



ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

РУМЯНЦЕВА  
МАРИНА НИКОЛАЕВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН  
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ  
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ  
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.  
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ  
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ  
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,  
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,  
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ  
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТКУ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
**ШАПОВАЛОВУ ТАТЬЯНУ ДМИТРИЕВНУ**



## Оглавление

<b>Лекция 1. Введение.....</b>	<b>5</b>
Наночастицы. Размерный эффект .....	5
Вклад поверхности. Исследование поверхностных явлений.....	6
Особенности химии наноматериалов: .....	6
Лабильность наносистем.....	7
Классификация дисперсных систем по размерности.....	7
Нульмерные наноструктуры .....	8
Одномерные наноструктуры .....	9
Двумерные наноструктуры .....	9
Трёхмерные наноструктуры.....	9
Классификация дисперсных систем по химической природе .....	10
Практические приложения наноструктурных материалов .....	11
Материалы для катализаторов и газовых сенсоров.....	12
Мотивация для создания наноматериалов.....	14
<b>Лекция 2. Основы термодинамики поверхностных явлений.....</b>	<b>15</b>
Методы получения наноматериалов.....	15
Способы синтеза высокодисперсных химических соединений.....	16
Термодинамические системы.....	16
Условия самопроизвольного протекания реакции .....	17
Термодинамическая оценка возможности реакции .....	18
Химическое равновесие .....	18
Химический потенциал .....	19
Гетерогенные системы. Равновесие, фазовые диаграммы.....	20
P-T-x диаграммы – основа выбора параметров синтеза.....	21
Вклад поверхности. Термодинамика поверхности .....	22
Коэффициент поверхностного натяжения.....	23
<b>Лекция 3. Фундаментальные механизмы образования высокодисперсных систем</b> <b>.....</b>	<b>25</b>
Формирование зародышей новой фазы .....	25
Пересыщение .....	26
Эволюция системы .....	27
Механизм остальдовского созревания.....	27
Коалесценция.....	29
Стабилизация наночастиц за счёт поверхностной сегрегации .....	29
Особенности гомогенной нуклеации в водных растворах.....	30
Гетерогенная нуклеация .....	30

---

Эпитаксия.....	33
<b>Лекция 4. Устойчивость дисперсных систем.....</b>	<b>35</b>
Дисперсные системы.....	35
Условие самопроизвольного образования дисперсной системы из макрофазы.....	35
Устойчивость лиофобных дисперсных систем.....	36
Теория ДЛФО.....	37
Типы взаимодействия между частицами.....	37
Энергия взаимодействия фаз.....	39
Составляющие расклинивающего давления.....	40
Гидрофильное и гидрофобное взаимодействие.....	43
Стабилизация частиц дисперсной фазы. Структурно-механический барьер.....	43
<b>Лекция 5. Золь-гель технология.....</b>	<b>45</b>
Золи и гели. Классификация. Стадии золь-гель процесса.....	45
Стадия 1. Приготовление истинных растворов.....	46
Стадия 2. Образование золя.....	46
Стадия 3. Гомогенное зародышеобразование.....	47
Стадия 4. Поликонденсация.....	47
Стадия 5. Гелеобразование (коагуляция).....	48
Стадия 6. Сушка.....	49
Стадия 7. Кристаллизация.....	50
Темплатный синтез.....	50
Синтез в нанореакторах.....	51
Синтез в микро- и миниэмульсиях.....	53
Синтез в плёнках Ленгмюра-Блоджетт.....	53
<b>Лекция 6. Коллоидный синтез нанокристаллов полупроводников.....</b>	<b>55</b>
Квантовые точки. Связь оптических свойств и размера частиц.....	55
Методы получения квантовых точек. Коллоидные квантовые точки.....	56
Синтез квантовых точек материалов $A^{II}B^{VI}$ .....	58
Кинетический и диффузионный режим роста. Фокусировка размеров.....	59
Рост анизотропных кристаллов.....	60
Синтез квантовых точек со структурой ядро/оболочка.....	61
Варьирование свойств КТ: темплатный синтез, легирование.....	62
Методы синтеза и модификации КТ нанокремния. Применение ККТ.....	63

## Лекция 1. Введение

### Наночастицы. Размерный эффект

Приставка «нано» означает размерность  $10^{-9}$ . Во столько раз отличается, например, диаметр земного шара и монеты, стандартное яблоко и гидродинамический диаметр молекулы воды. Линейный размер структурных единиц наноматериалов измеряется в пределах примерно от 1 до 1000 атомных (молекулярных) слоёв. Их объём – от  $10^0$  до  $10^6$  атомов (молекул).

Наиболее простое определение наноструктурных материалов связано с геометрическими размерами их структуры (рис. 1.1). В единичных атомах, 2-х атомных молекулах и малых кластерных соединениях 100% атомов являются поверхностными. При переходе к более крупным кластерным соединениям процентное содержание поверхностных атомов уменьшается, а диаметр увеличивается и измеряется в нанометровых величинах.

Типы металлических частиц	I	II	III	IV	V	VI	
Количество атомов, q	1	2	3-12	13-150	151-21100	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$> 10^6$
Средний диаметр, d, Å	2,4-3,4	4,5-6	3,5-8	8-20	20-100	100-300	$> 300$
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	$< 2$
Количество внутренних слоев в частице	0	0	0	1-3	4-18	$> 18$	много
Соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	$ML_n$	$L_nM$ $-ML_n$	$q/n < 1$	$q/n = 1$	$q/n > 1$	$q > n$	$q \gg n$
	Моно-ядерные соединения металлов	Биядерные соединения металлов "металл-металл"	Кластерные соединения металлов		Коллоидные металлы		Ультрадисперсные металлические частицы

Рис. 1.1. Шкала размеров металлических структур.

**Наночастица** – это микроскопическая частица, размер которой измеряется в нанометрах (аэродинамический диаметр от 1 до 100 нм). Данная величина является условной и необходима только для формальной классификации.

**Размерный эффект** – это проявление свойств, отличных от свойств объёмной фазы, при близости размера наночастиц с корреляционным радиусом того или иного физического явления. Примером может служить влияние размера частиц металлов на их окраску. Для золь металлов при уменьшении размеров частиц наблюдается переход окраски из красной в синюю область. На этом эффекте было основано создание цветных стёкол для витражей.

## **Вклад поверхности. Исследование поверхностных явлений**

При увеличении размера кластера от 1 до 5 нм содержание поверхностных атомов уменьшится с 92% до 45%. Если размер кластера достигнет 20 нм, то доля поверхностных атомов составит не более 15%. Итак, при увеличении размера частиц наблюдается уменьшение доли атомов, которые находятся на поверхности и увеличение доли атомов, которые находятся внутри частицы. Это говорит о том, что для частиц маленького размера вклад поверхностных атомов будет достаточно большим. Во всех эффектах и процессах, которые происходят с участием этих частиц, следует учитывать вклад поверхностных атомов.

При исследовании транспорта носителей заряда на постоянном токе мы будем иметь дело с интегральной характеристикой, которая будет включать в себя величину электропроводности, связанную как с объёмом частиц, так и с их поверхностью. При переходе к спектроскопии импеданса, т.е. при исследовании электрических свойств этого же материала на переменном токе, мы сможем разделить вклады от объёмной проводимости и проводимости границ.

Поскольку вклад поверхности велик, очень удобными оказываются методы, определяющие вклад поверхностных процессов. Для характеристики строения наноразмерных материалов удобно использовать спектроскопию комбинационного рассеяния (которая позволит определить некоторые особенности, связанные с поверхностными явлениями) в сочетании с рентгеновской дифракцией, которая даёт представление об объёмных характеристиках материала.

Метод инфракрасной спектроскопии позволит определить группы атомов, которые абсорбированы на поверхности твёрдого тела, что даёт информацию об устройстве веществ в высокодисперсном нанокристаллическом состоянии. Часто для характеристики столь маленьких размеров необходимо использовать синхротронные методы, связанные с рентгеновским поглощением.

Для материалов, функциональный смысл которых связан с поверхностью (например, для катализаторов), удобными оказываются методы, которые определяют продукты процессов, протекающих на поверхности таких высокодисперсных веществ.

### **Особенности химии наноматериалов:**

1. Значимость слабых нековалентных взаимодействий. Такие взаимодействия делятся на лиофильные/лиофобные (гидрофильные/гидрофобные в случае водной среды). Большую роль в таких процессах играют амфифильные соединения (поверхностно-активные вещества - ПАВ), которые содержат как полярные, так и неполярные функциональные группы. К таким слабым нековалентным взаимодействиям относятся также силы Ван-дер-Ваальса и, как частный случай, водородные связи.

2. Исследования и манипуляции (техническая зависимость) – необходимо сложное техническое оборудование для манипуляций с нанометровыми объектами
3. Незавершённость исследований и теоретического описания

### Лабильность наносистем

Поскольку на поверхности частицы находится большое количество атомов, велика доля оборванных связей, то такие системы характеризуются высокой поверхностной энергией. Т.к. любая система стремится к уменьшению своей полной энергии, то будет происходить агрегация частиц, что приведёт к уменьшению площади поверхности и понижению энергии системы.

### Классификация дисперсных систем по размерности

Различают 0D – нульмерные, 1D – одномерные, 2D – двумерные и 3D – трёхмерные системы.

Критерий размерности системы – различия в линейных размерах частиц. Увеличение размера частиц приводит к эволюции электронной структуры частицы (рис. 1.2).

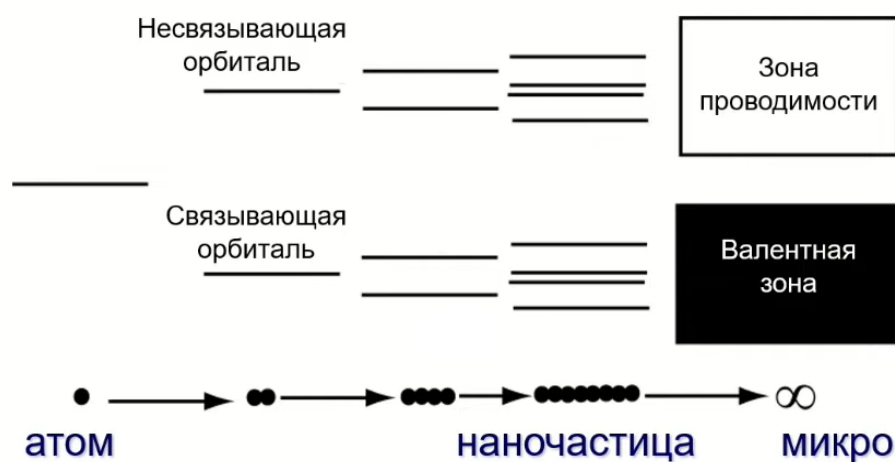


Рис. 1.2. Эволюция электронной структуры в зависимости от размера частицы.

Для атома характерно наличие одного энергетического электронного уровня. При объединении 2-х атомов в двухатомную молекулу происходит образование пары орбиталей: связывающей орбитали с более низкой энергией и несвязывающей (разрыхляющей) с более высокой энергией. При увеличении количества атомов в частице количество орбиталей будет увеличиваться. При переходе к микрочастице набор связывающих орбиталей превратится в валентную зону, а набор разрыхляющих орбиталей – в зону проводимости. Также в зависимости от размера частиц изменяется энергетическое положение зон и ширина запрещённой зоны.

Критерий размерности системы – плотность состояний. Если уменьшать частицу в каком-то из направлений, то форма энергетической структуры также будет меняться:

3D – непрерывный энергетический спектр, 2D – ступенчатый спектр, 1D – система энергетических полос, 0D – дискретный набор энергетических состояний (рис. 1.3).

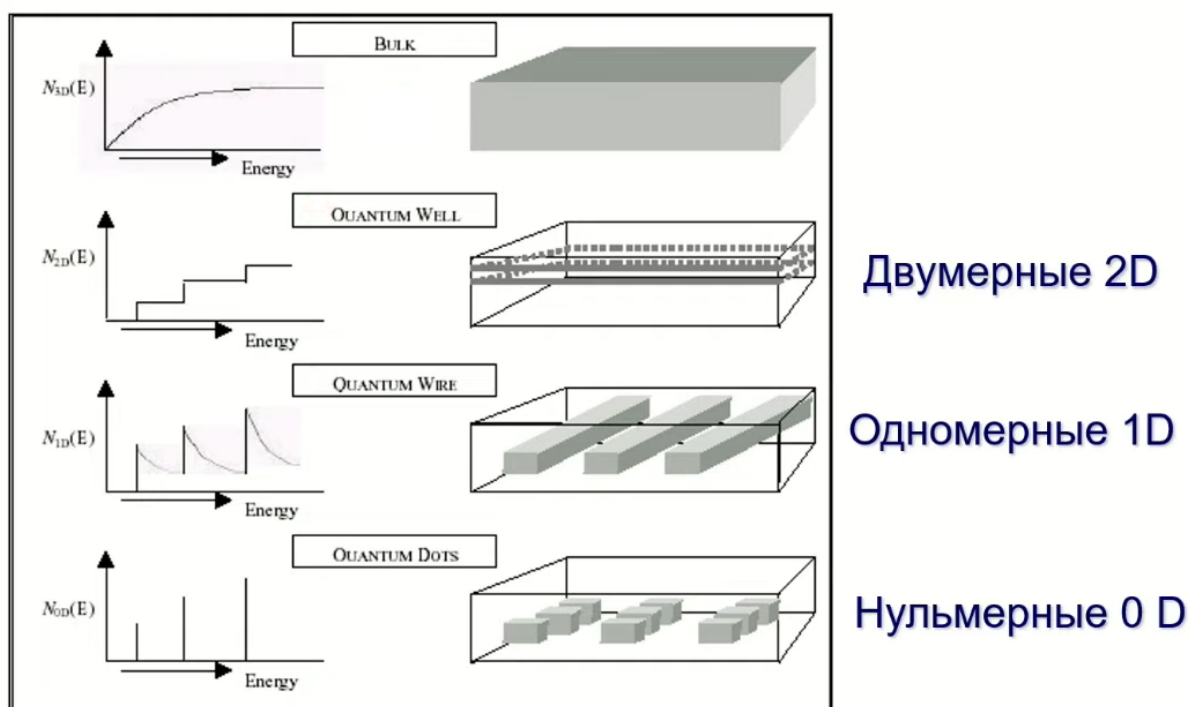


Рис. 1.3. Изменение энергетического спектра в зависимости от размерности частиц.

Условия синтеза для одного и того же вещества позволяют варьировать размерность частиц.

## Нульмерные наноструктуры

$L_a = L_b = L_c = 1-100$  nm (размеры до 100 нм по всем 3-м измерениям),  $R \gg 100$  nm (то есть частицы изолированы друг от друга)

Это могут быть наночастицы в дендримерах, квантовые точки, кластеры в высокодисперсных матрицах (темпластах). Без пространственного ограничения неизбежно произойдёт агрегация и рост частиц.

Частицы могут быть стабилизированы в жидкой фазе. В качестве стабилизатора могут быть ПАВ, которые в своей структуре имеют полярную часть (голову) с одной стороны и длинный неполярный гидрофобный углеводородный хвост с другой. При формировании дисперсной системы из полярной и неполярной жидкостей молекула ПАВ головой будет фиксироваться в полярной среде, а хвостом в неполярной. Наличие такой гидрофобной оболочки для двух частиц не позволяет им сблизиться и препятствует агрегации.

Ещё один пример – формирование кластеров наночастиц в твёрдых матрицах, в качестве которых могут выступать цеолиты – алюмосиликаты. Если в такую структуру ввести прекурсор, содержащий металл, и провести реакцию с газом (например,  $H_2S$ ), то при повторении этой процедуры можно получить кластеры сульфидов металлов, размер



которых будет соответствовать размеру пор в цеолитной матрице. Стенками этой матрицы они будут изолированы друг от друга.

0D частицы могут отличаться по морфологии. Например, наночастицы для CdSe могут быть получены в виде сфер или тетраподов.

### **Одномерные наноструктуры**

$L_c \gg L_a \approx L_b$  нанонити (nanowires)

$L_c > L_a \approx L_b$  наностержни (nanorods)

$L_c \gg L_a > L_b$  наноленты (nanobelts)

Помимо нитей, стержней и лент возможно образование одномерных тубулярных наноструктур, имеющих полость. Типичный представитель – углеродные нанотрубки.

#### **Способы получения:**

1. Темплатный синтез в каналах – ограничение роста в направлениях, перпендикулярных длинной оси. Формирование целевой структуры может происходить как внутри шаблона, так и на его поверхности. В качестве шаблона могут быть использованы нити оксида цинка, углеродные нанотрубки, а также мембраны из анодного  $Al_2O_3$ .
2. Пассивация поверхности – блокировка роста определённых граней кристалла путём введения ПАВ в реакционную среду
3. Рост по механизму ПЖК (пар – жидкость – кристалл) – синтез может происходить методом лазерного нанесения
4. Кристаллографическая анизотропия
5. Самосборка кластеров
6. Механическая деформация

### **Двумерные наноструктуры**

$L_c \ll L_a \approx L_b$

К двумерным структурам относятся поверхности, тонкие плёнки и гетероструктуры, получаемые из тонких плёнок.

Классический представитель – графен. Это единичный монослой слой из атомов углерода, который может быть сколь угодно большим в латеральном направлении. Ещё один пример – монослойные плёнки Ленгмюра –Блоджетт, которые формируются из ПАВ на поверхности какой-либо подложки.

### **Трёхмерные наноструктуры**

$L_a \approx L_b \approx L_c = 1-100 \text{ nm}$ ,  $R = 1-100 \text{ nm}$

Объекты могут быть связаны в трёхмерные образования по-разному: через прямой контакт или через молекулы-линкеры. 3D структуры могут быть построены из различных первичных элементов: нульмерных и одномерных объектов, 2D листов. Для 3D объектов также возможно образование полых структур (сфер).

## Классификация дисперсных систем по химической природе

Большое число химических соединений может быть получено в наноразмерном виде. Это могут быть:

- Металлы
- Неметаллы – углерод, который может быть получен как в виде двумерного объекта (графена), так и в виде одномерного объекта (углеродные нанотрубки)
- Простое вещество – полупроводник кремний, для которого в настоящее время разработаны методы получения как нитей, так и нульмерных частиц – квантовых точек.
- Оксиды металлов
- Халькогениды – сульфиды, селениды, теллуриды
- Пниктиды – нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды\
- Карбиды
- Композиты

Композиты представляют собой отдельную большую группу. Они имеют сложную структуру и классифицируются по химическому составу и форме кристаллов (Рис. 1.4). В зависимости от требуемого функционального свойства можно получать композиты с оптимальными заданными свойствами, регулируя условия синтеза.

### Семейства нанокompозитов

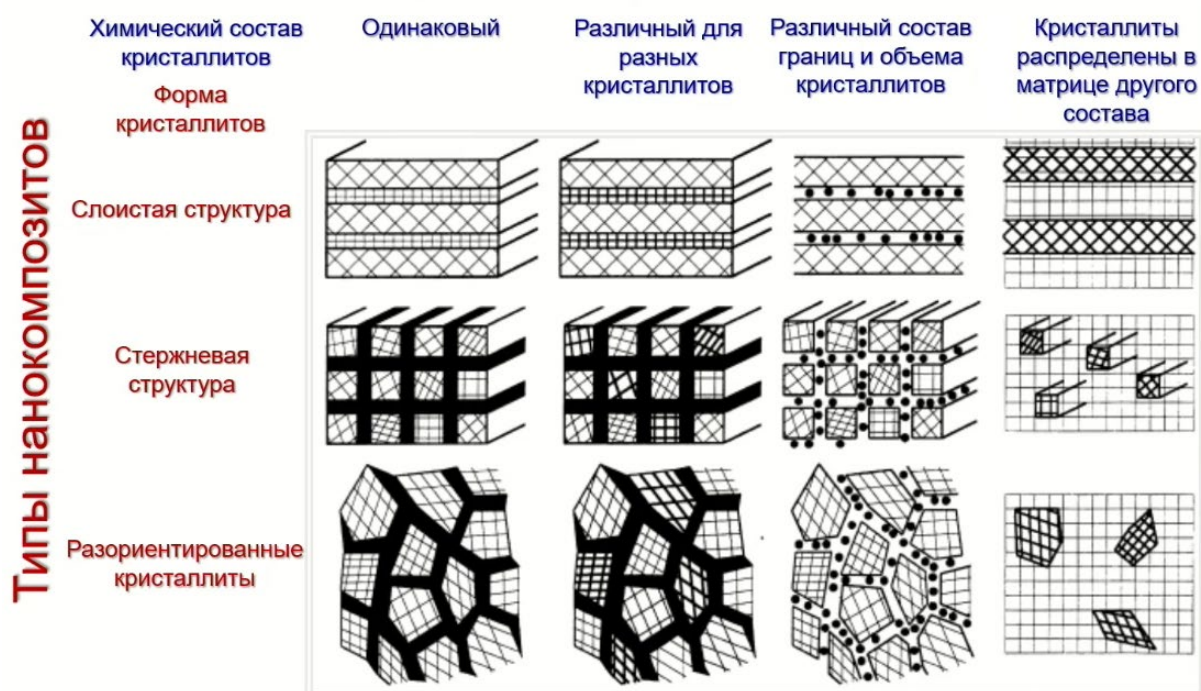


Рис. 1.4. Классификация нанокompозитов.

