

Лекция 2. Матричный (темплатный) синтез наночастиц

Матрицами для синтеза наночастиц и наноматериалов могут быть различные органические и неорганические:

1. Пористые материалы: цеолиты, мембраны,
2. Структуры, образующиеся при самоорганизации поверхностно-активных веществ и полимеров - мицеллы, микроэмульсии, жидкокристаллические фазы,
3. Липосомы,
4. Дендримеры и др.

Синтез наночастиц в микроэмульсиях

Микроэмульсии – это многокомпонентные двухфазные системы, содержащие несмешивающиеся компоненты, такие как масло и вода, а также некоторое количество поверхностно-активных веществ. Образование капель микроэмульсии происходит самопроизвольно. Существуют прямые микроэмульсии (типа М/В), в которых капли органической фазы распределены в водной среде, и обратные микроэмульсии (типа В/М) – капли водной фазы расположены в органической жидкости (рис. 1).

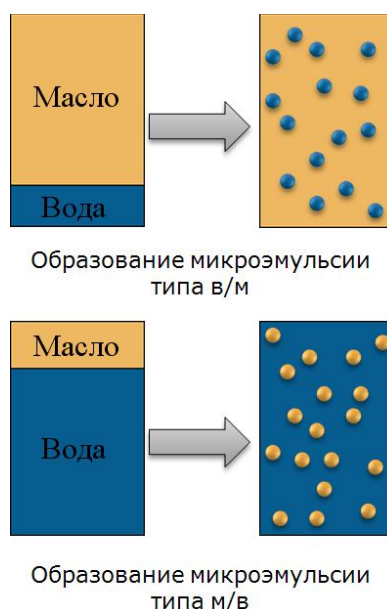


Рис. 1. Схема образования различных типов микроэмульсий

Для синтеза наночастиц, как правило, используются обратные микроэмульсии.

Для проведения синтеза необходимо получить две микроэмульсии. В каплях первой микроэмульсии содержится водный раствор, например, соли металла, в каплях второй микроэмульсии - раствор восстановителя. Затем эти две микроэмульсии смешиваются друг с другом.

При синтезе наночастиц капли микроэмульсии служат «нанореактором», в котором протекает синтез необходимого вещества. Капли микроэмульсии участвуют в броуновском движении, сталкиваются, обмениваются содержимым. В результате в каплях микроэмульсии протекает химическая реакция, приводящая к образованию наночастиц.

Этот процесс схематически проиллюстрирован на рис. 2.

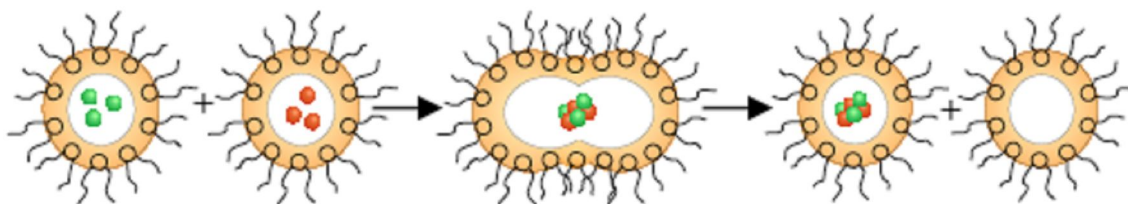


Рис. 2. Схема процесса образования наночастиц в микроэмульсии

Микроэмульсионный синтез может быть использован для получения сплавов металлов или смеси металлов с чрезвычайно малым размером доменов отдельных металлов.

Для получения сплава двух металлов необходимо смешать три микроэмульсии, одна из которых содержит соль первого металла, вторая - соль второго металла, а третья - восстанавливающий реагент. Или взять две микроэмульсии, в каплях первой микроэмульсии содержатся соли двух металлов, в каплях второй микроэмульсии - восстанавливающий реагент.

В микроэмульсиях можно синтезировать различные виды наночастиц. Некоторые из них приведены в табл. 1.

