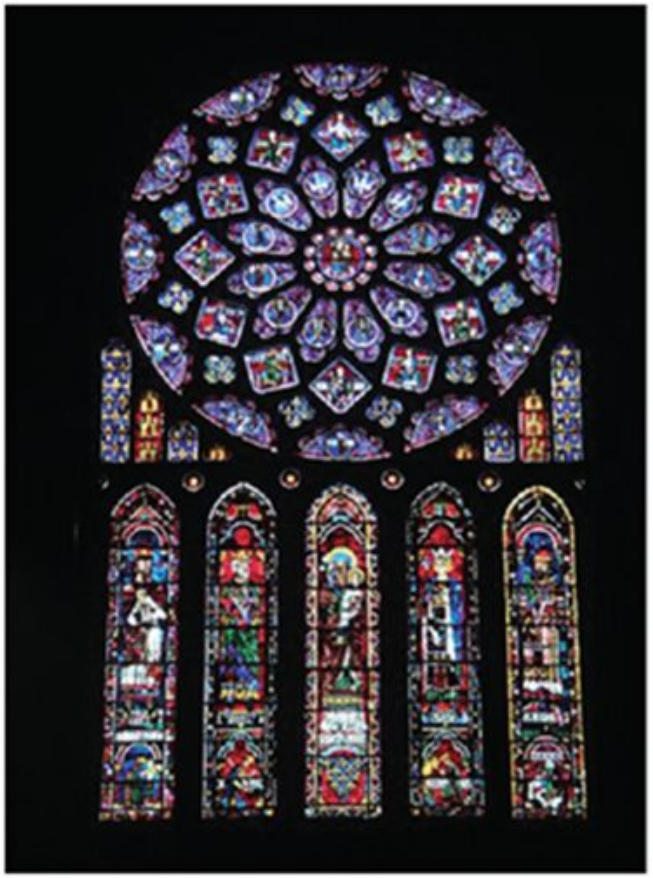
Тема 4. Технология наночастиц металлов

Металлические наночастицы

Металлические наночастицы имеют физические и химические свойства отличные от свойств объёмных металлов. Одной из основных особенностей Ме наночастиц являются их оптические свойства. Например, 20-нм наночастицы золота имеют характерный цвет красного вина. Серебряные наночастицы - желтовато-серый, наночастицы платины и палладия являются черными. Не удивительно, что оптические характеристики наночастиц использовались с незапамятных времен в картинах и архитектуре (витражах).

Самым известным примером является чаша Ликурга (четвертый век н. э.), которая демонстрирует другой цвет в зависимости от того, освещается извне (слева) или изнутри (справа). Анализ стекла показал, что она содержит очень небольшое количество крошечных (~ 70 нм) кристаллов металлов Ag и Au в молярном соотношении ~ 14: 1, что придаёт ей эти необычные оптические свойства.

Прекрасные примеры нанотехнологий могут быть найдены в стеклянных окнах многих готических соборов Европы, среди этих сооружений собор в Лионе представляет собой один из уникальных шедевров с его внушительной площадью цветных окон (2000 м2). Он расположен на средневековом французском пути паломничества в Сантьяго-де-Компостела (Испания).



Красный:
Ag (~100 nm, пирамиды)

Жёлтый:
Au (~100 nm, сферы)

Зелёный:
Au (~50 nm, сферы)

Голубой:
Ag (~90 nm, сферы)

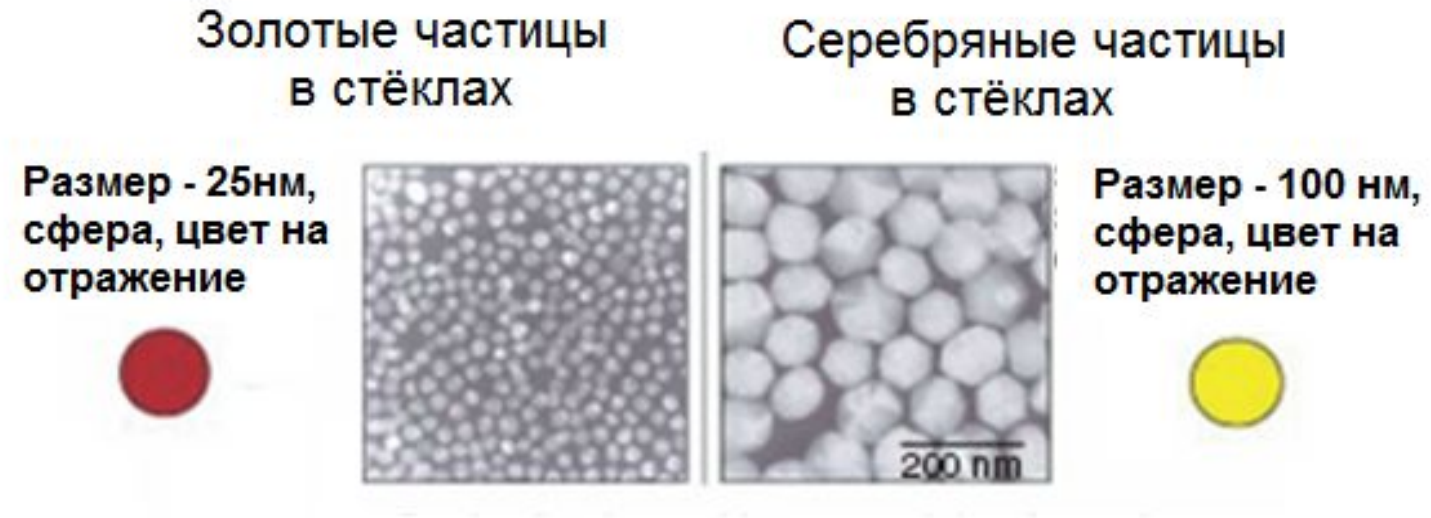
Синий:
Ag (~40 nm, сферы)

Витраж в соборе Нотр-Дам-де-Шартр (Франция). Цвет меняется в зависимости от размера и формы золотых и серебряных наночастиц.

В 1857 году Майкл Фарадей сообщил о формировании глубоких красных растворов коллоидного золота путем восстановления водного раствора из хлората золота ($AuCl_4$-) фосфором. С этой пионерской работы тысячи работ были опубликованы по синтезу, модификации, свойствам и сборке металлических наночастиц, используя широкий спектр растворителей и других субстратов.

Ингредиенты, представленные в витражах (цветном стекле) различных церквей были идентифицированы после разработки аналитических приборов.
Современная технология, которая занимается наночастицами, или просто нанотехнология, выросла из этого частного оптического явления.
После разработки аналитических инструментов была создана теория для описания различных физических явлений, связанных с применением наночастиц.

Материаловеды открыли причины, лежащие в основе генерация цвета. Эти яркие цвета определялись размером и формой наночастиц золота и серебра.

