

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Методические материалы к спецпрактикуму
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ

к.х.н. ассистент И.В. Колесник, к.х.н. доцент А.А. Елисеев

Под редакцией акад. РАН, д.х.н.,
профессора Ю.Д. Третьякова

**Москва
2011**

1. Введение	3
2. Классификация методов получения наноматериалов	4
3. Золь-гель метод	7
4. Гидротермальный и сольвотермальный синтез наночастиц.	14
5. Коллоидные нанореакторы	16
5.1. Мицеллы. Типы мицеллярных систем.	17
5.2. Синтез в обращенных мицеллах.	21
6. Контроль морфологии наноструктур	25
7. Синтез в микроэмульсиях.	29
7.1. Миниэмульсии.	30
7.2. Синтез в полимеризованных мицеллярных структурах. Блок-сополимеры.	33
8. Синтез в пленках Ленгмюра-Блоджетт и адсорбционных слоях	36
9. Методы разделения наночастиц по размеру.	39

1. Введение

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физический отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки.

2. Классификация методов получения наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде пленок или включений различные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферритмагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.
2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.
3. Монодисперсность. Так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

Однако выполнение этих условий при синтезе наночастиц не всегда оказывается обязательным. Например, растворы поверхностно активных веществ (мицеллярные структуры, пленки Ленгмюра-Блоджетт, жидкокристаллические фазы), являются термодинамически стабильными и тем не менее служат основой для формирования разнообразных наноструктур.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: подход «сверху вниз» (bottom-up) характеризуется ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы, относящиеся к группе «снизу вверх» (top-down), основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров (рис. 2.1).

Другая классификация является очень условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза наночастиц подразделяют на химические и физические, а иногда выделяют еще и механические. Однако четкой границы между этими группами методов не существует. К чисто химическим методам можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильным воздействиям, например, испарению.

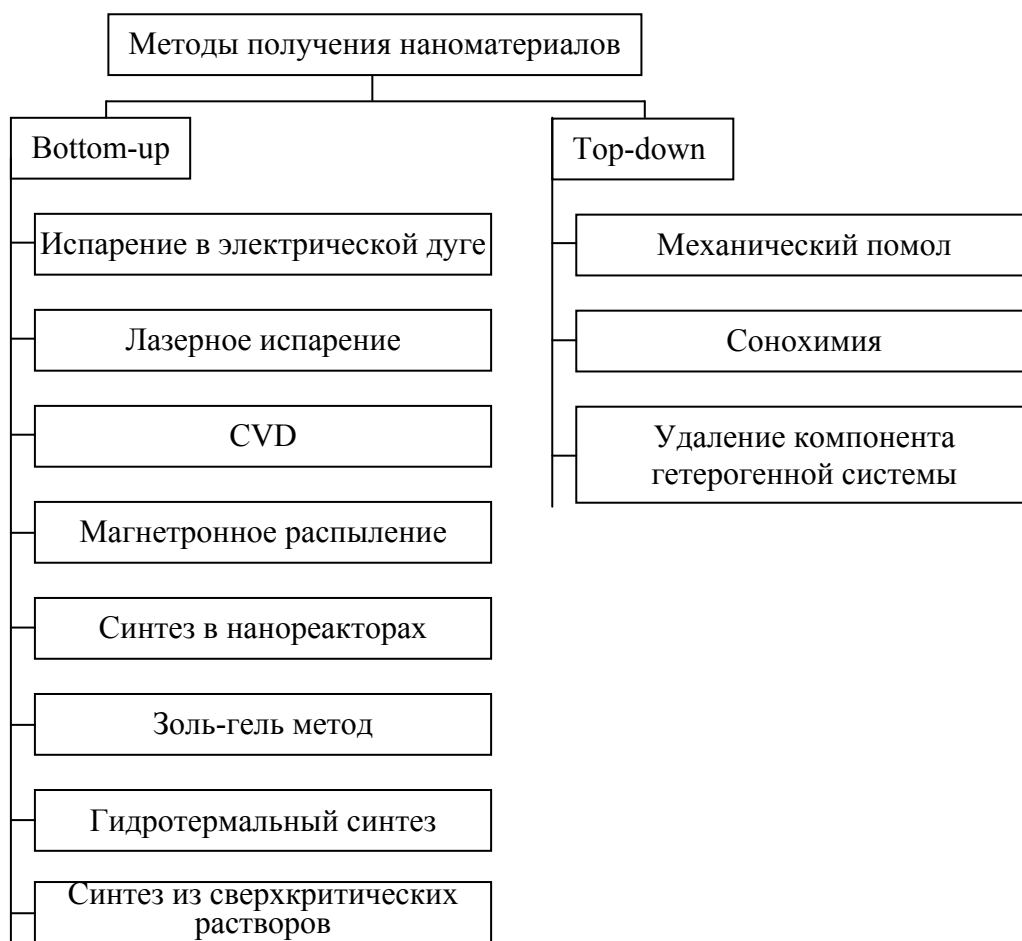


Рис. 2.1. Методы получения наноматериалов.

Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и так далее. Однако это воздействие в первую очередь инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь, химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – физико-химической. В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста

наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл.

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, чисто физические методы, не предполагают образования новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода.

Кроме того, очевидно, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии. Современные литографические технологии позволяют получать полупроводниковые транзисторы размером около 45 нм, и эта область очень быстро развивается в связи с тенденцией к минитюаризации элементов электронных схем. В отличие от приведенных выше примеров, литография является примером подхода «сверху вниз». Следует отметить, что в настоящий момент подход «сверху вниз» является наиболее надежным для создания элементов памяти компьютеров и электронных схем, так как позволяет прецизионно контролировать размер и расположение всех элементов и создавать из них большие массивы. Использование подхода «снизу-вверх» кажется перспективным, так как с помощью процессов самосборки можно также создавать достаточно большие массивы из одинаковых элементов, причем размер этих элементов может быть гораздо меньше, чем предел литографии в настоящее время. Однако использование самосборки имеет по меньшей мере один недостаток – неизбежное с точки зрения термодинамики наличие дефектов упаковки элементов.

Другими примерами подхода «сверху вниз» являются механический помол и механохимический синтез. Помол широко используется для измельчения частиц, хотя зачастую их конечный размер, строго говоря, находится не в «нано-» (1-100 нм) а в субмикронном (100-1000 нм) диапазоне. Кроме того, с помощью механического воздействия можно получать новые соединения, синтез которых с помощью обычных химических методов сильно затруднен.

Данное пособие посвящено рассмотрению лишь некоторых современных химических методов получения наноструктур из неорганических материалов, позволяющих достичь высокой однородности наночастиц по размеру.

3. Золь-гель метод

Традиционно под термином “золь-гель метод” понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующую старение, высушивание и термообработку продукта. Однако, в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. При кажущейся простоте и универсальности этой схемы свойства оксидного материала оказываются чрезвычайно чувствительными к условиям процесса на всех его этапах.

Обычно золь-гель метод включает в себя формирование металлооксополимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксокомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды чрезвычайно химически активны. Их дегидратация происходит при весьма низких температурах, иногда непосредственно в процессе гидролиза, и сопровождается образованием кристаллических или аморфных оксидов с малым размером частиц ($d \leq 10$ нм) и развитой поверхностью. При образовании золь распределение наночастиц по размерам определяется временем образования зародышей. Как правило размер коллоидных частиц возрастает с увеличением времени реакции (поскольку к поверхности нанокристалла поступает больше вещества) и с повышением температуры (возрастает скорость роста существующих зародышей. Систематическое исследование реакционных параметров, таких как время реакции, температура, концентрация и химический состав реагентов позволяет контролировать размер, форму и качество нанокристаллов.

Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров. Очевидно, что именно эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов. Таким образом, для направленного получения наносистем золь-гель методом необходимо знание механизмов гидролиза и поликонденсации. В реальности, синтез оксидов металлов золь-гель методом оказывается сопряжен с рядом трудностей. Так, скорости гидролиза алкоксидов или неорганических солей, используемых при синтезе, могут оказаться слишком высокими, что приводит к микронеоднородностям системы. Кроме того, неполное протекание гидролиза часто негативно сказывается на химической и механической стабильности формируемых структур и их изменении этих параметров в процессе “полезной работы” материала.

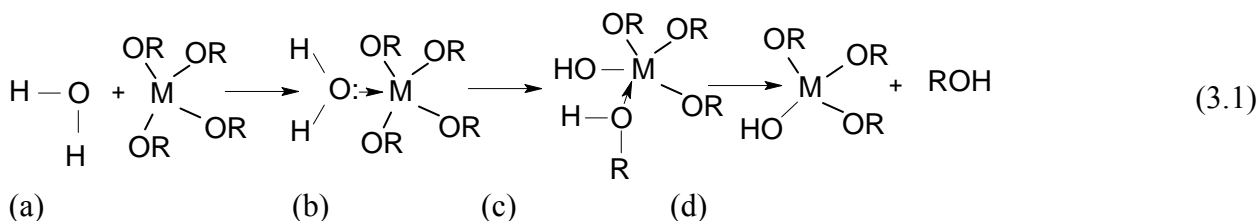
Универсальными прекурсорами в золь-гель технологии являются алкоголяты металлов. В настоящее время известны алкоголяты всех переходных элементов, металлов, а также лантанидов. Эти соединения чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным частицам, например, таким, как молекулы воды. Основным достоинством алкоголятов является то, что в результате гидролиза не образуется никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть легко удалены путем промывания или термической обработкой. Другим достоинством является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкоксигрупп и концентрацией нуклеофильных агентов, что позволяет точно контролировать процессы гелеобразования. Кроме того, реакционную способность алкоголятов можно варьировать путем образования смешаннолигандных комплексов, например, с β -дикетонами.

Наиболее полно процессы гидролиза и поликонденсации изучены для алкоголятов кремния. Информация о реакционной способности для алкоголятов переходных металлов оказывается гораздо более скудной вследствие их высокой химической активности. Как правило, в литературе проводят сравнение алкоголятов металлов и кремния. Основные различия между этими соединениями заключаются в следующем:

- атомы переходных элементов по сравнению с кремнием имеют более низкую электроотрицательность, а значит, являются более сильными электрофилами;
- как правило, атомы переходных элементов в алкоголятах имеют ненасыщенную координационную сферу, и стремятся к ее насыщению, что определяет их высокую активность.

Алкоксильная группа OR (R – насыщенная или ненасыщенная органическая группа) является сильным π -донором и стабилизирует наивысшую степень окисления атома металла. Достаточно высокая электроотрицательность алкоксильной группы делает атом металла доступным для нуклеофильной атаки, например, молекулами воды.

