

Лекция 1. Синтез наночастиц при контролируемом осаждении

Получение наночастиц при осаждении в водных или органических растворах является одним из самых простых и доступных способов синтеза наночастиц. Еще в 1856 году М. Фарадей заметил, что цвет коллоидных растворов золота зависит от размера наночастиц. Полученные им коллоидные растворы, содержащие наночастицы золота размером 10-20 нм, настолько устойчивы, что уже на протяжении более 150 лет хранятся в Музее Фарадея в Королевском институте Великобритании (рис. 1).



Рис. 1. Коллоидные растворы золота, полученные М. Фарадеем

Методом осаждения в растворах можно получать наночастицы металлов, полупроводников, магнитных материалов и др. Синтез наночастиц происходит в результате протекания химических реакций:

- окисления-восстановления,
- присоединения,
- обмена,
- гидролиза и др.

Для ограничения роста частиц (сверх 100 нм) и для препятствия их агрегации используют различные стабилизаторы. Это могут быть различные ионы (электростатическая стабилизация), поверхностно-активные вещества – ПАВ (электростатическая и стерическая стабилизация).

На рис. 2 представлены фотографии наночастиц золота, полученных без стабилизатора и в присутствии 1-додекантиола. Видно, что при использовании стабилизатора образуются более мелкие наночастицы.

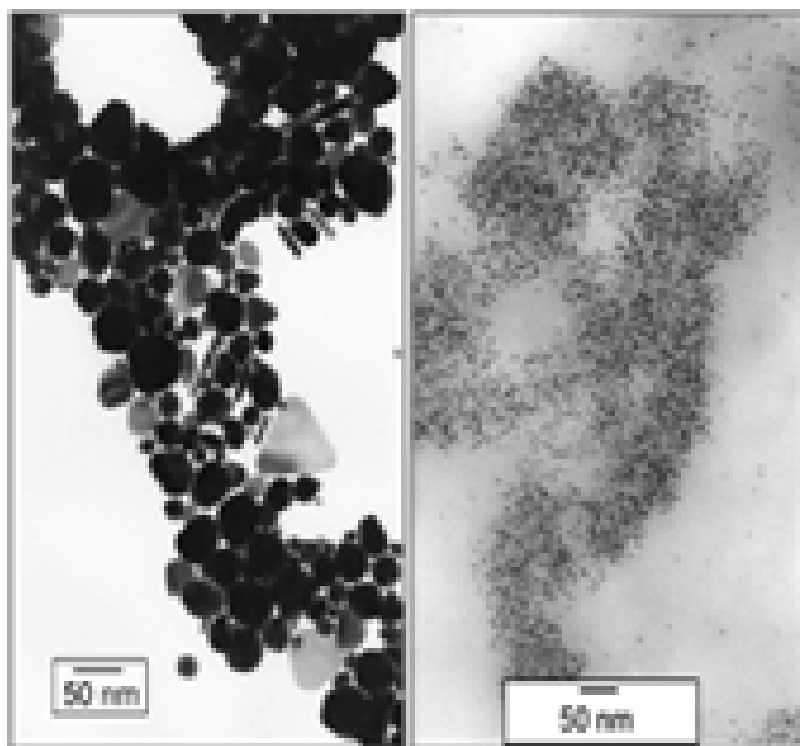
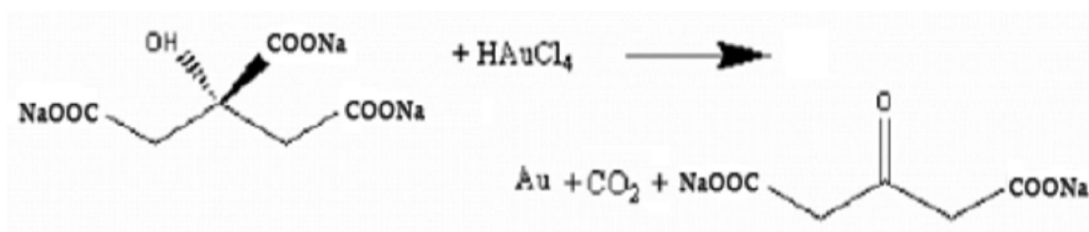


Рис. 2. Наночастицы золота, синтезированные без стабилизатора (слева) и в присутствии 1-додекантиола (справа)

Синтез наночастиц золота – метод Туркевича

Метод основан на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ является восстановителем и стабилизатором. Процесс протекает в соответствии с реакцией:



Данный метод используется для получения моодисперсных сферических наночастиц золота размером 10-20 нм. Схема процесса получения наночастиц золота методом Туркевича показана на рис. 3.



