



МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ С БОЛЬШИМИ ПЕРСПЕКТИВАМИ: II. КАК ИХ ПОЛУЧАЮТ?

Ольга В. Сергеева

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Абстракт

Во второй статье цикла кратко охарактеризованы основные тенденции в развитии методов получения наночастиц. Рассмотрены способы химического, криохимического и радиационно-химического синтеза, синтез в гетерофазных системах, различные способы диспергирования твердых тел, также приводящие к формированию ультрадисперсных и наноразмерных частиц.

Ключевые слова: наночастицы, способы получения, химический, криохимический, радиационно-химический синтез, диспергирование.

Введение

Развитие науки в последние десятилетия, использование новых методов исследования (электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей и атомно-силовой электронной микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии и др) позволяет получать информацию о частицах, содержащих относительно небольшое количество (несколько десятков или сотен) атомов, с размерами в интервале от 1 до нескольких десятков нанометров. Такие частицы называют кластерами или наночастицами и они обнаруживают необычные свойства, сильно зависящие от размера частиц и совершенно отличные от свойств того же вещества в массивном состоянии, с одной стороны, и от свойств его атомов или молекул, с другой. В определенном смысле нано-частицы можно считать особым фазовым состоянием вещества. С некоторыми их особенностями читатели журнала могли познакомиться в №2 за 2007 г. В данной статье мы продолжим эту тему и узнаем, как можно получать эти удивительные частицы.

Снизу вверх и сверху вниз

Способам получения наночастиц посвящено огромное количество научных публикаций. Тем не менее, среди всего этого многообразия можно проследить две основные тенденции: путь “снизу вверх”, когда малые частицы получают в результате соединения еще более мелких (конденсационный принцип по более старой терминологии,) и путь “сверху вниз”, когда малые частицы образуются в результате измельчения массивного вещества (диспергационный принцип). Интересно, что структура наночастиц одной и той же природы, одних и тех же размеров может различаться в зависимости от того, как они получены – диспергированием или путём построения из атомов. В первом случае расположение атомов в кристаллической решетке обычно сохраняется даже для достаточно малых частиц. Частицы же, образованные путём агрегации, могут иметь иное пространственное расположение атомов, которое влияет на их электронную структуру.

Криохимический синтез

Криохимический синтез позволяет получать как единичные атомы, так и весьма малые кластеры, и особенно хорош для наночастиц металлов. Суть его заключается в

том, что пары металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным избытком инертного газа (аргона, ксенона) на поверхность, охлаждённую до 4-12К. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсатах происходит их стабилизация. Для испарения металла можно использовать пропускание электрического тока, индукционный нагрев токами высокой и сверхвысокой частоты, электродуговой разряд в плазме, лазерный импульс и др. Разрушение металла лазерным лучом позволяет получать как отдельные атомы металла, так и кластеры различного размера. Процессы испарения и конденсации могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, на холодной поверхности твёрдых тел. В качестве стабилизирующей среды применяют жидкие матрицы (аргон, ксенон), а также различные растворители.

Новые возможности для получения и исследования атомов, кластеров, метастабильных молекул и слабо связанных комплексов открывает применение в качестве матриц нанокнопель сверхтекучего гелия. Такие нанокнопели получают сверхзвуковым расширением газообразного гелия под высоким давлением и при низких температурах. Поверхностное испарение охлаждает капли и поддерживает внутри них температуру, близкую к абсолютному нулю. Молекулы, кластеры и слабосвязанные комплексы стабилизируются непосредственно при включении атомов и молекул в нанокнопели гелия (Сергеев, 2003).

Химические методы

Принцип „снизу вверх“, несомненно, реализуется в различных вариантах химических методов синтеза наночастиц. Они могут быть основаны на реакциях осаждения, восстановления оксидов и других соединений до металлов, термического разложения и др. Наиболее часто используют химическое восстановление в жидкой фазе, в водных и неводных средах. Вероятно, любой процесс восстановления металлов в растворах проходит стадию образования мельчайших коллоидных частиц. Проблема заключается в том, чтобы предотвратить самопроизвольную их коагуляцию и формирование кристаллической структуры массивного металла. Потому-то получение наночастиц металлов в жидких средах требует присутствия стабилизаторов, которые увеличивают агрегатную устойчивость системы и подавляют высокую реакционную способность малых частиц.