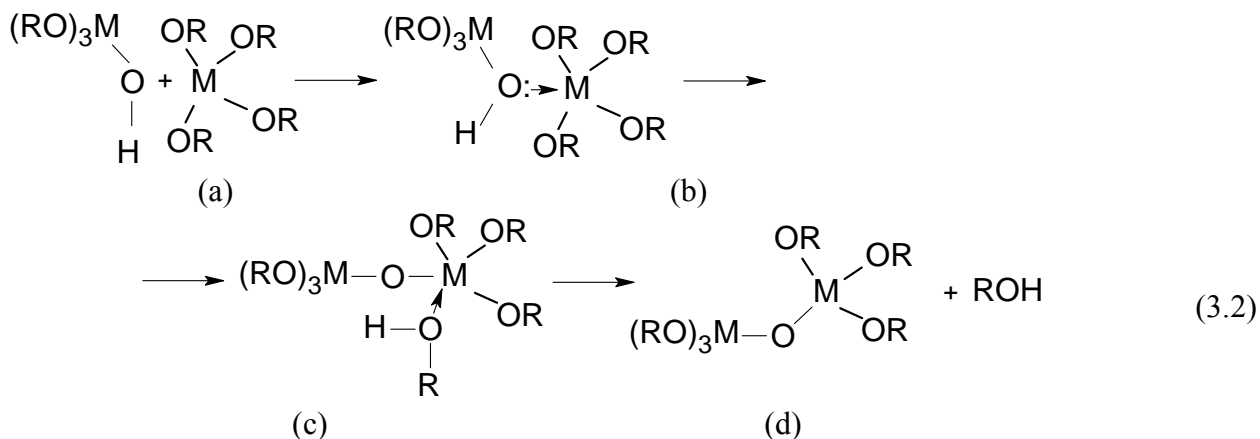
Гидролиз алкоголятов происходит по механизму нуклеофильного замещения и имеет три стадии:



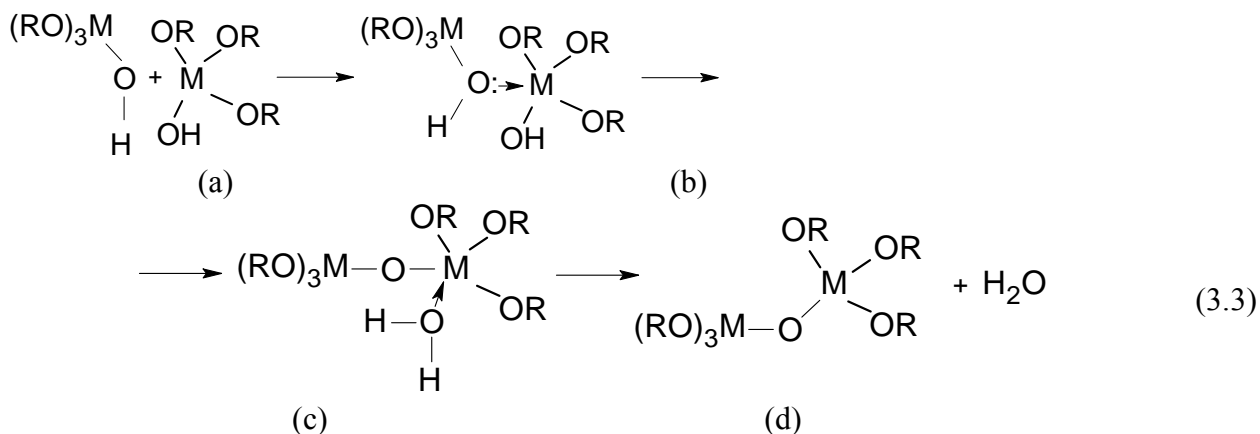
Скорость этого процесса зависит от координационной ненасыщенности атома металла: чем она выше, тем меньше величина активационного барьера для образования промежуточного соединения в первой стадии. Обычно лимитирующим фактором является

возможность миграции протона (вторая стадия): чем выше его кислотность, тем проще происходит данный процесс.

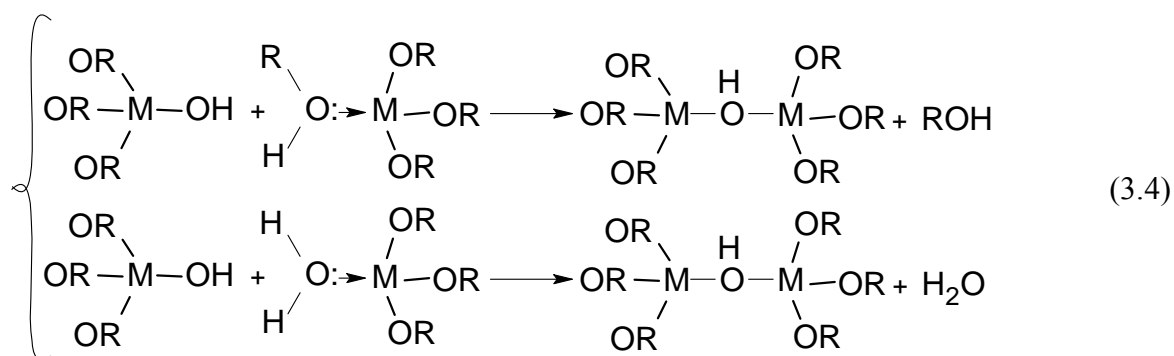
Сополиконденсация молекул алколюатов может происходить по трем возможным механизмам: алкоксоляции, оксоляции и оляции. Процесс алкоксоляции (3.2) напоминает процесс гидролиза, но вместо воды в ней участвует молекула алколюата, частично подвергшаяся гидролизу. На скорость этой реакции влияют те же факторы, что и на скорость гидролиза. В результате реакции образуются олигомерные металл-содержащие частицы и молекулы соответствующего спирта.



Процесс оксоляции происходит по сходному механизму, однако в результате этого процесса вместо молекулы спирта отщепляется молекула воды (3.3). Очевидно, что вероятность этого процесса зависит от степени гидролиза алкоксида.



Оляция (3.4) характерна для тех алкоксидов, у которых координационная сфера металла не является насыщенной. В этом случае в результате отщепления молекулы спирта или воды между двумя атомами металла образуется мостиковая гидроксильная группа. Следует также отметить, что ненасыщенная координационная сфера металла является условием, благоприятствующим оляции, и в большинстве случаев процесс поликонденсации алколюатов металлов идет преимущественно по этому пути.



Итогом гидролиза и поликонденсации является формирование гидратированных оксидов или гидроксидов, микроморфология которых сильно зависит от вкладов каждого из описанных выше процессов. В свою очередь, соотношение процессов поликонденсации можно контролировать путем подбора алкоксидных групп, pH среды, концентрации, растворителя и температуры.

В качестве количественной характеристики, отражающей возможность направленного синтеза гидроксидов и оксидов металлов с заданной морфологией часто рассматривают соотношение гидролиза h , которое можно выразить, как (3.5):

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}, \quad (3.5)$$

где z – степень окисления атома металла. Выбор этого соотношения позволяет контролировать процессы гидролиза и конденсации.

При $h < 1$ в растворе могут происходить процессы образования олигомерных многоядерных частиц и сольватов по механизму алкоксоляции. При таких соотношениях образования гелей или осадков с полимерной структурой не наблюдается.

При $1 < h < z$ наблюдается образование полимеров, имеющих линейную или слабо разветвленную структуру в ходе процессов оксоляции или оляции. Однако полного замещения спиртовых групп на OH не происходит. Часто для формирования геля необходимо достаточно длительное остаривание.

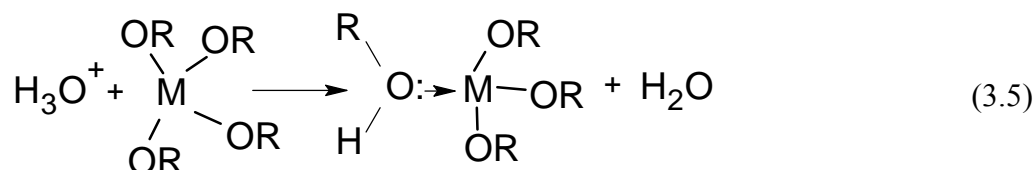
При $h > z$ образуются разветвленные полимеры в форме гелей или осадков. Поликонденсация происходит преимущественно путем оляции.

Фазовая диаграмма, показывающая зависимость структуры осадков гидратированного оксида титана от соотношения гидролиза и pH приведена на рис. 3.1.

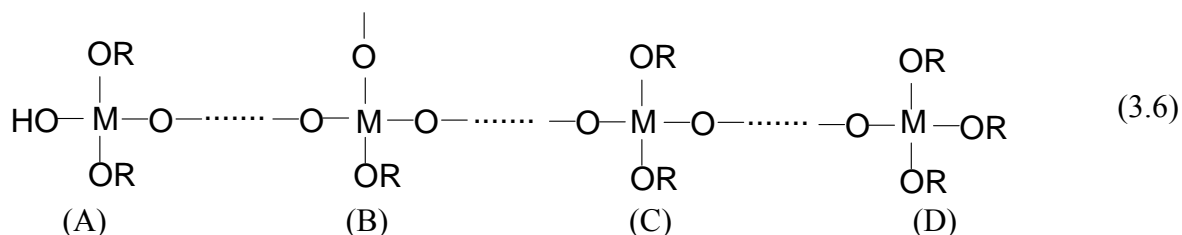
Алкоксогруппы оказывают значительное влияние на скорость гидролиза. Во-первых, в случае достаточно объемных групп (например, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$), замена одной из них на OH- происходит достаточно медленно ввиду стерических ограничений. Во-вторых, реакционную способность алкоголятов может сильно различаться из-за мезомерного эффекта, выражающегося в смещении электронной плотности с углеводородной части OR-группы на атом кислорода, что определяет электроотрицательность алкоксогруппы, а

значит и величину положительного заряда на атоме металла. Еще одним фактором является склонность некоторых алкоксидов образовывать олигомерные частицы. Так, этилат и бутилат титана существует в виде трехъядерной частицы $Ti_3(OR)_{12}$ или сольвата $[Ti_2(OR)_8 \cdot 2ROH]$, в зависимости от растворителя (не содержащего воды). Поэтому по сравнению с изопропилатом титана, который существует только в виде мономера, они гидролизуются более медленно.

Кислотность среды – это другой важный фактор, от которого зависит морфология образующегося оксида. При кислотном гидролизе отрицательно заряженные OR- группы протонируются (3.5).



Таким образом, стадия миграции протона уже не является лимитирующей, и скорость гидролиза значительно увеличивается. В кислой среде в реакцию поликонденсации вступают частично гидролизованные частицы $M(OH)_x(OR)_{z-x}$. Получающийся полимер можно представить следующим образом (3.6):

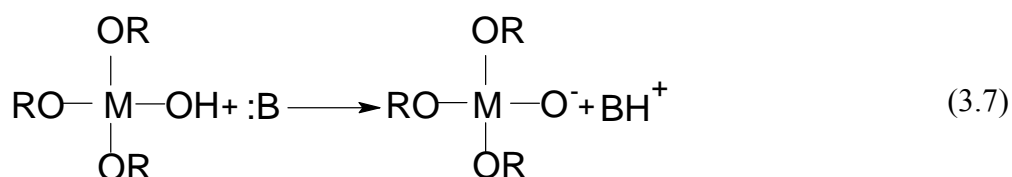


Согласно расчетам, приведенным в таблице 3.1, активность разных типов частиц убывает в следующем порядке: $D \gg A > C \gg B$. То есть, OH-группы преимущественно образуются на концевых участках полимерных частиц, что приводит к росту линейных полимеров. Следует отметить, что в кислой среде при $[M^{n+}] < [H^+]$ процессы поликонденсации сильно затруднены, и в растворе образуются гидроксокомплексы, аналогичные тем, которые существуют в кислых растворах неорганических солей.

Таблица 3.1. Распределение зарядов в частично гидролизованном $Ti(OR)_4$

	$\Delta(OR)$	$\delta(Ti)$
A	-0,01	+0,70
B	+0,22	+0,76
C	+0,04	+0,71
D	-0,08	+0,68

Наличие основания приводит способствует процессам поликонденсации, благодаря образованию нуклеофильных частиц $M-O^-$ (3.7):



Эти частицы активно атакуют положительно заряженные атомы металла, причем согласно таблице 2.2, активность различных групп изменяется следующим образом: $B \gg C > A > D$. В результате этого процесса сильно разветвленные полимеры образуются преимущественно за счет процесса оляции.

Повышенная температура значительно ускоряет как гидролиз, так и поликонденсацию. Поэтому получение золь и гелей из алкоксидов металлов с высокой реакционной способностью зачастую проводят при пониженной температуре.

Популярность классического варианта золь-гель метода, связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь, это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики. Другим важным преимуществом является возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т.д. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Высокая подвижность низкомолекулярного прекурсора позволяет получать уникальные нанокомпозитные материалы, например, при его гидролизе в межслоевом пространстве в слоистых структурах. Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые затем применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов. Однако контролировать форму и размеры частиц при высушивании и термообработке гелей оказывается чрезвычайно трудно. Как правило в результате этого процесса образуются микропористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности около $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Во многом, улучшение функциональных свойств наноматериалов становится возможным благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов реакции. Кроме того, золь-гель метод синтеза наночастиц привлекает относительно легкой реализуемостью в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, в отличие от синтеза в нанореакторах, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. В-третьих, этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных

нанопластин с прослойками инертной матрицы. И наконец, в ряде случаев получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом.

4. Гидротермальный и сольвотермальный синтез наночастиц.

В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров, а сама структура воды отличается от таковой при комнатной температуре. К тому же при высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок. В ходе процесса эти параметры могут варьироваться для достижения максимально высокой скорости спонтанного зародышеобразования и узкого распределения наночастиц по размерам.

Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие как толуол, бензол, спирты и т.д. Практически метод

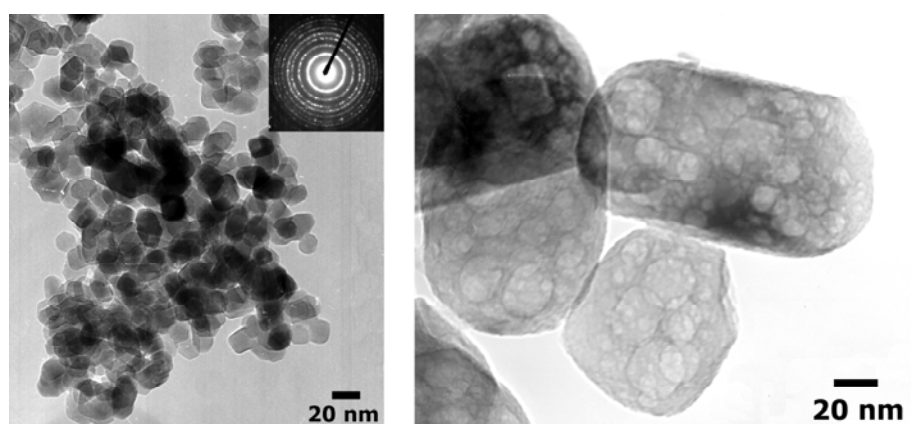


Рис. 4.1. Микрофотографии нанокompозита ZnO/TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой и мезопористого TiO_2 , полученного гидротермальным синтезом при температуре 250°C .

реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Гидротермальный синтез ведется, как правило, при температурах $100\text{--}370^\circ\text{C}$ (критическая точка воды: $374,2^\circ\text{C}$, $21,4\text{ МПа}$). В случае использования высококипящих растворителей температура синтеза может достигать 600°C . При более высоких температурах реализуют синтез в сверхкритических условиях.

Методы сольвотермального синтеза и синтеза в сверхкритических растворителях позволяют получать самые разные типы наноструктур, начиная от простых веществ (Ge, Si), оксидов и халькогенидов металлов, таких как SiO_2 , TiO_2 , ZnO , PbS , ZnS , CdS (рис.

4.1), и заканчивая сложными оксидными соединениями ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, LaMnO_3 , и т.д.) и наноструктурами (цеолиты, мезопористые оксиды). Нанокристаллы, полученные этим методом обычно хорошо закристаллизованы, но имеют широкое распределение по размерам. Качественный контроль размера и формы наночастиц, получаемых гидротермальным синтезом все еще остается предметом исследований.

5. Коллоидные нанореакторы

Коллоидные растворы наночастиц (например, коллоидные растворы золота – пурпурное золото) были первыми известными человеку наноструктурами. Они применялись в технологии задолго до открытия поверхностно-активных веществ – основных стабилизаторов коллоидных растворов.

Синтез наноструктур в пространственно-ограниченных коллоидных системах, так называемых нанореакторах, является очевидным, и, на сегодняшний день, наиболее распространенным подходом к получению наноразмерных систем. В качестве коллоидных нанореакторов наиболее часто используют обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, микроэмульсии и т.д (рис. 5.1). К

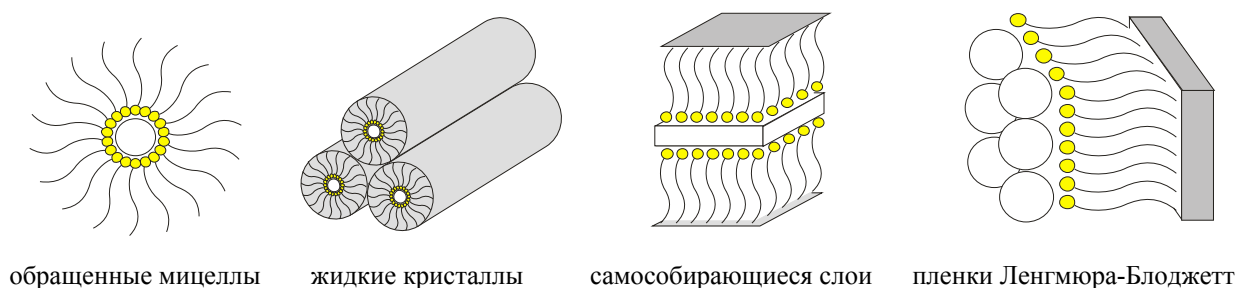


Рис. 5.1. Типы наиболее часто используемых нанореакторов.

этой группе методов также относят биомиметический (основанный на подражании природным процессам) и биологический подходы, в которых в качестве нанореакторов выступают биомолекулы (белки, ДНК, РНК и др.). Основным преимуществом пространственного ограничения реакционной зоны, в которой происходит образование нанофазы, является высокая степень монодисперсности синтезируемых частиц, редко достижимая другими методами. Очевидно, что размер образующихся в нанореакторе частиц не может превосходить размера самого нанореактора.

Формирование пространственно-ограниченной реакционной зоны в коллоидных системах происходит, главным образом, в результате нековалентных (лиофильных/лиофобных, Ван-дер-Ваальсовых, электростатических) взаимодействий органических молекул между собой. Именно на этом принципе построены природные нанореакторы и наноконтейнеры: нековалентно связанные молекулярные системы ограничивают реакционную зону, а органические мембраны служат для регулировки потока вещества. Так происходит биоминерализация, транспорт и хранение биологически активных веществ в живых организмах. Однако, биологические нанореакторы и

процессы, происходящие в них, оказываются слишком сложны для непосредственной репликации в технологии.

5.1. Мицеллы. Типы мицеллярных систем.

Наиболее часто встречаются коллоидные нанореакторы формирующиеся ввиду лиофильных/лиофобных (или гидрофильных/гидрофобных) взаимодействий. В этом случае молекулы, ограничивающие реакцию зону, должны являться амфифильными, то есть иметь неполярный «хвост», растворимый в неполярных растворителях, или гидрофобный, и полярную «голову», обладающую гидрофильными свойствами. В воде гидрофобные части таких молекул стремятся объединиться, формируя неполярный «островок» (часто сферической формы) в полярном растворителе.

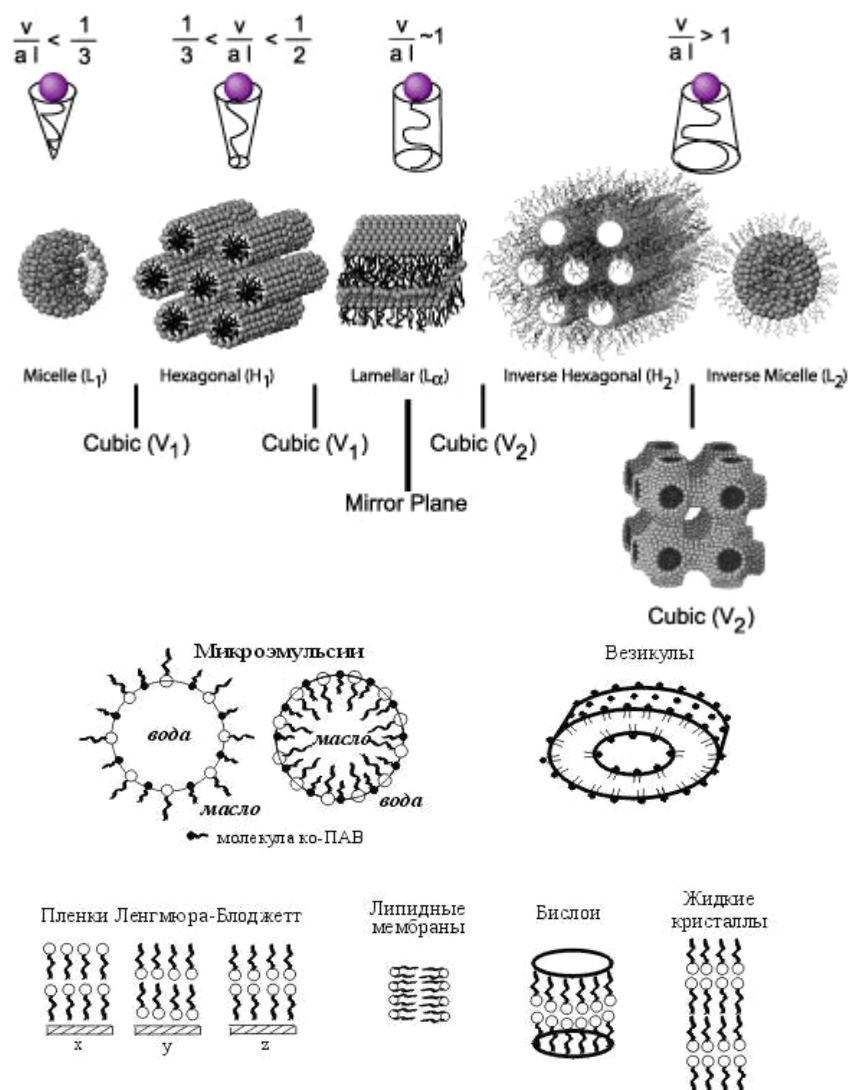


Рис. 5.2. Основные типы мицеллярных систем образуемых молекулами поверхностно активных веществ.

Самыми яркими амфифильными свойствами обладают молекулы и ионы поверхностно-активных веществ (ПАВ). На одном конце молекулы ПАВ содержатся отрицательно ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, $-\text{COO}^-$) или положительно ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$) заряженные группы, а на другом – длинный неполярный углеводородный радикал. Примером ПАВ может служить додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}^+$ – один из наиболее распространенных компонентов моющих средств.

Попадая в воду, молекулы ПАВ, прежде всего, заполняют ее поверхность, образуя мономолекулярную пленку. В пленке полярная часть молекулы оказывается погружена в воду, а неполярный гидрофобный радикал находится в воздухе, что приводит к понижению поверхностного натяжения воды (отсюда происходит термин «поверхностно-активные вещества»). После заполнения поверхности новые молекулы ПАВ переходят в объем воды, а при достижении определенной концентрации – критической концентрации мицеллообразования, – начинают спонтанно образовывать агрегаты (ансамбли) молекул. Основные типы структур, образующихся в системах ПАВ/вода/масло показаны на рисунке 5.2. В нормальных мицеллах гидрофобные углеводородные окончания ПАВ ориентированы друг к другу внутрь мицеллы, а гидрофильные группы ПАВ находятся в контакте с окружающей водной средой. Выше ККМ изменяются физические свойства молекул ПАВ (осмотическое давление, плотность, солюбилизация, поверхностное натяжение, проводимость, самодиффузия).

В неполярных растворителях аналогичным образом возможно образование коллоидных структур, в которых углеводородные хвосты расположены по внешней нормали к поверхности, – так называемых обращенных мицелл и обратных микроэмульсий (часто называемых микроэмульсиями типа вода-масло, в противоположность эмульсиям масло-вода в системах, где полярная фаза преобладает над неполярной). Т.е. в обращенных мицеллах гидрофильные группы образуют полярное ядро, а гидрофобные “хвосты” обращены наружу.

При увеличении концентрации ПАВ мицеллы могут деформироваться и приобретать несферическую форму (рис. 5.2, 5.3). Структура мицелл может быть определена из геометрических факторов молекул ПАВ, таких как площадь сечения гидрофильного конца α_0 , объем V и максимальная длина l_c алкильного окончания. Геометрия агрегатов подчиняется следующим правилам:

а) сферические мицеллы

$$\frac{V}{\alpha_0 l_c} < \frac{1}{3}$$

б) несферические мицеллы

$$\frac{1}{3} < \frac{V}{\alpha_0 l_c} < \frac{1}{2}$$

в) везикулы и двухслойные мицеллы

$$\frac{1}{2} < \frac{V}{\alpha_0 l_c} < 1$$

д) обращенные мицеллы

$$1 < \frac{V}{\alpha_0 l_c}$$

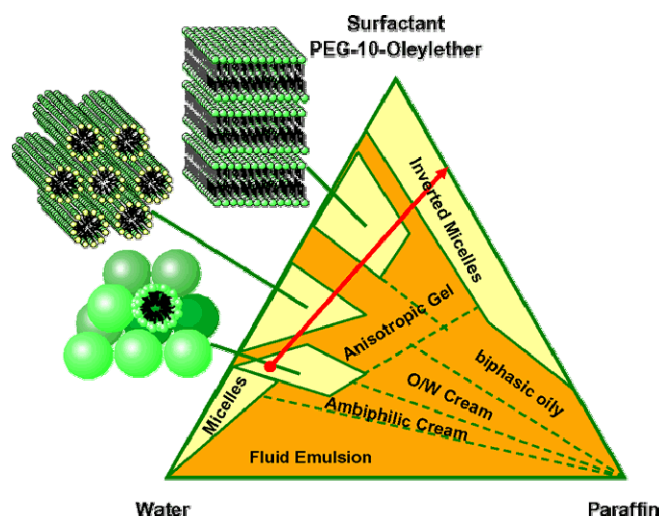


Рис. 5.3. Схематическая фазовая диаграмма системы ПАВ-парафин-вода, иллюстрирующая различные варианты упаковки молекул ПАВ.