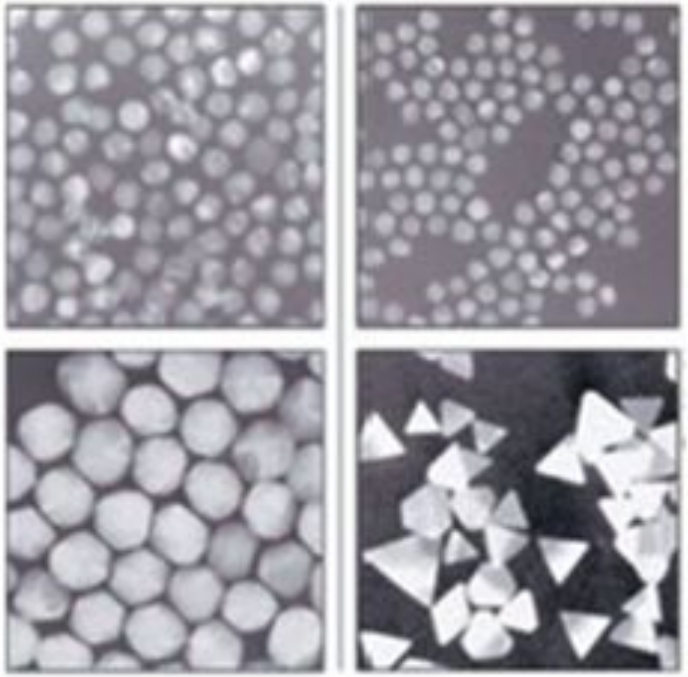


Частицы золота в стёклах

Частицы серебра в стёклах

Размер - 50нм, сфера, цвет на отражение

Размер - 100нм, сфера, цвет на отражение



Размер - 40нм, сфера, цвет на отражение

Размер - 100нм, пирамиды, цвет на отражение

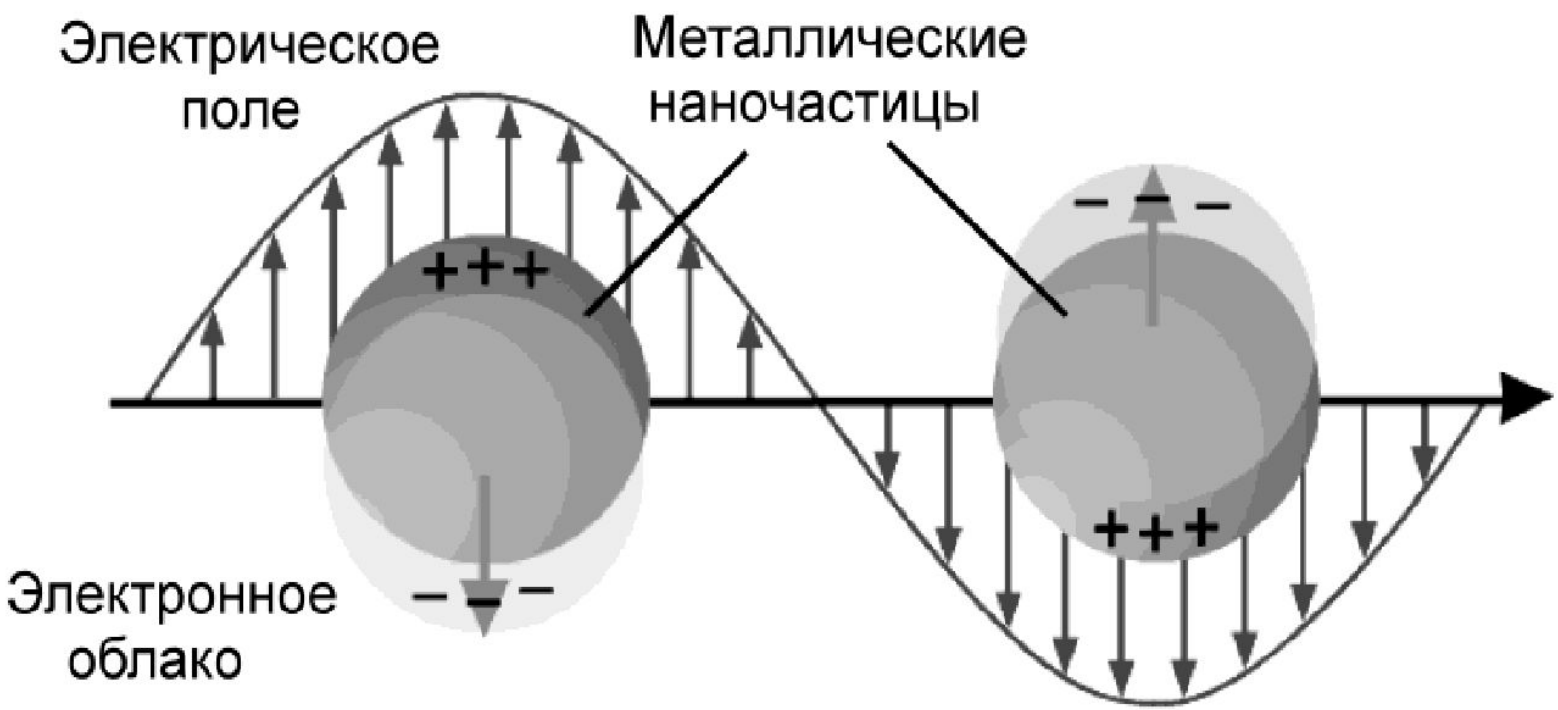
Поверхностный плазмонный резонанс и окраска

Особенности взаимодействия металлических наночастиц с электромагнитными волнами обусловлены наличием в металлах «свободных» электронов и определяются так называемым *поверхностным плазмонным резонансом.* Первая теоретическая трактовка этих явлений была выдвинута Рэлеем в 1907 году, но полного объяснения не было до 1968 года, когда Отто, и в том же году Кречманн и Ретер, сообщили о возбуждении полосы поверхностных плазмонов.

Здесь мы представляем простую схему соотношения между поверхностным плазмонным резонансом и цветом наночастиц. *Плазмон* представляет коллективное колебание свободного заряда в металле, и может рассматриваться как вид плазменной волны. Положительный электрический заряд в металле фиксирован, а свободный электрон может свободно перемещаться относительно него. Приложенное внешнее электрическое поле, как, например, от источника света, приводит к тому, что свободные электроны на поверхности металла совершают коллективные колебания, что и приводит к поверхностным плазмонам.

Поскольку электроны - частицы с электрическим зарядом, то когда они осциллируют, они также генерируют электрическое поле, а когда электрическое поле от колебаний свободных электронов и приложенное внешнее электрическое поле (например, электромагнитные волны) резонируют, возникает результирующее явление, называемое *поверхностным плазмонным резонансом,* который происходит на поверхности металла.

Кроме того, если свет облучает раствор, содержащий металлические наночастицы меньшие длины волны света, то в зависимости от электрического поля света, происходит отклонение свободных электронов на поверхности металла. В результате, участки электрического заряда появляются на поверхности наночастиц (рис. далее), и это можно рассматривать как своего рода поляризацию. Такой локализованный плазмонный резонанс называется *локализованным поверхностным плазмонным резонансом* (LSPR).

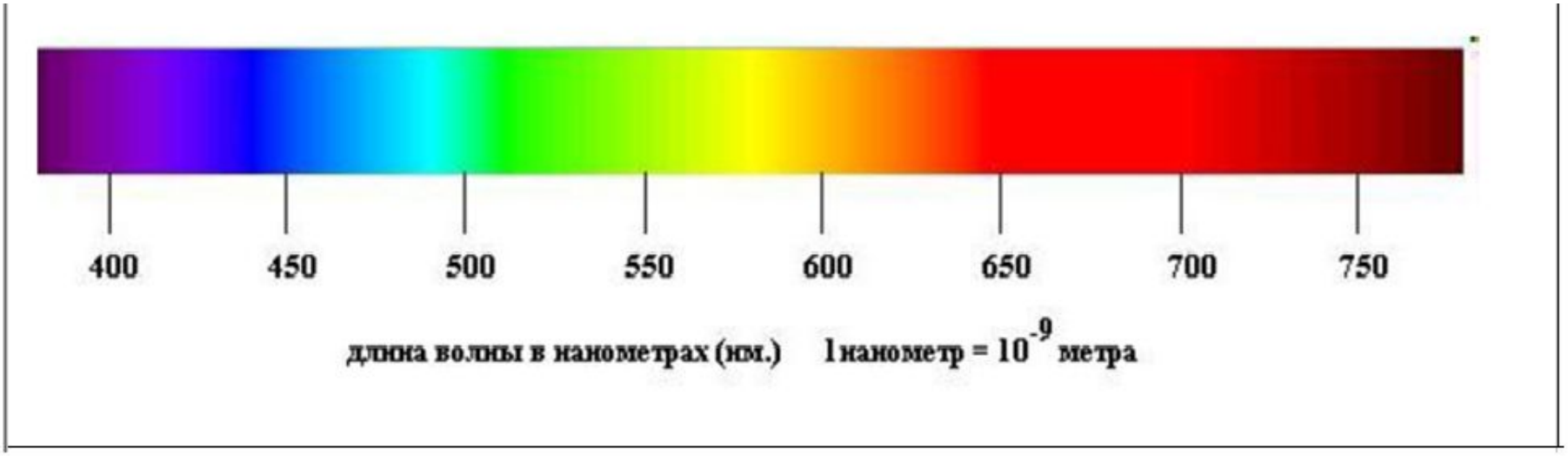


Механизм поверхностного плазмонного резонанса.

Длина волны, соответствующая LSPR, зависит от вида металла, формы металлической наночастицы и степени агрегации металлических наночастиц. Кроме того, поверхностные плазменные колебания также изменяются с диэлектрической постоянной и качеством несущей жидкости. Плазменные колебания в металлах происходят, в основном, с частотой УФ света. Однако, в случае Au, Ag, и Cu частота колебаний плазмы сдвигается ближе к видимой области света из-за S электронных атомных орбиталей.

Так, максимум полосы длин волн LSPR сферических Au наночастиц составляет 520-550 нм. Если коллоидный раствор наночастиц Au облучают видимым светом, длины волн (520-550 нм), соответствующие зеленому цвету видимого света, поглощаются, и частицы теперь демонстрируют красный цвет, который является дополнительным цветом к зеленому. В коллоидном растворе наночастиц Ag, которые имеют максимум полосы плазмонного резонанса вблизи 400 нм, синий цвет видимого света поглощается, и частицы Ag теперь будут желтого цвета, дополнительного цвета к синему цвету.

Цвета видимого света



Формулы для коэффициента поглощения в теории плазменного резонанса установлены, но в общем случае имеют чрезвычайно громоздкую форму. Частота колебаний поверхностного плазмона ω определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и матрицы. Для сферической частицы коэффициент поглощения света равен:

$$\alpha(\omega) = f\varepsilon_h^{3/2}\frac{\omega}{c}9\left(-\mathrm{Im}\left\{\frac{1}{2\varepsilon_h + \varepsilon}\right\}\right)$$

f - отношение объема металла к объему коллоидного раствора, ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ - диэлектрическая проницаемость объемного металла.

В случае металлических наночастиц действительная часть диэлектрической проницаемости **отрицательна** (поглощение энергии волны), что и приводит к возникновению резонансного поглощения, которое и обусловливает окраску наночастиц:

$$2\varepsilon_h + \varepsilon_1(\omega) = 0$$

$$\alpha(\omega) = f\varepsilon_h^{3/2}\frac{\omega}{c}9\left(-\mathrm{Im}\left\{\frac{1}{2\varepsilon_h + \varepsilon}\right\}\right)$$

Полуширина резонансных максимумов, определяется величиной мнимой части $\varepsilon_2(\omega)$ диэлектрической проницаемости. Полуширина максимумов плазмонного поглощения **реальных** наносистем определяется неоднородностью наночастиц. По этой причине поглощение разбавленных коллоидных растворов металлов является суммарным поглощением кластеров разных размеров, а рассчитанный по спектрам диаметр частиц – усредненным.

