

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)

Кафедра химических технологий

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ»

для студентов ВлГУ, обучающихся по направлению
**18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»**

Владимир – 2016 г.

Данные методические указания включают рекомендации по содержанию и выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физико-химические основы наноматериалов» для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» ВлГУ.

Методические указания составлены на основе требований ФГОС ВО и ОПОП направления 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», рабочей программы дисциплины «Физико-химические основы наноматериалов».

Рассмотрены и одобрены на
заседании УМК направления
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»
Протокол № 1 от 5.09.2016 г.
Рукописный фонд кафедры ХТ ВлГУ

1. Перечень тем практических занятий

Тема 1. Физико-химические основы синтеза наночастиц и наносистем на основе неорганических соединений при конденсации паров

Тема 2. Физико-химические основы плазмохимического синтеза

Тема 3. Физико-химические основы синтеза фуллеренов

Тема 4. Физико-химические основы синтеза кластеров на основе титана

Тема 5. Физико-химические основы синтеза наночастиц осаждением из коллоидных растворов

Тема1 .Физико-химические основы синтеза наночастиц и наносистем на основе неорганических соединений при конденсации паров

Вопросы: 1. Сущность процесса получения изолированных наночастиц при испарении металлов. 2. Газофазный синтез (конденсация паров) 3. Схема установки газофазного синтеза в левитационно-струйном генераторе . 4. Метод конденсации для получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров.

1. Изолированные наночастицы обычно получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. Это самый простой способ получения нанокристаллических порошков. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют сегрегации (кластеры).

Первые работы в этом направлении были выполнены немецким ученым В. Кольшуттером в 1912 году [1, 2]: изучение испарения Zn, Cd, Se и As в вакууме, а также в водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомного веса газа.

2. Газофазный синтез (конденсация паров) металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Лавалья, когда в результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры, и происходит почти мгновенная конденсация пара.

Самостоятельной задачей является собирание полученного конденсацией нанокристаллического порошка, так как его частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаясь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых

случаях применяется улавливание жидкой плёнкой.

Основными *закономерностями образования нанокристаллических частиц методом испарения и конденсации являются следующие [11, 14].

1. Образование наночастиц происходит при охлаждения пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении, равном нескольким сотням Па, внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром $\sim 0,1$ м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.
2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.
3. При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т. е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз.

Регулируя состав газовой фазы, содержащей помимо инертного газа два или более элемента, можно выращивать разные по форме малые монокристаллические частицы соединений: призматических пластинок, лент, иголок усов, нитей и даже трубок.

3. Схема установки газофазного синтеза

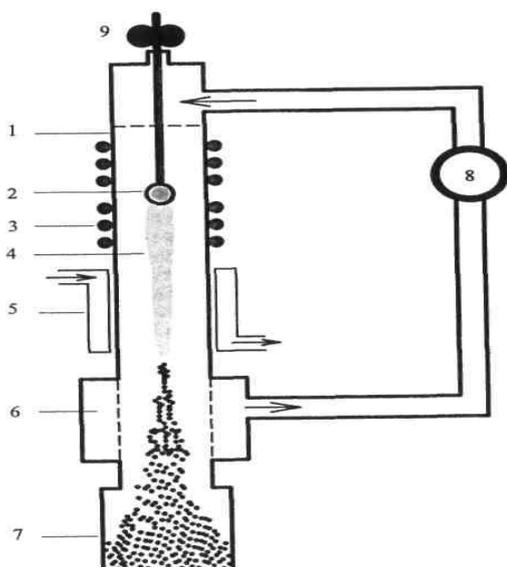


Рис. 1.1. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе : 1 - испаритель, 2 - капля, 3 - индуктор, 4 — аэрозоль, 5 — холодильник, 6 — фильтр, 7 — контейнер, 8 — насос, 9 — механизм подачи проволоки
металлических порошков методом

испарения и конденсации была разработана в 1961г. на основе результатов [4]. Она известна как левитационно-струйный генератор (рис. 1.1) и описана в [17]. В этом генераторе испарение происходит с поверхности жидкой металлической капли в ламинарном потоке инертного газа. Капля бесконтактно удерживается в зоне нагрева неоднородным высокочастотным электромагнитным полем. Аэрозоль испаренного металла поступает в охлаждающее устройство, затем в фильтр, улавливающий частицы, которые собираются в контейнере. Увеличение скорости газового потока уменьшает средний размер частиц и сужает распределение частиц по размеру. Расход металла в капле пополняется непрерывной подачей проволоки в зону нагрева. С помощью левитационно-струйного генератора удалось получить высокодисперсные порошки различных металлов и сплавов, в которых размер частиц составляет от 5-10 до 100-200 нм.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во время пролета в масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением $\sim 1000-1500$ Па, затем выводят в вакуумную камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре. Таким способом получали кластеры сурьмы, висмута и свинца, содержащие 650, 270 и 400 атомов соответственно; температура газообразного гелия в случае паров Sb и Bi составляла 80 К, а в случае паров РЬ — 280К [18].