Таблица 1

Типы соединений, из которых можно получать наночастицы при микроэмульсионном синтезе

<i>Тип соединения</i>	<i>Наименование</i>
Металлы и сплавы	Pt, Rh, Pd, Cu, Co, Ag, Au, Ni
Оксиды и гидроксиды металлов	CuO, ZrO ₂ , CeO ₂ , TiO ₂ , Ca(OH) ₂
Полупроводники	ZnS, PbS, CdS, CdTe, ZnSe, Ce-Tb, Ce-Zr
Соли	CaCO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaSO ₄ , BaSO ₄
Магнитные соединения	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
Полимеры	Полиалкилцианоакрилат

Размер наночастиц, образующихся в микроэмульсии, зависит от величины W_0 :

$$W_0 = \frac{\text{Объем водн. фазы}}{\text{Объем ПАВ}}$$

На рис. 3 показаны микрофотографии наночастиц меди, синтезированных при различных соотношениях W_0 .

Как видно из фотографий и гистограмм (рис. 3), размер наночастиц, синтезированных в микроэмульсиях увеличивается с ростом W_0 , достигая ~ 12 нм. При возрастании $W_0 > 10$ размер наночастиц меди остается практически неизменным.

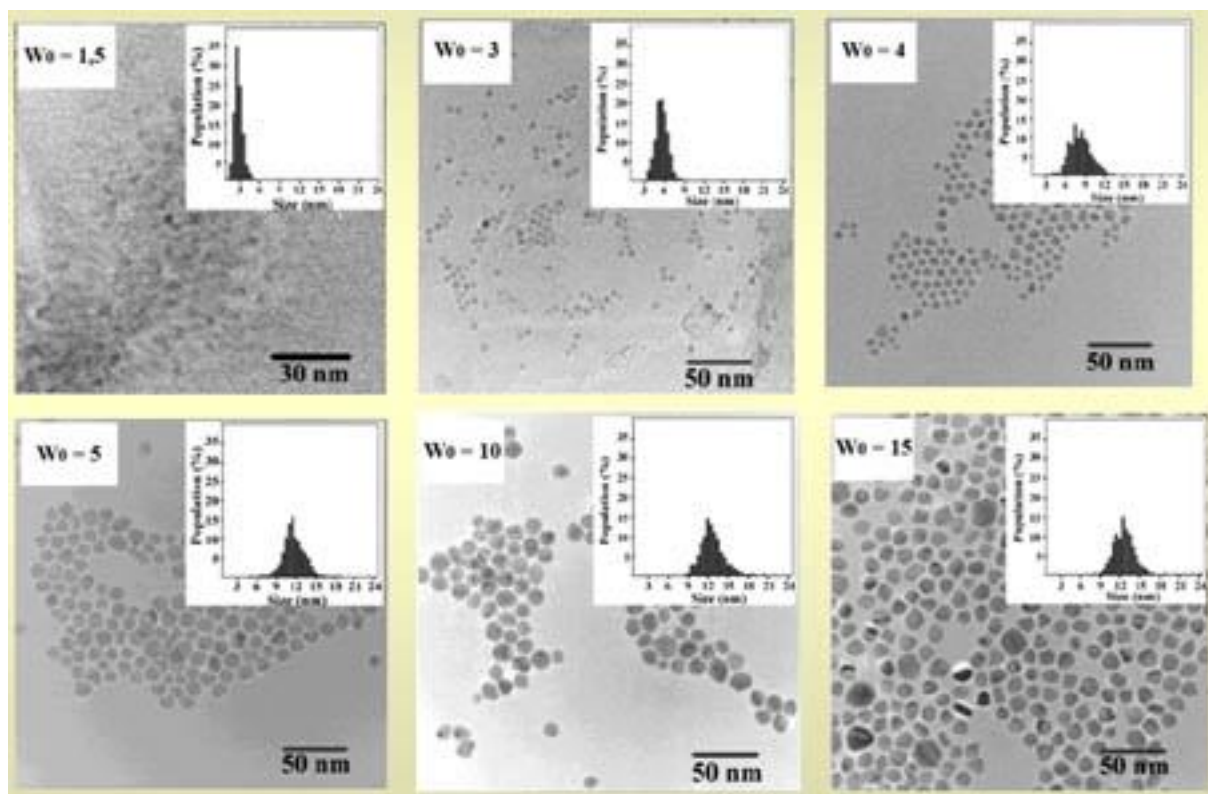


Рис. 3. Микрофотографии наночастиц меди, синтезированных в микроэмульсии

