

**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 РЕКОМЕНДАЦИИ**  
**ПО САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**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 самостоятельной работы по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий» для студентов направления 81.03.02 «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 нанотехнологий»

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

## Темы для самостоятельного обучения

### Раздел 1. Физико-химические основы нанотехнологий полимерных наносистем

**Тема 1.** Механизм фазовой инверсии.

**Тема 2.** Фазоинверсионные процессы сухого формирования наносистем

**Тема 3.** Фазоинверсионный процесс мокрого формования

**Тема 4** Термический процесс

### Раздел 2. Физико-химические основы нанотехнологий неорганических веществ и соединений

**Тема 5.** Физико-химические основы синтеза наночастиц и наносистем на основе неорганических соединений при конденсации паров

**Тема 6** Физико-химические основы плазмохимического синтеза

**Тема 7.** Физико-химические основы синтеза фуллеренов

**Тема 8.** Физико-химические основы синтеза кластеров на основе титана

**Тема 9.** Физико-химические основы синтеза наночастиц осаждением из коллоидных растворов

#### Лекция 1. Механизм фазовой инверсии.

Вопросы : 1. Введение . 2. Наноструктурные материалы. 3. Особенности строения и свойства малых атомных агрегаций. 4. Фазо-инверсионные процессы.

5. Механизм фазовой инверсии

Литература

1. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. Учебное пособие. - РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. - 170 с.

2. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. Москва, Химия, 1991. - 336 с

1. Особые физические свойства малых частиц давно, хотя и неосознанно, использовались людьми: еще в древнем Египте были получены образцы цветных стекол, окрашенные коллоидными частицами металлов, или применявшиеся в разные исторические эпохи красящие пигменты. Первым научным упоминанием малых частиц является, по-видимому, открытое в 1827 году шотландским ботаником Р. Броуном беспорядочное движение частиц цветочной пыльцы, взвешенных в жидкости. Коллоидные растворы в период 1850-1860 годов изучал М. Фарадей. Теория броуновского движения была развита А. Эйнштейном и М. Смолуховским. В 1919 году Т. Сведберг

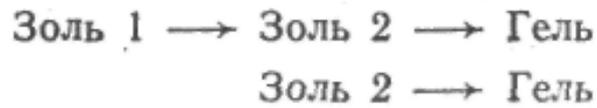
создал метод выделения коллоидных частиц из растворов с помощью ультрацентрифуги. В 1926 году за работы в области дисперсных систем Т. Сведбергу была присуждена Нобелевская премия по химии. В 1959 году лауреат Нобелевской премии Ричард Ф. Фейнман прочитал лекцию под названием «Внизу полным-полно места», в которой впервые была рассмотрена возможность создания веществ (а затем, естественно, отдельных элементов, деталей и целых устройств) совершенно новым способом, а именно, «атомной укладкой», при которой человек манипулирует нужными атомами поштучно, располагая их в требуемом ему порядке.

2. В настоящее время к наноструктурным материалам относят нанопорошки металлов, сплавов, интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и эти же вещества в компактном (bulk) состоянии с зёрнами нанометрового размера, а также нанополимеры, углеродные наноструктуры, нанопористые материалы ( в СССР разработаны обратноосмотические, и ультрафильтрационные и микрофильтрационные мембраны: Дубяга В.П.-1969 г. и Каталевский Е.Е – мембраны на основе эфиров целлюлозы-1970 г.; Карачевцев В.А. – ультрафильтрационные мембраны на основе фторполимеров – 1975 г., Христофоров А.И.- обратноосмотические и ультрафильтрационные мембраны на основе полиакрилонитрила -1976 г, Бон А.И., - мембраны на основе поливинилхлорида- 1978 г., ), нанокompозиты, биологические наноматериалы. В настоящее время наноструктурированные мембраны (обратноосмотические, ультрафильтрационные, микрофильтрационные из различных полимеров) в промышленных масштабах выпускаются во Владимире на различных предприятиях (Бон А.И., Карачевцев В., Тарасов А.В. Дубяга В.П., Каталевский Е.Е.) Создание наноматериалов непосредственно связано с разработкой и применением нанотехнологий. Изучение наноматериалов выявило немало пробелов в фундаментальных знаниях о природе нанокристаллического состояния, его стабильности при различных условиях. В целом область наноматериалов и нанотехнологий очень широка и не имеет четких очертаний.

**3 Особые строение** и свойства малых атомных агрегаций представляют значительный научный и прикладной интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и массивного (объёмного) твёрдого тела. Однако вопрос о том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решен. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства наноматериалов. Длительное время исследования в этом направлении проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, на малых частицах с размером более 1 нм и на ультрадисперсных порошках. Переход от свойств изолированных наночастиц к свойствам массивных кристаллических веществ оставался белым пятном, так как отсутствовало промежуточное звено — компактное твёрдое тело с зёрнами нанометрового размера.