Особое место в газофазном синтезе занимают исследования по получению кластеров алмаза из газовой фазы (СОг, метан, ацетилен, пропан, другие углеводороды) при давлении ниже атмосферного [19-21]. В СССР пионерские исследования в этом направлении были выполнены под руководством Д. В. Федосеева. Для синтеза алмаза создается газовая фаза, пересыщенная по содержанию углерода. В результате на границе раздела твёрдое тело-газ возникает избыточная поверхностная энергия, которая способствует конденсации углерода из газовой фазы и образованию зародышей алмаза. Синтез из газовой

фазы ведут в метастабильных для алмаза условиях: при давлении от нескольких Па до нескольких сотен ГПа и температуре 870-1070 К. Благодаря малой скорости роста (~ 100 нм-час⁻¹) удается получать наноразмерные алмазные частицы. Осаждение алмазных наночастиц нашло наибольшее применение для создания алмазных и алмазоподобных плёнок и покрытий [22, 23]. Для получения алмазных покрытий обычно применяют плазмохимический метод [24, 25].

В последние годы газофазный синтез наночастиц получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества.

Механизм образования высокодисперсных частиц методом испарения и конденсации, а также результаты использования этого метода обобщены авторами [26].

Высокодисперсные осадки серебра и меди на стекле были получены испарением металлов в инертной атмосфере при давлении 0.01-0,13 Па [27]. Этим же методом были получены кластеры Li_n , содержащие от пятнадцати до двух атомов лития [28]; при испарении лития в высоком вакууме наблюдаются только отдельные атомы лития, а образование кластеров происходит только в атмосфере разреженного инертного газа. Нанокристаллические порошки оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 получали испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [29], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [30], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [31]. Для получения высокодисперсных порошков нитридов переходных металлов использовали электронно-лучевой нагрев мишеней из соответствующих металлов, испарение проводили в атмосфере азота или аммиака при давлении 130 Па [32].

Для получения нанокристаллических порошков применяются также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Так, авторы [33, 34] получали наночастицы карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота или аммиака (в случае нитридов). Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или

Ag) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) позволяет получать смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси. Состав и размер наночастиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация.

Методом испарения и конденсации можно получать высокодисперсные частицы не только металлов и соединений, но также сплавов. В работах [35-37] испарение железа Fe и богатых железом сплавов Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Pt, Fe-Co проводили в аргоне при давлении 400 Па. Наночастицы из газовой фазы осаждали на стенки стеклянного сосуда. Осажденные частицы имели сферическую форму, средний размер частиц составлял 25 ± 5 нм. Исследования структуры показали, что наночастицы содержат две (ОЦК и ГЦК) фазы. Нужно отметить, что хотя двухфазное состояние является термодинамически равновесным, в обычных сплавах оно не реализуется при температуре ниже 300 К. В наночастицах сплавов это состояние достигается благодаря быстрому охлаждению частиц в процессе синтеза.

Метод конденсации паров в инертном газе наиболее часто используется в научных целях — для получения небольших количеств нанопорошков.

Синтезированные этим методом порошки мало агломерируются и спекаются при сравнительно низкой температуре

4. метод конденсации для получения керамических нанопорошков из металлоорганических прекурсоров. В используемой ими аппаратуре (рис. 1.2) испарителем является трубчатый реактор, в котором прекурсор смешивается с несущим инертным газом и разлагается. Образующийся непрерывный поток кластеров или нано-частиц попадает из реактора в рабочую камеру и конденсируется на холодном вращающемся цилиндре. Успешное проведение процесса обеспечивается малой концентрацией прекурсора в инертном газе, быстрым расширением и охлаждением газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, низким давлением в рабочей камере. Полученные

этим способом нанопорошки по своим характеристикам (дисперсный состав, агломерируемость, температура спекания) не отличаются от нанопорошков, синтезируемых стандартным методом испарения и конденсации.

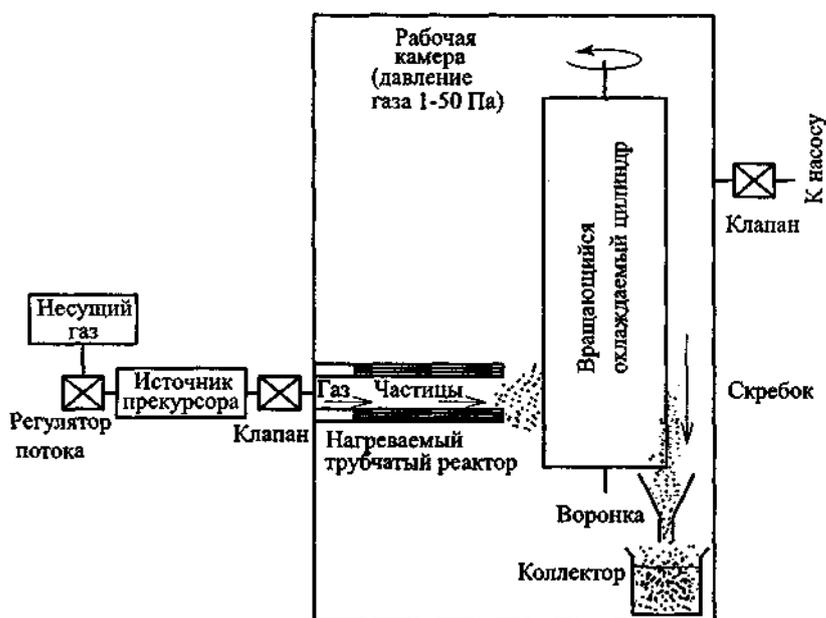


Рис. 1.2. Схема аппаратуры для получения нанокристаллических керамических порошков методом конденсации паров (CVC) с использованием металлоорганических прекурсоров как источника конденсируемого пара [38]