Размерная зависимость резонанса

Заметим, что влияние размерного эффекта на интенсивные свойства наносистем (давление пара, температуру плавления, энергию связи на атом и т.д.) часто обнаруживает обратную зависимость этих величин от размеров частиц, т.е. оказывается пропорциональным отношению поверхности к объему системы, т.е. обусловлено отличием поведения поверхностных атомов от атомов в объеме вещества.

Тогда поправка на размерный эффект обратно пропорциональна размеру частицы, а коэффициент пропорциональности выражается различием поверхностных и объемных свойств материала. Такой подход применим и к опическим свойствам нанокластеров. Тогда, положение $\hbar\omega$ и ширина Γ полосы плазмонного поглощения должны выражаться формулами:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \frac{a}{R} \qquad \Gamma = \Gamma_0 + \frac{b}{R}$$

здесь, хар-ки макроматериала - $\hbar\omega_0$ и Γ_0 зависят только от диэлектрической проницаемости металла и матрицы, в то время как коэффициенты *a* и *b* могут зависеть и от химической природы металла и матрицы, R – радиус частиц.

По крайней мере для стекол (системы Ag/SiO_2, Au/SiO_2) наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

Анализ спектров монодисперсных сферических нанокластеров серебра размеров от 1 до 10 нм позволили установить эмпирическую связь между положением и полушириной пика плазмонного поглощения и диаметром D наночастиц:

$\hbar\omega = 3{,}21+(0{,}58/D)$; $\Gamma = 0{,}04+(0{,}59/D)$,

где $[\hbar\omega]$ и $[\Gamma]$ в эВ, $[D]$ в нм.
В стекле $\varepsilon_h = 2{,}25$, $\hbar\omega_0 = 3{,}05$ эВ.

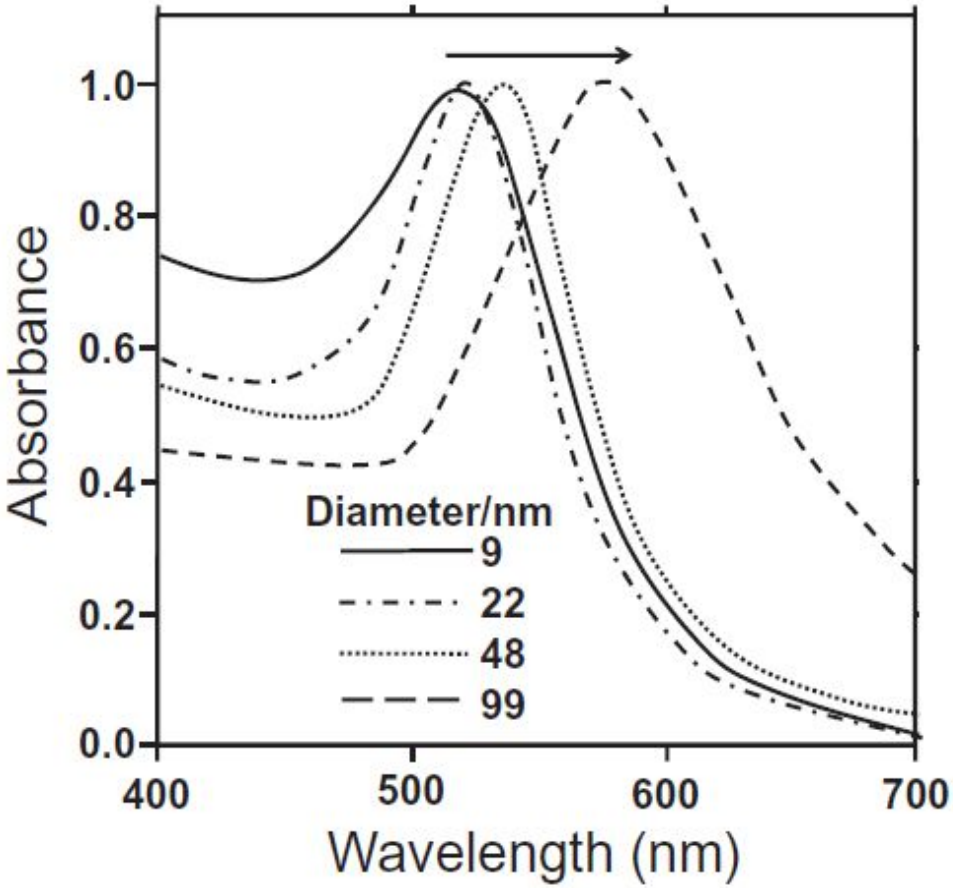
Предлагается также зависимость

$$\Gamma = \Gamma_0 + A v_F / R,$$

где A представляет собой параметр, зависящий от деталей процесса рассеяния, а v_F - скорость электронов при энергии Ферми. Когда радиус частицы R уменьшается, вклад от рассеяния электронов от поверхности в постоянную затухания возрастает. «A» обычно используется как подгоночный параметр.

Контроль размеров частиц

Поскольку физические и химические свойства наноматериалов зависят не только от их составов, но и от размеров частиц и их формы, то метод синтеза наночастиц высокого качества должен в первую очередь обеспечить контроль над размером частиц и их формой.



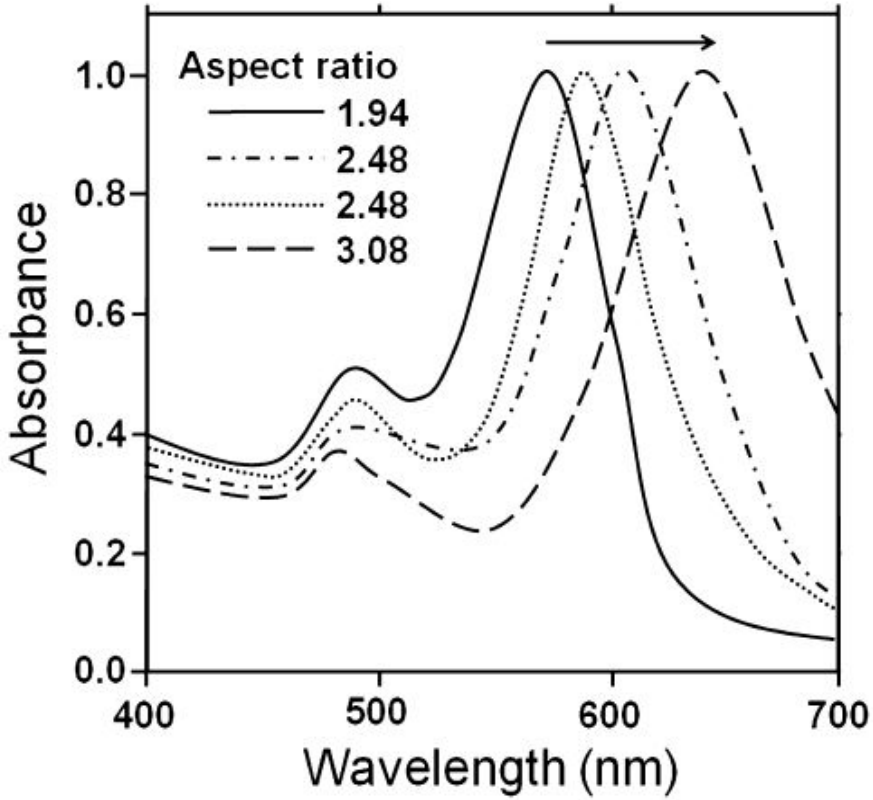
Поглощение света в видимой области наночастицами Au разных размеров (Liz-Marzán L.M. (2006) Langmuir, 22, 32–41).

В оптических применениях наночастиц простое распределение по размерам частиц становится очень важным фактором. Поэтому, важно уметь готовить наночастицы с одним целевым размером. Как правило, чтобы подготовить монодисперсные наночастицы, крайне важно, чтобы наночастицы во время синтеза росли очень медленно после быстрой генерации зародышевых частиц.

Если размер наночастиц уменьшается (то есть, увеличивается удельная площадь поверхности), то увеличение поверхностной энергии таких наночастиц будет способствовать их агрегации. Следовательно, после того, как их рост достиг нужного оптимального размера, необходимо стабилизировать поверхность частицы путем добавления диспергирующего агента.