Рис. 3. Схема синтеза наночастиц золота методом Туркевича

Аналогичным способом можно синтезировать наночастицы других благородных металлов - серебра, платины, палладия и др.

Синтез магнитных наночастиц

Синтез магнитных наночастиц может проводиться как в водной среде, так и в органической. Добавки ПАВ в реакционную среду позволяют получить более мелкие и более однородные по размерам наночастицы.

Пример получения наночастиц Fe₃O₄ приведен на схеме (рис. 4), микрофотография таких наночастиц изображена на рис. 5.

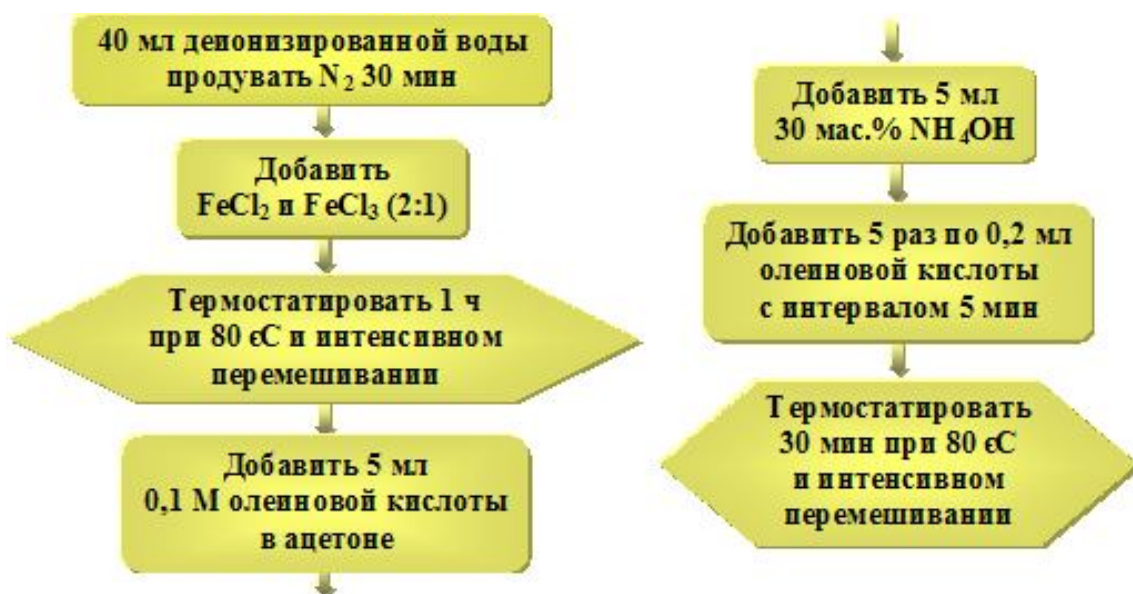


Рис. 4. Схема получения магнитных наночастиц Fe₃O₄

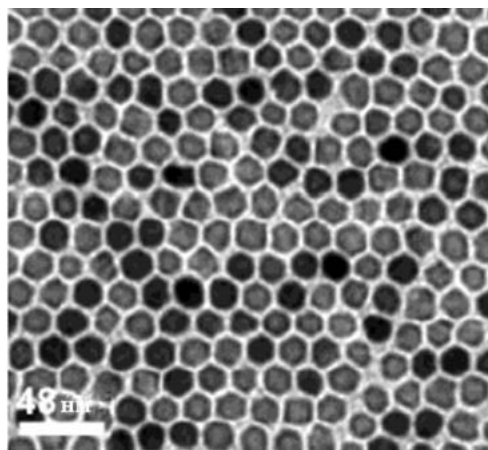


Рис. 5. Микрофотография наночастиц Fe_3O_4

Синтез полупроводниковых наночастиц (квантовых точек)

Контролируемая нуклеация (осаждение) происходит при смешивании разбавленных водных растворов прекурсоров. Однако при этом получаются относительно крупные наночастицы с широким распределением по размерам. Остановить реакцию на стадии нуклеации можно при резком снижении температуры среды или сменой растворителя. Стабилизация образующихся наночастиц происходит за счет электростатического отталкивания или адсорбции молекул ПАВ.