Свойства изолированных нанокристаллических частиц в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы, имеющей диаметр D и толщину поверхностного слоя δ , доля поверхностного слоя в общем объеме частицы равна $\Delta V/V = \left[\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] / \frac{\pi}{6} D^3 \approx \frac{6\delta}{D}$.

При толщине поверхностного слоя δ , равной 3-4 атомным монослоям (0,5-1,5 нм), и среднем размере нанокристалла 10-20 нм на поверхностный слой приходится до 50% всего вещества. Однако высокоразвитая поверхность изолированных нанокристаллических частиц крайне увеличивает их реакционную способность и, в свою очередь, сильно затрудняет их изучение.

Тема2. Физико-химические основы плазмохимического синтеза

Вопросы: 1. Основные условия получения высокодисперсных порошков 2. Этапы плазмохимической синтеза. 3. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда.
4. Газофазный синтез с использованием лазерного нагрева

Теоретический материал

Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [39-45].

этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы плаз-мохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему

времени плазмохимический методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия [18, 27-34, 38-43, 46-51]. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп; анализ структуры и свойств ультрадисперсных (со средним размером частиц менее 50 нм) нитридных порошков можно найти в монографии [52, раздел 1.4].

Температура плазмы, достигающая до 10000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит

к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} - 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

2. Плазмохимический синтез включает несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазменные реакторы, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ плазменные реакторы не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданным составом, формой и размером частиц.

Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму и размер частиц от 10 до 100 нм и более.

Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью

азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные субмикроструктурные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и бориды, нитридов разных элементов и т. д.

3. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. В [53] описан плазмохимический синтез наночастиц оксида алюминия со средним размером 10-30 нм. Из результатов этой работы следует, что образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое уменьшение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла.

4. газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси близко примыкает плазмохимическому синтезу [54-58]. Надежность и экономичность синтеза нанопорошков в стимулированных лазером газофазных реакциях делают этот метод вполне конкурентноспособным по сравнению с другими методами. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Другие преимущества лазерного нагрева — отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование, однородное и точное управление процессом. Использование лазера как источника энергии обеспечивает монохроматичность и высокую яркость излучения, благодаря чему достигается высокая степень преобразования света в тепло. Подробное описание лазерного синтеза нанокристаллических порошков Si, Si₃N₄ и SiC дано в работе [54]. Порошки кремния получали пиролизом газообразного силана SiH₄ с

использованием СОг-лазера. Зёрна порошка Si сферической формы имели диаметр 50 ± 20 нм и состояли из нескольких кристаллитов размером ~ 15 нм. Основной примесью в порошке Si был кислород в количестве 1-3 масс. %, причем загрязнение кислородом происходило не на стадии синтеза, а при последующей обработке порошка. Порошки нитрида кремния Si_3N_4 синтезировали из газовой смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 . Полученный порошок был аморфным, зёрна порошка имели сферическую форму и средний размер 17 ± 4 нм, причем распределение зёрен по размеру более узкое, чем в порошке Si (для Si_3N_4 границы разброса по размерам зёрен от 10 до 25 нм). В отличие от нанопорошка кремния зёрна Si_3N_4 не имели внутренней структуры. Для синтеза карбида кремния SiC использовали газовые смеси силана с метаном или этиленом. Размер зёрен в полученном кристаллическом порошке SiC составлял от 18 до 26 нм, средний размер составлял 21 нм. Исследование [54] показало, что размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности (мощности, отнесённой к единице площади) лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Зёрна нанопорошков, синтезированных с применением лазерного нагрева, отличаются узким распределением по размеру и сферической формой.

Плазмохимический метод используется и для получения порошков металлов. Например, субмикрочристаллические порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

Тема 3 .Физико-химические основы синтеза фуллеренов

Вопросы: 1. Молекулярные кластеры 2. Получение фуллеренов электродуговым распылением графита 3. Пути стабилизации углеродных фуллеренов

Теоретический материал

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров. **1. Молекулярные кластеры** — новая структурная модификация вещества, поэтому обсудим более подробно достигнутые в области плазмохимического газофазного синтеза успехи и возможности создания ранее не известных полиморфных модификаций веществ с нано-метровыми размерами структурных элементов.

