

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ИХ РАЗМЕРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник

Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lboguslav@gmail.com

Настоящий обзор посвящен методам получения наночастиц. Рассмотрены методы «мокрой» и «сухой» химии, соноэлектрохимический метод, получение наночастиц с использованием сверхкритического диоксида углерода, границы двух жидкостей и др. Обсуждается возможное влияние диссипативных процессов в среде, где рождаются наночастицы, на их физические параметры.

The varieties of the methods of nanoparticles synthesis are discussed in this review. Wet and dry chemistry processes, pulse sonoelectrochemistry, methods with use of supercritical CO₂, and far from equilibrium systems of two liquids are considered and compared. Possible role of dissipative phenomena during the processes of new nanoparticles creation is under special attention.

Ключевые слова: нано- и микрочастицы, соноэлектрохимия, граница двух жидкостей как источник наночастиц, диссипативные процессы, эффект Марангони, ячейки Бернара, антисольвент, сверхкритический диоксид углерода.

Key words: nanoparticles and microparticles, sonoelectrochemistry, interface of two liquids as source of nanoparticles, dissipative processes, Marangoni effect, Bernard cells, antisolvent, supercritical carbon dioxide.

Наноразмерные объекты, или, как их называют наночастицы, находят все больший спрос в таких быстро развивающихся видах человеческой деятельности, как микроэлектроника [1], катализ [2–4], биосенсоры [5–7] и др. Особенности, возникающие с появлением наноразмеров, весьма важны, например, в микрофлюидике [8]. Так, явление супергидрофобности напрямую связано с микрокривизной поверхности, образованной составленным из наночастиц поверхностным слоем [9, 10]. Это лишь некоторые примеры, призванные продемонстрировать актуальность темы.

Однако было бы ошибочно считать, что наука о наночастицах – крик моды последних 10 – 15 лет. Достаточно упомянуть, что некоторые направления в естественных науках практически с момента своего рождения в качестве объектов исследования имели системы, попадающие целиком или хотя бы по одному параметру в категорию нанообъектов. В ряду физико-химических дисциплин речь идет, конечно же, о коллоидной химии, а также электрохимии. В последнем случае граница раздела фаз и процессы в области двойного электрического слоя (наноразмерный объект в измерении, перпендикулярном межфазной границе) представляют собой главный предмет исследования. В «живых» системах нано- и микрообъекты не просто существуют, но и выполняют важнейшие функции, как-то: распознавания «свой – чужой» [11] или защиты от «чужих» [12]. Эти исследования «живых» систем наглядно демонстрируют, насколько экономной может быть живая природа в процессе миниатюризации устройств, выполняющих определенные функции.

Подводя итог, отметим, что исследования нано- и субмикрообъектов проводились вполне успешно и прежде, чем появилась приставка «нано». Тогда в чем же дело? Почему организуются новые журналы, где в разных комбина-

циях присутствует нано-приставка? Почему выделилось новое направление в технологии – нанотехнология? Ответ однозначен: потому что настал момент консолидации уже полученных, но разбросанных по разным местам знаний, когда необходимо подняться на следующую ступеньку в познании, чтобы увидеть общую картину, которая даст очередной стимул и науке, и практике в особенности. Освоение накопленного научного задела и разработка новых направлений идет полным ходом [13]. Согласно прогнозам National Science Foundation (NSF; nsf.gov) мировой рынок товаров, связанных с нанотехнологиями, достигнет объема в \$1 триллион к 2015 г. В 2001 г. рынок составлял \$555.6 миллионов. Согласно источникам [14 – 16], в 2001 г. 74.2% приходилось на электронику и различные магнитные и оптоэлектронные устройства; биомедицинские, фармацевтические приложения, а также косметика составляли 16.1% от общего объема рынка; оставшиеся 9.7% приходилось на энергию, катализ и др. направления.

Практические способы получения нано-и микрообъектов

Существует и постоянно расширяется спектр методов, которые используются для получения нано- и микрообъектов. В первую очередь, следует назвать прямые методы механохимического дробления, конденсацию из газовой фазы, плазмохимические методы. Сюда же можно добавить процессы конденсации при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение.

Способы, использующие водную среду для синтеза, удобны, благодаря способности воды к сольватации различных ионов и стабилизации молекул. К ним относятся восстановление ионов металлов с помощью электромаг-

нитного излучения, сонохимии или химических восстановителей.

Понятно, что столь великое разнообразие методов получения наноматериалов побуждает ввести определенные принципы в их классификацию.

Если обратиться к истории, можно обнаружить, что первоначально специалисты в прикладной химии разделили всю совокупность существующих методов на *wet chemistry* (т.е. химию, использующую жидкие компоненты) и *dry processes* (т.е. процессы с применением плазменного разряда или использующие синтез нужного продукта или полупродукта в пламени [17, 18], а также вследствие испарения материала под действием лазера в очень коротком фемтосекундном диапазоне [19–21]). Отрастить все имеющиеся способы производства нано- и микрочастиц – задача вряд ли реальная в рамках отведенного для настоящей работы объема. Поэтому был выбран другой путь: рассмотреть несколько широко используемых методов синтеза наночастиц и на их основе попытаться нащупать общие особенности процессов, при которых происходит рождение новой фазы.

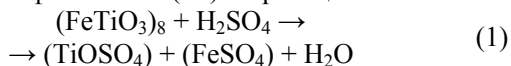
Целесообразно начать со сравнения уже давно известных схем производства наноразмерных частиц диоксида титана «мокрым» и «сухим» методами.

Синтез наночастиц оксидов металлов.

Деление на «сухой» и «мокрый» процессы проследим на примере синтеза наночастиц оксидов легких элементов в высоких степенях окисления (TiO_2) и тяжелых элементов (Ce, Y). В ту же категорию «сухих» процессов попадает и синтез смешанных оксидов, составляющий основу различных керамик, которые теперь производятся «сухим» способом.