В качестве прекурсоров (соединений-предшественников) для получения частиц металлов обычно используют их соли, а в качестве восстановителей – алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, соли органических кислот (лимонной, щавелевой, винной и др.) Для получения, например, коллоидов золота, серебра, платины часто используют цитрат-ионы, которые, адсорбируясь на поверхности металла, придают им отрицательный заряд и препятствуют коагуляции. Вообще процессы, в которых восстановители одновременно выполняют функции стабилизаторов (некоторые поверхностно-активные вещества, тиоспирты, нитратные соли, полимеры с определенными функциональными группами), получают все более широкое распространение. (Логинов, 1997).

Примером наиболее подходящих для восстановления ионов металлов восстановителей служат тетрагидробораты (борогидриды) щелочных металлов. В случае благородных металлов в качестве восстановителей могут использоваться некоторые растворители, например, спирты.

Синтез в гетерофазных системах

Для ограничения роста и защиты частиц широко применяются двухфазные системы вода – несмешивающийся органический растворитель в виде микроэмульсий. Такие микроэмульсии состоят из мельчайших капелек жидкости, равномерно распределенных в другой жидкости, несмешивающейся с ней. Они могут быть прямыми – масло в воде (термин “масло” здесь означает неполярную органическую жидкость) или обратными – вода в масле. В микроэмульсионной системе эти капельки постоянно сталкиваются, коалесцируют и разрушаются вновь, что приводит к непрерывному обмену их содержимым. Чтобы получить твердые наночастицы, смешивают две идентичные микроэмульсионные системы вода в масле, водные фазы которых содержат вещества А и В, образующие в ходе химической реакции труднорастворимое вещество С. При коалесценции капель в них в результате обмена веществом образуется новое соединение С (рис.1). При этом размеры частиц новой фазы будут ограничены размером капель полярной фазы (Сумм, 2000).

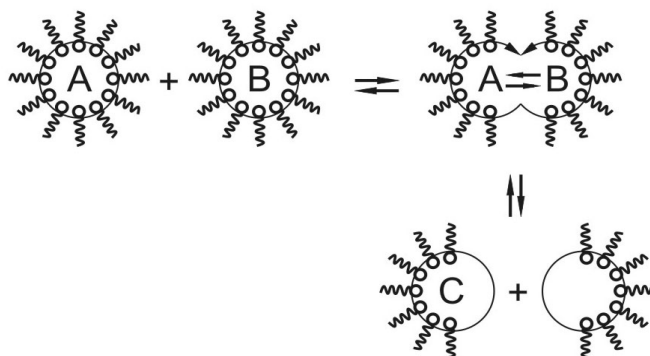


Рис.1. Получение наночастиц в микроэмульсиях

Наночастицы металлов могут быть получены также при введении восстановителя (например, гидразина) в микроэмульсию, содержащую соль металла, или при пропускании через нее газа (водорода, оксида углерода(II), сероводорода). Реакции осаждения в микроэмульсионных системах широко применяются для синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц, карбонатов и сульфатов бария, кальция, стронция, монодисперсных частиц оксида кремния, высокотемпературной керамики.

В последнее время для стабилизации наночастиц активно используют дендримеры – новый тип высоковетвленных макромолекул, у которых высокая молекулярная масса сочетается с низкой вязкостью растворов, наличием объемной формы и пространственной структуры, похожей на ветвящуюся крону дерева. В структуре дендримера (рис.2а) можно выделить центральное ядро (I), промежуточные повторяющиеся единицы (1,2,3,4) и концевые функциональные группы (Z). Размеры их изменяются от 2 до 15 нм и они являются естественными нанореакторами. Дендримеры проницаемы для низкомолекулярных реагентов и способны образовывать комплексы с большим числом ионов и соединений.