Форма синтезируемых наночастиц часто соответствует форме нанореактора. В качестве примера можно привести наночастицы CdS, синтезированные в сферических и несферических мицеллах (рис. 4). Как видно из микрофотографий, в сферических мицеллах синтезируются округлые наночастицы. Наночастицы, синтезированные в несферических мицеллах, имеют удлиненную форму.

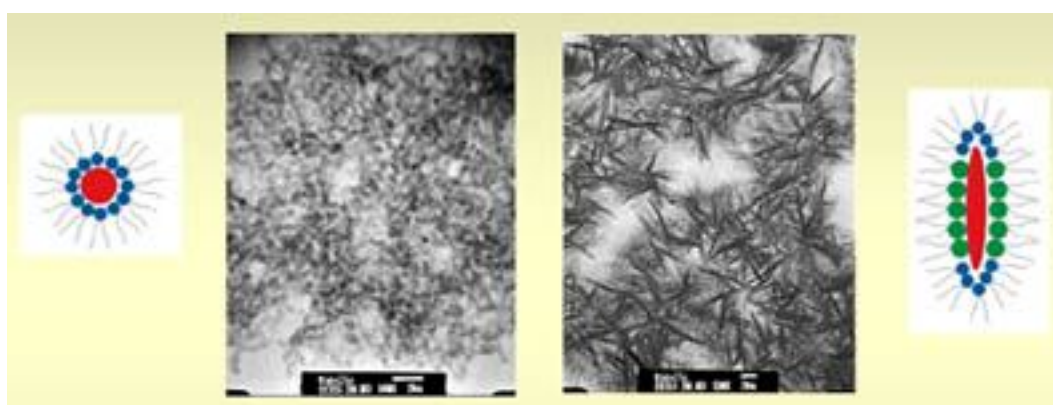


Рис. 4. Наночастицы CdS, синтезированные в сферических и несферических мицеллах

Микроэмульсии образуются не только в неполярных средах, но и в сверхкритических жидкостях, например, в сверхкритическом диоксиде углерода. Такие системы также могут быть использованы для синтеза наночастиц.

Синтез наночастиц в дендримерах

Дендримеры представляют собой молекулы сферической формы, имеющие структуру, показанную на рис. 5.

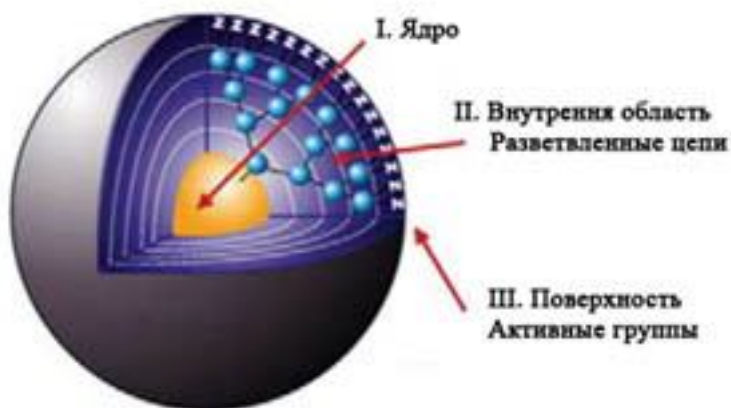


Рис. 5. Схематическое изображение молекулы дендримера

В зависимости от уровня генерации дендримеров наночастицы могут формироваться как на внешней поверхности, так и в полостях внутри молекулы дендримера (рис. 6).