## Практические приложения наноструктурных материалов

1. Материалы для электроники, оптоэлектроники (нано-актюаторы)
2. Сенсоры
3. Катализаторы
4. Полимеры и эластомеры
5. Кристаллы со специальными свойствами
6. Материалы для механотроники и микро-системной техники
7. Композиционные материалы и керамика
8. Мембраны
9. Биосовместимые материалы
10. Органические и гибридные материалы матрицы они будут изолированы друг от друга

Ширина запрещенной зоны полупроводников, а, следовательно, и их функциональные свойства, будут меняться в зависимости от их размера. Ширина запрещенной зоны показывает, в какой области будет происходить поглощение излучения этими полупроводниками, что определяет их оптические свойства.

Для большинства полупроводников уменьшение размера до 10 нм не ведёт к существенному изменению запрещенной зоны и энергетических характеристик данного полупроводника. Однако уменьшение размера до 3 нм приводит к существенному увеличению запрещенной зоны. Это связано с тем, что возникает квантово-механическая поправка на величину ширины запрещенной зоны полупроводника, величина которой обратно пропорциональна размеру полупроводника:

$$E_g = E_{g0} + \frac{h^2\pi^2}{2m_{eh}R^2} \quad (1.1)$$

Эта поправка, а, следовательно, и суммарный эффект от изменения размера, также будет зависеть от эффективной массы электрона и дырки для данного полупроводника:

$$m_{eh} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (1.2)$$

Аналогичный пример – окраска золь полупроводниковых частиц. Уменьшение размера приводит к переходу от классической зонной структуры к набору дискретных энергетических уровней. В зависимости от размера кристалла квантовой точки будет меняться величина квантово-механической поправки и, как следствие, разница в энергиях для уровней, отвечающих электрону и дырке. Изменение этой характеристики приводит к существенному изменению окраски золь данных полупроводников в зависимости от размера кристаллов в них.

Такое изменение оптических характеристик позволяет использовать квантовые точки в качестве биологических меток за счёт смещения спектра поглощения и

люминесценции из ИК-диапазона в видимый. Размеры частиц становятся сопоставимы с размерами биологических объектов – макромолекул. Таким образом, мы создаём объекты, которые способны существовать в биологической среде. Это открывает новые возможности для медицинского применения веществ в нанокристаллическом состоянии. Уменьшение размера частиц делает возможным их проникновение через клеточную мембрану, что может быть использовано в адресной доставке лекарств.

Однако этот же размерный эффект может привести к негативным последствиям за счёт неконтролируемого накопления частиц в клетках организма. Поэтому в настоящее время проводятся исследования, направленные не только на поиск возможностей для применения нанобъектов в медицинских целях, но и на определение токсичности этих объектов.

### **Материалы для катализаторов и газовых сенсоров**

Очень перспективным является использование наноматериалов для катализаторов и газовых сенсоров. Функционирование этих материалов связано с границей раздела между твёрдым веществом и окружающей средой (чаще всего газовой фазой). В этом случае уменьшение размера частицы наноматериала приводит к увеличению удельной площади поверхности, то есть к увеличению площади контакта с окружающей средой. Реализация материалов для катализаторов и сенсоров возможна в любой размерности. Это могут быть агрегаты из нульмерных частиц, одномерные образования, материалы с 2D структурой, а также сложные системы, в которых, например, на нити из одного вещества нанизаны сферические частицы, выполненные из другого вещества.

Рассмотрим, как связано увеличение поверхности материала с его функционированием, на примере полупроводникового чувствительного материала, с помощью которого можно детектировать и контролировать содержание вредных примесей в атмосфере.

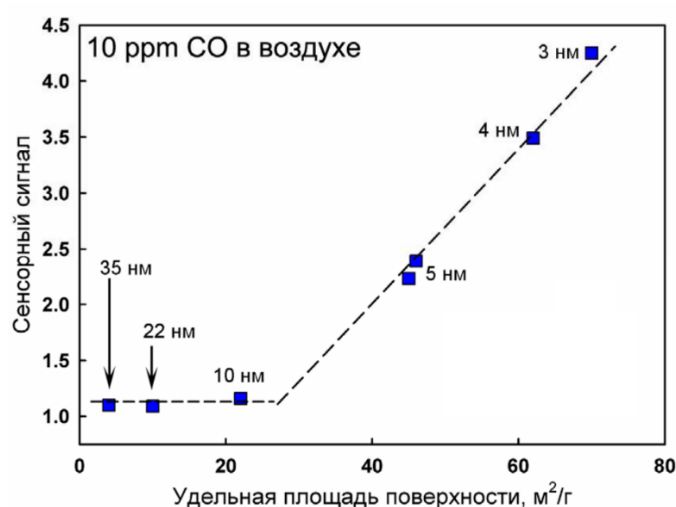


Рис. 1.5. Увеличение поверхности чувствительных материалов.

По графику на рис. 1.5 видно, что при размере частиц 10 нм и более удельная площадь поверхности не превышает 25 м<sup>2</sup>/г, то есть достаточно невелика. В этом диапазоне размеров частиц размерный эффект на функциональные свойства не влияет – сенсорный сигнал, который вырабатывается при появлении соответствующей концентрации угарного газа в воздухе, не зависит от характеристик материала. Уменьшение размера кристаллита до 3 нм сопровождается существенным увеличением площади поверхности, а также значительным увеличением доли поверхностных атомов. В этом случае виден явный рост сенсорного отклика. Итак, для данного типа функционального материала уменьшение размера до единиц нм оказывается выгодным с точки зрения функционального свойства.

Данный подход лежит в основе создания мультисенсорной системы – 8-10 сенсоров, интегрированных в один микроэлектронный чип. На основе таких структур была разработана платформа «Камина» размером с авторучку. Она состоит из 38 сенсоров, каждый из которых представляет собой единичную нанонить. На площадке размером 4 на 8 мм реализуется градиент температур от 300 до 250 °С. Каждый из 38 чувствительных элементов работает при своей температуре. Затем математическая обработка сигнала позволяет определять концентрацию различных газов в окружающей среде.

Переход к высокодисперсному состоянию также является существенным для катализаторов. Помимо увеличения удельной площади поверхности, на которой непосредственно происходит каталитический процесс, меняется ещё и активность самого катализатора. Принцип катализа основан на уменьшении энергии активации для перехода системы из исходного в конечное состояние. Увеличение скорости реакции экспоненциально пропорционально уменьшению энергии активации.

Атомы, находящиеся в разных позициях на поверхности кристалла катализатора, имеют разную активность (рис. 1.6).

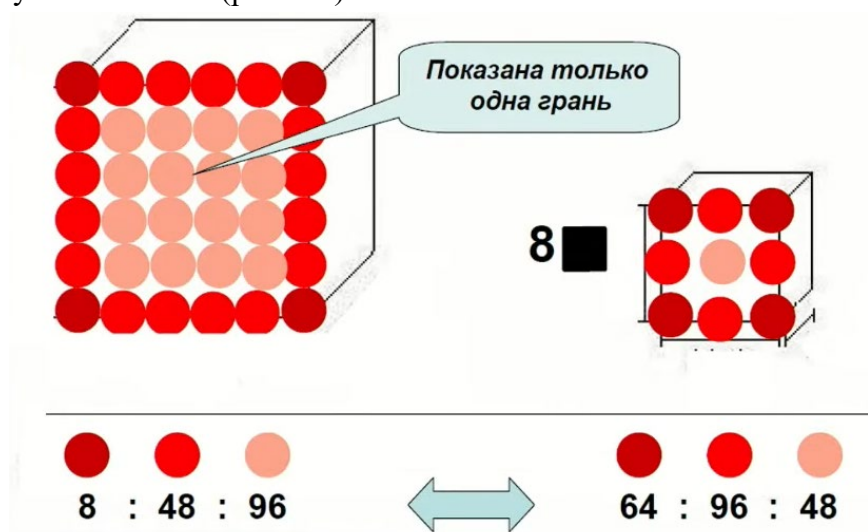


Рис. 1.6. Изменение доли активных атомов при уменьшении кристалла катализатора.

Наиболее активные атомы в вершинах условного кубического кристалла, менее активные – на рёбрах, наименее активные – на гранях. Частицы, находящиеся внутри, вообще не участвуют в каталитическом процессе. При уменьшении размера куба существенно увеличится доля активных частиц и уменьшится доля малоактивных частиц. Это приведёт к увеличению общей активности катализатора.

Помимо этого, изменение размеров может привести к изменению химического состояния компонентов, формирующих каталитически активный материал.

### **Мотивация для создания наноматериалов**

1. Миниатюризация
2. Увеличение поверхности материалов (адсорбенты)
3. Создание гибридных неорганических – биологических структур (биологические метки)
4. Возможность получения новых квантово-размерных эффектов (оптика, солнечные батареи)
5. Катализ
6. Сенсоры

## Лекция 2. Основы термодинамики поверхностных явлений

### Методы получения наноматериалов

**Bottom up** (снизу вверх) – формирование объёмного материала из небольших исходных частиц (атомов или молекул)

Конденсация из газовой фазы	Синтез из жидкой фазы	Методы контролируемой организации наноструктур
<ul style="list-style-type: none"> <li>Испарение в электрической дуге</li> <li>Лазерное испарение</li> <li>Магнетронное распыление</li> <li>Термическое испарение в вакууме</li> <li>CVD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Золь-гель</li> <li>Гидротермальный синтез</li> <li>Криохимический синтез</li> <li>Синтез из сверхкритических растворов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Синтез в нанореакторах (обращённых мицеллах, плёнках Лэнгмюра-Блоджетт, адсорбционных слоях, твердофазных нанореакторах)</li> <li>Поликонденсация в присутствии ПАВ</li> </ul>

**Top-down** (сверху вниз) – разрушение макроскопического материала

- Механический помол
- Сонохимия (разрушение макрообъектов под действием ультразвука)
- Удаление компонента гетерогенной системы

Параметры синтеза	Характеристики материала	Функциональные свойства
<ul style="list-style-type: none"> <li>Температура</li> <li>Давление</li> <li>Состав питающей среды</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Состав (элементный состав, фазовый состав, состав поверхности, распределение элементов между поверхностью и объёмом)</li> <li>Структура (кристаллическая структура, микроструктура, наличие объёмных и точечных дефектов в сформированной структуре)</li> <li>Размер</li> <li>Морфология, то есть форма частиц образующегося продукта</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Механические (упругость, устойчивость к деформации и т.д.)</li> <li>Электрические (проводимость: полупроводники, сверхпроводники, диэлектрики)</li> <li>Оптические (специфическое поглощение или необходимое пропускание в каком-то диапазоне длин волн, люминесцентные свойства)</li> <li>Магнитные</li> <li>Реакционная способность</li> </ul>

Варьируя параметры синтеза можно получать материалы с различными характеристиками, совокупность которых будет определять их функциональные свойства.

**Физические методы:**

- Молекулярные пучки
- Лазерное нанесение
- Магнетронное нанесение
- Диспергирование

**Химические методы:**

- Разложение
- Золь-гель технология
- Восстановление в растворах
- Химическая сборка
- Криохимия
- Электрохимия
- Плазмохимия

### **Способы синтеза высокодисперсных химических соединений**

1. Прямой синтез в растворах – можно задать весьма сложный и разнообразный состав питающей среды путём смешивания растворимых солей необходимых элементов, получить путём химической реакции твёрдую фазу, и в условиях заданной термической обработки получается конечный продукт.
2. Реакции термического разложения. Важно, чтобы температура разложения исходного вещества была не очень высока, так как это позволит получить продукт с небольшим размером частиц
3. Химические транспортные реакции – в качестве необходимого элемента используется газ-носитель, который выступает и в роли реагента
4. CVD процесс (Chemical vapor deposition) – взаимодействие веществ в газовой фазе с образованием целевого продукта. Чаще всего используется для получения тонких плёнок и гетероструктур на их основе.
5. Ионный обмен в растворах – в качестве исходного соединения может быть выбрано уже высокодисперсное соединение и некоторый целевой компонент.
6. Интеркаляция (внедрение) – способ введения дополнительного элемента в целевой продукт. Исходное соединение может находиться уже в высокодисперсном состоянии.
7. Золь-гель процесс – образование твёрдого продукта из исходных жидких соединений (растворимые неорганические соли или органические вещества). Важная особенность этого процесса – наличие воды, которая выступает в качестве реагента.
8. Электрохимические процессы (восстановление или окисление)
9. Процессы при высоких температурах, давлениях, энергетическом воздействии.

### **Термодинамические системы**

Вне зависимости от способа синтеза любая химическая реакция – это термодинамический процесс. Термодинамические системы бывают изолированные,



закрытые и открытые. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией. Закрытые системы обмениваются с окружающей средой только энергией, а открытые – энергией и веществом. В ходе термодинамического процесса изменяются параметры системы:  $T$  (температура),  $V$  (объём),  $p$  (давление),  $n$  (количество веществ в системе).

### Условия самопроизвольного протекания реакции

Для определения условий самопроизвольного протекания реакции

$$A_{g,l,s} + B_{g,l,s} = AB_{g,l,s} \quad (2.1)$$

необходимо провести анализ изменения величины свободной энергии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Рассчитаем изменение величины свободной энергии  $\Delta G$  на примере реакции:



$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{a_{HI}^2}{a_{I_2} a_{H_2}} \quad (2.4)$$

$\Delta G_0$  в стандартных условиях определяется фундаментальными свойствами веществ, которые участвуют в реакции. А второе слагаемое, которое включает в себя активности продуктов и исходных веществ, может быть задано при синтезе за счёт изменения концентраций исходных веществ.

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе – это увеличение энтропии в этом процессе. В неизолированной системе критерий самопроизвольного протекания изобарного процесса – уменьшение стандартной энергии Гиббса; изохорного процесса – уменьшение энергии Гельмгольца (рис. 2.1).

	Изолированная система	Неизолированная система	
Ограничения на систему		$T, P = \text{Const}$	$T, V = \text{Const}$
Функция состояния	$S$	$G=H-TS$	$F$
Изменение функции состояния	$\Delta S=Q/T$	$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$	$\Delta F=\Delta U-T\Delta S$
Критерий самопроизвольного протекания процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$
Условие равновесия	$\Delta S = 0$ Максимум $S$	$\Delta G = 0$ Минимум $G$	$\Delta F = 0$ Минимум $F$

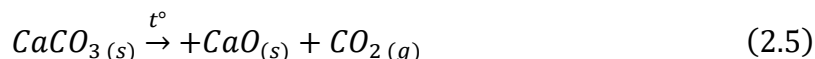
Рис. 2.1. Критерии самопроизвольного протекания процессов.

Чаще всего процессы синтеза, которые будут рассмотрены в данном курсе, протекают при постоянном давлении, то есть являются изобарными. Состояние

равновесия таких процессов характеризуется минимумом свободной энергии Гиббса ( $\Delta G=0$ ). Скорости прямого и обратного процессов оказываются в таком случае равными.

### Термодинамическая оценка возможности реакции

Рассчитаем, при какой температуре становится возможным разложение карбоната кальция:

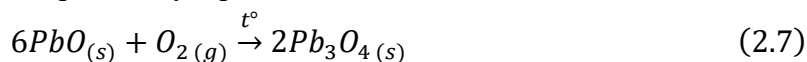


При стандартных условиях, когда внешнее давление 1 атм, процесс станет возможным, когда давление  $\text{CO}_2$  станет равным внешнему давлению, то есть 1 атм. Нам известны термодинамические характеристики данной системы:

$$\Delta H_{298}^0 = 177 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = 160,5 \text{ Дж/К} \quad (2.6)$$

Подставим соответствующие значения в (2.4), второе слагаемое окажется равным 0, так как выражение под знаком  $\ln$  получится 1, а  $\Delta G = \Delta G_0$ , следовательно,  $T = 1108\text{K}$  ( $835^\circ\text{C}$ ). Если понизить давление до  $10^{-5}$  атм, то этот процесс окажется возможен при существенно более низкой температуре:  $694\text{K}$  ( $421^\circ\text{C}$ ).

Теперь рассмотрим экзотермическую реакцию:



$$\Delta H_{298}^0 = -131 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -179,6 \text{ Дж/К} \quad (2.8)$$

При стандартных условиях верхним ограничением по температуре, когда эта реакция идет слева направо, будет температура  $729\text{K}$  ( $456^\circ\text{C}$ ). При понижении давления кислорода до 0,2 атм температура, при которой возможна данная реакция окисления, повысится до  $788\text{K}$  ( $515^\circ\text{C}$ ).

### Химическое равновесие

**Химическое равновесие** – это состояние системы, в которой протекают химические реакции, но:

- 1) количества веществ не зависят от времени
- 2) отсутствуют потоки массы и энергии

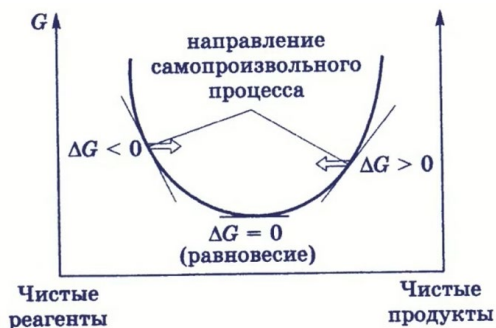


Рис. 2.2. График зависимости энергии Гиббса от содержания компонентов в реакционной смеси.

Минимум энергии Гиббса будет отвечать состоянию химического равновесия системы (рис. 2.2). Если система пришла к состоянию равновесия, то она в нём остаётся, энергия Гиббса больше не меняется ( $\Delta G=0$ ).

Запишем условия химического равновесия с точки зрения состава реакционной смеси:

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \ln \frac{Pa_j}{Pa_i} = 0 \quad (2.9)$$

$$\Delta G_{(T)}^0 = -RT \ln \frac{Pa_j}{Pa_i} = -RT \ln K \quad (2.10)$$

$$K = \frac{Pa_j}{Pa_i} \quad (2.11)$$

$a = p/p^0$  (для газов) или  $a = C/C^0$  (для растворов) – **активность** – безразмерная величина, которая показывает различия реального и стандартного состояний каждого компонента реакционной смеси.  $p^0$  – стандартное давление 1 атм,  $C^0$  – стандартная концентрация 1 моль/л.

$K$  – константа равновесия. Она определяет, каким будет при данной температуре соотношение исходных веществ и продуктов реакции в реакционной смеси. Если  $K \gg 1$ , значит равновесие смещено в сторону образования продуктов реакции, если  $K \ll 1$ , значит в реакционной смеси преобладают исходные вещества, реакция протекает в малой степени.