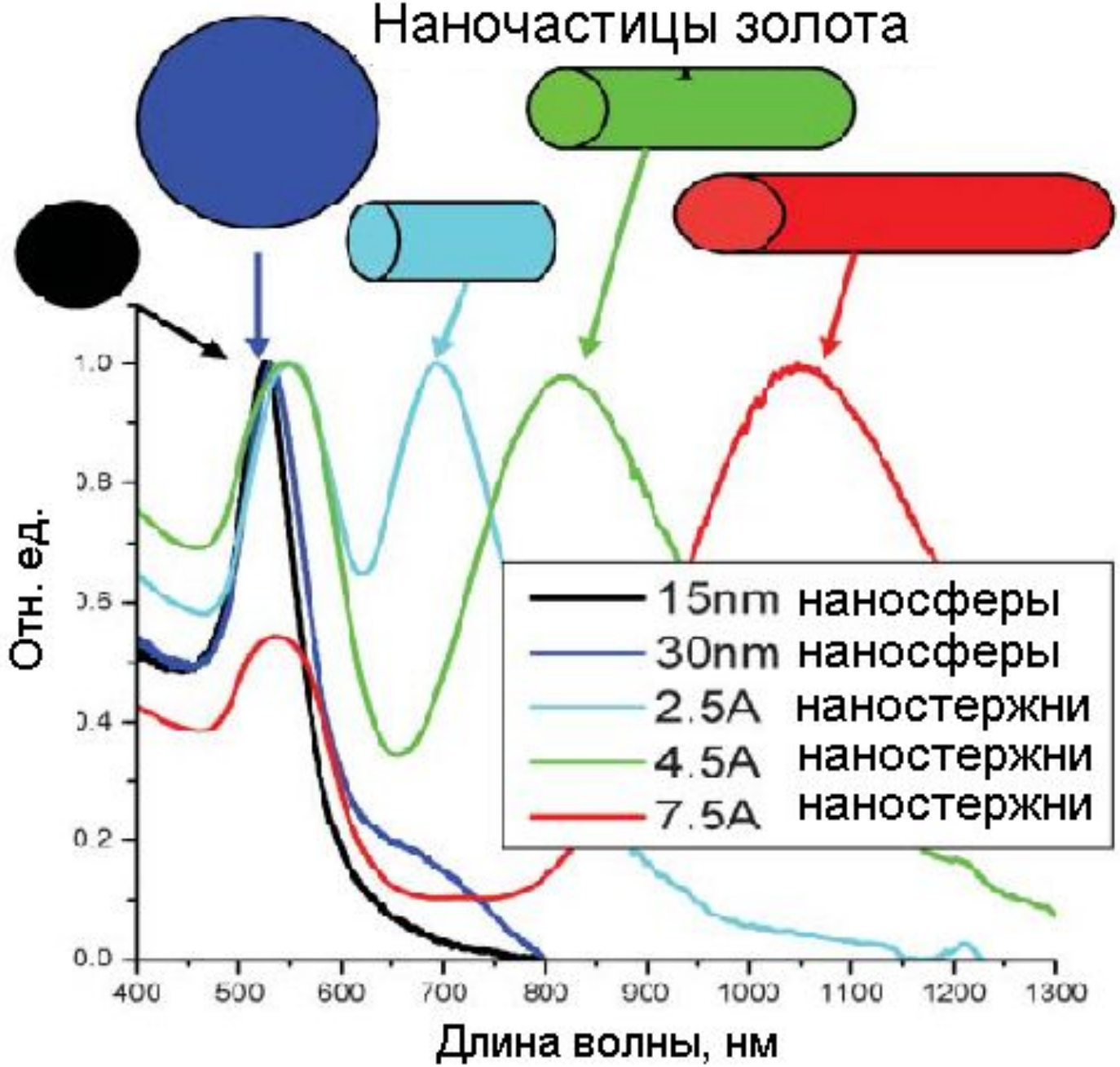
Контроль формы частиц

Форма наночастиц является важным фактором, который определяет природу полосы поверхностного плазмонного резонанса так же, как и размер наночастиц. Спектры поглощения в видимой области спектра различных стержнеподобных Au наночастиц (т.е. нано-стержней) с разными пропорциями (отношением длины длинной стороны к короткой стороне) показаны на рисунке далее. Диаметры Au наностержней в этом эксперименте составляли от 5 до 20 нм, а длины от 20 до 150 нм.



Увеличение отношения сторон смещает максимальную полосу поглощения в сторону длинных волн. Таким образом, физическая композиция наностержней может легко изменить их спектроскопические особенности. (Yu Y.-Y., Chang S.-S., Lee C.-L. and Wang C.R.C. (1997). J. Phys. Chem. B, 101, 6661 – 6664.)

Наночастицы золота



Технология получения Ме наночастиц

Напомним, что использование органических лигандов для регулирования размера частиц оказалось очень мощным для полупроводниковых нанокристаллов и привело к значительному прогрессу в синтезе полупроводниковых нанокристаллов после развития подходов высокотемпературного синтеза в координирующих растворителях.

В 1994 году Brust и сотрудники продемонстрировали подход укупоривания лигандом и к синтезу металлических нанокристаллов.

Метод синтеза ***Браста-Шиффрина***

Метод синтеза AuNPs ***Браста-Шиффрина***, опубликованный в 1994 году, имел значительное влияние на общее поле нанотехнологии не менее чем десять лет, потому что это позволило получить в первый раз успешным синтезом термически стабильные и химически стабильные (в воздухе) восстановленные AuNPs контролируемого размера и дисперсности (в диапазоне диаметров от 1,5 до 5,2 нм).

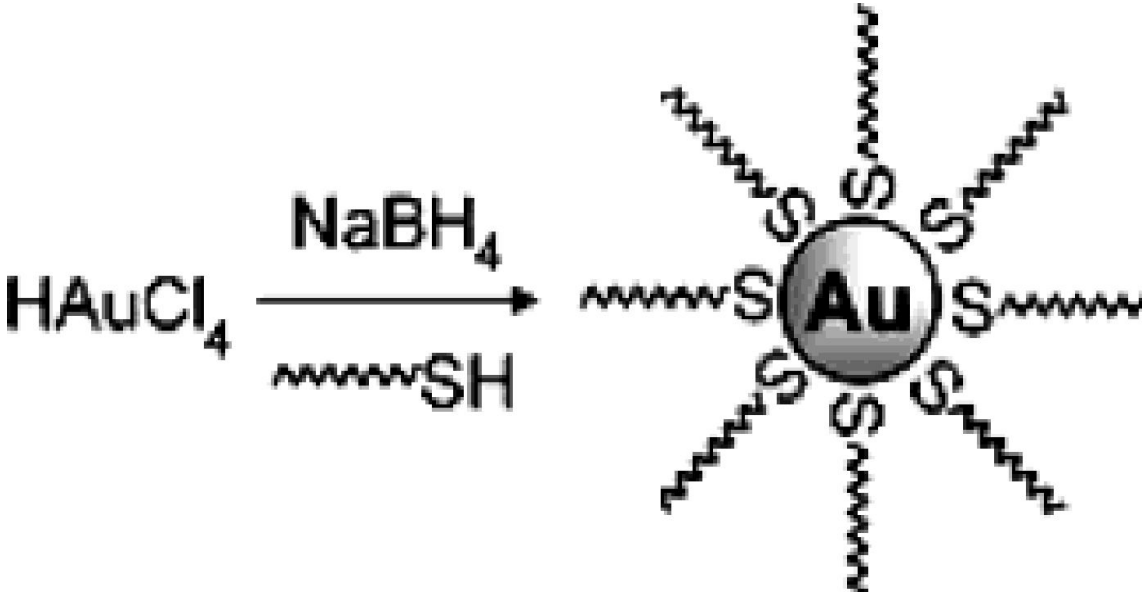
AuNPs - Au нано частицы.

Процедура получения стабилизированных меркарто-лигандом AuNPs в воде: $AuCl_4$ - переносится в толуоле с использованием тетраоктиламмония бромида в качестве реагента фазового переноса и восстанавливается $NaBH_4$ в присутствии додекантиола. Органическая фаза меняет цвет от оранжевого до темнокоричневого в течение нескольких секунд после добавления $NaBH_4$:

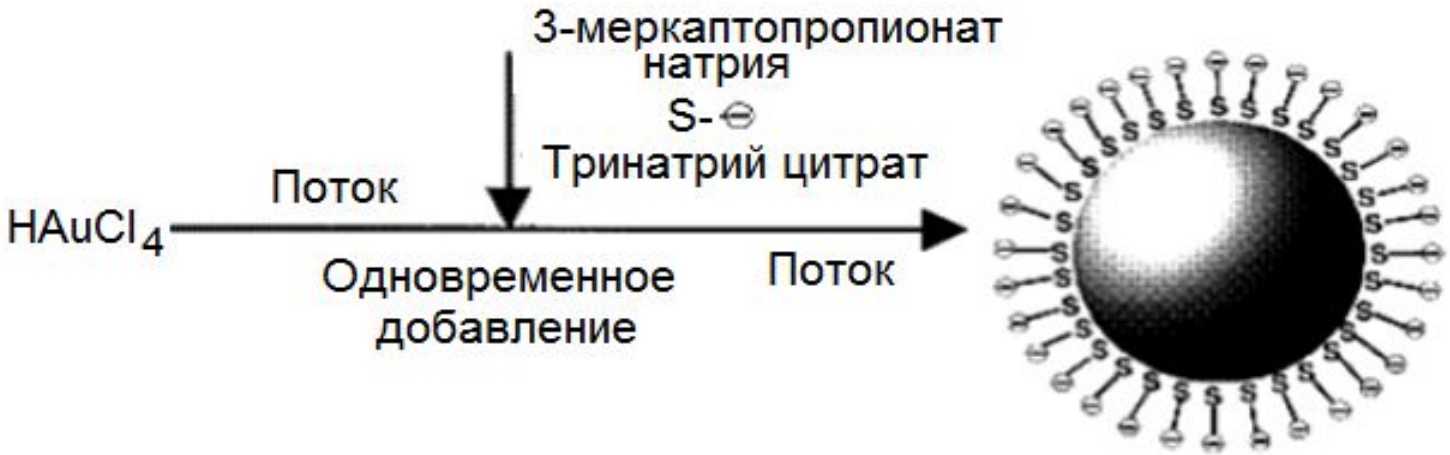
$AuCl_4$-(ж) + $N(C_8H_{17})_4$ Br + (C_6H_5Me) → $N(C_8H_{17})_4$ Br + $AuCl_4$-(C_6H_5Me);

m$AuCl_4$-(C_6H_5Me) + n$C_{12}H_{25}SH$(C_6H_5Me) + 3me- → 4mCl-(ж) + [Aum($C_{12}H_{25}SH$)n](C_6H_5Me).