Пример «мокрого» процесса. Сульфатный процесс производства диоксида титана (*wet chemistry*) включает следующие ступени (рис. 1):

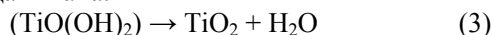
- обработка исходного материала (ильменит или рутил) концентрированной серной кислотой, сопровождающаяся образованием оксосульфата титана(IV) по реакции:



- водное выщелачивание, при котором TiOSO_4 гидролизуется, согласно схеме:



- прокаливание осадка с получением диоксида титана:



На этом химическую часть синтеза можно считать выполненной. Следующей, последней стадией является получение наночастиц из материала TiO_2 . Именно эта последняя стадия (рис. 1) отличает синтез наночастиц от традиционного синтеза в технологии получения оксидных материалов.

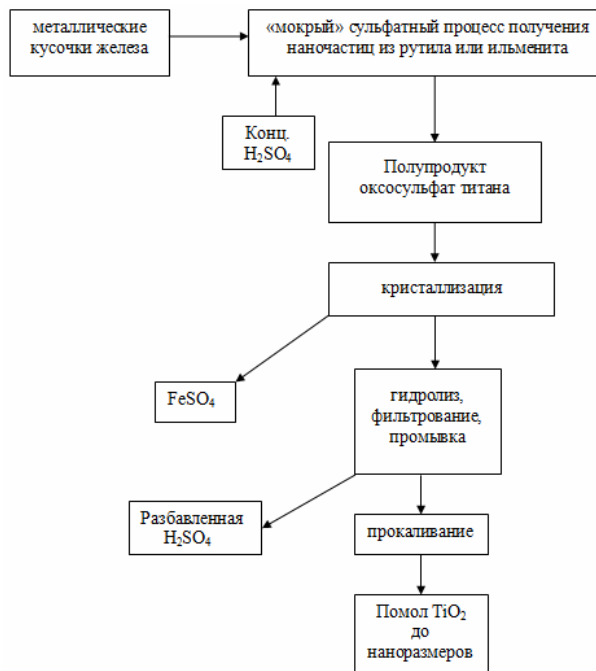


Рис. 1. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «мокрой» химии.

Заметим, что размер частиц, образующихся в результате «мокрого» процесса, находится в пределах 230–300 нм. Следует подчеркнуть также, что далеко не всегда процесс создания наночастиц завершает технологическую цепочку, как это изображено на схеме (рис. 1). Напротив, в некоторых случаях наночастицы появляются уже в начале технологического процесса. Для иллюстрации этого положения ниже будет рассмотрен «сухой» процесс производства того же TiO_2 .

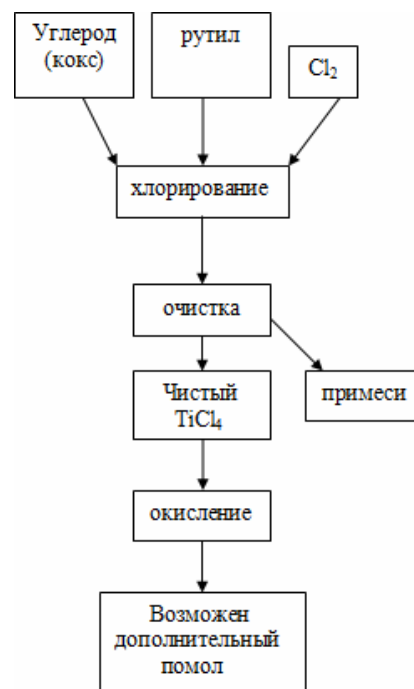


Рис. 2. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «сухой» химии

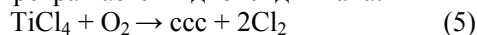
Пример «сухого» процесса. На рис. 2 представлена примерная схема получения наночастиц TiO_2 «сухим» хлоридным методом.

Она включает синтез тетрахлорида титана и его очистку фракционной перегонкой с последующим окислением в кислородном пламени:



Процесс происходит при значительно более высоких температурах (dry chemistry), чем в предыдущем примере. В результате появляются более мелкие частицы с иной морфологией [22].

Чистый тетрахлорид, полученный, например, в результате реакции (4), в кислородном пламени превращается в диоксид титана:



Подобную логику производства можно рекомендовать для получения наночастиц других оксидов, например, диоксида церия [23].

Основные тенденции в производстве наноматериалов. Производство оксидов, которое было начато еще до появления приставки «нано», превратилось в настоящее время в многомиллиардные бизнесы и к моменту публикации данных в 2004 г. имело оборот, по крайней мере, \$15 миллиардов в год [24]. Для продолжающегося вот уже по меньшей мере два десятилетия производства простых оксидов титана и кремния в настоящее время характерно сочетание «сухих» и «мокрых» процессов. В этом контексте исторически сложившаяся классификация (разделение процессов на «сухие» и «мокрые») представляется во многом устаревшей. Причина таких изменений, скорее всего, обусловлена ростом интереса к сложным многокомпонентным системам. Это особенно заметно в работах фармакологического направления [25]. Основная наблюдаемая здесь тенденция сводится к построению сложных производственных цепочек. Если такая тенденция сохранится и в будущем, экономическая целесообразность использования так называемой «микрофлюидной» техники, несомненно, будет возрастать [26].

Отметим, что схемы «сухого» синтеза существуют сейчас в самых разнообразных модификациях. Общий алгоритм процесса сводится к созданию неравновесной ситуации за счет градиента температуры, скорости потока, концентрации одного из компонентов. Эффект достигается за счет использования пламени в специальном реакторе, где продукт получается в виде аэрозоля [27, 28].

Другой взгляд на рождение нано- и микрочастиц

Даже неполный перечень способов получения нано- и микрочастиц, изложенный в предыдущем разделе, демонстрирует их широкий набор для создания наноматериалов с желаемыми свойствами. И, конечно же, разнообразие таких способов имеет тенденцию к разрас-

танию. Вполне закономерен вопрос: можно ли сформулировать некий общий, пусть имеющий пока только познавательный характер, подход, который хотя бы на качественном уровне обозначил основные критерии для «рождения» нано- и микрочастицы. Чтобы ответить на поставленный вопрос, имеет смысл вернуться к описанию «мокрого» процесса и обсудить, какие именно задачи решаются в ходе реализации представленной на рис. 1 схемы. Их две: во-первых, получение при помощи химических процессов самого материала – TiO_2 из подходящего сырья и, во-вторых, получение частиц требуемого размера. В схеме на рис. 1 завершающей операцией является механическое измельчение TiO_2 .

