На правах рукописи

ШАРАФУТДИНОВ Марат Рашидович

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ *IN SITU* ДИФРАКТОМЕТРИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ЕГО КАРБОКСИЛАТОВ

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

НОВОСИБИРСК – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Толочко Борис Петрович	кандидат химических наук, Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Болдырева Елена Владимировна -	доктор химических наук, профессор, Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
Мороз Элла Михайловна -	доктор химических наук, Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ –	Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Защита состоится «__01__» __июля__ 2009 г. в _10^{00}_ часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан: «_30_» ____мая_____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н. Шахтшнейдер Т.П.

Актуальность темы

Одним из приоритетных направлений развития современных фундаментальных и прикладных исследований является разработка физико-химических основ получения наноматериалов. Особый интерес представляют двух- и трехмерные ансамбли из наночастиц, которые могут быть использованы как основа фотонных материалов, в устройствах оптоэлектроники, биосенсорах и носителях информации нового поколения. Естественный способ получения таких наноматериалов - самоорганизация из наночастиц как структурных единиц. Разработано большое количество методов синтеза наночастиц металлов, в том числе из органических соединений с различными функциональными группами. Однако процессы самосборки в периодические структуры – трехмерные коллоидные кристаллы (ТКК) - непосредственно во время синтеза наночастиц изучены еще недостаточно. Понимание сути этих процессов обеспечивается исследованиями влияния условий синтеза на свойства соединений, динамики структурных, фазовых превращений, происходящих в процессе твердофазной химической реакции. Развитие представлений об изменениях структуры реагентов требует получения достоверной информации о трансформации химических соединений непосредственно в ходе реакции. В первую очередь, это касается установления агрегатного состояния реагирующих веществ, установления фазового состава промежуточных продуктов и последовательности стадий, через которые идет образование конечного продукта. Решение таких задач достигается с помощью рентгеновской дифрактометрии. Однако экспериментальные возможности стандартных рентгеноструктурных методов ограничены. Поэтому методы *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения (СИ), являются одними из немногих, в большой степени отвечающими всем перечисленным требованиям. Уникальные свойствам СИ - высокая интенсивность, малая расходимость пучка - позволили получать информацию о состоянии

вещества с высоким временным разрешением непосредственно во время химического процесса.

Цель работы

Целью работы являлся синтез упорядоченной 3-х мерной структуры из монодисперсных наночастиц серебра при термическом разложении его карбоксилатов и исследование ее свойств методами *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новой аппаратуры и совершенствование экспериментальной станции для проведения *in situ* дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения;
- определение фазового и структурного состояния матрицы из продуктов разложения карбоксилатов серебра (КС) во время образования и роста упорядоченных наноструктур;
- установление возможности образования упорядоченных наноструктур при разложении КС в зависимости от длины углеводородной части в его молекуле;
- определение структурных характеристик упорядоченной наноструктуры;
- определение температурного диапазона образования и существования упорядоченных наноструктур.

Научная новизна

Впервые методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии синхротронного излучения:

- получена информация о фазовых превращениях ряда карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ (n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22) в широком диапазоне углов с высоким временным разрешением. Ранее полученные данные были ограничены по температурному, или угловому диапазону или по временному разрешению [1, 2];

- получена информация о динамике формирования наночастиц серебра и установлены режимы термического разложения карбоксилатов серебра, обеспечивающие образование монодисперсных наночастиц;

- обнаружено образование упорядоченных структур из наночастиц серебра - трехмерных коллоидных кристаллов – в процессе термического разложения рассмотренного ряда карбоксилатов при $n > 8$.

Впервые установлены температурные диапазоны образования и существования коллоидных кристаллов из наночастиц серебра.

Практическая значимость работы

Обнаруженная в настоящей работе возможность образования при термическом разложении карбоксилатов серебра монодисперсных наночастиц и их самоорганизации в упорядоченную структуру может послужить методом как синтеза наночастиц, так и коллоидных кристаллов из них, а также быть основой для разработки методов получения таких наноструктур при использовании карбоксилатов других металлов.