**4. Начиная с 1963 года**, в технологии производства наносистем наиболее интенсивное развитие получили разработка и промышленное освоение нанотехнологий производства полимерных мембран фазо-инверсионными методами

Фазовой инверсией называется процесс, в котором полимерный раствор (растворяющая система представляет собой непрерывную фазу) превращается в набухшую трехмерную макромолекулярную сетку или гель (где полимер — непрерывная фаза). Такой гель образует так называемую фазоинверсионную мембрану — тонкую пленку, предназначенную для использования в качестве барьерного слоя. **5. Механизм фазовой инверсии** Фазовая инверсия начинается либо с перехода молекулярного гомогенного однофазного раствора (золь 1), которому он подвергается в некоторой точке до образования геля, в гетерогенный раствор молекулярных агрегатов, содержащий две взаимодиспергированные жидкие фазы (золь 2), либо непосредственно с золя 2. Другими словами, имеется два реакционных ряда фазовой инверсии:



Сущность фазовой инверсии заключается в появлении в полимерном растворе двух взаимодиспергированных жидких фаз с последующим образованием геля (рис.1). Мицеллярная структура, существующая в первичном геле, т. е. в геле, который образуется сразу вслед за переходом золь 2 - в гель, ничтожно мало отличается от структуры золя 2 в переходном состоянии. Поэтому вследствие идентичности структуры золя 2 и первичного геля допускается структурное, а также и временное «первенство» золя 2 над гелем [2]. Другими словами, структура и функция конечной фазоинверсионной мембраны регулируются в первую очередь изменениями структуры золя 2 и только затем модификацией первичного геля после того, как он будет сформирован. Диспергированная фаза золя 2 содержит сферические капельки или мицеллы, покрытые полимерными молекулами. Внутренний состав мицелл и состав

непрерывной фазы будут различаться от случая к случаю и зависеть от их природы, какой бы вариант фазоинверсионного процесса ни применялся. Для понимания процесса может оказаться полезной феноменологическая модель, первоначально разработанная Каном [3] для описания двухфазной структуры металлических сплавов, а позднее трансформированная на полимерные смеси.

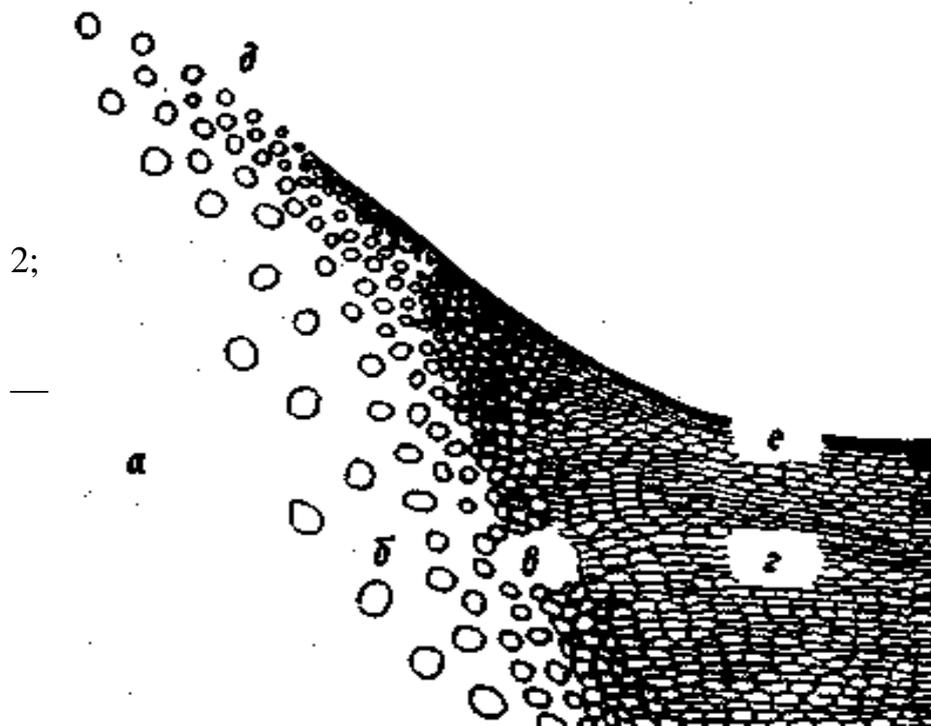


Рис. 1. Механизм образования фазоинверсионных мембран:  
 а — золь 1; б — золь 2;  
 в — первичный гель; г — вторичный гель; д — граница раздела воздух—раствор; е — поверхность барьерный слой [11]

Эта модель объясняет появление изотропных взамодиспергированных доменов в результате разложения спинодаля, т. е. метастабильной области кривой, построенной в координатах объемная доля полимера — температура, и позволяет понять причины, по которым в фазоинверсионных растворах имеет место диффузия в направлении против градиента концентрации. Золь 2 присутствует в том случае, если какой-нибудь фактор или содействует разделению на две фазы и (или) предотвращает рекомбинацию двух фаз в единую фазу.

## **Лекция 2 Фазоинверсионные процессы сухого формирования наносистем**

Вопросы: 1. Сущность фазоинверсионного процесса сухого формования  
2. Стадии фазоинверсионного процесса образования мембран. 3. Зависимость массы отливочного раствора и толщины мембраны от продолжительности сушки  
4. Взаимодействие в системе |осадитель полимера – растворитель. 5. Модель структуры полимера, содержащего нерастворяющий пластификатор. 6. Главные факторы, определяющие пористость и пространственные характеристики пор мембран, полученных сухим формованием

Литература

1. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. Учебное пособие. - РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. - 170 с.
2. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. Москва, Химия, 1991. - 336 с

1. Сухое формование, при котором происходит полное испарение растворяющей системы, — наиболее старый и легкий для объяснения фазоинверсионный процесс. При получении мембран из отливочного раствора нитрата целлюлозы конечная толщина получающейся из него мембраны заметно меньше первоначальной толщины отливки из-за потерь растворителя и увеличения в результате этого концентрации полимера в единице объема. Однако наличие пустот обуславливает существенно большую толщину, чем толщина плотной мембраны, содержащей то же количество полимера

**2. На основании** данных зависимости уменьшения массы мембраны от времени сушки можно представить следующие стадии образования мембран в процессе сухого формования:

1. Потеря летучих растворителей и инверсия прозрачного раствора в мутный двухфазный- (золь 2) раствор. Кроме того, раствор может быть изначально мутным— типа золя 2. Легкость обработки и воспроизводимость увеличиваются, если раствор сначала находился в состоянии золя 1 или, по крайней мере, золя 2, которое более или менее удалено от точки начального гелеобразования. Таким образом, в большинстве случаев желательно составить рецептуру золя 1 так, чтобы он не претерпевал инверсий в золь 2 в течение некоторого времени после отливки раствора полимера на подложку.