Формирование AuNPs, восстановленных в присутствии тиолов и покрытых органической оболочкой:



Тиоловые лиганды S (ПАВ), прочно связываются с золотом:



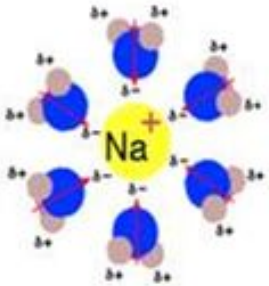
На данный момент, нет общепринятого экспериментального или теоретического метода для определения энергии адгезии органического ПАВ на поверхности нанокристаллов, поэтому выбор ПАВ остается эмпирическим.

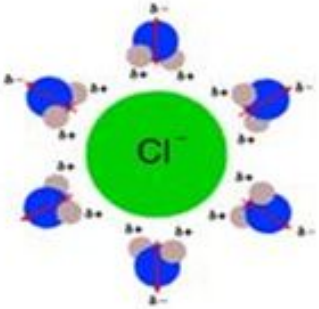
Энергия, с которой молекулы ПАВ, присутствующие в среде роста прилипают к поверхностям растущих нанокристаллов, является одним из наиболее важных параметров, влияющих на рост кристаллов. Энергия сцепления должна быть такова, что бы она позволяла динамическую сольватацию при температуре роста: ПАВ должно иметь возможность обмениваться и выключаться из растущих кристаллов, так что участки поверхности нанокристаллов являются скоротечно доступными для роста, но в целом кристаллы должны быть защищены средним монослоем, блокирующим агрегацию.

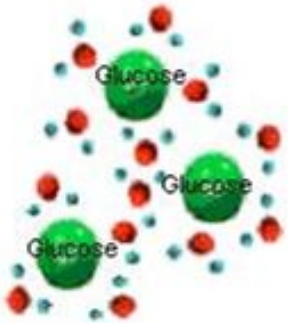
Пояснение

Сольватация

- Образование жидких растворов сопровождается процессом сольватации
- *Сольватация* – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе
- *Сольваты* – соединения, представляющие собой частицы растворённого вещества, окружённые определённым (или переменным) числом молекул растворителя (сольватной оболочкой)







- Сольваты тем легче образуются и тем более устойчивы, чем более полярны частицы растворённого вещества и растворителя
- Сольватация в водных растворах называется *гидратацией*

Итак, в методе Б-Ш:

Диаметры НЧ Ме находятся в диапазоне 1-3 нм, с максимумом в распределении частиц по размерам при 2,0-2,5 нм.

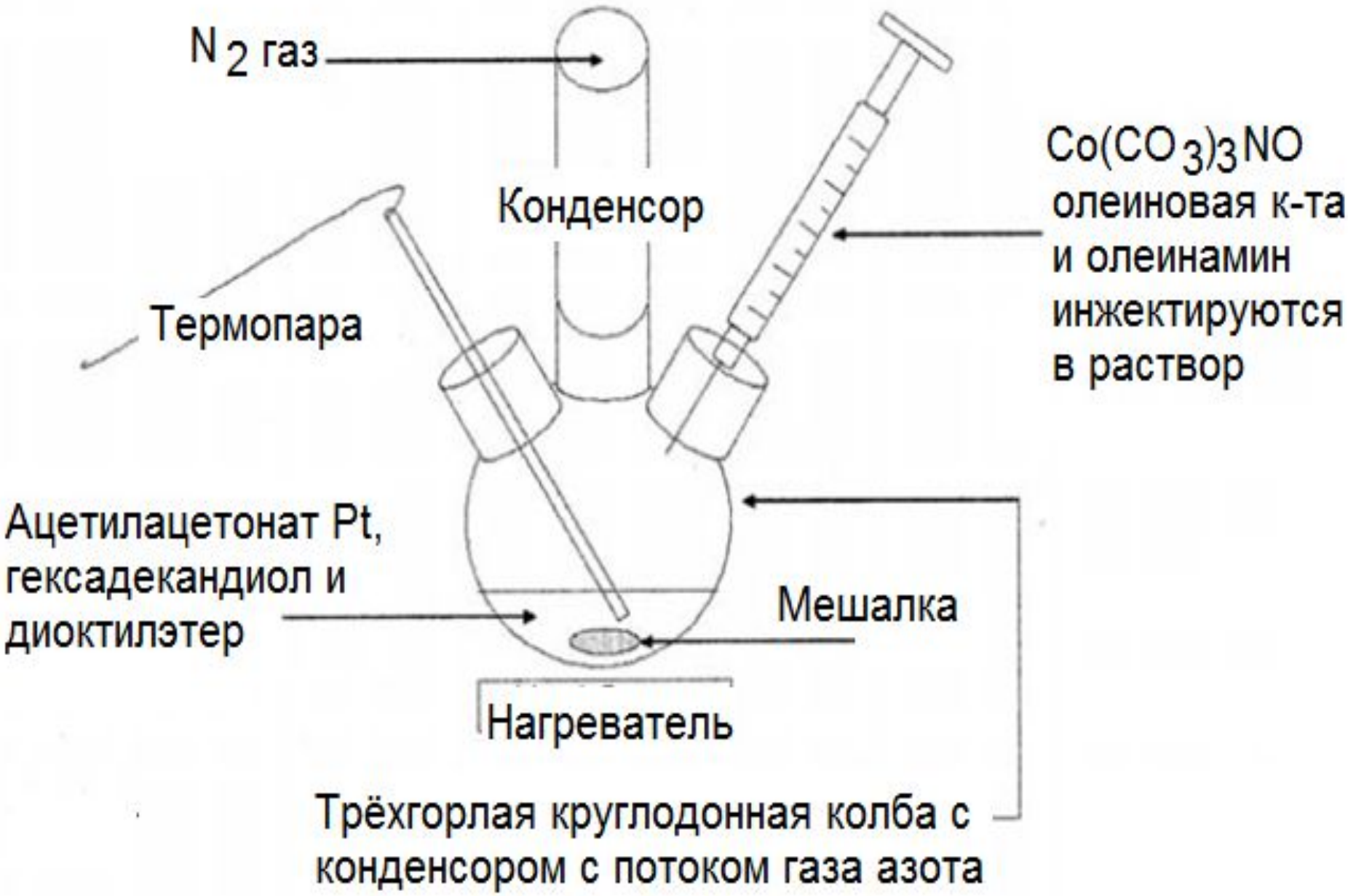
Большие тиол/золото молярные отношения дают меньшие средние размеры ядер.

Быстрое добавление восстановителя и охлаждение раствора дают меньшие и более монодисперсные частицы.

Большее число небольших размеров ядер (< 2 нм) получают гашением реакции сразу после восстановления.

Синтез НЧ Ме сплавов

Например, синтез CoPt нанокристаллов в координирующем растворе при высокой температуре реализуют так. Ацетилацетонат платины и 1,2-гексадекандиол растворяют в диоктилэтере и нагревают до 100 С в атмосфере инертного газа. $Co(CO)_3NO$, олеиновую кислоту и олеиламин впрыскивают в раствор и выдерживают при 298 С 30 минут.


N_2 газ
Конденсор
$Co(CO_3)_3NO$
олеиновая к-та
и олеинамин
инжектируются
в раствор
Термопара
Ацетилацетонат Pt,
гексадекандиол и
диоктилэтер
Мешалка
Нагреватель
Трёхгорлая круглодонная колба с
конденсором с потоком газа азота

Справка

1.Олеиновая кислота (ОА) $CH_{37}CH=CH_{7}COOH$ - стабилизатор в неполярной среде, растворим в октадецене/

2. Олеиламин $C_{18}H_{35}NH_2$ - стабилизатор в неполярной среде, растворим в октадецене.

3. Гексадекантиол - $C_{16}H_{34}S$.

4. Ацетилацетонат Pt – $Pt(C_5H_7O_2)_2$

5. Тетраоктиламин – $N(C_8H_{17})_4$.

6. Октадецен – $CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$.

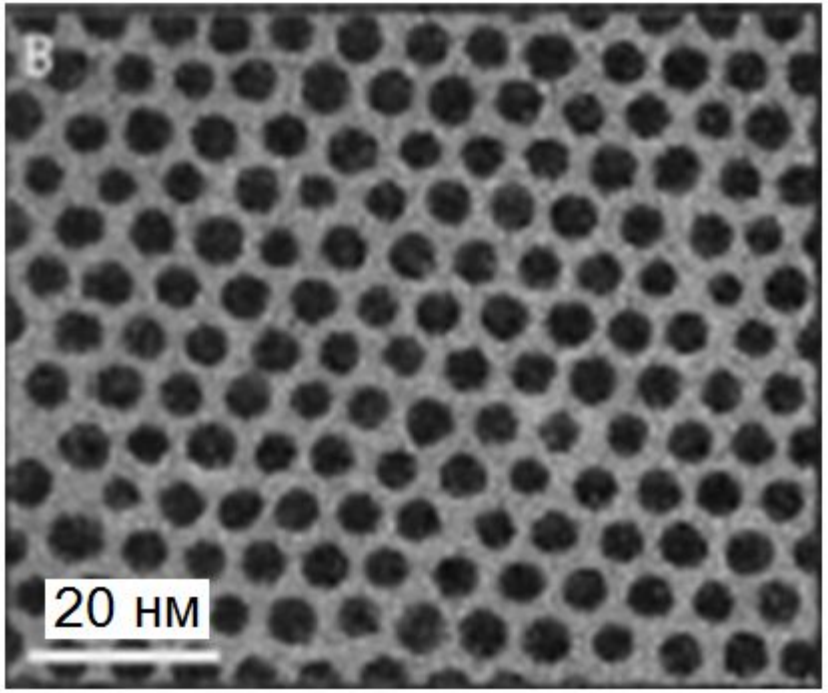
Наночастицы Ме могут быть повторно выделены и повторно растворены в обычных органических растворителях без необратимой агрегации или разложения, и они могут быть легко обработаны и функционализованны так же, как стабильные органические и молекулярные соединения.

