

Введение

Как относиться к термину «нанотехнологии»

Химические методы получения золей металлов и полупроводников

Стабилизация наночастиц.

Методы контроля полноты превращения и чистоты при получении коллоидных систем.

Оптический контроль размеров коллоидных частиц.

Частицы типа «ядро-оболочка» и другие экзотические коллоиды.

tsir@elch.chem.msu.ru

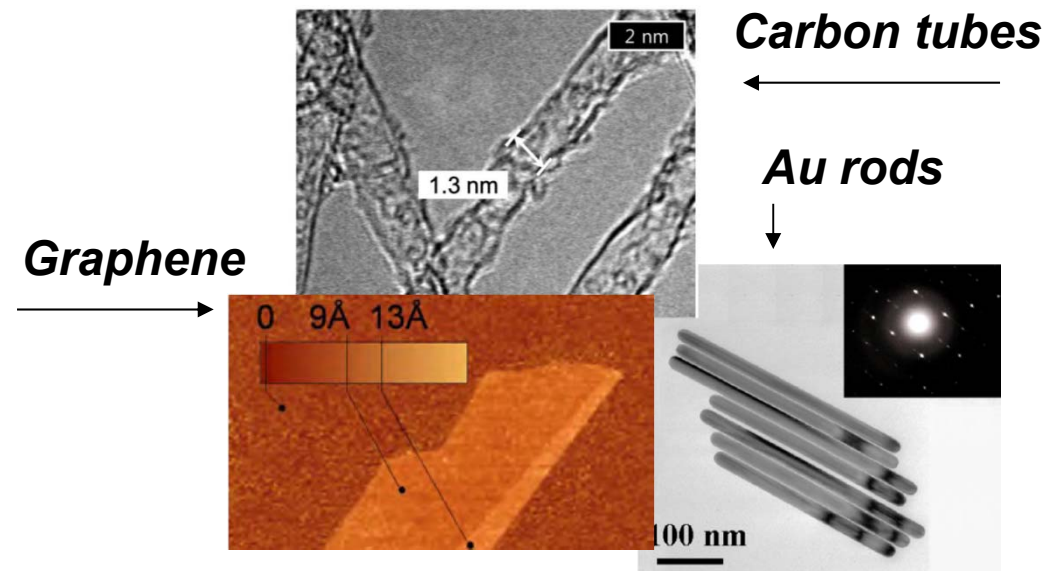
Классификация

I. Элементы наноструктур - искусственные (синтетические) **низкоразмерные** объекты (*однородные по составу объекты с характерными размерами менее ~0.1 мкм в одном или более измерениях, если их свойства или свойства включающих их материалов (структур) существенно отличаются от свойств более крупных объектов того же состава*)

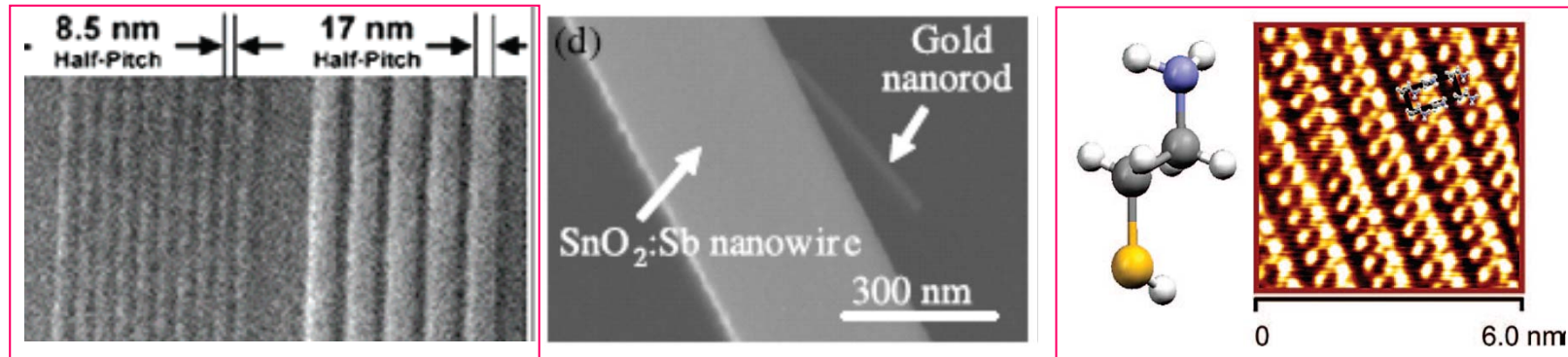
I.1. Нанокристаллы и наночастицы

I.2. Нанотрубки и нанопроволоки

I.3. Двумерные нанобъекты с характерными толщинами порядка размеров молекул



Классификация



II. Наноструктуры – комбинации элементов **I.1 – I.3**, для которых наблюдаемые физические свойства (отклики) непосредственно определяются размерно-зависимыми свойствами элементов.

II.1. Упорядоченные ансамбли (многослойные и многополосные структуры и сетки) одинаковых твердых элементов на подложках.

II.2. Твердотельные гибридные и гетероструктуры на основе полупроводников, металлов и магнетиков

II.3. Элементы или наборы элементов, контролируемо **модифицированные** функциональными молекулами, мицеллами или биологическими объектами субмикронных размеров.

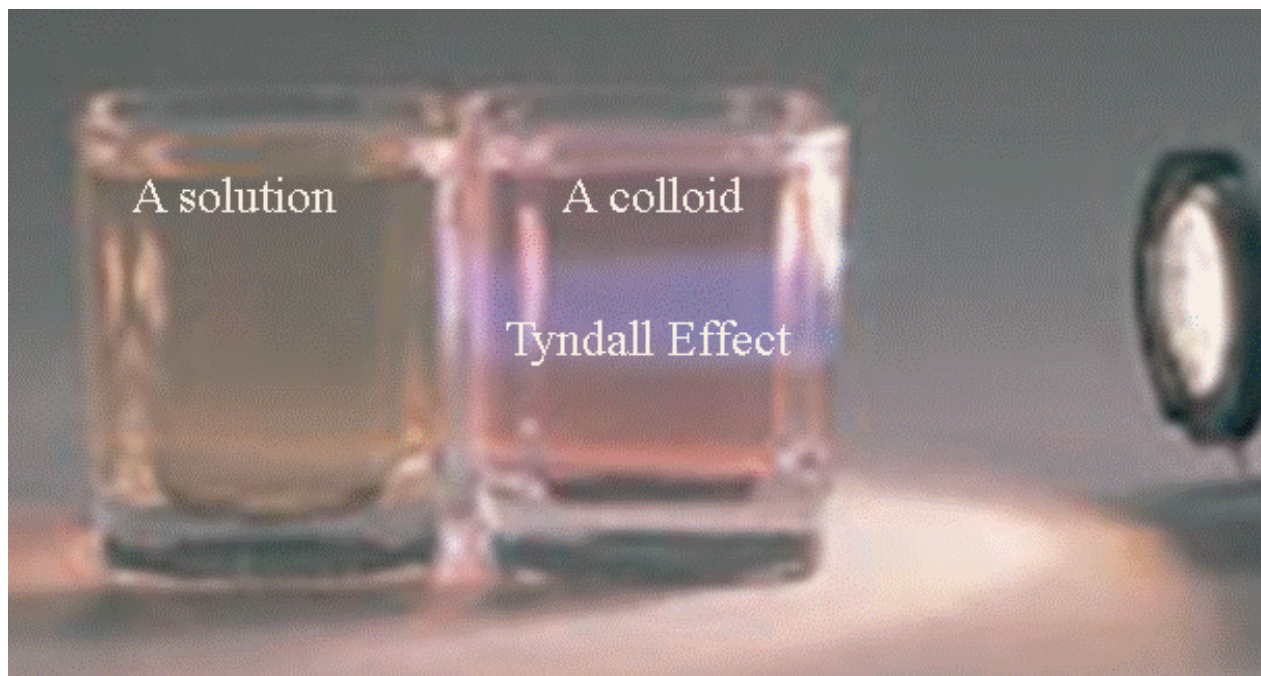
Продукты химического восстановления металлов – золи.

история

Faraday M. Experimental relations of gold (and others metals) to light // Philos. Trans. Roy. Soc. London. 1857. V. 147. P. 145-181

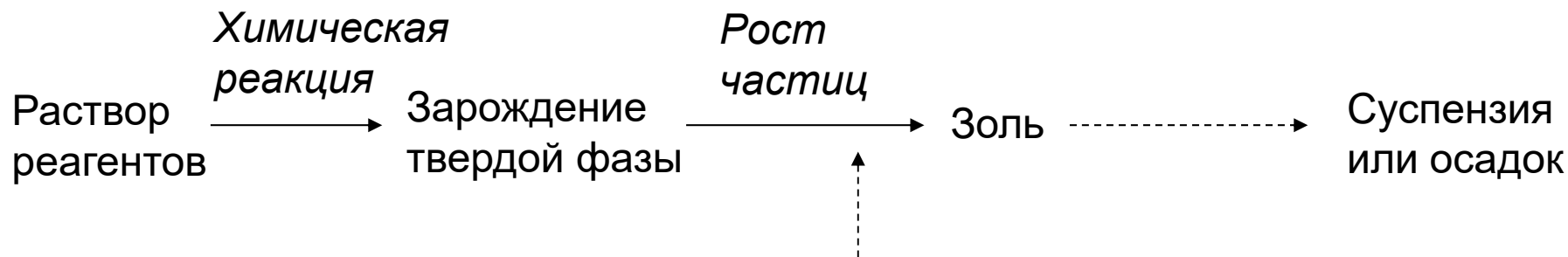


Эффект Тиндаля (Tyndall) – рассеяние света на коллоидных частицах ($d \ll \lambda$)



Richard Zsigmondy // Kolloidchemie (первое издание – 1912; перевод пятого издания на русский язык – Харьков, 1933)

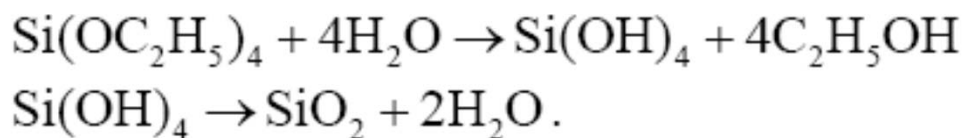
Схема химического получения золь



Окислительно-восстановительные (металлы, полупроводники)

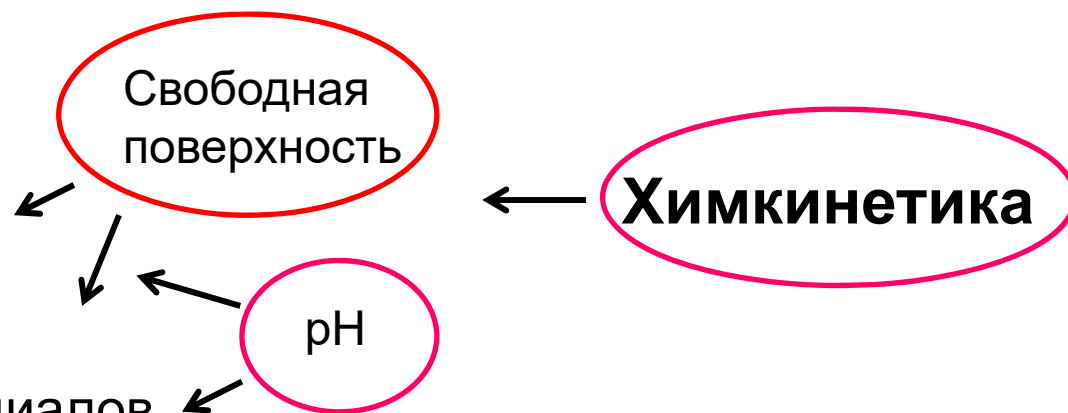
Или реакции гидролиза (оксиды)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ):
- регуляторы направления роста
- остановка роста = предотвращение коагуляции