Молекулярные кластеры занимают совершенно особое место среди веществ, имеющих наноструктуру. Наиболее известны среди них фуллерены [59-61] — новая аллотропная модификация углерода наряду с графитом и алмазом. За открытие фуллеренов Р. Карл, Х. Крото и Р. Смалли в 1996 году получили Нобелевскую премию в области химии.

Еще в ноябре 1966 года британский журнал "New Scientist" опубликовал полушуточную заметку Д. Джонса (D. E. H. Jones) о возможности создания твёрдых материалов с малой плотностью (значительно меньше, чем плотность воды). Такой материал должен состоять из пустотелых шарообразных молекул, оболочка которых построена из графитовых листов, причем в сеть шестиугольных колец С₆ для устойчивости нужно включить еще 5-членные циклы. Однако тогда никто не заметил, что подобный дизайн уже был предложен в 1951 году известным американским архитектором Бакминстером Фуллером, который запатентовал структурную основу для строительства сферических конструкций — так называемый геодезический купол. Такая конструкция

купола была применена, например, при строительстве павильона США на всемирной выставке Экспо-67 в Монреале.

2. Фуллерены получают электродуговым распылением графита в атмосфере He; давление газа составляет $1,33 \cdot 10^4$ Па. В результате горения дуги образуется сажа, которая конденсируется на холодной поверхности. Собранная сажа обрабатывается в кипящем толуоле или бензоле. После выпаривания раствора образуется черный конденсат, который примерно на 10-15% состоит из смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Для получения фуллеренов вместо электрической дуги используют также электронно-лучевое испарение и лазерный нагрев.

Центральное место среди фуллеренов принадлежит молекуле C_{60} , имеющей наиболее высокую симметрию и, как следствие, наибольшую стабильность. По форме молекула фуллерена C_{60} напоминает крышку футбольного мяча и имеет структуру правильного усеченного икосаэдра (рис. 1.3). В молекуле фуллерена C_{60} атомы углерода образуют замкнутую полую сферическую поверхность, состоящую из 5- и 6-членных колец, причем каждый атом имеет координационное число, равное трем, и находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0,72-0,75 нм. При кристаллизации C_{60} из раствора или газовой фазы образуются молекулярные кристаллы с ГЦК решёткой; параметр решётки равен 1,417 нм. Фуллерен в твёрдом состоянии называют фуллеритом. Высокой стабильностью обладает также фуллерен C_{70} , имеющий форму замкнутого сфероида. Фуллерены можно рассматривать как сферическую форму графита, так как механизмы межатомного связывания в фуллерене и объёмном графите в очень большой степени подобны. Интересно, что повышенная стабильность фуллерена C_{60} была теоретически предсказана еще в начале 1970-х годов в расчетах потенциально возможных каркасных структур, построенных из атомов углерода [

Очень необычны свойства фуллеренов. Так, кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники и обладают фотопроводимостью, а кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов,

обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при 30 К и выше. Превращение кристаллического фуллерена в алмаз происходит даже при комнатной температуре при давлении 20 ГПа, а при нагреве фуллерена до 1500 К для перехода в алмаз достаточно давления 7 ГПа (для аналогичного превращения графита в алмаз требуются температура 900 К и давление 30-50 ГПа). Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства, что проявляется в резком уменьшении прозрачности раствора при превышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения.

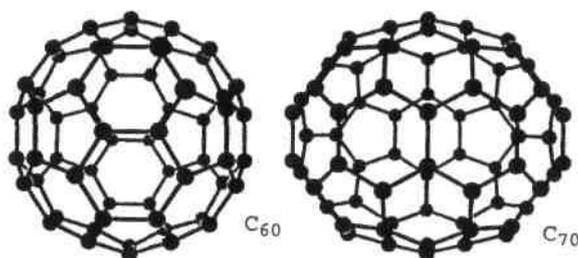


РИС. 1. структура наиболее важных фуллеренов C_{60} и C_{70} построена как футбольный мяч и имеет диаметр около 0,7 нм. Все фуллерены содержат гексагональные шестичленные и пентагональные пятичленные кольца

из атомов углерода

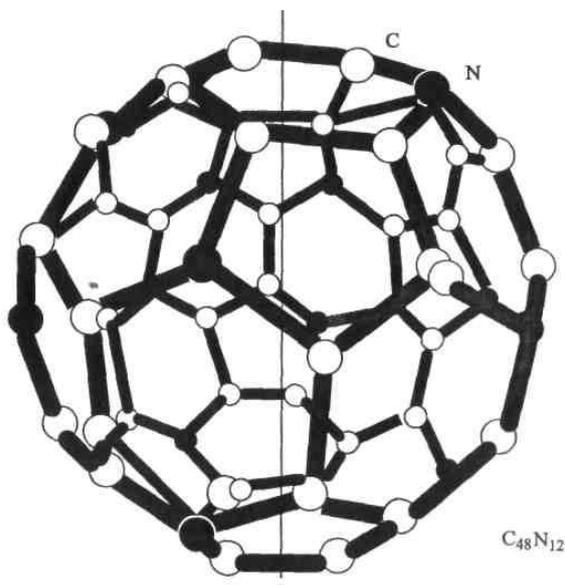
Недавно у полимеризованной формы фуллерена C_{60} при комнатной температуре обнаружены ферромагнитные свойства [64]. Исследование показало, что полимеризованный фуллерен Rh- C_{60} с ромбоэдрической структурой имеет температуру Кюри 500 К и обладает типичной для ферромагнетиков кривой гистерезиса. При нагреве и деполимеризации образец Rh- C_{60} теряет ферромагнитные свойства.