В случае обращенных мицелл количество агрегатов, как правило мало и они не столь чувствительны к концентрации ПАВ, поэтому для них не наблюдается какого-либо определенного значения ККМ. То есть обращенные мицеллы могут растворять относительно большое количество воды без изменения структуры, что позволяет использовать их для синтеза наночастиц контролируемого размера.

Кроме молекул ПАВ, в состав мицеллярных систем могут входить и другие компоненты: именно так происходит образование диблок-, триблок-сополимеров. Возможно образование мицеллярных систем и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности, например, пленок Ленгмюра-Блоджетт или адсорбционных слоев на границе раздела фаз.

Следует заметить, что связанные нековалентными взаимодействиями молекулы в составе мицеллярных систем находятся в постоянном движении. Для них характерно состояние динамического равновесия, включающее их непрерывное образование и распад. Так, период полураспада мицелл ПАВ лежит в интервале от нескольких миллисекунд до 1 секунды, а время жизни одной молекулы в мицелле составляет всего $10^{-3} - 10^{-7}$ с. Интересно, что наноструктурированная фаза, создаваемая ансамблем ПАВ, практически не имеет макроскопического аналога.

Следует заметить, что динамичность границы раздела полярной и неполярной фаз позволяет осуществлять постепенный приток вещества в мицеллу, т.е. постепенно доставлять реагенты для проведения химической реакции в ее объеме. В результате появляется возможность объединить высокую полярность основной массы водной среды и, следовательно, возможность сохранения высокой скорости ионных реакций, с диэлектрическими и сольватационными свойствами неполярной системы. Таким

образом, возможность накопления в объеме мицеллы активного компонента позволяет осуществлять контролируемое взаимодействие в пространственно-ограниченных условиях, т.е. в нанореакторе.

Часто мицеллярные системы называют микрогетерогенными. Принципиальное отличие таких сред от привычных гомогенных растворов состоит в возможности растворения в них как гидрофильных, так и гидрофобных молекул. При этом растворение вещества будет происходить только в одном из компонентов системы, то есть молекулы или ионы растворенного вещества будут взаимодействовать только с сольватирующей фазой, а не со всем объемом растворителя.

В природе мицеллоподобные структуры образуются в крови, межтканевой жидкости, липосомах, рибосомах и т.д. Природная биоминерализация (биологический аналог синтеза в коллоидных нанореакторах) представляет собой процесс образования и роста неорганических кристаллов на органических тканях, в результате которого в живых организмах формируются кости, зубы, защитные панцири и т.д. Зарождение кристаллов происходит на биополимерной матрице, организованной в систему ориентированных ячеек, волокон или плоскостей, которая и осуществляет биологический контроль за ростом кристаллов.

Благодаря своей амфифильной природе и геометрии молекулы, молекулы липидов агрегируются в разбавленных водных растворах в замкнутые бислойные структуры, такие как везикулярные пузырьки или липосомы. Наличие полости внутри таких агрегатов позволяет биологически-активным веществам и ферментам организовывать и контролировать процесс образования наноструктур встраиваясь в межфазную мембрану или непосредственно входя в объем мицелл. Несмотря на невозможность непосредственного использования природных нанореакторов в технологических процессах, исследование природных нанореакторов является одной из наиболее активно развивающихся областей современной науки. Одним из ярких примеров подобных систем является ферритин, который используется природой для хранения железа в виде наночастиц гидратированного оксида железа (III) в протеиновой оболочке. Химическая модификация этого протеина позволяет получать наночастицы оксидов и гидроксидов других элементов, например, оксида марганца или гидроксид уранила. Другим примером может быть вирус табачной мозаики, на основе которого проводят синтез нанотрубок различных составов (рис. 5.4).

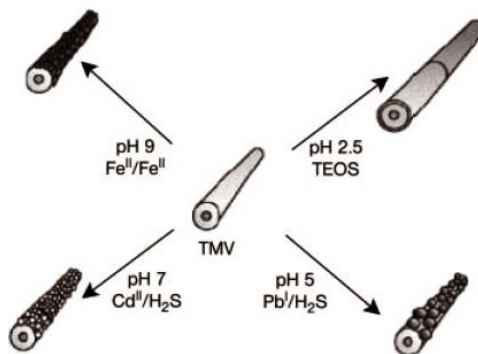


Рис. 5.4. Схема получения нанотрубок оксидов и халькогенидов металлов на поверхности вируса табачной мозаики.

5.2. Синтез в обращенных мицеллах.

Для химического синтеза наночастиц обычно применяют не прямые, а обращенные мицеллы. В первую очередь это связано с природой получаемых наночастиц. Так, подавляющее большинство функциональных материалов представлено металлическими, ионными, полярными или сильно поляризуемыми соединениями, хорошо сольватируемыми водой. Реагенты, необходимые для синтеза таких систем обычно являются водорастворимыми, что делает использование водной среды предпочтительным. В обращенных мицеллах водная фаза содержится в замкнутом объеме мицеллы, и соответственно, является пространственно-ограниченной.

В целом, метод синтеза наночастиц с использованием обращенных мицелл может быть разделен на два случая. Первый из них основан на смешении двух типов обращенных мицелл содержащих необходимые реагенты. Из-за коалесценции обращенных мицелл происходит обмен материала в каплях, реакция и образование наночастиц в ядрах мицелл. В основе второго метода лежит реакция между веществом, растворенным в липофильной среде, и веществом заключенном в обращенной мицелле. В обоих случаях методика синтеза наночастиц включает подготовку мицеллярного раствора (система вода – углеводород – ПАВ) реагента в концентрации несколько мМ (или двух растворов для обменной реакции), и введение модификатора (или смешение реагентов), приводящее к образованию в пулах обращенных мицелл малорастворимых соединений – синтезируемых наночастиц. Примером таких реакций может быть получение наночастиц золота восстановлением тетрахлороаурата (III) или получение наночастиц CdSe по реакции олеата кадмия с триоктилфосфинселеном. Интересно, что в обращенных мицеллах могут быть получены не только сферические частицы: разработана методика синтеза наностержней, и даже нанонитей.

Для исследования полученных наночастиц, их иммобилизуют на твердых подложках. Осаждение наночастиц контролируют спектральными методами по изменению интенсивности соответствующей полосы поглощения или испускания.

Было показано, что использование обращенных мицелл позволяет увеличить химическую стабильность наночастиц. По сравнению с методом формирования коллоидных наночастиц в молекулярном растворе со стабилизатором, преимущество синтеза в обратных мицеллах заключается в наличии пространственного ограничения реакционной зоны (внутри пула мицелл действуют радиальные силы), и постепенном поступлении реагентов через мицеллярную мембрану. Оболочка мицеллы создает ограничения для роста агрегатов, позволяя получать частицы малых размеров.

Однако, средний размер частиц, синтезированных в мицеллярных растворах, достаточно часто превышает диаметр коллоидных реакторов, а сам раствор мутнеет с образованием осадка. Основной причиной этого является значительная динамическая подвижность мицеллярных стенок. В то же время в каждом конкретном случае существуют способы избежать подобного укрупнения частиц с последующим выпадением осадка. Например, при получении наночастиц золота из солей золота (III) образование крупных агрегатов происходит в результате окисления металла до $\text{Au}(\text{OH})_3$. Устойчивость системы может быть существенно повышена при пропускании инертного газа через исходные растворы реагентов. Альтернативным способом стабилизации наночастиц является введение в мицеллярный раствор веществ, координирующих поверхностные атомы частицы («capping»-агентов), что предотвращает ее окисление и дальнейший рост. Примером таких веществ в случае наночастиц золота может служить тиоглицерин и другие серосодержащие органические соединения.

Как правило, «capping»-агенты прерывают рост кластера путем ковалентного связывания с его поверхностью. Этот подход можно рассматривать как аналог органических реакций полимеризации (стадий инициирования, роста и обрыва цепи). На рис. 5.5. представлено графическое изображение этого метода на примере образования кластеров CdS. На первой стадии смешение сульфид-ионов с ионами кадмия иницирует образование кластера CdS. Затем, аналогично стадии роста полимерной цепи, происходит рост кластера, поддерживаемый добавлением в реакционную смесь сульфид-ионов и ионов кадмия. Ограничение роста кластера обеспечивается «capping»-агентом, в данном случае тиофенолатными ионами, которые обволакивают растущий кластер связывая его поверхность. Средний размер кластеров можно контролировать, регулируя отношение сульфид- и тиофенолат-ионов в растворе. Также было установлено, что покрытые тиофенолатом кластеры CdS могут продолжать расти, если добавить избыточное количество сульфид-ионов. Это свойство широко используется для получения узко распределенных по размеру кластеров.

Стабильность и однородность образующихся кристаллитов по размеру обеспечивается динамическим равновесием между нанокристаллом и сольватированной формой атомов или ионов. Маленькие кристаллиты менее стабильны, чем крупные, и стремятся распасться на соответствующие атомы или ионы с последующей рекристаллизацией в более крупные и более термодинамически стабильные частицы (Оствальдовское созревание).

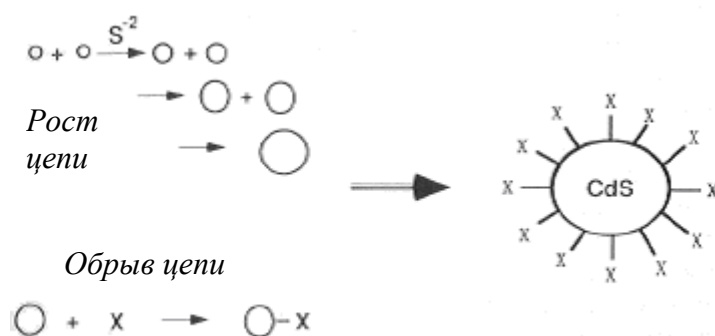


Рис. 5.5. Схема синтеза кластеров CdS, покрытых тиофенолатом (X – тиофенолат-ион). Рост кластера CdS аналогичен росту полимерной цепи, и происходит до тех пор, пока поверхность кластера не покрывается терминирующим агентом – X.

К факторам, влияющим на стабильность, размер и монодисперсность получаемых наночастиц относят температуру, природу ПАВ (обычно выбирают ПАВ с наиболее низкой способностью к гидратации и низкой скоростью гелеобразования, например ПАВ с полиэтилен-оскидной полярной частью или Triton X-100) и соотношение вода/ПАВ, или степень гидратации (обычно степень гидратации составляет около 3-5, и играет наибольшую роль в случае формирования оксидных и гидроксидных наночастиц, когда их размер сильно зависит от гидролиза и гелеобразования).

В зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества и степени гидратации возможно образование мицелл различной формы: сфер, цилиндров, ламелей, сферолитов. Размер и форма нанореактора в свою очередь определяет соответствующие параметры синтезируемых наночастиц.

Для повышения стабильности наночастиц, получаемых в мицеллярных системах, часто используют мягкие окислители и восстановители, такие как гидразин, борогидрид, биологически активные соединения, т.н. биореагенты, (например, растительные пигменты из группы флавоноидов). При этом также повышается степень превращения ионов металла и расширяется круг синтезируемых объектов. Последнее обусловлено хелатирующими свойствами флавоноидов в отношении ряда металлов: меди, цинка, алюминия, железа, кобальта, никеля и др. В ряде работ утверждается, что полученные с использованием биореагентов наночастицы серебра приобретают некую специфическую

антимикробную и каталитическую активность, сохраняемую и после нанесения на твердые поверхности. Причины этого, однако, пока непонятны, что подвергает сомнению сам факт увеличения активности наночастиц.

