

НАНОКОМПОЗИТЫ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Б. В. РОМАНОВСКИЙ, Е. В. МАКШИНА

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

NANOCOMPOSITES AS FUNCTIONAL MATERIALS

B. V. ROMANOVSKY, E. V. MAKSHINA

Matrix isolation of ultradisperse metal and oxide particles within the porous solids represents one of the routes in preparing the functional nanocomposites. Methods of in situ synthesis of such nanoparticles in the channels and cavities of micro and mesoporous molecular sieves basing on polynuclear metal complexes as well as the properties of prepared materials are considered.

Одним из способов получения функциональных нанокompозитов является матричная изоляция ультрадисперсных частиц металлов и оксидов в пористых твердых телах. В статье рассмотрены методы in situ синтеза таких наночастиц в каналах и полостях микро- и мезопористых молекулярных сит из полиядерных металлокомплексов, а также свойства полученных материалов.

journal.issep.rssi.ru

Наряду с информационными и биотехнологиями нанотехнологии, по признанию мировой научной элиты, в XXI веке будут определять направление научно-технического прогресса.

Промышленное обозрение. 2001. № 21

ВВЕДЕНИЕ

Атомы и молекулы представляют собой наименьшие строительные единицы, из которых образованы все простые и сложные вещества. Когда мы говорим о каком-либо веществе или материале, представляющем собой совокупность огромного числа (порядка 10^{23}) атомов и молекул, то имеем в виду, что его основные свойства, такие как плотность, электропроводность, растворимость, температура плавления, не зависят от того, какого размера частица этого материала взята для исследования — 1 см или 1 мм. Например, литр воды закипит точно при такой же температуре, как и миллилитр ее. Говоря более строго, физические и физико-химические характеристики вещества или материала инвариантны относительно его количества или размера. Однако это утверждение справедливо только до определенных пределов, а именно когда хотя бы в одном измерении протяженность изучаемого объекта становится меньше 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), его свойства перестают быть инвариантными — они, как правило, становятся размернозависимыми. Последней признаком принципиально важен для корректного определения таких терминов, как “наночастица”, “нанопроволока”, “нанопленка”, получивших сейчас широкое распространение в самых разнообразных разделах науки и техники. Система получает приставку “нано” не потому, что ее размер становится меньше 100 нм, а вследствие того, что ее свойства начинают зависеть от размера. Не менее важно для понимания специфических особенностей наночастиц и то обстоятельство, что по своим свойствам они отличаются как от объемной фазы вещества, так и от молекул или атомов, их составляющих. Стоит упомянуть об этимологии приставки “нано”.

Она заимствована из латинского языка и имеет значение “маленький”, “крошечный” (отсюда, кстати, медицинский термин, обозначающий человеческий недуг – нанизм, или карликовость).

Хотя нанохимия и нанотехнология выделились в самостоятельные разделы науки и техники в начале 1990-х годов, уникальные свойства наносистем уже давно получили практическое применение. Наверное, самый известный пример – это противозагарный крем, в состав которого входят рассеивающие УФ-излучение Солнца наночастицы TiO_2 благодаря тому, что их размеры не превышают 400 нм, то есть длины волн этих лучей. Менее известно, что именно благодаря нанотехнологиям получили столь широкое развитие системы хранения информации, а также мобильной связи, теоретическому обоснованию и практической реализации которых мы обязаны, в частности, трудам академика Ж.И. Алферова, удостоенного в 2002 г. Нобелевской премии по физике. По мнению другого Нобелевского лауреата, Р. Смолли, в нанотехнологиях содержатся ответы на все наиболее актуальные вопросы нашего существования, связанные со здоровьем человека, его пищей и водой, энергоснабжением, средствами связи и т.п. Важность развития этой сравнительно молодой отрасли наших знаний о веществах и материалах подтверждается появлением в течение только последнего десятилетия нескольких специализированных научных журналов, новых исследовательских лабораторий, научных советов и обществ, проведением многочисленных конференций и симпозиумов, в названии которых фигурирует приставка “нано”.