### Химический потенциал

Часть энергии, которая расходуется на перераспределение масс в системе, то есть на совершение химической реакции, может быть представлена в виде суммы:

$$E = \sum \mu_i \Delta n_i \quad (2.12)$$

Где  $\Delta n$  – изменение количества данного вещества,  $\mu$  – химический потенциал. При  $p, T = \text{const}$ :

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i; \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (2.13)$$

**Химический потенциал** некоторого вещества характеризует изменение энергии Гиббса системы при добавлении этого вещества в систему при постоянных давлении, температуре и количестве других веществ. Химический потенциал – это движущая сила процессов. Система будет реагировать таким образом, чтобы понизить химические потенциалы участников реакции. Химический потенциал участников реакции может быть определён графически из зависимости энергии Гиббса от состава реакционной смеси (рис. 2.3)

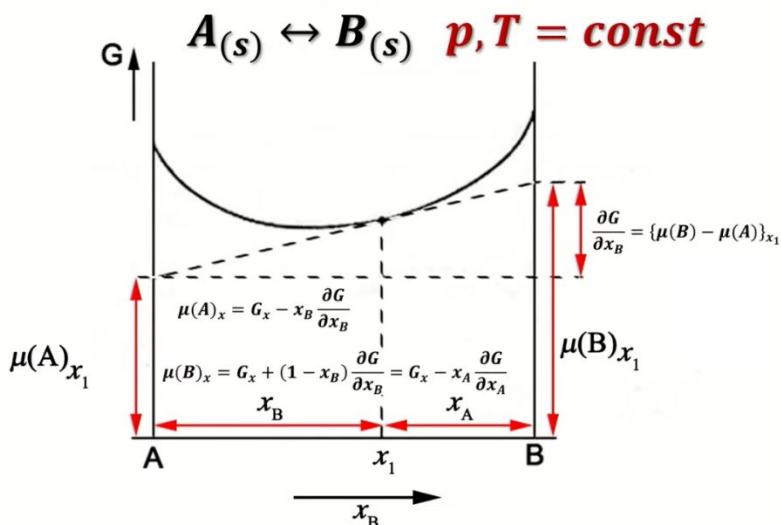


Рис. 2.3. Определение химических потенциалов по графику зависимости энергии Гиббса от содержания компонентов в реакционной смеси.

### Гетерогенные системы. Равновесие, фазовые диаграммы

**Гомогенная система** – это система, которая характеризуется непрерывным изменением или одинаковым значениям термодинамических свойств при переходе от точки к точке. Примером гомогенной системы является чистая вода, раствор какой-либо соли в воде

**Фаза** – это гомогенная часть гетерогенной системы (совокупность частей), отделённая от других частей системы поверхностью раздела. Например, кристаллы поваренной соли на дне сосуда и раствор над этими кристаллами – это две фазы гетерогенной системы.

Условие равновесия для фаз  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}, \quad p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}, \quad \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (2.14)$$

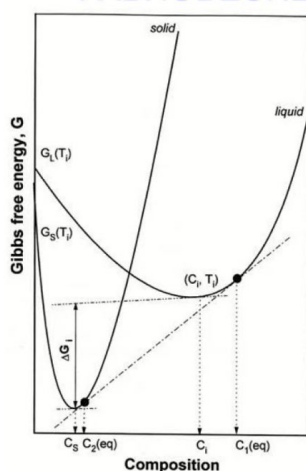


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма.

Фазовая диаграмма показывает, каким образом меняется энергия Гиббса системы в зависимости от её состава, если есть твёрдая фаза (*solid*) и жидкая фаза (*liquid*) (рис. 2.4).

Определённый состав твёрдой и жидкой фазы отвечает состоянию равновесия. Для его определения необходимо провести общую касательную к данным двум функциям. Данные составы не обязательно совпадают с минимумом энергии Гиббса для отдельно взятых фаз.

Для определения числа фаз, которые могут находиться в равновесии в тех или иных условиях, необходимо использовать **правило фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + 2 - \alpha \quad (2.15)$$

$C$  – число степеней свободы системы, то есть число независимых параметров, которые могут меняться без изменения числа фаз, находящихся в равновесии

$K$  – число компонентов системы

$\Phi$  – число фаз, которые находятся в равновесии

+2 – это 2 дополнительных параметра ( $T, p$ )

$\alpha$  – число ограничений, накладываемых на систему

### Р-Т-х диаграммы – основа выбора параметров синтеза

Фазовая диаграмма (рис. 2.5) графически отображает равновесия, которые возможны в данной системе.

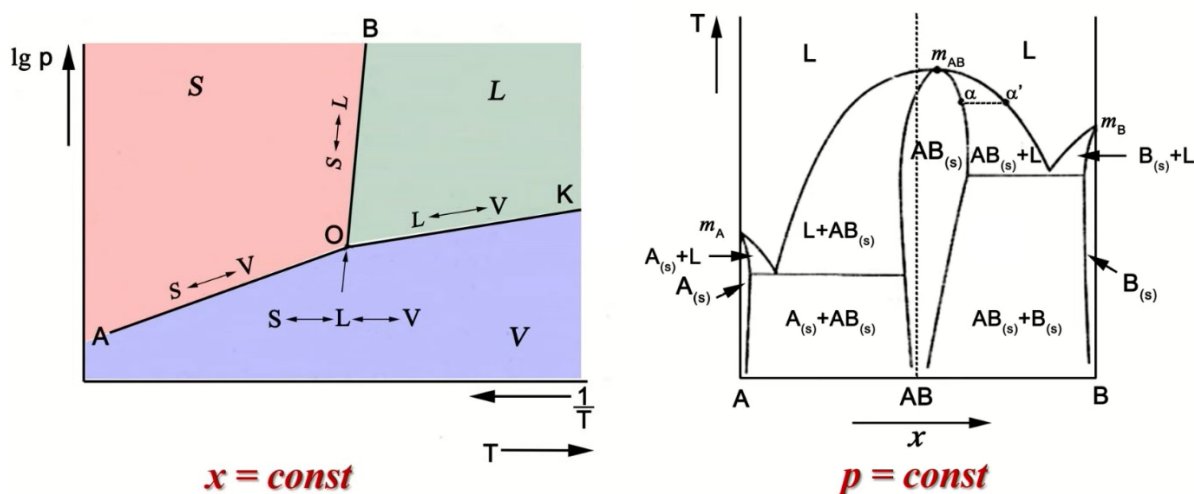


Рис. 2.5. Фазовая диаграмма однокомпонентной (слева) и двухкомпонентной (справа) системы.

В однокомпонентной системе её состав не меняется. Поля, обозначенные разными цветами, отвечают областям существования по температуре и давлению для одной фазы. При высоких давлениях и низкой температуре – твёрдое, при высоких давлениях и повышенной температуре – жидкое, при низких давлениях – газообразное. Линии, разграничивающие поля существования разных агрегатных состояний, отвечают

равновесию между ними. Точка О, в которой сходятся все фазовые поля отвечает сосуществованию (равновесию) сразу 3-х фаз (агрегатных состояний). Для воды такая ситуация реализуется при температуре близкой к 0°C и весьма низком давлении 0,006 атм.

Для двухкомпонентной системы в ходе синтеза мы задаём и меняем её состав. Мы можем менять 3 параметра: P, T, x. То есть диаграмма должна быть трёхмерной. Обычно такие диаграммы стоят в виде сечений, например, для постоянного давления. На рис. 2.5 представлена диаграмма, на которой давление достаточно высоко, все фазы существуют либо в жидком, либо в твёрдом состоянии. В системе могут существовать твёрдое вещество А, твёрдое вещество В и продукт их взаимодействия твёрдое вещество АВ. Области на фазовой диаграмме показывают диапазоны температур и составов, в которых существуют данные соединения.  $t$  – температуры плавления веществ. Линии на диаграмме соответствуют равновесию между жидкой и твёрдой фазами.

Такая фазовая диаграмма может быть основой для выбора параметров синтеза. Например, необходимо получить вещество АВ в результате его кристаллизации из расплава. При использовании исходной смеси, в которой преобладает вещество А, состав полученного вещества АВ будет обогащён веществом А. Аналогично с веществом В. Это имеет значение, например, в случае получения полупроводников: в зависимости от состава смеси можно получить полупроводники n-типа или p-типа.

Пути синтеза твёрдых веществ: из пара (равновесие V-S), из раствора (L-S), из расплава (L-S), пар-жидкость-кристалл (V-L-S), твердофазный синтез (S(1)-S(2)).

### **Вклад поверхности. Термодинамика поверхности**

Для веществ в высокодисперсном состоянии обязательно учитывать вклад поверхности, который никак не отображается на фазовых диаграммах. У соединений с маленьким размером частиц большая доля атомов оказывается на поверхности. Термодинамические характеристики этого состояния будут меняться максимально для маленьких размеров частиц. Вклад поверхности будет ослабевать при увеличении размера частиц.

Для учёта вклада поверхности используется подход Гиббса, основанный на планетарной модели – непрерывный переход от фазы ( $\alpha$ ) к фазе ( $\beta$ ). При этом  $V$  системы =  $V^\alpha + V^\beta$ , то есть поверхность раздела между фазами ( $\sigma$ ) объёма не имеет. Однако:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\sigma; S = S^\alpha + S^\beta + S^\sigma; n_i = n^\alpha + n^\beta + n^\sigma \quad (2.16)$$

Физически неоднородная реальная граница раздела заменяется гипотетической разделяющей поверхностью нулевой толщины, которая проводится параллельно реальной поверхности, воспроизводит её форму и поэтому для достаточно плоских границ раздела имеет ту же площадь, что и реальная поверхность. Принимается, что объёмные сопредельные фазы  $\alpha$  и  $\beta$  в модельной системе сохраняют свойства объёмных гомогенных фаз вплоть до разделяющей поверхности, где их свойства изменяются

скачком. Этой границе мы не можем приписать объём, т.к. она имеет нулевую толщину, но можем приписать соответствующие избыточные термодинамические функции:

$$G^\sigma = G - G^\alpha - G^\beta +; S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta +; n^\sigma = n_i - n^\alpha - n^\beta \quad (2.17)$$

### Коэффициент поверхностного натяжения

Свободная энергия Гиббса для поверхности:

$$dG^{(\sigma)} = -S^{(\sigma)}dT - Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^{(\sigma)} \quad (2.18)$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  является основной характеристикой поверхности и называется коэффициентом поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение связано с работой, затраченной на разрыв межмолекулярных связей ( $\text{Дж}/\text{м}^2$ ). Данная величина может меняться в зависимости от природы вещества и температуры. С увеличением температуры  $\gamma$  будет уменьшаться, поскольку будет облегчаться разрыв межмолекулярных связей.

Работа в гомогенной системе связана с уменьшением объёма, а в гетерогенной – с увеличением поверхности. В самопроизвольных процессах объём растёт, а поверхность уменьшается.

Для твёрдых веществ характерна анизотропия поверхностного натяжения. Правило Кюри-Вульфа: кристалл будет ограняться таким образом, чтобы величина суммарной поверхностной энергии была минимальна:

$$\oint \gamma(\theta) dA - \min; \gamma/h = \text{const} \quad (2.19)$$

где  $h$  – расстояние грани от центра кристалла. Следовательно, грани с высоким коэффициентом поверхностного натяжения будут далеки от центра кристалла, т.е. путь до этих граней будет образован гранями с меньшей поверхностной энергией. Таким образом, бóльшую площадь поверхности кристалла будут составлять грани, которые имеют меньшую поверхностную энергию.

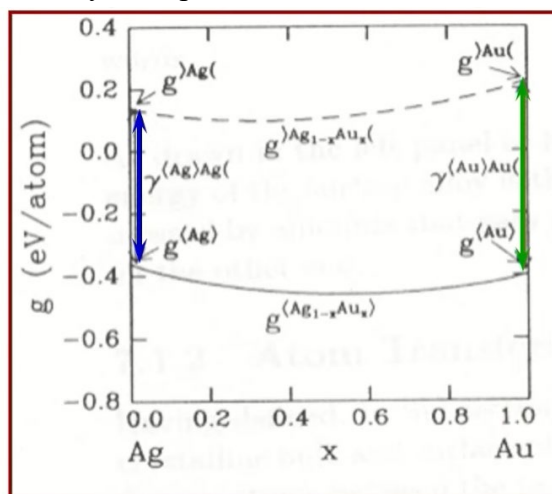


Рис. 2.6. График зависимости состава поверхности от состава объёма

Разберём на примере двухкомпонентной системы – твёрдого раствора на основе серебра и золота при температуре 700°C (рис. 2.6). Он существует во всём диапазоне составов Ag и Au. Разница между энергией Гиббса объёмного кристалла (сплошная линия) и его поверхности (пунктирная линия) соответствует коэффициенту  $\gamma$ . Как можно заметить по графику, золото и серебро имеют разный коэффициент поверхностного натяжения.

Мольная свободная энергия системы, состоящей из компонентов А и В (фаза ( $\beta$ ), которая включает компоненты А и В + поверхность ( $\sigma$ )):

$$g(\beta) = \frac{G(\beta)}{N_A(\beta) + N_B(\beta)}; \quad g(\sigma) = \frac{G(\sigma)}{N_A(\sigma) + N_B(\sigma)} \quad (2.20)$$

Можно предположить: если коэффициент  $\gamma$  для компонента В (Au) больше, то его на поверхности должно быть меньше. Проведём эксперимент (рис. 2.7). Сломаем пруток из твёрдого раствора, содержащего 60% Au и 40% Ag. В первый момент времени состав поверхности раздела будет точно такой же, как в объёме. Будет затрачена энергия, связанная с коэффициентом  $\gamma$  при данном составе раствора. Но такое состояние системы не является равновесным. Если выдерживать систему при 700°C в течение длительного времени, то состав поверхности изменится – он будет обогащён серебром. В равновесной системе на поверхности присутствует 62% Ag и 38% Au. Это будет отвечать поверхностному натяжению для нового равновесного состава. Оно станет меньше по сравнению с исходным составом раствора.

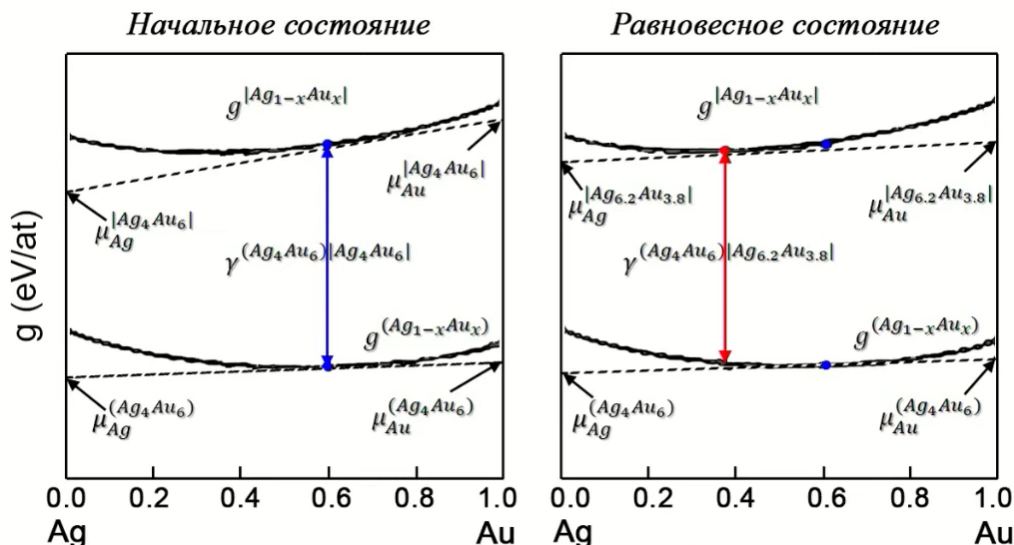


Рис. 2.7. Фазовые равновесия с участием поверхности

Таким образом, экспериментально обнаружено, что поверхность будет обогащаться тем компонентом, который обеспечивает более низкое поверхностное натяжение (в данном примере это Ag). При любом содержании Ag и Au в растворе состав поверхности будет обогащён по серебру и обеднён по золоту, что обеспечивает уменьшение поверхностной энергии данного твёрдого раствора.



## Лекция 3. Фундаментальные механизмы образования высокодисперсных систем

### Формирование зародышей новой фазы

1. Гомогенная нуклеация (в растворе, в парах)
2. Гетерогенная нуклеация (на ионах, поверхности подложки, стенках сосуда, твердофазный синтез)

Образование частицы (зародыша) и её рост приводит к изменению  $G$  за счёт величины поверхностного натяжения  $\gamma$  и величины поверхности  $A$ , изменения объёма частиц  $V_B$  и перераспределения концентрации компонента  $N_i$ :

$$dG = TdS + \sum \mu_i dN_i - P_a dV_a - P_b dV_b + \gamma dA \quad (3.1)$$

Согласно классической теории образования зародышей формирование зародышей новой фазы В (сферические жидкие капли радиуса  $r$ ) происходит в питающей среде А (пересыщенный пар). Тогда:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_\sigma = N_B(\mu_i^B - \mu_i^A) + \gamma A \quad (3.2)$$

$$\Delta G = -\frac{4}{3}[\pi r^3 / v_B](\mu_i^B - \mu_i^A) + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.3)$$

где  $N_B$  – число частиц в зародыше В,  $v_B$  – объём молекулы (атома) фазы В.

Как видно из (3.2), вклад объёмной и поверхностной составляющих имеют разные знаки. Объёмная составляющая убывает с ростом радиуса частицы, а поверхностная составляющая возрастает (рис. 3.1). Результирующая величина  $\Delta G$  будет иметь максимум  $\Delta G_{crit}$ , отвечающий критическому размеру частицы  $r_{crit}$ .

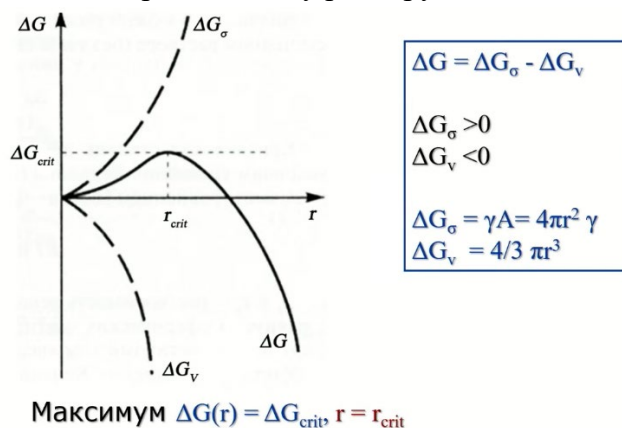


Рис. 3.1. График зависимости величины  $\Delta G$  от размера зародыша

Распишем отдельно объёмную и поверхностную составляющие через соответствующее отклонение системы от стандартного состояния:

$$\Delta G_v = N_B(\mu_i^B - \mu_i^A) = -nk_B T \ln \frac{p}{p_0} = -nk_B T \ln S \quad (3.4)$$

где  $S$  – пересыщение – величина, которая показывает, во давление данного компонента в парах выше, чем равновесное давление.

$$\Delta G_{\sigma} = 4\pi\gamma \frac{3v_B^{\frac{2}{3}}}{4\pi} N_B^{\frac{2}{3}} \quad (3.5)$$

Радиус критического зародыша может быть найден дифференцированием:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0; \quad r = r_{crit} \quad (3.6)$$

$$r_{crit} = \frac{2\gamma v_B}{[\mu_i^A - \mu_i^B]} = \frac{2\gamma v_B}{k_B T \ln S} \quad (3.7)$$

Также мы можем рассчитать число частиц в формирующейся фазе:

$$N_B = \frac{32\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T \ln S)^3} \quad (3.8)$$

и величину энергии, необходимую для формирования критического зародыша:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v_B^3}{3r^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (3.9)$$

## Пересыщение

Параметры синтеза (пересыщение  $S$  и температура  $T$ ) определяют радиус критического зародыша (формула 3.7). Эти параметры можно варьировать, чтобы задавать размер критического зародыша фазы, синтезируемой в нашей системе. Температуру можно регулировать путём подвода и отвода тепла.

Способы создания пересыщения:

Для пара:  $\Delta\mu = RT \ln \frac{p}{p_0}$ , пересыщение пара  $\Delta P$ . Чтобы увеличить пересыщение можно либо повысить давление компонента путём его подвода в газообразном состоянии в систему, либо снизить равновесное давление путём понижения температуры.

Для раствора:  $\Delta\mu = RT \ln \frac{c}{c_0}$ , пересыщение раствора  $\Delta C$ . Увеличить пересыщение можно аналогичными способами (введение компонента или уменьшение температуры).

Для расплава:  $\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0}$ , пересыщение происходит за счёт резкого переохлаждения:  $\Delta T = T - T_0$ .