2. Образование геля; оно сопровождается уменьшением коэффициента отражения отливочного раствора.

3. Усадка геля с синерезисом и без него. В случае безбарьерных мембран синерезис вызывает появление «выжатой» жидкости на поверхности раздела воздух — раствор, которое может иметь место на обеих поверхностях, если мембрана отлита на пористую подложку.

4. Опорожнение капилляров. В этот момент нерастворяющаяся жидкость, окруженная в значительной степени гелем, уходит, оставляя за собой пустые капилляры. По мере опорожнения капилляров мембрана приобретает непрозрачность, обычно с образованием прекрасных «снежных» узоров, которые постепенно заполняют объем мембраны до тех пор, пока она не станет полностью непрозрачной

*3. Таблица 1. Зависимость массы отливочного раствора и толщины мембраны от продолжительности сушки*

<b>Продолжи- тельность, мин</b>	<b>Масса рас- твора, г</b>	<b>Толщина мембраны, мкм</b>
0	10,5	650
0,40	9,5	—
0,83	9,0	500
1,58	8,5	—
2,08	8,0	450
2,8	7,5	350**
4,0	7,0	300
24,16	3,0	150
74	1,25	115
130	0,99	—
900	0,82	100

#### 5. Потеря остаточного нерастворителя (окончательная сушка).

Окончательная сушка может занимать от 2 недель до 6 мес. в зависимости от таких факторов, как летучесть и концентрация остаточной жидкости в мембране после ее изготовления и температуры хранения.

**4. Если в растворе присутствуют осадитель полимера и растворитель, то возможны по крайней мере три ситуации.**

1. Разделение на две жидкие фазы не происходит до образования геля.

2. Разделение фаз может иметь место до образования геля, если растворимость полимера в растворителе ограничена.

3. В тех случаях, когда взаимодействие П — П очень сильное, как, например, при испарении растворов найлона 6,6 в 90%-й муравьиной кислоте [7], образуется гель с прочными (возможно, кристаллическими) поперечными сшивками.

И внутри мицеллы, и в непрерывной фазе двухкомпонентной системы содержатся области, обедненные полимером, тогда как стенка мицеллы содержит области, богатые полимером (рис. 1).

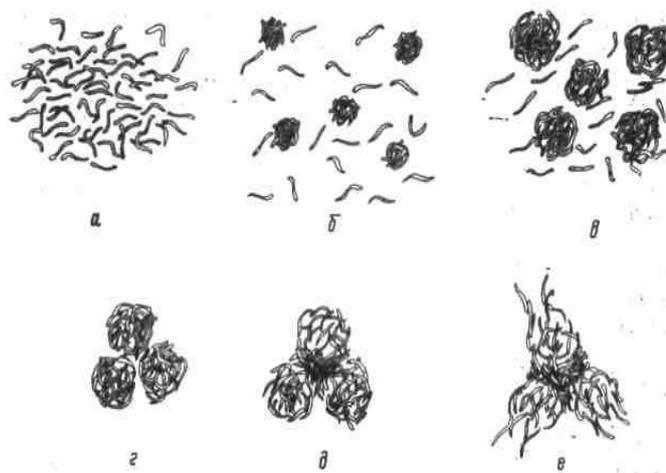


Рис. 1. Модель структуры пластика, содержащего нерастворяющий пластификатор [8]

Рис. 2. Процесс формирования мембраны [4]

взаимодействиями П — Р. Однако большинство отливочных растворов для сухого формования включает три или более ком-

понента: полимер, летучий растворитель и один или несколько порообразователей, относящихся к группе нерастворителей по характеру взаимодействия полимер — растворитель. Нерастворитель должен быть менее летучим, чем растворитель. На практике разница между температурами кипения растворителя и нерастворителя



должна составлять «е менее 30—40 °С. Если даже на коллоидном уровне золь 1 является гомогенным (рис. 2,а), то по мере испарения растворителя совместимость уменьшается. В конце концов, растворяющая способность остающейся растворяющей системы становится недостаточной для того, чтобы сохранять золь 1, и происходит инверсия в золь 2 (рис. 2,б). Большинство полимерных молекул распределяется вокруг образовавшихся мицелл так, что относительно небольшое их количество (возможно, 0,5%) остается диспергированным в жидкой маточной среде, содержащей мицеллы. Внутренняя часть мицеллы в этом случае состоит из жидкости с высокой концентрацией нерастворяющих компонентов отливочного раствора. В типичных процессах сухого формования основными причинами несовместимости, приводящими к фазовой инверсии, образованию геля и сохранению его пористости, несмотря на наличие сил, приводящих к коллапсу геля, являются присутствие нерастворителя в отливочном растворе и (или) значительные взаимодействия П — П. Поскольку потеря растворителя продолжается и после фазовой инверсии, сферические мицеллы приближаются друг к другу (рис. 2,в), окончательно вступая в контакт в начальной фазе образования геля (рис. 2,г). По мере того как сетка геля сжимается, мицеллы деформируются в многогранники, и полимерные молекулы диффундируют в стенки граничащих мицелл, вызывая, перемешивание молекул полимера «а'Поверхности (рис. 2,д). Наконец, если: стенки достаточно тонки, например при высоких начальных концентрациях компонентов раствора (за исключением полимера и растворителя),, вызывающих образование многочисленных мицелл с большой общей площадью поверхности, то сжатие вызывает разрыв стенок, которые затем втягиваются и формируют чулкоподобный остов, образующий сетку геля (рис., е)