Если обратиться к альтернативному «сухому» процессу получения наночастиц TiO_2 , то мы увидим, что, как и в «мокром» процессе, задач здесь тоже две. Получение и очистка прекурсора диоксида титана – TiCl_4 делает возможным образование наночастиц TiO_2 при сгорании TiCl_4 в струе кислорода. Кинетическая энергия пламени разбивает жидкий прекурсор TiCl_4 на мельчайшие капельки, сгорающие до частичек конечного продукта – TiO_2 .

Таким образом, производство наночастиц включает задачу не только получения материала нужной химической и, добавим, кристаллической структуры, но и требуемого размера. Анализ существующих способов синтеза наночастиц TiO_2 показал, что задача контроля за размером частиц может быть решена «в лоб», т.е. просто измельчением полупродукта до нужного размера, или другими, альтернативными методами.

Ниже будут рассмотрены иные методы и иные системы, которые оказались способными порождать нано- и микроструктуры. К настоящему моменту многие из этих разработок заняли основное место в производстве наноматериалов для высоких технологий.

1. Рост новой фазы в условиях ограниченного объема, заранее созданного специальной структурой.

Попытки найти пути синтеза наночастиц с контролируемой формой и размером связаны с использованием обратных микроэмульсий. Здесь стоит обратить внимание на то, что микроэмульсия рассматривается как среда, несущая мириады нанореакторов, где выращиваются нанообъекты, не превышающие по своим размерам объем микроэмульсионной частицы.

Получение наночастиц меди и золота. С целью получения наночастиц меди были осуществлены попытки ограничить размеры реакционного объема, где осуществляется синтез, инкапсулированием реагентов, из которых предполагается получить желаемый продукт.

Использовали традиционные методы коллоидной химии в водной фазе, использующие свойство соли меди и олеиновой кислоты образовывать в водной среде выше критической точки мицеллообразования дисперсии, которые затем подвергали термическому разложению [29]. Наночастицы меди сферической формы и минимальным размером 1 – 2 нм, покрытые монослоем алкантиолата, готовили из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии бромидов тетра-*n*-октил-аммония и *n*-гексантиола с использованием NaBH_4 и триэтилборгидрида лития в качестве восстановителей [30].

Химическое восстановление ионов меди в смешанных обратных мицеллах с использованием поверхностно-активного компонента в системе вода–изооктан было осуществлено в работе Пилени с сотр. [31]. Обращает на себя внимание одна очень важная особенность, обнаруженная при синтезе металлических наночастиц: некоторые их свойства оказались не только размерно-чувствительными, но и зависящими от концентрации реагента, при участии которого эти частицы были получены.

Размерно-чувствительные свойства металлических наночастиц меди и золота. Установлено [31], что форма образующихся частиц зависит от концентрации восстановителя: при самых низких концентрациях восстановителя образующиеся частицы имеют сферическую форму, частицы, возникшие под действием более высоких концентраций восстановителя, могут иметь форму пентагона, куба, тетраэдра или даже удлинённые формы при ещё более высоких концентрациях восстанавливающего агента. Фактически это означает, что параметры реакции восстановления частиц из прекурсора (неравновесный процесс) запомнены в геометрических формах продуктов этого процесса, протекающего внутри микрореакторов, образованных капельками микроэмульсии. Появление более крупных металлических частиц при нагревании связано с их коалесценцией [32, 33]. Точка плавления металлических частиц зависит от их диаметра, согласно выражению [34]:

$$(T_f - T_\infty)/T_\infty = -4/\rho_s L_2 \gamma_s [\gamma_s - \gamma_l (\rho_s/\rho_l)^{2/3}], \quad (6)$$

где T_f и T_∞ – температура плавления частиц металла радиуса r и температура плавления того же металла в объёмной фазе, соответственно; ρ_s и ρ_l – плотность металла в твердом и жидком состоянии, соответственно; γ_s и γ_l – поверхностная энергия металлической фазы, соответственно, в твердом и жидком состоянии; L – теплота плавления.

Очевидно, что температура плавления, которая является общепринятой константой, неизменной объёмной характеристикой химических элементов, в том числе, золота и меди, остается таковой до тех пор, пока медь и золото не переведены в форму наночастиц. Физическая

причина этого явления состоит в том, что необходимо учитывать вклад изменения поверхностной энергии наночастицы при фазовом переходе. Такой параметр, как деформируемость материала также оказался зависимым от размера наночастицы [35].

В заключение отметим одно из самых известных достижений в области исследования природы наночастиц – квантовые точки. Квантовые точки имеют оптические свойства, промежуточные между свойствами объёмного материала и свойствами отдельных молекул. Впервые на данное явление обратили внимание советские физики Екимов и Онущенко [36]. Затем многие ученые продолжили и развили эти исследования [37, 38]. Сегодня указанное направление представляет собой весьма продвинутое направление знаний, в которую вовлечены, в частности, специалисты в области коллоидной химии, занятые получением наночастиц металлов (Ag) и полупроводников (CdSe, CdS, ZnS и др.), оптики, изучающие их оптические свойства, биологи и медики, использующие их в качестве маркеров для диагностики.

2. Тонкие металлические порошки, получаемые соноэлектрохимическим методом. В то время, как действие ультразвука на химические реакции до сих пор является предметом обсуждения, применение ультразвука при электроосаждении металлов с целью производства мелкодисперсных порошков представляется достаточно перспективным.

Принцип метода несложен [39]: на соноэлектрод накладывается короткий импульс тока высокой плотности. В тот промежуток времени, когда происходит рождение новой фазы, на электрод не подается звуковая энергия – электрод «молчит»; на втором этапе, когда импульс тока закончился и электрод покрылся частицами осажденного металла, электрод начинает работать как ультразвуковой вибратор, забрасывая тонкие частицы в прилегающий раствор. Этот метод открыл возможность производить порошки высокой степени чистоты, которые могут быть выделены центрифугированием или фильтрацией. Понятно, что размер частиц и их форма разнятся в зависимости от длительности импульса, вызывающего электроосаждение, и состава раствора [40].

