

В настоящее время особенно актуальными являются технологии получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами. Немаловажную роль при этом играют методы синтеза прекурсоров, т.к. сформированные в процессе синтеза структура, морфология и дисперсность их частиц определяют свойства конечных продуктов, получаемых при дальнейших химических и твердофазных превращениях. Одним из перспективных и развивающихся в последнее время методов получения прекурсоров является мицеллярный синтез, или синтез с использованием нанореакторов. Данный метод позволяет получать соединения значительной степени чистоты, высокой дисперсности с регулируемым распределением частиц по размерам, а также частицы порошков поликомпонентных составов с однородным распределением компонентов. Одним из главных преимуществ указанного метода является возможность управления размером и формой получаемых наночастиц. Рассматривая природу мицелл, а именно величины диэлектрической проницаемости растворителя, выделяют мицеллы прямые и обратные. Первые характеризуются тем, что их ядра представляют взаимодействующие углеводородные радикалы, а полярные гидрофильные группы направлены в сторону растворителя – межмицеллярной жидкости [1-2]. Обратные мицеллы, как правило, самопроизвольно образуются в трехкомпонентных системах, содержащих неполярный растворитель, воду и поверхностно-активное вещество (ПАВ) при определенных соотношениях их концентраций. Обратные мицеллы представляют собой агрегаты, состоящие из нескольких десятков или тысяч молекул ПАВ. Важнейшей частью мицеллы является полярная нанополость, состоящая из гидрофильного поверхностного слоя, образованного полярными группами молекул ПАВ, и водного ядра, в котором и происходит рост наночастиц. Мицеллярная нанополость в неполярном растворителе создает множество ограниченных объемов, что позволяет рассматривать обратные мицеллы в качестве перспективных нанореакторов для синтеза наночастиц. Форма и размер синтезируемых наночастиц определяются строением используемых при этом обратных мицелл. Исследованию мицеллярного синтеза посвящено множество как теоретических, так и экспериментальных работ. Данные о строении обратных мицелл получают, используя методы динамического и статического светорассеяния, ядерного магнитного резонанса, малого углового рентгеновского и нейтронного рассеяния, инфракрасной спектроскопии, ультрафильтрации, флуоресценции, измерений проводимости и плотности, а также с помощью других физических методов. Так получают информацию о размере и форме обратных мицелл, о распределении их по размерам, стабильности их растворов, о свойствах воды в ядре мицелл. Также для изучения структуры обратных мицелл широко используются методы компьютерного моделирования. Синтез наночастиц в микроэмульсиях в качестве реакционной среды может быть разделен на два

направления, определяемых природой микроэмульсии. Микроэмульсии типа «вода в масле» используются для получения наночастиц достаточно давно, было синтезировано множество различных материалов, при этом выявление параметров контроля для воздействия на морфологию наночастиц позволяет осуществлять их синтез с учетом различных сфер дальнейшего практического применения [3]. Одним из последних достижений в области мицеллярных технологий является способность синтезировать наночастицы в смеси микроэмульсии вода - сверхкритические жидкости. Данный метод обещает быть весьма полезным для контролируемого синтеза наночастиц вследствие возможности регулирования качества с использованием дополнительных переменных: давления и температуры растворителя. Микроэмульсии являются термодинамически стабильной дисперсией двух несмешивающихся жидкостей, которая стабилизируется добавлением ПАВ. Известны различные типы микроэмульсии: «вода в масле» (в/м), «масло в воде» (м/в), «вода в СК (сверхкритическая жидкость) - CO₂» (в/СК-CO₂). Микроэмульсии "вода в масле" образуются, когда вода диспергирована в непрерывной основе углеводородной фазы и, как правило, расположена ближе к вершине треугольной фазовой диаграммы «нефть вода/масло/ПАВ». В этой области термодинамически устойчива поверхностная самосборка агрегатов, известная как обратная мицелла. Сферические обратные мицеллы, которые сводят к минимуму поверхностную энергию, являются наиболее распространенной формой. Добавление полярного или ионного компонента приводит к появлению отсеков в центральных ядрах обратных мицелл, что обеспечивает тонкую дисперсию неорганических материалов в масле. Важно признать, что эти системы являются динамическими - мицеллы часто сталкиваются друг с другом в результате случайного броуновского движения и сливаются, образуя димеры, которые могут обмениваться содержимым, а затем разорваться снова. Ясно, что любые неорганические реактивы, инкапсулированные внутри мицеллы, при этом смешиваются - указанный процесс является основой для синтеза наночастиц внутри полости обратной мицеллы, что позволяет различным реагентам, растворенным в отдельных мицеллярных растворах, реагировать при смешивании. Мицеллы в этих системах могут быть описаны как «нанореакторы», предоставляющие благоприятные условия для контролируемого зарождения и роста. Кроме того, на последней стадии роста пространственной стабилизации, обеспечиваемой слоем поверхностно-активного вещества, - предотвращается объединение наночастиц. С использованием микроэмульсий в качестве реакционной среды были синтезированы наночастицы для множества новых сфер применения: как катализаторов для топливных элементов, в пищевой промышленности, для изготовления наноодежды и проведения люминесцентного биоанализа. Авторами [3] описан сложный синтез композитов углеродных нанотрубок, включающих смешанные наночастицы кобальта и