**6. Главными факторами, которые определяют пористость и пространственные характеристики пор мембран, полученных сухим формованием, являются:**

1) объемная концентрация полимера в золе 2, которая обратно пропорциональна пористости геля;

2) отношение объема нерастворителя к объему полимера в золе 2, которое прямо пропорционально пористости геля;

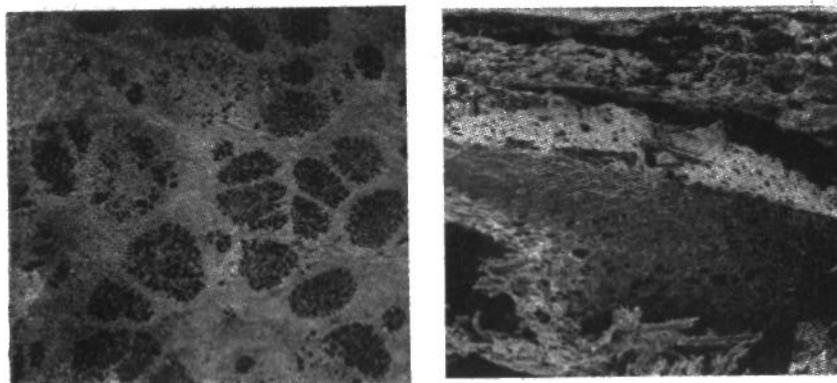
3) разница между точками кипения растворителя (-лей) и нерастворителя (-лей), которая пропорциональна пористости и размеру пор;

4) относительная влажность, которая пропорциональна пористости и размеру пор;

5) присутствие более чем одного полимера с неполной совместимостью, которое уменьшает пористость;

б) присутствие полимера с высокой  $M$ , которое влечет за собой увеличение

пористости, так как возрастание  $M$  полимера уменьшает совместимость и, таким образом, приводит к более раннему образованию геля.



*Рис. 3.* Микрофотография поперечного сечения ацетатцеллюлозной мембраны, полученной сухим формованием, с нарушением целостности пористого слоя

### **Лекция 3. Фазоинверсионный процесс мокрого формования**

Вопросы: 1. Сущность процесса мокрого формования 2. Раствор для мокрого формования. 3. Составы осадительных ванн 4. Физическая модификация структуры первичного геля 5. Отжиг пористой мембраны 6. Структура объема мембраны. 7. Формирование барьерного слоя мембраны. График зависимости содержания воды в мембране от давления

**1. Мокрое формование** — процесс, в котором одновременно происходят испарение и диффузия, представляет собой вариант фазоинверсионного процесса, в котором вязкий полимерный раствор либо частично упаривается, после чего его помещают в ванну, где все, что удаляется из системы растворитель - порообразователь, заменяется на нерастворитель, либо сразу помещается в нерастворяющую гелеобразующую ванну для обмена растворяющей системы на нерастворитель. Конечные продукты процесса мокрого формования представляют собой водонабухшие мембраны, содержание воды в которых — эквивалент пористости в процессе сухого формования — является основным и решающим фактором их функциональных характеристик! Поэтому при рассмотрении процесса мокрого формования основное-внимание будет уделено влиянию таких переменных, как состав отливочного раствора и параметры окружающей среды, с точки зрения их воздействия на содержание воды в мембране [14, 15].

**2. Раствор для мокрого формования** должен быть относительно вязким ( $10^4$  мПа·с) в момент погружения в нерастворяющий, для того чтобы он сохранял

свою целостность на всем протяжении образования геля. Если раствор слишком текуч, то первичный гель будет разрушаться под действием массы нерастворителя и сил, вызванных различными потоками, начинающимися; проявлять себя во время погружения. Требование высокой и, следовательно, высокой концентрации полимера в большинстве случаев не согласуется с достижением высокой пористости в результате включения в раствор нерастворяющих порообразователей. Поэтому порообразователи, используемые в отливочных растворах для мокрого формования, выбирают из веществ, вызывающих набухание, — из области слабых растворителей спектра взаимодействий полимер — растворитель). Кроме того, наличие порообразователей в отливочном растворе до его погружения в нерастворяющую гелеобразующую ванну не является обязательным для каждого раствора в процессе мокрого формования. Во многих случаях;—особенно при использовании нелетучего растворителя, обладающего сильным сродством к нерастворителю гелеобразующей ванны, фазоинверсионная последовательность золь 1 - золь 2 - гель наблюдается просто при погружении в нерастворитель. В таких случаях двухкомпонентный раствор (полимер + растворитель) становится в действительности трехкомпонентным (полимер + растворитель + нерастворяющий порообразователь) в результате диффузии нерастворителя вовнутрь, а растворителя — изнутри только что зарождающегося мембранного геля.

**3. Составы осадительных ванн.** На действие сильного нерастворителя — воды — могут влиять другие компоненты отливочного раствора. Присутствие лиотропных солей приводит к агрегации молекул воды вокруг электрофильных катионов, что значительно изменяет ее свойства [14]. Результатом этого является изменение роли воды, которая из нерастворителя превращается в вызывающий набухание агент. Другие полярные нерастворители, такие как алифатические спирты, воздействуют во многом так же, как вода, за исключением того, что их нерастворяющая способность менее резко выражена.

Температура гелеобразующей ванны также оказывает большое влияние на структуру и функцию мембран. Повышение температуры ускоряет начало образования геля, что, в свою очередь, приводит к увеличению размера пустот, степени набухания и проницаемости и уменьшению селективности.