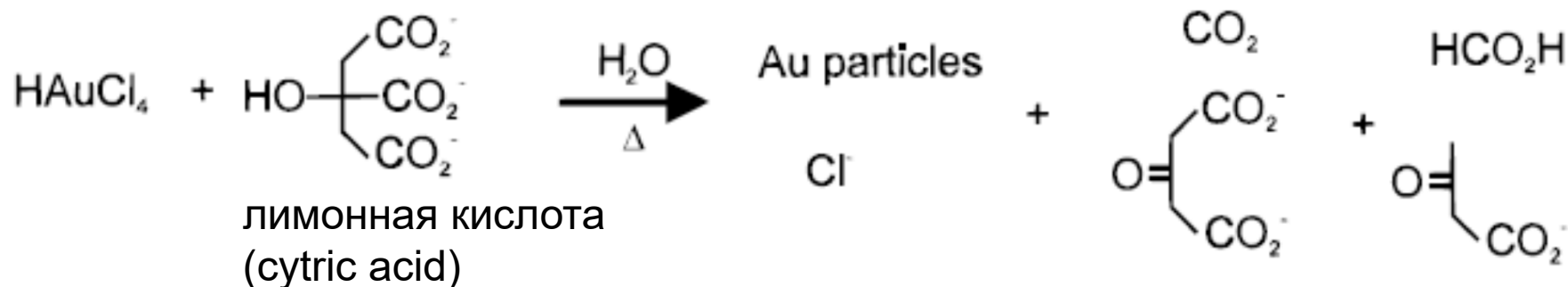
Регулирование скорости:

- Концентрации
- Разность редокс-потенциалов

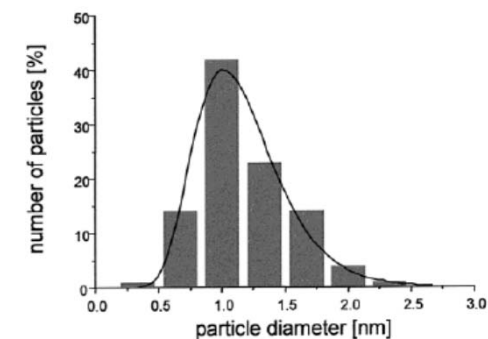
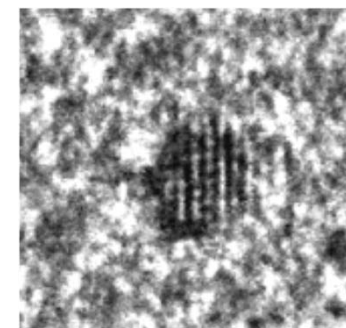
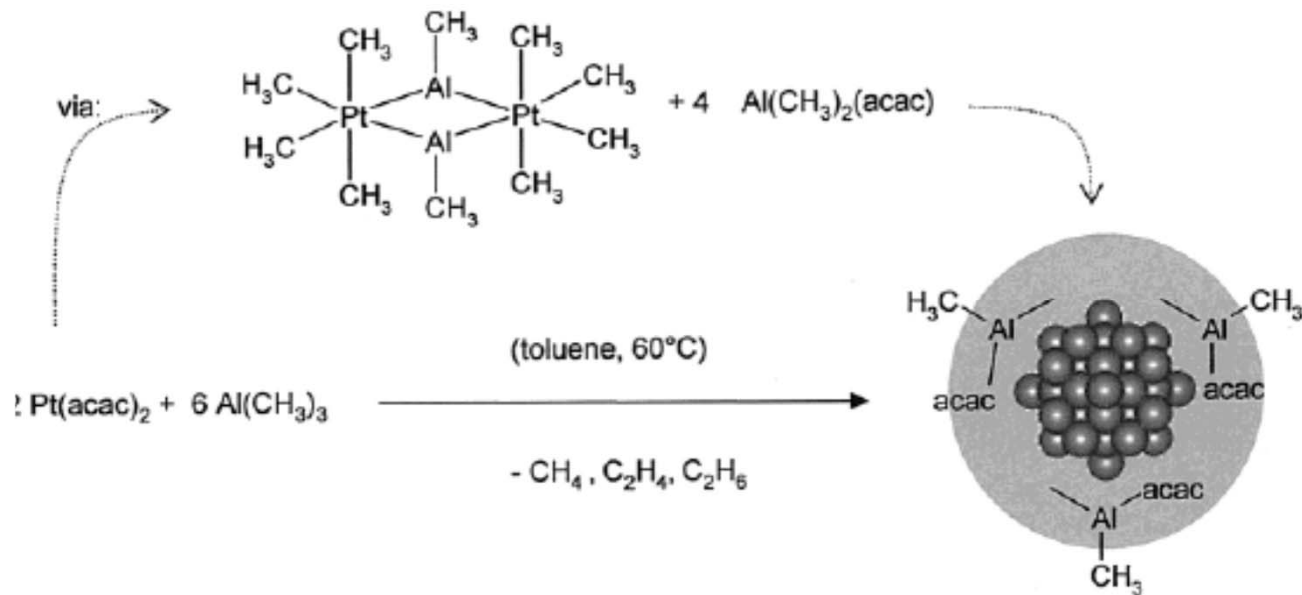


Стабилизация восстановителем или продуктами его превращения

«цитратные коллоиды»

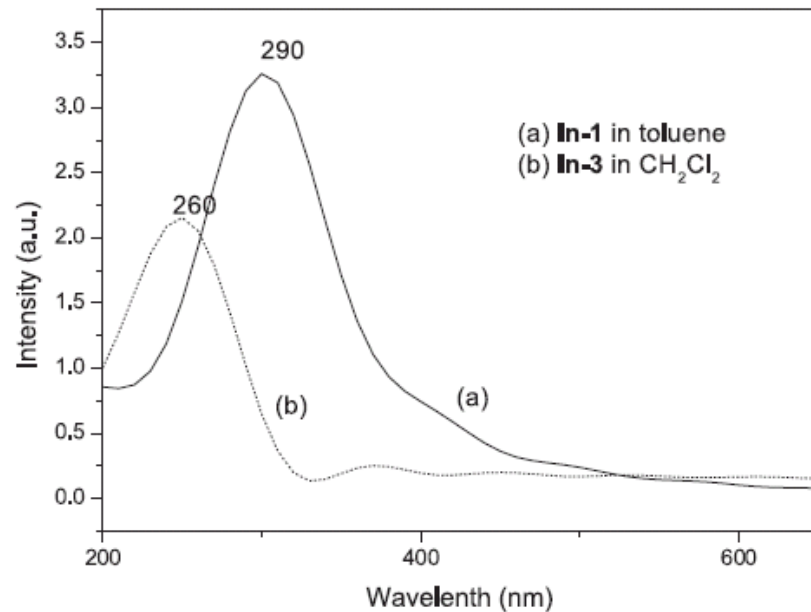


Промежуточное образование кластерных комплексов



Контроль протекания реакции

в апротонных средах,
инертная атмосфера



Mater. Lett. 59 (2005) 1032

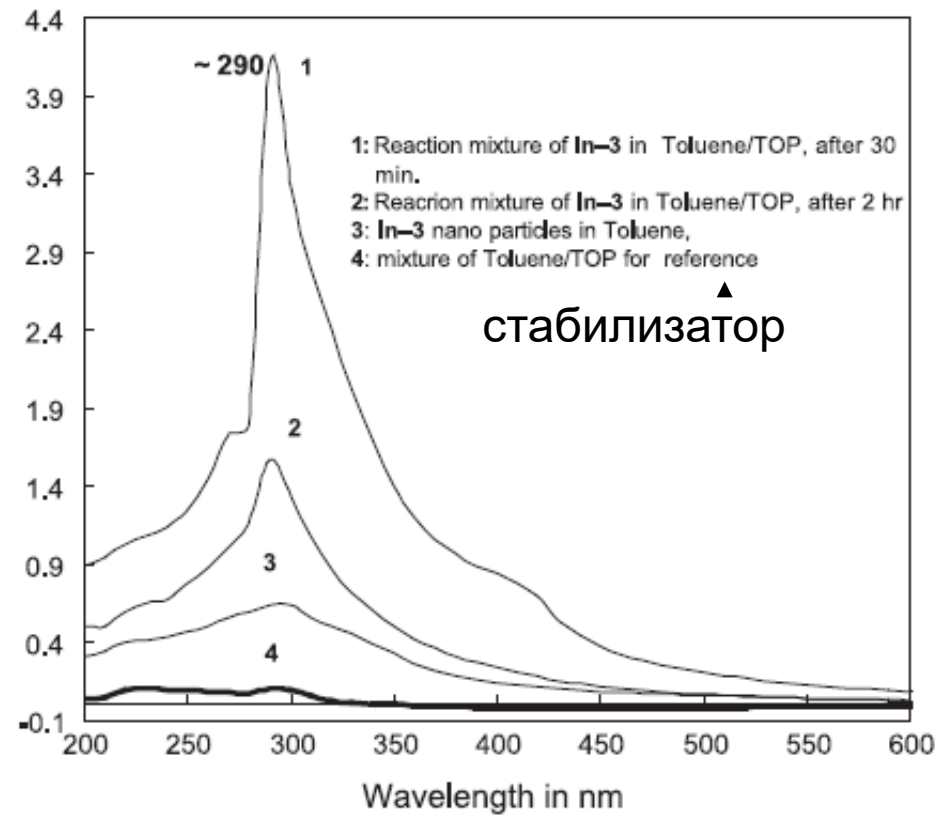
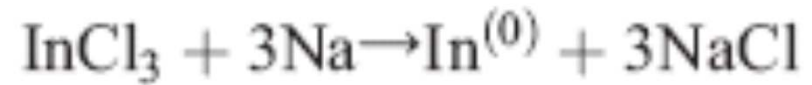
Контроль характеристик продукта:

размер

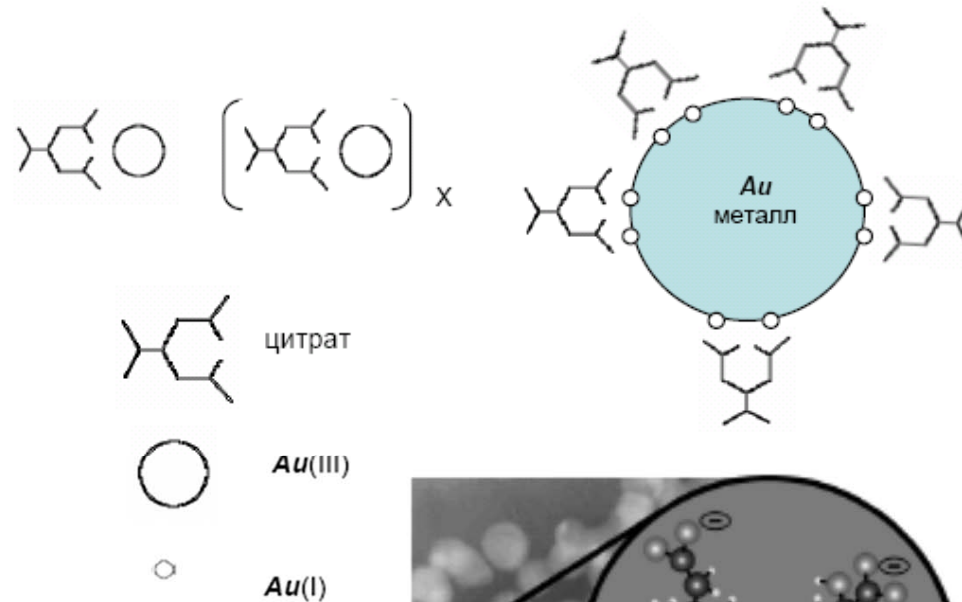
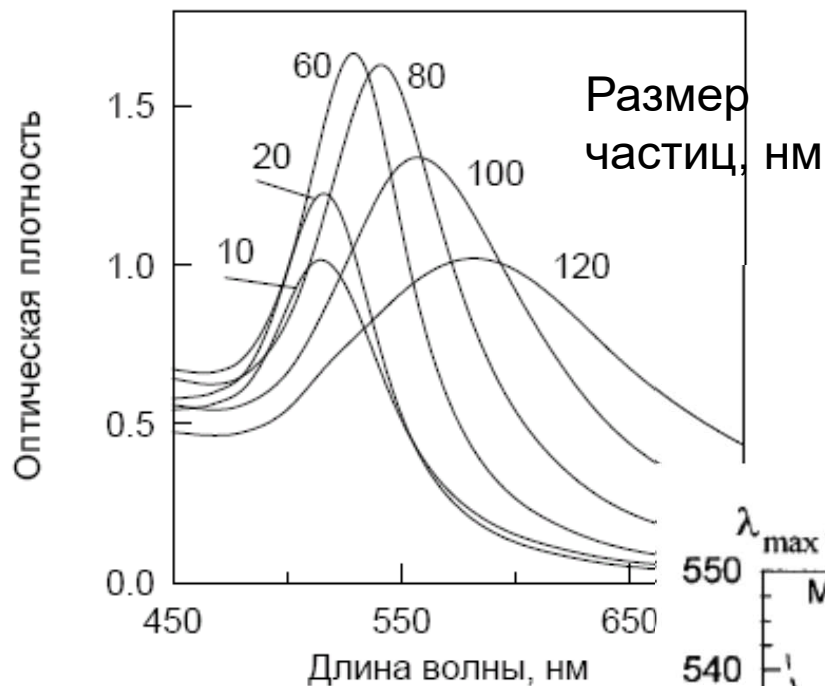
монодисперсность