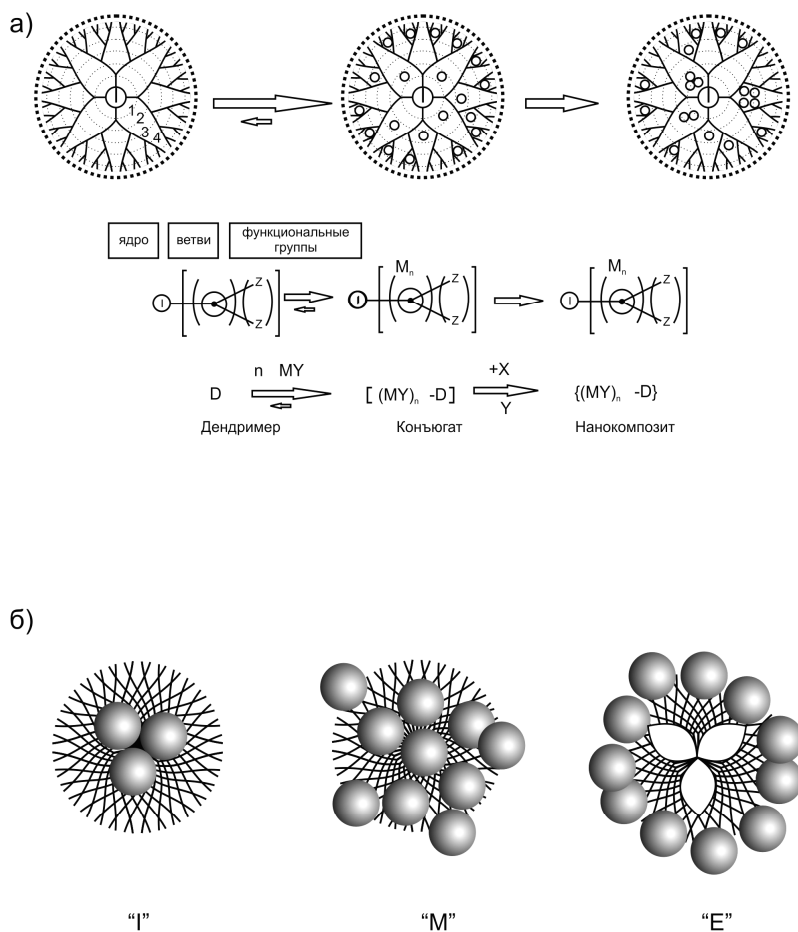


Рис. 2. Использование дендримеров при синтезе наночастиц

На первой стадии синтеза дендримеры используют в качестве темплат (шаблонов) для предварительной организации ионов или маленьких молекул. Она может осуществляться по механизму взаимодействия „гость-хозяин“ – путем комплексообразования за счет образования связи металл-лиганд, образования соли, кислотно-основного, донорно-акцепторного взаимодействия и т. п.

На второй стадии дендример выступает как нанореактор, в котором *in situ* происходит химическая реакция (или последовательность реакций), приводящая к образованию желаемого продукта из предварительно организованного прекурсора. Продукт должен быть нерастворимым в водной или иной среде, использованной в качестве растворителя. Например, добавление HAuCl_4 к водному раствору дендримера, содержащему первичные и третичные аминогруппы, приводит к появлению протонированного дендримера с AuCl_4^- в качестве противоиона. При восстановлении AuCl_4^- боргидридом натрия образуются частицы золота размером 1-5 нм. Изменяя соотношение концентраций противоионов и концевых аминогрупп или диаметр (поколение) дендримера, можно контролировать размер частиц.

На последней стадии синтеза дендример уже представляет собой наноконтейнер и становится органической фазой гибридного материала. Каждая частица такого наноконструкта состоит из одной молекулы дендримера и нескольких неорганических частиц. Неорганические домены из небольшого числа атомов или молекул распределены внутри дендримера, ковалентные ветви и отростки которого служат естественными разделителями. В соответствии с локализацией неорганической фазы можно выделить три типа строения таких гибридных наноконструктов (Рис.2б): внутренний (I- internal), внешний (E- external) и смешанный (M – mixed) (Balogh, 1999).