Метод молекулярных прекурсоров основан на превращении прекурсоров в атомные или молекулярные мономеры. Образующиеся атомные или молекулярные мономеры участвуют в росте кристалла. Реакция протекает при нагревании реакционной среды до достаточно высоких температур.

Реакционная система состоит из прекурсоров, ПАВ и растворителя. В некоторых случаях ПАВ может служить и растворителем. В качестве молекулярных прекурсоров используются органометаллические соединения. Так, например, при синтезе CdSe часто используют диметилкадмий $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ и селенид триалкилфосфина.

В разных сосудах растворяют диметилкадмий и порошкообразный Se в триалкилфосфине (ТОФ). Оба раствора инжектируются в три-н-октилфосфиноксид (ТОФО) при температуре 120-300 °С. В результате синтезируются наночастицы CdSe , стабилизированные ТОФО. Микрофотография такой частицы показана на рис. 6.

При увеличении времени пребывания наночастиц в реакционной среде их размер увеличивается, соответственно изменяется цвет коллоидных растворов от светло-желтого до красно-оранжевого (рис. 7).

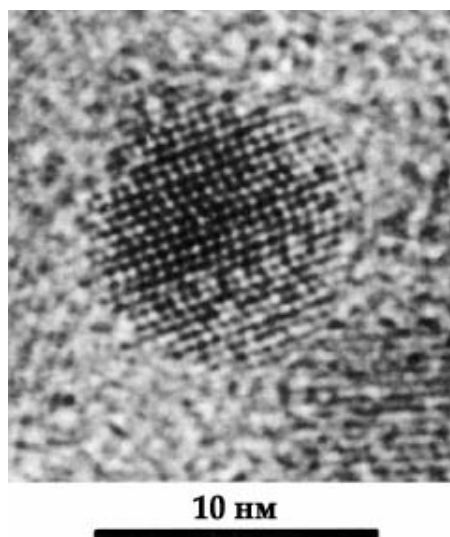


Рис. 6. Наночастицы CdSe, синтезированные методом молекулярных прекурсоров

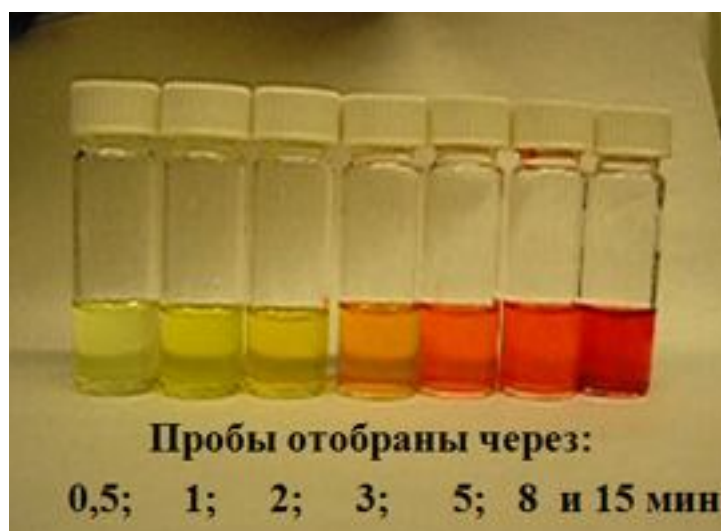


Рис. 7. Коллоидные растворы CdSe различной окраски в зависимости от продолжительности синтеза

Температура реакционной среды влияет на скорость диффузии комплекса молекулы ПАВ с мономерами, присутствующими в растворе, и на скорость процесса адсорбции-десорбции ПАВ на поверхности растущего нанокристалла. При увеличении температуры уменьшается стабильность промежуточных комплексов, но при этом увеличивается скорость их диффузии. Однако при слишком высокой температуре происходит неконтролируемый рост нанокристаллов неправильной формы.

Основная литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007, 416 с.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.