

УДК 546.02

ПОДХОДЫ К УПРАВЛЕНИЮ МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ

© 2019 г. О. М. Осмоловская*, Ю. В. Петухова, А. А. Подурец,
Е. А. Сюккалова, В. В. Суслонов, Д. С. Колоколов, С. В. Котельникова,
Н. П. Бобрышева, М. Г. Осмоловский

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: o_osmolovskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.
После доработки 7 марта 2019 г.
Принято к печати 12 марта 2019 г.

Представлены и проанализированы общие закономерности формирования наночастиц из растворов в различных условиях (органические и водные среды, мягкие и жесткие условия). Предложено два пути образования твердой фазы, основанных на одновременной или последовательной кристаллизации, приведены примеры соответствующих синтетических процедур. Описан процесс последовательной кристаллизации. Возможность уменьшать и увеличивать размеры частиц путем использования регулирующих морфологию агентов продемонстрирована на конкретных примерах. Показано, что для уменьшения размеров частиц или контролируемого получения требуемых кристаллических фаз (в том случае, если для вещества характерно несколько модификаций) могут быть успешно использованы зародышеобразователи или зародыши.

Ключевые слова: наночастицы, кэспирующие агенты, полиольный синтез, сольвоотермальный синтез, гидротермальный синтез

DOI: 10.1134/S0044460X19060117

В последние два десятилетия большое внимание как ученых, так и общественности направлено на развитие нанотехнологии. Среди множества определений нанотехнологии существует одно, максимально близкое к химии – комплекс методов, позволяющих создавать объекты с наноразмерами, которые обладают уникальными свойствами. Одним из типов нанообъектов являются наночастицы. В зависимости от природы частиц при уменьшении их размеров изменяются магнитные, электрические, оптические, каталитические, термические, антибактериальные, сорбционные и другие свойства.

Широкое использование нанохимических объектов и процессов началось достаточно давно. На них основана 180-летняя история фотографии. На использовании оксидных и металлических изолированных однодоменных магнитных наночастиц с широкой петлей гистерезиса основана магнитная запись информации, возникшая в 30-х годах

20 века. После второй мировой войны началась эра нефтепереработки на синтетических катализаторах, которые являются не отдельными наночастицами, а оксидными наноконкомпозитами, содержащими наночастицы переходных металлов диаметром 3–4 нм. В 70-е годы возникла микроэлектроника. Однако сама приставка «нано» появилась только в конце 80-х годов, когда единица миллимикрон была переименована в нанометр, что оказалось существенно удобнее, и появились новые методы исследования, позволившие реально наблюдать нанометровые объекты, а сформулированные ранее представления о нано- и квантоворазмерных эффектах стали общепринятыми.

Исследование образования наночастиц в растворах является оптимальным подходом при установлении закономерностей их синтеза. Растворные методы позволяют получать большое количество вещества, синтетические процедуры легко масштабировать, они являются малоресурсозатратными.

Химический синтез из растворов, особенно в присутствии значительного количества исходных веществ, является сложным многостадийным процессом, который к настоящему времени достаточно удовлетворительно не описывается ни одной моделью и не может быть обработан с использованием расчетных методов в связи с очень большим числом переменных. В действительности мы имеем дело с «темной комнатой», и нам доступны только входные (input) и выходные (output) параметры, на основании которых мы можем делать косвенные выводы о событиях, происходящих в реакционной среде, однозначного понимания процессов, которые приводят к образованию неорганических наночастиц, не существует.

Основной проблемой является не возможность протекания химических реакций с образованием химической связи (ковалентной в случае оксидов и металлической в случае металлов) – данные процессы хорошо известны и изучены, – а формирование твердого тела из образовавшихся продуктов реакции. Именно этим объясняется тот факт, что выгодное в определенных условиях восстановление ионов металла до металла на практике не приводит к получению соответствующих наночастиц [1]. Таким образом, возможность протекания химической реакции является необходимым, но не достаточным требованием.

После того, как произошел отдельный элементарный акт химического превращения, возникает вопрос о том, как дальше происходит формирование наночастиц. На основании литературных данных и полученного нами большого экспериментального материала, мы можем говорить (со значительной долей упрощения, разумеется) о, как минимум, двух возможных путях.

На начальной стадии в обоих случаях происходит образование так называемой первичной частицы, которая начинает увеличиваться до тех пор, пока не достигнет критического порога зародышеобразования – такого энергетически выгодного для системы размера частиц, ниже которого они растворяются, а выше – начинают расти. Представление о составе первичной частице не является однозначным. Например, термин «первичная частица» был введен как предел поликонденсации по механизмам оляции и оксоляции акваоксигидроксикомплексов возрастающего размера [2], но неясной атомности. По нашему мнению (основанному на сопоставлении

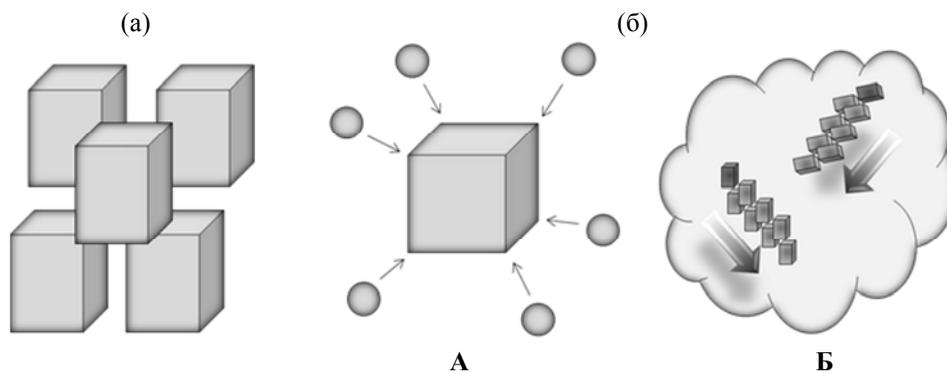
заряда и атомности комплексов), такому пределу должны соответствовать для многих элементов [Al(III), Cr(III), Fe(III), Pb(II), W(VI), Sn(IV) и др.] однотипные незаряженные комплексы $M_{24}O_{80}H_x$, где x зависит от степени окисления металла [3]. Данное равновесие (растворение–рост) является динамическим. Существует значительное количество моделей, описывающих гомогенное зародышеобразование в растворе, например, модель Гиббса–Фольмера или Фольмера–Вебера–Френкеля с поправками Беккера, Деринга, Зельдовича. В соответствии с наиболее распространенными физико-химическими представлениями, зародышеобразование – это процесс флуктуационного образования устойчивых центров выделения новой фазы. После появления в реакционной среде зародышей на них начинается рост твердой фазы, которая может быть как аморфной, так и кристаллической. Отметим, что в значительном количестве работ объемное пересыщение рассматривается как необходимое условие образования зародышей. Этот подход, несомненно, верен при рассмотрении процессов роста микронных кристаллов. В случае наночастиц, когда система находится в метастабильном состоянии, достаточно локального пересыщения, т. е. введения даже капли реагента, которое сразу же вызывает процесс зародышеобразования.

Итак, в нашей системе образовались устойчивые зародыши. С этой стадии синтетические пути расходятся, они схематично проиллюстрированы на рисунке.

Путь *a* – формирование конечных частиц путем срастания полученных зародышей. В этом случае с большей или меньшей степенью выраженности происходит кристаллизация образовавшихся зародышей, т. е. формирование кристаллитов, которые далее срастаются, образуя конечные частицы.

Примером подобных превращений может служить получение гидратированных диоксидов олова и титана, которое происходит со значительной скоростью за счет быстрого гидролиза их солей [4, 5]. Даже в случае перехода от хлоридов к алколюлятам или более сложным органическим соединениям, замедление реакции не является значительным.

Данный процесс на качественно ином уровне протекает в гидротермальных условиях в автоклаве, когда срастаются не отдельные кристаллиты, а отдельные частицы с образованием



Схематическое изображение возможных путей формирования твердой фазы: (а) путь а, (б) путь б.

иных форм. Например, длительная гидротермальная обработка сферических наночастиц с диаметром 4 нм при высоких температурах в случае SnO_2 приводит к формированию стержней, а TiO_2 – кубиков. Особенностью данного процесса является то, что наиболее активно он протекает при значениях рН, близких к точке нулевого заряда.

Путь б – формирование конечных частиц путем достройки структуры. В этом случае формирование структуры происходит путем перехода частиц вещества из поверхностного слоя, содержащего целевые структурные единицы (ионы, атомы, многоатомные образования), на поверхность растущей частицы. В зависимости от условий синтеза в какой-то момент времени образующийся объект кристаллизуется и формируется кристаллит. Согласно общим представлениям, кристаллизация является самопроизвольным процессом и идет с уменьшением энтропии за счет формирования порядка; атомы занимают четко отведенные им места в решетке. Далее возможны два варианта: **А** и **Б**.

В варианте **А** (см. рисунок) достройка структуры продолжается путем присоединения следующих единиц (ионов, атомов) и последовательного роста твердого тела и появления кристаллитов. Примером подобного процесса может служить, например, формирование наночастиц никеля и кобальта [6], которые достигают 100 нм и более и имеют четкую огранку. В случае реализации варианта **Б** наблюдается постепенное распространение кристалличности во всем объеме аморфной фазы (присоединение многоатомных структурных единиц).

Теперь рассмотрим пример – получение бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ и гетита $\alpha\text{-FeOOH}$. Первой стадией

процесса является проведение реакции между гидратированными ионами металла и гидроксидом натрия. При этом образуется промежуточный аморфный продукт, кристаллизация которого возможна только после повышения температуры, т. е. подвода дополнительной энергии. При этом в зависимости от условий синтеза кристаллизация идет в различных геометрических направлениях. В случае бемита при низких значениях рН формируются стержни, поскольку ионов OH^- недостаточно для обеспечения кристаллизации во всех направлениях, при высоких значениях рН формируются ромбы правильной формы.

Более сложным вариантом данного процесса является незначительное срастание и значительная перекристаллизация частиц в гидротермальных условиях, протекающая с сохранением исходной формы и фазового состава, и только в узком диапазоне физико-химических условий. Например, наночастицы гидроксиапатита (НАР), полученные методом осаждения (толщина 12 нм, длина 31 нм и размер кристаллитов 10 нм) при обработке в гидротермальных условиях при рН = 10 образуют частицы с размерами 24×60 нм (180°C) или 26×81 нм (240°C) с размерами кристаллитов 55 и 64 нм соответственно. Здесь мы наблюдаем срастание частиц и перестройку кристаллической структуры, т. е. структурными единицами роста являются первоначальные кристаллиты. Данный пример, несмотря на его кажущуюся схожесть с приведенным выше, значительно от него отличается, потому что при иных значениях рН происходит образование других продуктов.

Отметим, что при кипячении реакционной смеси в случае синтеза наночастиц гидроксиапатита при атмосферном давлении не происходит срастания и перекристаллизации, в ряде случаев

наблюдается только незначительный (менее 10%) рост размеров кристаллитов. Вероятно, эффект при переходе к гидротермальным условиям связан с существенным уменьшением плотности водного раствора, а также его вязкости, диэлектрической проницаемости и поверхностного натяжения.

Теперь нам необходимо обсудить, что же является движущей силой описанных процессов для того, чтобы понять, как можно ими управлять. Из приведенного сравнения морфологии формирующихся частиц ясно, что для обеспечения пути *a* реакция должна идти очень быстро. Он реализуется чрезвычайно редко и регулирование размеров подобных частиц возможно либо путем смены типа реакции [например, гидролиза хлорида олова(IV) на окисление олова (II)], либо путем гидротермальной обработки предварительно полученной суспензии. К данному типу можно отнести также получение наночастиц магнетита путем совместного гидролиза солей железа(II) и железа(III), который, впрочем, приводит к целевым продуктам только при $\text{pH} > 10$ [7]. Формирование именно «маленьких» наночастиц обусловлено тем, что зародыши образуются одновременно во всем объеме реакционной среды, что приводит к быстрому исчерпанию исходных реагентов и остановке реакции.

Что касается пути *b*, то он весьма широко распространен. В связи с этим, далее мы сконцентрируемся именно на нем. При росте частиц в подобных условиях наиболее важными и определяющими форму и размер частиц являются два аспекта. Первым аспектом является кристаллическая структура формирующегося соединения. В настоящее время уже не вызывает сомнения наличие взаимосвязи между сингонией твердого тела и формой конечных частиц. Наиболее ярко эта тенденция проявляется в случае, например, оксида цинка (гексагональная сингония), частицы которого при синтезе из водных растворов имеют форму карандашей. При изменении физико-химических условий синтеза (температура, pH, длительность) мы можем только превратить вытянутые карандаши в короткие брусочки. «Малые» наночастицы сферической формы могут быть получены только в том случае, если синтезируемое вещество может кристаллизоваться в кубической сингонии. Таким образом, в зависимости от типа сингонии вещества частицы могут иметь только ограниченный набор форм. Мы дополнительно обсудим данное утверждение ниже.

Вторым значимым фактором (аспектом), плавно вытекающим из первого, является то, что рост частиц идет по преимущественным направлениям. В ряде случаев говорят о том, что эти направления являются более энергетически выгодными с точки зрения образования химической связи. На основании значительного объема полученного нами материала мы склонны считать, что в данном вопросе также следует учитывать вероятность нахождения исходных реагентов рядом с гранями растущей частицы.

Рассмотрим процесс роста. Пусть частица имеет набор «точек крепления» структурных единиц, необходимых для ее роста. Энергия присоединения к этим точкам неодинакова и зависит от грани, так как грани неэквивалентны. Все находящиеся в растворе структурные единицы конкурируют друг с другом за место у точки, и когда целевая единица оказывается на достаточном расстоянии, образуется химическую связь. Таким образом, при росте наночастиц из растворов их состав оказывает значительно большее влияние на форму образующихся частиц, чем считалось ранее.

Данное предположение также адекватно объясняет наличие зависимости формы частиц от величины pH раствора и температуры реакционной среды: чем выше эти значения, тем больше форма частиц приближается к сферической, отвечающей соотношению осей 1:1, что характерно для любых осадков. Исходя из этого, влиять на процесс роста частицы с большим или меньшим успехом можно за счет введения в реакционную среду агентов различной химической природы, которые создают стерические затруднения при взаимодействии целевых структурных единиц с точками роста. Возможность этого процесса продемонстрирована в наших работах [8–11]. Он осуществим при любом пути формирования твердой фазы.

На основании большого экспериментального материала, мы можем разделить регулирующие морфологию агенты на две группы: кэппирующие агенты, а также зародыши и зародышеобразователи. Группа кэппирующих агентов включает в себя широкий круг веществ – поверхностно-активные вещества, хелатирующие агенты, полимеры и т. п. Их объединяет потенциальная возможность взаимодействия с поверхностью за счет наличия функциональных групп и особенностей электронного строения. Использованный нами термин является новым и

Таблица 1. Влияние кэспирующих агентов на размеры формирующихся наночастиц металлов^а

Металл	Метод синтеза	Сингония ^б	Репер	Салициловая кислота	Винная кислота	Янтарная кислота	Пирокатехин фиолетовый	Фенантролин	Оксиэтилен-дифосфовая кислота
			Диаметр частиц, нм						
Ag	Полиольный	К	216	–	173	270	–	216	262
			100% ^в	–	80	125	67	100	121
Ag	Восстановление <i>трет</i> -бутоксидом	К	45	–	–	48	–	–	66
			100%	–	–	106	–	–	146
Co	Полиольный	Г	120	110	–	100	–	67	49
			100%	92	–	83	–	56	41
Cu	Полиольный	К	165	367	–	388	–	422	269
			100%	222	–	235	–	256	163
	Сольвотермальный	К	646	453	–	726	–	479	488
			100%	70	–	112	–	74	76
Ni	Полиольный	К	525	345	–	312	–	–	–
			100%	66	–	59	–	–	–
	Сольвотермальный	К	308	265	–	–	–	247	–
			100%	86	–	–	–	80	–

^а Форма реперных частиц – сферическая или пластинчатая. ^б К – кубическая, Г – гексагональная. ^в Изменение размера (%) от соответствующего размера реперного образца, т. е. полученного без кэспирующих агентов.

представляет собой прямой перевод с английского языка (*capping agent*). Он возник в результате объединения группы предшествующих терминов, связанных с описанием конкретных вариантов взаимодействия агентов с поверхностью. Хотя за последние 10 лет изучение состояния поверхности частицы при ее росте протекает все более и более активно, масштабных исследований большого круга частиц и выявления общих закономерностей практически не проводится. Кэспирующие агенты не только создают обычные стерические затруднения для целевых структурных единиц, но и взаимодействуют с точками роста, образуя неустойчивые связи, что увеличивает длительность этих стерических затруднений и повышает их вероятность. После окончания формирования частицы (исчерпания исходных реагентов) кэспирующие агенты образуют на поверхности

защитный слой, который предотвращает слипание и агрегацию частиц.

В табл. 1–3 представлены наиболее часто используемые нами агенты, и их влияние на размер и форму ряда синтезируемых частиц. Как видно из представленных данных, регулирующие морфологию агенты могут оказывать различное влияние, вызывая как изменение формы частиц (рост по одному преимущественному направлению), так и увеличение или уменьшение их размеров. Общими параметрами, определяющими действие кэспирующего агента, являются его структурная формула, количество функциональных групп, которые могут взаимодействовать с поверхностью, pH реакционной среды, кристаллическая структура целевого продукта, наличие в растворе иных ионов.

Таблица 2. Влияние кэспирующих агентов на размеры формирующихся наночастиц диоксида ванадия^а

Условия синтеза	Репер		Салициловая кислота		Винная кислота		Янтарная кислота		Пирокатехин фиолетовый		Фенантролин		Оксигилиден-дифосфовая кислота	
	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм
V ⁵⁺ :H ₂ C ₂ O ₄ = 1:1, 240°C, 12 ч	175	1360	120	1060	5380 ^б	–	140	1260	4160 ^б	–	180	1380	2670 ^б	–
	100% ^г	100	70	78	–	–	80	93	–	–	103	101	–	–
V ⁵⁺ :H ₂ C ₂ O ₄ = 1:10, 300°C, 12 ч	Стержни		Сферы		Стержни		Сферы		Стержни		Сферы		Сферы	
	5000	–	2700	–	980	–	2490	–	–	–	–	–	–	–
	100%	–	54	–	20	–	50	–	–	–	–	–	–	–
V ⁵⁺ :H ₂ C ₂ O ₄ = 1:4, 180°C, 5 ч, затем 240°C, 3 ч	107 ^д	1130	6600	–	–	–	1100	–	2700	–	5800	–	2800	–
	100%	–	132	–	–	–	22	–	54	–	116	–	56	–
	Сферические «кусты» из стержней		Сферы											

^а Форма реперных частиц: стержни и сферы; *d* – толщина частиц, *l* – длина частиц. ^б Из частиц диаметром 75 нм. ^в Мелких частиц нет. ^г Изменение размера (%) от соответствующего размера реперного образца, т. е. полученного без кэспирующих агентов. ^д «Кусты» (*d* = 5–20 мкм).

Отметим также здесь несколько важных моментов. Повышение концентрации кэспирующих агентов любой химической природы выше 0.01 М. приводит к все более сильному их взаимодействию с целевыми структурными единицами и, в ряде случаев, к смене механизма их действия. Примером может служить получение наночастиц никеля. Реакция восстановления ионов никеля практически не протекает при высоких концентрациях кэспирующих агентов, видимо, за счет образования комплексных соединений сложного состава, что приводит к образованию алколюлятов металла. Вообще попытки замедлить формирование частиц с целью получения более «маленьких» объектов путем использования более сложных исходных соединений с меньшей скоростью диссоциации успешны только в некоторых случаях обменных реакций. В основном подобные подходы приводят к получению нецелевых продуктов и значительному удорожанию процесса. Таким образом, высокие

концентрации кэспирующих агентов либо не оправданы, потому что результат может быть достигнут и при меньших количествах, либо не приводят к необходимому результату.

Выше мы говорили о том, что сингония определяет форму образующейся частицы. Из табл. 1–3 видно, что, например, в случае диоксида ванадия при использовании кэспирующих агентов формируются не стержни, а сферы, составленные из отдельных пластин. Действительно, как моноклинная, так и тетрагональная сингония могут формировать и стержни, и пластины, а мы можем оказывать на этот процесс определенное влияние.

Еще одним интересным примером действия кэспирующих агентов, демонстрирующим взаимосвязь кристаллической структуры твердого тела и формы частиц, является гидротермальный синтез оксидов железа [12]. В случае осуществления варианта Б пути б, т. е. постепенной кристаллизации аморфной фазы, действие кэспирующих

Таблица 3. Влияние кэспирующих агентов на размеры формирующихся наночастиц гидроксипатита и бемита^а

Тип	Сингония ^б	Условия синтеза	Репер		Салициловая кислота		Винная кислота		Янтарная кислота		Пирокатехин фиолетовый		Фенантролин		Оксиглиден-дифосфовая кислота															
			<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , нм												
НАР	Г	Гидротермальный, рН = 10, 240°C	25	81	21	70	21	53	20	48	26	70	19	54	19	54	100% ^б	100	82	87	83	66	79	60	103	87	76	67	76	67
АЮОН	Р	Гидротермальный, рН = 4, 200°C	Стержни				Веретена																							
			15	100	10	68	6	88	12	118	–	–	10	76	5	150	100%	100	67	68	40	88	80	118	–	–	67	76	150	
НАР	Г	Осаждение	12	31	15	47	8	4	10	38	8	26	11	37	11	37	100%	100	126	150	65	151	84	122	63	84	87	119	87	119
			Веретена				Иглы		Веретена																					

^а Форма реперных частиц – стержни; *d* – толщина частиц, *l* – длина частиц. ^б Г – гексагональная, Р – ромбическая.

агентов заключается в их постепенном проникновении между многоатомными структурными единицами. В зависимости от природы и количества кэспирующего агента в рассматриваемом примере форма частиц изменяется от стержней к сферам, но при этом происходит и изменение фазового состава. Так, без агентов формируются стержни α -FeOOH, а при наличии агентов «большие» (около 50 нм и более) сферы α -Fe₂O₃ или веретена, а при их более высоких концентрациях «малые» (около 6 нм) сферы γ -Fe₂O₃. Таким образом, в данном случае мы сначала получаем форму частицы, которая затем определяет кристаллическую структуру. Процесс проходит через кэспирование коллоидных частиц гидроксида железа диаметром около 500 нм. Похожие данные получены при синтезе наночастиц гидроксипатита [13] – при рН = 8 вместо целевого продукта образуется трикальций фосфат, однако при введении в реакционную смесь глицина формируется именно целевой продукт.

В случае диоксида ванадия с ростом содержания регулирующих кэспирующих агентов происходит изменение фазового состава и появление новых морфологических форм (гладкие сферы превращаются в «клубки ниток»). Отметим,

что вне зависимости от природы растворителя и условий синтеза данные агенты оказывают одинаковое действие. При использовании в качестве регулирующих агентов неорганических солей, ионы которых абсолютно точно не могут войти в решетку или проявлять классические кэспирующие свойства (например, хлоридов натрия и калия), мы наблюдаем значительное увеличение размеров частиц [14]. Например, в случае сферических частиц меди с повышением концентрации хлорида калия их размер возрастает от 150 до 350%. Аналогичная тенденция наблюдается и для веретенообразного гидроксипатита.

Таким образом, принимая во внимание химическую природу частицы (тип кристаллической решетки и форму реперного образца) и регулирующего агента, мы можем добиться как уменьшения, так и увеличения размеров частиц, получив таким образом предельные размерные точки. Комбинируя оба типа агентов, можно получить дополнительные точки на размерной кривой.

Еще одним способом регулирования размеров частиц является использование зародышеобразователей и зародышей. Зародыши – это кристаллические частицы с размерами менее 10 нм,

структура которых близка к структуре целевого продукта. Зародышеобразователи – это растворенные ионы, которые в условиях синтеза образуют зародыши раньше, чем целевой продукт, что вызывает его гетерогенный (гетероэпитаксиальный) рост. Для обеспечения роста целевого продукта в обоих случаях необходимо добиться соответствия параметров решетки обеих фаз, что в основном может быть достигнуто только в гидротермальных условиях. Подобный процесс можно сравнить с поиском донора органов, что является очень непростой задачей. Использование жестких условий позволяет в значительной степени нивелировать разницу в параметрах, поскольку атомы вынуждены вставать на предназначенные им места. Например, гидротермальный синтез однодоменных ферромагнитных наночастиц диоксида хрома (толщина брусков менее 27 нм, соотношение длина–толщина от 6 до 15) связан с последовательным протеканием ряда гетероэпитаксиальных процессов с последовательным образованием фаз-добавок со структурой типа рутила. В качестве исходного зародыша может быть использован гидратированный SnO₂ (диаметр частицы около 3 нм), на котором кристаллизуются изоструктурные фазы – Cr₂TeO₆, CrSbO₄, Cr₂MoO₆ или Cr₂WO₆, доводя размер исходного зародыша до критического для начала образования CrO₂ (10–11 нм). Стартом для начала гетероэпитаксиального процесса могут быть также незаряженные комплексы на основе 24 атомов W(VI) или полианионы Mo₃₆. Они преобразуются в наноксиды Cr₂WO₆ или Cr₂MoO₆, на которых кристаллизуется CrSbO₄ с размером частиц 11 нм. В последних вариантах исходное содержание вольфрама или молибдена должно находиться на уровне нескольких атомов на миллион атомов металлов (преимущественно хрома), сурьмы – десятых атомного процента. Введение соединений Te, W, Mo, Sb в исходную смесь проводится в водорастворенном или растворяемом в кислоте виде [14, 15]. Таким образом, размер синтезируемых частиц CrO₂ является хорошо прогнозируемым. Контролировать число зародышей для образования наночастиц могут даже примеси в реактивах с чистотой 99.9999%.

Аналогичный подход был апробирован и для диоксида ванадия. В качестве зародышеобразователей использовалась смесь оксалата сурьмы и вольфрамвокислого или молибде-

новокислого натрия. Размер частиц уменьшался одновременно с изменением их фазового состава [16]. Для направленного синтеза моноклинной и тетрагональной фаз диоксида ванадия (стержни различной толщины) были успешно использованы различные концентрации CuO и SnO₂ соответственно [17]. При синтезе малых веретен гематита α -Fe₂O₃ также были использованы зародыши SnO₂ совместно с кэппирующими агентами.

Таким образом, показана возможность в широких пределах регулировать размер и форму различных неорганических частиц (в основном оксидных и металлических) с использованием предложенных нами оригинальных подходов. Экспериментально установлено, что в определенных концентрационных пределах регулирующие морфологию агенты создают стерические затруднения при росте частиц из растворов, что приводит к получению объектов различного фазового состава, размера и формы.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 18-03-01066-а, 16-03-00167-а, 13-03-00943-а) с использованием оборудования Ресурсных центров «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Нанофотоника», «Геомодель», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Криогенный отдел», а также Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулонов В.В., Мартинес-Родригес Н., Мингабудина Л.Р., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1207; Suslonov V.V., Martines-Rodriges N., Mingabudinova L.R., Osmolovskii M. G., Osmolovskaya O.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1768. doi 10.1134/s1070363211110260

2. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 10. С. 2183.
3. Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Гордеев С.В. // Вестн. НИЯУ МИФИ. 2012. Т. 1. Вып. 1 С. 80.
4. Матвеева П.А., Назаров Д.В., Осмоловская О.М., Касаткин И.А., Смирнов В.М., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 164; Matveeva P.A., Nazarov D.V., Osmolovskaya O.M., Kasatkin Yu.A., Smirnov V.M., Bobrysheva N.P., Osmolovskii M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 1. P. 208. doi 10.1134/S1070363215010387
5. Vakh C., Pochivalov A., Podurets A., Bobrysheva N., Osmolovskaya O., Bulatov A. // Analyst. 2019. Vol. 144. N 1. P. 148. doi 10.1039/C8AN01868E
6. Котельникова С.В., Суслонов В.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 866; Kotel'nikova S.V., Suslonov V.V., Bobrysheva N.P., Osmolovsky M.G., Osmolovskaya O.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 1093. doi 10.1134/s1070363217050334
7. Timofeeva I., Alikina M., Vlasova A., Osmolovsky M., Voznesenskiy M., Volina O., Moskvin L., Osmolovskaya O., Bulatov A. // Analyst. 2019. Vol. 144. P. 152. doi 10.1039/c8an01894d
8. Суслонов В.В., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1551; Suslonov V.V., Osmolovskaya O.M., Osmolovskii M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 9. P. 1585. doi 10.1134/s107036321209023x
9. Kotelnikova S.V., Suslonov V.V., Voznesenskiy M.A., Bobrysheva N.P., Osmolovsky M.G., Rajabi F., Osmolovskaya O.M. // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 223. P. 745. doi 10.1016/j.matchemphys.2018.11.046
10. Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // Изв. АН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 10. С. 1276; Osmolovsky M.G., Osmolovskaya O.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. Vol. 76. N 10. P. 1146. doi 10.3103/S1062873812100085
11. Petukhova, Y.V., Osmolovskaya, O.M., Osmolovsky, M.G. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. Vol. 643. P. 012121. doi 10.1088/1742-6596/643/1/012121
12. Osmolovskaya O.M. Regulation of NAP and Iron Oxide Nanoparticle Morphology Using Chelating Agents. Biogenic – Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. Lecture Notes in Earth System Sciences. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. P. 543. doi 10.1007/978-3-319-24987-2_36
13. Козлова М.А., Поезжаев А.И., Храменкова Е.В., Коржиков В.А., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 1746; Kozlova M.A., Poeszhaev A.I., Khramenkova E.V., Korzhikov V.A., Osmolovskaya O.M., Osmolovskii M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 10. P. 2047. doi 10.1134/s1070363214100338
14. Arkhipov D.I., Bobrysheva N.P., Dzidziguri E.L., Osmolovsky M.G., Osmolovskaya O.M. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. Vol. 128. N 1. P. 71. doi 10.1007/s10973-016-5919-3
15. Архипов Д.И., Гордеев С.В., Дзидзигури Э.Л., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 716; Arkhipov D.I., Gordeev S.V., Dzidziguri E.L., Osmolovsky M.G., Osmolovskaya O.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 4. P. 983. doi 10.1134/S107036321604037X
16. Сарновский-Гонсалес А.Д., Кудинова А.А., Петухова Ю.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1756; Sarnovskii-González A.D., Kudinova A.A., Petukhova Y.V., Bobrysheva N.P., Osmolovskii M.G., Osmolovskaya O.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2240. doi 10.1134/s1070363218100390
17. Petukhova Y.V., Mosiagin I.P., Mezenov I.A., Sarnovskiy-Gonzalez A.D., Ubyivovk E.V., Bobrysheva N.P., Osmolovskaya O.M. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. Vol. 121. P. 128. doi 10.1016/j.jpcs.2018.05.002

Approaches to the Handling of Morphological Parameters of Inorganic Nanoparticles in the Synthesis from Solutions

O. M. Osmolovskaya*, Yu. V. Petukhova, A. A. Podurets, E. A. Syukkalova, V. V. Suslonov, D. S. Kolokolov, S. V. Kotelnikova, N. P. Bobrysheva, and M. G. Osmolovsky

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: o_osmolovskaya@mail.ru

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 12, 2019

General regularities of nanoparticles formation from solutions under various conditions (organic and aqueous media, mild and rigid conditions) are presented and analyzed. Two ways of forming a solid phase, based on simultaneous or sequential crystallization, are proposed; examples of the corresponding synthetic procedures are given. The process of sequential crystallization is described. The ability to reduce and increase particle sizes by using morphological regulating agents has been demonstrated by specific examples. Nucleating agents or nuclei can be successfully used to reduce the size of particles or to obtain the desired crystalline phases (if the substance is characterized by several modifications).

Keywords: nanoparticles, capping agents, polyol synthesis, solvothermal synthesis, hydrothermal synthesis