Соноэлектрохимию применяют для синтеза металлов, сплавов и полупроводниковых материалов. В табл. 1, составленной по данным работ [41, 42], приведены примеры удачных синтезов нанопорошков, полученных методом соноэлектрохимии.

Подводя краткий итог исследованиям в области импульсной соноэлектрохимии, приходится констатировать, что на сегодняшний день не существует четких критериев для получения час-

тиц с заданными размерами. Роль ультразвука в этом процессе остается открытой, ведь импульсы тока электроосаждения и звуковые импульсы не совпадают по времени. Согласно принятой на

сегодняшний день интерпретации, роль звуковой обработки сводится только к тому, чтобы освободить поверхность электрода для следующей партии вновь образующихся частиц.

Таблица 1. Тонкие * металлические порошки, полученные соноэлектрохимическим методом.

Электролит	Продукт	Структура частиц**
CuSO ₄	Cu	К
ZnSO ₄	Zn	К
CoCl ₂	Co	К
NiSO ₄	Ni	А
CrO ₃ , H ₂ SO ₄	Cr	К
AgNO ₃	Ag	К
CoCl ₂ , H ₃ PO ₃	Co 92%, P 8%	А
CoCl ₂ , NiSO ₄ , NiCl ₂	Co 75%, Ni 25%	К
FeSO ₄ , CoSO ₄	Fe–Co	А
FeSO ₄ , NiSO ₄	Fe–Ni	А
FeSO ₄ , oSO ₄ , NiSO ₄	Fe–Co–Ni	А
CdSO ₄ + TeO ₂	CdTe	К

*Размер частиц зависит от условий эксперимента. Типичный средний диаметр: от 10⁻² до 1 мкм.

**К – кристаллическое состояние, А – аморфное.

3. Получение наночастиц из растворов прекурсоров, растворенных в двух разных фазах, при приведении их в контакт.

Указанный метод получения наночастиц имеет несколько разновидностей, которые сходны в одном: наночастицы образуются на жидкой межфазной границе двух ионных проводников. Различаются только степень смешиваемости двух приводимых в контакт фаз. Следует отметить, что разделение на полностью смешивающиеся жидкости и жидкости несмешивающиеся – весьма условно для систем, далеких от равновесия. В момент смешения, при максимальном неравновесии удается наблюдать образование межфазного натяжения при наличии градиента одного из параметров.

Ниже следует своеобразная развертка во времени процессов, возникающих при контакте двух компонентов системы, генерирующей частицы нано- и микродиапазонов.

В первый момент контакта двух жидкостей разной химической природы, каковыми являются вода и, например, тетрагидрофуран, между ними возникает межфазный переходный слой. Образовавшаяся двухфазная система неравновесна и существует ограниченный период времени, поскольку вода и тетрагидрофуран – смешивающиеся жидкости. Тем не менее межфазный слой значительным образом отличается от контактирующих объемных фаз [43]. Он характеризуется скачком потенциала, который может быть вызван наличием в переходном слое обладающих дипольным моментом частиц, которые всегда ориентированы определенным образом в межфазном слое. Время ориентации диполей, согласно теории Дебая, находится в пределах 10⁻⁶ сек. При наличии ионов хотя бы в одной из

контактирующих фаз скачок потенциала вызывается имеющимися на границе раздела фаз ионами разного знака, которые подходят к межфазной границе на разные расстояния [44]. Таким образом, при контакте двух жидких фаз в первый момент устанавливается адсорбционный потенциал и лишь спустя некоторое время потенциал распределения [45].

Отметим, что еще в далеком 1949 г. Я.Б. Зельдович, используя аппарат термодинамики, показал, что межфазное натяжение должно неизбежно возникать при контакте двух смешивающихся жидкостей [46]. О более поздних публикациях на эти тему можно судить по работам Дэвиса [47] или Ролинсона [48]. К настоящему моменту существует довольно обширная литература, несомненно указывающая на существование этого параметра в неравновесных системах. Среди последних публикаций укажем прежде всего на цикл работ Дж.А. Поймана с сотр. [49, 50]

Контакт полностью смешивающихся жидкостей. Начнем со случая полностью смешивающихся электролитов, представляющих собой прекурсоры наночастиц сульфата бария.

При сливании растворов Ba(NO₃)₂ в тетрагидрофуране (ТГФ) и Na₂SO₄ в воде [51] поток ионов Ba²⁺ и NO₃⁻ направлен из ТГФ в воду, в то время как ионы Na⁺ и SO₄²⁻ движутся в обратном направлении: из воды в ТГФ. Следовательно, в области контакта двух сред образуется некий переходный слой, в котором возникают градиенты концентраций компонентов контактирующих фаз. Реакция образования нерастворимых частиц сульфата бария проходит на границе раздела двух жидких сред. В каждом отдельном эксперименте изменяли соотношение водной фазы и ТГФ [H₂O/ТГФ], в то время как

общие концентрации $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 после сливания компонентов (фаза №1 и фаза №2) всегда оставались постоянными. Это давало возможность отнести наблюдаемые в эксперименте

изменения размеров образующихся наночастиц сульфата бария к единственному параметру – соотношению растворителей $[\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}]$, изменявшемуся от опыта к опыту.

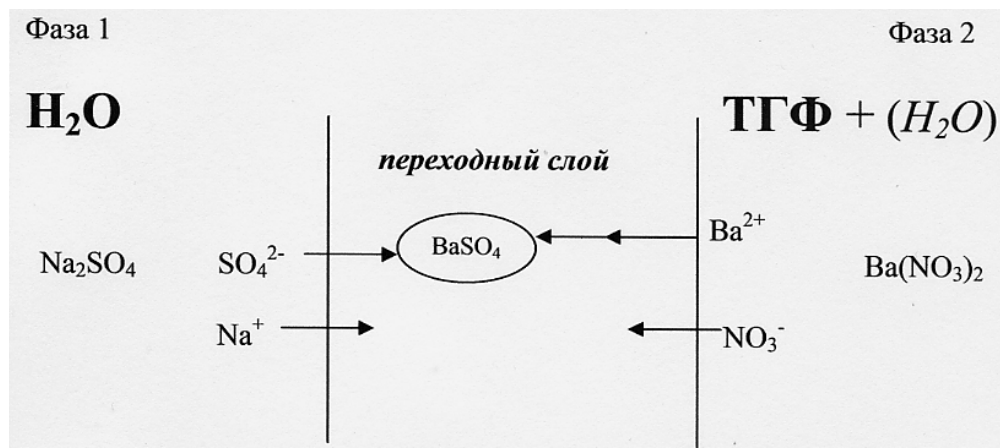


Рис. 3. Схема образования нерастворимых частиц BaSO_4 в переходном слое на границе раздела двух жидких сред, фазы 1 и фазы 2: фаза 1 – водная, основной компонент фазы 1 – H_2O ; фаза 2 – в основном состоит из ТГФ. Присутствие в фазе 2 воды (H_2O) как примесного компонента обозначено курсивом.