Увеличение продолжительности испарения (сушки) до погружения в нерастворяющую среду вызывает уменьшение размеров ячеек и пористости и, следовательно, уменьшение проницаемости. Селективность сначала увеличивается, а затем уменьшается из-за некоторого набухания и переотверждения барьерного слоя, по мере того как концентрация растворителя в нерастворяющей ванне увеличивается.

Чем более высоким сродством обладает гелеобразующая среда к

компонентам отливочного раствора, тем более постепенно будет происходить переход золь 2 - гель и тем большей будет пористость мембраны.

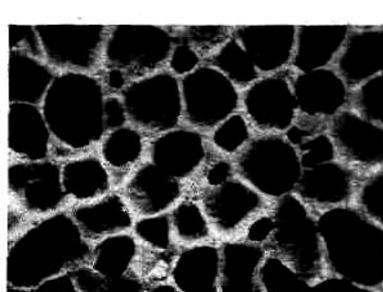
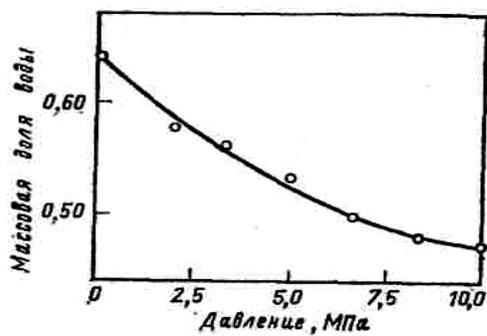
Как только первичный гель образовался, он в принципе может быть использован самостоятельно (в частности, для процессов с применением невысокого давления) или подвергнут различным физическим и (или) химическим модификациям для превращения его во вторичный гель, который может быть более пригоден для какого-либо конкретного использования.

**4. Физической модификации структуры первичного геля** прибегают для уменьшения или увеличения пористости (степени набухания, объема пустот, содержания воды и т. д.), размера пор, проницаемости и селективности. Для увеличения пористости может быть использована методика получения пористых мембран из плотных пленок через набухание в растворителе с последующей фиксацией структуры. Для изменения структуры геля, направленные на уменьшение пористости, направлены отжиг, сдавливание, усадка в растворителе.

**5. Отжиг пористой мембраны** (особенно такой, которая содержит нерастворитель, способный действовать в некоторой степени как пластификатор) приводит к уменьшению объема пустот и проницаемости и, поскольку размер пор обычно тоже уменьшается,— к увеличению селективности. Это объясняется тем, что тепловая энергия вызывает поступательное движение макромолекул, в результате чего полярные группы на тех же и (или) соседних молекулах могут сблизиться настолько, что образуют фактически сшивки за счет диполь-дипольных взаимодействий. Эти сшивки стремятся уменьшить подвижность цепей; в нерастворяющей среде их возникновение необратимо из-за неспособности нерастворителя сольватировать и, следовательно, внедряться между полярными группами.

Отжиг сопровождается непрерывным изменением одних свойств и скачкообразным — других. Непрерывно уменьшается содержание воды и объем пустот с повышением температуры (рис. 1,2). Во время отжига содержание воды в первичном геле уменьшается из-за образования поперечных сшивок, уменьшения числа водородных связей и размеров кластеров самой воды.

Поскольку структура поверхностного барьерного слоя близка к структуре объема полимера, следует ожидать, что для значительного уплотнения этого слоя потребуются давления, превышающие предел текучести полимера при сжатии.



#### **Лекция 4. Термический процесс**

Вопросы: 1 Область применения. 2. Особенности термического процесса формирования мембран. 3. Полимеры и латентные растворители. 4.

Фазоинверсионный процесс со вспомогательным полимером

Литература

1. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. Учебное пособие. - РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. - 170 с.

2. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. Москва, Химия, 1991. - 336 с

1. Термический процесс [19] применим к тем полимерам, для которых другие фазоинверсионные процессы недоступны из-за их слишком малой растворимости. По существу в термическом процессе используют латентный растворитель, т. е. вещество, являющееся растворителем только при повышенных (80-220 °С) температурах, и тепловую энергию для получения золя 1, который при охлаждении инвертируется в золь 2 и при дальнейшем охлаждении — в гель. Причиной несовместимости, вызывающей появление золя 2, является потеря растворяющей способности при отводе тепла. В качестве латентных растворителей могут использоваться и жидкие, и твердые вещества. Однако если применяется твердое вещество, то оно должно быть жидким при температуре, при которой появляется

золь 2. Поскольку латентные растворители представляют собой нелетучие вещества, они удаляются из конечного геля экстракцией жидкостью, которая является растворителем для латентного растворителя и нерастворителем для полимера.