На защиту выносятся:

1. условия образования монодисперсных наночастиц серебра при термическом разложении его карбоксилатов;
2. формирование при термическом разложении карбоксилатов серебра упорядоченной структуры, состоящей из наночастиц серебра;
3. условия образования упорядоченной структуры;
4. определение наименьшей длины цепи в ряду $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ (n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22), при которой наблюдается образование коллоидных кристаллов из наночастиц серебра;
5. структурные характеристики ТКК;
6. температурные диапазоны образования коллоидных кристаллов и их существования.

Апробация работы:

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях по использованию синхротронного излучения СИ-2004, СИ-2008, (Новосибирск, 2004, 2008); симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА–10 (Сочи, 2007), VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2007 (Москва, 2007), всероссийских конференциях по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007), «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах и 4 тезисах конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 55 рисунков, 3 таблиц, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 90 наименований.

Введение содержит обоснование актуальности работы и выбора исследуемых объектов, сформулирована цель работы.

Первая глава диссертации – литературный обзор. В первой и второй его части приведены данные о структуре карбоксилатов серебра и её превращениях при нагреве. Из обзора следует, что рассматриваемые соединения гомологичны по строению и в интервале температур до ~ 230 ˚С претерпевают ряд фазовых переходов, причем первый из них необратим, а остальные представляют собой переходы из одного жидкокристаллического состояния в другое. Рассмотрена возможная структура промежуточных фаз. Итогом термического разложения является металлическое серебро и продукты деструкции органического радикала. Ими являются одноименная кислота, олефин с укороченной или удвоенной длиной цепи и другие соединения. В третьей части описаны методы синтеза наночастиц. Анализ показал, что характеристики получаемых наночастиц зависят от метода их получения, многие из них приводит к значительному разбросу по размерам.

Рядом авторов указано на образование упорядоченных структур при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии. Краткому обзору имеющейся информации по самоорганизации нано- и микрочастиц посвящена четвертая часть. Ярким примером подобной структуры являются опалоподобные коллоидные кристаллы из полистирольных микросфер. Хотя в коллоидной химии образование ТКК известно давно, для наночастиц металлов оно было обнаружено лишь в конце 80-х годов прошлого века. Основным способом получения упорядоченных структур является синтез монодисперсных наночастиц, например, методом Бруста, и осаждение их из растворов на подложку. Изначально интерес к КС был обусловлен тем, что они являются основой фототермопроявляемых материалов (ФТПМ). В последней части главы представлена литературная информация о стадийности их проявления и о влиянии добавок и температуры проявления на морфологию образующихся частиц серебра, составляющих видимое изображение.

Во **второй главе** представлено описание экспериментальных установок и методик. Исходные карбоксилаты серебра были синтезированы обменной реакцией между $AgNO_3$ и натриевыми солями соответствующих кислот. За исключением специальных случаев образцы нагревались в кюветах из алюминиевой фольги или капиллярах. Основным экспериментальным методом являлась дифрактометрия синхротронного излучения. СИ имеет высокую интенсивность, малую расходимость по вертикали, непрерывный спектр в широком диапазоне длин волн. Данные свойства выгодно отличают его от излучения рентгеновских трубок, имеющего несколько интенсивных характеристических линий на фоне тормозного спектра и направленного во все стороны. Дифракционные исследования проведены на экспериментальной станции «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН. Она предназначена для изучения твердофазных реакций непосредственно в процессе их протекания, т.е. *in situ*. Для этого было

необходимо 1) - иметь высокую интенсивность падающего на образец излучения и 2) - собирать как можно больше дифрагированных фотонов. Выполнение первого требования достигнуто за счет применения фокусирующей рентгеновской оптики. Для реализации второй части по разрешению, быстродействию и регистрируемому угловому диапазону наиболее подходящим был рентгеновский однокоординатный детектор ОД-3, изготовленный также в ИЯФ СО РАН. Основанный на пропорциональной камере с разрезным катодом, он имел 3328 каналов, большой (~30˚) диапазон углов регистрации дифрагированного излучения при высокой загрузочной способности (до 200 кГц на ~ 0.5 угловых градусов). Сочетание этих качеств позволило провести эксперименты, где требовалось одновременно фиксировать события с высокими загрузками (область малых углов) и в то же время проследить за поведением некоторых пиков карбоксилатов в районе 2θ ~ 20˚. Для детектора автором были разработаны процедуры калибровки, а также написана программа для обработки экспериментальных данных. Кроме того, для проведения экспериментов был разработан и изготовлен реактор оригинальной конструкции, управляемый контроллером «Термодат17Е3», поскольку существующие приборы не позволяли работать в области малых углов в режиме на прохождение. Электронно-микроскопические исследования высокого разрешения проведены на электронном микроскопе JEM-2000FX.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных данных по исследованию фазовых превращений карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$, где n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22 и получению наночастиц из них в процессе термического разложения. Соединения были нагреты в диапазоне температур от комнатной до 350 ˚С со скоростью 5, 10, 20 ˚С в минуту. Динамика дифрактограмм, в частности, для стеарата серебра $C_{18}H_{35}O_2Ag$ приведена на рис.1. Для наглядности приведен диапазон углов до 2θ ~ 6˚. Цифрами 001, 002, 003 обозначены слоевые рефлексы исходной соли. Как и в