серебра Co/Ag, микроэмульсии, содержащие мономер и инициатор в форме наночастиц, заключенных внутри полимерной матрицы и нанотрубки. В работе [4] описан способ синтеза нанотрубок монокристаллов сульфата кальция методом обратной мицеллы. Полученные по этому способу нанотрубки со средним диаметром около 20 нм и длиной 420 нм закрыты с обоих концов, вследствие чего могут быть использованы в качестве носителей лекарственных средств. Структура нанотрубок представляет собой моноклинную фазу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с расчетными параметрами решетки $a = 6.284 \text{ \AA}$, $b = 15.193 \text{ \AA}$, $c = 5.680 \text{ \AA}$. Значительная упорядоченность структуры полученного продукта и необычная высокая относительная интенсивность пиков дифракции [020] указывает на то, что кристалл имеет избирательную ориентацию в гранях, и позволяет сделать предположение об одномерности данного продукта, что согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Авторами [4] установлено, что с увеличением продолжительности реакции нанотрубки трансформируются в наностержни, размер которых находится в прямо пропорциональной зависимости от времени реакции, что может быть обусловлено следующим. Поскольку нанотрубки покрыты молекулами ПАВ, мицеллы, содержащие различные ионы, могут быть абсорбированы на внешней поверхности нанотрубки посредством взаимодействия между гидрофобными хвостами C12E9. Когда мицеллы прикрепляются к поверхности, они уменьшают поверхностное натяжение, и ионы входят в нанотрубки через промежуток в их стенках. Таким образом, различные ионы реагируют с CaSO_4 внутри нанотрубок, размер которых при этом становится больше. Следовательно, когда нанотрубки вырастают полностью, наночастицы CaSO_4 заполняют полость трубки, а боковой рост еще может продолжаться для поверхностных частиц CaSO_4 . Анализируя полученные данные, авторы приходят к выводу о механизме роста и формирования нанотрубок и наностержней. При смешивании двух растворов с обратными мицеллами эффективные столкновения имеют только отличающиеся виды мицелл. После столкновения обратные мицеллы объединяются, после чего во внутренней сфере образуются зародыши. Вследствие действия поверхностного натяжения эти мицеллы формируют линейные шаблоны, поэтому зародыши растут внутри стенок шаблонов посредством ориентированного присоединения и эффекта Оствальда и затем на данном этапе собираются в нанотрубки и далее – в наностержни [4]. Другим примером синтеза с использованием нанотрубок является получение гидроксиапатита (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который находит широкое применение в системах доставки генов, белков и различных препаратов из-за нетоксичности и отличной биосовместимости [5]. Тем не менее, кристаллы ГА имеют ограниченную применимость вследствие сложностей в получении стабильной структуры ГА с полый частью в десять нанометров традиционными методами. Рассмотрим более подробно способ подготовки полых частиц гидроксиапатита. В соответствии с