Благодаря своей простоте, такой подход был воспроизведен и используется многими раз-личными группами исследователей для изучения золотых, серебряных и сплавных нанокристаллов, различных улучшений контроля над размерами и сужением распределения по размерам.

Сверхрешётки

Монодисперсные стерически стабилизированные нанокристаллы могут быть собраны в сверхрешетки: частицы организовываются в кристаллическую решетку с дальним трансляционным порядком просто выпариванием растворителя из концентрированной дисперсии.

Молекулы додекантиола хемосорбированы на золотой поверхности, обеспечивая пассиви-рующий слой, который предотвращает агрегацию золотых частиц. Длина лиганда укупорки может изменяться для управления агломерацией и расстоянием между частицами в сверхрешетке.



Термическая обработка

Последующий термический отжиг после размерно-селективного осаждения оказался весьма полезным для дальнейшего сужения распределения по размерам золотых и серебряных нанокристаллов. Кипячением с обратным холодильником в толуоле в течение нескольких часов, формируется узкое распределение по размерам и производит сверхрешетки высочайшего качества.

Кипячение в растворе до размерно-селективного осаждения просто расширяет распределение по размерам.

Не совсем ясно, какими физико-химическими процессами термическая обработка способствует повышению качества. Однако, опыт показывает, что форма нанокристаллов становится в образце более однородной, и что химия поверхности становится более устойчивой.

В случае золотых и серебряных нанокристаллов, покрытых монослоями алкантиолов, тиолы могут служить травителями. Поскольку поверхностно-связанные лиганды находятся в динамическом равновесии со свободными лигандами, частицы могут подойти к предпочтительной форме во время отжига в фазе раствора, что способствует образованию сверхрешетки.

Плазменная технология

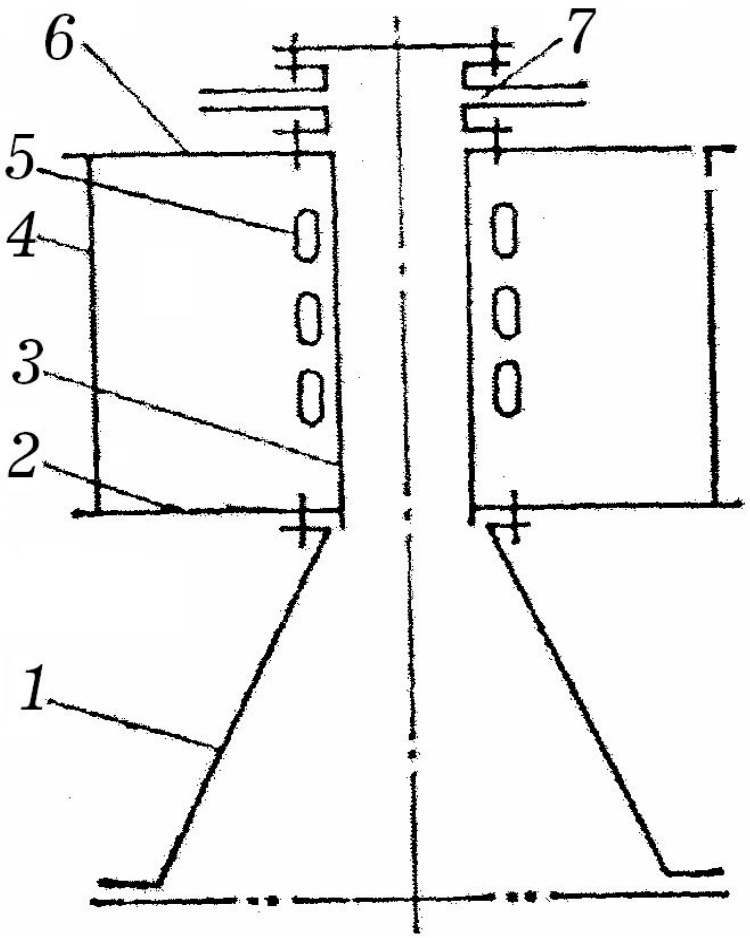
Для производства наночастиц металлов широкое распространение получила плазменная технология. В технологических процессах обычно используют низкотемпературную плазму, получаемую при температурах 2000–10000 ^{0}К и диапазоне давлений 10-5÷10^3 МПа. Для генерации плазмы используются электродуговые, высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны большой мощности, которые нагревают газ до очень высоких температур. Стабильную плазму низкого давления можно получить, используя инертный газ с добавкой водорода.

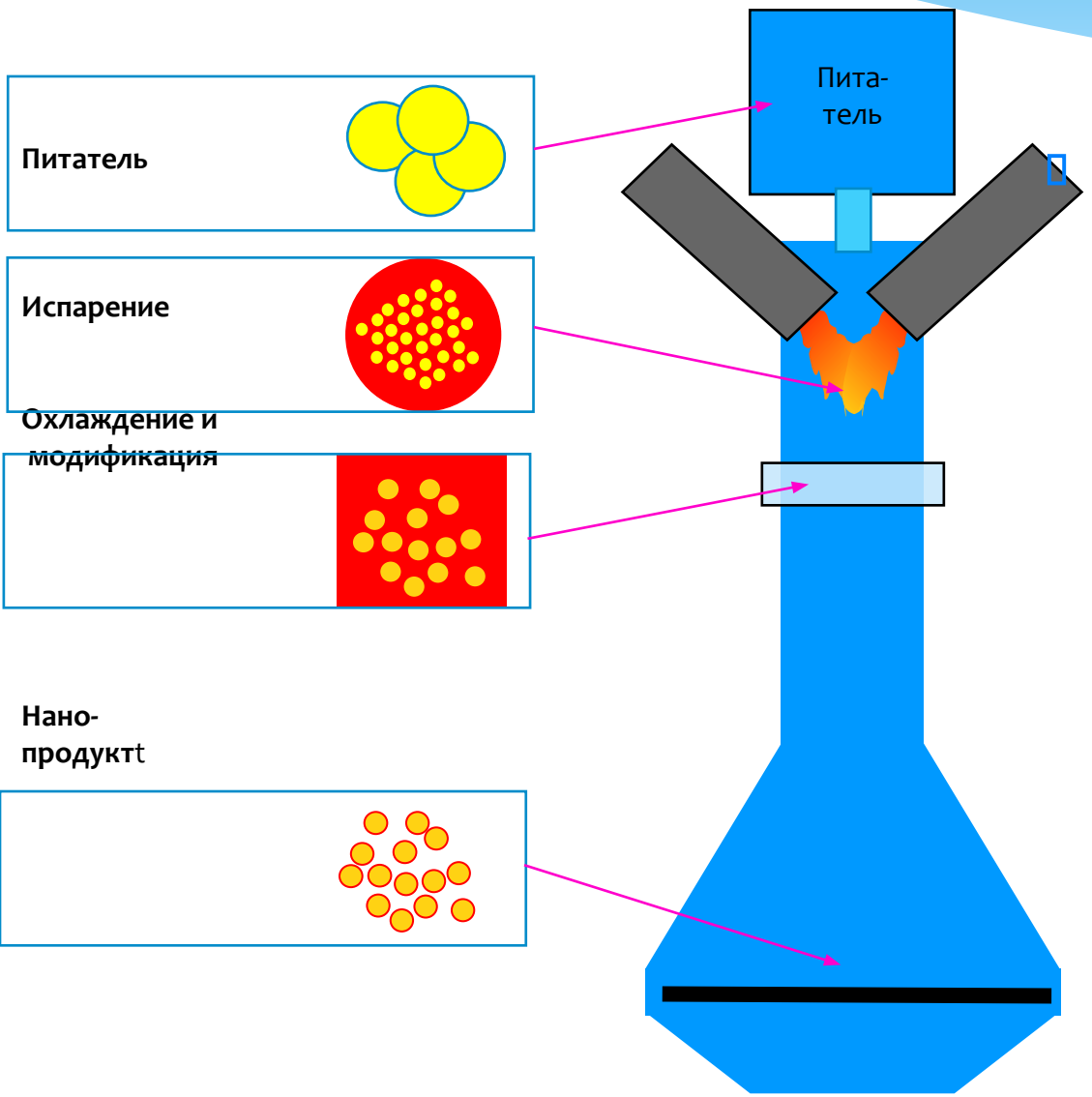
Конденсация диспергируемого вещества в плазменных процессах производится потоком газа-охладителя и охлаждаемыми поверхностями. Данный прием позволяет получать температурный градиент более 10^5 °С/м, который достаточен для порошков тугоплавких металлов с размерами частиц 5–100 нм. При скоростях охлаждения $10^5 \div 10^8$ °С/с можно получать порошки Al с размером частиц 0,5–50 нм и удельной поверхностью $S = 50 \times 10^3 м^2/кг$.