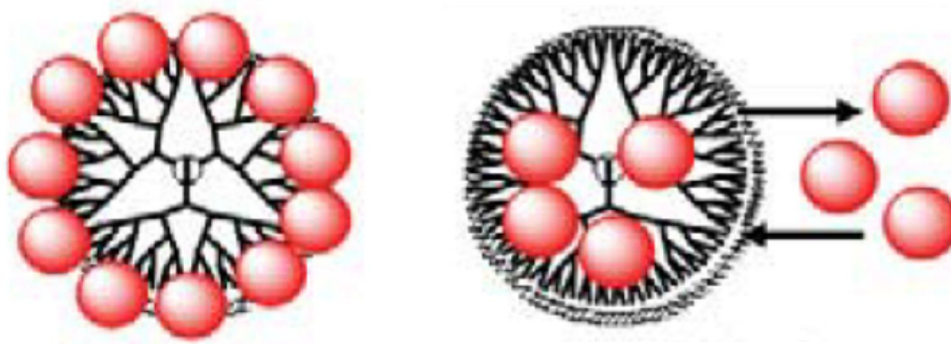


Рис. 6. Схематическое изображение синтеза наночастиц в дендримерах

В растворах могут образовываться нанокомпозиты наночастица-дендример. В качестве примера можно привести структуры, образованные наночастицами золота с PAMAM-SH (рис. 7).

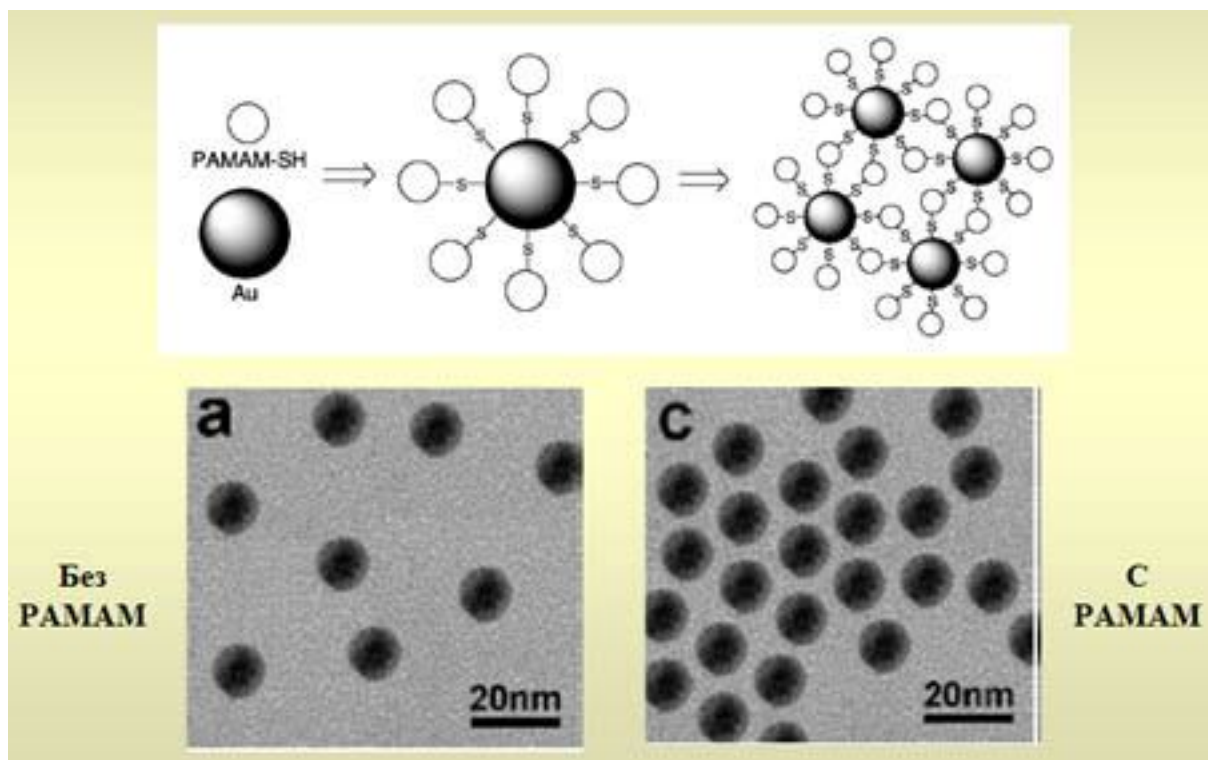


Рис. 7. Микрофотографии и схема процесса образования нанокompозита наночастицы-дендример

В отсутствие дендримера наночастицы золота образуют неупорядоченную структуру. При наличии дендримера в системе наночастицы золота образуют композитную структуру с гексагональной упаковкой наночастиц, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, приблизительно равном диаметру молекулы дендримера.