форма

структура

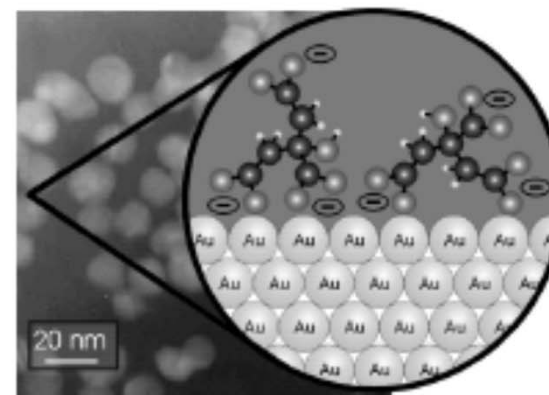
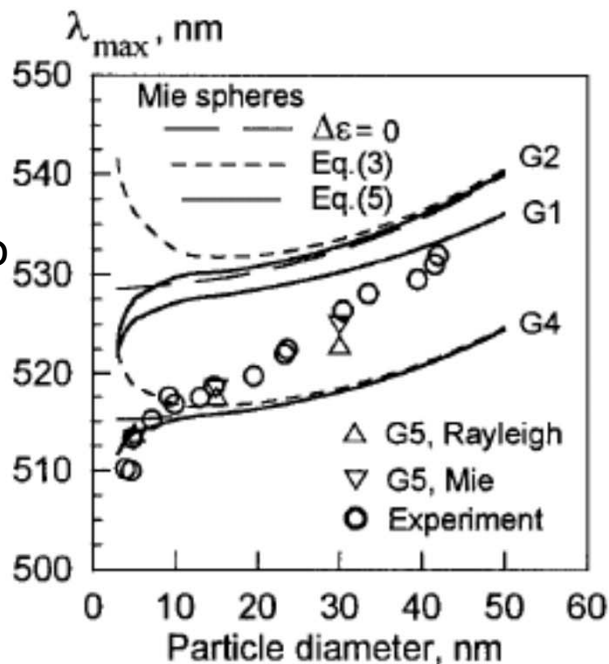


Контроль размера частиц в цитратных коллоидах Au



Проблемы количественного расчета спектров:

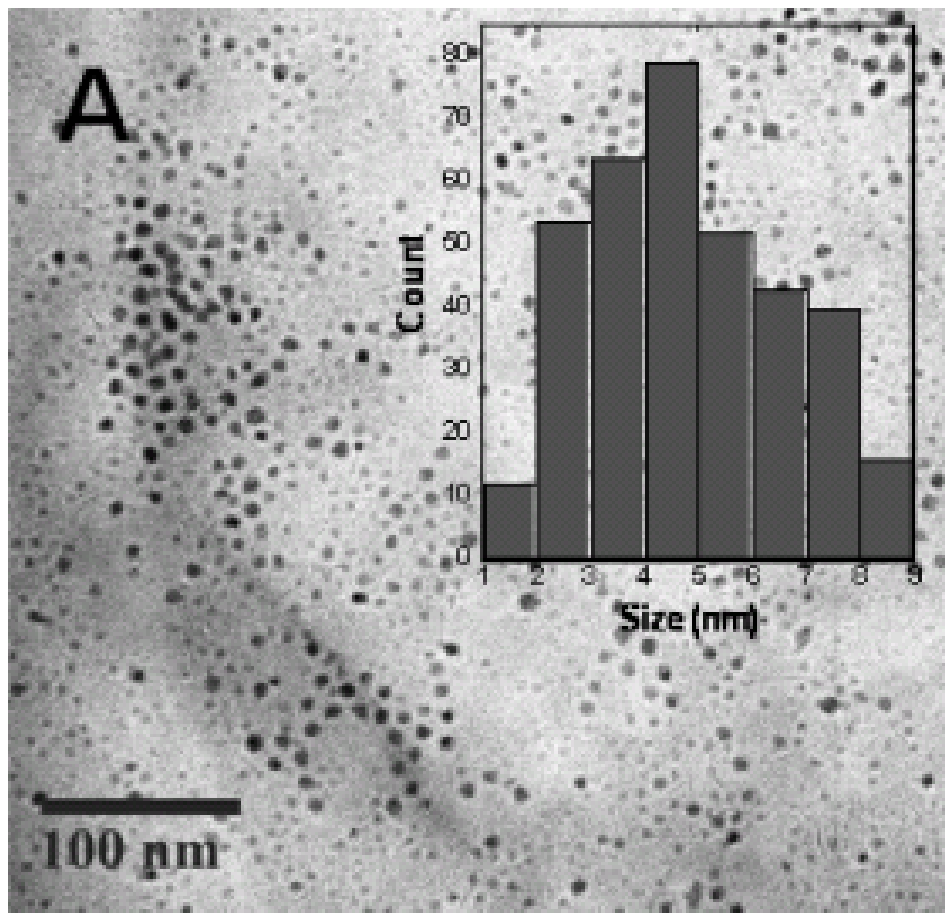
- выбор оптических констант металла
- учет полидисперсности



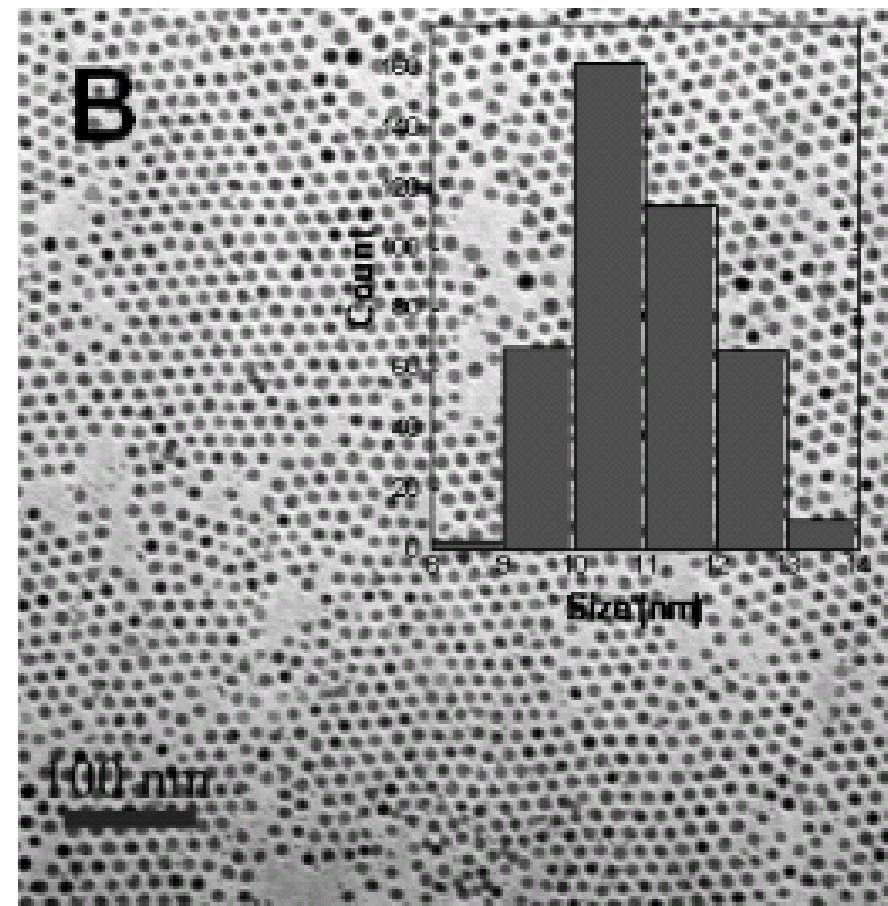
Left: A micrograph of 13 nm-diameter Au nanoparticles. Right: An illustration an Au nanoparticle surface. Each nanoparticle is made of many (more than 500,000) Au atoms. Citrate anions cover the nanoparticle surface.