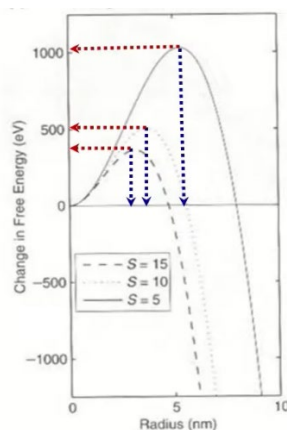


Рис. 3.2. Зависимость энергии Гиббса от размера частицы при разном пересыщении.

По рис. 3.2 можно судить о влиянии пересыщения на размер критического зародыша и работу по его образованию. С увеличением пересыщения наблюдается уменьшение критического размера зародыша и уменьшение критической энергии Гиббса. Таким образом, увеличение пересыщения позволяет снизить работу по формированию зародыша, притом зародыш формируется более маленького размера.

### Эволюция системы

Схематически эволюция системы представлена на рис. 3.3.

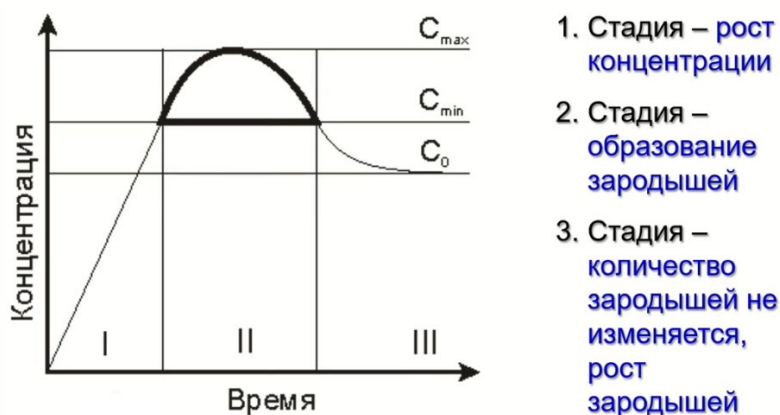


Рис. 3.3. Диаграмма Ла Мера

При образовании зародышей в системе сначала происходит нарастание концентрации компонента и формирование пересыщения. В какой-то момент достигается минимальная концентрация ( $C_{min}$ ), необходимая для формирования зародышей. Концентрация достигает максимума и начинает понижаться, т.к. расходуются компоненты из питающей среды. Это сопровождается понижением энергии Гиббса (рис. 3.2). При  $C < C_{min}$  происходит снятие пересыщения. Это приводит к тому, что новые зародыши перестают образовываться, в системе будет происходить только рост уже сформировавшихся зародышей. Этот процесс происходит либо за счёт диффузионного переноса вещества от одних частиц к другим, либо за счёт коалесценции – процесса слияния, срастания частиц. В итоге концентрация компонента в питающей среде достигает равновесного значения для данной температуры ( $C_0$ ), пересыщение полностью снимается, рост зародышей останавливается, система приходит к стационарному состоянию.

Чтобы получить маленькие частицы с узким распределением размеров необходимо создать условия, при которых 2-я стадия будет иметь максимальное пересыщение (это обеспечит маленький размер) и минимальную продолжительность (это обеспечит узкое распределение).

### Механизм остальдовского созревания

Зародыши, достигшие  $r_{crit}$  будут расти, а не достигшие – растворяться. И то, и другое будет приводить к уменьшению энергии системы (рис. 3.1). Давление

насыщенного пара над поверхностью (капель) с разной кривизной зависит от радиуса кривизны межфазной поверхности. Эта зависимость описывается уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma v_m}{rRT} \quad (3.10)$$

где  $p_r$  – давление пара над искривлённой поверхностью,  $p_0$  – давление пара над плоской поверхностью.

Давление пара над мелкими каплями больше, чем над крупными. Разность давлений вызывает перенос молекул пара к крупным каплям с последующей конденсацией перенесённой массы.

Изменение растворимости твёрдой фазы в зависимости от размера частиц может быть описано аналогичным уравнением Гиббса-Оствальда:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma v_m}{rRT} \quad (3.11)$$

где  $C_r$  – растворимость выступа с радиусом кривизны  $r$ ,  $C_0$  – растворимость материала с плоской поверхностью.

Чем меньше размер частиц, тем больше их растворимость. Малые частицы растворяются, а большие растут за счёт вещества, перенесённого из малых частиц в питающую среду (рис. 3.4). Этот процесс называется механизмом оствальдовского созревания.

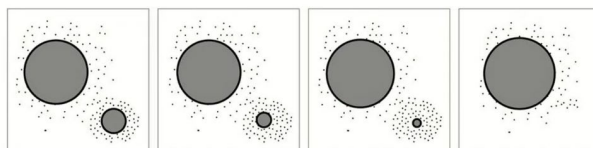


Рис. 3.4. Механизм оствальдовского созревания

Разность потенциалов компонентов в частицах разного размера является движущей силой для переноса вещества от маленьких частиц к большим. Этот процесс описывается теорией Лифшица-Слёзова:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\gamma v_m^2 D n c_\infty}{k_B T R} \left( \frac{1}{R_{crit}} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.11)$$

Она представлена графически на рис. 3.5.

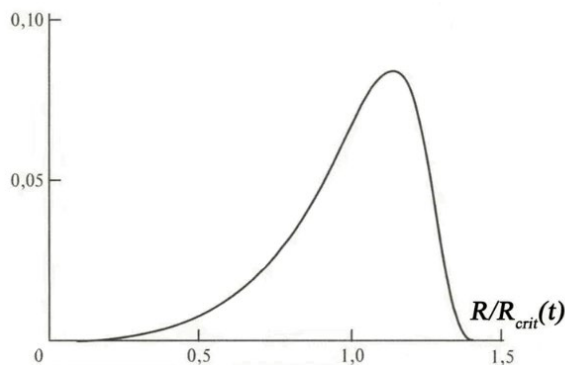


Рис. 3.5. Квазистационарное распределение частиц по размерам

Агрегация (увеличение размера частиц) приводит к уменьшению величины свободной энергии поверхности частицы. Лимитирующей (то есть самой медленной) стадией является диффузионный перенос молекул между зародышами.

### Коалесценция

Коалесценция - это ещё один механизм, по которому может быть организован рост частиц (рис. 3.6).

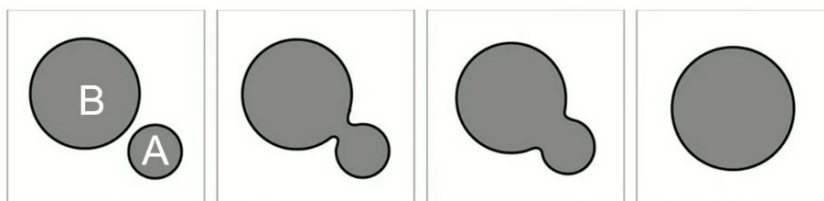


Рис. 3.6. Процесс коалесценции

Стадия 1. Сближение капель и возникновение точки касания.

Стадия 2. Образование узкого перешейка, имеющего форму вогнутого мениска. Это связано с увеличением общей поверхности и требует затраты работы.

Стадия 3. Перетекание жидкости за счёт разности капиллярных давлений  $p_A > p_B$ . По мере перетекания разность капиллярных давлений  $\Delta p = p_A - p_B$  увеличивается, перетекание идёт с нарастающей скоростью.

Поверхность получившейся частицы будет меньше, чем сумма поверхностей исходных частиц А и В. Таким образом система понижает свою общую поверхностную энергию за счёт уменьшения границы раздела фаз.

Процесс коалесценции может быть реализован и для твёрдых веществ.

### Стабилизация наночастиц за счёт поверхностной сегрегации

За счёт поверхностной сегрегации возможна стабилизация наночастиц. Это может быть сегрегация компонента, который выделился объёмной фазы или был специально введён в систему.

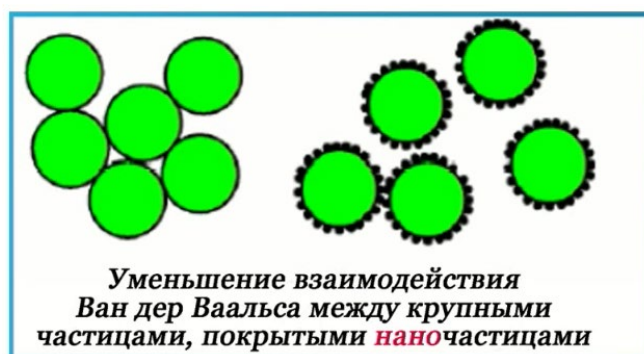


Рис. 3.7. Взаимодействие наночастиц

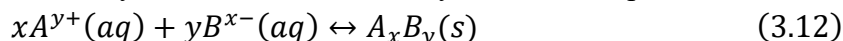
Если каждая частица будет покрыта слоем более мелких наночастиц (рис. 3.7), то взаимодействие между двумя крупными частицами оказывается затруднённым, поскольку невозможно реализовать непосредственный контакт между ними. Также

такое покрытие будет понижать растворимость вещества объёмной фазы обратно в питающую среду. Таким образом, будет заблокирован как процесс коалесценции (за счёт невозможно контакта вещества объёмной фазы), так и процесс остwaldовского созревания (за счёт понижения растворимости). Кроме того, введение второго компонента приводит к уменьшению среднего размера частиц и к более узкому распределению частиц по размерам, так как росту крупных частиц препятствует поверхностная сегрегация наночастиц дополнительного вещества.

### **Особенности гомогенной нуклеации в водных растворах**

1. Высокая полярность растворителя (воды)
2. Диссоциация молекул
3. Сольватация ионов (образуются аквакомплексы)  $[M(OH_2)_y]^{z+}$
4. Продукты осаждения слабо растворимы в условиях сильных пересыщений, что приводит к чрезвычайно высокой скорости образования зародышей
5. Скорость роста зависит от размера наночастицы, следовательно, с высокой вероятностью будет получаться широкое распределение частиц по размеру
6. Агрегация сильно влияет на морфологию частиц

Синтез твёрдых фаз из водных растворов обычно происходит путём реакции обмена или гидролиза. В любом случае в системе должно установиться равновесие:



$$K = [A]^x[B]^y = \text{ПР (произведение растворимости)} \quad (3.13)$$

$$S \text{ (пересыщение)} = \frac{[A]^x[B]^y}{\text{ПР}} \quad (3.14)$$

Если произведение растворимости очень мало (например,  $\text{ПР} = [Pb^{2+}][S^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-29}$ ), то при любой концентрации катионов и анионов, введённых в водную фазу, будет реализовываться гигантская величина пересыщения. Это приведёт к моментальному неконтролируемому процессу формирования зародышей и очень быстрой агрегации частиц. В таком случае достаточно сложно получить маленькие частицы с узким распределением по размеру, не подвергнутые процессу агрегации.

Для реализации контролируемого процесса образования зародышей таких соединений необходимо использовать исключительно низкие концентрации реагентов, что на практике не всегда удаётся. К тому же выход продукта также окажется очень маленьким.

### **Гетерогенная нуклеация**

В реальности классический механизм гомогенной нуклеации реализуется крайне редко. Когда в системе присутствуют примеси (мельчайшие частицы, заряженные ионы, а также стенки сосуда), с большой вероятностью формирование новой фазы будет происходить именно на этих примесях или на стенках сосуда. Это связано с тем, что процесс гетерогенной нуклеации происходит с существенно меньшей затратой энергии.

## 1. Гетерогенная нуклеация на ионах.

Если капля жидкой фазы содержит заряды, то эти заряды равномерно распределяются по поверхности капли, поскольку одноимённые заряды отталкиваются. При этом появляются силы, стремящиеся увеличить поверхность, то есть действующие против поверхностного натяжения. Величина поверхностного натяжения заряженной поверхности ( $\gamma_q$ ) рассчитывается по формуле:

$$\gamma_q = \gamma - \frac{q^2}{16\pi R^3} \quad (3.15)$$

Наличие заряда ионов уменьшает работу образования зародышей и понижает равновесное давление над искривлённой поверхностью капли:

$$p = p_\infty \exp \left[ \left( \frac{2\gamma}{R} - \frac{q^2}{8\pi R^4} \right) \frac{v_m}{k_B T} \right] \quad (3.16)$$

## 2. Гетерогенная нуклеация на подложках

Процесс гетерогенной нуклеации наиболее часто специально реализуется при синтезе различных тонких плёнок. В этом случае мы рассматриваем формирование новой фазы (например, жидкой) из питающей среды (газовая фаза) на поверхности какой-то твёрдой подложки (рис. 3.8). Таким образом, возникает несколько границ раздела: S-V, S-L, L-V.

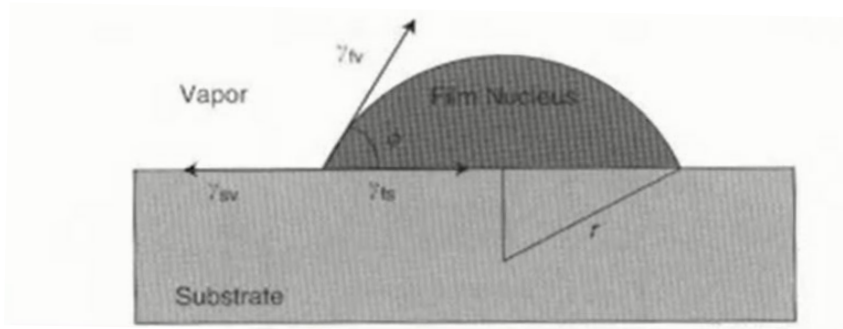


Рис. 3.8. Гетерогенная нуклеация на подложке

Энергетика такого контакта определяется величиной краевого угла. Его термодинамика описывается с помощью 2-х величин:

Работа когезии – это работа, направленная на разрыв межмолекулярных связей, которую нужно затратить на разделение столбика фазы с образованием 2-х границ между фазой и внешней средой:

$$W_k = 2\gamma A = 2\sigma_{vs} \quad (3.17)$$

Работа адгезии связана с исчезновением и формированием новых границ раздела:

$$W_a = \sigma_{vl} + \sigma_{vs} + \sigma_{sl} \quad (3.18)$$

Через эти значения можно выразить величину краевого угла:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{vs} - \sigma_{sl}}{\sigma_{vl}} = \frac{W_a - \sigma_{vl}}{\sigma_{vl}} = \frac{2W_a - W_k}{W_k} \quad (3.19)$$

В зависимости от краевого угла может возникнуть 4 ситуации (рис. 3.9):

$\theta = 0$	$\text{Cos}\theta = 1$	$W_a/W_k = 1$	Полное смачивание (фильность)
$0 < \theta < 90^\circ$	$0 < \text{Cos}\theta < 1$	$0,5 < W_a/W_k < 1$	Смачивание
$\theta = 90^\circ$	$\text{Cos}\theta = 0$	$W_a/W_k = 0,5$	Равновесие
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	$-1 < \text{Cos}\theta < 0$	$0 < W_a/W_k < 0,5$	Несмачивание (фобность)

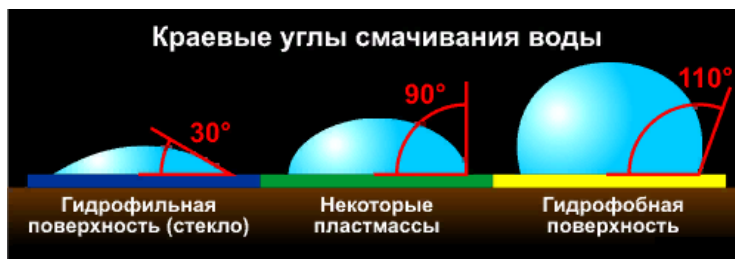


Рис. 3.9. Краевые углы смачивания воды

Необходимо учесть, как величина смачиваемости влияет на работу по образованию зародыша:

$$\Delta G = \left[ -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \right] f(\theta) \quad (3.20)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (3.21)$$

Поскольку всегда  $\theta < 180^\circ$ , то  $f(\theta) < 1$ . Следовательно, работа по образованию зародыша при гетерогенной нуклеации всегда меньше, чем при гомогенной. Чем больше смачиваемость, тем меньше работа по образованию зародыша, но при этом сохраняется один и тот же его критический размер (рис. 3.10).

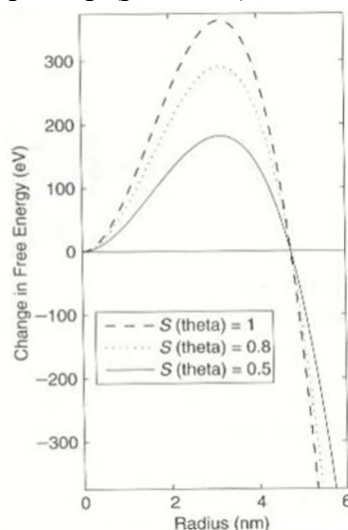


Рис. 3.10. Зависимость энергии Гиббса от размера частицы при разной смачиваемости

### 3. Гетерогенная нуклеация в порах, на поверхностях

Подложка никогда не бывает идеальной. Энергия границы раздела в разных точках подложки будет разной. Работа образования зародышей в тонких каналах, порах,



на ступеньках роста, дефектах поверхности всегда будет меньше, чем на гладкой плоскости:

$$\Delta G = \frac{L^2 h}{V_{gm}} \Delta \mu + L^2 \Delta W + 4Lh\gamma_{ge} \quad (3.22)$$

$$\Delta W = \sigma_{gs} + \sigma_{ge} - \sigma_{se} = W_{k,gg} - W_{a,gs} = 2\gamma_{ge} - \gamma_{gs} = \frac{u_{gg} - u_{gs}}{a^2} \quad (3.23)$$

Формулы 3.22 и 3.23 верны для зародышей, которые имеют форму параллелепипеда, линейные размеры ( $L$ -а,  $b$ ) и высоту  $h$ .  $g$  – гость (зародыш),  $s$  – хозяин (подложка),  $e$  – среда.

В экспериментальных условиях было выполнено декорирование поверхности кристалла: специально был нанесён дефект в виде спирали (рис. 3.11 - а, б). После этого произвели нанесение тонкого слоя частиц золота из газовой фазы. В результате частицы золота очень точно воспроизвели форму той спирали, которая была предварительно нанесена на подложку. Можно сделать вывод, что эти места являются наиболее энергетически выгодными для формирования зародышей новой фазы.

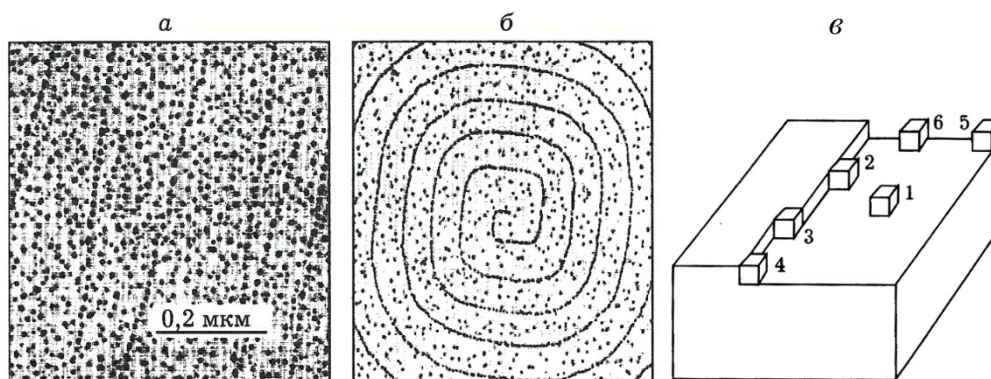


Рис. 3.11. Декорирование поверхности кристалла

Рассмотрим рис. 3.11 - в. Наиболее энергетически выгодным является осаждение в положение (3), где обеспечивается контакт с подложкой по трём плоскостям. Построение нового ряда начинается от края (4) – контакт с подложкой по двум плоскостям и по одному ребру. Заполнение новой плоскости происходит с угла (5) – контакт с подложкой по одной плоскости и двум рёбрам. Позиция (6) менее выгодная – контакт по одной плоскости и одному ребру, а позиция (1) – самая невыгодная, так как контакт с подложкой есть только по одной плоскости.