В последнее время огромную популярность приобрел метод синтеза наночастиц металлов и полупроводниковых соединений с использованием производных триоктилфосфина (TOP) в качестве мицеллообразующих компонентов. Этот метод позволяет не только расширить температурный диапазон вплоть до 350 °С, но и непосредственно использовать производные триоктилфосфина (например триоктилфосфинселенид, TOPSe) в качестве реагентов. Монодисперсные наночастицы CdSe диаметром от 2 до 10 нм ($\sigma \sim 5\%$) были получены разложением $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ в присутствии TOPSe в триоктилфосфиноксиде (TOPO) при температуре 120 – 300 °С. При этом TOPO координирует поверхностные атомы кадмия образуя гибридные наноструктуры CdSe/TOPO. Контроль размеров частиц осуществляется в основном варьированием температуры синтеза: при более высокой температуре образуются более крупные частицы. Было также установлено, что растущие поверхности нанокристаллитов имеют преимущественные направления роста, благодаря чему возможно образование несферических частиц, что, в свою очередь, позволяет получать полупроводники с уникальными физическими свойствами.

Похожий процесс, при котором происходит термическое разложение алкилдитиокарбамата или алкилдиселенокарбамата свинца, приводит соответственно к образованию кубических нанокристаллитов PbS или PbSe. Этот метод был также реализован для получения однородных нанокристаллов CdS, InP, InAs, Fe, а также для наноструктур “ядро в оболочке”.

6. Контроль морфологии наноструктур

Так как изменение свойств веществ в нанокристаллическом состоянии по сравнению с объемным веществом во многом определяется размерным фактором, то есть пространственным ограничением электронной плотности физической поверхностью кристаллита (см. гл. 4), весьма интересно изучить влияние формы частицы на ее физические и электронные свойства. Например, было предсказано, что свет, испускаемый монокристаллическими наностержнями линейно поляризован по оси роста. С другой стороны, электронную структуру анизотропных наночастиц металлов можно рассматривать как экспериментальную модель потенциальной ямы заданной морфологии. Кроме того, применение наносистем в нанoeлектромеханических системах предполагает использование не только сферических но и анизотропных наноструктур. Таким образом, контроль морфологии наночастиц является одной из первостепенных задач современной науки.

Для синтеза наноструктур заданной формы были предложены специальные синтетические схемы, позволяющие контролируемо формировать нанокристаллы в форме стержней, удлинённых сфер, тетраэдров, кубов и шестиугольников. Возможность получения наночастиц заданной морфологии во многом определяется пониманием механизмов роста наноструктур.

При формировании наночастиц в обращенных мицеллах каждой концентрации реагентов и, соответственно, степени пересыщения образовавшегося продукта (мономера) соответствует определенный критический размер наночастиц. С термодинамической точки зрения при этом размере частицы в растворе находятся в “седловой точке” фазовой кривой. Все кристаллы, имеющие меньший размер, будут растворяться. Зародыши крупнее критического размера будут по мере роста уменьшать свою свободную энергию и формировать устойчивые частицы. В то же время, так как скорость роста частиц зависит от их размера, и уменьшается по мере приближения к равновесному значению (рис. 6.1), возможна фокусировка распределения по размерам. Уменьшение степени пересыщения мономера по мере роста наночастиц вызывает увеличение критического размера, что вызывает созревание Оствальда или дефокусировку, когда распределение по размерам уширяется за счет растворения мельчайших частиц и роста крупных (рис. 6.1). Распределение может быть вновь сфокусировано инъекцией дополнительной порции мономера, которая компенсирует израсходованный на рост материал и сдвинет критический размер к меньшему значению. На этой стадии роста нанокристаллов как время, так и размер фокусировки изменяются с изменением концентрации мономера.

Например, при синтезе нанокристаллов CdSe, при исходном мольном соотношении Cd/Se

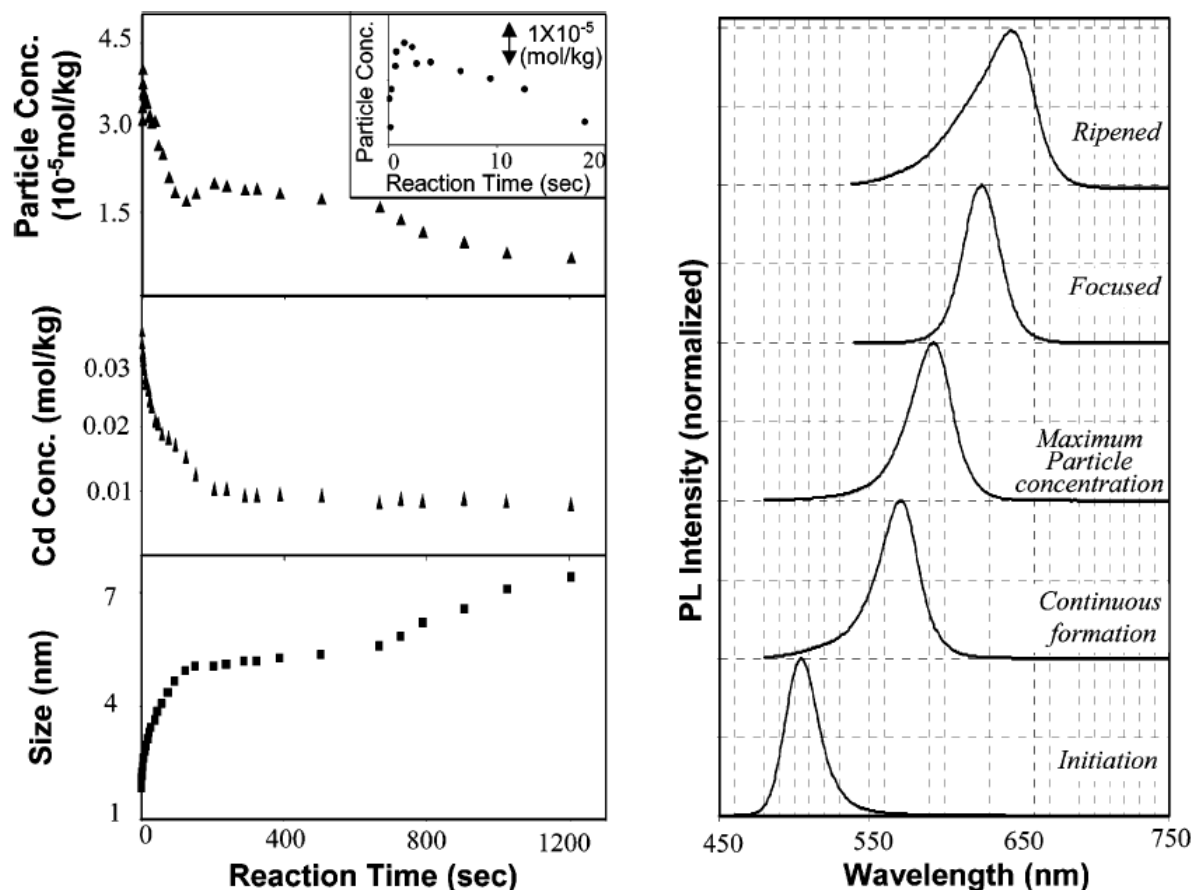


Рис. 6.1. Временная эволюция размера, концентрации нанокристаллов CdSe и концентрации мономера Cd в растворе во время реакции. Справа – временная эволюция спектра фотолюминесценции нанокристаллов CdSe.

1.4:1, время фокусировки составляет ~20 мин, а сфокусированный размер – 2.7–3.3 нм. При уменьшении объема инъекции на 15% и неизменных остальных условиях этап фокусировки нанокристаллов может длиться до часа.

Для роста анизотропных частиц стадия нуклеации играет ключевую роль в определении размера и формы нанокристаллов. С термодинамической точки зрения все они должны характеризоваться одинаковой формой, обеспечивающей минимальную равновесную энергию, которая определяется классической теорией. С другой стороны, динамика роста существенно зависит от направления (кристаллографической ориентации ростовых плоскостей), что может значительно влиять на форму нанокристалла. Таким образом, возможность формирования нанокристаллов заданной формы зависит чисто от кинетических аспектов. Перед тем как реакция достигнет равновесия, некоторые метастабильные формы нанокристаллов могут быть зафиксированы варьированием реакционных условий (рис. 6.1).

Рассмотрим в качестве примера рост нанокристаллов CdSe. При достаточно низких концентрациях мономера или большом времени роста все нанокристаллы растут в форме

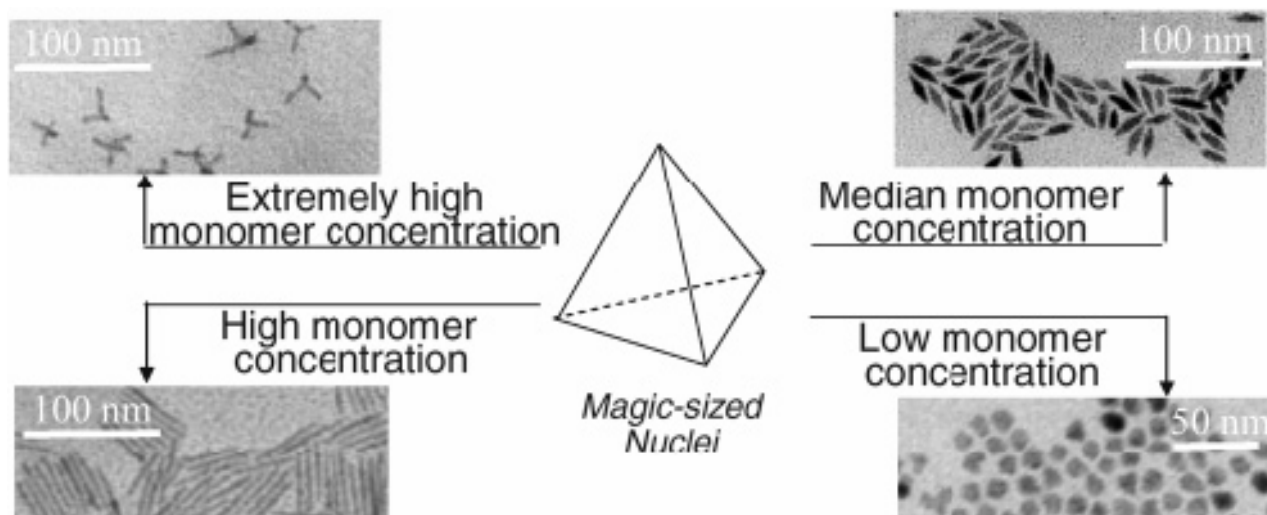


Рис. 6.2. Иллюстрация условий роста нанокристаллов различной формы.

обеспечивающей минимальную свободную энергию, т.е. в форме сфер. С другой стороны, средняя концентрация мономера позволяет получать только анизотропные сильно вытянутые эллипсоидальные частицы. При высокой концентрации мономера образуются палочки и другие протяженные структуры. Если концентрация мономера в растворе очень высока, то раствор обеспечен существенным количеством мономера для каждого направления роста в структуре сфалерита, и в результате получаются наночастицы имеющие форму тетрапода (рис. 6.2).

Точный контроль условий синтеза и тщательный выбор сурфактанта позволил получить наночастицы CdSe в форме прутков, стрелок, слезинок и даже “пропеллеров” (рис. 6.3, 6.4). Формирование таких структур становится возможным благодаря структурным особенностям роста кристаллов CdSe: “переключение” процесса роста различных модификаций это вещества путем варьирования степени пересыщения и температуры синтеза позволяет вырастить наностержни вюрцита непосредственно на тетраэдрическом сфалеритном ядре частицы. Немаловажным является и торможение роста на каждой из стадий синтеза. Для этого используют поверхностно-активные вещества покрывающие кристаллиты стабильной инертной оболочкой и предотвращающие агрегацию наночастиц в растворе.

