

УДК 544.77.051.5:536.422.4

IN SITU КАПСУЛЯЦИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ОБОЛОЧКОЙ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОЛОКИ

© 2023 г. А. П. Сафронов^{1, 2, *}, И. В. Бекетов^{1, 2}, А. В. Багазеев¹,
А. И. Медведев^{1, 2}, А. М. Мурзакаев^{1, 2}, Т. В. Терзиян², А. Ю. Зубарев²

¹Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена 106, Екатеринбург, 620016 Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620020 Россия

*e-mail: Alexander.safronov@urfu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Наночастицы никеля получали методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) высоковольтным разрядом с последующей конденсацией в инертной газовой среде. В случае добавления в газовую среду бутана на конденсирующиеся частицы никеля осаждалась углеродная оболочка. Непосредственно после синтеза проводили жидкостную модификацию наночастиц водными растворами полисахаридов: агарозы и геллана, в результате чего на частицах Ni и никеля с углеродной оболочкой (Ni@C) формировалась полимерная оболочка. Дисперсность, кристаллическая структура и магнитные свойства наночастиц Ni и Ni@C были охарактеризованы методами просвечивающей микроскопии, рентгенофазового анализа и вибрационной магнитометрии. Общее содержание углерода на поверхности наночастиц было определено методом термического анализа с сопряженной масс-спектрометрией. Показано, что в исследованных условиях на наночастицах осаждается до 2 мас. % полисахарида, который формирует оболочку толщиной около 4 нм. В случае использования агарозы как модификатора содержание полисахарида увеличивалось с ростом концентрации модифицирующего раствора. В случае же использования в качестве модификатора геллана наблюдалась более сложная зависимость от концентрации: сначала рост, потом снижение осаждаемого количества полисахарида. Результаты обсуждены с точки зрения влияния молекулярной массы полимера на процесс адсорбции.

Ключевые слова: электрический взрыв проволоки, наночастицы, никель, полимерные оболочки, агароза, геллан

DOI: 10.31857/S0023291223600311, EDN: OOMKCN

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получение и исследование магнитных наночастиц является одним из наиболее интенсивно развиваемых направлений нанотехнологии. Благодаря особенностям химических и физических свойств такие частицы представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практического использования в самых разных прикладных областях [1]. Особое значение имеют перспективы их использования в медицине, биотехнологии и бионженерии в препаратах доставки лекарственных средств, магнитных сенсорах, магнитоуправляемых актуаторах, в матрицах (скаффолдах) для выращивания клеточных культур и регенерации тканей, в системах импульсного разогрева при гипертермическом способе лечения онкологических заболеваний [2–6]. По химической природе круг используемых материалов не очень широк, поскольку

ограничивается химическими веществами, характеризующимися наличием постоянного магнитного момента, то есть проявляющими свойства ферромагнетиков. Наиболее широко распространены материалы на основе ферромагнитных оксидов железа – магнетита и маггемита. Фактически именно ими и ограничивается выбор магнитных частиц для биомедицинского применения в настоящее время. Как следствие, варибельность свойств магнитных материалов также ограничена, и не во всех случаях эти свойства находятся на оптимальном уровне с точки зрения прикладных требований. Поэтому стоит задача расширения ассортимента магнитных материалов, используемых для получения наночастиц, потенциально интересных для биомедицинских целей. В этом смысле в первую очередь привлекают внимание ферромагнитные переходные металлы: железо, кобальт, никель. Железо в

существенной степени подвержено окислению в водной среде, кобальт является достаточно редким и дорогим. В этой связи несомненными преимуществами обладает никель, и задача получения металлических наночастиц никеля для перспективного использования в биотехнологии и биоинженерии представляет большой интерес.

Известны различные методы получения металлических наночастиц. Среди всего многообразия методик следует выделить физические методы, в основе которых лежит принцип испарения–конденсации металла в инертной газовой среде. Испарение металла может быть проведено в дуговом разряде [7, 8], а также разложением органометаллического прекурсора в пламени горелки [9]. В частности, данные методы позволяют синтезировать наночастицы, инкапсулированные в углеродную оболочку. В то же время общим недостатком представленных в литературе методов является их низкая производительность, часто не превышающая 10 г в час. Наиболее перспективным с точки зрения практического использования является метод электрического взрыва проволоки (ЭВП). Суть метода состоит в импульсном разогреве отрезка металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом в инертной атмосфере [10]. При этом происходит практически мгновенное испарение металла, которое носит взрывной характер, что и дало название методу. В результате формируется облако паров металла, которое быстро расширяется. При смешении с холодным инертным газом пары остывают, и происходит конденсация металлических наночастиц. Благодаря тому, что конденсация происходит в газовой фазе, наночастицы приобретают правильную сферическую форму. При этом, поскольку облако паров быстро расширяется, вероятность коалесценции капель мала, и основная масса частиц получается в индивидуальном состоянии. Данный процесс реализован в автоматизированной установке непрерывного действия, которая позволяет получать до 500 г наночастиц металла за час [11, 12]. Достоинствами метода являются его высокая производительность, одностадийность, экологическая безопасность, отсутствие химических реагентов, загрязняющих конечный продукт, хорошая воспроизводимость характеристик различных партий наночастиц, получаемых в одних и тех же условиях. Метод позволяет получать наночастицы металлов в диапазоне среднего размера 10–100 нм. Недостатком метода является относительно широкое распределение частиц по размерам, которое, как правило, охватывает диапазон от 5 до 200 нм. Более подробное описание метода, режимов получения и характеристик получаемых частиц представлено в литературе [10, 13, 14].

Получению наночастиц методом ЭВП в газовой инертной атмосфере сопутствуют проблемы,

обусловленные высокой химической активностью их поверхности. При контакте с кислородсодержащей атмосферой происходит окисление поверхности, которое может приводить к самовозгоранию материала. Поэтому перед извлечением частиц из оборудования их пассивируют. Ранее в наших работах были рассмотрены вопросы получения наночастиц никеля методом ЭВП и их пассивации оксидной [15] и углеродной оболочками [16]. В случае биомедицинских приложений, помимо пассивации поверхности, первостепенное значение приобретает обеспечение биосовместимости частиц и обеспечение их функционализации для целевого использования. Обе эти задачи могут быть решены инкапсуляцией металлических частиц в полимерную оболочку. С нашей точки зрения, для этой цели перспективным является использование природных полисахаридов. Полисахариды, с одной стороны, являются биосовместимыми, с другой стороны, благодаря наличию большого числа гидроксильных групп в составе цепи, могут быть в последующем легко функционализированы различными реагентами. Нанесение полимерной оболочки на наночастицы может быть проведено непосредственно в установке ЭВП без контакта частиц с кислородсодержащей атмосферой. При этом наличие у частиц активной поверхности является очевидным преимуществом. Ранее [17] таким способом была проведена модификация наночастиц железа для использования в композитах на основе синтетических полимеров.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать условия получения методом ЭВП магнитных наночастиц никеля, инкапсулированных в полимерной оболочке, на основе природных полисахаридов. Было исследовано нанесение оболочки на основе агарозы и геллана. Выбор данных полисахаридов был обусловлен однородностью их молекулярного состава, что позволяет получать на их основе гомогенные водные растворы. В работе были исследованы получение и модификация как наночастиц никеля, так и наночастиц никеля, предварительно покрытых углеродной оболочкой.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Условия получения наночастиц никеля методом ЭВП

Магнитные наночастицы никеля (МНЧ Ni) никеля синтезировали методом ЭВП с использованием лабораторной установки непрерывного действия. Испарение отрезка металлической проволоки импульсом тока в рабочей (взрывной) камере с контролируемой газовой атмосферой. Специальное механическое устройство обеспечивало непрерывную подачу проволоки с катушки во взрывную рабочую камеру. При достиже-

нии нужной длины подаваемого отрезка проволоки через него пропускаться импульс тока за счет разряда предварительно заряженной батареи конденсаторов. Напряжение заряда изменялось от 20 до 30 кВ, а длительность импульса тока — от 1.8 до 2.5 мкс. При прохождении импульса тока отрезок проволоки диспергировался взрывным образом с образованием паров и мелких капель металла, которые при разлете охлаждались и конденсировались в форме сферических наночастиц. Образовавшиеся в результате взрыва МНЧ Ni переносились потоком рабочего газа, оседали в циклоне и фильтре установки. В это время в камеру подавался новый отрезок, и процесс повторялся. Схема и внешний вид установки ЭВП представлены в наших предыдущих публикациях [13–15].

При получении нанопорошков никеля методом ЭВП в качестве инертного рабочего газа применяли азот, который прокачивали по газовой системе установки под давлением 1.4 атм с расходом около 100–150 л/мин. Использовали никелевую проволоку марки НП-1, диаметром $d = 0.3$ мм и длиной взрываемого участка $l = 88$ мм. Коденсаторная батарея имела емкость 4.8 мкФ, разрядное напряжение составляло 30 кВ. Взрывы проводили с частотой 0.4 Гц. При поддержании заданных условий нарабатывали отдельные партии МНЧ Ni в количестве около 20 г каждой.

2.2. Модификация поверхности наночастиц никеля

Параллельно с партиями МНЧ Ni в тех же условиях ЭВП синтезировали партии магнитных наночастиц никеля с нанесенной на их поверхность углеродной оболочкой (МНЧ Ni@C). С целью создания на поверхности частиц никеля оболочек из углерода, в процессе ЭВП в инертный рабочий газ установки (азот) непрерывно вводили газообразный бутан C_4H_{10} с расходом 60 см³/мин. При температуре взрыва проволоки в рабочей камере, которая достигала 10000 К, при давлении близком к атмосферному, происходила термическая деструкция бутана с образованием паров углерода. При расширении и охлаждении облака паров, образовавшихся в результате взрыва, происходила конденсация углерода. В силу того, что концентрация углерода в паровой фазе была мала, его конденсация происходила не в виде отдельной фазы, а в виде пленки на поверхности конденсирующихся капель металла.

Формирование полимерной оболочки на поверхности МНЧ Ni и Ni@C проводили посредством модификации в жидкой фазе раствора полимера [16]. Использовали полисахариды: агарозу (SERVA, Германия) и геллан (Sigma-Aldrich, США). Молекулярная масса агарозы была определена вискозиметрическим методом в 0.75 М водном растворе KSCN при $T = 35^\circ\text{C}$. Характеристическая

вязкость раствора составила 0.93 дл/г. Расчет с использованием констант Марка–Хаувинка $K = 7.0 \times 10^{-4}$, $a = 0.72$ [18] дал значение молекулярной массы 2.7×10^4 . Константы Марка–Хаувинка для геллана в литературе отсутствуют. Образец геллана был охарактеризован значением характеристической вязкости раствора в 0.1 М NaCl, которая составила 25.1 дл/г. Такие большие значения характеристической вязкости растворов полисахаридов обычно отвечают значениям молекулярной массы порядка 10^6 [19]. Предварительно были приготовлены водные растворы полисахаридов концентрацией 0.2, 0.6 и 1.0% (вес.). Точную навеску полимера растворяли в воде при 90°C при непрерывном перемешивании. Растворы выдерживали при данной температуре в течение 2 ч до полной гомогенизации. Стеклообразную емкость, содержащую 50 мл модифицирующего раствора полисахарида, продували азотом и с помощью специального переходника, подсоединяли к накопительной части фильтра установки ЭВП. Непосредственно с фильтра установки ЭВП без контакта с воздухом в подсоединенную емкость с модифицирующим раствором пересыпали 10 г МНЧ Ni или Ni@C. После чего емкость с раствором отсоединяли от установки и охлаждали до комнатной температуры при ультразвуковом перемешивании полученной суспензии МНЧ в растворе полисахарида. После этого проводили процедуру отмывки МНЧ горячей дистиллированной водой (объем 150 мл) от избытка раствора полимера с осаждением порошка из суспензии центрифугированием 3 мин при 4000 об./мин. Надосадочную жидкость сливали. Процедуру отмывки порошка повторяли 4 раза. После отмывки образцы модифицированных МНЧ высушивали на воздухе при 50°C до постоянной массы. Было приготовлено 12 партий модифицированных МНЧ. В дальнейшем эти партии будут фигурировать под следующими буквенно-цифровыми обозначениями: Ni/XY и Ni@C/XY, где X обозначает полисахарид: агарозу (A) или геллан (G), Y обозначает приведенную выше концентрацию модифицирующего раствора, например 02 — концентрацию 0.2%.

2.3 Методы исследования

Полученные партии модифицированных наночастиц никеля анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового и комплексного термического анализа с масс-спектрометрией, а также определяли степень их дисперсности в сухом состоянии методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Электронные микрофотографии МНЧ были получены на электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгенофазовый анализ проведен на рент-

геновском дифрактометре D8 Discover (Bruker, Германия). Определение площади удельной поверхности полученных порошков проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar 3000 (Micromeritics, США). Термогравиметрические измерения — на установке комплексного термоанализа с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH STA 409 (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в режиме линейного разогрева со скоростью 10 К/мин в диапазоне 40–1000°C в токе воздуха (60 мл/мин). Магнитные характеристики МНЧ определяли с помощью вибрационного магнетометра лабораторной конструкции, компоновка и принцип действия которого представлены в классической работе [20].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

In situ капсуляция МНЧ никеля полисахаридной оболочкой является завершающим этапом их получения методом ЭВП, когда частицы с активной поверхностью, полученные газофазной конденсацией, вводятся в водный раствор полисахарида. Структура и дисперсность МНЧ при этом уже сформированы в соответствии с использованным режимом ЭВП. На начальном этапе работы была проведена характеристика дисперсности и структуры исходных немодифицированных МНЧ Ni и Ni@C. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии (ПЭМ) немодифицированных наночастиц Ni и наночастиц Ni@C. На вкладах микрофотографий низкого разрешения представлены гистограммы дифференциальных кривых распределения (ДКР) частиц по размерам: рис. 1а — Ni, рис. 2в — Ni@C. Как видно из рисунка, наночастицы имеют сферическую форму. В большинстве случаев граница между отдельными частицами четко различима, что указывает на то, что они являются индивидуальными. ДКР охватывают диапазон диаметров частиц от 10 до 150 нм с максимумами при 60 (Ni) и 40 нм (Ni@C). На микрофотографиях высокого разрешения на поверхности МНЧ Ni (рис. 1б) заметен тонкий (1–2 нм) слой оксида, который образовался при контакте частиц с воздухом после извлечения из установки ЭВП. На поверхности МНЧ Ni@C (рис. 1г) виден более толстый (2–3 нм) слой углерода. Несмотря на то, что углеродная оболочка в целом имеет неупорядоченную структуру, в некоторых ее местах просматриваются деформированные слои кристаллической структуры. Более детально строение углеродной оболочки на поверхности МНЧ Ni@C было рассмотрено в работе [21].

Средний диаметр ($d_{\text{БЭТ}}$) наночастиц сферической формы можно рассчитать по простой формуле на основании величины удельной поверхности, определенной методом БЭТ.

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6000}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (1)$$

где ρ — плотность никеля (8.9 г/см³); $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность наночастиц. В том случае, если плотность выражена в г/см³, а удельная поверхность — в м²/г, расчет по уравнению (1) дает значение среднего диаметра в нм.

Измеренные значения удельной поверхности составили 8.6 м²/г в случае МНЧ Ni и 14.5 м²/г в случае МНЧ Ni@C. Соответственно, средний диаметр частиц составил 78 нм для Ni и 49 нм для Ni@C. В последнем случае для расчета было взято значение плотности 8.4 г/см³ с учетом наличия углерода в составе частиц. Полученные средние значения согласуются с приведенными выше значениями, определенными по ДКР. Оценка методом БЭТ дает более высокие значения среднего диаметра, поскольку в этом случае усреднение размера проводится не по числовому распределению частиц, а по их поверхности.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), как МНЧ Ni, так и МНЧ Ni@C содержали кристаллическую фазу, отвечающую кубической решетке пространственной группы (S.G.) *Fm-3m*. Для частиц Ni период решетки составил $a = 3.524(1) \text{ \AA}$, область когерентного рассеяния (ОКР) равнялась 37 нм. В случае частиц Ni@C, как видно из рис. 2, наблюдалось небольшое уширение рефлексов. Это обусловлено присутствием фазы твердого раствора углерода в никеле, который кристаллизован в той же решетке, что и металлический никель. Содержание фазы металлического никеля в частицах Ni@C (S.G. *Fm-3m*) составляло 67% (вес.), ОКР = 26(5) нм, период $a = 3.535(3) \text{ \AA}$. Содержание твердого раствора (Ni_xC_{1-x}) 33% (вес.), ОКР = 14(2) нм, период $a = 3.564(4) \text{ \AA}$. Для описания этой фазы использовалась модель кристаллической структуры (база ICSD № 108174), в которой структура рассматривается как неупорядоченный твердый раствор углерода в кристаллической решетке никеля состава Ni = 0.98, C = 0.02.

На рис. 3 представлены кривые размагничивания наночастиц Ni и Ni@C. В случае МНЧ Ni кривая размагничивания имеет вид типичный для магнитомягкого ферромагнетика, находящегося в многодоменном состоянии. Намагниченность насыщения принимает постоянное значение 42.2 Гс см³/г в широком диапазоне напряженности внешнего магнитного поля — от 2 до 18 кЭ. Перемагничивание МНЧ Ni происходит в узком диапазоне значений поля приблизительно по линейному закону. Коэрцитивная сила МНЧ Ni мала: 150 Э. Кривая размагничивания для МНЧ Ni@C имеет некоторые отличия. Во-первых, полного насыщения намагниченности в приложенных полях не достигается — в диапазоне 3–18 кЭ наблюдается небольшое возрастание намагниченности.

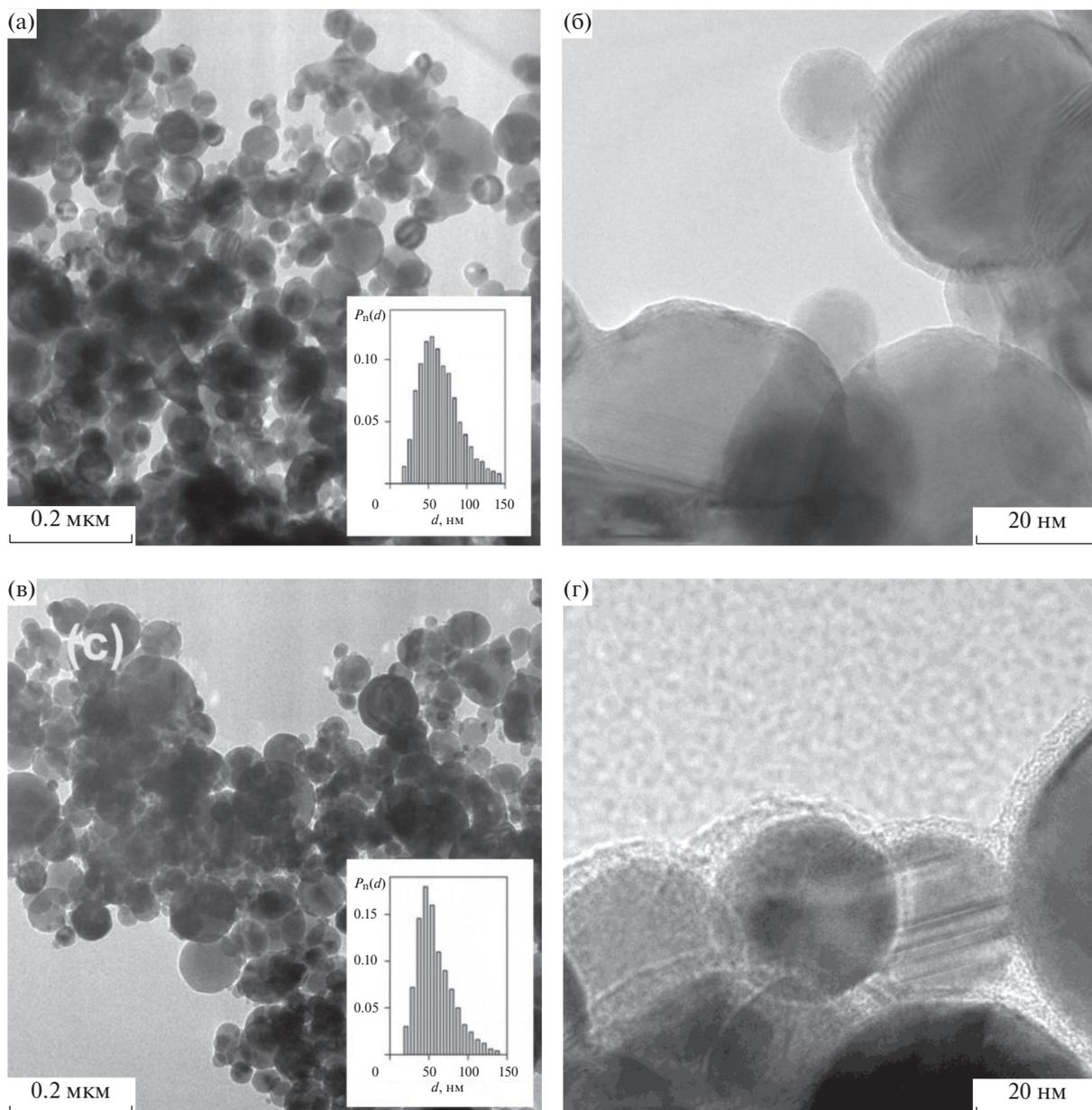


Рис. 1. Электронные микрофотографии (ПЭМ) разного увеличения для немодифицированных МНЧ Ni (а, б) и МНЧ Ni@C (в, г). На вкладках к рисункам (а) и (в) приведены кривые числового распределения частиц по размерам. На снимках высокого разрешения на поверхности МНЧ Ni (в) видна оболочка оксида, а на поверхности МНЧ Ni@C – углеродная оболочка (г).

сти. Во-вторых, в области малых полей кривая размагничивания характеризуется более существенной кривизной. Эти отличия являются следствием наличия в структуре МНЧ фазы твердого раствора углерода, а также влиянием углеродного слоя на поверхности на процесс упорядочения магнитных моментов в образце. В целом, однако, различия в магнитных свойствах МНЧ Ni и МНЧ Ni@C не существенны.

Согласно поставленной в работе задаче, наночастицы Ni и Ni@C непосредственно в установке

ЭВП были обработаны модифицирующими растворами полисахаридов – агарозы и желлана. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии модифицированных полисахаридами МНЧ. В качестве примера представлены модифицированные образцы МНЧ Ni/G10 и МНЧ Ni@C/G02. Из рис. 4 видно, что после модификации на поверхности МНЧ появляется оболочка полисахарида приблизительно толщиной около 4 нм. Оболочка имеет аморфную природу и неравномерна по толщине. По своей структуре полимер-

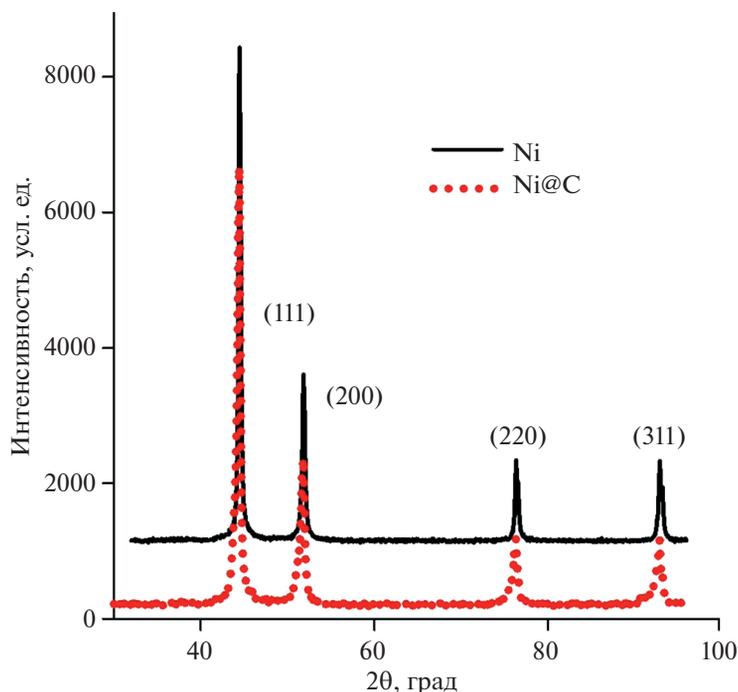


Рис. 2. Дифрактограммы РФА немодифицированных наночастиц Ni и Ni@C. Для удобства восприятия дифрактограмма МНЧ Ni смещена вверх на 1000 усл. ед.

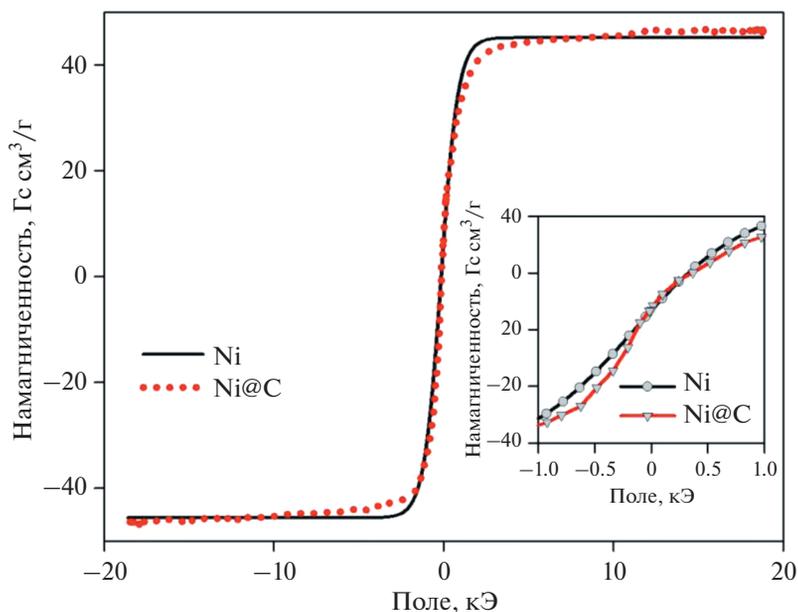


Рис. 3. Кривые размагничивания немодифицированных наночастиц Ni и Ni@C. Вставка показывает ход кривых размагничивания в малых полях.

ная оболочка отличается от оксидной и углеродной оболочек на МНЧ Ni и Ni@C (рис. 1). В частности, на ее изображении на микрофотографиях отсутствуют плоскости кристаллической решет-

ки оксида, различимые на рис. 1б. Различия с углеродной оболочкой менее заметны, поскольку и в том, и в другом случае оболочки имеют аморфную природу. Тем не менее, для углеродной обо-

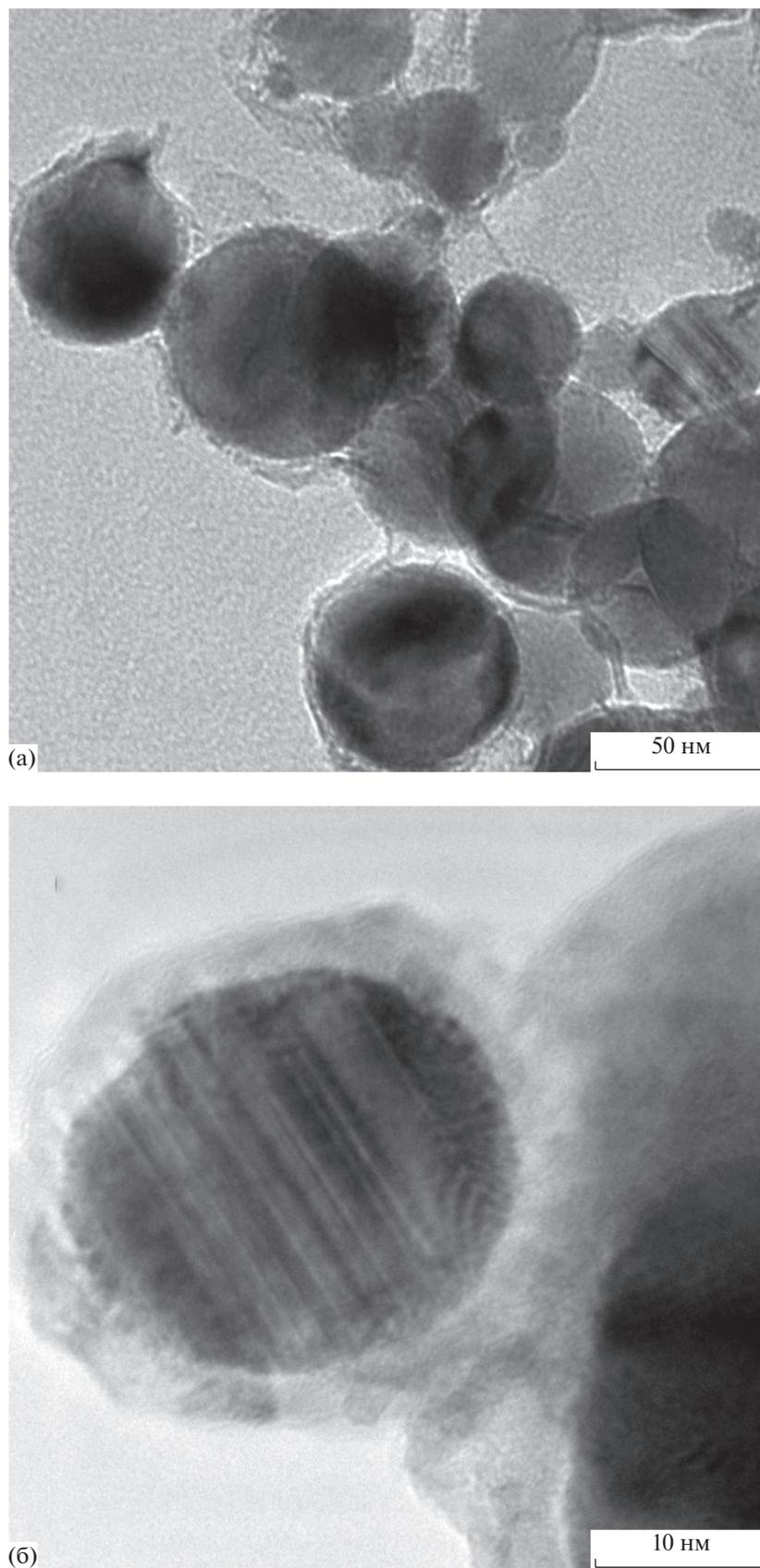


Рис. 4. Электронные микрофотографии МНЧ Ni/G10 (а) и МНЧ Ni@C/G0 (б).

лочки (рис. 1г) все же характерна некоторая остаточная упорядоченность, которая совершенно отсутствует в случае оболочки полисахарида.

Количество полисахарида, осажденного на поверхности МНЧ в зависимости от концентрации модифицирующего раствора, было определено методом комплексного термического анализа в режиме линейного нагрева с одновременной регистрацией изменения массы образца, тепловых эффектов и масс-спектрометрическим определением выделяющихся летучих продуктов. На рис. 5 в качестве примера приведены комплексные термограммы для МНЧ Ni/G06 (рис. 5а) и Ni@C/G06 (рис. 5б). Термограммы остальных образцов МНЧ имели аналогичный вид, отличаясь лишь количественными характеристиками. В целом характер термограмм подтверждает то, что полученные модифицированные образцы содержали органическую полимерную оболочку.

Термограммы изменения массы (ТГ) и тепловыделения (ДСК) были однотипны для всех МНЧ. На термограмме ТГ в диапазоне 100–300°C наблюдали небольшое уменьшение массы, а при дальнейшем нагреве в диапазоне 300–500°C – существенное возрастание массы. На термограмме ДСК наблюдали незначительное тепловыделение вблизи температуры 260°C и значительно больший по величине экзотермический пик с максимумом около 400°C. Такой ход термограмм является наложением двух процессов: выгорания органических углеродсодержащих компонентов и окисления металлического никеля до оксида NiO. Термодеструкция органических оболочек МНЧ проявляется в снижении массы образца, а окисление Ni – в увеличении массы. Именно этот процесс является доминирующим. В процессе окисления Ni наблюдается наибольшее возрастание массы и наибольшее тепловыделение. Разделение указанных двух процессов только по данным ТГ и ДСК включает существенную долю неопределенности. В то же время это вполне возможно на основании термограмм выделения летучих продуктов деструкции, поскольку их источником служит только процесс выгорания органических соединений.

В масс-спектре летучих продуктов деструкции были зарегистрированы только сигналы соединений с массовыми числами (м.ч. – отношение массы иона к заряду) 18 и 44. Этим значениям отвечают ионизированные молекулы воды ($M = 18$) и углекислого газа ($M = 44$). Не следует, однако, полагать, что органические оболочки МНЧ при нагревании разлагаются непосредственно до воды и углекислого газа. Процесс деструкции полимерных молекул, как правило, представляет сложную цепочку стадий через промежуточные продукты. Однако конструктивные особенности масс-спектрометра не позволяют анализировать их состав, поскольку в детекторе прибора происходит

разложение всех летучих до самых простых молекул. Для исследованных в работе полисахаридов такими соединениями в окислительной атмосфере являются вода и углекислый газ.

Термограммы выделения воды (м.ч. 18) для МНЧ Ni/G06 и МНЧ Ni@C/G06 аналогичны друг другу – наблюдается вырожденный максимум несколько выше 100°C и основной максимум при 280°C. Разумно сделать вывод о том, что первый максимум связан с удалением адсорбционной влаги, а второй (основной) максимум обусловлен сторанием органических оболочек МНЧ. Оба процесса в основном завершаются на участке снижения массы образца (100–300°C).

Термограммы выделения углекислого газа (м.ч. 44) для МНЧ Ni/G06 и МНЧ Ni@C/G06 различны. Для МНЧ Ni/G06 наблюдается основной максимум при 270°C, положение которого соответствует максимуму выделения воды. Для МНЧ Ni@C/G06 наблюдали два равноценных максимума – при 270 и при 370°C. Очевидно, что это является следствием выгорания двух различных видов углеродсодержащих соединений. При 270°C, как и для МНЧ Ni/G06, выгорают полимерные оболочки, а при более высокой температуре выгорают графитовые слои, сформированные на поверхности частиц никеля при их конденсации в атмосфере азота с добавлением бутана. Выгорание графита происходит одновременно с окислением никеля, чему соответствует увеличение массы МНЧ.

На термограмме выделения углекислого газа для МНЧ Ni/G06 в этом диапазоне температур также присутствует небольшой максимум, несмотря на то, что углеродных оболочек на частицах не было. Наличие данного максимума обусловлено тем, что при термодеструкции полисахаридов происходит их частичное обугливание, и этот остаточный углерод выгорает при более высокой температуре, чем та, при которой окисляется основная часть полимера.

Суммарная площадь под пиками выделения CO₂ пропорциональна общему содержанию углерода в образце МНЧ во всех формах, которое было определено для всех образцов модифицированных частиц. Эти данные представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, углерод обнаруживается во всех исследованных образцах за исключением МНЧ Ni, не содержащих ни углеродной, ни полимерной оболочки. Суммарное содержание углерода находится в пределах 1% и зависит как от природы полимерного модификатора, так и от его концентрации в модифицирующем растворе. На основании общего содержания углерода можно оценить содержание полисахарида в оболочках, если принять для состава полисахарида общую формулу (C_nH_{2n}O_n). В этом случае с учетом соотношения молекулярной массы звена и атомной массы углерода значение содержания углеро-

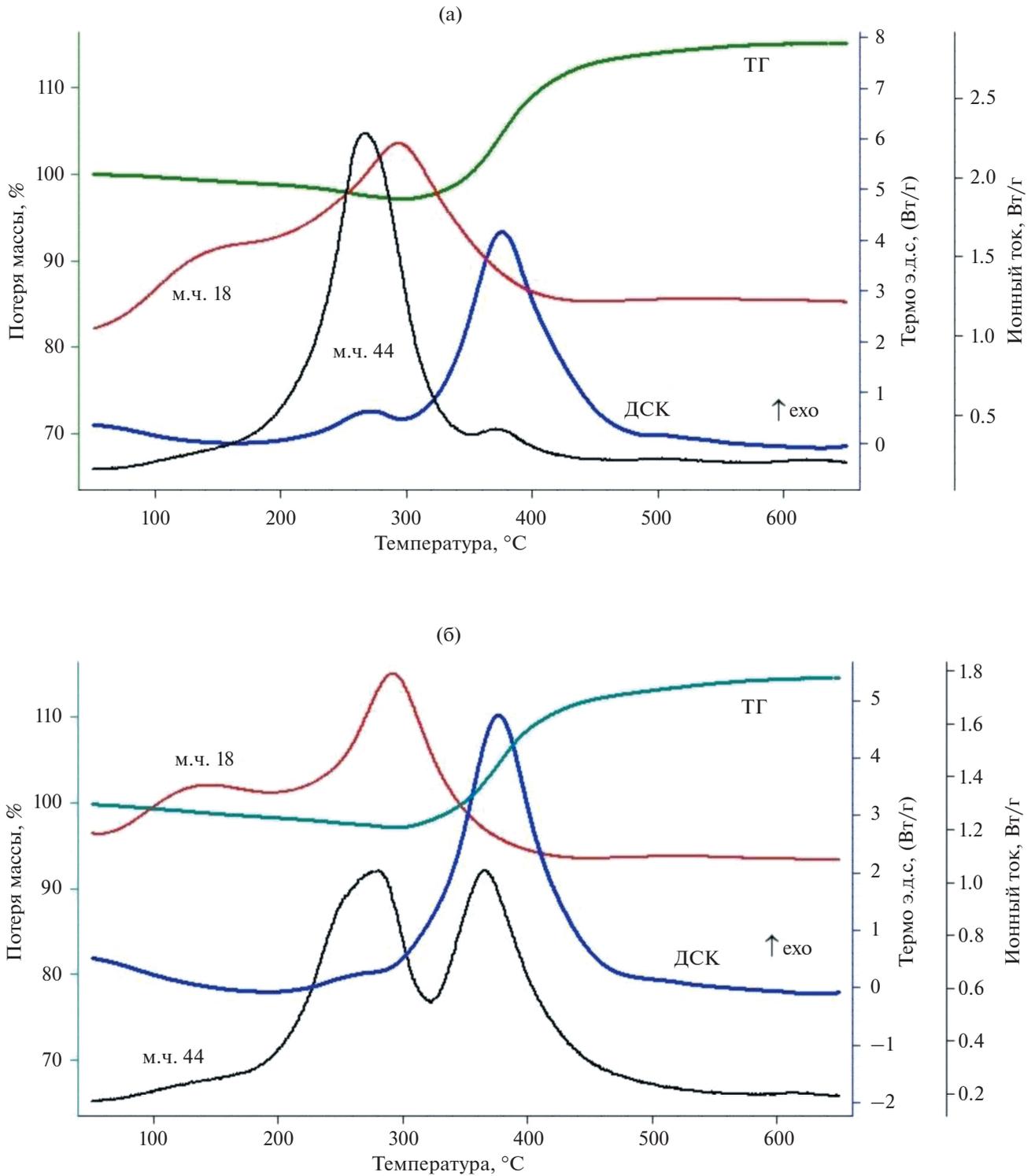


Рис. 5. Комплексные термограммы нагрева МНЧ Ni/G06 (а) и Ni@C/G06 (б) с регистрацией изменения массы образца (ТГ), тепловыделения (б) и выделения летучих продуктов с массовыми числами (м.ч.) 18 и 44.

да следует умножить на коэффициент 2.5. С учетом этого максимальное содержание полисахарида в оболочке на поверхности МНЧ составляет около 2%. Эта небольшая на первый взгляд вели-

чина с учетом плотности полисахарида и никеля соответствует приблизительно 15% объемного содержания полисахарида в модифицированных образцах. Для частиц диаметром 80 нм это эквива-

Таблица 1. Содержание углерода в модифицированных МНЧ Ni и Ni@C

Образец	Модификатор	Навеска, мг	Площадь пиков CO ₂ , нА с	Содержание углерода, %
Ni	–	33.8	0	0
Ni/A02	Агароза 0.2%	33.2	56.4	0.24
Ni/A06	Агароза 0.6%	35.6	101	0.40
Ni/A10	Агароза 1.0%	32.5	130	0.56
Ni/G02	Геллан 0.2%	38.3	79.1	0.29
Ni/G06	Геллан 0.6%	33.2	111	0.47
Ni/G10	Геллан 1.0%	33.1	78.2	0.33
Ni@C	–	21.0	210	0.17
Ni@C/A02	Агароза 0.2%	36.5	365	0.37
Ni@C/A06	Агароза 0.6%	33.0	330	0.62
Ni@C/A10	Агароза 1.0%	36.0	360	0.69
Ni@C/G02	Геллан 0.2%	65.0	387	0.62
Ni@C/G6	Геллан 0.6%	25.0	303	0.53
Ni@C/G10	Геллан 1.0%	37.0	370	0.41

лентно толщине оболочки около 4 нм, что и наблюдается на электронных микрофотографиях модифицированных частиц (рис. 4). Адсорбция полисахаридов, вероятнее всего, носит физический характер и обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями различной природы между макромолекулами полимеров и поверхностью частиц.

На рис. 6 представлены зависимости содержания углерода в модифицированных МНЧ от концентрации полисахарида в модифицирующем растворе. Из рис. 6 видно, что проведение *in situ* модификации МНЧ Ni и Ni@C действительно привело к увеличению общего содержания углерода за счет осаждения оболочки полисахарида на поверхности магнитных частиц. При этом МНЧ Ni@C в сериях с одним и тем же модификатором содержат большее количество углерода, чем МНЧ Ni, что вполне закономерно, поскольку в общее количество углерода включены также и углеродные оболочки на поверхности МНЧ Ni@C.

Обращает на себя внимание различие в характере полученных зависимостей для осаждения агарозы и геллана. В случае агарозы как для МНЧ Ni/A, так и для МНЧ Ni@C/A наблюдается закономерное возрастание количества полимера в составе МНЧ с ростом концентрации агарозы в модифицирующем растворе. В то же время в случае геллана увеличение осаждения полимера на поверхности МНЧ Ni/G наблюдается лишь при концентрациях модификатора 0.2 и 0.6%, а при увеличении концентрации геллана до 1% происходит снижение его осаждения на поверхность МНЧ. Для МНЧ Ni@C/G максимальное количество осажденного на поверхность геллана наблюдается при его наименьшей концентрации в модифицирующем растворе (0.2%), а при увеличе-

нии концентрации до 0.6 и 1% происходит уменьшение количества осаждаемого полимера.

По химическому строению звеньев агарозы и геллана представляют собой близкородственные полимеры. Макромолекулярная цепь агарозы построена из чередующихся остатков *D*-галактозы и 3,6-ангидро-*L*-лактозы, соединенных попеременно $\beta(1 \rightarrow 4)$ - и $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -связями [22] (рис. 7а). Цепь геллана включает звенья 1,3- β -*D*-глюкозы, 1,4- β -*D*-глюкуроновой кислоты, 1,4- α -*D*-глюкозы и 1,4- α -*L*-рамнозы [23] (рис. 7б). Все перечисленные моносахаридные остатки находятся в циклической форме гексоз и различаются лишь пространственной ориентацией гидроксильных групп. Конечно, нельзя полностью исключить то, что имеющиеся различия в химическом строении звеньев могут обуславливать различия в адсорбции агарозы и геллана на поверхность МНЧ. В то же время, с нашей точки зрения, основное отличие использованных в работе образцов агарозы и геллана заключается в существенном различии их молекулярных масс. Хотя конкретное значение молекулярной массы геллана не известно, соотношение характеристических вязкостей растворов агарозы (0.93 дл/г) и геллана (25.1 дл/г) указывает на то, что макромолекулы геллана имели существенно более высокую молекулярную массу, чем макромолекулы агарозы.

Для растворов полимеров различают состояния разбавленного и полуразбавленного раствора [24]. В первом случае макромолекулы в растворе находятся в состоянии индивидуальных изолированных клубков. Во втором случае клубки макромолекул перекрываются, и наряду с внутрицепными молекулярными контактами реализуются и межцепные взаимодействия. Граница перехода

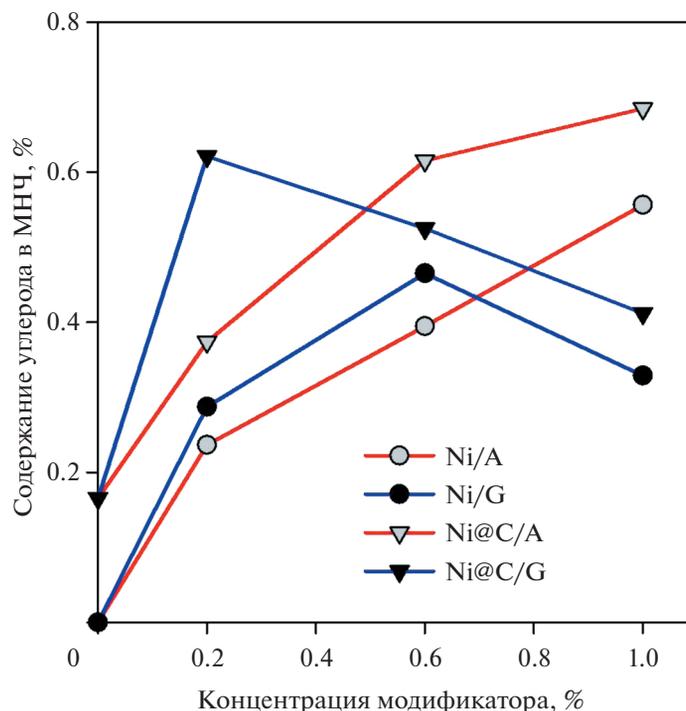


Рис. 6. Зависимость общего содержания углерода в составе МНЧ от концентрации полисахарида в модифицирующем растворе.

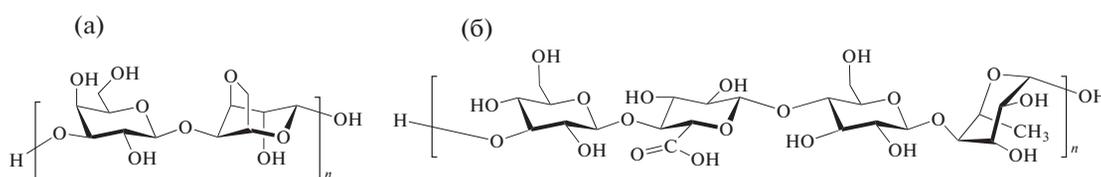


Рис. 7. Химическое строение звеньев полисахаридов: агарозы (а) и геллана (б).

между разбавленным и полуразбавленным растворами — концентрация перекрывания клубков уменьшается с ростом молекулярной массы полимера. По-видимому, концентрация перекрывания клубков макромолекул агарозы с относительно невысокой молекулярной массой превышает 1%. Поэтому при всех концентрациях модифицирующего раствора адсорбция агарозы происходила из состояния изолированных клубков. При этом повышение концентрации изолированных клубков закономерно приводило к возрастанию количества сорбированного полисахарида.

Вероятно, что концентрация перекрывания клубков для макромолекул геллана в силу его высокой молекулярной массы ниже, чем 1%. Как следствие, адсорбция из разбавленного раствора (0.2%) происходила из системы изолированных клубков, а адсорбция из раствора концентрацией 1% происходила из системы перекрывающихся

клубков — из полуразбавленного раствора. Особенностью полисахаридов, вытекающей из химического строения их звеньев (рис. 7), является возможность сильного межцепного взаимодействия за счет водородных связей гидроксильных групп, присутствующих во всех звеньях макромолекул. В результате происходит агрегация цепей с образованием спирализованных структур, стабилизированных двойными связями, что в конечном итоге приводит к гелеобразованию в растворе полисахарида [25, 26]. Вполне логично предположить, что при адсорбции геллана из полуразбавленного раствора межцепные молекулярные взаимодействия выступают конкурентом адсорбционным силам на поверхности МНЧ, и это снижает величину адсорбции при повышении концентрации геллана в модифицирующем растворе. Для МНЧ Ni при концентрации геллана МНЧ 0.6% происходил рост адсорбции, а для МНЧ Ni@C наблюдалось снижение. Это связано с тем,

что наличие неполярной углеродной оболочки уменьшает адгезию полярных звеньев полисахарида к поверхности МНЧ никеля, что способствует агрегации макромолекул в растворе.

Эффект снижения адгезии полисахарида к поверхности металлического никеля при наличии на его поверхности углеродной оболочки описан в работе [27] для композитов на основе МНЧ Ni и МНЧ Ni@C с природным полисахаридом — альгинатом натрия. Было показано, что взаимодействие альгината натрия с поверхностью частиц Ni сопровождалось отрицательными значениями энтальпии адгезии, а в случае частиц Ni@C энтальпия адгезии была положительна. Это результат, по-видимому, можно распространить на весь класс полисахаридов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электрического взрыва проволоки в силу высокой производительности является одним из наиболее перспективных методов синтеза наночастиц для различных областей применения, в том числе для медицины и биотехнологии. Метод обеспечивает получение значительных количеств неагломерированных наночастиц сферической формы с хорошо воспроизводимыми свойствами. В настоящей работе представлены результаты использования метода ЭВП для синтеза магнитных наночастиц (МНЧ) никеля инкапсулированных в оболочки на основе природных полисахаридов — агарозы и геллана. Модификацию проводили при обработке МНЧ водными растворами полисахаридов непосредственно после конденсации наночастиц никеля в инертной атмосфере. Было исследовано нанесение оболочки полисахарида как на поверхность металлических частиц (Ni), так и на поверхность частиц с предварительно осажденной углеродной оболочкой (Ni@C) в зависимости от природы полисахарида и концентрации его в модифицирующем водном растворе. Было показано, что в этих условиях на поверхности МНЧ формируется полимерная оболочка толщиной около 4 нм.

При формировании оболочки на основе агарозы рост концентрации полисахарида в модифицирующем растворе приводил к закономерному росту количества осаждаемого углерода. При использовании в качестве модификатора геллана рост концентрации полисахарида приводил сначала к росту, а потом к снижению количества осаждаемого углерода. Различия в характере влияния концентрации полисахарида на количество осаждаемого углерода связаны с существенной разницей в молекулярных массах полисахаридов. Геллан имел молекулярную массу существенно больше, чем агароза, и его адсорбцию из растворов с повышенной концентрацией затрудняла агрегация перекрывающихся макромолекулярных клубков в растворе. Таким образом, для увеличения толщины полимерной оболочки на МНЧ при использовании полисахари-

дов с небольшой молекулярной массой целесообразно увеличивать концентрацию модифицирующего раствора, в то время как при использовании полисахаридов с высокой молекулярной массой это может приводить к обратному эффекту.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-12-00031)

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.Р. Тимошенко, Т.М. Демину и С.В. Андреева за помощь в проведении аттестации наночастиц.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
2. *Kim Y., Zhao X.* Magnetic soft materials and robots // *Chemical Reviews*. 2022. V. 122. № 5. P. 5317–5364. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00481>
3. *Wu S., Hu W., Ze Q., Sitti M., Zhao R.* Multifunctional magnetic soft composites: A review // *Multifunctional Materials*. 2020. V. 3. P. 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-7532/abcb0c>
4. *Liao J., Huang H.* Review on magnetic natural polymer constructed hydrogels as vehicles for drug delivery // *Biomacromolecules*. 2020. V. 21. № 7. P. 2574–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00566>
5. *Shin B.Y., Cha B.G., Jeong J.H., Kim J.* Injectable macroporous ferrogel microbeads with a high structural stability for magnetically actuated drug delivery // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. № 37. P. 31372–31380. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06444>
6. *Llandro J., Palfreyman J.J., Ionescu A., Barnes C.H.W.* Magnetic biosensor technologies for medical applications: A review // *Medical & Biological Engineering & Computing*. 2010. V. 48. № 10. P. 977–998. <https://doi.org/10.1007/s11517-010-0649-3>
7. *Qui J., Li Y., Wang Y., Zhao Z., Zhou Y., Wang Y.* Synthesis of carbon-encapsulated nickel nanocrystals by arc discharge of coal-based carbons in water // *Fuel*. 2004. V. 83. № 4. P. 615–617. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.005>
8. *Ermoline A., Schoenitz M., Dreizin E., Yao N.* Production of carbon-coated aluminium nanopowders in pulsed microarc discharge // *Nanotechnology*. 2002. V. 13. № 5. P. 638–643. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/5/320>
9. *Athanassiou E., Grass R., Stark W.* Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 1668–1673. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/022>

10. *Kotov Yu.A.* Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. 2003. V. 5. P. 539–550.
<https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
11. Патент РФ 2033901. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М. Способ получения сферических ультрадисперсных порошков оксидов активных металлов. БИ № 12, 1995, с. 134.
12. Патент РФ 2149735. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М. Установка для получения высокодисперсных порошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыв проволоки. БИ № 15, 2000, с. 284.
13. *Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M., Safronov A.P., Beketov I.V., Larranaga A.* Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Advances*. 2011. V. 1. P. 042122.
<https://doi.org/10.1063/1.3657510>
14. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Alonso J., Kurlyandskaya G.V., Bhagat S.M.* Iron oxide nanoparticles fabricated by electric explosion of wire: Focus on magnetic nanofluids // *AIP Advances*. 2012. V. 2. P. 022154.
<https://doi.org/10.1063/1.4730405>
15. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Zhidkov I.S., Cholah S.O., Maximov A.D.* Encapsulation of Ni nanoparticles with oxide shell in vapor condensation // *Chimica Techno Acta*. 2019. V. 6. № 3. P. 93–103.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2019.6.3.02>
16. *Beketov I.V., Safronov A.P., Bagazeev A.V., Larrañaga A., Kurlyandskaya G.V., Medvedev A.I.* In situ modification of Fe and Ni magnetic nanopowders produced by the electrical explosion of wire // *Journal of Alloys & Compounds*. 2014. V. 586. P. 483–488.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.152>
17. *Safronov A.P., Terziyan T.V., Petrov A.V., Beketov I.V.* Tuning of interfacial interactions in poly(isoprene) ferroelastomer by surface modification of embedded metallic iron nanoparticles // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12. № 4. P. 520–527.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-4-520-527>
18. *Rochas C., Lahaye M.* Average molecular weight and molecular weight distribution of agarose and agarose-type polysaccharides // *Carbohydr. Polym.* 1989. V. 10. № 4. P. 289–298.
[https://doi.org/10.1016/0144-8617\(89\)90068-4](https://doi.org/10.1016/0144-8617(89)90068-4)
19. *Brunchi C.-E., Morariu S., Bercea M.* Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. V. 122. P. 512–519.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.07.023>
20. *Foner S.* Vibrating sample magnetometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1956. V. 27. № 7. P. 548.
21. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R., Demina T.M.* In-situ formation of carbon shells on the surface of Ni nanoparticles synthesized by the electric explosion of wire // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9 № 4. P. 513–520.
<https://doi.org/10.17586/22208054201894513520>
22. *Guenet M.J.* Polymer-Solvent Molecular Compounds. Oxford: Elsevier Ltd., 2008.
23. *Iurciuc C., Savin A., Lungu C., Martin P., Popa M.* Gelatin. Food applications // *Cellulose chemistry and technology*. 2016. V. 50. № 1. P. 1–13.
24. *Rubinstein M., Colby R.H.* Polymer Physics; 1st ed.; Oxford University Press: New York, 2003.
25. *Morris E.R., Nishinari K., Rinaudo M.* Gelation of gelatin – A review // *Food Hydrocolloids*. 2012. V. 28. № 2. P. 373–411.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.004>
26. *Rinaudo M.* Physicochemical behaviour of semi-rigid biopolymers in aqueous medium // *Food Hydrocolloids*. 2017. V. 68. P. 122–127.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.015>
27. *Safronov A.P., Rusinova E.V., Terziyan T.V., Zemova Y.S., Kurilova N.M., Beketov I.V., Zubarev A.Yu.* Gelation in alginate-based magnetic suspensions favored by poor interaction among sodium alginate and embedded particles // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. № 7. P. 4619.
<https://doi.org/10.3390/app13074619>