В начале 2001 года группа ученых [65] обнаружила новую фуллереноподобную форму $C_{48}N_{12}$, в которой по сравнению с обычным фуллереном C_{60} пятая часть атомов углерода замещена атомами азота (рис. 1.4). Если в кристаллах фуллерена молекулы C_{60} объединяются слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то наличие атомов азота приводит к появлению сильных ковалентных связей. По этой причине фуллереноподобный кристаллический материал $C_{48}N_{12}$ обладает

уникальным сочетанием прочности и эластичности.

Открытие фуллеренов C_n , ($n = 60-90$) и последующие исследования показали, что кластеры C_n , содержащие менее 60 атомов углерода, мало устойчивы.

3. Как один из путей стабилизации углеродных фуллеренов C_n с малым числом атомов рассматривается получение эндоэдральных комплексов $M@C_{28}$, в которых атом допирующего элемента вводится внутрь углеродной сферы. Подобный эндоэдральный комплекс $Ti@C_{28}$ синтезирован, в частности, с титаном [66].



I

Рис. 1.4. Структура фуллерена $C_{48}N_{12}$ (сплошная линия показывает положение оси симметрии C_6) [65]

Стабилизация неустойчивого фуллерена C_n путем интеркалирования в его объем атомов неметаллических 2p-элементов (B, C, N и O) и металлических 3d-элементов (Sc, Ti, V, Cr, Fe и Си) теоретически рассмотрена в [67]. При оценке возможности образования эндоэдральных комплексов $M@C_{28}$ с 3d-металлами нужно учитывать геометрический, химический и кинетический факторы. Для фуллерена C_{28} предельное значение радиуса иона металла, который может разместиться во внутренней полости фуллерена, равно 0,09-0,10 нм [68], поэтому все 3d-металлы удовлетворяют геометрическому критерию. Химический фактор является благоприятным, если в результате интеркаляции перенос электронной плотности приводит к усилению связывающего характера молекулярных орбиталей. Кинетический фактор учитывает механизм образования эндоэдральных комплексов. Их получают путем свертки графенового монослоя вокруг атома металла, адсорбированного на поверхности графита. Такой процесс происходит, если взаимодействие металла с поверхностью графита упрочняет

связи М-С и ослабляет связи С-С (особенно межслоевые). Из результатов [67] следует, что интеркалирование атомов металла М в объём фуллерена C_{88} сопровождается переносом электронного заряда с атома М

на атомы оболочки фуллерена, изменением заселенности перекрывающихся атомных орбиталей углерода, образованием химической связи атома М с атомами углерода и общим изменением электронного энергетического спектра. Анализ [67] показал, что с точки зрения химического и кинетического факторов наиболее стабильным является эндоэдральный комплекс $Ti@C_{28}$, в котором в центре полиэдра C_{28} расположен атом титана.

Согласно [69], эндоэдральный комплекс $Ti@C_{28}$ можно рассматривать как возможное соединение типа молекулярного кластера в системе М-С.

Фуллеренам как молекулярным кластерам посвящены тысячи статей, десятки обзоров и монографий, поэтому в данной книге они только упоминаются в связи с синтезом нового класса молекулярных кластеров, имеющих состав $MsCi_2$, где М — атом металла.

После открытия молекулярных кластеров углерода и первых наблюдений молекулы фуллерена C_{60} [59-61], после интенсивных и разнообразных исследований синтеза, строения и свойств фуллеренов (см., например, [70-72]) прилагались очень большие усилия для получения молекулярных кластеров других веществ. По аналогии с фуллеренами ожидалось, что эти молекулярные кластеры должны иметь уникальные физические и химические свойства, отличные от свойств известных полиморфных модификаций этого же вещества.

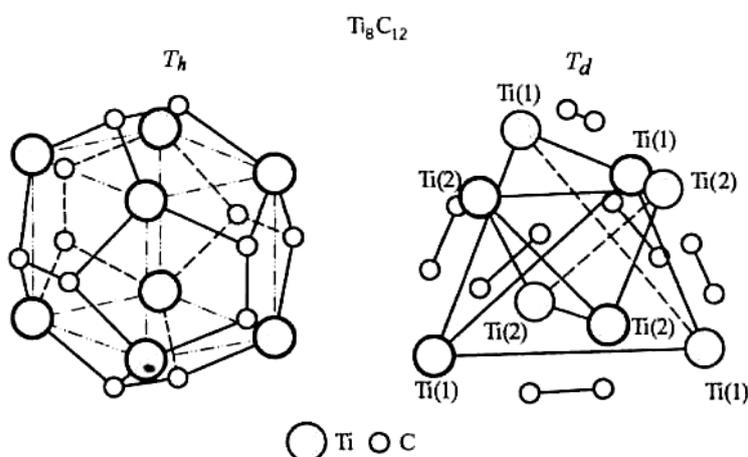
Тема 4. Физико-химические основы синтеза кластеров на основе титана