Контроль распределения частиц по размерам

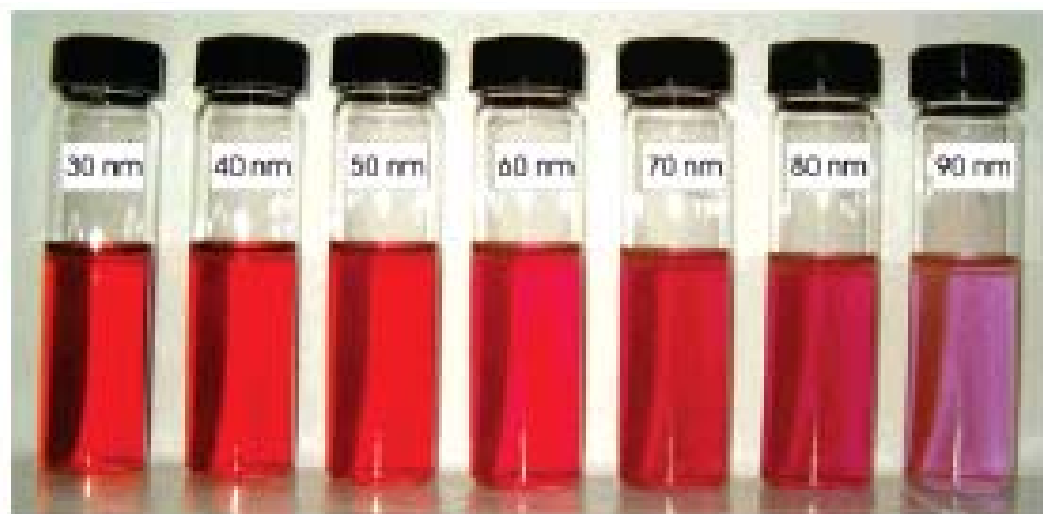
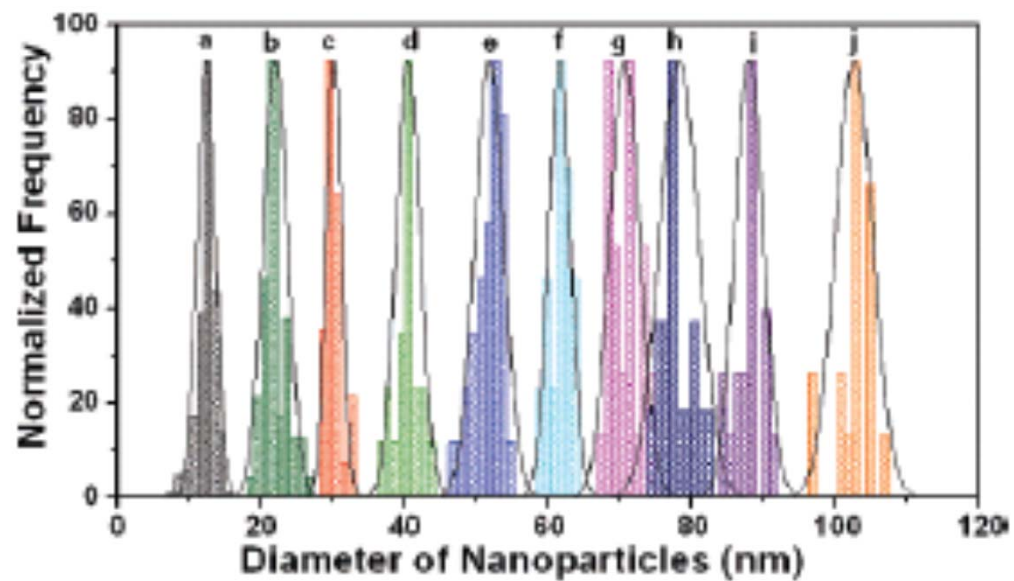
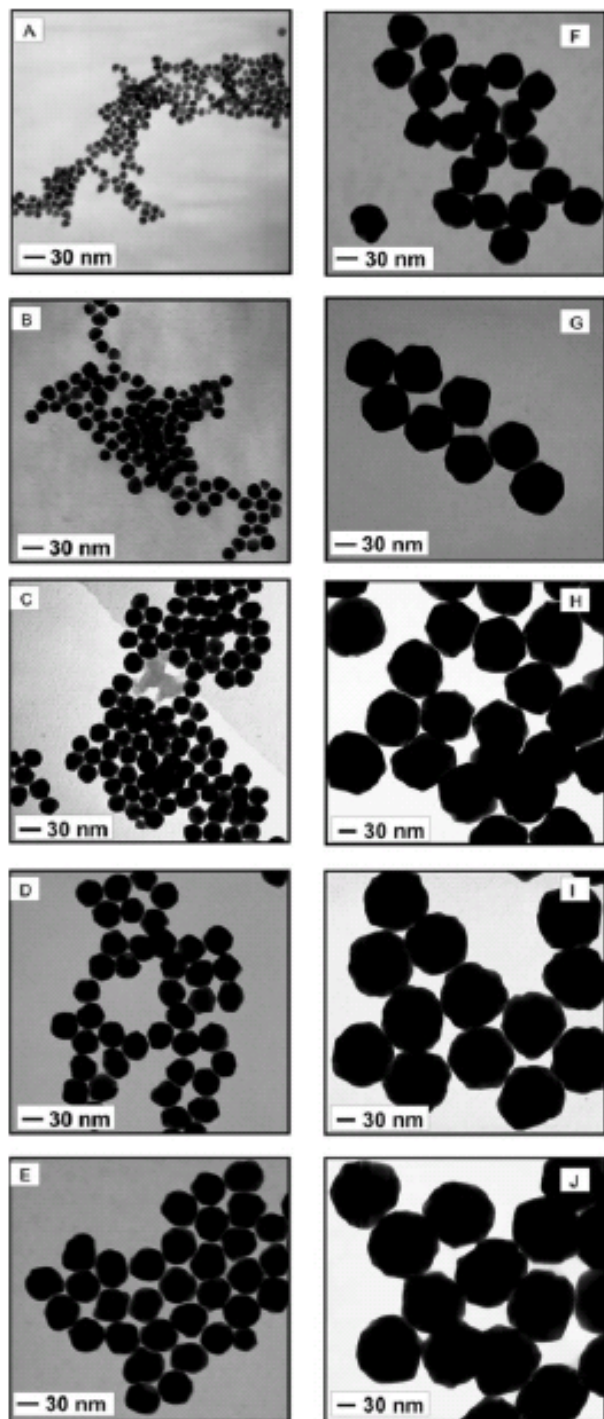
Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)



Магнитный коллоид (Co)

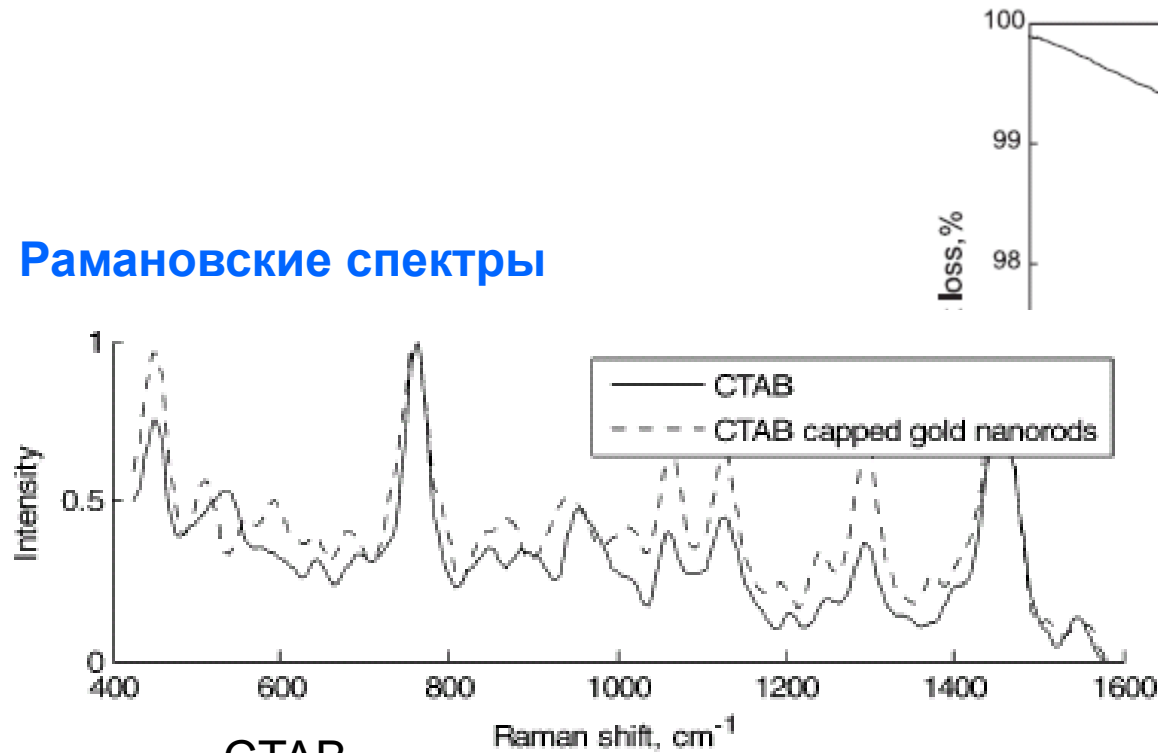


Crystal Growth & Design 9 (2009) 3714

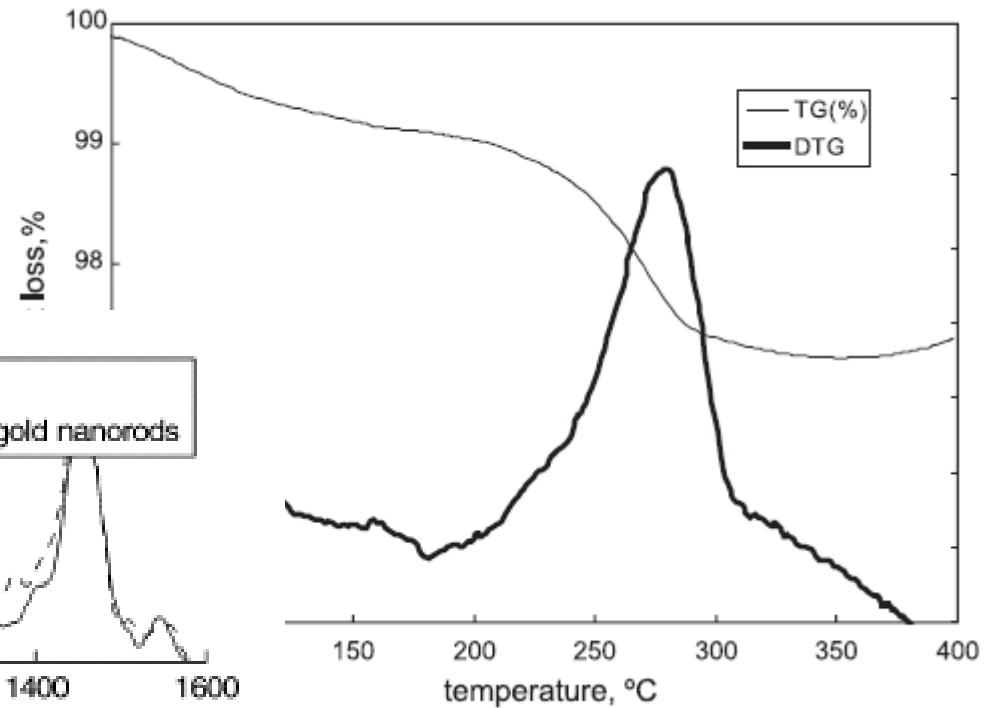
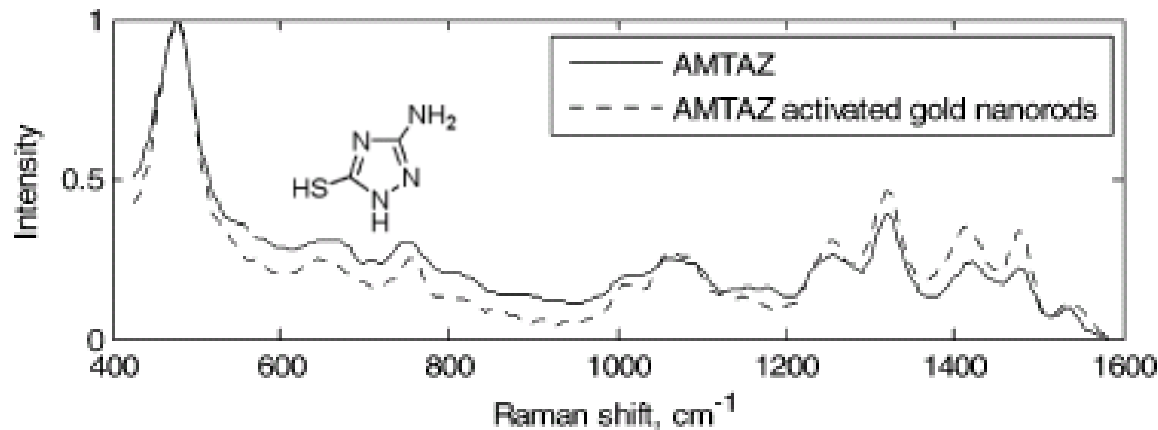