## Эпитаксия

Гетерогенная нуклеация для твёрдых веществ может быть реализована по механизму эпитаксии, который подразумевает наращивание одного кристалла на другой. При этом предполагается, что происходит наследование кристаллической структуры подложки материалом растущей плёнки. Основным параметром, определяющим величину поверхностного натяжения, будет рассогласование параметров решетки нарастающего слоя и подложки. Если оно мало, то возможно успешное наращивание

такой плёнки, а если велико, то процесс эпитаксии на большой поверхности оказывается невозможным.

В зависимости от знака  $\Delta\sigma$  и величины рассогласования различают три основных механизма эпитаксии:

1. Механизм Франка – Ван-дер-Мерве (послойный рост)

В условиях высокой адгезии для растущей плёнки на поверхности подложки. Рассогласование мало, коэффициент поверхностного натяжения на границе между растущей плёнкой и подложкой мал. В этом случае будет реализован послойный рост, то есть происходит заполнение сначала первого слоя, потом второго и т.д.

$$\Delta W = 2\gamma_{ge} - \gamma_{gs} < 0 \quad (3.24)$$

2. Механизм Вольмера-Вебера (островковый рост)

Слабая адгезия, большое рассогласование параметров, большой коэффициент поверхностного натяжения. В этом случае система будет стремиться минимизировать площадь контакта между растущей плёнкой и подложкой. Рост будет происходить по механизму формирования трёхмерных островков.

$$\Delta W = 2\gamma_{ge} - \gamma_{gs} \geq 0 \quad (3.24)$$

3. Механизм Странского-Крастанова

Реализуется некоторый промежуточный вариант между первыми двумя механизмами. Для первого слоя коэффициент поверхностного натяжения оказывается небольшим и происходит послойный рост. Последующий рост происходит по островковому механизму, поскольку наращивание целого слоя оказывается энергетически невыгодно.

$$\Delta W = 2\gamma_{ge} - \gamma_{gs} \approx 0 \quad (1 \text{ слой: } \Delta W < 0, \text{ последующие: } \Delta W > 0) \quad (3.24)$$

Таким образом, эпитаксия является одним из вариантов гетерогенной нуклеации, который активно используется при формировании тонких плёночных структур. Для того, чтобы реализовать синтез плёнок с низким количеством дефектов, необходимо учитывать согласование между параметрами решетки нарастающего слоя плёнки и параметрами кристаллической структуры подложки, на которой происходит рост, поскольку от этого зависит величина коэффициента поверхностного натяжения на межфазной границе.

## Лекция 4. Устойчивость дисперсных систем

### Дисперсные системы

Дисперсные системы занимают промежуточное положение между макроскопическими гетерогенными системами и молекулярными растворами – гомогенными системами. Дисперсные системы подразделяются на 2 класса:

- 1. Лиофильные системы:** термодинамически стабильны, образуются самопроизвольно при очень низких значениях межфазного натяжения, характеризуются равновесным распределением частиц по размерам, не зависящим от способа получения системы.
- 2. Лиофобные системы:** термодинамически неустойчивы, образуются несамопроизвольно в результате диспергирования или конденсации при высоких значениях межфазной энергии.

Комбинации различных агрегатных состояний компонентов системы будут определять её тип (рис. 4.1).

	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название и пример
Г/Г	Газообразная	Газообразная	–
Ж/Г	Жидкая	Газообразная	Аэрозоли: туманы, облака
Т/Г	Твёрдая	Газообразная	Аэрозоли: пыли, дымы, порошки
Г/Ж	Газообразная	Жидкая	Газовые эмульсии и пены
Ж/Ж	Жидкая	Жидкая	Эмульсии: нефть, крем, молоко
Т/Ж	Твёрдая	Жидкая	Суспензии и золи: взвесь, паста
Г/Т	Газообразная	Твёрдая	Пористые тела
Ж/Т	Жидкая	Твёрдая	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, грунт, почва
Т/Т	Твёрдая	Твёрдая	Твёрдые гетерогенные системы: сплавы, бетон, композиционные материалы

Рис. 4.1. Типы дисперсных систем

### Условие самопроизвольного образования дисперсной системы из макрофазы

Число моль частиц дисперсной фазы рассчитывается по формуле:

$$N_1 = \frac{n_1}{N_A} \quad (\text{число моль частиц дисперсной фазы}) \quad (4.1)$$

Введём коэффициент  $\beta$ , который отражает, какое количество дисперсной фазы ( $N_1$ ) и растворителя дисперсионной среды ( $N_2$ ) присутствует в системе:

$$\beta = \left( \ln \frac{n_1}{N_A} + 1 \right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 \div 30 \quad (4.2)$$

Общее изменение свободной энергии при образовании дисперсной системы с  $n_1$  частицами дисперсной фазы радиусом  $r$  в  $N_2$  молях растворителя:

$$\Delta G = n_1 4\pi r^2 \gamma - T \Delta S \approx (4\pi r^2 \gamma - \beta k_B T) n_1 \approx (ad^2 \gamma - \beta k_B T) n_1 \quad (4.3)$$

где  $d$  – линейный размер для несферических частиц,  $a$  – коэффициент формы

Самопроизвольное отщепление частиц коллоидного размера от макрофазы возможно, если межфазное натяжение мало. В этом случае работа, затрачиваемая на создание новой поверхности, компенсируется выигрышем энергии в результате прироста энтропии из-за участия образующихся частиц в тепловом движении:

$$4\pi r^2 \gamma < \beta k_B T \quad (4.4)$$

Таким образом, самопроизвольное образование дисперсной системы из макрофазы возможно, если коэффициент поверхностного натяжения на межфазной границе меньше некоторой критической величины:

$$\gamma \leq \gamma_{crit} = \frac{\beta k_B T}{4\pi r^2} = \frac{\beta k_B T}{ad^2} \quad (4.5)$$

### Устойчивость лиофобных дисперсных систем

**Устойчивость системы** – это способность противостоять протеканию процессов, ведущих к изменению её строения (имеется в виду дисперсность, распределение частиц по размерам, распределение частиц в объёме дисперсионной среды). Для свобододисперсных систем (с жидкой или газовой дисперсионной средой) тепловое движение частиц дисперсной фазы может играть как стабилизирующую, так и дестабилизирующую роль.

**Седиментационная устойчивость** – это устойчивость системы против снижения потенциальной энергии частиц дисперсной фазы при их оседании под действием силы тяжести, т.е. возможность системы противостоять гравитации.

Условие седиментационной устойчивости:

$$\frac{k_B T}{m_e g r} \gg 1 \quad (4.6)$$

$$m_e g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (\text{вес частиц плотностью } \rho \text{ в среде плотностью } \rho_0) \quad (4.7)$$

**Агрегативная устойчивость** – это способность системы противостоять процессам, ведущим к уменьшению свободной энергии поверхностей раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Т.е. система должна противостоять силам, которые стремятся увеличить размер частиц, и, следовательно, уменьшить площадь межфазного раздела: изотермическая перегонка (переконденсация, остальдово созревание), коалесценция (слияние, срастание), коагуляция (агрегирование при слипании).

Условие устойчивости к агрегированию:

$$u_k < \frac{\beta^* k_B T}{\frac{1}{2} Z}; \quad \beta^* = \ln \frac{n_a}{n_c} \quad (4.8)$$

где  $u_k$  – средняя энергия взаимодействия частиц в контакте,  $1/2Z$  – общее число контактов между частицами,  $n_e$ ,  $n_c$  – концентрации частиц дисперсной фазы в агрегированном  $n_e$  и свободном  $n_c$  состоянии.

## Теория ДЛФО

Вопросы устойчивости систем описываются в рамках теории Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека (ДЛФО), которая вводит понятие о расклинивающем давлении.

**Расклинивающее давление**  $\Pi$  возникает при сильном уменьшении толщины плёнки (прослойки) между двумя межфазными поверхностями в результате перекрывания поверхностных слоёв. Это то избыточное давление, которое нужно приложить к поверхностям, ограничивающим тонкую плёнку, чтобы её толщина  $h$  оставалась постоянной или могла быть обратимо изменена в термодинамически равновесном процессе:

$$\Pi = -\frac{dF_{\text{пл}}}{dh} = -\frac{d\Delta F_{\text{пл}}}{dh} \quad (4.9)$$

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h) + \Pi_c(h) + \Pi_{el}(h) \quad (4.10)$$

$\Pi_m(h)$  – молекулярная составляющая, обусловленная силами дисперсионного взаимодействия.

$\Pi_e(h)$  – ионно-электростатическая составляющая, связанная с диффузным перекрытием двойных электрических слоёв.

$\Pi_s(h)$  – структурная составляющая, связанная с перекрытием граничных слоёв с изменённой по сравнению с объёмной фазой структурой.

$\Pi_a(h)$  – адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием диффузных адсорбционных слоёв нейтральных молекул в неионных растворах.

$\Pi_c(h)$  – стерическая составляющая, обусловленная «стерическим» взаимодействием адсорбционных слоёв ПАВ и полимеров.

$\Pi_{el}(h)$  – электронная составляющая.

## Типы взаимодействия между частицами

**Сильные взаимодействия** (характерны для внутримолекулярных процессов (образование молекулы/частицы из атомов):

- Ковалентное – короткое взаимодействие на расстояниях 0,1-0,2 нм (расстояния между атомами), энергия взаимодействия 200-800 кДж/моль, направленное.
- Кулоновское – взаимодействие между ионами, ненаправленное, энергия:

$$w(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (4.11)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  – заряды ионов,  $r$  – расстояние между ними.

**Слабые взаимодействия** (характерны для межмолекулярных процессов): заряд-диполь, диполь-диполь, заряд-неполярная частица, диполь-неполярная частица, две неполярные частицы, водородная связь

Взаимодействия между незаряженными молекулами, называемые часто Ван-дер-Ваальсовыми, приближённо могут быть описаны **потенциалом Леннарда-Джонса**:

$$u = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{b_1}{r^{12}} \quad (4.12)$$

Компонент, отвечающий за притяжение частиц обратно пропорционален расстоянию между частицами в 6 степени, а компонент, отвечающий за отталкивание частиц, обратно пропорционален расстоянию в 12 степени.

На больших расстояниях взаимодействия между частицами нет. При сближении двух частиц превалируют силы притяжения. При этом сокращение расстояния между частицами приводит к уменьшению энергии системы. После достижения минимально возможного расстояния между частицами, отвечающего минимуму энергии взаимодействия частиц, с дальнейшим уменьшением расстояния энергия будет существенно увеличиваться. Таким образом, на малых расстояниях преобладают силы отталкивания. Данная зависимость графически отражена на рис. 4.2.

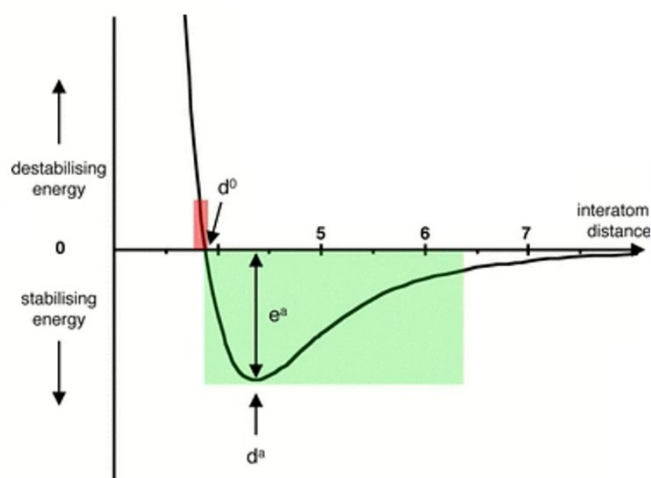


Рис. 4.2. Зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними

**Межмолекулярное притяжение** осуществляется следующими силами:

- диполь-дипольное притяжение или ориентированное взаимодействие «постоянный диполь – постоянный диполь» - осуществляется между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент. Средний потенциал взаимодействия диполей:

$$\{U_{electr}\} \sim \frac{\mu^4}{r^6} \quad (4.13)$$

где  $\mu$  – дипольный момент молекулы

- индукционное взаимодействие «постоянный диполь – наведённый (индукционный) диполь» - возникает между полярной молекулой и неполярной молекулой при условии, что последняя способна поляризоваться под действием постоянного диполя
- дисперсионное притяжение (лондоновские силы) «мгновенный диполь – наведённый диполь» - возникает в результате случайных флуктуаций электронной плотности

Частным случаем диполь-дипольного взаимодействия является **водородная связь** – связь между атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом

другой молекулы. Такую связь может образовывать только атом водорода, ковалентно связанный с электроотрицательным атомом, смещающим на себя электронную плотность и создающий тем самым на водороде эффективный положительный заряд. Природа водородной связи двояка: с одной стороны, это диполь-дипольное взаимодействие, с другой – донорно-акцепторное взаимодействие между парой электронов электроотрицательного атома и практически свободной орбиталью водорода. Такие водородные связи образуются в воде, что определяет достаточно высокую температуру её кипения при обычных условиях. Также водородные связи присутствуют и в других полярных растворителях, хоть и в меньшей степени. Например, они образуются между молекулами метилового и этилового спирта.

Молекулы полярного растворителя являются диполями. Это, с одной стороны, облегчает диссоциацию веществ, которые попадают в этот растворитель, с другой стороны, обеспечивает сольватацию образующихся ионов. Природа такого взаимодействия обусловлена формированием водородных связей.

В случае **индукционного взаимодействия «постоянный диполь – наведённый диполь»** важной характеристикой является поляризуемость вещества. Потенциал индукционного взаимодействия обратно пропорционален расстоянию между частицами в 6 степени:

$$\{U_{ind}\} \sim \frac{\mu^2 a_m}{r^6} \quad (4.14)$$

где  $\mu$  – дипольный момент молекулы,  $a_m$  – поляризуемость молекулы.

**Дисперсионное взаимодействие «мгновенный диполь – наведённый диполь»** обусловлено квантовыми флуктуациями заряда в нейтральных молекулах (**силы Лондона**). Потенциал этого взаимодействия вычисляется по формуле:

$$\{U_{disp}\} \sim \frac{3h\nu_0 a_m^2}{4r^6} \quad (4.15)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu_0$  – характеристическая частота колебаний зарядов, с которыми связано взаимодействие молекул,  $h\nu_0$  – минимальная энергия взаимного возбуждения молекул.

Особенности дисперсионных взаимодействий:

- Аддитивность: для двух объёмов конденсированной фазы, разделённых зазором, имеет место суммирование притяжения отдельных молекул.
- Роль дисперсионной составляющей особенно велика при взаимодействии молекул конденсированных фаз на больших (по сравнению с молекулярными размерами) расстояниях.
- Наиболее существенно при взаимодействии частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки дисперсионной среды.

## Энергия взаимодействия фаз

Энергия взаимодействия фаз, разделённых тонкой прослойкой:

$$U_{mol} = \frac{A_{11}}{12\pi h^2} \quad (4.16)$$

где  $h$  – толщина прослойки,  $A_{11}$  – константа Гамакера (Дж):

$$A_{11} = \pi^2 n^2 a_L \quad (4.17)$$

где  $n$  – число молекул в контактирующих объёмах,  $a_L$  – дисперсионная составляющая константы притяжения:

$$a_L = \frac{3h\nu_0 a_m^2}{4} \quad (4.18)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu_0$  – характеристическая частота колебаний зарядов, с которым связано взаимодействие молекул,  $h\nu_0$  – минимальная энергия взаимного возбуждения молекул.

Работа когезии – это работа, которую необходимо совершить для разделения столбика единичного сечения какой-то фазы на две части с образованием зазора между ними. Работу когезии  $W_k$  для конденсированной фазы с молекулярным строением можно рассматривать как предел, к которому стремится величина  $U_{mol}$  при уменьшении зазора  $h$  до размера молекул  $b$ :

$$\frac{1}{2} W_k = \sigma = \frac{1}{2} U_{mol}(b) \approx -\frac{A_{11}}{24\pi b^2} \quad (4.19)$$

Для веществ, молекулы которых содержат полярные группы, наряду с дисперсионными силами необходимо рассматривать недисперсионные составляющие взаимодействия, связанные с присутствием постоянных диполей и, особенно, с образованием водородных связей. Такие силы, в отличие от дисперсионных взаимодействий, не суммируются на больших расстояниях в объёмах фаз.

Суммарно поверхностная энергия на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды включает в себя 2 составляющие:

$$\sigma = \sigma^{(d)} (\text{дисперсионная}) + \sigma^{(n)} (\text{недисперсионная}) \quad (4.20)$$

Для неполярных конденсированных фаз  $\sigma^{(d)} > \sigma^{(n)}$ , для полярных конденсированных фаз  $\sigma^{(d)} < \sigma^{(n)}$ .

### Составляющие расклинивающего давления

**Молекулярная составляющая** отвечает за притяжение частиц при их сближении. Между двумя конденсированными фазами, разделёнными вакуумом толщиной  $h$ :

$$\Pi_m(h) = \sigma = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A_{11}}{6\pi h^3} \quad (4.21)$$

Знак «-» в данном выражении свидетельствует о стремлении фаз к сближению под действием сил межмолекулярного притяжения.

Для плёнок одной и той же фазы (1), разделённых прослойкой фазы (2) толщиной  $h$  (структура типа «121»):



$$P_m(h) = -\frac{A^*}{6\pi h^3} = -\frac{A_{11} + A_{22} - 2A_{12}}{6\pi h^3} \quad (4.22)$$

Энергия притяжения двух сферических частиц радиусом  $r$ , разделённых тонкой прослойкой дисперсионной среды толщиной  $h$ , имеет минимум при расстоянии  $h_0$ , близком к межмолекулярному (рис. 4.3).

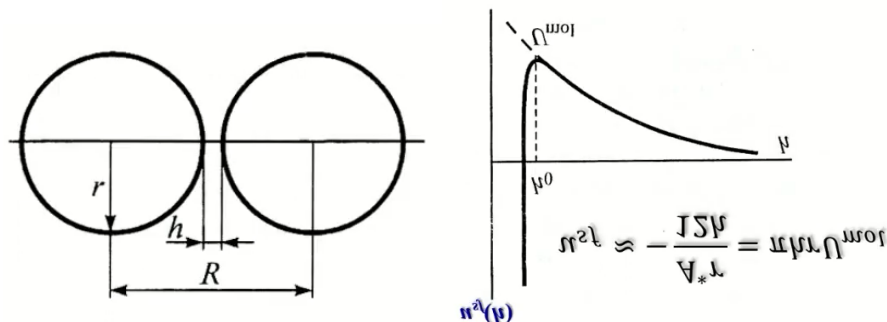


Рис. 4.3. Минимальная энергия взаимодействия двух сферических частиц  
Условие устойчивости системы к коагуляции:

$$\beta^* k_b T \geq \frac{1}{2} \frac{ZA^*r}{12h_0} \quad \beta^* = \ln \frac{n_a}{n_c} \quad (4.23)$$

**Электростатическая составляющая** отвечает за отталкивание частиц. Силы отталкивания обусловлены электростатическим зарядом, возникающим на поверхности частиц, и формированием двойного электрического слоя. Причинами формирования такого слоя являются следующие процессы:

- Избирательная адсорбция ионов из раствора. В первую очередь адсорбируются ионы, способные «достраивать» поверхность твёрдой фазы.
- Ионизация молекул вещества твёрдой фазы. На поверхности оксидов и гидроксидов при взаимодействии с водой могут возникать положительные или отрицательные заряды.
- Переход какого-либо иона из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия.
- Поляризация поверхности при помощи внешнего источника тока.

Рассмотрим строение частицы  $AgI$  (полученной в результате реакции  $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI$ ) в избытке  $KI$  (рис. 4.4). В первую очередь при превышении ПР, значение которого весьма мало для  $AgI$ , образуется агрегат – мельчайший кластер труднорастворимого в воде  $AgI$ , который составляют основу коллоидной частицы. На поверхности агрегата в результате избирательной адсорбции иодид-анионов (потенциалообразующих ионов – ПИО) возникает отрицательно заряженный слой. Агрегат и ПИО образуют ядро мицеллы. Под действием электростатических сил к ядру притягивается некоторое число  $n$ -х ионов противоположного знака (противоионов), компенсирующих заряд ядра, и образующих адсорбционный слой. Агрегат, ПИО и адсорбционный слой формируют гранулу, ограниченную поверхностью скольжения.