Вопросы: 1. Стабильные заряженные молекулярные кластеры 2. Структура стабильного кластера $Ti_8 C_{12}$ 3. Результаты расчетов равновесной кристаллической и электронной структуры кластера. 4. Синтез кластерных частиц $M_8 C_{12}$ и $M_m C_n$ (M - это Ti, Zr, Hf, V)

Теоретический материал

1. Поиски новых молекулярных кластеров увенчались открытием в 1992 году [73] нового необычного $Ti_8 C_{12}$, соответствующего молекуле стехиометрического состава $Ti_8 C_{12}$ в форме слегка искаженного пентагондодекаэдра (рис. 1) В додекаэдрической молекуле все атомы расположены на сфере, а ее поверхность, полученная соединением ближайших атомов, состоит из двенадцати пятиугольников, включающих два атома титана и три атома углерода. В этой молекуле все атомы титана и углерода имеют одинаковую (как в фуллерене C_{60}) координацию, равную трем, занимают одинаковые позиции и распределены по вершинам додекаэдра таким образом, что титан связан только с углеродом, а шесть димеров C_2 чередуются с восемью атомами Ti. Додекаэдрическую структуру $Ti_8 C_{12}$ можно представить как образованный восемью атомами Ti куб, с каждой гранью которого связан димер C_2 . Расстояние между ближайшими атомами углерода равно 0,151 нм, расстояние Ti-C равно 0,196 нм и расстояние Ti—Ti равно 0,305 нм. Точечная группа симметрии T_h такой структуры включает 24 элемента симметрии (повороты и отражения). В силу высокой симметрии идеальная молекула металлокарбогедрена должна быть весьма стабильной.

2. Другая возможная структура кластера $Ti_8 C_{12}$ имеет точечную группу симметрии T_d [74] (см. рис.1). В этой конфигурации атомы титана занимают



позиции двух типов, причем узлы, относящиеся к позициям каждого типа, образуют тетраэдр. Меньший тетраэдр

повернут по отношению к большему на 90° . Разница в позициях атомов титана

структуру, подобную клетке.

Действительно, выполненные **расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера Ti_8C_{12}** [80] показали, что связи атомов титана с тремя соседними атомами углерода совсем не такие, как связи в графите или в фуллерене C_{60} ; в частности, длины связей Ti-C и C-C в Ti_8C_{12} различаются почти в полтора раза и равны $3,76a_0$ и $2,63a_0$ ($a_0 = 0,052918$ нм — радиус первой боровской орбиты), соответственно; согласно [81] длина связи Ti-C примерно на 30% превышает длину связи C-C. В то же время атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр Ti_8C_{12} сильно деформирован и искажен. Согласно [80] связующие состояния кластера Ti_8C_{12} образованы комбинацией *d*-орбиталей Ti и молекулярных орбиталей C_2 , а заполненный уровень с наибольшей энергией расположен между связующими и антисвязующими состояниями титана, что обеспечивает стабильность кластера. Аналогичные выводы о том, что кластеры M_8C_{12} имеют форму не идеального, а искаженного пентагондодекаэдра, были получены в других теоретических расчетах.

Высокая стабильность кластера Ti_8C_{12} является следствием особой геометрической и электронной структуры, присущей таким кластерам, а химические связи в молекуле Ti_8C_{12} подобны тем, что существуют в углеродных фуллеренах. Однако, в отличие от фуллерена C_{60} , в ионизированной или нейтральной молекуле типа M_8C_{12} имеются только пятичленные кольца. По форме поверхности весьма стабильный кластер

Ti_8C_{12} соответствует гипотетическому нестабильному (и поэтому нереализованному на практике) фуллерену C_{20} . Уже из этого сравнения видно, что полное подобие химических связей в кластерах M_8C_{12} и в углеродных фуллеренах мало вероятно.

Действительно, выполненные расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера Ti_8C_{12} [80] показали, что связи атомов титана с

тремя соседними атомами углерода совсем не такие, как связи в графите или в фуллерене C_{80} ; в частности, длины связей Ti-C и C-C в Ti_8C_{12} различаются почти в полтора раза и равны $3,76a_0$ и $2,63a_0$ ($a_j = 0,052918$ нм — радиус первой боровской орбиты), соответственно; согласно [81] длина связи Ti-C примерно на 30% превышает длину связи C-C. В то же время атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр Ti_8C_{12} сильно деформирован и искажен. Согласно [80] связующие состояния кластера Ti_8C_{12} образованы комбинацией d -орбиталей Ti и молекулярных орбиталей C_2 , а заполненный уровень с наибольшей энергией расположен между связующими и антисвязующими состояниями титана, что обеспечивает стабильность кластера. Аналогичные выводы о том, что кластеры M_8C_{12} имеют форму не идеального, а искаженного пентагондодекаэдра, были получены в других теоретических расчетах.