Рассказу об одном из разделов современной науки о наносистемах – получению и свойствах нанокompозитов, которые представляют собой ансамбли металлических или оксидных наночастиц, изолированных в твердых телах-матрицах, а также некоторых областях практического применения этих новых материалов, посвящена настоящая статья.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Все способы получения систем, содержащих наноразмерные частицы, можно разделить на две группы: методы диспергирования и методы агрегации. Уже сами названия этих двух групп методов указывают на принципиальную противоположность их синтетических стратегий и тактик. В первом случае необходимо тем или иным способом раздробить крупные частицы материала до наноразмеров, затратив при этом значительное количество энергии на резкое увеличение поверхности раздела твердое тело–жидкость (или газ). Так, суммарная поверхность всех частиц, содержащих-

ся в порошке металлического Ni и имеющих средний размер 0,1 мм, увеличивается в 1000 раз при их диспергировании до размера 100 нм, а сам порошок становится пирофорным, то есть воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Во втором способе наночастицы образуются в результате химического превращения соединения-предшественника (прекурсора) с последующей агрегацией молекул или атомов продукта реакции. Например, при восстановлении водных растворов солей палладия газообразным H_2 атомы металлического Pd быстро собираются в крупные кристаллики, которые оседают на дно реакционного сосуда. Здесь главная задача состоит в том, чтобы найти способ, позволяющий частицам продукта расти только до наноразмеров. Однако, как нетрудно видеть, у этих двух различных способов получения ультрадисперсных частиц материала есть один общий термодинамический враг – большой избыток поверхностной свободной энергии, который и является движущей силой самопроизвольного, если не предпринять соответствующих мер, укрупнения наночастиц с потерей их уникальных свойств, как это наглядно иллюстрирует рис. 1.

Между тем в арсенале химиков имеется эффективный синтетический прием, позволяющий обойти главный недостаток наноразмерных частиц – их ярко выраженную склонность к укрупнению своих размеров. Этот прием состоит в так называемой матричной изоляции наночастиц в массивных или пористых телах (рис. 2), которая полностью или почти полностью исключает их слипание в большие агрегаты и тем самым весьма эффективно стабилизирует наносистемы.

Ниже мы рассмотрим метод стабилизации наночастиц, в котором как изолирующие матрицы используются микро- и мезопористые молекулярные сита. Более подробно о молекулярных ситах, и в частности о цеолитах, можно прочитать в статье А.А. Кубасова, опубликованной ранее в СОЖ [1]. Здесь лишь укажем

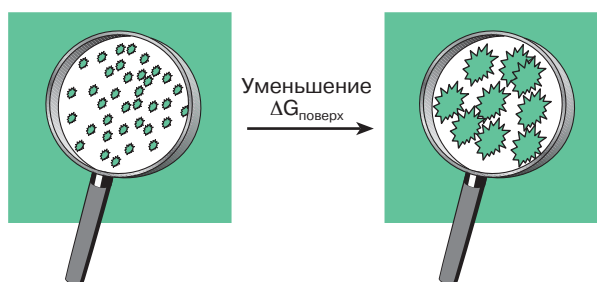


Рис. 1. Термодинамическая нестабильность наночастиц. Движущей силой процесса самопроизвольной агрегации этих частиц является огромный избыток поверхностной свободной энергии, который резко снижается при их укрупнении