**2. Особенности термического процесса формирования мембран.** Хотя термический процесс наиболее универсальный из всех фазоинверсионных процессов, поскольку он может быть использован для широкого круга как полярных, так и неполярных полимеров, мембраны таким способом получают главным образом из полиолефинов, в частности из полипропилена. В качестве латентных растворителей может использоваться большое число веществ (табл. 1). Они обычно содержат одну или две углеводородные цепи, оканчивающихся полярными гидрофильными группами. Следовательно, они проявляют (поверхностную активность, которая может объяснить их способность к образованию эмульсионных мицелл золь 2 при повышенных температурах. Одним из таких растворителей, получивших широкое применение, является жирный N-диэтаноламин (ЖДЭА) процесс имеет ряд уникальных особенностей. Так, ячейки в конечной гелевой фракции «Имеют сферическую" Форму, Известно, что сферическую форму имеют мицеллы всех фазоинверсионных мембран, но только в момент образования золь 2, а растворах при термическом процессе сферическая форма мицелл сохраняется в конечной закрытоячеистой структуре геля (рис. 1). Диаметр ячеек составляет 1—10 мкм, а отверстия или поры между ними имеют диаметр от 0,1 до 1 мкм с узким распределением пор по размерам. Мицеллы золь 2 мембран, полученных сухим и мокрым формованием, деформируются в многогранники и выравниваются в процессе их окончательного формирования. Кроме того, только с помощью термического процесса могут быть получены изотропные мембраны большой толщины. Анизотропность мембран, получаемых мокрым и сухим формованием, увеличивается с ростом их толщины. Это уникальное свойство гелей термического процесса делает их подходящими для использования в качестве контейнеров для управляемого выделения веществ, в котором гели могут быть охлаждены, размолоты, экстрагированы и наполнены, например, летучими репеллентами.

Если раствор охлаждается медленно (8—1350°С/мин), то появляются мицеллы золя 2. Однако если охлаждение слишком быстрое ( $\sim 2000^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), то на фотографии, полученной при помощи сканирующего электронного микроскопа, можно увидеть непрерывную «кружевную» непористую полимерную сетку (рис. 2). Эта сетка представляет собой охлажденную структуру золя 1, которая по кинетическим причинам неспособна принять конфигурацию золя 2, прежде чем станет неподвижной.

Если раствор охлаждается в процессе отливки на металлическую ленту, то нижняя поверхность, т. е. сторона, обращенная к ленте, будет покрываться поверхностным барьерным слоем.

#### 4.1 Полимеры и латентные растворители

Полимер*	Латентный растворитель	Температура экструзии, °С
ПЭНП	Насыщенные длинноцепные спирты	—
ПЭВП	ЖДЭА	250
ПП	»	210
ПС	ЖДЭА, дихлорбензол	200
ПВХ	транс-Стильбен	190
СББ	ЖДЭА	195
ЭАК	»	190
Норил (ПФО/ПС)	»	250
ЛБС	Додеканол-1	200
ПММА	Бутандиол-1,4, лауриновая кислота	210
Найлон 11	Сульфолан	198
ПК	Метанол	—

\* Общепринятые условные обозначения.

Это прямо противоположно тому, что обычно происходит в процессах мокрого и сухого формования. Толщина барьерного слоя приблизительно равна толщине стенки отдельной ячейки; он может быть либо цельным (абсолютно непористым), либо нецельным (некоторая пористость), что зависит от условий его формирования. Наличие непрерывного барьерного слоя желательно, если мембрану предстоит использовать для газоразделения, ГФ, УФ и т. д. С другой стороны, если барьерный слой нежелателен, то он может быть удален непродолжительной обработкой мембраны подходящим растворителем, таким как гексан, в случае полипропилена.

Латентный растворитель удаляется из мембранного геля после того, как его прочность оказывается достаточной для дальнейшей обработки. Типичные выщелачивающие агенты — это летучие жидкости, такие как изопропанол, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, этанол и гептан.

#### **4. Фазоинверсионный процесс со вспомогательным полимером**

В фазоинверсионном процессе с использованием вспомогательного полимера (ФИВП) применяют растворы, содержащие растворитель и два физически совместимых полимера для формирования плотной пленки с морфологией взаимопроникающей и полимерной сетки (ВПС). После полного (сухой ФИВП процесс) или частичного (мокрый ФИВП процесс) испарения растворителя пленку погружают в жидкость, обычно воду, которая является растворителем для одного из полимеров и нерастворителем — для другого. Нерастворимая сетка, остающаяся после выщелачивания, представляет собой безбарьерную микропористую мембрану. Полимер, который выщелачивают, играет роль нерастворяющего порообразователя, хотя и имеет более высокую молекулярную массу, чем обычно. С его помощью мембранный полимер

прини

мает образования геля. На практике для ФИВП смесей требуется физическая, но не с единой  $T_c$ , совместимость. При слишком хорошей совместимости предположительно образуется структура золя 1, представляющая собой гель, не принявший необходимую конфигурацию золя 2.

ФИВП мембраны — это обычно безбарьерные, изотропные, с узким распределением пор по размерам мембраны с промежуточной пористостью («50»), характеризующиеся хорошими или даже отличными механическими свойствами. При выборе мембранного и выщелачиваемого полимеров для ФИВП протесов следует руководствоваться правилами совместимости полимерных смесей, что, к сожалению, в настоящее время и означает необходимость делать выбор в значительной степени эмпирически.

Мембраны, полученные в процессе ФИВП, могут быть использованы в качестве микропористых подложек для тонкопленочных композитов. Это особенно привлекательно в методе обратной последовательности (ОП) для формирования тонкопленочных композитов, свободных от дефектов, где тонкая пленка может осаждаться до выщелачивания вспомогательного полимера, тем самым обеспечивая создание плотной непроницаемой поверхности, являющейся идеальной для порытия. После осаждения и (или) отверждения подложечной композитной мембраны может быть сделан пористым с помощью выщелачивания.

**Лекция 5. 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.

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 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 пластин, лент, иголок усов, нитей и даже трубок.