Как показано на рис. 3, органический растворитель (ТГФ) уже содержал определенное количество воды и заданную концентрацию нитрата бария.

На первый взгляд, реакция образования нерастворимых частиц BaSO_4 выглядит просто:

$$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaNO}_3 \quad (7)$$

Однако написанная таким образом реакция (7) не учитывает многих существенных подробностей, которые могут влиять на процесс об-

разования наночастиц. Процесс рождения наночастицы в системе двух частично смешивающихся жидкостей – это далекий от равновесия процесс пересольватации ионов, при котором нерастворимые молекулы BaSO_4 образуются в переходном слое, где относительное соотношение воды к ТГФ является функцией координаты, перпендикулярной границе раздела, и меняется от точки к точке, причем изначально катион и анион находятся в разных фазах (рис. 3).

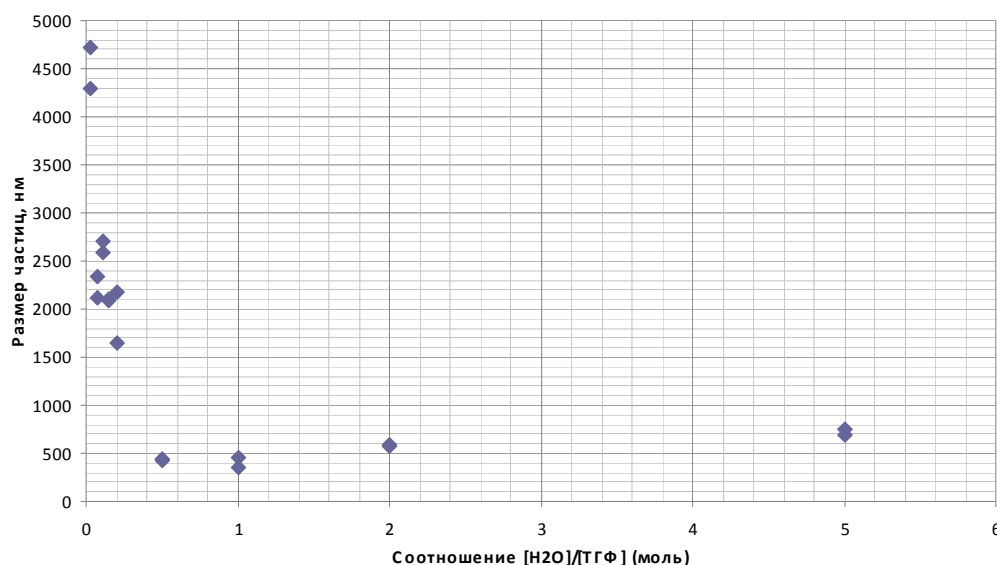
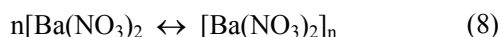


Рис. 4. Зависимость диаметра образующихся наночастиц BaSO_4 от объемного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ в смешанной фазе ТГФ + H_2O до введения Na_2SO_4 в систему

На рис. 4 представлена зависимость диаметра образующихся наночастиц от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ в смешанной фазе ТГФ– H_2O . Как следует из рис. 4, увеличение доли воды в смеси, содержащей малополярный ТГФ, приводит к более чем десятикратному уменьшению диаметра рождающихся наночастиц.

По оси абсцисс на рис. 4 отложено

отношение доли воды к доле ТГФ, что фактически отражает рост полярности среды при увеличении содержания воды в смешанном растворителе. Поэтому неудивительно, что число молекул BaSO_4 в наночастице падает с ростом полярности среды: происходит уменьшение агрегации в соответствии с ниже приведенным уравнением:



Равновесие этого процесса сдвинуто влево в сторону диссоциации агрегатов тем более, чем более полярной является среда переходного слоя (рис. 3), т.е. где соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{ТГФ}$ выше.

Контакт между двумя несмешивающимися жидкостями. Если соприкасаются две *несмешивающиеся* жидкости и соблюдаются условия равновесия контактирующих фаз, характеристиками такой двухфазной системы служит межфазное натяжение и потенциал на границе раздела фаз. Они фактически отражают разницу в межмолекулярном взаимодействии различных типов молекул, из которых состоят соприкасающиеся фазы. Граница раздела несмешивающихся жидкостей может служить местом образования новой фазы [52]. В качестве примера можно привести образование на границе раздела толуола (с растворенным дитиокарбаматом свинца) и воды (с растворенным Na_2S) редких пирамидальных кристаллов PbS с гранями $\{113\}$ и базальной плоскостью $\{002\}$. Обычно же встречаются кристаллы с гранями $\{100\}$ или $\{111\}$. Образующиеся на межфазной границе микропирамиды в основном монодисперсны и самопроизвольно образуют монослой, имеющий вид бледно-серого осадка. Поскольку считается, что при росте кристаллов в условиях, близких к равновесным, доминирует образование граней с наименьшей поверхностной энергией, появление такой необычной модификации, как $\{113\}$, свидетельствует о существовании на межфазной границе специальных условий, отличных от обычных.