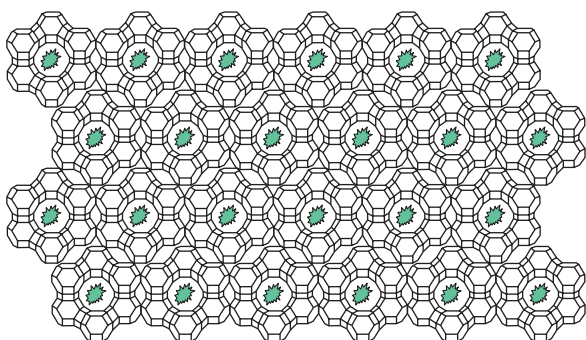


Рис. 2. Избежать агрегации наночастиц можно, “заперев” их внутри твердого тела, обладающего пористой структурой

на особенности молекулярных сит, которые наиболее важны в контексте проблем, рассматриваемых в настоящей статье. Их специфика состоит в том, что размер внутренних пор имеет строго определенное значение, постоянное для данного структурного типа, благодаря чему их можно использовать для “отсеивания” молекул по размерам. Диаметр пор, которые доступны для адсорбирующихся молекул, может изменяться в широких пределах – от 0,3 до 2 нм (микропоры по классификации IUPAC – Международного союза чистой и прикладной химии), от 2 до 30 нм (мезопоры) и выше 30 нм (макропоры). К настоящему времени получено более 200 различных типов молекулярных сит, отличающихся по химическому составу, текстурным характеристикам (удельная поверхность, размер и форма пор), адсорбционной способности.

Особый интерес представляют молекулярные сита типа MCM-41, синтез которых был осуществлен в 1992 г. и которые привлекают все более пристальное внимание исследователей как совершенно уникальные мезопористые материалы. Действительно, структуру этих молекулярных сит можно представить себе в виде пучка наноразмерных полых трубок строго определенного диаметра. Стенки нанотрубок построены из аморфного SiO_2 , но поскольку сами трубки правильно упакованы в пространстве, то в таком твердом теле, как говорят кристаллографы, отсутствует ближний порядок, но есть дальний порядок. Поэтому эти молекулярные сита иногда называют мезопористыми мезофазными материалами (МММ). Самое привлекательное в МММ – это то, что, изменяя условия их получения, можно целенаправленно изменять размер нанотрубок от 3 до 10 нм. При этом удельная поверхность таких материалов обычно составляет около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Вполне понятно, что последнее обстоятельство имеет принципиальное значение при синтезе нанокompозитов методом мат-

ричной изоляции, поскольку их свойства, как отмечено выше, являются размерно-чувствительными.

Одним из наиболее распространенных методов матричной изоляции ультрадисперсных частиц металлов, оксидов, сульфидов и т.п. является так называемый *in situ* синтез. Он заключается в том, что сначала в порах матрицы из паров или растворов адсорбируют соединение-предшественник (прекурсор), а затем прекурсор превращают в целевой продукт – металл или оксид – непосредственно в этих же порах. Иными словами, химическую реакцию проводят не в реакторах обычных размеров (колба, стакан, пробирка), а в нанореакторах. Понятно, что в такого рода реакторах диаметры частиц образующихся продуктов ограничены размерами пор, так что при подходящей его геометрии, например в форме сосуда с узким горлом, они остаются “запертыми”, или иммобилизованными, внутри матрицы.

Метод *in situ* синтеза был разработан в середине 1970-х годов в одной из лабораторий химического факультета МГУ, где удалось получить фталоцианиновые комплексы некоторых переходных металлов в полостях молекулярного сита NaY [2]. Это микропористое молекулярное сито имеет поры, по форме напоминающие бутылку с узким горлом. Вначале в этих порах адсорбировали молекулы летучих карбониллов металлов, затем матрицу с адсорбированным прекурсором обрабатывали при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ фталонитрилом. В результате внутри матрицы образовывалась очень устойчивая молекула фталоцианинового комплекса металла, которая уже не могла выйти из полости. Таким образом, была достигнута молекулярная дисперсность фталоцианиновых комплексов, пространственно изолированных друг от друга. Позже такие соединения-включения получили в научной литературе общее наименование “ship-in-bottle” системы.