### 3. Схема установки газофазного синтеза

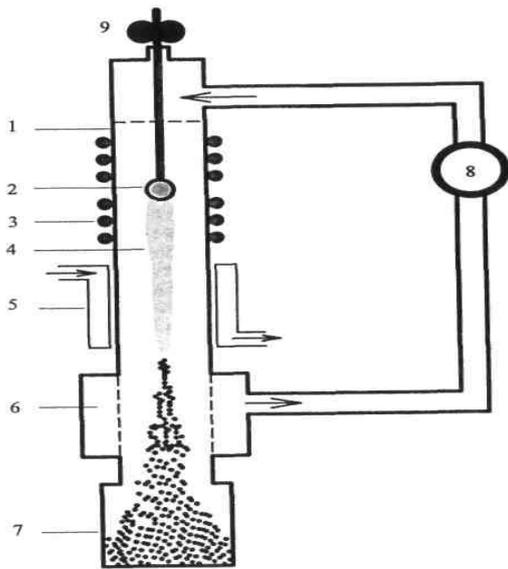


Рис. 1.1. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе : 1 - испаритель, 2 - капля, 3 - индуктор, 4 — аэрозоль, 5 — холодильник, 6 — фильтр, 7 — контейнер, 8 — насос, 9 — механизм подачи проволоки

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.

Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких

сотен нанометров.

Особое место в газофазном синтезе занимают исследования по получению кластеров алмаза из газовой фазы ( $\text{CO}_2$ , 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.

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

. Нанокристаллические порошки оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  получали испарением оксидных мишеней в атмосфере гелия [29], магнетронным распылением циркония в смеси аргона и кислорода [30], контролируемым окислением нанокристаллов иттрия [31].

**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 наночастиц 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.

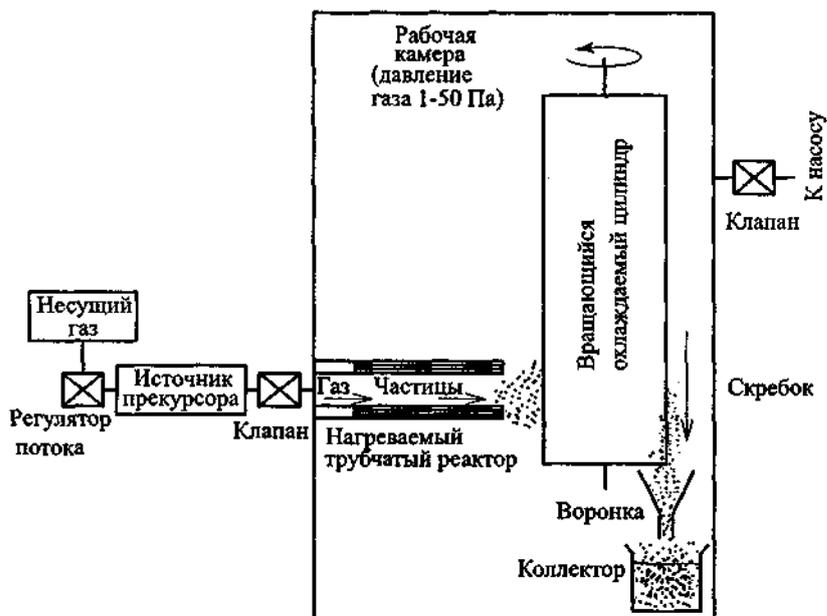


Рис. 1.2. Схема аппаратуры

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  $\delta$ , доля поверхностного слоя в общем объеме частицы равна

$$\Delta V/V = \left[ \frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] / \frac{\pi}{6} D^3 \approx \frac{6\delta}{D}. \quad \text{При толщине поверхностного}$$

слоя  $\delta$ , 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.

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

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 сверхвысокоочастотного 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 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимический метод 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 заданными 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 субмикрочастицы 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 к плазмохимическому синтезу [54-58]. Надежность и экономичность синтеза нанопорошков в стимулированных лазером газофазных реакциях делают этот метод вполне конкурентоспособным 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, Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub> и SiC дано в работе [54]. Порошки кремния получали пиролизом газообразного силана SiH<sub>4</sub> с использованием CO<sub>2</sub>-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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> синтезировали из газовой смеси силана SiH<sub>4</sub> и аммиака NH<sub>3</sub>. 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> границы разброса по размерам зёрен от 10 до 25 нм). В отличие от нанопорошка кремния зёрна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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, субмикрокристаллические 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.

## **Лекция 7 .Физико-химические основы синтеза фуллеренов**

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

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 С<sub>6</sub> 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 Не; 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 С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>. Для получения фуллеренов вместо электрической дуги используют также электронно-лучевое испарение и лазерный нагрев.

Центральное место среди фуллеренов принадлежит молекуле С<sub>60</sub>, имеющей наиболее высокую симметрию и, как следствие, наибольшую стабильность. По форме молекула фуллерена С<sub>60</sub> напоминает крышку футбольного мяча и имеет структуру правильного усечённого икосаэдра (рис. 1.3). В молекуле фуллерена С<sub>60</sub> 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 С<sub>60</sub> составляет 0,72-0,75 нм. При кристаллизации С<sub>60</sub> 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<sub>70</sub>, 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<sub>60</sub> была теоретически предсказана еще в начале 1970-х годов в расчетах потенциально возможных каркасных структур, построенных из атомов углерода [62, 63].