Диссипативные процессы, возникающие при массопереносе между фазами. Градиент химических потенциалов вызывает массоперенос между фазами [53], и на границе раздела жидких фаз возникает процесс, связанный с выравниванием этих величин, что приводит к поверхностному течению жидкости. Такой процесс получил название эффект (конвекция) Марангони [54]. В ходе развития процесса смешения возникают конвективные ячейки Бернара, которые представляют собой квазизамкнутые конвективные состояния, которые разбивают пространство переходного слоя на конвективные ячейки за счет блокирующего эффекта тангенциально направленных потоков. Важно отметить, что упомянутые гидродинамические процессы определяются, в первую очередь, свободной энергией смешения жидкостей, пока доля растворенных молекул невелика по сравнению с долей молекул растворителей, участвующих в процессе смешения. Однако, как было показано Бассо и Рарби, даже граница жидкость/газ может быть структурирована потоком молекул растворителя, устремленных в газовую фазу через межфазный слой [55].

Использование диссипативных структур в качестве микрореакторов с ограниченным объемом. Речь идет об еще одном важном инструменте для синтеза нано-и микрочастиц с возможностью управлять их размерами. Более того, инструмент этот весьма своеобразный: он использует явление самоорганизации гидродинамического потока в условиях, далеких от равновесия, т.е. в области границы раздела фаз и вблизи нее. Возможно, что размер нано-или микрочастиц определяется количеством материала прекурсора будущей наночастицы, который способна вместить такая конвективная ячейка. В каком-то смысле физические параметры образующихся наночастиц представляют собой память о событиях в переходном слое границе двух жидкостей, где происходил процесс их рождения.

Понимание гидродинамических процессов, протекающих в диссипативных структурах и сопряженных с массопереносом перпендикулярно «стенкам» конвективной ячейки, до сих пор является предметом дискуссий и у исследователей турбулентных процессов, и у специалистов по синергетике [56].

4. Использование сверхкритических жидкостей (CO_2 и др) для получения новой фазы в нано- и микродисперсной форме. Процесс получения новой фазы в нано- и микродисперсной форме основан на принципе, согласно которому разделение фаз происходит при изменении природы растворителя, в котором первоначально уже было растворено подлежащее осаждению соединение. Смешение газа или жидкости в сверхкритическом состоянии с раствором соединения, подлежащего осаждению – процесс с участием антирастворителя (antisolvent process) было использовано для получения ультрамелких частицы [57]. Предложенный в 1989 г. Галлахером с сотр. [58], он был объяснен в рамках представлений об изменении общего объема жидкой фазы в результате «вдавливания» газа в растворитель, содержащей растворенные вещества.

Правило фаз и подход, основанный на анализе равновесных характеристик. Предложенное выше объяснение основано на использовании характеристик, справедливых для состояния равновесия, но «равновесный подход» дает возможность очертить только основные параметры процесса. Он оказывается действенным во всех тех случаях, когда в процессе смешения удастся существенно понизить растворяющую силу модифицированного таким путем растворителя. Следующее выражение показывает расширение или сжатие относительного мольного объема жидкой фазы ($\Delta V_m/V_m$):

$$(\Delta V_m/V_m) = [V_{Lm}(T, P, x_1) - V_{m0}(T, P_0)]/V_{m0}(T, P_0), \quad (9)$$

где: $V_{Lm}(T, P, x_1)$ – мольный объем жидкой смеси; $V_{m0}(T, P_0)$ – общий объем чистого растворителя в присутствии x_1 – мольной доли антирастворителя в растворе.

Давление, при котором наблюдается минимум кривой относительного расширения жидкой фазы, почти совпадает с давлением, при котором кривая мольной фракции нафталина идет почти вертикально вверх с уменьшением давления ниже определенной величины. Это означает, что почти все растворенное вещество, подлежащее осаждению, будет осаждаться в очень узком диапазоне давлений. Успешное осуществление процесса приводит к выпадению растворенного вещества в осадок.

Технология суперкритических жидкостей чаще всего использует суперкритический диоксид углерода ($SC\ CO_2$) в качестве антирастворителя при получении нано- и микрочастиц [59]. Среди основных достоинств этого метода следует отметить, прежде всего, минимальное количество примесей в конечном продукте, возможность в определенных пределах управлять размером частиц, а также распределением частиц по размеру. Получение частиц с использованием жидкостей в суперкритическом состоянии уже давно вошло в круг методов получения конечного продукта с требуемыми характеристиками. Если взять фармакологию, то сюда относятся процессы рекристаллизации лекарств [60], соосаждение лекарств с наполнителями [61], а также приобретающее все большее значение инкапсулирование лекарств в соответствующую «упаковку». Использование жидкостей в суперкритическом состоянии оказывается также действенным и при синтезе полимерных частиц [62].

Технологическая схема антисольвент-процесса на примере использования суперкритической CO_2 в качестве антисольвент-компонента. Различные модификации применения суперкритической CO_2 обсуждаются в ряде публикаций [63–68]. К числу преимуществ использования упомянутой методики относится возможность получения полиморфных форм лекарственных препаратов с заданными свойствами варьированием природы растворителя, условий кристаллизации, давления, температуры и скорости потока [64–69]. Особо следует остановиться на создании композитов, пригодных для медицинских или косметических при-

ложений. Общий алгоритм получения таких материалов состоит в том, что сначала формируются частицы из полимерного материала, как правило, того, который идет на оболочку частицы, затем частицы пропитываются активным компонентом. Это есть путь для организации контролируемой доставки нужного ингредиента в организм пациента или в культивируемую среду совсем другой природы, например, в почву.