работах предыдущих исследователей [3], наблюдался ряд фазовых переходов при 122, 147, 157 и 185 ˚С. Интересно отметить, что во время существования жидкокристаллических фаз совершенство структуры возрастало. Это проявилось в узких пиках промежуточных фаз и значительном снижении фона в области малых углов.

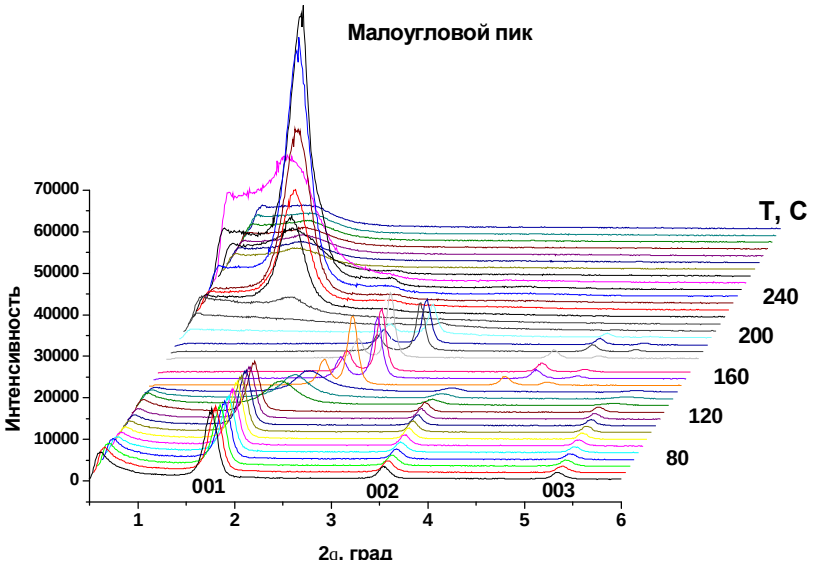
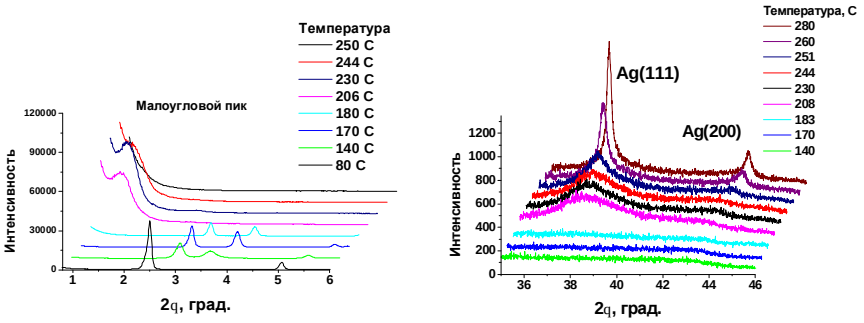


Рис. 1. Дифрактограммы стеарата серебра при различных температурах в области малых углов.

По мере повышения температуры пики кристаллической структуры промежуточных фаз исчезли совсем - возросла интенсивность малоуглового рассеяния. При Т ~ 215 ºС появился и быстро вырос интенсивный пик в районе 2θ ~ 1.5˚. Дальнейший рост температуры привел к падению его интенсивности и фактическому исчезновению при 275 ˚С. В исследованном ряду карбоксилатов появление пика в области малых углов было обнаружено для n > 8, для соединения с n=6 наблюдались только фазовые переходы, для n=8 - увеличение интенсивности малоуглового рассеяния, свидетельствующее об образовании полидисперсных наночастиц.

