

### Лекция 3. Гидро- и сольвотермальный синтез наночастиц и наноматериалов

Термин "гидротермальный" ввел в употребление британский геолог Родерик Мерчесон (1792-1871) для описания процессов, протекающих в земной коре, когда в водной среде при высокой температуре и давлении происходит формирование различных горных пород и минералов.

Основные свойства сверхкритических жидкостей – это низкая вязкость, высокая скорость диффузии компонентов, что позволяет синтезировать в них наночастицы различного состава и строения.

Основными параметрами, влияющими на морфологию синтезируемых наноматериалов, являются температура и давление в реакционной среде.

От температуры зависит скорость образования и стабильность кристаллизующегося материала, режим конвекции внутри реакционного сосуда.

При увеличении давления возрастает растворимость компонентов. Следовательно, можно достичь большего пересыщения раствора (рис. 1). Однако при очень высоком давлении возможно изменение структуры синтезируемого материала.

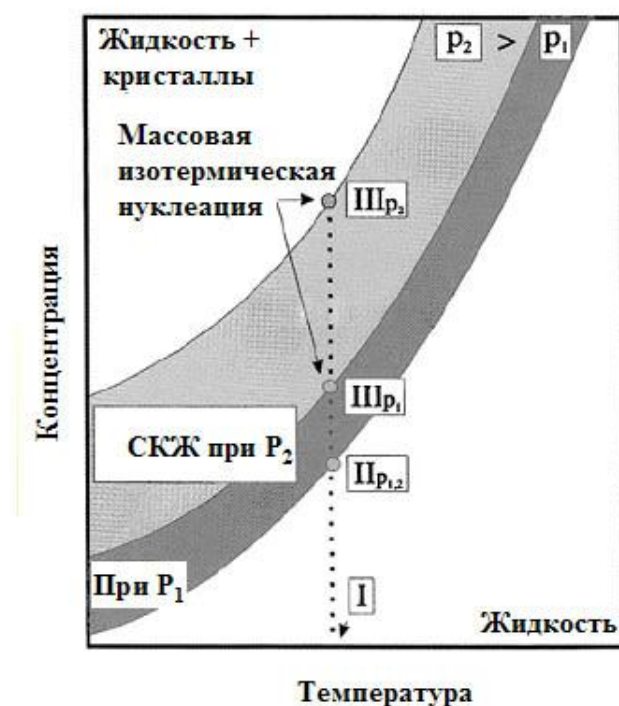


Рис. 1. Процессы, протекающие в сверхкритической жидкости при растворении и кристаллизации вещества: I-II - растворение, II-III – образование пересыщенного раствора, III - спонтанная кристаллизация.

Увеличение давления в системе при постоянной температуре приводит к увеличению растворимости веществ в водной фазе. При этом область существования пересыщенного раствора более широкая при давлении  $P_2 > P_1$ .

В зависимости от стабильности прекурсоров и синтезируемых соединений выбирается время проведения процесса. Для нестабильных соединений необходимо минимизировать время проведения процесса синтеза, термодинамически стабильные фазы синтезируются в течение длительного времени.

По параметрам перехода в сверхкритическое состояние, доступности, стоимости, экологической безопасности наиболее целесообразно использовать сверхкритические воду и диоксид углерода (табл. 1).

Таблица 1

Параметры перехода воды и диоксида углерода  
в сверхкритическое состояние

<i>Вещество</i>	<i>Критическая температура, °C</i>	<i>Критическое давление, атм</i>
Диоксид углерода	31,1	72,8
Вода	374,2	217,6

Методы синтеза наночастиц и наноматериалов в сверхкритических жидкостях могут быть классифицированы в зависимости от роли сверхкритической жидкости в процессе синтеза.

#### ***Сверхкритическая жидкость - растворитель***

Целевой компонент растворяется в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при определенной температуре и давлении. Затем этот раствор распыляется через сопло или капилляр с большой скоростью в коллектор с атмосферным давлением (рис. 2). В результате создается высокое пересыщение, приводящее к образованию множества центров кристаллизации.