Золь-гель (гель-золь) метод

Различные варианты этого метода также относятся к химическим способам получения наночастиц, чаще всего оксидов и сульфидов металлов. Основными стадиями его являются получение коллоидных растворов гидроксидов металлов (например, путем гидролиза их алкоксидов $M(OR)_n$, R – органический радикал) и их последующая термическая дегидратация или конденсация. Процесс катализирует изменение pH исходного раствора. Замена алкоксидов металлов на сульфиды $M(SR)_n$, а воды на сероводород позволяет получать наночастицы сульфидов металлов.

В последнее время чаще используют обратный вариант – гель-золь-метод. В нем в качестве прекурсора используют высоковязкий конденсированный гель. Если твердый прекурсор сам такой гель не образует, в него вводят некоторые вещества (лиофильные полимеры и ПАВ). Этот гель служит матрицей для образования частиц продукта и одновременно резервуаром ионов металла и гидроксил-ионов. Поскольку растущие частицы закреплены в гелевой матрице и за счет поступления из нее ионов растут постепенно при умеренном пересыщении, удается предотвратить как их коагуляцию, так и образование новых зародышей твердой фазы и обеспечить высокую степень монокристаллическости получаемого продукта. После того, как гель выполнил свою функцию, его удаляют подходящим способом (Sugimoto, 2001).

Преимуществом обоих вариантов этого метода являются: простые и быстрые реакции при практически комнатной температуре; относительно чистые продукты; свободные от неорганических анионов; высокая производительность.

Радиационно-химические методы

Химические методы, рассмотренные нами выше, несомненно, являются самыми доступными и широко применяемыми. Они позволяют получать наночастицы не только в объеме растворов, но и в виде пленок на поверхности раздела жидких фаз, в порах цеолитов, на различных твердых носителях, что особенно важно для получения эффективных катализаторов органических реакций. В то же время им присущ ряд недостатков, в частности, остро стоит проблема слабой воспроизводимости свойств получаемых наночастиц, поэтому многие исследователи отдают предпочтение радиационно-химическим методам получения наночастиц – радиолу и фотолу. Оба они основаны на генерации в реакционной среде сильных восстановителей (электронов, атомов водорода, органических и неорганических радикалов), способных быстро и эффективно восстанавливать ионы многих металлов. В качестве дисперсионной среды обычно используют водные, водно-спиртовые и органические растворы металлокомплексов. Органические соединения (как правило, спирты) выполняют функцию вторичных восстановителей, акцептируя короткоживущие первичные радикалы (Логин, 1997).

Достоинствами этих методов являются хорошая воспроизводимость получения наночастиц в широком диапазоне температур и в различных средах, включая твердые

(пленки полимеров, объем стекла), а также возможность избежать нежелательных примесей (продуктов разложения восстановителей), что характерно для частиц, получаемых химическим путем.

Получение частиц ядро-оболочка и полых частиц

Одна из актуальных задач в области синтеза наночастиц – получение частиц типа „ядро-оболочка“. Оболочку на частицы наносят для того, чтобы минимизировать взаимодействие между частицами, или стабилизировать их в какой-либо среде, или придать поверхности частиц определенные функциональные свойства.

Вероятно, простейший способ получения органической оболочки на неорганических частицах – это адсорбция органических веществ поверхностью этих частиц. Еще один путь создания оболочки – эпитаксиальный рост кристаллов одного вещества на ядре из другого.

Частицы ядро-оболочка (рис. 3) могут быть металлическими или полупроводниковыми, ядро может состоять из полупроводника, оболочка из металла или наоборот. Оболочек может быть несколько. В случае тройных систем образуется структура, напоминающая структуру Земли (ядро-мантия-кора). Если из таких частиц каким-то способом удалить внутреннее ядро, то получатся полые наносферы, которые тоже представляют большой интерес как нанореакторы и наноконтейнеры.