рис.1, нитрат кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и ортофосфорная кислота (H_3PO_4 , 85 %) были использованы в качестве источников кальция и фосфора в ГА соответственно. Смесь неионных ПАВ Pluronic EO20PO70EO20 (P123; ЭО = этиленоксид, ПО = пропиленоксид) и полиоксиэтилен (20) сорбитмоностеарат (Tween-60) были использованы в качестве шаблона-агента, лимонная кислота - в качестве ПАВ. Анализ полученного гидроксиапатита показал его чистоту и гексагональную структуру. Для S1 были получены полые наносферы ГА со средним диаметром 60 нм и полым диаметром около 36 нм. Очень интересные полосы, расположенные приблизительно в 4 нм друг от друга, были найдены в полый части наносферы ГА. Рис. 1 - Схема получения полых наночастиц ГА [5]

При добавлении цитрата (для S2) морфология была преобразована в открытые нанотрубки с диаметром около 35 нм, длиной в диапазоне 50-250 нм и с полым диаметром 13 нм. Результаты исследования полученных нанотрубок методом ИК-спектроскопии также продемонстрировали, что в высушенных полых образцах ГА никаких заметных полос, характеризующих остаточные P123 или Tween-60, не присутствует. Кроме того, следует отметить, что при прокаливании происходит удаление слоя цитрата из поверхности наностержней полого ГА, что приводит к увеличению полого диаметра от 13.3 до 15.6 нм [6]. Мицеллярный синтез с помощью обратных мицелл был применен также авторами [7] для получения нановолокон ZnS, синтезированных путем быстрого смешивания одинаковых объемов растворов двух обратных мицелл с ионами цинка в одном растворе и с сульфид-ионами в другом при комнатной температуре в течении 24 часов. Прямое наблюдение полученных образцов методом ПЭМ показывает, что нановолокна ZnS с диаметрами в диапазоне 40-80 нм и длиной до нескольких десятков микрон может быть сформирована в C12E9 - обратных мицеллах, при этом нановолокна могут быть изогнуты, а также завиты в спираль. Подобная уникальность обеспечивает благоприятные условия для применения нановолокон в наноустройствах, а также может заложить основу для развития нано-электронной и фотоэлектронной промышленности. На формирование волокна влияет молярное отношение воды к поверхности, концентрация реагентов и скорость эмульгирования. Значения этих параметров определяют диаметр водного ядра в обратных мицеллах, а также диаметр нановолокна ZnS, но не в простой прямой пропорции, что обуславливает важность выбора экспериментальных условий синтеза. Формирование кристаллических нановолокон ZnS требует достаточного времени. Если времени старения не хватает, ZnS может вырасти только до крошечных частиц или коротких нановолокон, что было доказано методом ПЭМ (рис. 2). Рис. 2 - ПЭМ нановолокон ZnS, старевших в течении (а) 1 ч, (б) 12 ч (с) 24 час [7]

На основании исследований, проведенных в работе [7], авторы сделали предположение о том, что механизм формирования нановолокон ZnS заключается в следующем: - формирование трубчато-линейных мицелл-шаблонов; - одновременный осмос