Эксперименты по изучению поведения пиков серебра в больших углах были проведены с одинаковой скоростью нагрева, но при другом положении детектора, поскольку первый пик серебра находился при 2θ ~ 37˚. Динамика дифрактограмм для лаурата серебра $C_{12}H_{23}O_2Ag$ приведена на рис.2.



а) б)

Рис. 2. Динамика дифрактограмм при нагреве лаурата серебра в области малых (а) и больших (б) углов.

Сравнение данных, полученных при одинаковой температуре, показало, что вместе с пиком в малых углах появились также и широкие пики металлического серебра, характерные для наноразмерных частиц. Рост температуры приводил к уменьшению интенсивности малоуглового пика, резко уменьшалась и ширина пиков серебра в средних углах. Такое поведение связано с увеличением областей когерентного рассеяния, т.е. укрупнением наночастиц в массивный образец (рис. 3). Эксперименты с

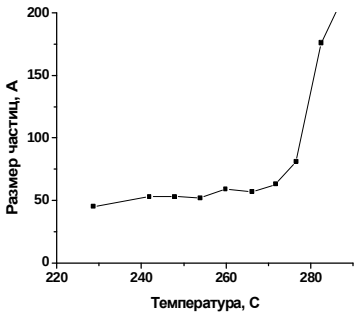


Рис.3. Зависимость размера частиц серебра от температуры.

нагревом карбоксилатов в открытой кювете показали, что еще до их полного разрушения появлялись пики металлического серебра в больших углах, быстро уменьшалась их ширина и росла интенсивность. Это связано с удалением продуктов разложения карбоксилатов, выполнявших роль защитных оболочек и, таким образом, образованием массивного образца.

Когда при нагреве стеарата серебра интенсивность пика в малых углах достигла максимального значения, образец быстро охладили. Часть образца растворили в гексане.

Оптический спектр (рис.4) имел характерную для наночастиц серебра полосу поглощения, обусловленную поверхностным плазмонным резонансом. Определение макрокомпонентов продуктов термолиза было проведено на другой части методом ИК-спектроскопии. Полученный спектр практически полностью совпал со спектром стеариновой кислоты.

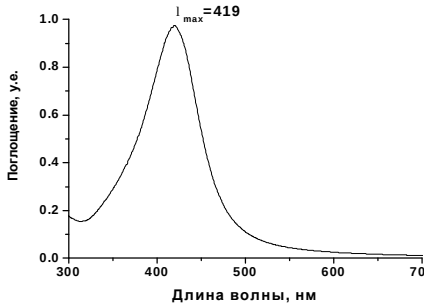


Рис.4. Спектр поглощения продуктов разложения стеарата серебра при 250 ˚С.

Для сравнения приведены данные по нагреву пленок ФТПМ на основе миристата ($C_{14}H_{27}O_2Ag$), бегената ($C_{22}H_{43}O_2Ag$) серебра. Обнаружено, что интенсивный рост малоуглового рассеяния начинался при более низких температурах, сопровождался одновременным снижением интенсивности пиков исходных карбоксилатов. Образования пика в малых углах не происходило.

В **четвертой главе** рассмотрены условия образования и некоторые характеристики коллоидных кристаллов. Образец, «замороженный» в состоянии, когда наблюдался малоугловой пик, без промежуточных

растворений был исследован с помощью электронного микроскопа. ПЭМ-фотография высокого разрешения приведена на рис. 5. Следовательно, пик в области малых углов являлся пиком от упорядоченной структуры из наночастиц серебра. Расположение частиц, показанное на рис.5, характерно как для гексагональной, так и для кубической упаковки. Диаметр частиц составил ~ 60 Å, а расстояние между их центрами – ~ 80 Å. Сравнение экспериментальных данных и рассчитанных для наночастиц диаметром 60 Å, составляющих ГЦК структуру с параметром ячейки 98 Å, показанное на рис.6, сделало выбор в пользу кубической.