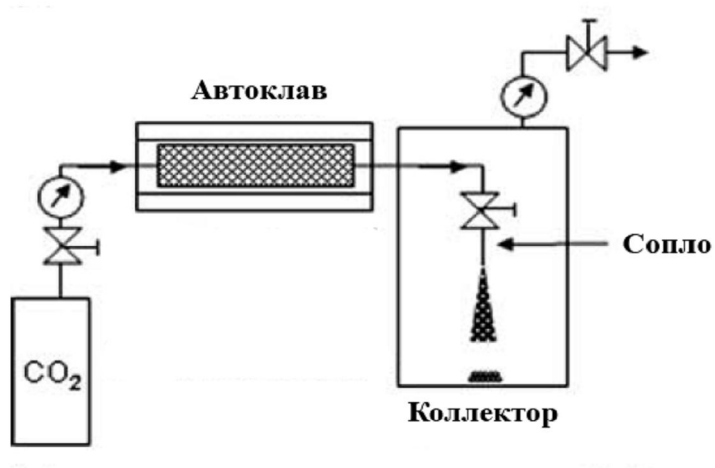


Рис. 2. Схема синтеза наночастиц

Возможно быстрое расширение сверхкритического раствора в жидкий растворитель.

Достоинствами данного метода являются относительная простота аппаратного оформления, возможность синтезировать наночастицы с относительно узким распределением по размерам, отсутствие загрязнения органическим растворителем.

Однако из-за низкой растворимости слабополярных соединений, полимеров в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  требуется большой расход растворителя, следовательно, возрастает себестоимость продукта. При масштабировании необходимо использовать для пульверизации несколько сопел или пористый диск. В результате получаются частицы с более широким распределением по размерам.

#### ***Сверхкритическая жидкость - анти-растворитель***

Коллектор частично заполняется раствором, содержащим целевой компонент. Затем в него закачивается  $\text{CO}_2$  до требуемого давления. Сверхкритический  $\text{CO}_2$  уменьшает растворимость вещества, растворенного в другом растворителе. В результате раствор становится пересыщенным, и растворенное вещество кристаллизуется.

#### ***Сверхкритическая жидкость - растворенное вещество***

Многие вещества плохо растворяются в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , но сверхкритический диоксид углерода может растворяться в расплавах этих веществ. Это явление может быть использовано для получения наноматериалов.

Полимеры расплавляют в автоклаве, затем подается сжатый  $\text{CO}_2$ . Насыщенный раствор  $\text{CO}_2$  в расплавленном полимере через сопло подается в коллектор.

Скорость расширения раствора очень большая, поэтому достигается высокая степень переохлаждения, и полимер осаждается в виде мелких частиц.

Достоинствами данного метода являются низкий расход  $\text{CO}_2$ , относительно низкое рабочее давление, отсутствие загрязнения продукта растворителем.

В лабораторных исследованиях используются автоклавы периодического действия (рис. 3).

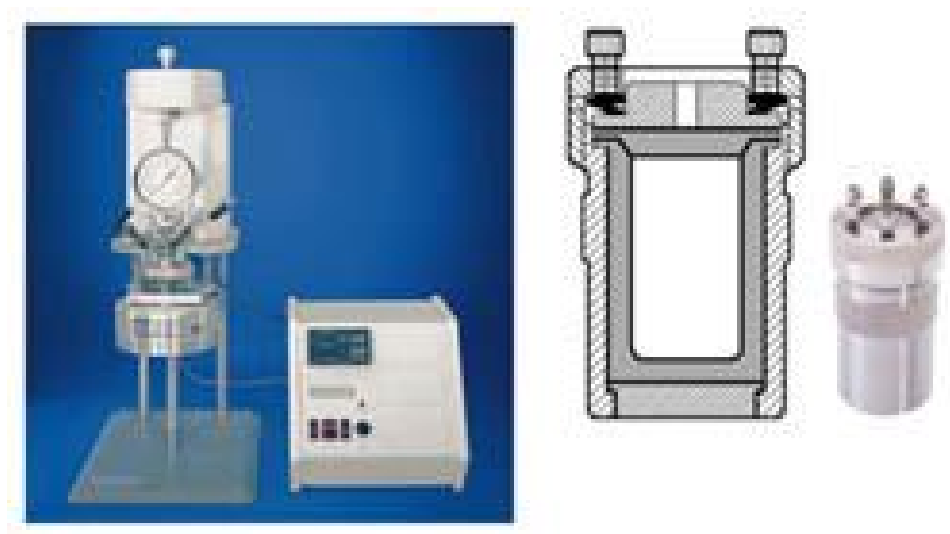


Рис. 3. Лабораторный автоклав

Для увеличения производительности автоклавов, в случае нестабильности прекурсоров и синтезируемых соединений процесс целесообразно проводить в непрерывном режиме.