Получение НЧ Ме в низкотемпературной плазме

Схема ВЧИ-плазмотрона:
1 - устройство формирования зоны нуклеации;
2, 6 - торцовые крышки;
3 - разрядная камера;
4 - экранирующий корпус;
5 - индуктор;
7 - штуцера для ввода плазмообразующего газа

ВЧИ- высоко частотный индукционный.





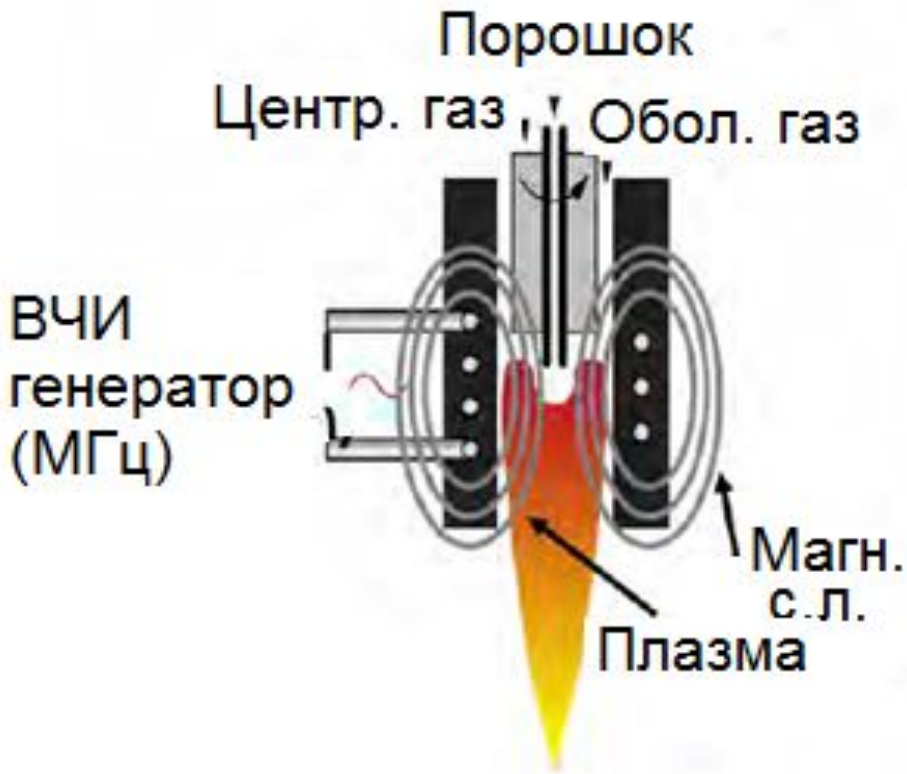
Преимущества использования плазмы. Можно получать:

- **Однородный материал;**
- **Химические композиции;**
- **Нет загрязнения;**
- **Лучший контроль размеров;**
- **Контролируемость;**
- **Безопасно.**

Характеристики ВЧИ-плазмотронов

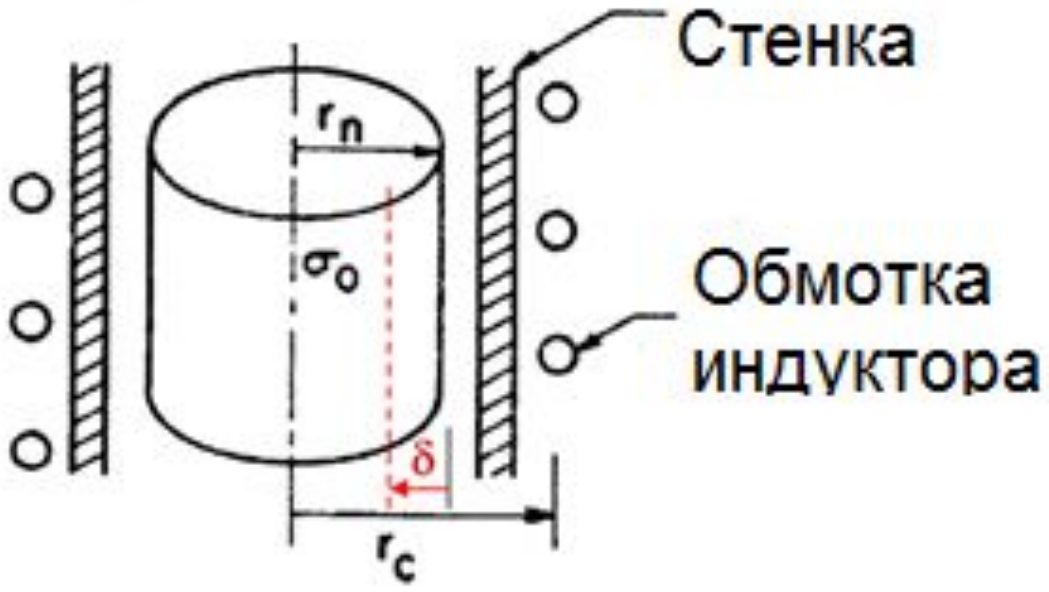
Диапазон частот: 200 кГц - 40 МГц;
Мощность разряда: 0,2 – 650 кВт:
Расход плазмообразующего газа – до 0,3 м3/с;
Температура плазмы: 3000 – 6000 К;
Реализуются процессы: напыления, сфероидизации и производства ультрадисперсных порошков.
Пересыщение достигается за счет охлаждения продуктов реакции до температуры, которая меньше температуры конденсации.
Для получения *ультрадисперсных* порошков и НЧ применяют быстрое охлаждение реакционной смеси - *закалку .*

Благодаря обширным исследованиям и разработкам в последние два десятилетия индукционный плазменный процесс стал намного более надежным и эффективным чем когда-либо, что делает его пригодным для приготовления наноматериалов и в лабораториях и в промышленном производстве. Индукционная плазменная технология, используемая для синтеза наноматериалов в последние годы приобрела большую популярность во всем мире благодаря степени доступности и совершенствованию самой технологии.



Современные ВЧИ плазмотроны производит, например, фирма Tekna Plasma Systems Inc., Sherbrooke, Quebec, Canada

В индукционном плазменном факеле самые высокие температуры всегда имеют место вдали от оси. Это вызвано скин-эффектом, существующим в ВЧ электромагнитном поле. Следовательно, глубина слоя является важным параметром при определении эффективности связи индукции плазменного резака.

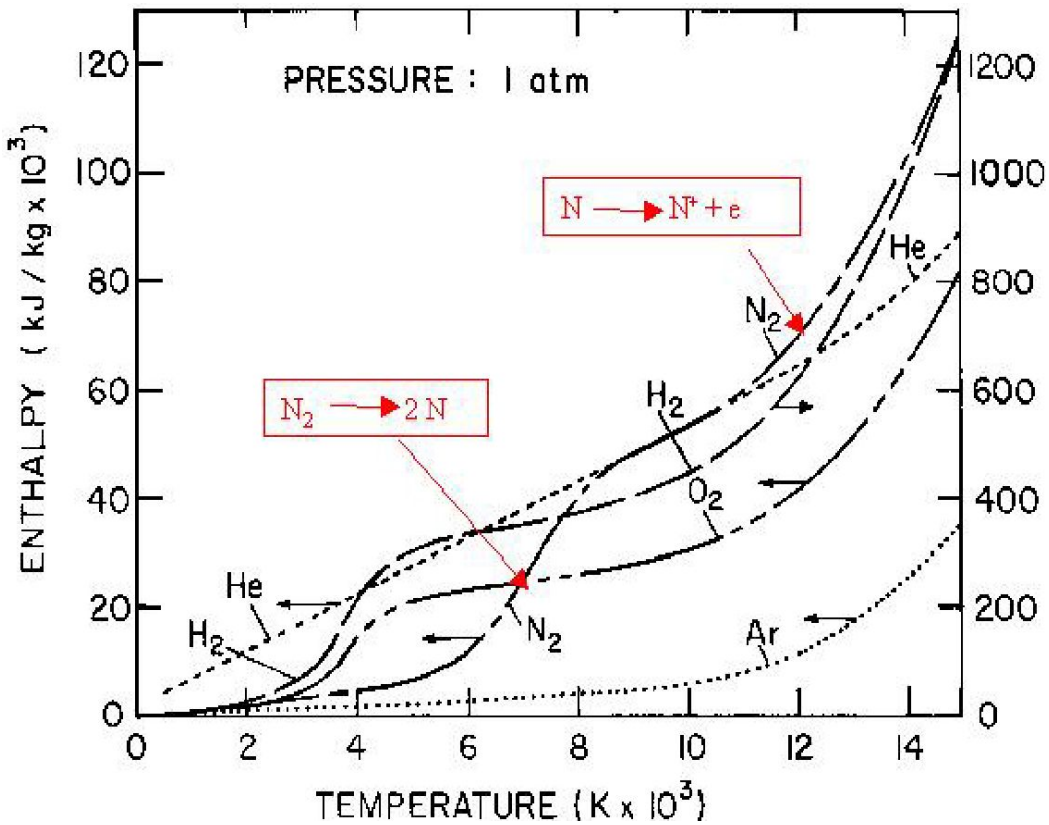


Глубина скин-слоя может быть выражена так:

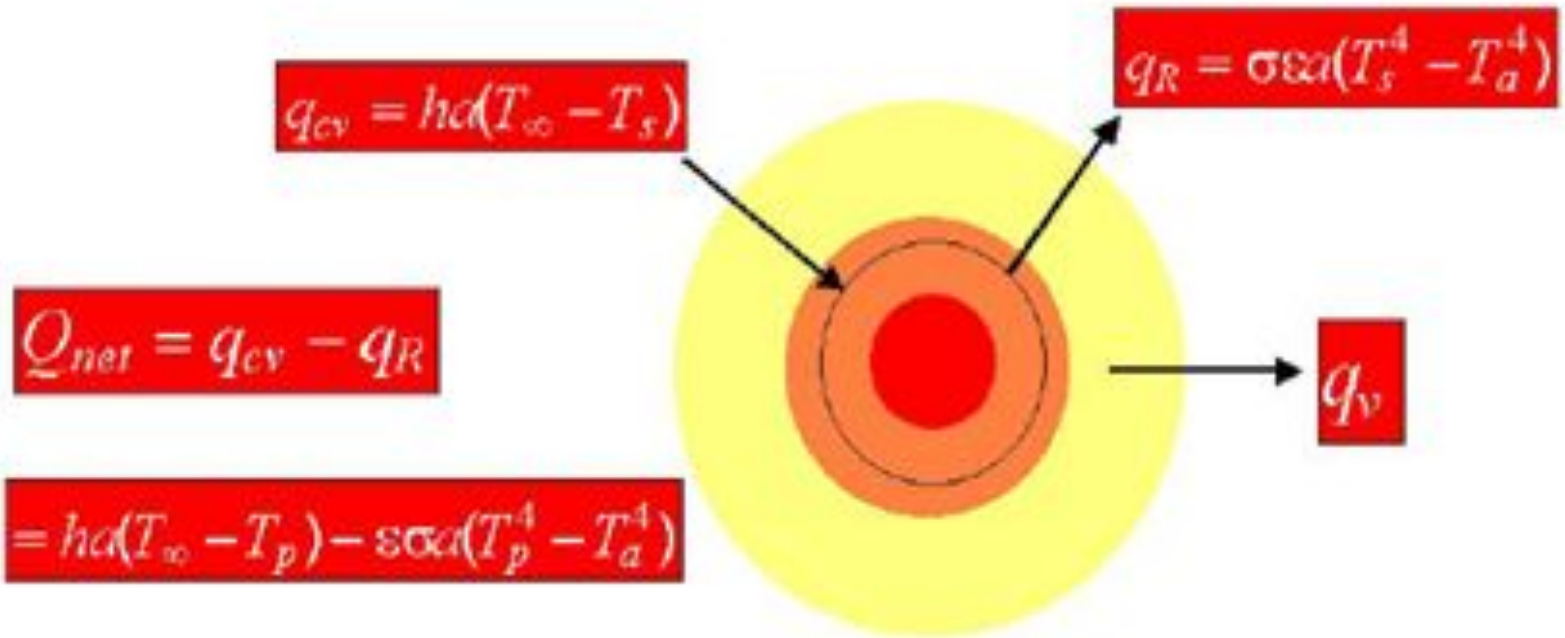
$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \sigma f \xi_0}}$$

где $\xi_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (Н / м) - магнитная проводимость в вакууме; σ – это электропроводность нагрузки (А / Вм) (σ = 1000 См для Ar-плазмы, соответствующая до примерно 8000 K); f - рабочая частота (Гц или c^{-1}). Если f = 3 МГц, то глубина скин-слоя δ = 9 мм..

Скорость плазмы / частиц в факеле составляет 20-80 м / с, а результирующее типичное время пребывания частиц в плазме около 0,5-2 мс.

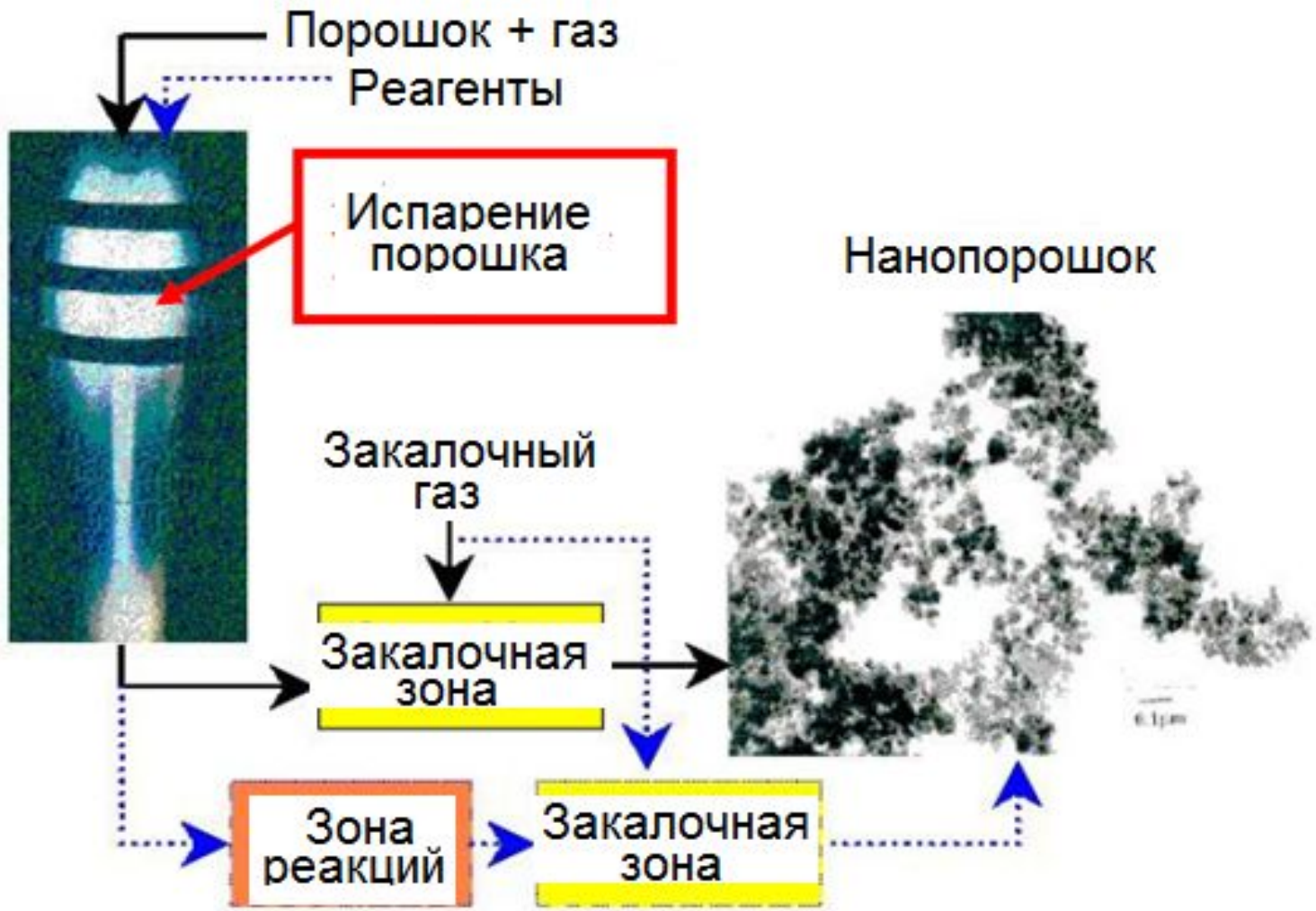


Удельная энтальпия различных газов в зависимости от температуры (при атмосферном давлении). Видно, что частицы быстрее нагрева-ются в водородной плазме.



$$\int_0^{\tau} Q_{net}\, dt > m\, C_p\, (T_v - T_0) + m\, \lambda_{m+v}$$

Для испарения частицы, общее количество чистого тепла, которое она поглощает, должно быть больше, чем сумма тепла, которое необходимо для нагревания до точки испарения и скрытой теплоты плавления и испарения



Этапы процесса синтеза наноматериалов в индукционной плазме

Синтез чистых металлов и сплавов (Al, Cu, Ag, Ni, Fe, Co, Cr, Si, B, Mo, Ta, W, Re и др.)

Наноразмерные порошки металлов или сплавов получают с помощью чистого способа испарения-конденсации. Крупные частицы чистого металла или сплава вводятся в индукционную плазму для испарения и переконденсации.

Мелкие металлические порошки могут быть высоко пирофорными, обработка и хранение таких порошков представляет серьезную проблему. Пассивация поверхности частицы является очень важной задачей при изготовлении наноразмерных металлических порошков (полимерное покрытие, поверхностная карбюризация или азотирование).

Преимущества:

Индукционный плазменный процесс имеет множество выгодных характеристик. Он безэлектродный и, таким образом, не возникает проблема загрязнения, вызываемого эрозией. В качестве чистого источника тепла подходит для обработки материалов высокой чистоты. Из-за относительно большого объема температурной зоны и низкой скорость газа, индукционная плазма является идеальным инструментом для высокотемпературной обработки материалов, где требуется плавление или испарение материала

Свойства НЧ металлов и сферы их применения