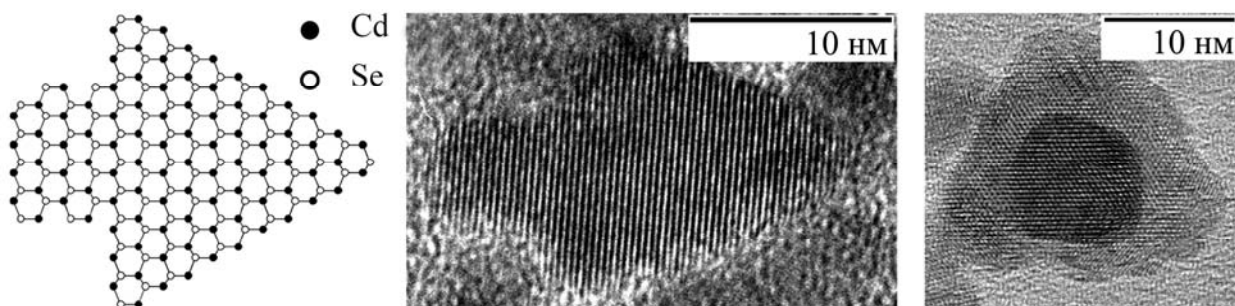


Рис. 6.3. Нанострелки CdSe.

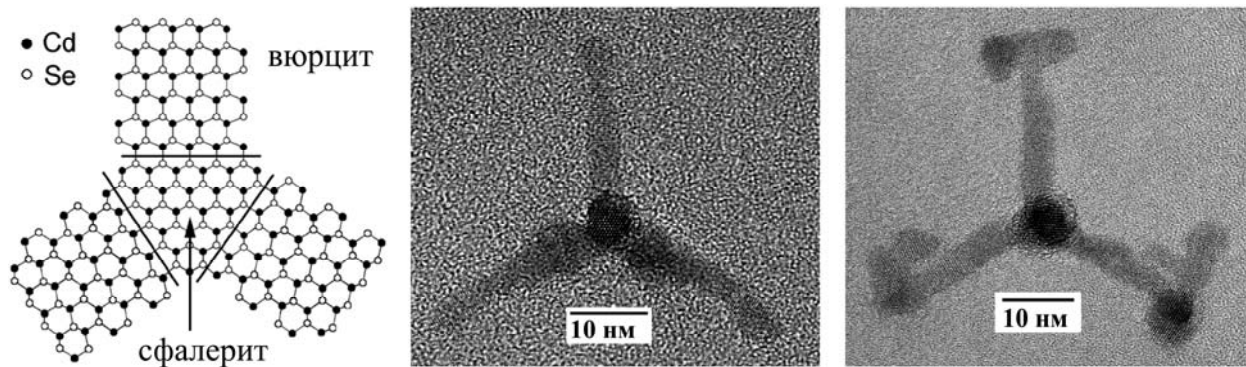


Рис. 6.4. Формирование “нанопропеллеров” CdSe.

7. Синтез в микроэмульсиях.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые, изотропные жидкие коллоидные системы, образующиеся самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (например вода и масло), стабилизированные межфазной пленкой поверхностно-активного вещества. От обращенных мицелл микроэмульсии отличаются большим размером (диаметр микрокапель может достигать 100 нм). Образование капель большего диаметра затруднено: по достижении критической концентрации масла в воде происходит расслоение системы. Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой микрокапель диспергированной фазы, а также реологическими свойствами межфазных границ – адсорбционных слоев.

Для получения твердых наночастиц обычно проводят смешивание двух идентичных (содержащих одно и то же ПАВ, с одинаковым соотношением вода-масло) обращенных микроэмульсий, водные фазы которых содержат исходные реагенты, например, хорошо растворимые соли, дающие после реакции искомое малорастворимое вещество, или соль и восстановитель. Иллюстрацией может служить реакция получения CdS из микроэмульсий, содержащих сульфат кадмия и сульфид натрия. При коалесценции микрокапель в результате ионообменной реакции в них происходит выпадение осадка сульфида кадмия.

Скорость взаимодействия реагентов и размер образующихся частиц определяются частотой столкновения капель и вероятностью коалесценции микрокапель. Частота столкновения капель зависит от скорости диффузии диспергированной фазы в углеводородной фазе, тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Например, было показано, что константа скорости межмицеллярного обмена увеличивается с увеличением длины цепи углеводорода.

Образование наночастиц в микроэмульсиях включает несколько стадий: броуновскую диффузию микрокапель, приводящая к их столкновениям; раскрытие адсорбционного слоя и коалесценцию; диффузию молекул реагентов; их взаимодействие и декоалесценцию с образованием новых микрокапель с наночастицами. Следует отметить, что взаимодействие реагентов в микрокаплях фактически не нарушает равновесия между фазами мицеллярного раствора. В целом, можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции получения наночастиц. Это соотношение водной фазы и ПАВ в системе, природа ПАВ, структура и свойства стабилизированной

водной фазы, размер капель, динамические свойства микроэмульсии, концентрация реагирующих веществ в водной фазе, и, естественно, температура.

Следует также отметить, что в мицеллярных растворах и микроэмульсиях локальные концентрации солюбилизованных веществ могут на несколько порядков превышать их средние объемные концентрации. Именно с этим связано явление ускорения химических реакций в мицеллярных растворах, которое известно в литературе как мицеллярный катализ. Обычно скорость процесса в микрогетерогенных средах лимитируется скоростью реакции внутри мицелл.

Основным недостатком синтеза неорганических наночастиц в микроэмульсиях является широкое распределение получаемых частиц по размерам, что связано с высокой скоростью перестройки мицелл (порядка миллисекунд) по сравнению со скоростью протекания химических реакций. Таким образом становится возможным образование наноструктур, размер которых превышает диаметр единичной мицеллы.

7.1. Миниэмульсии.

Часто синтез наночастиц ведут в обращенных миниэмульсиях – устойчивых гетерофазных системах, представляющих собой капли водной фазы диспергированные в неполярной жидкой (дисперсионной) среде. Для получения стабильных миниэмульсий необходимо избежать деградации системы, которая может произойти в результате диффузии и коалесценции капель. При простом механическом разбиении гетерогенной системы масло-вода в присутствии поверхностно-активного вещества происходит образование капель с широким распределением по размерам. Несмотря на частичную стабилизацию границы раздела молекулами ПАВ полностью предотвратить коалесценцию капель и сформировать однородную систему в миниэмульсиях оказывается невозможно. Метод стабилизации миниэмульсий, основанный на введении в диспергированную фазу еще одного компонента, был предложен Келером в 1922 году. Термодинамическая модель этого процесса была разработана значительно позже – только в 1952 году. Известно, что эволюцию эмульсии во времени определяют две противодействующие силы – осмотическое давление захваченных в капли частиц и поверхностное натяжение микрокапель. В этом случае введение в капли третьего компонента может привести к понижению общего осмотического давления, определяемого по закону Рауля, что в свою очередь, позволит уменьшить их равновесный размер. Так, добавление в систему в качестве третьего компонента ультрагидрофобного вещества, дает возможность значительно повысить стабильность микроэмульсий. Таким образом были созданы стабильные кровезаменители на основе эмульсий фторзамещенных углеводов

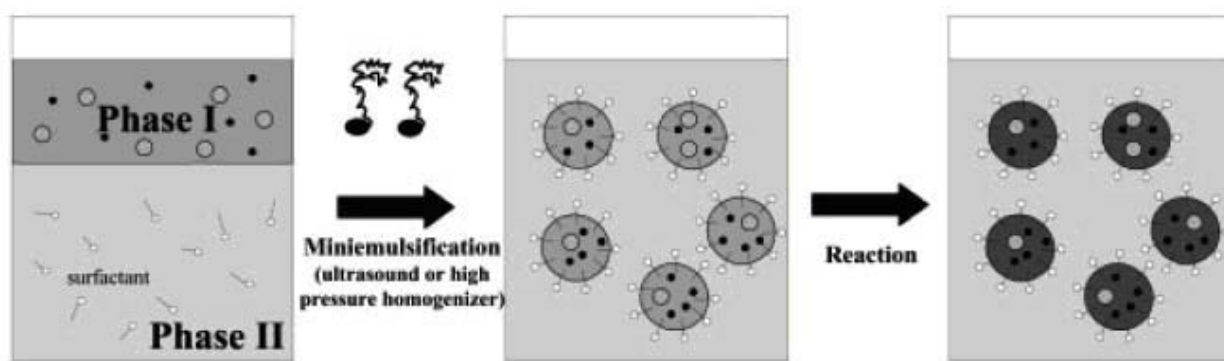


Рис. 7.1. Синтез наночастиц в миниэмульсиях

(например, перфтордиморфинпропана). Предотвратить коалесценцию капель обычно удается выбором подходящего ПАВ.

Для получения стабильных миниэмульсий обычно используют ультразвуковое разбиение системы масло-вода. Нужно отметить, что образования однородной микрогетерогенной системы требуется достаточно длительное время ввиду низкой скорости диффузии и образования монослоя молекул ПАВ на границе раздела фаз. Образующиеся микрокапли называют «критически стабильными», что соответствует термодинамически метастабильному состоянию системы. Однако такое состояние может существовать достаточно долго: стабилизированные ультрагидрофобными соединениями миниэмульсии могут храниться месяцами, не меняя размера капель. Кроме того, химические реакции в миниэмульсиях незначительно сказываются на размере капель, а образование нерастворимых в воде соединений (например, неорганических наночастиц), приводят к большей стабилизации системы. Действительно общая энергия системы «вода-наночастицы-масло» оказывается меньше суммы энергий систем «вода-масло» и «вода-наночастицы». Таким образом, в некоторых случаях формирование миниэмульсий оказывается возможным даже без участия поверхностно-активных веществ.

Минимальное количество ультрагидрофобного соединения требуемое для стабилизации миниэмульсий составляет 0,4 мол. % от количества основной фазы, что значительно меньше, чем в случае микроэмульсий, а размер капли слабо зависит от

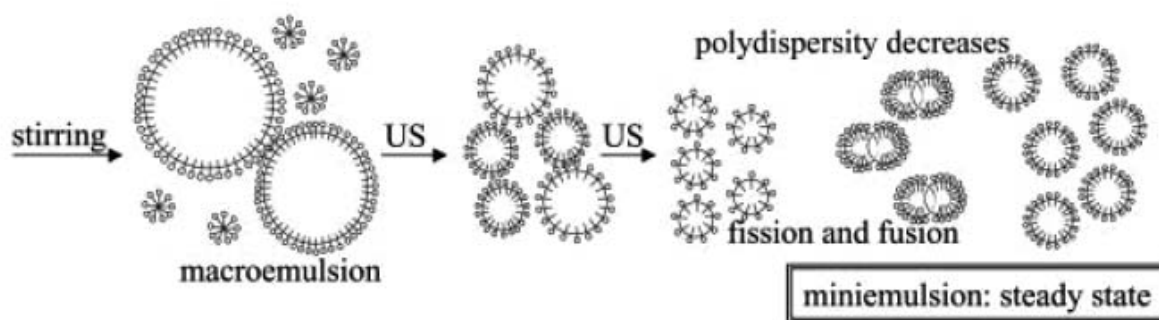


Рис. 7.2. Образование миниэмульсий при ультразвуковом воздействии

количества введенного ультрагидрофобного вещества. В качестве таких соединений используют силаны, силоксаны, углеводороды, пластификаторы и длинно-цепочечные спирты.

Наиболее удобны миниэмульсии для получения наночастиц полимеров, (например, латексных шариков) путем полимеризации мономера (полистирола) внутри микрокапли. Диаметр получаемых таким методом частиц можно варьировать в пределах от 5 до 50 нм.

Для синтеза неорганических наночастиц обычно применяются миниэмульсии, представляющие собой расплавы солей или концентрированные солевые растворы, диспергированные в углеводородах или маслах. Повышенная по сравнению с органическими системами и водой склонность к когезии таких систем требует более тщательного выбора стабилизаторов. Было показано, что наиболее удобно в качестве стабилизаторов в подобных случаях использовать блок-сополимеры с полиэтиленоксидной функциональной группой. Выбор соли для диспергирования определяется низкой температурой конгруэнтного плавления (250-300 °C), что соответствует максимальной температуре, на нагревания гидрофобной фазы. Для снижения температуры плавления соли в некоторых случаях применяют добавки солей щелочных металлов.