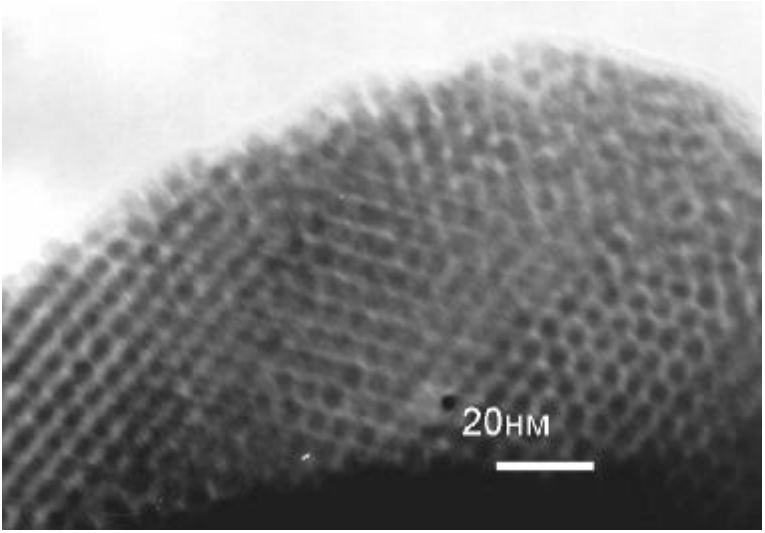


Рис.5. ВРЭМ-фотография упорядоченной структуры из наночастиц серебра.

Трехмерные упорядоченные структуры из частиц известны давно. Опал – наиболее известный пример подобной самоорганизации. В нем сферы из оксида кремния диаметром несколько сотен нанометров также образуют ГЦК структуру, названную фотонным кристаллом. Как и истинные кристаллы, коллоидные кристаллы также имеют несовершенства своей структуры, дефекты и другие свойства. С уменьшением длины углеводородной части совершенство структуры падает. Это может быть

связано с увеличением степени полидисперсности из-за уменьшения термической стойкости карбоксилатов серебра.

Одним из очевидных условий образования коллоидного кристалла является монодисперсность наночастиц в случае, если они одного типа. Узкое распределение по размеру частиц обеспечивается тогда, когда скорость образования зародышей наночастиц превышает скорость их роста.

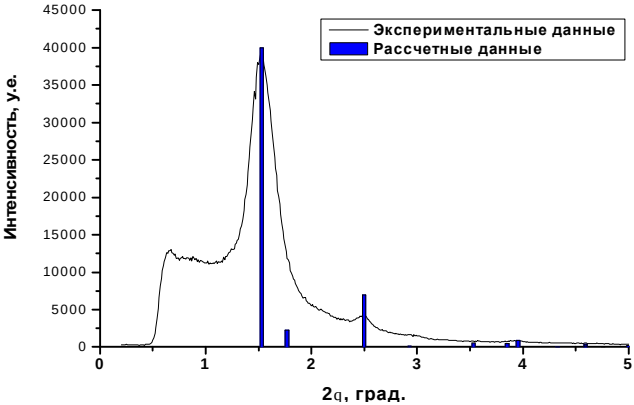


Рис. 6. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы для упорядоченной структуры с решеткой ГЦК и параметром решетки а=98 А.

В данном случае ингибиторами роста могли служить молекулы ПАВ, в частности, образующаяся в процессе разложения карбоксилатов одноименная кислота.

Практически важными вопросами являлись условия синтеза, температурная стабильность и диапазон температур существования. Образующиеся в процессе разложения карбоксилатов наночастицы были окружены защитной «шубой» из продуктов разложения карбоксилатов. В случае их удаления – в экспериментах с открытой кюветой – наночастицы серебра сразу же коагулировали в массивный образец, коллоидные кристаллы не формировались. За температуру образования упорядоченной

структуры принята температура возникновения пика в малых углах. В условиях закрытой системы – кюветы из фольги – и скорости нагрева 10 ˚С в минуту, были установлены следующие температуры существования упорядоченной структуры: для бегената - 220-260 °С, стеарата - 225-275 °С, пальмитата - 230-280 °С, миристата - 220-290 °С, лаурата - 220-280 °С, каприната – 240 – 290 ˚С. При изотермическом нагреве наноструктуры оставались стабильными в пределах температурного диапазона существования. Их разрушение с повышением температуры связано, надо полагать, с удалением защитной оболочки из продуктов разложения карбоксилатов.