Синтез наностержней и нанотрубок в порах мембран

Для матричного синтеза наностержней и нанопроволок наиболее часто используют поликарбонатные мембраны и пористый оксид алюминия. Поры заполняют электрохимическим методом, осаждением из растворов, при полимеризации мономеров и др. способами. При темплатном синтезе в пористом материале можно синтезировать наностержни и нанотрубки.

Например, поры в оксиде алюминия могут быть заполнены с образованием нанопроволоки из металлов - Au, Ag, Co и др. (рис. 8).

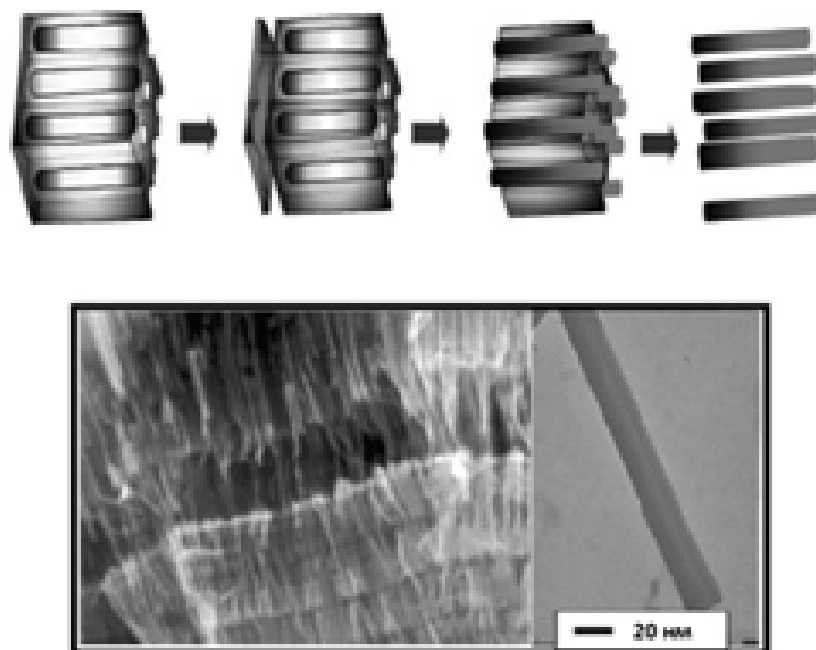


Рис. 8. Схематическое изображение пор в оксиде алюминия, процесс их заполнения при электроосаждении и вид синтезированных волокон (сверху). Наноккомпозит, состоящий из Al_2O_3 и нановолокон Co (снизу, слева). Отдельное волокно Co, извлеченное из наноккомпозита (внизу, справа)

Данный метод может быть использован и для создания более сложных структур - наноккомпозитов, состоящих из многослойных волокон и трубок с коаксиальным расположением слоев.

В качестве примера можно привести наноккомпозит со структурой проводник-изолятор-проводник. На первом этапе формируются нанотрубки - в матрице из оксида алюминия проводят полимеризацию с образованием полиакрилонитрила (рис. 9 а). При последующей карбонизации получают проводящие углеродные нанотрубки (рис. 9 б). Затем вновь проводится процесс полимеризации полиакрилонитрила внутри углеродных нанотрубок (рис. 9 в). На последней стадии двухслойные нанотрубки заполняются золотом с помощью электрохимического осаждения. В результате получается наноккомпозит с коаксиальным расположением слоев (рис. 9 г).

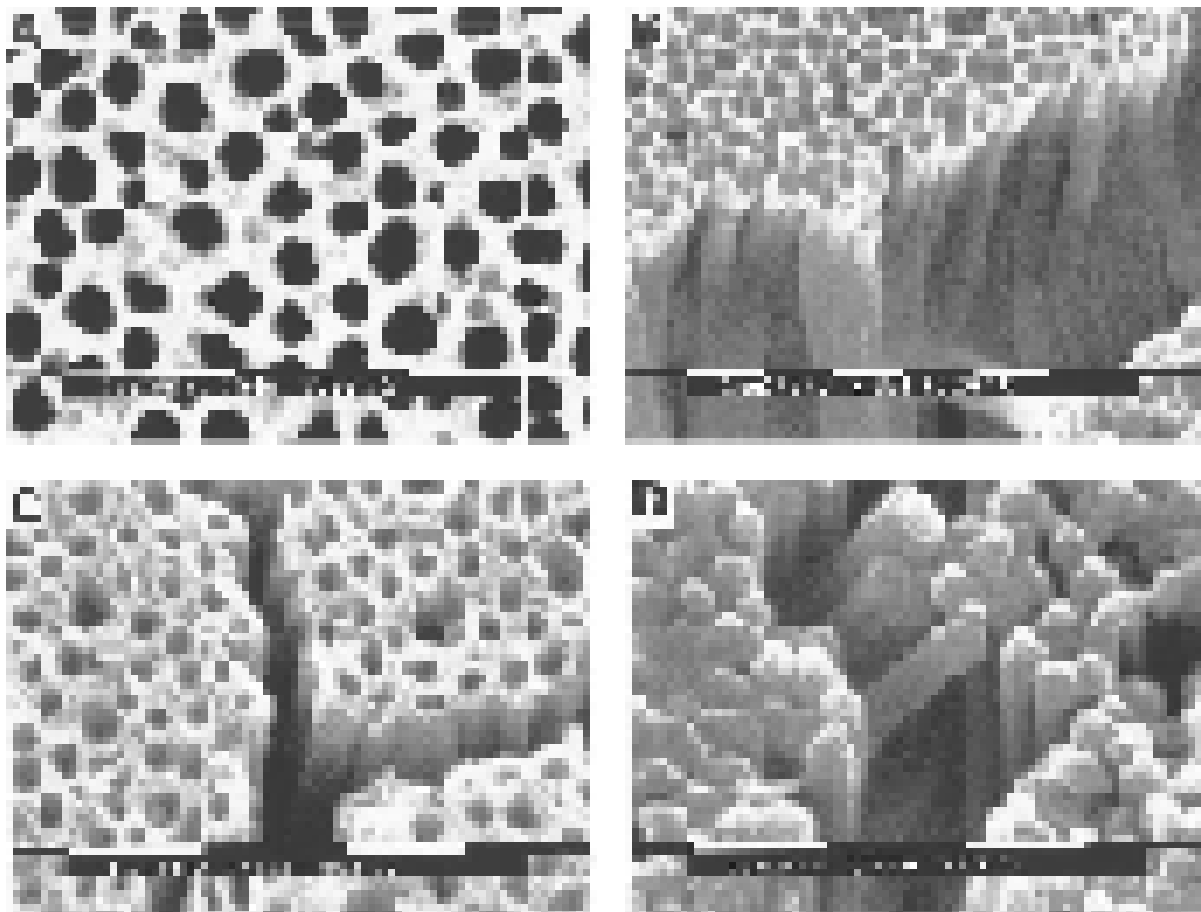


Рис. 9. Пористая поверхность мембраны из оксида алюминия (а). Углеродные трубки после растворения мембраны (б). После полимеризации полиакрилонитрила внутри углеродных трубок (в). После электроосаждения Au и заполнения внутреннего пространства трубок из полиакрилонитрила (г).

Такой тубулярный нанокомпозит со структурой проводник-изолятор-проводник может быть использован в качестве конденсаторов в электронных приборах.

Основная литература

1. Биэ Ж., Клэн Б., Лаланн П., и др. Микроэмульсии: Структура и динамика: Пер. с англ. под ред. С. Фриберга и П. Ботореля, М.: Мир, 1990, 320с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007, 416 с.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.