Роль гидродинамических явлений в формировании новой фазы в методе с использованием суперкритической CO_2 . Хотя в процессе получения твердой фазы участвуют только три компонента – органический растворитель с низким давлением паров, высоко летучий газ (антисольвент) и вновь рожденная твердая фаза, морфология получающихся кристаллов, распределение частиц по размерам и средний размер частиц весьма чувствительны к процедуре введения газа – антисольвента. Например, оказывается, что можно менять средний размер частиц за счет изменения скорости введения CO_2 в суперкритическом состоянии в систему, в которой растворено соединение, подлежащее выделению в виде осадка. С увеличением скорости инъекции суперкритической CO_2 средний размер частиц уменьшается. Замечательно, что антисольвент-процесс позволяет также изменять форму частиц и даже их кристаллическую структуру. Следует, однако, отметить, что до сих пор влияние различных параметров на характеристики осажденной формы известны лишь в виде качественных критериев, и причины этих неопределенностей вполне объяснимы. Слишком много разных процессов являются «соавторами» конечного продукта: здесь и особенности фазовой диаграммы осаждаемого материала, и гидродинамические особенности процесса, зависящие от параметров турбулентного потока, от скорости смешения исходных компонентов. Сюда вовлечены и кинетика массопереноса прекурсоров синтезируемой новой фазы, и скорость нуклеации и роста частиц. В подавляющем большинстве случаев знание равновесных фазовых характеристик конечно же необходимо, но недостаточно для полного контроля над процессом, имеющим существенно неравновесный характер [70].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications. A review / F. E. Kruis [et al.] // J. Aerosol Sci. – 1998. – Vol. 29. – P. 511–535.
2. Co-Pt nanoparticles and their catalytic properties in electro oxidation of CO and CH₃OH studied by in situ FTIRS / O. S. Chen [et al.] // Phys Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 3645–3654. – DOI:10.1039/b802047g.
3. High-throughput screening system for catalytic hydrogen-producing materials / T. F. Jarmillo [et al.] // J. Comb. Chem. – 2002. – Vol. 4. – P. 17–22.
4. Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces. / W. F. Paxton [et al.] // Chem. Eur. J. – 2005. – Vol. 11. – P. 6462–6470.
5. Wang, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review / J. Wang // Electroanalysis. – 2005. – Vol. 17. – P. 7–14.
6. Patolsky, F. Nanowire-based biosensors / F. Patolsky, G. Zheng, C. M. Lieber // Anal. Chem. – 2006. –

Vol. 78, № 13. – P. 4260–4269.

7. Schrand, A. M. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. /A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova // *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*. – 2009. – Vol. 34. – P. 18–74.

8. Reactions in droplets in microfluidic channels / H. Song [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7336–7356.

9. Wu, X. Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured Zn-O-based surfaces via a wet-chemical route / X. Wu, L. Zheng, D. Wu. // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 2665–2667.

10. Fabrication of patterned superhydrophobic polybenzoxazine hybrid surfaces / C. C. S. Liao [et al.] // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – P. 3359–3362.

11. Binding and condensation of plasmid DNA onto functionalized carbon nanotubes: Toward the construction of nanotube-based gene delivery vectors / R. Singh [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – Vol. 127. – P. 4388–4396.

12. Phagocytosis of Biocompatible Gold Nanoparticles / Z. Krpetic [et al.] // *Langmuir. ASAP.* – 2009. – DOI: 10.1021/la102758f.

13. Rittner, M. Nanoparticles – what's now, what's next? / V. Rittner // *Chem. Eng. Prog.* – 2003. – Vol. 99. – P. 39s–42s.

14. Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis? / N. Osterwalder [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–9.

15. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses / S. Eliezer [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 44–66.

16. Flame synthesis of nanoparticles // H. K. Kammler [et al.] // *Chem. Eng. Technol.* – 2001. – Vol. 24 (6). – P. 583–596.

17. Kim, S. H. Ultrahigh surface area nanoporous silica particles via an aero-sol-gel process // S. H. Kim, B. Y. H. Liu, M. R. Zachariah // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20 7. – P. 2523–2526.

18. Zhu, W. H. Flame synthesis of nanosize powders. Effect of flame configuration and oxidant composition / W. H. Zhu, S. E. Pratsinis // *Nanotechnology*. – 1996. – Vol. 622. – P. 64–78.

19. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis / L. Madler [et al.] // *J. Aerosol. Sci.* – 2002. – Vol. 33. – P. 369–389.

20. Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis? / N. Osterwalder [et al.] // *J. of Nanoparticles Research*. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–9.

21. Kammler, H. K. Flame synthesis of nanoparticles / H. K. Kammler, L. Madler, E. Pratsinis // *Eng. Technol.* – 2001. – Vol. 24. – P. 583–596.

22. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses / S. Henis [et al.] // *Phys. Rev.* – 2004. – Vol. 69, № 14. – P. 144119.

23. Reck, E. Titanium dioxide manufacture and life cycle analysis / E. Reck, M. Ricards // *Technology*. – 1999. – Vol. 28, № 3. – P. 149–157.

24. Madler, L. Flame-made ceria nanoparticles / L. Madler, W. J. Stark, S. E. Pratsinis // *J. Mater. Res.* – 2002. – Vol. 17. – P. 1356–1362.

25. <http://www.int-nanovation.com/com/a-halberstadt.html>

26. Synthesis and biofunctionalization of multifunctional magnetic Fe₃O₄@Y₂O₃:Eu nanocomposites / Zhi Ya My [et al.] // *J. of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – P. 4695–4700.

27. Size-controlled synthesis of gold nanoparticles using a micro-mixing system / Yang S.-Y. [et al.] // *Microfluid. Nanofluid.* – 2010. – Vol. 8. – P. 303–311.

28. Pratsinis, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders / S. E. Pratsinis // *Prog. Energ. Combust.* – 1998. – Vol. 24. – P. 197–219.

29. Stark, W. J. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles / W. J. Stark, S. E. Pratsinis // *Powder Technol.* – 2002. – Vol. 126. – P. 103–108.

30. Synthesis of Cu nanoparticles prepared by using thermal decomposition of Cu-oleate complex / Y. H. Kim [et al.] // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* – 2006. – Vol. 445. – P. 231–238.

31. Chen, S. Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution / S. Chen, L. Sommers // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 8816–8820.

32. Anisotropic copper nanocrystals synthesized in supersaturated medium: nanocrystal growth / C. Salzmänn [et al.] // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 11772–11777.

33. Heating-induced evolution of thiolate-encapsulated gold nanoparticles: a strategy for size and shape manipulation / M. M. Maue [et al.] // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 490–497.

34. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles / D. Mott [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 5740–5745.

35. Buffet, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffet, P. J. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – Vol. 13. – P. 2297–2298.

36. Ultrahigh stress and strain in hierarchically structured hollow nanoparticles / Z. W. Shan [et al.] // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7. – P. 947–952.

37. Ekimov, A. I. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals / A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko // *JETP Lett.* – 1981. – Vol. 34. – P. 345–349.

38. Rozetti, R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rozetti, S. Nakahara, L. E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 79. – P. 1086–1088.