Контроль присутствия стабилизатора на поверхности

Рамановские спектры



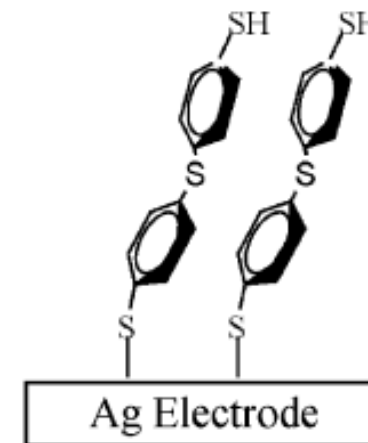
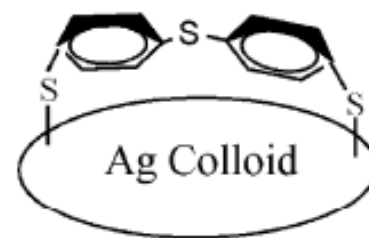
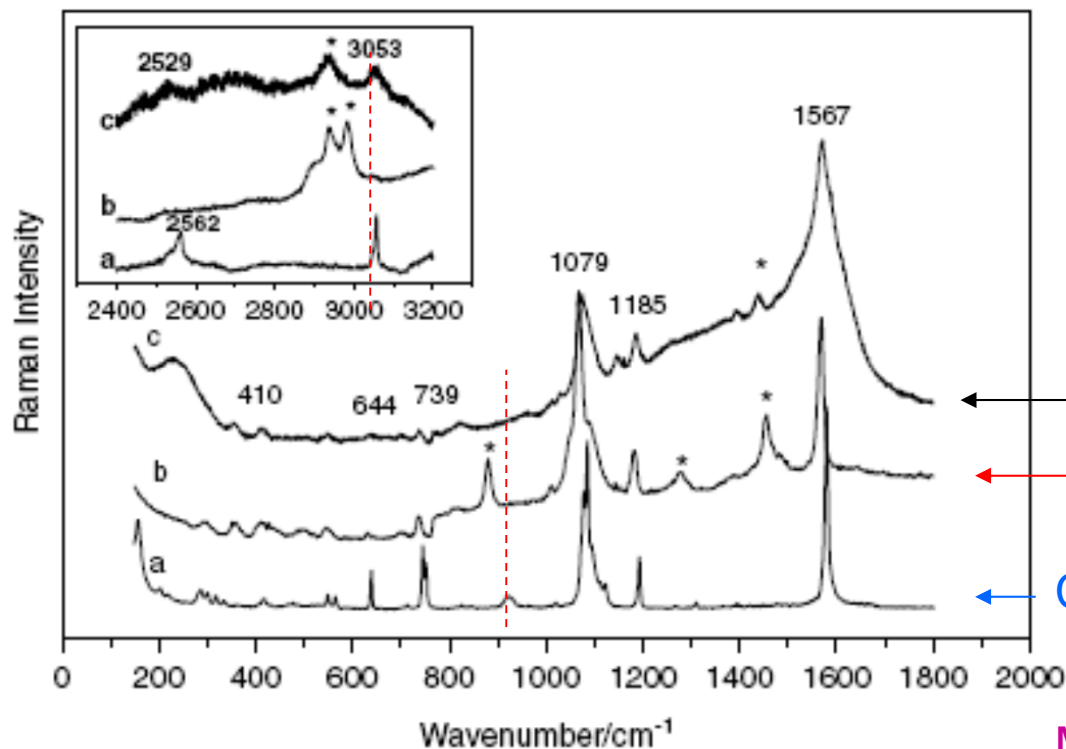
CTAB



термогравиметрия

- десорбция
стабилизатора

Контроль ориентации стабилизатора на поверхности



← Массивный металл

← Коллоид

← Свободные молекулы

Массивный металл

Коллоид

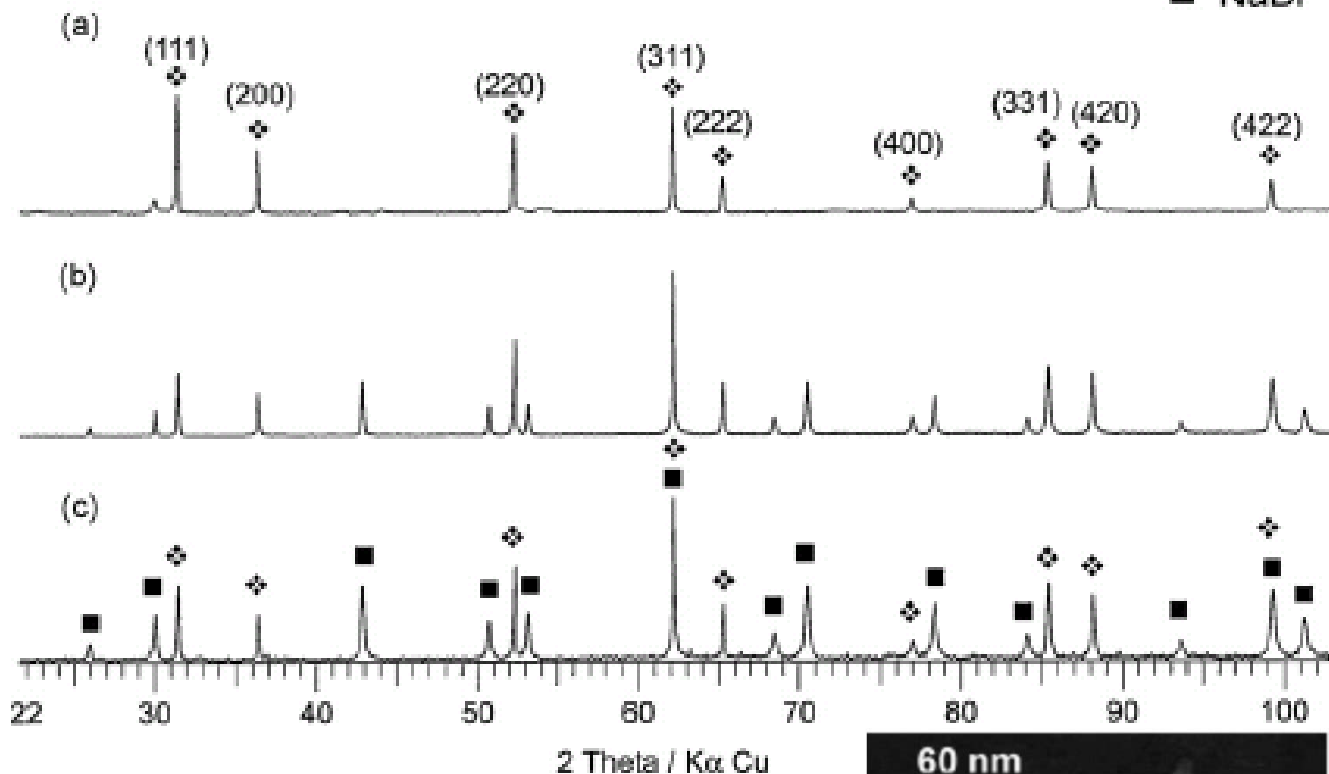
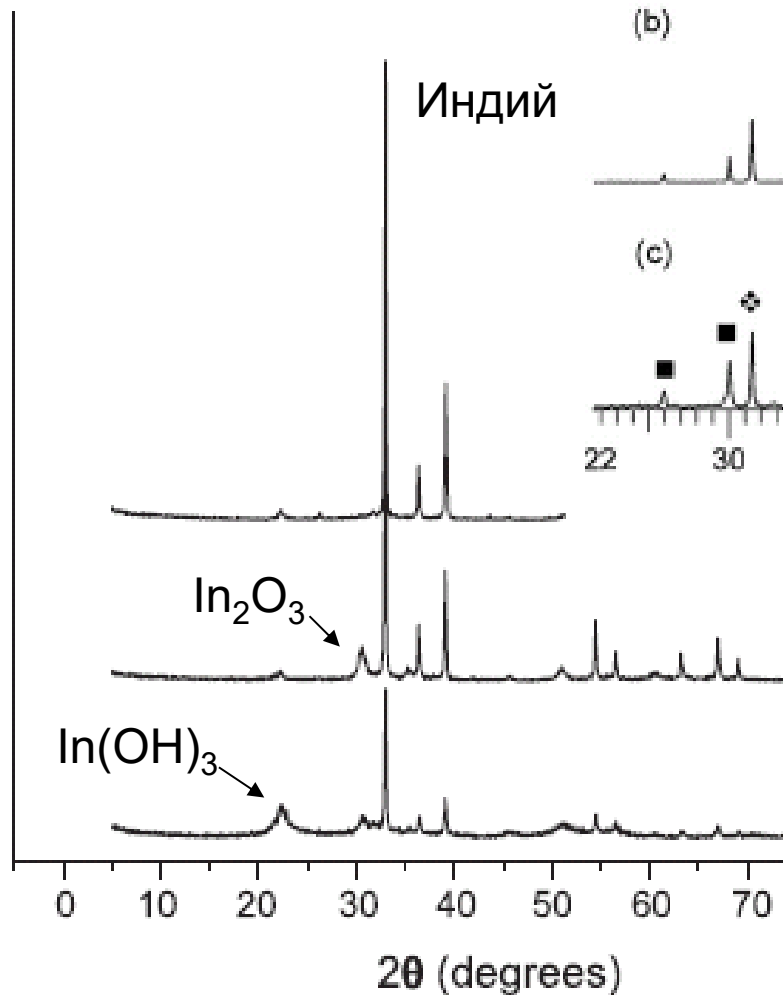
	Массивный металл	Коллоид	
3056 (s)	3053 (m)		ν_{CH} (arom)
2562 (s)	2529 (vw)		ν_{SH}
1579 (vs)	1567 (vs)	1568 (vs)	$\nu_{CC}(\text{ring})$
1192 (s)	1185 (s)	1181 (s)	ω_{CH}
1085 (vs)	1079 (vs)	1063 (vs)	ν_{CS}
919 (m)			δ_{CSH}

Контроль фазового состава

Рентгеновская дифракция (XRD)

⊕ Pb
■ NaBr

Окисление
(примеси воды)

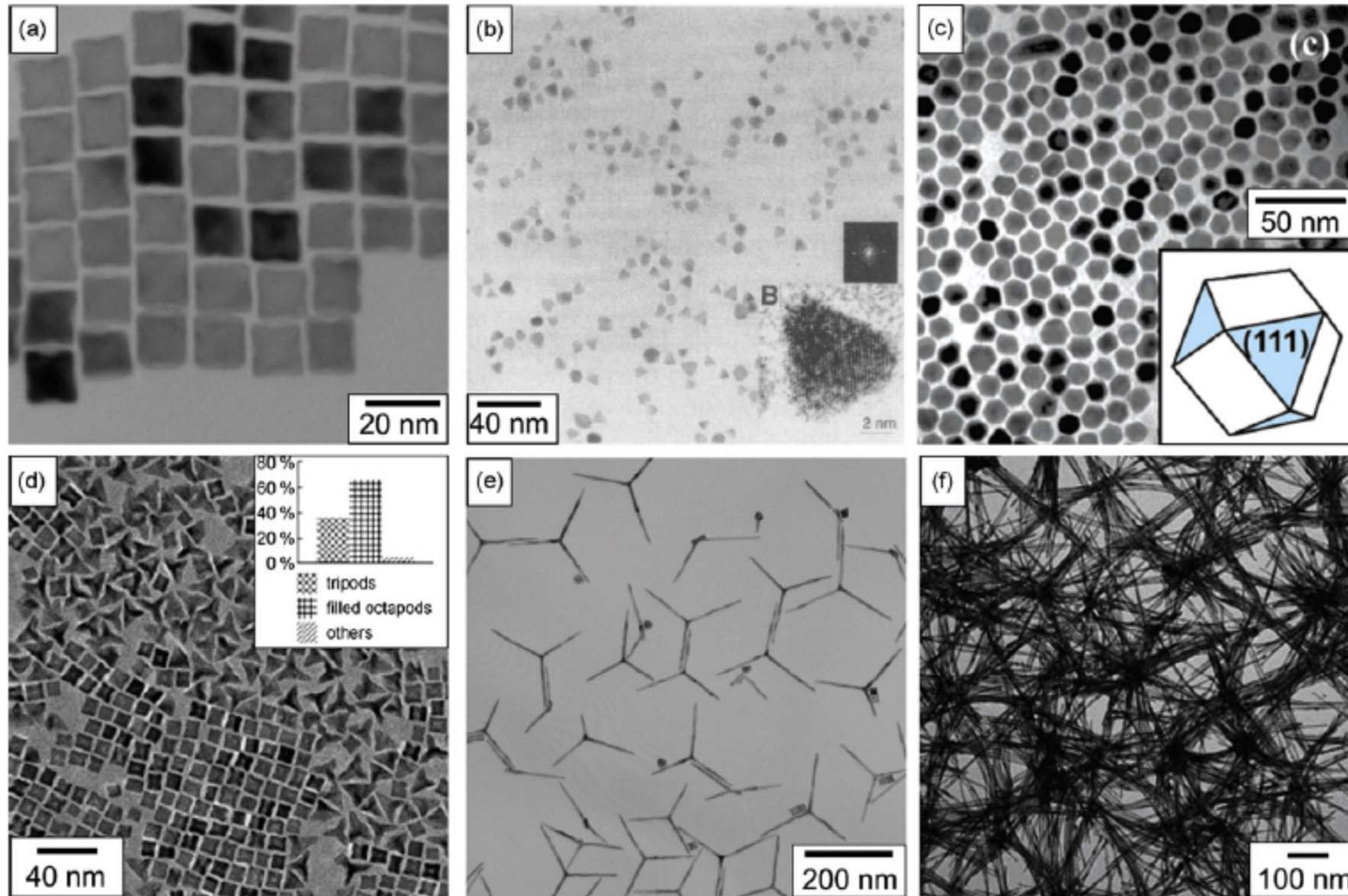


Загрязнение
компонентами
раствора синтеза



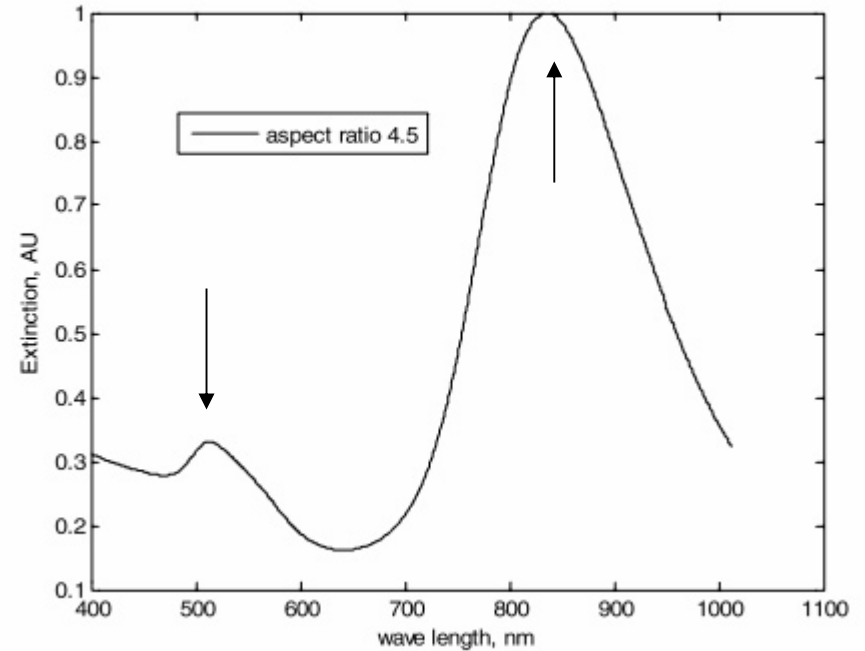
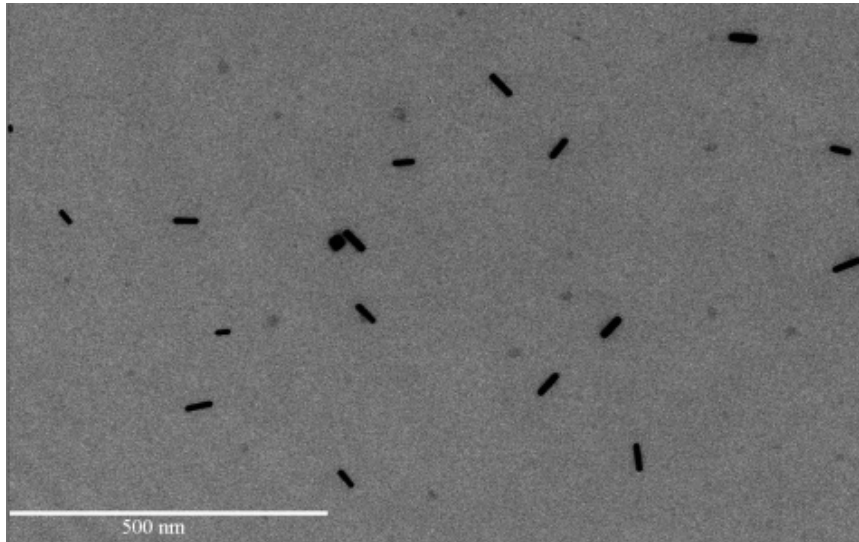
Mater. Chem. and Phys.
117 (2009) 268

**Устойчивые частицы разнообразной формы –
– экспериментальные наблюдения (Pt)**



Рост удлинённых частиц (nanorods)

Aspect ratio – соотношение продольного размера и размера поперечного сечения

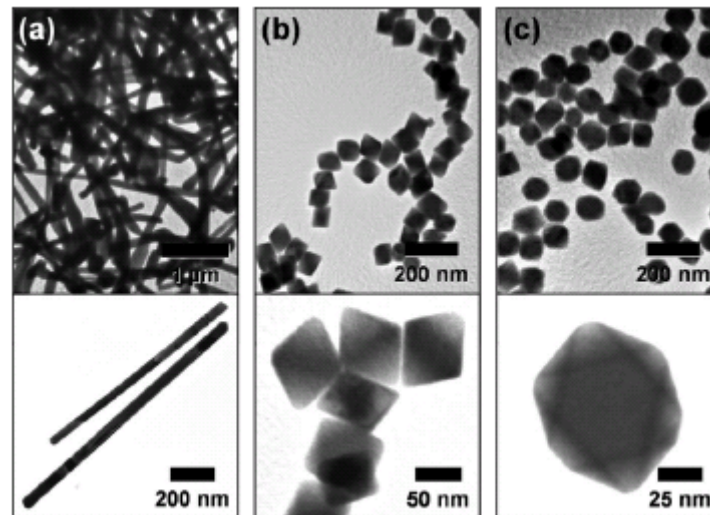
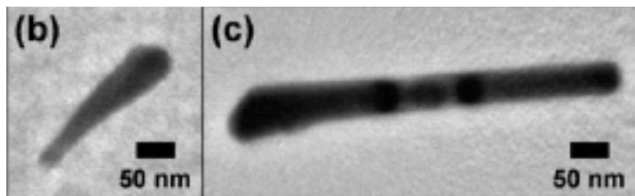


Появление второй полосы в спектре поглощения

Langmuir 23 (2007) 9114

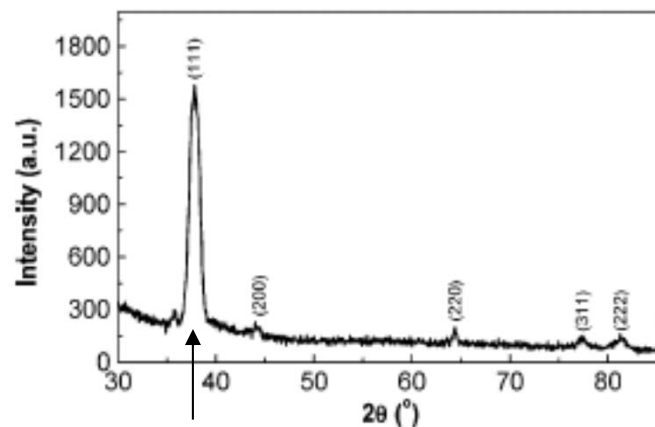
↑ Форму частиц Au контролирует стабилизатор

Форму и динамику ее изменения для частиц In контролирует корось введения боргидрида BH_4^-

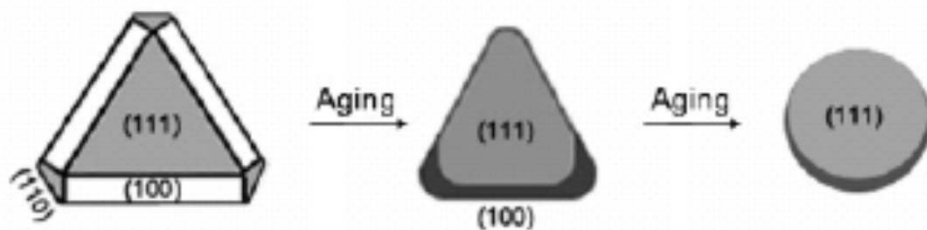
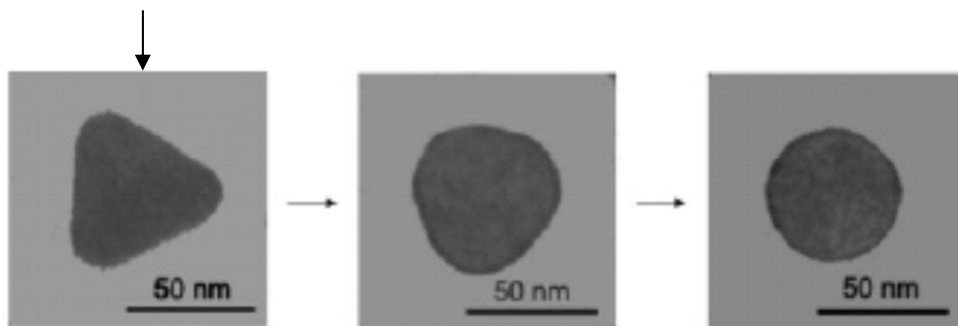


J.Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 8140

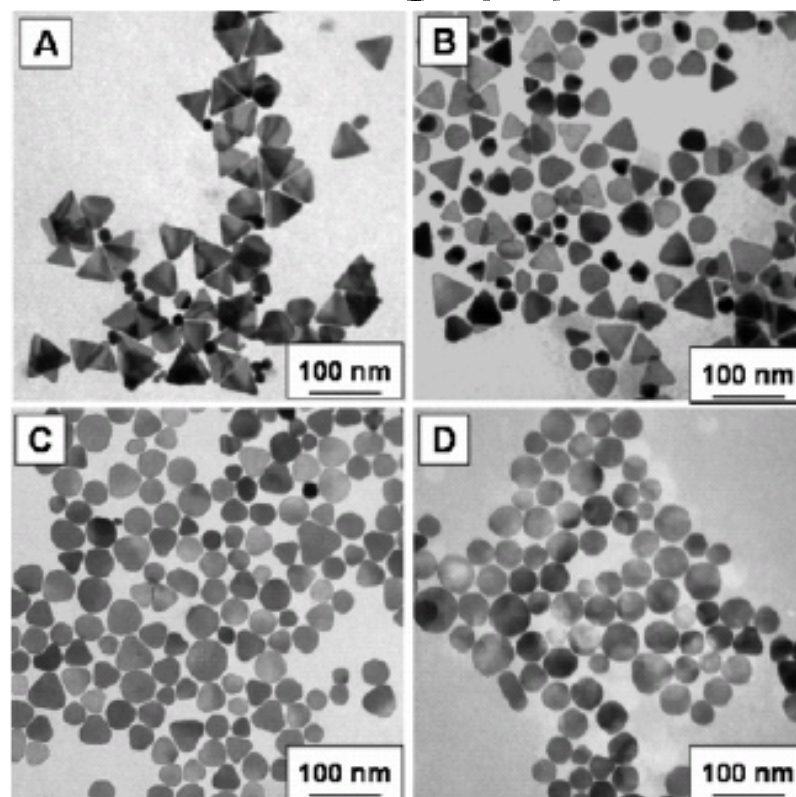
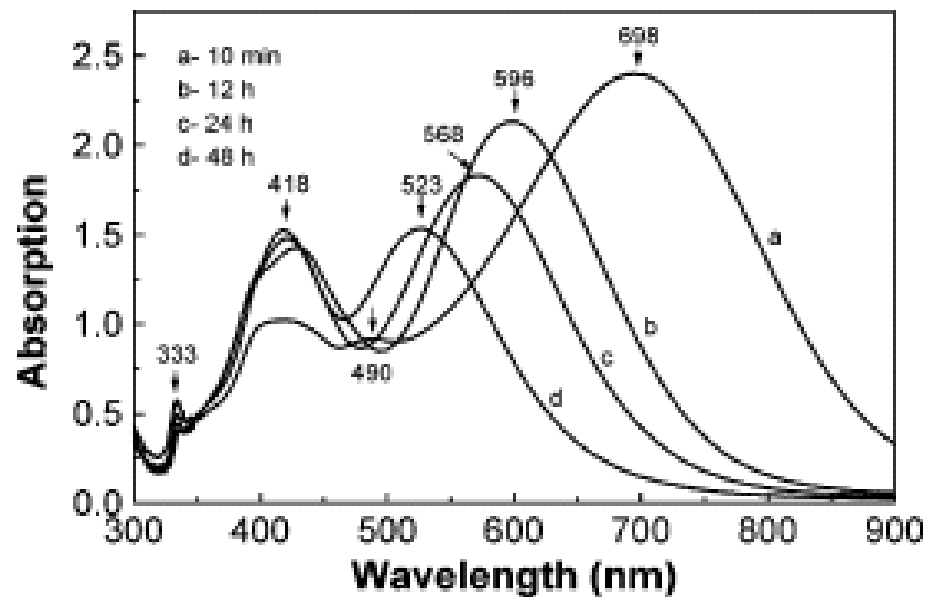
Стабилизация неравновесной формы тиольными молекулами



Текстура (111)



Langmuir 23 (2007) 2218



Core-shell (ядро-оболочка) частицы – золото-серебро

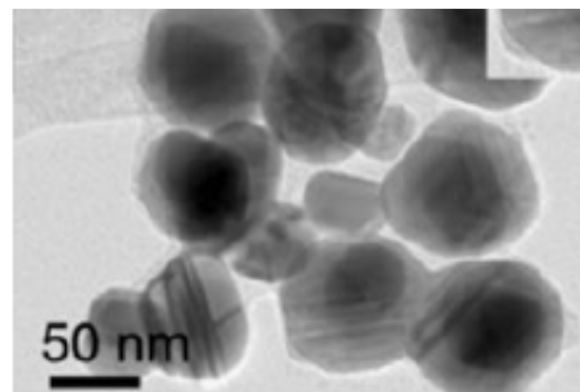
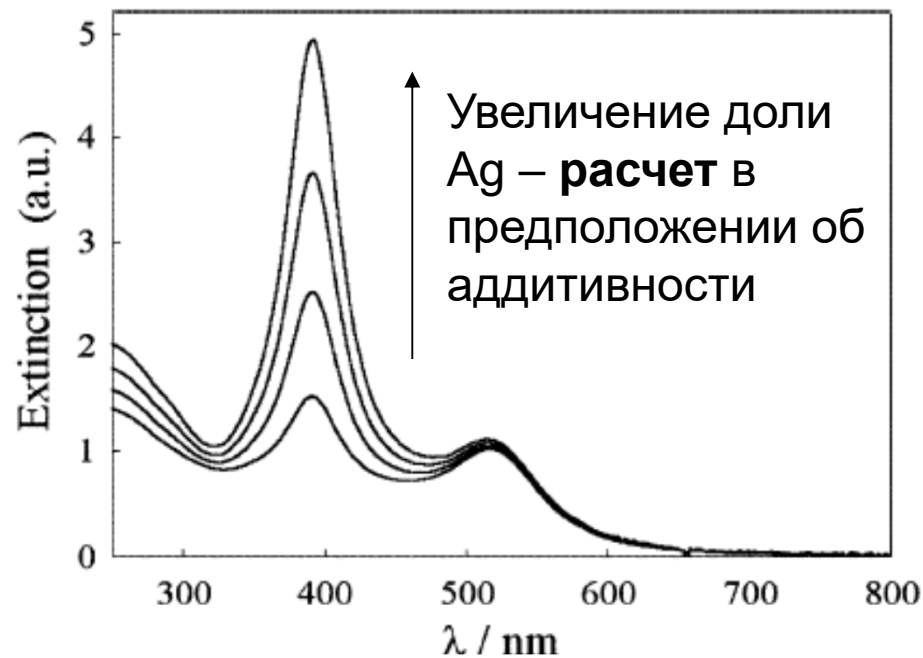
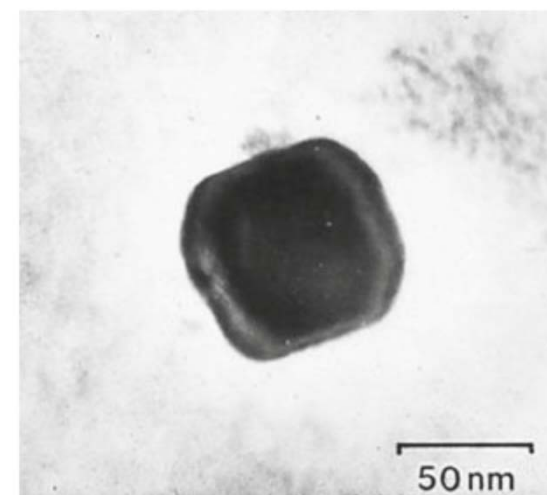
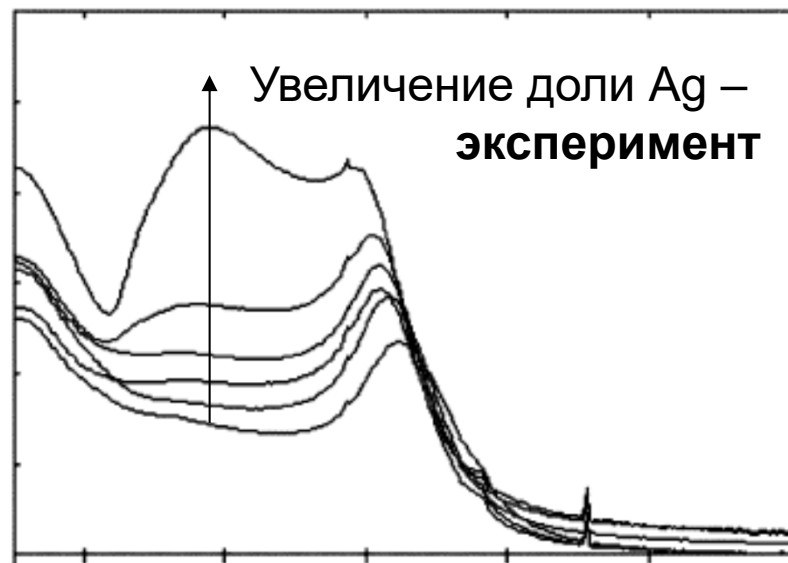
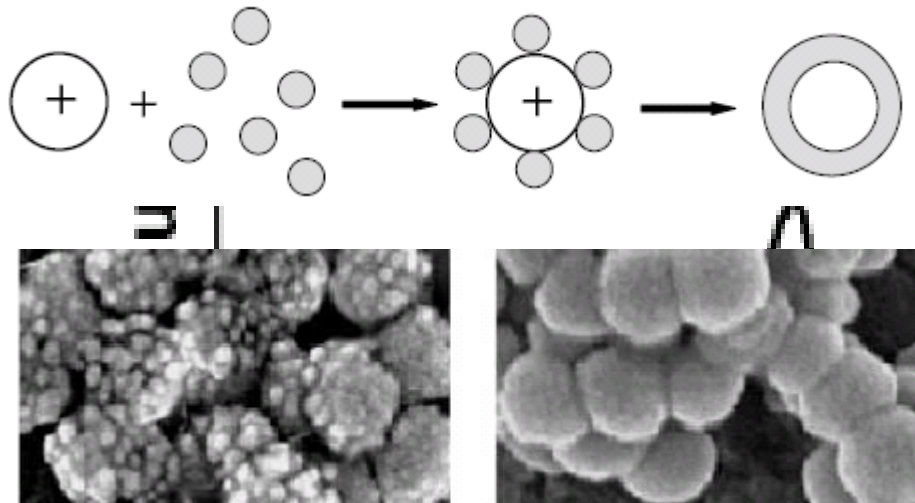


Figure 4
Transmission electron microscopy (TEM) image of a silver-gold alloy particle within the glass of the Lycurgus Cup [21]. © The Trustees of the British Museum.

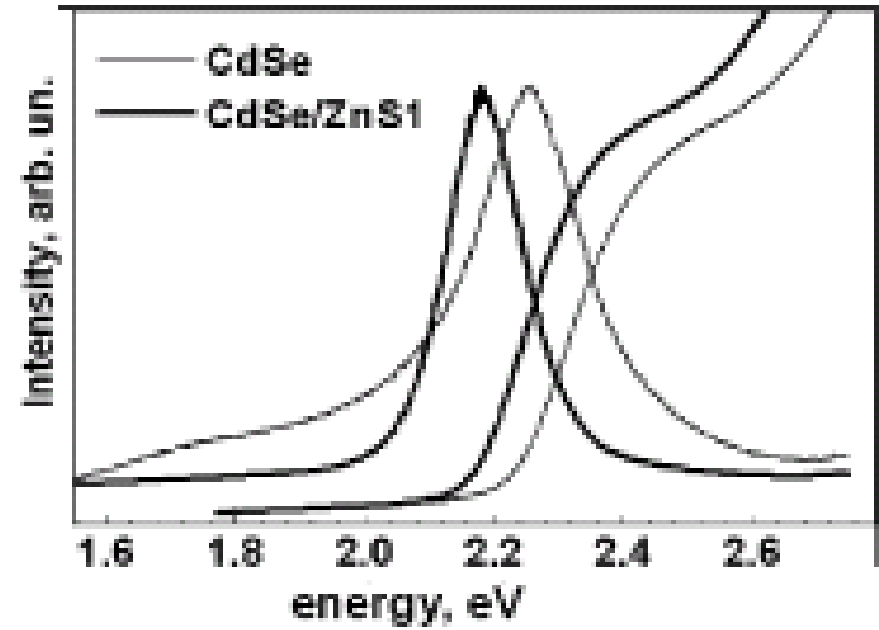


А это, для сравнения, частица из кубка

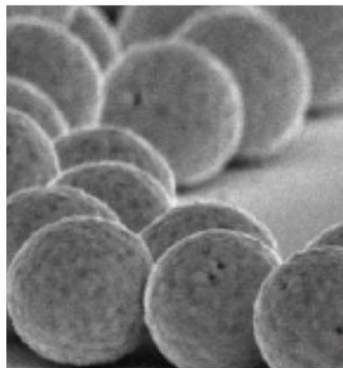
Core-shell (ядро-оболочка) частицы



J. Colloid Interfacial Sci. 255 (2002) 119

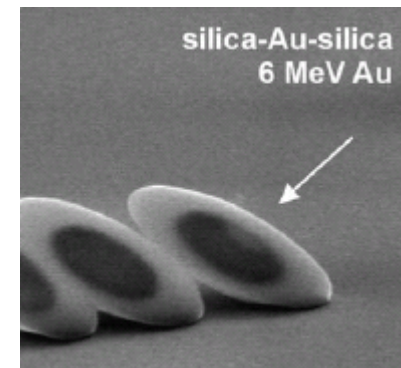
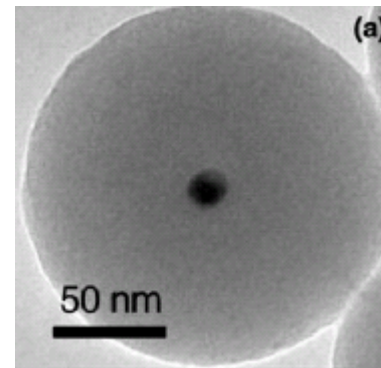


Appl. Surface Sci. 255 (2008) 725

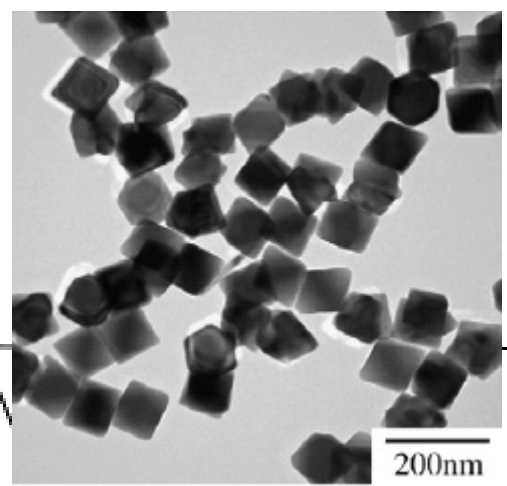


Деформация под действием
ионных пучков

Nucl. Instr. Methods in Phys.
Res. B 242 (2006) 523

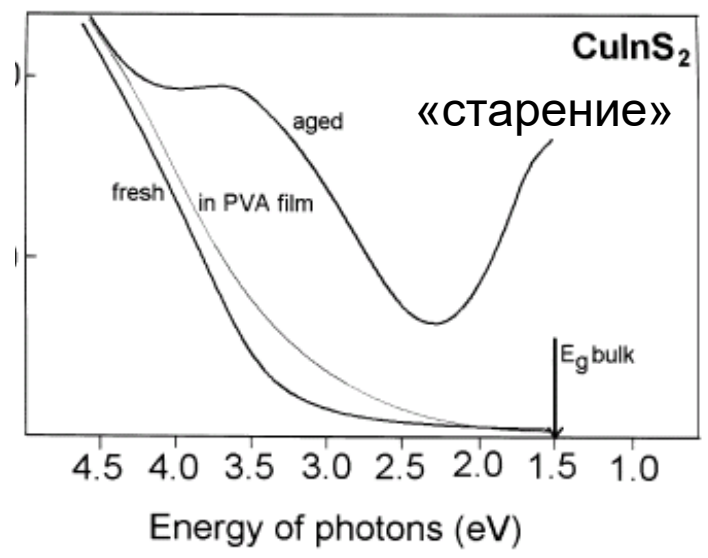
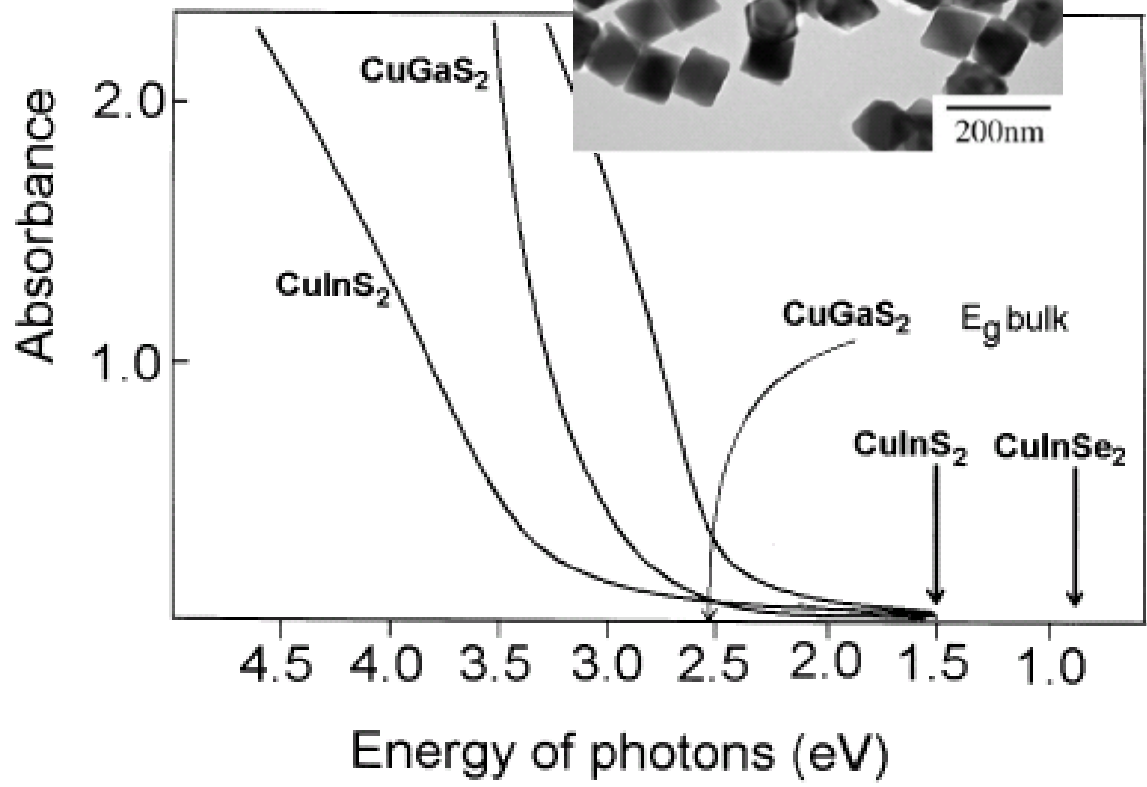
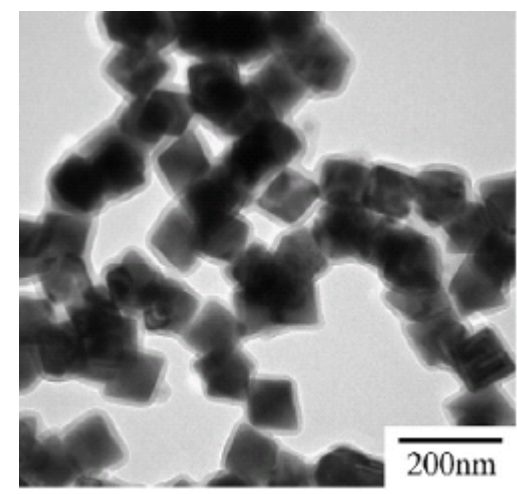


Модифицирование поверхности полупроводниковых коллоидов



PbS

+ поли-пиррол

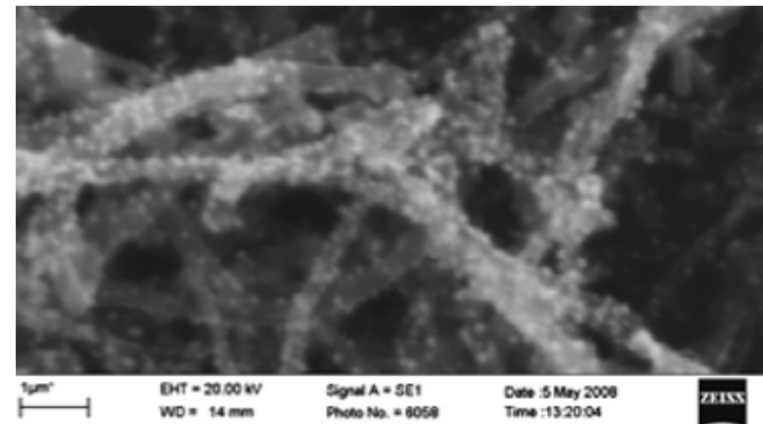
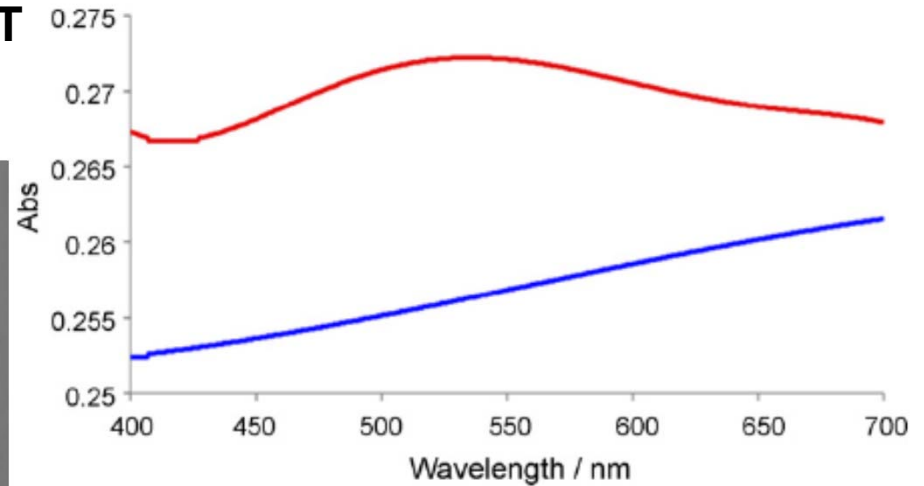
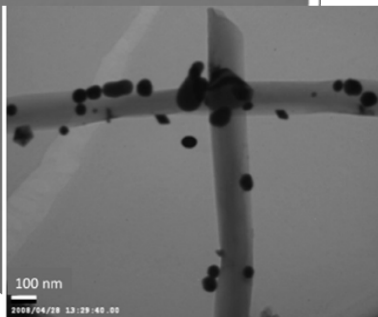
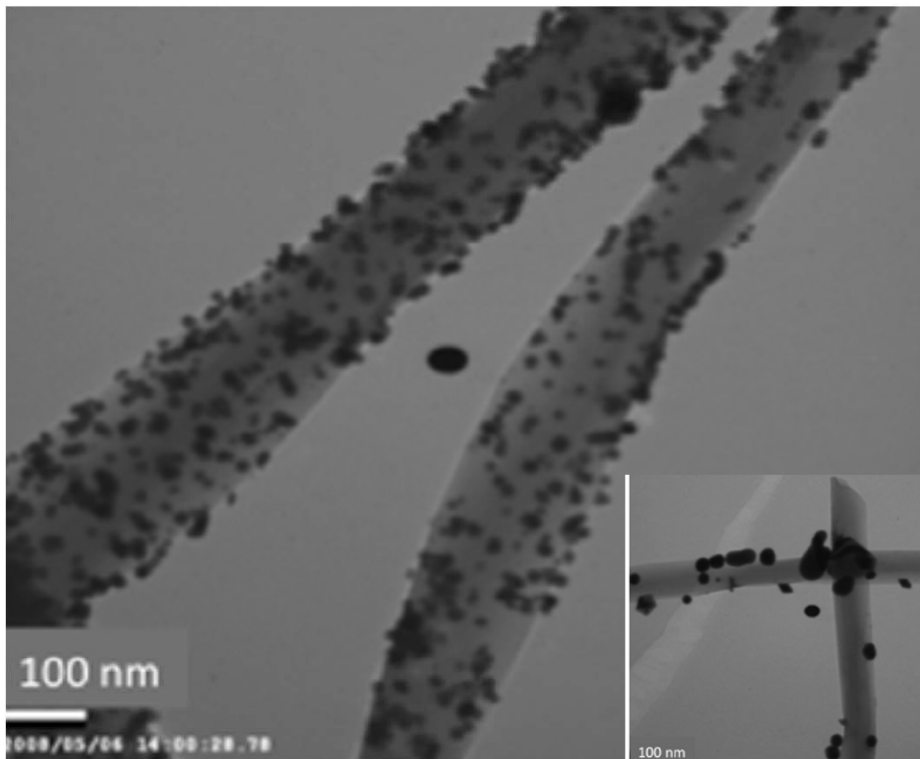


Тройные соединения

Mater. Lett.
62 (2008) 41

Colloids and Surfaces
142 (1998) 35

Синтез с иммобилизацией Au на MWCNT (multi-wall carbon nanotubes)



SC = sodium citrate