Проведенная оценка влияния СИ на формирование коллоидных кристаллов показала, что она не превышает ошибок эксперимента.

Основные результаты и выводы

1. Проведена модернизация экспериментальной установки на канале СИ ВЭПП-3 «Дифракционное кино», позволившая осуществлять регистрацию дифрактограмм в области малых углов 2θ, начиная с ~ 0.5°.
2. Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения определены условия образования монодисперсных наночастиц серебра, образующихся при термическом разложении его карбоксилатов;
3. Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения установлено, что при термическом разложении ряда карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ (n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22), образующиеся наноразмерные частицы серебра упорядочены в периодическую структуру, т.е. образуют трехмерный коллоидный кристалл при n > 8.
4. Экспериментально установлено, что для формирования упорядоченных структур необходимо проводить разложение карбоксилатов в системе, которая исключает удаление продуктов реакции, обеспечивающих изоляцию индивидуальных наночастиц от контактов друг с другом.

5. Установлено, что структура образовавшегося трехмерного коллоидного кристалла является кубической гранецентрированной для продуктов разложения длиноцепочных карбоксилатов серебра. С уменьшением длины углеводородной цепи совершенство структуры также уменьшается.
6. Экспериментально установлены температуры образования и диапазоны устойчивого существования упорядоченных наноструктур.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Bokhonov B.B., Sidelnikov A.A., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Burleva L.P., Whitcomb D.R. Thermal and mechanochemical initiated phase transformations in silver carboxylates // Journal of Imaging Science and Technology. -2003. -V.47. -№ 2. -P. 89-99.

2. Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Burleva L.P., Whitcomb D.R. *In situ* X-ray investigation of metallic silver phase formation from silver myristate thermal decomposition and from its reduction in photothermographic films // Journal of Imaging Science and Technology. - 2005. - V. 49. -№ 4. -P. 189-199.

3. Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Burleva L.P., Whitcomb D. R. *In situ* X-ray investigation of the formation of metallic silver phases during the thermal decomposition of silver behenate and thermal development of photothermographic films // Journal of Imaging Science and Technology. - 2007. - V. 51. -№ 4. -P. 385-390.

4. Шарафутдинов М.Р., Бохонов Б.Б. *In situ* исследование термического разложения карбоксилатов серебра с использованием синхротронного излучения. // Симпозиум “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах”: Тезисы докладов. – Сочи, 2007. - Т. 2. - С. 223-224.

5. Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Юхин Ю.М., Толочко Б.П. Морфологический дизайн наноразмерных частиц, образующихся при

разложении карбоксилатов металлов // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО-2007): Тезисы докладов. - Новосибирск, 2007. - С. 49.

6. Шарафутдинов М.Р., Бохонов Б.Б., Юхин Ю.М., Сидельников А.А. Исследование процессов формирования наночастиц серебра при разложении его карбоксилатов // VI Национальная конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ 2007): Тезисы докладов. - Москва, 2007. - С. 184.

7. Шарафутдинов М.Р., Бохонов Б.Б., Юхин Ю.М. *In situ* исследование свойств упорядоченных структур из наночастиц серебра с помощью синхротронного излучения // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО-2009): Тезисы докладов. - Екатеринбург, 2009. - С. 892-893.

Список цитированной литературы:

1. An in situ high-temperature diffraction study of phase transformations in silver behenate / T. N. Blanton, S. Zdzieszynski, M. Nicholas, S. Misture // Powder diffraction. - 2005. - Т. 20. - №2. - P. 94-96.

2. Thermal decomposition process of silver behenate / X. Liu, S. Lu, J. Zhang, W. Cao // Thermochimica Acta. - 2006. - Т. 400. - P. 1-6.

3. Исследование структурных превращений при термическом разложении стеарата серебра / В. М. Андреев, Л. П. Бурлева, В. В. Болдырев // Известия Сибирского Отделения АН СССР, Серия Химических Наук. - 1984. - Т. 15. - №5. - С. 3-8.

Подписано к печати 28 мая 2009 г.

Тираж 100 экз. Заказ № 860

Отпечатано «Документ-Сервис», 630090

Новосибирск, Институтская 4/1, тел. 335-66-00