На рис. 4 показаны микрофотографии наночастиц золота и серебра, синтезированных в гидротермальных условиях.

В гидротермальных условиях можно синтезировать не только сферические наночастицы, но и разветвленные структуры (рис. 5).

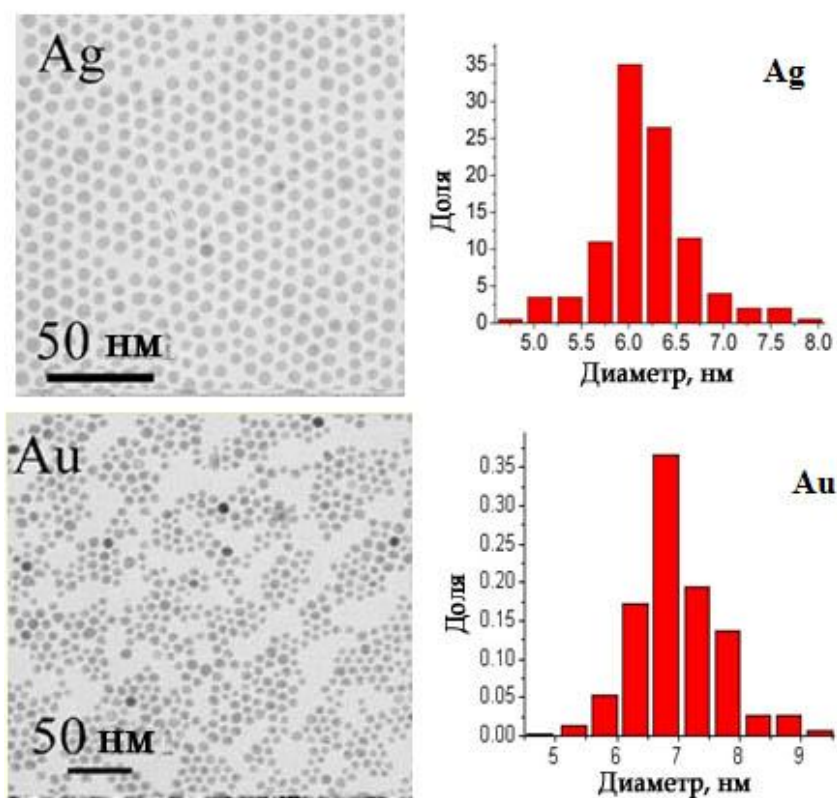


Рис. 4. Микрофотографии и распределение по размерам наночастиц Ag и Au, синтезированных в гидротермальных условиях

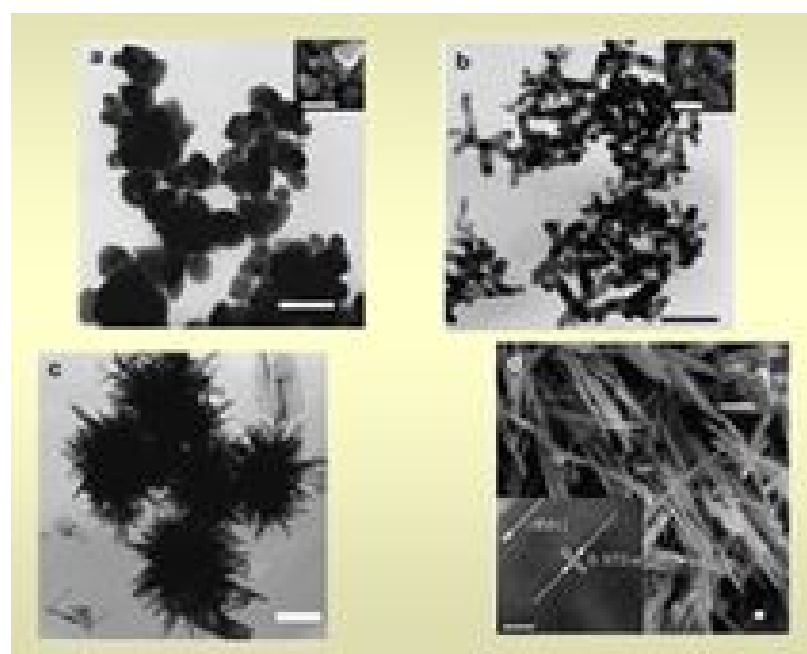


Рис. 5. Несферические и разветвленные наночастицы CdS, синтезированные в гидротермальных условиях

#### Основная литература

1. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // Соросовский образовательный журнал, 1999, № 10, с. 36-41