Часть противоионов ( $x$ ) под влиянием теплового движения расположена в жидкой фазе диффузно (размыто) и носит название диффузного слоя. Мицеллой называется структурная единица, представляющая собой частицу дисперсной фазы, окружённую электрическим слоем.

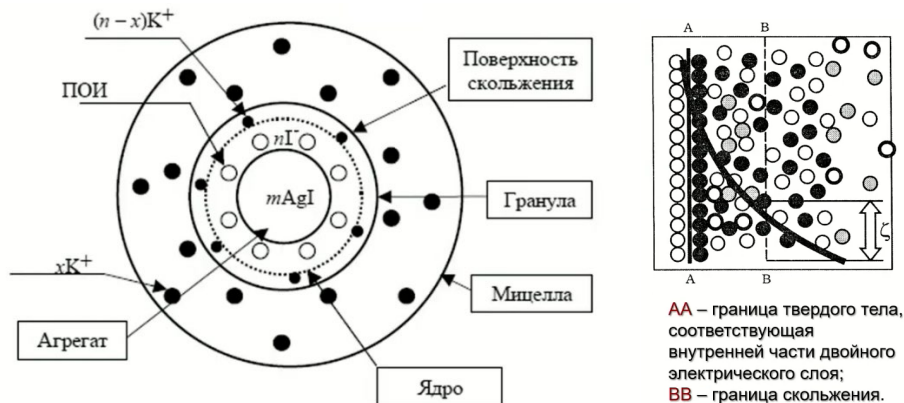


Рис. 4.4. Структура частицы AgI (слева), формирование двойного эл. слоя (справа).

Формирование двойного электрического слоя происходит следующим образом: на заряженной поверхности ПОИ происходит адсорбция противоионов, а также ориентированных полярных и других молекул. На поверхности образуется плотный двойной электрический слой, обладающий свойствами конденсатора. Электрические заряды в этом слое скомпенсированы не полностью из-за разного заряда или размера взаимодействующих ионов, внедрения в этот слой незаряженных молекул и т.д. Полная нейтрализация происходит на некотором расстоянии, в пределах диффузионного слоя.

Снижение электростатического потенциала  $\varphi$  в зависимости от расстояния  $h$  от плоской поверхности для слабозаряженных поверхностей:

$$\varphi(h) = \varphi_0 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) \quad (4.24)$$

где  $\varphi_0$  – потенциал поверхности:

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2z^2 e^2 n_0}} \quad (4.25)$$

где  $\delta$  – эффективная толщина ионной атмосферы (параметр Дебая),  $ze$  – заряд противоионов,  $n_0$  – концентрация ионов на поверхности частицы.

Электростатический потенциал уменьшается при удалении от поверхности частицы. Если 2 такие частицы подходят друг к другу, то значению потенциала в центре зазора отвечает избыточная плотность заряда:

$$\rho_v(h/2) \approx -2 \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi(h/2)}{k_B T} \quad (4.26)$$

Таким образом, электростатическая составляющая расклинивающего давления:

$$P_e(h) \approx -\frac{1}{2} \rho_v(h/2) \varphi(h/2) \approx \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi(h/2)}{k_B T} = 64 n_0 k_B T \varpi^2 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) \quad (4.27)$$

ДЛФО рассматривает дисперсионные силы притяжения и электростатические силы отталкивания. Возникновение минимума на больших расстояниях  $h$  при толщине  $h > \delta$  связано с тем, что электростатическое отталкивание диффузных слоёв падает с расстоянием более резко (экспоненциальная зависимость), чем межмолекулярные взаимодействия (степенная зависимость). Теория ДЛФО вводит критическое условие полной потери агрегативной устойчивости:

$$\Delta F = 0 ; \frac{d\Delta F}{dh} = 0 ; h_{crit} = 2\delta_{crit} \quad (4.28)$$

Критическая концентрация ионов на поверхности частицы:

$$n_{crit} = k_1 \frac{(\epsilon\epsilon_0)^3 (k_b T)^5 \varpi^4}{(A^*)^2 z^6 e^6} \quad (4.29)$$

$$k_1 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Дж} \quad \varpi = \text{th} \left( \frac{ze\phi_0}{4k_b T} \right) \quad A^* = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (4.30)$$

## Гидрофильное и гидрофобное взаимодействие

Помимо молекулярной и электростатической составляющих расклинивающего давления, для дисперсных систем характерны некоторые специфические взаимодействия, в частности фильные и фобные.

Рассмотрим систему, в которой гидрофобные частицы распределены в воде. Потенциал молекулы воды резко повышается при отсутствии водородных связей. Такая ситуация будет реализована вблизи поверхности гидрофобной частицы, которая нарушает связи между молекулами воды. Только на некотором расстоянии  $h_{crit}$  от неполярной молекулы возмущение потенциала снимается:

$$E_{phob} = -2\gamma_i \exp\left(-\frac{h}{\lambda_i}\right) \quad (4.31)$$

где  $\gamma_i$  – межфазное поверхностное натяжение,  $\lambda_i$  – константа с типичными значениями 1-2 нм.

Если расстояние между гидрофобными частицами  $h < h_{crit}$ , это может привести к их самопроизвольному сближению. Природа – снижение плотности молекул воды между частицами.

$$h_{crit} = \frac{2\gamma}{n_1(\mu_1 - \mu_2)} \quad (4.32)$$

где  $n_1$  – среднее число молекул в единице объёма жидкости,  $(\mu_1 - \mu_2)$  – разница химических потенциалов между двумя состояниями жидкой фазы.

## Стабилизация частиц дисперсной фазы. Структурно-механический барьер

**ПАВ – поверхностно-активные вещества**, амфифильные соединения, введение которых в систему понижает поверхностное натяжение. Адсорбция для таких веществ

положительна, т.е. их концентрация в поверхностном слое выше их объёмной концентрации.

Классификация ПАВ по механизму действия:

1. Вещества, поверхностно-активные на границе вода-воздух (смачиватели)
2. Вещества, поверхностно-активные на границах раздела конденсированных фаз (диспергаторы)
3. ПАВ, обладающие способностью к образованию гелеподобных структур (стабилизаторы)
4. Мицеллообразующие ПАВ

**Структурно-механический барьер** – сильный фактор стабилизации, связанный с образованием на границе раздела фаз адсорбционных слоёв низко- и высокомолекулярных ПАВ, лиофилизующих поверхность. Обеспечивает высокую устойчивость прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы.

Условия эффективности структурно-механического барьера:

- Повышенная вязкость и механическая прочность адсорбционных и межфазных слоёв стабилизатора, высокая прочность закрепления стабилизатора на поверхности твёрдых частиц.
- Лيوфильность наружной части стабилизатора, т.е. его родственность дисперсионной среде.

Подобная структура также может быть реализована в системе, где и дисперсная фаза, и дисперсионная среда находятся в твёрдом агрегатном состоянии. В нанокристаллических твердофазных системах, неоднородных по составу, наличие примесей на поверхности растущих кристаллов замедляет скорость их роста в условиях изотермического отжига вследствие торможения Смита-Зенера:

$$D_m = a \frac{r}{f^b} \quad (4.33)$$

где  $D_m$  – максимальный размер кристаллического зерна,  $f$  – объёмная доля,  $r$  – размер частиц, сегрегированных на поверхности растущих кристаллитов.

## Лекция 5. Золь-гель технология

### Золи и гели. Классификация. Стадии золь-гель процесса

**Золь-гель метод** – совокупность стадий, включающих приготовление истинного раствора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счёт процессов гидролиза и конденсации, последующие старение, высушивание и термообработку продукта.

**Золь** – свободная дисперсия твёрдых частиц в жидкости (частицы – агрегаты зародышей, не молекулы). **Коллоидные золи** – твёрдая дисперсная фаза образована частицами. **Полимерные золи** сформированы на основе разветвлённых макромолекул.

**Гель** – связнодисперсная система, в которой частицы образуют сплошную пространственную сетку. Гель состоит из непрерывных взаимопроникающих твёрдой и жидкой фаз, которые имеют размеры 1-1000 нм.

Тип геля	Типы взаимодействия	Прекурсор	Схематическое изображение
Коллоидный	Ван-дер-ваальсовы или водородные	Золи на основе оксидов и гидроксидов металлов	
Металлооксидный полимер	Ковалентные и межмолекулярные	Гидролиз и поликонденсация алкоксидов металлов	
Металлокомплексный	Координационные и межмолекулярные	Концентрированные растворы комплексов металлов	
Полимерные комплексы I типа: <i>in-situ</i> полимеризация комплексов (метод Печини)	Ковалентные и координационные	Полиэтерификация многоатомных спиртов и карбоновых кислот, входящих в составе комплексов металлов	
Полимерные комплексы II типа: координационная сшивка полимеров и олигомеров	Координационные и межмолекулярные	Дополнительная сшивка полимеров (напр. альгинат) ионами металлов (водный раствор солей)	

Рис. 5.1 Классификация гелей.

**Гель из коллоидного золя:** частицы дисперсной фазы под воздействием дисперсионных сил притяжения взаимодействуют друг с другом, образуя остов неорганического полимера. Коллоидные гели создаются за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между агрегатами (стадия обратимой коагуляции) с дальнейшим образованием химических связей и переходом к необратимой коагуляции.

**Гель из полимерного золя:** образуется в процессе поликонденсации мономеров и полимеров, находящихся в золе, при этом образуется гигантский кластер. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер.

Основные стадии золь-гель процесса:

1. Гидролиз растворимых солей
2. Зародышеобразование
3. Рост зародыша – золь
4. Поликонденсация
5. Коагуляция – гелеобразование
6. Сушка
7. Кристаллизация

Рассмотрим их подробнее.

### **Стадия 1. Приготовление истинных растворов.**

**Прекурсоры** – соли слабых кислот и сильных оснований ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) или соли сильных кислот и слабых оснований: неорганические и органические соли  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , алкоксиды металлов.

### **Стадия 2. Образование золя**

Способы образования золя:

1. Различные типы химических реакций: гидролиз соли металла при повышенных температурах, частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля, полная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля, полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка с образованием стабильного гидрозоля, гидролиз металлоорганических соединений (алкоксидов), реакции образования малорастворимых солей, окислительно-восстановительные реакции.

Усиление гидролиза:

1. Нейтрализация  $\text{H}^+/\text{OH}^-$
2. Замена катионов/анионов на  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ :
  - Ионный обмен с использованием ионно-обменных смол
  - Диализ через полупроницаемую мембрану
  - Электродиализ под действием электрического потенциала
  - Электролиз – разложение с выделением газообразных продуктов

2. Методы физической конденсации: замена растворителя, пропускание паров какого-либо вещества в жидкости.

3. Электрические методы. Метод Брандта – распыление металлов в вольтовой дуге в воде или органической жидкости. Метод Сведберга – распыление в высокочастотном разряде.

### Стадия 3. Гомогенное зародышеобразование

Повлиять на формирование зародыша можно изменяя температуру и пересыщение. Оптимальные условия для синтеза SiO<sub>2</sub>: pH 1,75-6,0, температура 20-100, пересыщение 2-5. Механизм гомогенного зародышеобразования представлен на рис. 5.2.

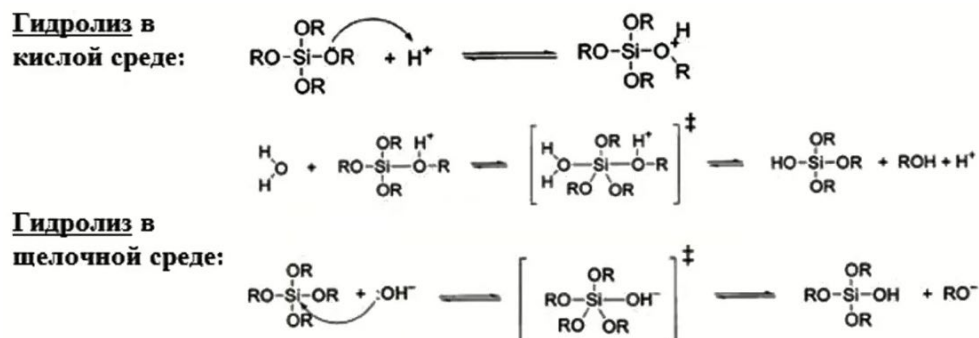


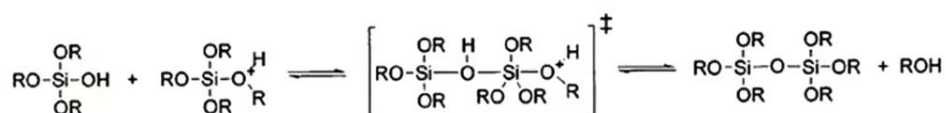
Рис. 5.2 Механизм гидролиза в кислой и щелочной среде.

### Стадия 4. Поликонденсация

**Поликонденсация** (от греч. polys – многочисленный и конденсация) – синтез полимеров взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, NH<sub>3</sub>, галогеноводорода, соответствующих солей и др.) – рис. 5.3.

**Полимеризация** – процесс получения высокомолекулярных соединений: молекула полимера образуется путём присоединения молекул (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи C=C, C=O, C=N и т.д., либо способные раскрываться циклические группировки.

**Поликонденсация в кислой среде:**



**Поликонденсация в щелочной среде:**

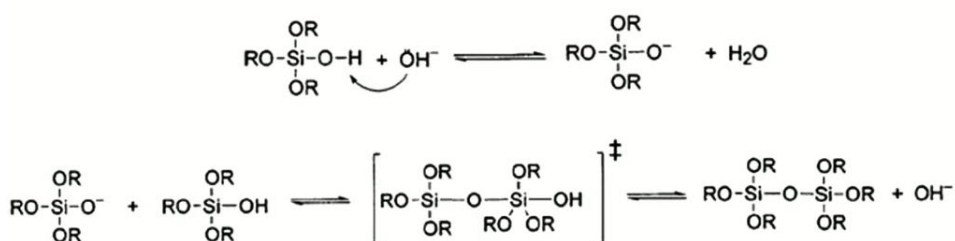
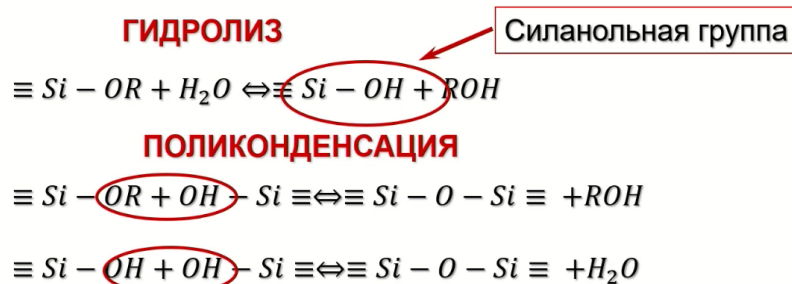


Рис. 5.3. Механизм поликонденсации в кислой и щелочной среде.

Рассмотрим синтез кремнезёма. Алкоксиды  $(OR)_4Si$  растворимы в спирте и других органических растворителях, при добавлении воды начинается гидролиз. Часто используемый прекурсор – тетраэтоксисилан (TEOS):  $(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O = H_4SiO_4 + C_2H_5OH$ . На рис. 5.4 представлены основные стадии синтеза кремнезёма.



$Si(OH)_4$ : Слабая кислота : ПР = 0.011г/л, рН = 1.0 - 8.0

Рис. 5.4. Синтез кремнезёма.

Факторы, оказывающие влияние на скорость поликонденсации: рН среды, концентрация мономера, температура. Величина рН определяет реакционную способность, агрегативную устойчивость зольей, кинетику коагуляционных процессов.

### Стадия 5. Гелеобразование (коагуляция)

Образованию геля предшествует повышение вязкости системы. В кислой среде (рН < 4) гидролиз протекает быстрее, чем поликонденсация  $\Rightarrow$  образуются цепи, затем происходит разветвление цепей и их поперечное связывание. В щелочной среде гидролиз протекает медленнее, чем поликонденсация  $\Rightarrow$  образуются крупные сферические частицы.

**Пептизация** – процесс, обратный коагуляции. При старении геля (**синерезис**) происходит уплотнение структуры геля, сжимание сетки и выделение растворителя из геля в ходе продолжающейся реакции поликонденсации. Формируются большие частицы, они осаждаются на дно, образуя осадок, который можно легко вернуть в дисперсное состояние путём перемешивания.

Скорость осаждения зависит от:

- плотности твёрдого вещества и растворителя
- вязкости растворителя
- объёмного соотношения твёрдой фазы и растворителя

Скорость образования геля можно изменить за счёт модификации наночастиц катионами металлов (Li, Na, K, Rb, Cs). С ростом размера катиона будет происходить ускорение процесса гелеобразования за счёт увеличения адсорбции катионов. В результате происходит замещение водорода силанольных групп на катионы.

Используя золь-гель процесс можно получать нанокристаллические оксиды металлов (олова и титана). Данная технология хороша тем, что можно удобно



модифицировать состав гидроксооксидов и конечных оксидных продуктов как на стадии зародышеобразования, так и в момент образования геля.

Основные различия между алкоголятами переходных металлов и кремния:

- атомы переходных металлов по сравнению с кремнием имеют более низкую электроотрицательность, а значит, являются более сильными электрофилами
- атомы переходных элементов в алкоголятах имеют ненасыщенную координационную сферу и стремятся к её насыщению, что определяет их высокую активность

Гидролиз алкоголятов переходных металлов происходит по механизму нуклеофильного замещения и имеет 3 стадии (рис. 5.5).

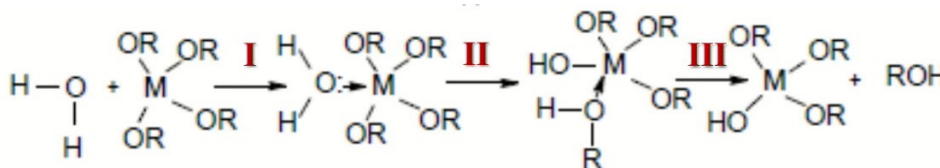


Рис. 5.5. Реакции гидролиза алкоголятов переходных металлов.

Чем выше координационная ненасыщенность атома металла, тем меньше величина активационного барьера для образования промежуточного соединения в стадии I. Лимитирующим фактором является возможность миграции протона (стадия II): чем выше его кислотность, тем проще происходит процесс.

Поликонденсация алкоголятов переходных металлов может быть реализована тремя механизмами:

1. Алкоксоляция: подобна процессу гидролиза, но вместо воды в ней участвует молекула алкоголята, частично подвергаясь гидролизу.
2. Оксоляция: происходит по сходному механизму, однако в результате этого процесса вместо молекулы спирта отщепляется молекула воды. Вероятность этого процесса зависит от степени гидролиза алкоксида.
3. Оляция: характерна для алкоксидов с ненасыщенной координационной сферой металла – между двумя атомами металла образуется мостиковая ОН группа. В большинстве случаев процесс поликонденсации алкоголятов металлов идёт преимущественно по этому пути.

Для выбора определённого механизма поликонденсации нужно контролировать:

- подбор алкоксидных групп
- рН среды
- концентрацию
- растворитель
- температуру

## Стадия 6. Сушка

Сушка – это удаление жидкости из пространственной структуры геля. Если удаление растворителя происходит в сверхкритических условиях, т.е. когда температура

и давление превышают величину критической точки для данного растворителя, то образуется **аэрогель**, структура которого наследует структуру исходного геля. Если проводить сушку при повышенной температуре, то формируется более плотная структура – **ксерогель**.

### Стадия 7. Кристаллизация

Иногда достаточно остановиться на стадии сушки, например, для кремнезёма. Но если речь идёт о каких-то функциональных материалах на основе оксидов металлов, то часто требуется специальная кристаллизация. Проводят дополнительную высокотемпературную обработку, которая позволяет получить высокодисперсное, но кристаллическое соединение.

В данном случае температура играет двойную роль. С одной стороны, существенное повышение температуры, безусловно, будет приводить к росту размера частиц. Помимо размерного эффекта, повышение температуры приводит и к изменению свойств поверхности формирующихся кристаллических частиц. Это связано с температурной дегидратацией – удалением поверхностных ОН-групп (рис. 5.6).