$Zn^{2+} + S^{2-}$ ионов и протекание реакции синтеза: $Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$; - образование ядер ZnS , и рост наночастиц; - направленная сборка наночастиц в рамках шаблонамицеллы; - дальнейшая сборка наночастиц и кристаллизация; - формирование нановолокон с дальнейшей кристаллизацией в единую кристаллическую структуру. В ряде работ рассматривают механизмы получения хиральных кластеров золота, кластеров серебра, оксида цинка, одностенных углеродных нанотрубок и кремниевой нанопроволоки. Интерес к данному свойству наночастиц связан с их практическим применением для энантиоморфного катализа и разделения, создания биодатчиков и оптических устройств. Контроль морфологии и архитектуры пор силиката с помощью производных аминокислот может частично помочь в понимании биосиликатизационного процесса. Кроме того, кремнеземы или органо-неорганический кремний с хиральной архитектурой пор могут быть применены для хирального разделения и получения хиральной оптики. Для гибридных силикатов было обнаружено, что ароматические кольца имеют хиральную укладку внутри стен пористых или трубчатых наноструктур. При этом были приготовлены нанотрубки кремния с пружинными поровыми каналами в стенах, формирование которых было обнаружено методом просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии после различных периодов времени реакции [8]. При визуальном изучении морфологии полученного кремнезема были выявлены как короткие нанотрубки длиной 30-300 нм с внутренним диаметром около 5.0 нм, так и наносферы (рис. 3). На рисунке 3с и d представлены два вида архитектуры пор для нанотрубок. Установлено, что при более высокой скорости перемешивания формируются только наносферы (рис. 4). Расположение каналов пор внутри частиц не является периодичным. Рис. 3 - FESEM (a) и ПЭМ (b-d) изображения нанотрубки кремнезема, полученные при перемешивании со скоростью 1000 оборотов в минуту [8] Рис. 4 - FESEM (a) и ПЭМ (б) изображения наносфер кремнезема, полученные при перемешивании со скоростью около 2000 оборотов в минуту [8] Формирование и рост упорядоченных мезопористых материалов часто были изучены с помощью методов сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии по истечении различного времени реакции – так, через 30 с были идентифицированы витые наноленты шириной около 20 нм и длиной в несколько микрометров, а также олигомеры кремнезема. Было также обнаружено, что морфология полученного диоксида кремния чувствительна к концентрации катализатора гидроксида аммония с увеличением которой морфология менялась от витой нанотрубки к дважды витой наноленте, а затем - к витой наноленте. Кроме того, известно, что самосборка амфифилов с низким молекулярным весом (в данном случае – диоксида кремния) и, следовательно, морфология и архитектура пор полученного наноматериала определяется условиями реакции. Кроме синтеза неорганических структур с заданной морфологией и порами, интерес

представляет и синтез коллоидных нанокристаллов металлов, полупроводников и оксидов металлов, поскольку подобные формо-контролируемые нанокристаллы могут найти широкое потенциальное применение в катализе и многих других сферах. Например, нанокристаллы тетрагексагидрата платины обладают очень высокой (до 400 %) каталитической активностью в электроокислении низкомолекулярного органического топлива, в то время как тетраэдрические наночастицы платины, демонстрируют значительную селективность катализаторов в изомеризации транс-олефинов в цис-форму. В работе [9] отмечено, что палладиево-платиновые биметаллические нанодендриты, состоящие из плотного массива платины на гранях нанокристаллов палладия проявляют высокую каталитическую активность в процессе восстановления кислорода. Кроме того, было продемонстрировано, что полупроводниковые кристаллы анатаза с высоким процентом реакционных граней (001) могут быть изготовлены с использованием мицеллярного метода. Прямоугольные наноленты TiO_2 с гранями (001) показали отличную фотокаталитическую активность. Новым направлением в использовании мицеллярного синтеза, развиваемым авторами данной статьи, является получение прекурсоров керамических материалов на основе оксидов алюминия, кремния и магния [10-15]. Проблема синтеза высокодисперсных и реакционноспособных прекурсоров технической оксидной керамики на настоящий момент остается актуальной в связи с широким ее применением для изготовления диэлектрических, полупроводниковых, пьезоэлектрических, магнитных, металлокерамических и других изделий [16-17]. Все важнейшие свойства оксидной керамики определяются микроструктурой и фазовым составом исходных материалов, называемых прекурсорами. В последние годы большой интерес вызывают высокодисперсные материалы. Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Структура и дисперсность наноматериалов зависит от способа их получения [18-19]. С целью получения высокодисперсных систем в работах [10-15] были проведены исследования в следующих направлениях: 1) Мицеллярный синтез и исследование нанодисперсного диоксида кремния как прекурсора кремнеземистого компонента керамических материалов. 2) Мицеллярный синтез и исследование кремнийалюмагниевого прекурсора кордиеритовой керамики. Сущность мицеллярного синтеза заключалась в проведении обменной реакции с образованием наноразмерного кремнегеля в объеме обращенной мицеллы, образованной молекулами карбоновой кислоты. Синтез диоксида кремния в виде кремнегеля проводили в мицеллярной системе, представляющей собой мезофазу поверхностно-активного вещества с дифильным строением в органическом растворителе [10]. В качестве ПАВ использовали одноосновные насыщенные