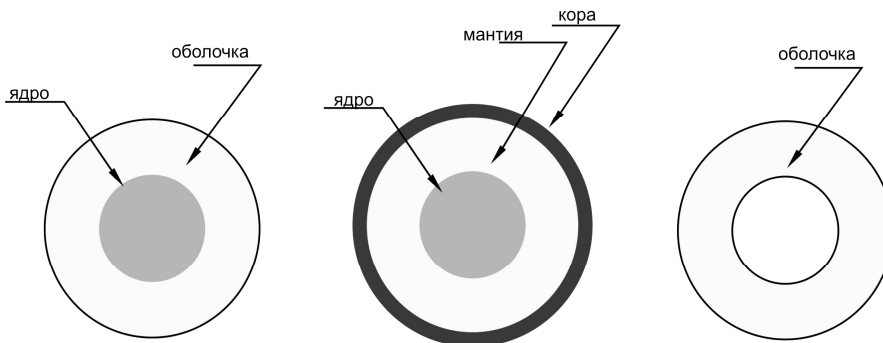


Рис. 3. Схема строения частиц ядро-оболочка

Интересен пример получения полых сфер, основанного на использовании в наномасштабе классического фундаментального эффекта из физико-химии твердого тела – эффекта Киркендалля (Buriak, 2004). Впервые этот эффект был продемонстрирован в 1947 г. при сплавлении цинка и меди с образованием латуни. Из-за различной скорости диффузии каждого из этих металлов в другой фронт между ними движется (рис.4а). При этом, когда атомы более быстро движущегося металла (в данном случае цинка) диффундируют в другой, позади остаются вакансии, которые могут группироваться, образуя поры, в случае, если они не уничтожаются, реагируя с другими дефектами, такими, например, как границы зерен. Если металл реагирует с газом или жидкостью, вблизи поверхности имеет место аналогичный механизм, а атомы металла мигрируют из глубины твердого тела к поверхности с образованием на ней нового соединения. Это также ведет к движению вакансий вглубь с соответствующим образованием пор. В массивном металле в результате несинхронности реакций в различных частях образца возникает широкое распределение пор по размерам. В монокристаллической наночастице можно получить одну пору, то есть уже образуется правильная полая сфера.

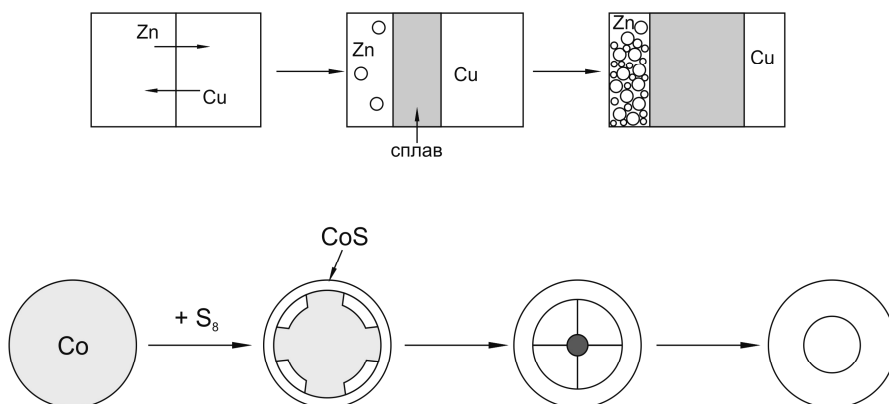


Рис. 4. Схема эффекта Киркендалля: вверху в классическом варианте (при образовании сплава медь-цинк), внизу – при взаимодействии никелевых наночастиц с халькогенами

Такие структуры были получены в реакциях высококачественных монокристаллических наночастиц кобальта с кислородом, серой, селеном при относительно низких (455 К) температурах. Поверхностная реакция между кобальтом и кислородом (или халькогеном) ведет к диффузии кобальта от ядра к растущей на поверхности оболочке из его соединения, в результате чего образуется полость, достигающая 40–70% от исходного размера частицы в зависимости от условий реакции (рис.4б). Аналогичная картина наблюдалась для частиц кобальта в виде плоских дисков при взаимодействии с серой. В этом случае формировались полые нанодиски CoS.