Очень необычны свойства фуллеренов. Так, кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники и обладают фотопроводимостью, а кристаллы C<sub>60</sub>,

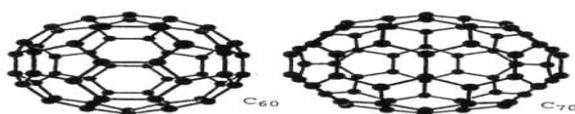


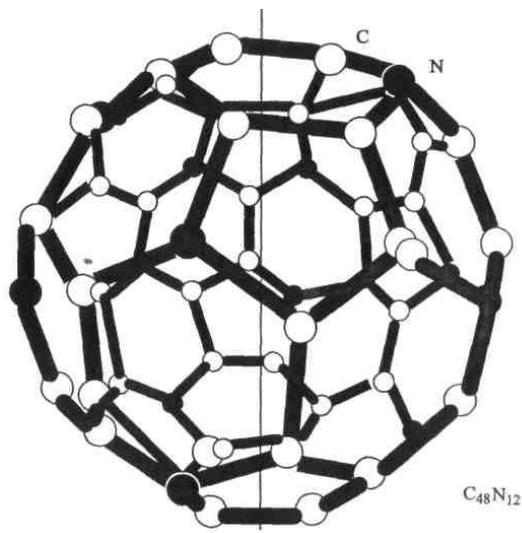
Рис. 1. Структура наиболее важных фуллеренов C-60 построена как футбольный мяч и имеет диаметр около 0,7 нм. Все фуллерены содержат гексагональные шестичленные и пентагональные пятичленные кольца, из атомов углерода

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 20ГПа, а при нагреве фуллерена до 1500 К для перехода в алмаз достаточно давления 7ГПа (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.

Открытие фуллеренов C<sub>n</sub> (n= 60-90) и последующие исследования показали, что кластеры C<sub>n</sub> содержащие менее 60 атомов углерода, мало устойчивы.

3. Стабилизация углеродных фуллеренов  $C_{60}$  с малым числом атомов рассматривается получение эндоэдральных комплексов  $M@C_{28}$ , в которых атом доминирующего элемента вводится внутрь углеродной сферы. Подобный

эндоэдральный комплекс  $Ti@C_{28}$  синтезирован, в частности, с титаном [66].



I

Рис. 2 Структура фуллерена  $C_{48}N_{12}$  (сплошная линия показывает положение оси симметрии  $C_6$ ) [65]

Стабилизация неустойчивого фуллерена  $C_{28}$  путем интеркалирования в его объем атомов неметаллических 2p-элементов (B, C, N и O) и металлических 3d-элементов (Sc, Ti, V, Cr,

Fe и Si) 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.

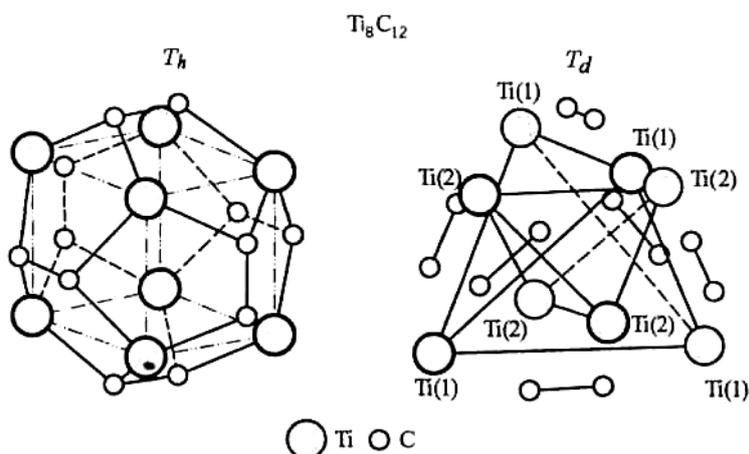
## Лекция 8 .Физико-химические основы синтеза кластеров на основе титана

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)

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  $90^\circ$ . Разница в позициях атомов титана структуру, подобную

клетке.

Действительно, выполненные **расчеты равновесной кристаллической и электронной структуры кластера  $Ti_8 C_{12}$**  [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  $Ti_8 C_{12}$  различаются почти в полтора раза и равны  $3,76a_0$  и  $2,63a_0$  ( $a_0 = 0,052918$  нм — радиус первой борновской 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  $Ti_8 C_{12}$  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  $Th$  (7), 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  $B_1$ , в которых содержание углерода меньше, чем в молекулярных кластерах  $M_7C_{12}$ . Из этого ясно, что в условиях

газофазного синтеза образование в системах М-С 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.

### **Лекция 9 .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.



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,  $\text{CdSe/ZnS}$  или  $\text{ZnS/CdSe}$ ,  $\text{HgS/CdS}$ ,  $\text{ZnS/ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  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.

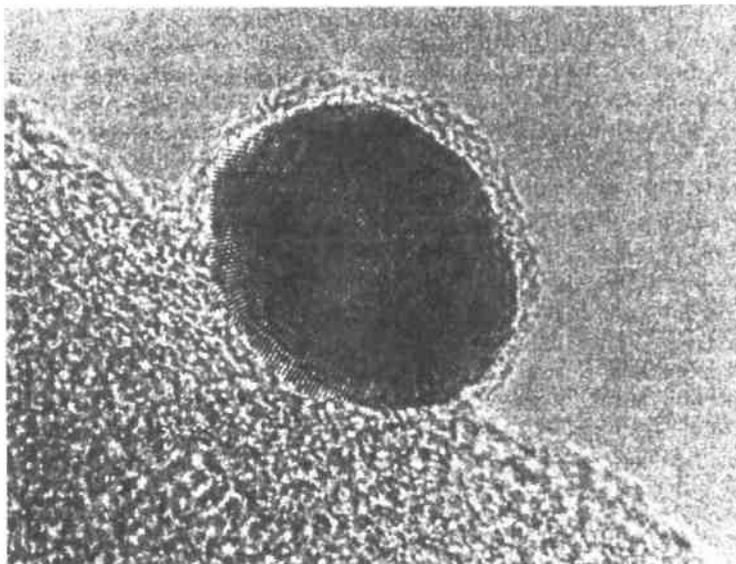


Рис. 2. Коллоидная частица золота размером около 11 x 13 нм, покрытая оболочкой лиганда

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 агрегированных 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 имиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы.