные данные по растворимости наночастиц позволяют проводить дисперсионный анализ в течение часа с применением УЗ-обработки без риска значительного растворения никелевых наночастиц. Использование более длительной обработки может привести не только к окислению наночастиц, но и связанной с этим агрегации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reiss G., Hütten A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage // Nature Materials. – 2005. – Vol.4. – P.725–726
2. Khodaei A., Hasannasab M., Amousoltan N.i, Kermanpur A. Characterization of pure Ni ultrafine/nanoparticles synthesized by electromagnetic levitational gas condensation method // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 74 – P. 212–217
3. Kang E., Son S. U., Park H. M., Lee M. K., Kim J., Kim K. W., Noh H.-J., Park J.-H., Bae C. J., Park J.-G., Hyeon T. Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the suzuki coupling reaction // Advanced Materials. – 2005. – Vol.17. – Is.4. – P. 429–434
4. Aitken R.J., Chaudhry M.Q., Boxall A.B.A., Hull M. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // Occupational Medicine: Oxford Journals | Medicine & Health. – 2006. – Vol. 56. – P.300–306
5. Grimsrud, T.K.; Andersen, A. Unrecognized risks of nickel-related respiratory cancer among Canadian electrolysis workers // Scandinavian Journal of Work, Environment & Health. – 2012. – Vol.38. – P.503–515.
6. Abzhanova D., Godymchuk A., Gusev A., Kuznetsov D., Solubility of Nickel Nanoparticles in Simulated Body Fluids // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.880. – P.248–252.