карбоновые кислоты состава $C_nH(2n+1)COOH$, где $n = 9 - 15$, а растворителями являлись хлороформ и н-гексан. Для получения диоксида кремния водный раствор калиевого или натриевого жидкого стекла смешивали с органической мезофазой, в которую была предварительно введена карбоновая кислота в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования. Полученная мезофаза представляет собой обращенную мицеллу, гидрофильная часть которой находится внутри, образуя полярное ядро. При введении силиката натрия в раствор мицеллы в ее ядре протекает обменная реакция с образованием молекул кремниевой кислоты, имеющей гидратную оболочку определенного размера. Последующее разрушение мезофазы приводит к быстрой коагуляции кремниевой кислоты с образованием кремнегеля.

Морфологию и размеры частиц полученных кремнегелей исследовали методом ПЭМ. Как показали исследования, сформированные в процессе синтеза гели диоксида кремния представляют собой коллоидную дисперсную систему (от золь до гелей), образованную как отдельными, так и коагуляционными (студневыми) фазами, при этом идентифицируются следующие морфологические формы частиц: удлиненно-пластинчатые, размерами $\sim 180 - 1000 \times 700 - 2800$ нм; темные и полупрозрачные округлые и слегка ограненные частицы размером $\sim 40 - 200$ нм, склонные к ассоциациям; игольчатая форма в виде скоплений (размер игл: длина $\sim 60-100$ нм, диаметром $\sim 10-20$ нм; аморфная структура, образующая плотные полупрозрачные и темные скопления различных форм (смесь «золь-гель») [12].

Методами дериватографии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучено термическое поведение синтезированных образцов кремнегеля, с использованием термических кривых рассчитан их состав. Установлено, что при использовании пальмитиновой кислоты в качестве мицеллообразователя на 1 моль диоксида кремния приходится 2 молекулы воды. Гидратная оболочка меньшего размера наблюдается при использовании каприновой кислоты в гексане: на 1 молекулу SiO_2 приходится 0.6-0.7 молекул воды, т.е. 1 молекула воды - на три молекулы диоксида кремния. Основным фактором, определяющим величину поверхности и размеры частиц, является размер элементарных частиц. В водных растворах размеры элементарных частиц зависят от скорости и длительности конденсации кремниевой кислоты. В случае протекания реакции в «нанореакторе» размеры элементарных частиц будут определяться размерами мицелл, т.е. будут находиться в зависимости от природы органической кислоты и характера растворителя. Ограничения в размерах мицелл накладывают ограничения и на размеры элементарных частиц золя диоксида кремния, что отражается на плотности гидратированного слоя вокруг молекулы SiO_2 . Снижение содержания воды в составе кремнегеля представляется очень важным моментом в синтезе диоксида кремния как прекурсора технической керамики, т. к. вода играет отрицательную роль при формировании фаз керамических материалов в

процессе термической обработки. В связи с этим, предложенный авторами [10-15] методический подход является перспективным для осуществления синтеза наноструктур, обладающих высокой реакционной способностью в реакциях твердофазного превращения, имеющих место при получении технической керамики с улучшенными характеристиками. Таким образом, в заключение можно сделать вывод о том, что мицеллярный метод синтеза представляет широкий интерес среди множества других методов получения наночастиц в связи с возможностью контролировать характеристики получаемого продукта в ходе синтеза. С использованием данного метода возможно получение нанодисперсных оксидов кремнезема, алюминия, титана и других неорганических веществ.