Интересно, что такая наномасштабная твердофазная химическая реакция характерна для многих элементов Периодической системы и носит достаточно общий характер. По тому же типу реагируют железо и кадмий, о чем свидетельствует образование полых наночастиц FeO и CdS при действии кислорода или серы соответственно. Были также получены каталитически активные платиновые частицы в оболочке из оксида кобальта (II). Для этого металлический кобальт осаждали на малые (примерно 3 нм) платиновые частицы с образованием структуры ядро-оболочка. При реакции с кислородом кобальт диффундирует к образующейся оболочке из CoO, отрываясь от платинового ядра из-за миграции наружу, и формируется структура наподобие яйца с платиновым желтком. При этом такие инкапсулированные платиновые частицы не изолированы от окружающей среды и обладают каталитической активностью в реакции дегидрирования этилена. Таким образом, перед нами уникальный нанореактор, в котором индивидуальные реакционноспособные металлические наночастицы эффективно изолированы друг от друга, а маленькие молекулы реагентов в то же время свободно диффундируют к этим частицам и от них.

Получение наночастиц путем диспергирования

Принцип „сверху вниз“ реализуется в различных механических способах диспергирования твердых веществ, достаточно хорошо разработанных в порошковой металлургии (механическое дробление в шаровых мельницах, метод электрогидравлического удара, методы ультразвукового диспергирования, метод

сушки вымораживанием и др.) Но в большинстве случаев здесь образуются довольно крупнодисперсные порошки.

Существует, однако, такой вид механического воздействия, который создаёт условия как для синтеза целевых продуктов, так и для их эффективного диспергирования. Это действие ударной волны. Так получают ультрадисперсные алмазы. Смесь графита с металлами подвергают ударно-волновой обработке (попросту говоря, взрывают) при давлении **20–40 ГПа** и длительности ударной волны **10–20 мкс**. Размер полученных частиц алмаза составляет 4 нм.

На практике часто используют также метод электрического взрыва проводников. При таком взрыве часть материала проволоки испаряется, а другая часть разлетается в виде жидких капель. В результате испарения в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров, а отвердевшие капли дают более крупные частицы.

Несомненное достоинство указанных способов – возможность получать малые частицы практически любых металлов и многих неметаллов в неограниченном диапазоне размеров и в заметных количествах. Недостатки – низкая воспроизводимость и большая полидисперсность получаемых систем, во многих случаях сложность и высокая стоимость оборудования. Основная задача развития этих методов в настоящее время – разработка способов, позволяющих получать и стабилизировать частицы размером около 1 нм, которые представляют наибольший интерес с точки зрения нанохимии.

Принцип „сверху вниз“ в целом характерен для физических способов получения наночастиц. Тем не менее, он может быть реализован и химическим путем. В частности, в Белгосуниверситете в 1980-ых гг. при выполнении цикла исследований в области химии фотографического процесса был разработан метод химического редокс-диспергирования серебра (Свиридов, 1998). Как показали дальнейшие исследования, он является эффективным инструментом формирования наноразмерных частиц металла как в полимерных матрицах, так и в объеме раствора (Коляго, 2006, 2007). Сущность его заключается в окислении и последующем восстановлении частиц серебра микронных размеров, формирующих черно-белое фотографическое изображение, или полученных иным путем (например, методом контактного восстановления), что приводит к образованию весьма малых частиц металла с размером в 10–1000 раз меньше исходных. Процесс редокс-диспергирования может быть осуществлен как в две стадии (раздельное и последовательное окисление и восстановление), так и в одну, когда окислитель и восстановитель совмещены в одном растворе, но взаимодействие между ними заторможено в силу кинетических причин. Многофакторность процесса обеспечивает разнообразие способов контроля формы, размера и оптических характеристик образующихся серебряных частиц.

Применение этого метода для обработки обычных черно-белых фотографий позволяет превратить их в многоцветные (полихромными), а окраска зависит от размера частиц, формирующих изображение (Свиридов, 1998).