Несколько иные результаты получены [82] при сравнительном изучении электронной структуры меткара Ti_8C_{12} с симметрией Th и Td . Согласно [82] в структурах обоих типов заполненный уровень с наибольшей энергией приходится на резкий пик плотности состояний, образованный в основном $C2p$ - и $Ti3d$ - атомными орбиталями. Высокая химическая стабильность соединения Ti_8C_{12} обусловлена сочетанием сильных $Ti3d$ - $C2p$ -взаимодействий между атомами титана и димерами C_2 , с одной стороны, и C-C-взаимодействий в димерах углерода, с другой стороны. В структурах обоих типов Ti_8C_{12} имеет открытую электронную оболочку, что позволяет выступать ему как в роли донора, так и в роли акцептора электронной плотности. В расчетах [82] параметры структуры и межатомные расстояния для симметрии Th были взяты из [81], а для симметрии Td — из [74].

Атомы в молекулах металлокарбогедренов образуют сильные связи. Например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12} , составляет 6,1-6,7 эВ/атом [80, 81, 83]. Для сравнения, эта величина в молекуле фуллерена C_{60} равна 7,4-7,6 эВ/атом [84, 85], а в карбиде титана TiC с кубической структурой 51 — 7,2 эВ/атом [80].

Предложенные в [80, 82] представления о геометрии и электронной структуре молекулярных кластеров Ti_8C_{12} хорошо объясняют особенности реакционного поведения этих кластеров по отношению к полярным и неполярным веществам. На основе полученных результатов авторы [88] пришли к выводу, что металлокарбогедрены (в особенности крупные кластеры, состоящие из двух или более соединенных между собой додекаэдров) образуются в условиях высокой концентрации углеводорода и большой мощности лазерного излучения, способствующего дегидрогенизации углеводорода, т. е. в условиях повышенного содержания углерода в плазме. Уменьшение концентрации углеводорода или уменьшение мощности излучения снижают содержание углерода в плазме, вследствие чего при относительном дефиците углерода образуются карбидные наночастицы MC с кубической структурой $B\backslash$, в которых содержание углерода меньше, чем в молекулярных кластерах $M_T C_{,,}$. Из этого ясно, что в условиях газофазного синтеза образование в системах $M-C$ кубических или додекаэдрических структур в большей степени определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами.

В целом плазмохимический синтез с разными способами создания плазмы — один из наиболее перспективных методов получения разнообразных наноструктурных материалов.

Тема 5. Физико-химические основы синтеза наночастиц осаждением из коллоидных растворов

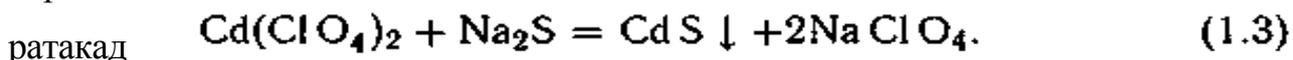
Вопросы. 1. Сущность способа получения наночастиц из коллоидных растворов. 2 Получение нанокристаллических оксид титана, циркония, алюминия, иттрия. 3. Синтез наночастиц смешанного состава 4. Синтез металлических наночастиц восстановлением из солей.

Теоретический материал

1. Осаждение из коллоидных растворов было, по-видимому, первым методом получения дисперсных наночастиц. В Лондоне в музее Королевского института Великобритании (The Royal Institution's Faraday Museum), открытого в 1973 году королевой Елизаветой II, представлены две склянки с коллоидными растворами золота (рис. 1), полученными М. Фарадеем еще в первой половине XIX в. Эти растворы уже почти двести лет сохраняют свою стабильность. Получение и оптические свойства коллоидных растворов золота описаны Фарадеем в 1857 г

1. Сущность способа получения наночастиц из коллоидных растворов

Обычный способ получения наночастиц из коллоидных растворов заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании реакции в определенный момент времени после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Так, нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью металла. Например, нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из смеси растворов перхлората кадмия



мия

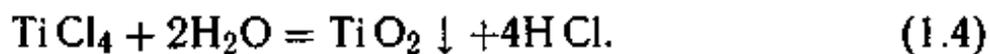
2. $Cd(ClO_4)_2$ и сульфида натрия Na_2S :

Рост наночастиц CdS прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

Коллоидные частицы оксидов металлов получают гидролизом солей [96-98].

Например наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе тетрахлорида

титаня-



2. Получение нанокристаллических оксид титана, циркония, алюминия, иттрия Нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гидрохлоритов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанил-сульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000-1300 К. Для стабилизации коллоидных растворов во избежание коагуляции наночастиц используют полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.