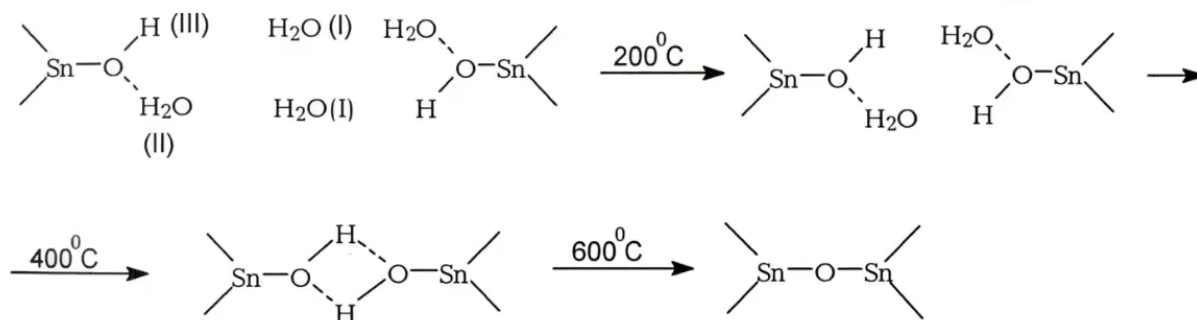


Рис. 5.6. Реакции температурной дегидратации.

Помимо того, что этот процесс представляет собой реакцию поликонденсации и, таким образом, стимулирует рост частиц, это приводит ещё и к изменению гидрофильных характеристик поверхности. В зависимости от температуры, при которой получен материал, меняется его краевой угол смачивания. Поверхность диоксида олова при температуре отжига 550 °С будет гидрофильной. При повышении температуры происходит понижение концентрации поверхностных гидроксильных групп, а поверхность соответствующего материала становится всё более гидрофобной.

### Темплатный синтез

**Темплатный синтез** – это процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, задаваемой с помощью своеобразного шаблона – темплата. Данный процесс может быть реализован двумя способами: формирование новой фазы на поверхности имеющегося шаблона или в пространстве, ограниченном имеющимся шаблоном.

Темплат также может являться центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы и формируется каркас продукта (рис. 5.7). Удаление темплат приводит к образованию полости такого же размера и формы.

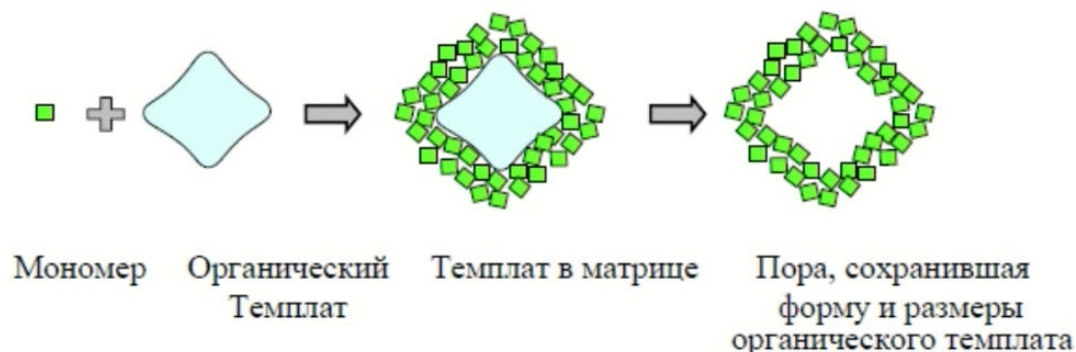


Рис. 5.7. Темплатный синтез.

Точность, с которой форма пор повторяет форму темплат, определяется:

- природой сил взаимодействия темплат и матрицы
- способностью матрицы повторить форму темплат
- соотношением размеров темплат и «строительных блоков» матрицы

По структуре пор матрицы делятся на 3 вида:

Нульмерные	Одномерные	Двумерные
Характеризуются открытой пористостью с упорядоченным расположением сферических пор	Обладают упорядоченной системой каналов	Слоистые структуры с переменным размером структурных полостей
Цеолиты типа Y, FAU, LTA, SOD, MFI	Цеолиты типа MFI, мезопористые молекулярные сита, мезопористые структуры на основе оксида алюминия	Слоистые алюмосиликаты, слоистые двойные гидроксиды

## Синтез в нанореакторах

Формирование продукта по методу темплатного синтеза часто подразумевает синтез в нанореакторах, которые образуются с участием ПАВ (рис. 5.8): мономеры (1) → сферическая мицелла (2) → цилиндрическая мицелла (3) → гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы → ламеллярная мицелла → гексагонально упакованные обратные мицеллы (6).

С повышением концентрации ПАВ происходит какая-то упаковка образующихся мицелл. Образование мицелл регулируется соотношением вода (полярная среда) – масло (неполярная среда).

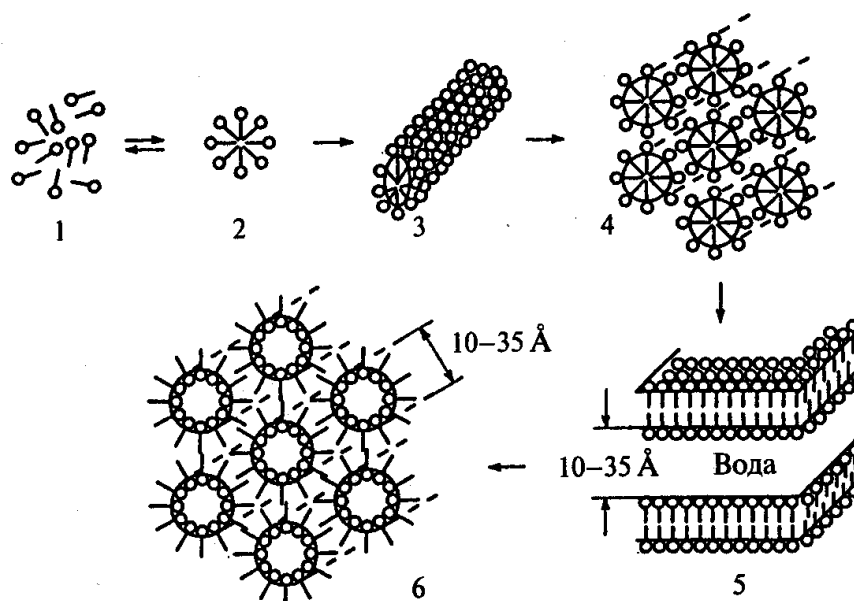


Рис. 5.8. Наноструктуры, возникающие в системах с участием ПАВ.

**Сферические мицеллы** – ассоциаты молекул ПАВ с достаточно большим числом молекул в мицелле. При образовании таких мицелл в полярном растворителе углеводородные цепи молекул ПАВ объединяются в углеводородное ядро, а гидратированные полярные группы, обращённые в сторону водной фазы, образуют гидрофильную оболочку.

**Обратные мицеллы** – полярные группы объединяются в гидрофильное (олеофобное) ядро, а углеводородные радикалы, обращённые в сторону неполярной среды, образуют олеофильную оболочку, экранирующую внутреннюю гидрофильную часть мицеллы от контакта с углеводородной средой.

Геометрию агрегатов будет определять соотношение параметров гидрофильной и гидрофобной части ПАВ: площадь сечения гидрофильного конца ( $a_0$ ), объём алкильного окончания ( $V$ ), максимальная длина алкильного окончания ( $l_c$ ).

$$\text{Сферические мицеллы: } \frac{V}{a_0 l_c} < \frac{1}{3}$$

$$\text{Несферические мицеллы: } \frac{1}{3} < \frac{V}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$$

$$\text{Везикулы и двуслойные мицеллы: } \frac{1}{2} < \frac{V}{a_0 l_c} < 1$$

$$\text{Обращённые мицеллы: } 1 < \frac{V}{a_0 l_c}$$

Обращённые мицеллы могут растворять относительно большое количество воды без изменения структуры, что позволяет использовать их для синтеза наночастиц контролируемого размера.

## Синтез в микро- и миниэмульсиях

**Микроэмульсии** – термодинамически устойчивые, изотропные жидкие коллоидные системы, образующиеся самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (например, вода и масло), стабилизированные межфазной плёнкой поверхностно-активного вещества. От обращённых мицелл микроэмульсии отличаются большим размером (диаметр микрокапель может достигать 100 нм).

Стадии процесса:

1. броуновская диффузия микрокапель, приводящая к их столкновениям
2. раскрытие адсорбционного слоя и коалесценция
3. диффузия молекул реагентов
4. их взаимодействие
5. декоалесценция с образованием новых микрокапель с наночастицами

Возможность накопления в объёме мицеллы активного компонента позволяет осуществлять контролируемое взаимодействие в пространственно-ограниченных условиях.

**Обращённые миниэмульсии** – устойчивые гетерофазные системы, представляющие собой капли водной фазы, диспергированные в неполярной жидкой (дисперсионной) среде. В отличие от микроэмульсий, данные системы не образуются самопроизвольно, для их формирования необходимо ультразвуковое воздействие и добавление ультрагидрофобных веществ: силаны, силоксаны, углеводороды, пластификаторы и длинноцепочечные спирты.

## Синтез в плёнках Ленгмюра-Блоджетт

Образование плёнки происходит на фазовой границе раздела газ-жидкость. Ленгмюровская ванна заполняется водой, на поверхность помещается капля поверхностно-активного вещества в органическом растворителе, который быстро испаряется. Образуется адсорбционный слой на границе раздела фаз. При последовательном изотермическом сжатии изменяется структура мономолекулярной плёнки, которая проходит через ряд двумерных состояний, условно именуемых состояниями газа, жидкого кристалла и твёрдого кристалла (рис. 5.9).

Использование плёнок Ленгмюра-Блоджетт для синтеза веществ в высокодисперсном состоянии хорошо тем, что в плёнку, сформированную на поверхности жидкой фазы, можно ввести целевой компонент. Собирая эту плёнку в условиях изотермического сжатия, можно сформировать структуру, в которой частицы целевого вещества будут располагаться между молекулами ПАВ на определённом расстоянии и в определённой последовательности. Для переноса полученных плёнок на твёрдую поверхность применяются методы вертикального или горизонтального «лифта» (рис. 5.10 слева).

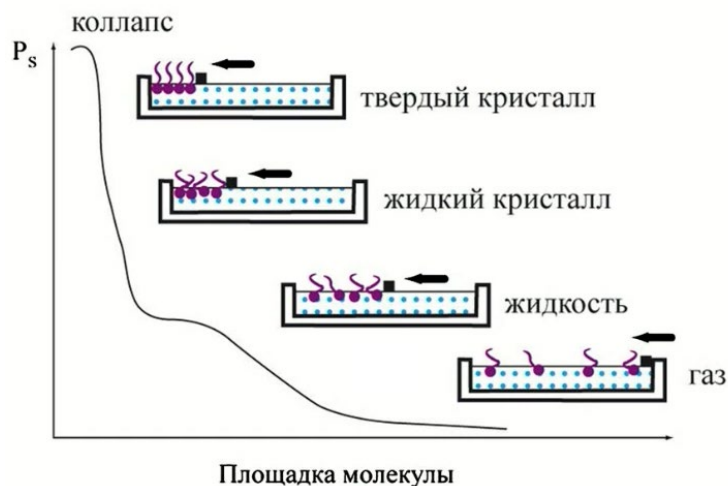


Рис. 5.9. Синтез в плёнках Ленгмюра-Блоджетт.

Подложку, обладающую необходимой гидрофильностью и полярностью, погружают в ленгмюровскую ванну, на поверхности которой сформирована плёнка. Плёнка подвигается к подложке, происходит изотермическое сжатие, при этом реализуется одновременное вытягивание подложки из ленгмюровской ванны. Таким образом, происходит последовательный перенос молекул ПАВ вместе с внесённым целевым веществом на подложку. При последующей термической обработке ПАВ будет удалено, как темплат, а на поверхности подложки останется сформированная монослойная плёнка целевого продукта.

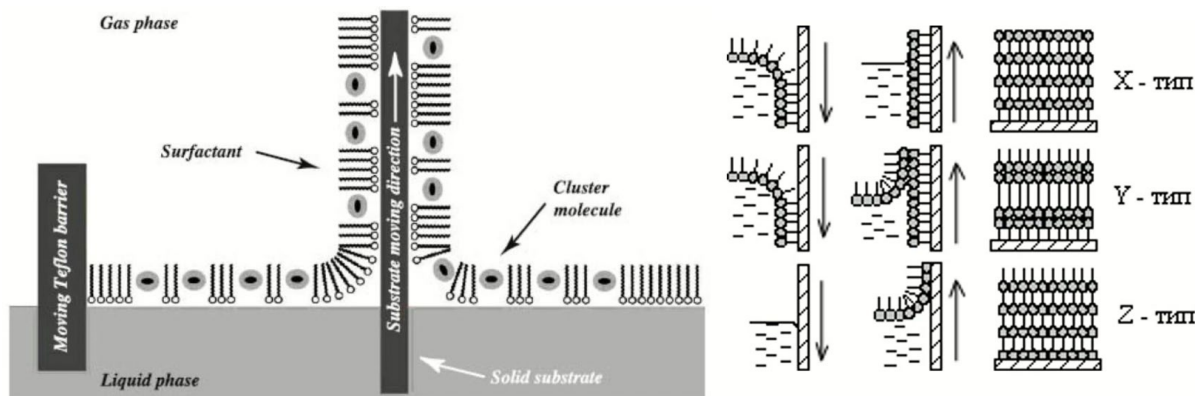


Рис. 5.10. Схема вертикального лифта. Получение многослойных плёнок

Последовательным переносом монослоёв можно получать многослойные плёнки, включающие различные мономолекулярные слои, причём в зависимости от способа переноса и типа подложки (гидрофильной или гидрофобной) можно формировать структуры с различной укладкой молекул в смежных слоях (рис. 5.10 справа).

## Лекция 6. Коллоидный синтез нанокристаллов полупроводников

### Квантовые точки. Связь оптических свойств и размера частиц

**Квантовые точки** – нульмерные наноматериалы, свойства которых зависят от размеров кристалла. С уменьшением размера кристалла зона проводимости и валентная зона полупроводника будут превращаться в наборы дискретных уровней. Чем меньше размер кристалла, тем больше по энергии оказывается расстояние между этими дискретными уровнями. Такой эффект наблюдается, если размер частиц меньше Боровского радиуса экситона:

$$a_B = a_0 \frac{\varepsilon \cdot m_0}{m^*} \quad (6.1)$$

где  $a_0$  – первый Боровский радиус атома водорода,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $m_0$  – масса покоя электрона,  $m^*$  – эффективная масса носителя заряда.

Стоит задача получить монодисперсные нанокристаллы с узким распределением частиц по размерам, стабильные к агрегации. Это может быть достигнуто, если поверхность частицы стабилизирована.

Энергетический спектр таких частиц будет зависеть от их размера. Эффективная ширина запрещённой зоны – это минимальная разница между уровнями энергии, отвечающими дырке (валентная зона для объёмного полупроводника) и электрону (зона проводимости для объёмного полупроводника). Она складывается из следующих составляющих: ширина запрещённой зоны для объёмного полупроводника, квантовая поправка, которая зависит от размера частиц, и небольшая по величине электростатическая поправка, которая также зависит от размера. С изменением размера частиц будут меняться и их оптические свойства, то есть для получения частиц со строго заданными оптическими свойствами необходимо обеспечить узкое распределение частиц по размерам.

Вспомним, что для большинства полупроводников уменьшение размера до 10 нм не ведёт к существенному изменению запрещённой зоны и энергетических характеристик данного полупроводника. Однако уменьшение размера до 3 нм приводит к существенному увеличению запрещённой зоны. Это связано с тем, такой размер оказывается сопоставим с радиусом экситона Бора и начинают проявляться квантово-размерные эффекты в энергетическом спектре. Также в зависимости от размера частиц меняется цвет люминесценции, то есть оптические свойства квантовых точек полупроводника CdSe при их возбуждении УФ светом.

Связь размера сферических нанокристаллов полупроводников и их оптических свойств выражается калибровочными зависимостями (рис. 6.1), которые строятся на основе экспериментальных данных, полученных с применением методов

просвечивающей электронной микроскопии для точного определения размера частиц и оптической спектроскопии для определения максимума поглощения.

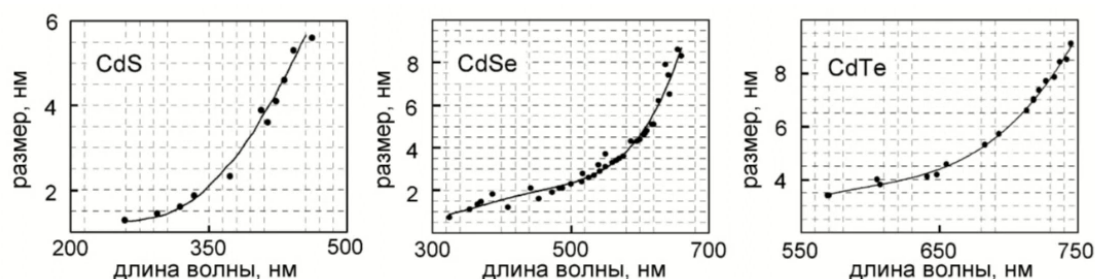


Рис. 6.1 Связь размера сферических нанокристаллов халькогенидов кадмия и положения первого экситонного максимума поглощения.

## Методы получения квантовых точек. Коллоидные квантовые точки

Нанокристаллы, полученные коллоидным синтезом, могут быть синтезированы для различных групп полупроводников:

$A^{II}B^{VI}$ , $A^{IV}B^{VI}$	$A^{III}B^{V}$	Si
халькогениды кадмия, халькогениды цинка, халькогениды свинца  гетероструктуры ядро/оболочка	ККТ $A^{III}B^{V}$ : InP, GaP  гетероструктуры ядро/оболочка	нанокремний
Композиты ККТ с оксидными наночастицами	Модификация поверхности (управление растворимостью) → биометки	Модификация поверхности (управление растворимостью и светимостью)
Легированные $A^{II}B^{VI}$ : CdSe(Cu) и др.		
Солнечные батареи		Светоизлучающие устройства Люминесценция nc-Si
Светоизлучающие устройства	Светоизлучающие устройства	

### Методы получения квантовых точек:

#### Физические

- молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)
- химическое осаждение из газовой фазы (CVD)
- физическое осаждение газовой фазы (PVD)

Позволяют точно контролировать состав нанокристаллов

#### Химические

- коллоидный синтез в неполярном органическом растворителе
- синтез в мицеллах
- золь-гель технология
- гидротермальный синтез
- пиролиз

Позволяют в одном синтезе получить большое число ( $\sim 10^{23}$ ) нанокристаллов



Коллоидный синтез в неполярном органическом растворителе позволяет:

- получать частицы с высокой степенью монодисперсности
- контролировать размер и состав нанокристаллов
- использовать различные пассиваторы поверхности
- проводить их обмен после окончания синтеза
- направленно контролировать форму нанокристаллов
- получать на их основе нанокристаллические гетероструктуры

С точки зрения оборудования химические методы синтеза более просты, поскольку не требуются установки для создания высокого вакуума (они необходимы для синтеза методом МЛЭ). Получение полупроводниковых нанокристаллов методом коллоидного синтеза может быть осуществлено в простых реакторах, которые позволяют проводить синтез в жидкой фазе с обязательным контролем газовой среды и температуры. Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой хорошо закристаллизованные частицы маленького размера ( $< 5$  нм).

Поскольку кристаллы маленькие, большая доля атомов будет находиться на поверхности. Поэтому такую поверхность необходимо стабилизировать, чтобы ограничить размер частиц и предотвратить их дальнейшую агрегацию. Это может быть реализовано за счёт темплатного синтеза в каналах, порах, микроэмульсиях, ПАВ – гетерогенное зародышеобразование. Чаще всего используется синтез в неводных средах со стабилизацией образующихся частиц длинноцепочечными молекулами – гомогенное зародышеобразование.

Требования к стабилизатору:

- должен предотвращать агрегацию нанокристаллов, но не препятствовать их росту
- молекулы стабилизатора должны быть крепко связаны с поверхностью коллоидной частицы и иметь сильное сродство к растворителю, обеспечивая образование зольей
- молекулы стабилизатора должны пассивировать поверхность квантовой точки, устраняя оборванные связи и локализуя таким образом внутри неё носителя заряда

Таким образом, возможные органические стабилизаторы должны содержать металлокоординирующую группу с электроотрицательным атомом и длинноцепочечный радикал, обладающий необходимым сродством к неполярному растворителю.