Заключение

Вопросы получения наночастиц различных элементов тесно связаны с технологическими возможностями их использования для создания новых материалов с уникальными оптическими, электрическими, магнитными, механическими характеристиками, сенсорными и каталитическими свойствами. Пока многие наноразмерные частицы с необычными свойствами удается получать тоже в наногаммовых (в лучшем случае, миллиграммовых) количествах. Синтез тех же соединений в больших масштабах часто приводит к иным (и в большинстве случаев

трудно воспроизводимым) результатам. С этой точки зрения все методы синтеза можно подразделить на две группы:

1. Способы, позволяющие получать и изучать наночастицы, но на основе которых трудно создать новые материалы (конденсация при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение).

2. Методы, позволяющие на основе наночастиц получать нанокомпозиты и наноматериалы (различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и некоторые другие).

И в том и в другом случае огромное внимание уделяется проблемам контроля размера, формы и степени монодисперсности частиц. Эти проблемы зачастую все еще решаются эмпирическим путем, поэтому как практические, так и теоретические поиски в данном направлении остаются актуальными и пока далеки от завершения. Для успешного их продолжения необходимо также развивать новые высокоточные методы анализа химического состава и структуры наночастиц

Литература

Balogh L., Valuzzi R., Vaverture K., et al. (1999). Formation of silver and gold dendrimere nanocomposites. *Journal of Nanoparticles Research*, № 1. p. 353.

Buriak J. M. (2004). Chemistry with nanoscale perfection. *Science*, Vol. 304, No. 5671, p. 633.

Sugimoto T. (2001). Monodispersed Particles. Els.

Коляго А. Е., Сергеева О. В., Рахманов С. К. (2006). Исследование процесса окислительно-восстановительного диспергирования серебра методом комбинационного рассеяния света. *Журнал прикладной спектроскопии*, №2, с. 182.

Коляго А. Е., Сергеева О. В., Рахманов С. К. (2007). Регулирование размеров и формы частиц серебра в процессе одностороннего редокс-диспергирования. *Вестник Белгосун-та, Сер.2. Хим.Биол.Геогр.* №1. с. 9.

Логинов А. В., Горбунова В. В., Бойцова Т. К. (1997). Методы получения металлических коллоидов. *Журнал общей химии*, Т. 67, вып. 2. с. 189.

Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К. (1998). Фотолиз и химическое восстановление галогенидов серебра. В кн.: *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. Минск. с. 367.

Сергеев Г. Б. (2003). *Нанохимия*. Москва: Из-во Московского ун-та.

Сумм Б. Д., Иванова, Н. И. (2000). Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. *Успехи химии*. Т. 69. с. 995.

Summary

SMALL PARTICLES WITH LARGE PERSPECTIVES: II. HOW TO OBTAIN?

Olga V. Sergeeva

Belarus State University, Republic of Belarus

The second article of the series deals with the main trends in the development of the methods to obtain nanoparticles – so called “bottom-up” and “up-bottom”. In the first case small particles are formed as a result of combination of the smaller ones (atoms as a limit), in the second – as a result of dispergation of the bulk matter. The electronic structure and the properties of the particles therewith could be different in the dependence on the way they were obtained (by means of dispergation or the

atomic aggregation). Atoms and very small clusters can be stabilized by methods of cryochemistry discussed in the article. Nanoparticles formation by means of chemical and radiochemical synthesis, synthesis in the heterophase systems, providing the effective control of particle size and shape, the ways to obtain core-shell and hollow particles are considered next as well as the principles of the mechanical and chemical (redox) dispergation of the solids, leading to the ultradispersive and nanosized particles formation.

Key words: nanoparticles, formation, chemical, cryochemical and radiochemical synthesis, dispergation.

Received 16 February 2008; accepted 10 March 2008



Olga V. Sergeeva

Chemistry Department, Belarus State University
Leningradskaya Street, 14, BY-220050, Minsk, Republic of Belarus
E-mail: o_sergeeva@yahoo.com