Рис. 1. Коллоидные растворы золота, полученные М. Фарадеем (музей Королевского института Великобритании, Лондон)

Образование металлических или полупроводниковых кластеров с очень малой дисперсией размеров (и даже монодисперсных) возможно внутри пор молекулярного сита (цеолита). Изоляция кластеров внутри пор сохраняется при нагреве до весьма высоких

температур. Например, полупроводниковые кластеры $(\text{CdS})_4$ были синтезированы внутри полостей цеолитов/ Более крупные полупроводниковые наночастицы синтезируют присоединением дополнительных молекул к исходному малому кластеру, который предварительно стабилизирован в коллоидном растворе органическими лигандами. Такой синтез крупных наночастиц можно рассматривать как полимеризацию неорганических соединений.

Наночастицы можно получать также с помощью ультразвуковой обработки

коллоидных растворов, содержащих крупные частицы.

3. Осаждение из коллоидных растворов позволяет **синтезировать наночастицы смешанного состава**, т. е. нанокристаллические гетероструктуры. В этом случае ядро и оболочку смешанной наночастицы создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней. Образование гетероструктур, например, CdSe/ZnS или ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO₂/SnO₂ происходит в результате контролируемого осаждения молекул полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа. Эти гетеронаночастицы можно покрыть слоем еще одного полупроводника. Нанокристаллические гетероструктуры используют в фотокатализе.

Среди всех методов получения нанопорошков и изолированных наночастиц метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции полученных наночастиц.

Существуют различные химические приемы получения наночастиц в коллоидных растворах, однако в любом случае необходимо защитить частицы, чтобы предотвратить их коалесценцию. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда. В качестве лигандов используют различные полимеры.

Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2000 атомов. Металлические кластеры имеют кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру. В этих кластерах центральный атом окружен несколькими оболочками, число атомов в которых равно $10k^2 + 2$ (k — номер оболочки), т.е. первая оболочка содержит 12, вторая — 42, третья — 92 атома и т. д. В кластерах,

стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, где ближайшими соседями атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда. Защита кластеров с помощью внешней оболочки показана на рис. 2: поверхность тёмной коллоидной наночастицы золота Au размером около 12 нм покрыта более светлой оболочкой молекул лиганда. Металлические кластеры, состоящие из 55 атомов, размещённых в двух оболочках, являются, видимо, наименьшими по размеру частицами, ещё сохраняющими часть свойств металла, однако сканирующая туннельная спектроскопия уже свидетельствует о расщеплении электронных уровней в таких частицах при комнатной температуре.

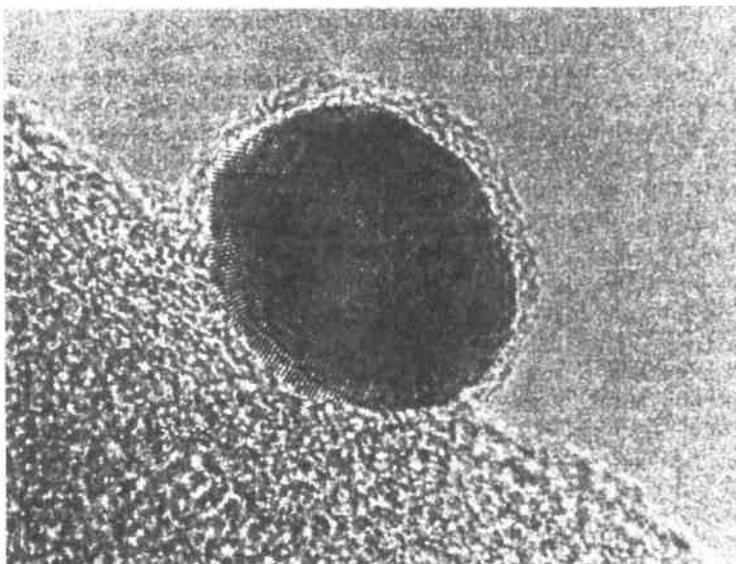


Рис. 2. Коллоидная частица золота размером около 11 x 13 нм, покрытая оболочкой лиганда

4. В последнее время для получения **металлических наночастиц восстановлением из солей** используют микроэмульсии типа "вода-масло" (обратные мицеллы). В этом случае капли воды (раствора) нанометровых размеров, диспергированные в масляной (органической) фазе и стабилизированные поверхностно-активными веществами, выполняют роль микрореакторов для синтеза наночастиц, а размер капель является естественным ограничителем размера наночастиц. Микроэмульсии применяют для синтеза наночастиц серебра, золота, платины, кобальта,

железа; в качестве восстановителя используют борогидрид натрия или гидразин. Восстановлением $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ водородом в присутствии фенантролина получили икосаэдрический кластер палладия, содержащий 561 атом Pd в пяти заполненных оболочках. Молекулы лиганда располагаются на вершинах и ребрах икосаэдра.

Коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц непосредственно (без осаждения) используются в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды. Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокачивают при 1200-1500 К. Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов.

Метод осаждения из растворов получения нанокристаллических композиций из карбида вольфрама и кобальта, предназначенных для изготовления твёрдых сплавов. Коллоидные растворы солей вольфрама и кобальта высушивали распылением, затем полученный порошок подвергали низкотемпературному карботермическому восстановлению во взвешенном слое, благодаря чему сохранялась высокая дисперсность.

При термическом разложении используют обычно сложные элементо-металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и имида металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.