39. Alivisatos, A. P. Birth of nanoscience building block / A. P. Alivisatos // *ACS Nano*. – 2008. – Vol. 2, № 8. – P. 1514–

1516.

40. Saez, V. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles / V. Saez, T. J. Mason // *Molecules*. – 2009. – Vol. 14. – P. 4284–4299.

41. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods / J. Zhu [et al.] // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 6396–6399.

42. Quantitative sonochemistry / T. Reisse [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 1996. – Vol. 3. – P. S147–S151.

43. Magnetic nanopowders: ultrasound assisted electrochemical preparation and properties / J. L. Deplancke [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2000. – Vol. 12. – P. 946–955

44. Богуславский, Л. И. Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз / Л. И. Богуславский. – М. : Наука, 1978. – 241 с.

45. Богуславский, Л. И. Исследование адсорбции тетраалкиламмониевых солей на границе раздела нитробензил/вода / Л. И. Богуславский, А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешавили // *Электрохимия*. – 1976. – Т. 12. – С. 799–802.

46. Zeldovich, Y. B. // 1949. – Vol. 23. – P. 931–935.

47. Davis, H. T. // *Numerical Simulation in Oil Recovery. Volumes in Mathematics and its Applications*. Berlin : Springer, 1988. – Vol. 11. – P. 19–29.

48. Rowlinson, J.S. *Molecular Theory of Capillarity* / J. S. Rowlinson, B. Widom. – Oxford : Clarendon Press, 1982. – 352 p.

49. Evidence for existence of an effective interfacial tension between miscible fluids. 2. Dodecil acrylate-poly(dodecil acrylate) in a spinning drop tensiometer / B. Zoltovski [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 5522–5531.

50. Evidence for the Existence of an Effective interfacial Tension between Miscible Liquids: Isobutyric Acid-Water and 1-Butanol-Water in a Spinning-Drop Tensiometer / J. A. Pojman [et al.] // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22. – P. 2569–2577.

51. Разработка метода получения Pd- содержащих частиц для последующего синтеза электрокатализаторов / Э. А. Христин, В. К. Хлебников, Т. М. Буслаева, Л. И. Богуславский // *Вестник МИТХТ*. – 2010. – Т. 5, № 1. – С. 69–72.

52. Fan, D. Pyramidal lead sulfite crystallites with high energy {113} facets / D. Fan, P. J. Thomas, P. O'Brien // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 10892–10894.

53. of Marangoni instabilities on the fluid dynamic behavior of organic droplets / M. Wegener [et al.] // *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2543–2551.

54. Mass transfer enhancement through Marangoni instabilities during single drop formation / M. Wegener [et al.] // *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. – 2009. – № 52. – P. 2673–2677.

55. Bassou, N. Role of Benard-Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugation / N. Bassou, Y. Rharbi // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, № 1. – P. 624–632.

56. Bodenschatz, E. Recent Developments in Rayleigh-Benard Convection / E. Bodenschatz, W. Pesch, G. Ahlers // *Ann. Rev. Fluid Mech.* – 2000. – Vol. 32. – P. 709–778.

57. Volume expansion in relation to the gas-antisolvent process / J. C. de la Fuente Badilla [et al.] // *J. of Supercritical Fluids*. – 2000. – Vol. 17. – P. 13–23.

58. Gas antisolvent recrystallization: new process to recrystallize compounds insoluble in supercritical fluids / P. M. Gallagher [et al.] // *Supercritical Fluid Science and Technology : America Chemical Society Symposium Series 406*, Washington : ACS, K. P. Johnston and J. Penninger (Eds), 1989. – P. 334–354.

59. Reverchon, E. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: a general interpretation. / E. Reverchon, I. De Marco, E. Torino // *J. of Supercritical Fluids*. – 2007. – Vol. 43. – P. 126–138.

60. Charbit, G. Methods of particles production / G. Charbit, E. Badens, O. Boutin // *Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development* / P. York, U. B. Kompella, B. Y. Shekinov. – NY, 2004. – P. 159

61. Bioavailability enhancement of an active substance by supercritical fluid antisolvent precipitation / V. Maierik [et al.] // *J. of Supercritical Fluids*. – 2007. – Vol. 40. – P. 101–110.

62. Yeo, S. D. Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review / S. D. Yeo, E. Karin // *J. of Supercritical Fluids*. – 2005. – Vol. 34. – P. 287–308.

63. Roco, M. C. Converging technologies for improving human performance: Integrating from the nanoscale // M. C. Roco, W. S. Bainbridge // *J. Nanopart. Res.* – 2002. – Vol. 4 (4). – P. 281–295.

64. Kordikowski, A. Polymorph control of sulfathiazole in supercritical carbon dioxide / A. Kordikowski, B. Y. Shekunov, P. York // *European J. of Pharmaceutical Research*. – 2001. – Vol. 18. – P. 682–688.

65. Crystallization of pure anhydrous polymorphs of carbamazepine by solution enhanced dispersion with supercritical fluids (SEDS) / A. D. Edwards [et al.] // *European J. of Pharmaceutical Sciences*. – 2001. – Vol. 90. – P. 1115–1124.

66. Velaga, S. P. Carlfors, Stability and aerodynamic behaviour of glucocorticoid particles prepared by supercritical fluid process / S. P. Velaga, S. Bergh, J. Carlfors // *European J. of Pharmaceutical Sciences*. – 2004. – Vol. 21. – P. 501–509.

67. Encapsulation and co precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications / M. J. Cocero [et al.] // *J. of Supercritical Fluid*. – 2009. – Vol. 47. – P. 546–555.

68. Weerakody, R. Chitosan microspheres for encapsulation of α -lipoic acid / R. Weerakody, P. Fagan, S. L. Kosaraju // *Int. J. Pharmaceutics*. – 2008. – Vol. 357. – P. 213–218.

60. Bodenschatz, E. Recent Developments in Rayleigh-Benard Convection / E. Bodenschatz, W. Pesch, G. Ahlers // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2000. – Vol. 32. – P. 709–778.

70. Hydrodynamics of supercritical antisolvent precipitation: characterization and influence on particle morphology / E. Carretier [et al.] // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – P. 331–338.