Наиболее распространённые классы стабилизаторов для нанокристаллов бинарных полупроводников:

- Амины: могут образовывать как электронодонорную связь (с металлом), так и протондонорную связь (с халькогеном); позволяют вводить длинные углеводородные радикалы.
- Тиоспирты: хорошо растворяются во всяких органических растворителях, образуют прочную связь с металлом на поверхности нанокристалла

- Карбоновые кислоты: атомом, осуществляющим стабилизацию, выступает кислород в гидроксильной группе. Наибольший эффект карбоновые кислоты оказывают при наличии длинноцепочечного углеводородного радикала.
- Фосфоновые кислоты: от карбоновых кислот отличаются более прочной связью с катионами поверхности нанокристалла
- Триоктилфосфиноксид: один из наиболее распространённых катионных стабилизаторов, часто используется в качестве координирующего растворителя
- Фосфины: наиболее распространённый тип анионных стабилизаторов, они позволяют пассивировать оборванные связи на атоме халькогена.

### Синтез квантовых точек материалов A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>

Стадии синтеза в неводных неполярных средах:

1. Синтез прекурсоров: олеата кадмия, Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и триоктилфосфин-Se
2. Создание инертной среды (ток аргона через систему в течение всего синтеза)
3. Инъекция триоктилфосфин-Se (TOP-Se) и рост частиц CdSe при температурах 120-240 °C
4. Выделение (центрифугирование) нанокристаллов и их последующая очистка путём перекристаллизации из различных растворителей

Синтез олеата кадмия из олеиновой кислоты (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH):



Синтез полупроводникового нанокристалла происходит по следующей схеме:

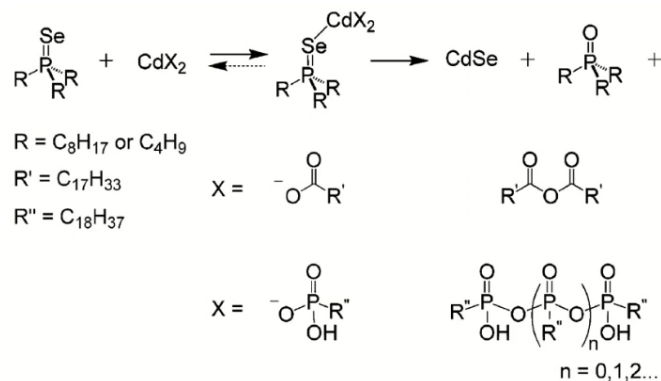


Рис. 6.2. Уравнения реакций синтеза нанокристалла

Синтез происходит по механизму гомогенного зародышеобразования и реализуется в условиях «взрывной нуклеации»: быстрое введение исходных реагентов в нагретый неполярный растворитель, содержащий стабилизатор наночастиц, быстрая реакция и создание высокого пересыщения, интенсивная нуклеация. Рассмотрим этот процесс с использованием диаграммы Ла Мера (рис. 3.3):

Стадия I: прекурсоры встречаются в реакционной смеси, происходит увеличение концентрации мономеров (первый пик на оптическом спектре), но энергетический барьер для спонтанной гомогенной нуклеации ещё слишком велик, образование зародышей невозможно.

Стадия II: формирование и накопление стабильных зародышей, однако скорость расходования мономера на нуклеацию и рост кристаллов превышает скорость его образования, в связи с чем концентрация мономера падает до уровня, при котором зародышеобразование становится невозможным.

Стадия III: рост частиц, пока раствор пересыщен, но зародышеобразование уже невозможно (увеличение интенсивности и смещение максимумов поглощения в оптическом спектре в сторону больших длин волн).

После этого будет происходить эволюция системы по механизму созревания Оствальда. Чтобы получить монодисперсную систему, стадия II должна быть осуществлена за минимальное время и с максимальным пересыщением.

### Кинетический и диффузионный режим роста. Фокусировка размеров

**Кинетический режим роста** реализуется, когда рост грани является более медленным, чем процесс подвода вещества, при этом концентрация свободного мономера в растворе достаточно велика.

$$\frac{d[ Cd ]_t}{dt} = -k \cdot S(t) \cdot [ Cd ]_t \cdot n(t) \quad (6.2)$$

где  $[ Cd ]_t$  – концентрация свободного прекурсора в момент времени  $t$ ,  $S(t)$  – площадь поверхности каждой частицы,  $n(t)$  – концентрация наночастиц,  $k$  – константа скорости роста наночастиц.

$$\frac{dr}{dt} = k \left( V_m ([ Cd ]_0 - [ Cd ]_{eq}) - \frac{4}{3} \pi r^3 n_0 \right) = k(A - Br^3) \quad (6.3)$$

где  $V_m$  – мольный объём,  $[ Cd ]_0$  – исходная концентрация прекурсора,  $[ Cd ]_{eq}$  – равновесная концентрация прекурсора в насыщенном растворе,  $n_0 = n(t)$  – концентрация наночастиц.

**Диффузионный режим роста** реализуется, когда расстояние между кристаллами достаточно велико по сравнению с характерным размером диффузионного слоя, окружающего каждый нанокристалл. При этом скорость роста нанокристаллов зависит преимущественно от скорости подвода вещества к их поверхности. Такая ситуация может быть реализована в условиях более высокой температуры.

Скорость роста кристалла:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m D}{r} (C_{bulk} - C_s) \quad (6.4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии мономера,  $C_{bulk}$  – концентрация мономера в объёме раствора,  $C_s$  – концентрация мономера вблизи поверхности нанокристалла.

Распределение частиц по размерам (формула 6.5) в ходе роста уменьшается, если не происходит дополнительное зародышеобразование.

$$\frac{d(a^2)}{dt} = 2V_m D (C_{bulk} - C_s) \left( \bar{r} - \frac{1}{r} \right) \quad (6.5)$$

Таким образом, может быть реализована **фокусировка размеров** – сужение распределения нанокристаллов по размерам в ходе реакции (рис. 6.3). При высокой степени пересыщения маленькие частицы растут быстрее, чем крупные, вследствие большей поверхностной энергии – происходит «фокусировка» размеров. При относительно невысоких степенях пересыщения скорость роста маленьких кристаллов сопоставима со скоростью роста более крупных – происходит «дефокусировка» распределения частиц по размерам. В условиях созревания Оствальда большие кристаллы продолжают расти за счёт растворения более мелких, уменьшая поверхностную энергию системы, в результате чего также будет происходить «дефокусировка».

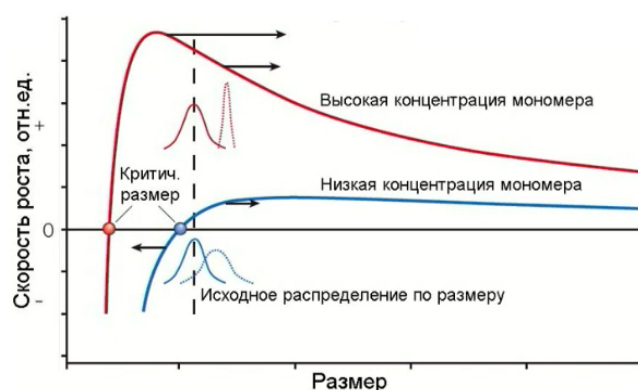


Рис. 6.3. Фокусировка и дефокусировка распределения нанокристаллов по размерам.

Таким образом, узкое распределение частиц по размерам может быть получено либо быстрой остановкой реакции на кинетически лимитируемой стадии (например, за счёт резкого уменьшения температуры), когда концентрация прекурсоров ещё высока, либо добавлением реагентов для удержания высокого уровня пересыщения.

### Рост анизотропных кристаллов

Коллоидный синтез позволяет получать кристаллы анизотропной формы. Это реализуется либо за счёт быстрого роста высокоэнергетических граней, либо за счёт роста граней с менее "прочным" стабилизатором.

Рост анизотропных кристаллов подчиняется правилу Кюри-Вульфа: кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние от которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней. Рассмотрим это правило на примере селенида кадмия. При низких концентрациях мономера или большом времени роста все нанокристаллы растут в форме, обеспечивающей минимальную свободную энергию, т.к. в форме сфер. Средняя концентрация мономера позволяет получать только анизотропные сильно вытянутые эллипсоидальные частицы. При высокой концентрации мономера образуются протяжённые палочковидные структуры. Если концентрация мономера в растворе очень высока, то раствор обеспечен существенным количеством мономеров для каждого направления роста в структуре сфалерита, и в результате получают наночастицы, имеющие форму тетрапода.

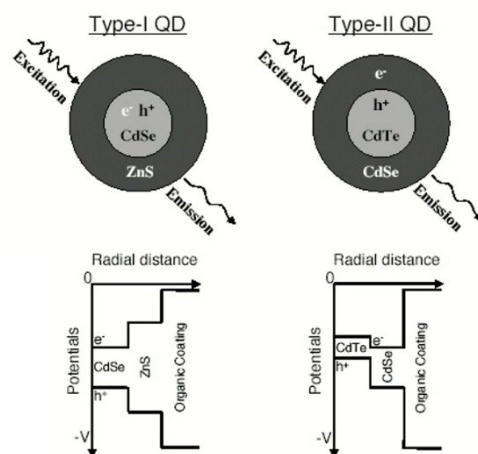
Причина возникновения таких форм – **политипия**, то есть возможность образования двух кристаллических структур для одного и того же вещества. Это явление связано с различным порядком упаковки атомных слоёв. Сначала формируется ядро со структурой сфалерита, а затем на гранях сформированного ядра начинают расти лучи со структурой вюрцита. Это обусловлено тем, что во время роста мономер осаждается преимущественно на высокоэнергетических торцевых гранях лучей, в то время как осаждение мономера на боковых гранях лучей происходит более медленно.

Различными способами можно получить частицы разнообразной формы. В зависимости от температуры синтеза меняется длина и диаметр луча тетрапода. Это характерно не только для CdSe, но и для CdTe, PbS и др.

### **Синтез квантовых точек со структурой ядро/оболочка**

Такой метод синтеза позволяет синтезировать квантовые точки со структурой ядро/оболочка. Для их получения необходимо реализовать разные условия, так как формирование ядра происходит по механизму гомогенной нуклеации и требует очень высоких пересыщений, а формирование оболочки на уже сформированных ядрах должно происходить по механизму гетерогенного зародышеобразования, которое должно осуществляться в условиях существенно меньшего пересыщения (в противном случае будут формироваться собственные частицы этой фазы, а не оболочка на поверхности уже имеющихся частиц).

Таким способом можно получить гетероструктуры двух типов (рис. 6.4).



*Рис. 6.4. Квантовые точки тип I и тип II.*

Это позволяет существенным образом варьировать оптические свойства – как спектры поглощения, так и спектры люминесценции сформированных нанокристаллов.

Рост оболочки зависит от рассогласования параметров элементарной ячейки, затравки и осаждаемого полупроводника. Рост оболочки ZnSe на ядре CdS реализуется в виде отдельных доменов, а не сплошной изотропной оболочки, вследствие относительно высокой растворимости ZnSe, поэтому сложно достичь необходимого пересыщения для формирования оболочки на поверхности имеющейся затравки.

В зависимости от соотношения концентраций прекурсоров и стабилизаторов могут быть получены тетраподы с разным соотношением толщины и длины луча, а также с разным распределением материала ядра и оболочки. При избытке стабилизатора происходит блокировка торцевой плоскости тетрапода свободной олеиновой кислотой. В таком случае рост оболочки происходит на гранях луча тетрапода. Если в системе отсутствует свободная олеиновая кислота, то рост материала оболочки будет происходить на торцевой поверхности тетрапода. В таком случае наращивание оболочки будет фактически являться продолжением роста лучей тетрапода.

### Варьирование свойств КТ: темплатный синтез, легирование

Помимо стабилизации квантовых точек поверхностно-активными веществами, возможна стабилизация в жидких кристаллах. Сформированный материал полупроводника будет стабилизирован связями между молекулами, формирующими данный жидкий кристалл. То есть полупроводник будет располагаться между слоями жидкого кристалла.

Это даёт возможность получения двумерных структур путём темплатного синтеза (рис. 6.5). Темплат (шаблон) может быть сформирован за счёт ПАВ.

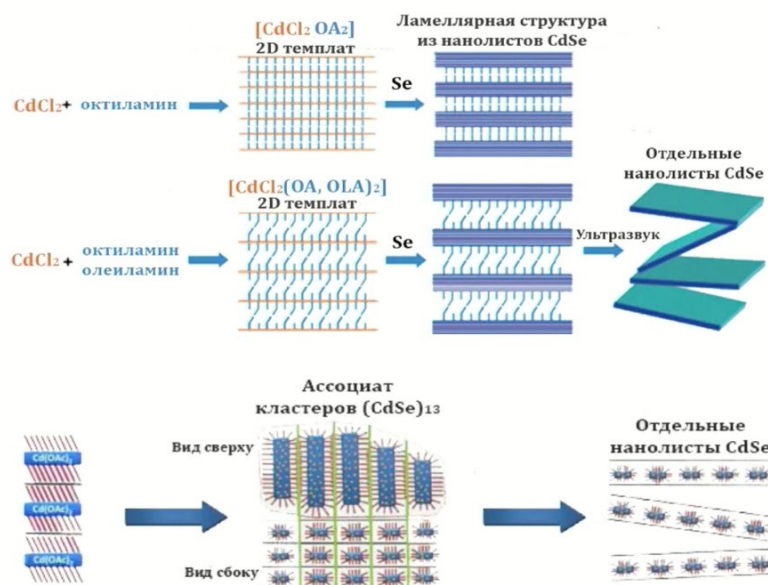


Рис. 6.5. Темплатный синтез двумерных структур.

Ещё одним способом модификации свойств полупроводниковых нанокристаллов является их легирование, то есть введение ещё одного элемента в реакцию смесь и непосредственно в полупроводник. Это будет оказывать влияние на оптические свойства получаемых кристаллов. Для нелегированного CdSe спектр люминесценции имеет вид, отвечающий кривой 1 на рис. 6.6. Он имеет один интенсивный максимум при длине волны  $\sim 570$  нм и очень широкий максимум при длине волны  $\sim 780$  нм. Увеличение концентрации меди приводит к практически полному исчезновению первого пика и существенному усилению второго.

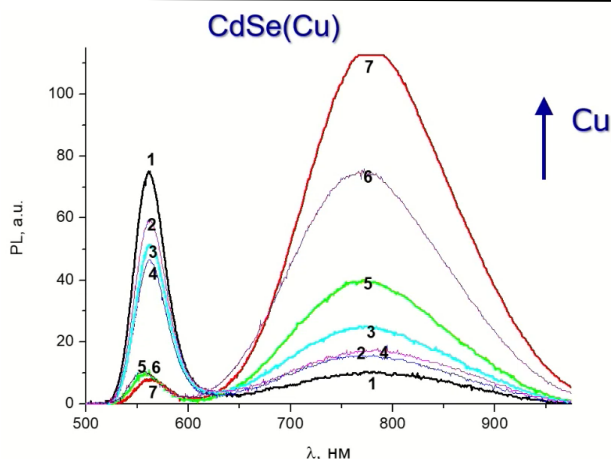


Рис. 6.6. Изменение спектра фотолуминесценции квантовых точек нанокристаллов CdSe(CU)

Основной сложностью в анализе таких легированных квантовых точек является определение содержания меди непосредственно в нанокристаллах. Поскольку концентрация вводимой примеси весьма мала, требуются методы с очень высокой локальностью.

Метод коллоидного синтеза позволяет также получать квантовые точки полупроводников  $A^{III}B^V$  (например, InP). В отличие от нанокристаллов халькогенидов группы  $A^{II}B^{VI}$ , здесь наблюдается значительно менее выраженный максимум поглощения. Это связано с тем, что радиус экситона бора для таких соединений оказывается существенно больше, чем для группы полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ .

### Методы синтеза и модификации КТ нанокремния. Применение ККТ

Наиболее часто нанокристаллы нанокремния (nc-Si) получают  $CO_2$ -лазерным пиролизом силана ( $SiH_4$ ).

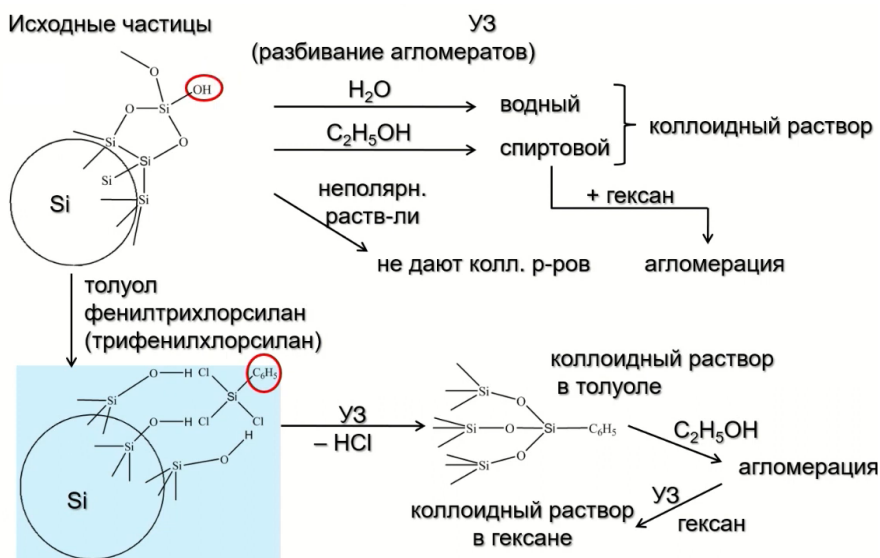


Рис. 6.7. Управление растворимостью nc-Si путём модификации поверхности.

Получаемые частицы очень быстро подвергаются окислению. Их необходимо стабилизировать для того, чтобы обеспечить растворимость в полярном или неполярном растворителе. Для того, чтобы создать золи в неполярных растворителях, необходимо провести модификацию поверхности частиц нанокремния стабилизатором, содержащим в своём составе неполярную группу. То есть необходимо заменить силанольную группу, например, на бензольную группу. Под действием УЗ может быть получен коллоидный раствор в толуоле. Перевод этой дисперсной системы в полярную среду (спирт) приводит к агломерации. Однако агломераты оказываются достаточно слабо связаны между собой и под действием УЗ можно перевести эту систему в устойчивый золь уже в неполярном растворителе (гексане). Описанный выше процесс схематично представлен на рис. 6.7.

Для удаления окисленного слоя, который оказывает негативное влияние на электрические свойства получаемых кристаллов, используют химическое травление. Его смысл заключается в том, что должно быть обеспечено удаление поверхностного оксида кремния с сохранением восстановленной таким образом частицы кремния. Разные химические агенты по-разному работают в условиях химического травления:

HF	HF + HNO <sub>3</sub>	NaOH
Быстро растворяет SiO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> окисляет связи Si-H, снимая пассивацию	Медленно растворяет SiO <sub>2</sub>
Растворение Si быстро останавливается за счёт пассивации поверхности водородом	Скорость травления легко регулировать концентрацией HNO <sub>3</sub> Неприятный момент: спирт + HNO <sub>3</sub>	Очень быстро растворяет Si – практически неуправляемо

Таким образом, использование NaOH наименее эффективно. Серьёзный недостаток всех методов - быстрая агломерация в процессе травления. Причины:

1. Недостаточная концентрация полярных групп на поверхности наночастиц
2. Высокая ионная сила травящих растворов

Возможный способ борьбы с этой ситуацией – добавление ПАВ, которые могли бы застабилизировать обнажающуюся поверхность наночастиц кремния.

Важным подходом, который используется в синтезе наночастиц различного состава, является замена лигандов (стабилизаторов). Этот подход позволяет изменить растворимость, стабильность золь наночастиц в полярной или неполярной среде. Это позволяет существенно варьировать оптические свойства. Становится возможным использование водорастворимых КТ в качестве биологических меток. Также ККТ могут быть использованы для создания новых светоизлучающих устройств, в том числе для солнечных батарей типа Гретцеля.





ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