Примерами систем, используемых для синтеза наночастиц в миниэмульсиях, являются одноводный хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (плавление при 37 °C), хлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (теряющий 6 молекул H_2O при 150 °C), некоторые металлы (Ga, $T_{\text{пл}} = 39$ °C) и сплавы (сплав Вуда) и т.д. Снижение температуры ниже температуры плавления приводит к рекристаллизации наночастиц, которые впоследствии можно легко осадить на какую-либо поверхность.

Смесь состава $\text{ZrOCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$, плавящаяся примерно при 70 °C, может быть диспергирована в углеводородах с образованием стабильной миниэмульсии с содержанием неорганической фазы до 10 вес. %. Дальнейший гидролиз ZrOCl_2 позволяет получить нанокристаллиты ZrO_2 диаметром от 5 до 30 нм в зависимости от параметров синтеза.

Образование наночастиц оксида железа (III) в миниэмульсиях может быть легко осуществлено добавлением органического (растворимого в гидрофобной части миниэмульсии) основания, такого как пиридин или метоксиэтиламин. Было показано, что подобные реакции протекают без изменения размера и формы микрокапель. В данном случае в реакцию с солью железа вступает вода (гидролиз), в то время как органическое основание нейтрализует образующуюся кислоту. Такая реакция оказывается возможной

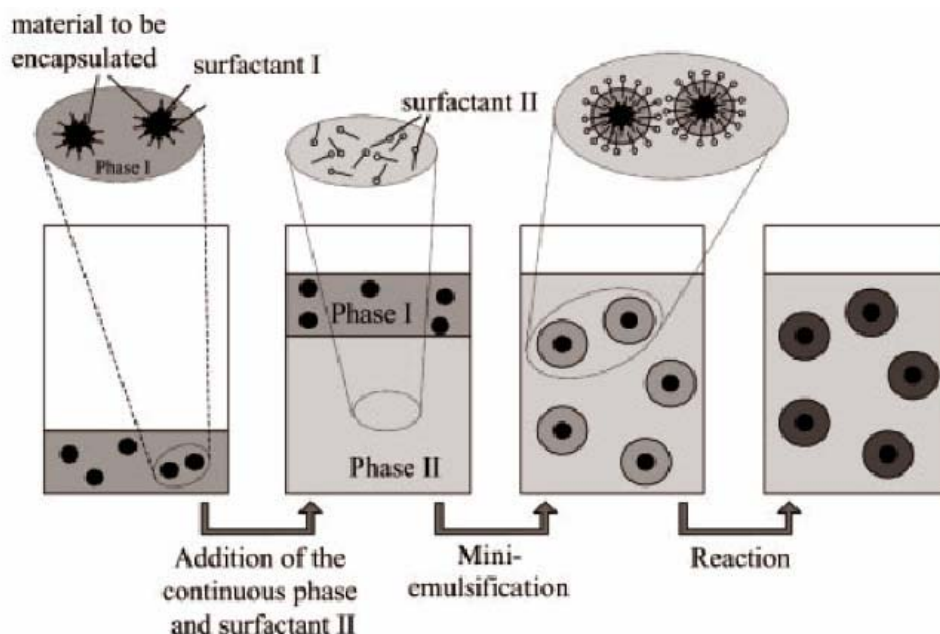


Рис. 7.3. Получение гибридных материалов через миниэмульсии

благодаря большой площади межфазных границ в миниэмульсиях. Размер получаемых агрегатов наночастиц оксида железа составляет 150-400 нм.

При смешении стехиометрических количеств солей различных металлов возможно образование и смешанных оксидов. Гидролиз смеси солей железа (II) и железа (III) приводит к образованию магнетита Fe_3O_4 . Можно добиться образования анизотропных вытянутых кристаллов магнетита за счет увеличения плотности оксидной фазы по сравнению с солью металла.

Метод миниэмульсий позволяет получать гибридные материалы диспергированием одной эмульсии в жидкости, содержащей ПАВ с образованием другой эмульсии. Схематически этот процесс показан на рисунке 7.3. В зависимости от природы и агрегатного состояния диспергированных компонентов этим методом могут быть получены полимер-полимерные гибридные материалы или нанокотейнеры, содержащие жидкую или твердую органическую фазы, а также инкапсулированные в полимерную оболочку неорганические наночастицы (TiO_2 , CaCO_3 , оксиды железа, и т.д.).

7.2. Синтез в полимеризованных мицеллярных структурах. Блок-сополимеры.

Еще одним подходом к стабилизации мицеллярных систем является полимеризация или ковалентное связывание молекул, образующих стенки нанореактора. Для этого можно использовать липиды с функциональными группами, способными к

полимеризации. В результате отдельные молекулы липидов оказываются связанными ковалентными связями, то значительно стабилизирует оболочку микрокапсулы.

Липидные везикулярные пузырьки очень похожи на цитоскелетон или муреиновые сети, формирующие в природе клеточные мембраны. Однако в отличие от природных мембран, формируемых за счет гидрофобных взаимодействий, они связаны ковалентными связями, что значительно затрудняет изменение их конформации и мобильность липидов внутри мембраны.

В последнее время достаточно большое количество работ посвящено образованию мицеллярных систем на основе блок-сополимеров и последующему использованию таких систем в качестве нанореакторов. Аналогично липидам блок-сополимеры также могут агрегироваться в водном растворе, формируя везикулярные структуры. Ввиду большего размера и меньшей подвижности молекул «классические» везикулярные структуры на основе блок-сополимеров связанных нековалентными взаимодействиями оказываются даже более стабильными, чем «традиционные» липидные везикулы. Аналогично некоторым липидам химическая модификация блок-сополимеров органическими остатками способными к полимеризации, позволяет связать отдельные молекулы с образованием жесткого каркаса. Везикулы, основанные на ковалентно-связанных блок-сополимерах находят применение в качестве наноконтейнеров, темплатов для синтеза новых материалов или полых наноструктур, и пр.

Часто образование везикул из блок-сополимеров наблюдается в смесях органических растворителей (например, образование везикул размером ~50 нм из поли(изопрен)- β -поли(2-циннамоилметакрилата) в смесях гексан-тетрагидрофуран). Однако для синтеза наночастиц полученные везикулы должны быть перенесены в водную среду, что является весьма сложным и дорогостоящим процессом. Тем не менее такие системы являются очень удобными для создания медленно высвобождающихся в воде веществ, например, лекарственных препаратов или красителей. При этом скорость высвобождения оказывается можно регулировать изменяя полярность среды.

Возможно образование везикул и непосредственно в водном растворе. Например, использование триблок-сополимера поли(2-метилоксаазолина)- β -поли(диметилсилоксана)- β -поли(2-метилоксаазолина) позволяет сформировать стабильные везикулы, размер которых можно контролируемо изменять от 50 до 100 нм в водной фазе. При модификации такого сополимера метакрилатными группами его поведение в воде не изменяется, однако полимеризация под воздействием ультрафиолетового излучения позволяет связать молекулы с образованием единого каркаса.

Была рассмотрена возможность встраивания в везикулы активных каталитических центров или ферментов. Большим преимуществом подобных систем является возможность непосредственного контроля роста наночастиц внутри нанокапсул посредством “включения/выключения” нанореактора. Так, увеличение потенциала на везикулярной мембране добавлением большого количества полиэлектролита останавливает перенос вещества внутрь везикулы. Снижение потенциала ниже некоторого критического значения, позволяет вновь “запустить” нанореактор. Полипептидные диблок-сополимерные везикулы (например, основанные на поли(бутадиен)- β -поли(L-глутамате)) являются чувствительными к pH среды и ионной силе раствора. Изменяя эти параметры, можно легко изменить размеры везикул – при pH около 7 осуществляется переход между спиральной компактной и более свободной вытянутой конформациями пептида. Подобная концепция делает везикулярные агрегаты на основе пептидных сополимеров очень удобными темплатами для синтеза наноструктур. Единственным недостатком подобной методики является ее высокая стоимость и низкая экономическая эффективность (на синтез нескольких грамм наночастиц тратится несколько литров органических растворителей и достаточно большое количество ПАВ).

8. Синтез в пленках Ленгмюра-Блоджетт и адсорбционных слоях

Рассматривая методы синтеза наночастиц в коллоидных нанореакторах нельзя не упомянуть синтез наночастиц с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт, который позволяет получать моно- и многослойные пленочные структуры контролируемого состава.

В настоящее время с использованием данной методики были синтезированы самые разнообразные материалы, такие как пространственно-упорядоченные пленки белков, нанопроволоки и наночастицы различных металлов, полупроводников, сложных оксидов и многие другие. Классическая методика позволяет получать неэпитаксиальные пленки, однако удалось добиться и ориентированного роста нанокристаллов, например для нанопроволок BaCrO_4 и наночастиц серебра.

Процесс образования пленки происходит на фазовой границе раздела газ-жидкость. Ленгмюровская ванна заполняется водой, на поверхность помещается капля поверхностно-активного вещества в органическом растворителе, который быстро испаряется. Образуется адсорбционный слой на границе раздела фаз.

В пространственно-ограниченной адсорбционным слоем зоне нанокристаллы могут быть получены как химически (например, реакцией соли металла с газовой фазой), так и электрохимически (например, восстановлением соли металла на проводящей подложке, покрытой пленкой ПАВ). Первый способ хорошо подходит для получения наночастиц полупроводников CdS , ZnS , PbS , CdSe , PbSe , наночастиц серебра и золота. Электрохимический метод синтеза требует использования заряженных молекул (образования заряженного монослоя ПАВ). Преимуществом данной методики является простота контроля роста неорганической нанопазы при изменении состава слоя ПАВ и количества реагентов как в жидкой, так и в газовой фазе.

В зависимости от природы металла для получения пленок можно использовать различные восстановители, такие как водород (в газовой фазе), NaBH_4 , аскорбиновая кислота и т.д. Ионы металлов могут быть введены как в монослой (например, в виде $\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$), так и в жидкую фазу в виде водорастворимых солей. Для синтеза смешанных нанокластеров, например наночастиц Au-Pd возможно использование смешанных двойных солей.

Соотношение прекурсор/ПАВ в реакционном слое может влиять на морфологию формируемых наноструктур благодаря специфическим взаимодействиям ПАВ с

неорганической фазой, а также за счет изменения эффективной концентрации прекурсора и как следствие, скорости взаимной диффузии реагентов.

Для получения нанопленок, содержащих переходные металлы с успехом используется разложение карбониллов (например, карбониллов железа и кобальта) под воздействием ультрафиолетового излучения. Ввиду гидрофобности карбониллы легко переходят в адсорбционный слой. Соотношение карбонила и ПАВ в таких системах может быть весьма большим, например, для железосодержащих систем, используется $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{ПАВ}=10:1$.

Введение ионов металла в монослой также легко осуществить изменением pH жидкой фазы, содержащей соль металла. Образующиеся в результате диссоциации в жидкой фазе ионы металла могут присоединиться к карбоксильным группам молекул поверхностно-активного вещества химически модифицируя монослой ПАВ. Таким же методом можно модифицировать монослой белковыми молекулами, нуклеиновыми кислотами и т.д. Так, в случае взаимодействия монослоя ПАВ с раствором ДНК можно получить пленку с включением расплетенной или спиральной ДНК между липидными слоями.

Создавая в газовой фазе давление паров какого-либо реагента (например, H_2S) можно проводить реакции на границе раздела фаз. При этом молекулы газа могут частично растворяться в воде, вступая в реакцию с ионами металла. Подбор условий эксперимента (в частности структуру ПАВ) дает возможность осуществить “эпитаксиальный” рост нанофазы. Для этого необходимо добиться образования монослоя ПАВ в котором расстояние между активными центрами будет соответствовать параметру решетки синтезируемого вещества. Другим обязательным требованием является низкая скорость диффузии ионов осадителя в реакционную зону, что позволяет избежать спонтанного образования кластеров и обеспечить упорядоченный рост.

Для переноса полученных пленок на твердую поверхность применяются методы вертикального или горизонтального “лифта”. Для этого подложка погружается в воду и затем вертикально вытягивается через монослой (метод Ленгмюра-Блоджетт, вертикальный “лифт”, рис. 8.1) или горизонтально касается поверхности (метод Ленгмюра-Шеффера, горизонтальный “лифт”). Последовательным переносом монослоев можно получать многослойные пленки включающие различные мономолекулярные слои, причем в зависимости от способа переноса и типа подложки (гидрофильной или гидрофобной), можно формировать структуры с различной укладкой молекул в смежных слоях. В случае электрохимического синтеза перенос пленки на твердую подложку осуществляется на первых этапах синтеза.

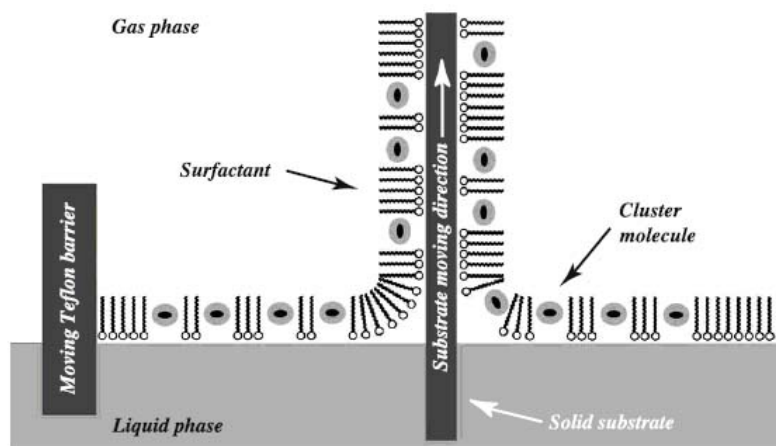


Рис. 8.1. Нанесение пленок на подложку методом вертикального «клифта»

К недостаткам получаемых пленок можно отнести их малую механическую и термическую стабильность. Устойчивость пленок Ленгмюра-Блоджетт можно повысить стабилизацией наночастиц органическими лигандами, координирующими поверхностные атомы наночастиц. Это предотвращает агрегацию кластеров и позволяет более точно регулировать межкластерные расстояния. Так, при получении пленок золота увеличить их стабильность помогает связывание нанокластеров с серосодержащими лигандами (алкантиолами). Использование ароматических тиолов позволяет повысить термическую устойчивость пленок.

Таким образом метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет получать как монослойные, так и многослойные упорядоченные пленки наночастиц. Недостатками метода является сложность его реализации в промышленных условиях и необходимость создания особо чистых помещений, т.к. наличие в атмосфере посторонних газов и пыли приводит к образованию дефектов структуры и загрязнению пленки наночастицами, формирующимися в результате взаимодействия с CO_2 воздуха.

Сегодня метод Ленгмюра-Блоджетт используют в технологии для разработки позиционно-чувствительных сенсоров на основе пространственно упорядоченных массивов наночастиц. Такие массивы получают с использованием подходов самоорганизации, реализация которых полностью определяется монодисперсностью наноструктур. Кроме того, ввиду сильной зависимости многих свойств наноматериалов от размера кристаллитов, возможность контроля их электронной структуры определяется в первую очередь однородностью синтезируемых наночастиц. Таким образом, среди задач современной нанотехнологии на первый план выходит разработка методов повышения однородности синтезируемых наноструктур, то есть – методов разделения частиц по размеру.

9. Методы разделения наночастиц по размеру.

Одним из наиболее распространенных методов разделения частиц по размерам является метод седиментации. Данный метод основан на различной скорости оседания частиц разного размера в поле силы тяжести. Согласно формуле Стокса

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0) = 6\pi\eta r v \quad (9.1)$$

(r – радиус частицы, ρ – плотность частицы, ρ_0 – плотность растворителя) скорость оседания частиц пропорциональна квадрату радиуса. А следовательно, определение скорости седиментации в свою очередь может быть положено в основу определения распределения частиц по размеру.

Для проведения анализа в хорошо диспергированной системе регистрируют изменение веса осадка в зависимости от времени. Для монодисперсной системы зависимость веса осадка от времени определяется выражением:

$$\frac{dP}{dt} = c \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) v S g, \quad (9.2)$$

где c – концентрации частиц дисперсной фазы, v – скорость оседания, S – площадь подложки. Ясно, что скорость накопления осадка постоянна до момента времени t_r , когда все частицы осядут:

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\eta H}{2r^2(\rho - \rho_0)g}. \quad (9.3)$$

Таким образом размер частиц монодисперсной системы можно определить по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)g t_r}}. \quad (9.4)$$

В реальной полидисперсной системе значения r лежат в интервале от r_{\min} до r_{\max} , а фракционный состав может быть охарактеризован соответствующей функцией распределения массы частиц по размерам $f(r)$. Тогда

$$f(r) = \frac{1}{m_{\max}} \cdot \frac{dm(r)}{dr} \quad (9.5)$$

и представляет собой долю массы частиц, имеющих радиусы в интервале от r до $r + dr$.

При седиментации полидисперсной системы частицы разных радиусов оседают независимо друг от друга и движутся с определенной для каждого радиуса скоростью $v(r)$, то есть скорость накопления осадка постоянно меняется (рис. 9.1).

Однако, метод седиментации применим лишь для систем, содержащих частицы, радиусы которых лежат в интервале 0.1-100 мкм. На оседание частиц меньшего размера значительно влияют диффузионные явления.

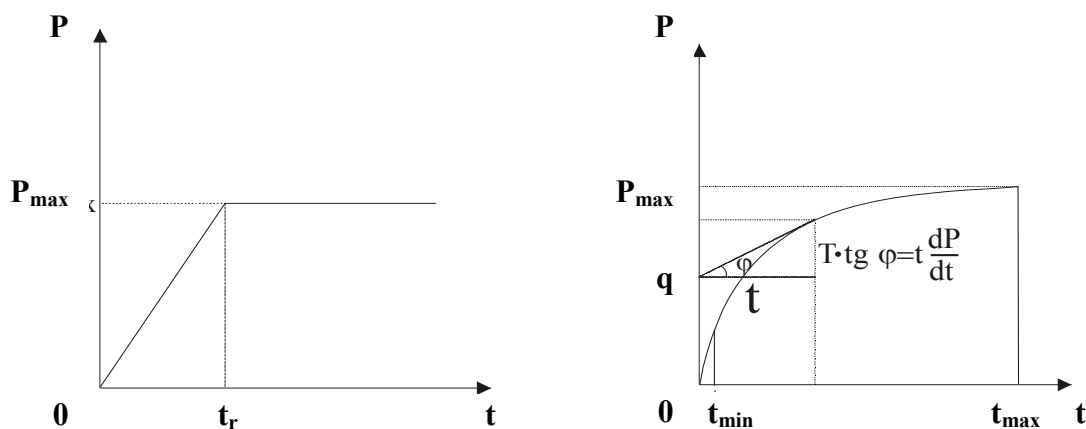


Рис 9.1 Кривая накопления веса для монодисперсных (а) и полидисперсных (б) систем.

Для разделения частиц по размеру также можно использовать метод электрофореза. Данный метод аналогичен методу седиментации, однако, ввиду более высоких полей в которых проводится осаждение наночастиц (в роли потенциальной силы выступают электростатические силы), он позволяет определять размер более мелких наночастиц и обладает более высокой селективностью. Надо отметить, что данный метод имеет ряд ограничений, как по размеру частиц, так и по характеру их строения. Ограничения по размеру частиц связаны с тем, что при очень малых (~ 10 нм) размерах на движение частиц очень сильное влияние оказывают диффузионные явления. Ограничения по характеру строения связаны необходимостью заряжения наночастиц: в электрическом поле будут двигаться только заряженные или легко поляризуемые частицы.

Третьим методом, используемым для разделения полидисперсных систем с диаметром наночастиц 1-100 нм, является метод размерно-селективного осаждения. Данный метод позволяет отделять частицы с разницей в диаметрах до 1.5 \AA и таким образом получать однородные, практически монодисперсные, коллоидные растворы. Идея метода заключается в постепенном уменьшении сродства молекул поверхностного слоя частицы к растворителю. Например, если в качестве стабилизирующего вещества использовать триоктилфосфин, то уменьшение сродства молекул поверхностного слоя к растворителю означает увеличение полярности раствора. Если полярность раствора невелика, то флокулировать (Flocclulate (англ.) – хлопья, хлопьеобразование, выпадать хлопьями), то есть выпадать в осадок, в первую очередь, будут самые большие частицы. Это объясняется двумя факторами: во-первых, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия увеличиваются с ростом размера частиц, во-вторых, растворимость квантовых точек

определяется взаимодействием поверхностных атомов или молекул с растворителем. Следовательно, чем больше поверхность квантовой точки, тем более она лиофобна по отношению к данному растворителю.

На практике размерно-селективное осаждение обычно реализуют следующим образом: к оптически чистому раствору наночастиц в неполярном растворителе при непрерывном перемешивании добавляют осадитель (более полярный растворитель) до появления опалесценции, что соответствует образованию флокулята. В качестве пар растворитель/осадитель часто используют 1-бутанол/метанол, пиридин/гексан, хлороформ/метанол, толуол/метанол. Затем полученный осадок отделяют на центрифуге и заново редиспергируют в неполярном растворителе. Как правило, для получения монодисперсных систем необходимо проделать этот цикл несколько раз.

Другим вариантом метода размерно-селективного осаждения является подход, связанный с постепенным повышением полярности растворителя. При определенной температуре квантовые точки растворяются в смеси растворителя и небольшого количества осадителя, а затем, различие температур кипения растворителя и осадителя используют для медленного испарения одного из компонентов.

Перспективным подходом к разделению коллоидных растворов квантовых точек является использование молекулярных сит. Так, диаметр пор молекулярных сит на основе мезопористого оксида кремния (MCM) составляет от 2 до 50 нм, что позволяет предположить возможность размерно-селективной адсорбции наночастиц мезопористыми молекулярными ситами (9.2).

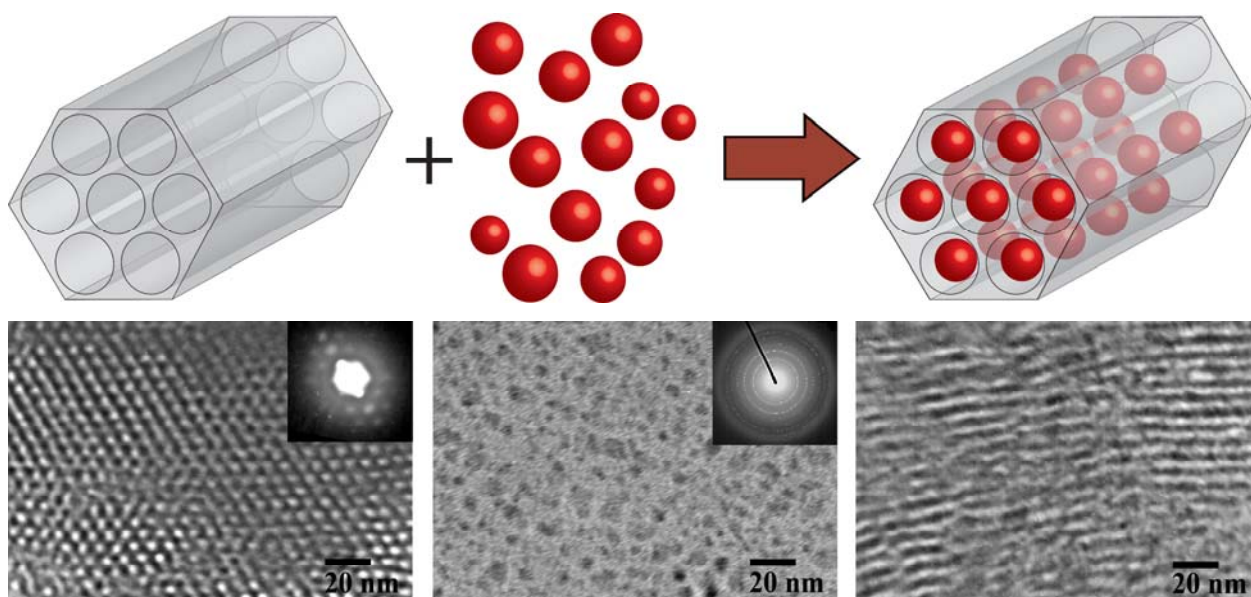


Рис. 9.2. Размерно-селективная адсорбция наночастиц мезопористыми молекулярными ситами