Совершенно аналогичный описанному выше синтетический прием может быть использован и при создании нанокompозитных материалов на основе молекулярных сит. На рис. 3 показан пример *in situ* получения наночастиц оксида железа и металлического железа из карбонильного комплекса Fe, предварительно адсорбированного в полостях микропористой цеолитной матрицы. В данном случае был использован сравнительно крупный трехъядерный прекурсор, содержащий три атома Fe и 12 лигандов CO. Такой выбор соединения-предшественника связан с тем, что при наличии нескольких атомов металла в исходном прекурсоре его окисление или восстановление сразу приводит к многоатомному образованию – оксидному или металлическому кластеру. Подвижность таких частиц внутри пористой матрицы резко ограничена, что снижает вероятность их агрегации и стабилизирует в высокодисперсном состоянии. В этом отношении полиядерные

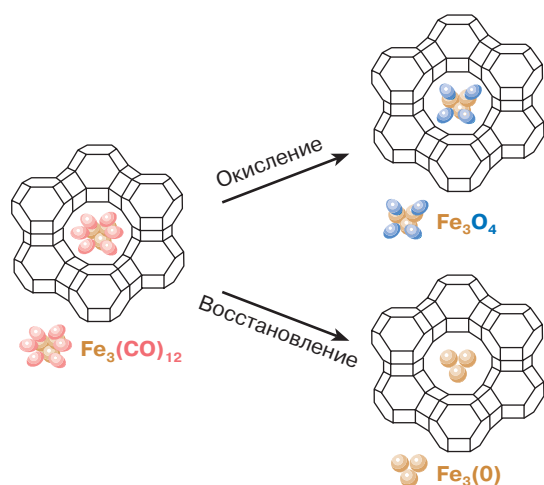


Рис. 3. Окисление или восстановление трехъядерного карбонила железа (для упрощения показана лишь часть лигандов CO) в стерически ограниченном пространстве внутри полости цеолита NaY приводит к образованию внутри полости наночастиц оксида железа или металлического железа. Молекула прекурсора проникает в полость через “окно” размером около 0,8 нм; свободный диаметр полости составляет 1,2 нм

металлокомплексы как прекурсоры имеют вполне определенные преимущества перед соединениями, содержащими только один металлический атом, например солями.

В приведенном выше примере размер и форма образующихся наночастиц оксида или металла предопределялись особой геометрией полости микропористого цеолита, в которой происходило превращение прекурсора. Такая специфическая форма полостей, где находятся наночастицы, практически полностью изолирует их друг от друга и исключает какое-либо взаимодействие. В этом случае наночастицы приобретают свойства так называемых квантовых точек, где электроны ведут себя не так, как в твердом теле бесконечной протяженности — массивном металле, полупроводнике или изоляторе, а как в потенциальном ящике, то есть должны описываться квантово-механической моделью. Такие квантовые точки, стабилизированные в инертных матрицах, могут служить для записи и хранения информации и сейчас рассматриваются как перспективные материалы в оптоэлектронике.

Совершенно иной результат дает использование матриц типа МММ с иной геометрией каналов — непересекающих мезопор. После заполнения таких пор металлосодержащим прекурсором, например карбонилем железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, с его последующим восстановлением в них образуются нитевидные кристаллы металличе-

ского железа диаметром около 2 нм и длиной более 100 нм. Достоинство такой системы с магнитными нанопроволоками состоит в том, что они изолированы друг от друга и строго параллельны. Это дает возможность использовать магнитный наноккомпозит такого типа, характеризующийся сверхвысокой плотностью записи, для считывания изображений с помощью зонда в так называемых магнитно-силовых микроскопах с атомным разрешением.

Интересно отметить, что нитевидные кристаллы металлов, имеющие наноразмерные диаметры, внутри мезопор плавятся при температурах, на несколько сот (!) градусов более низких, чем температура плавления объемной фазы. Так, нанопроволоки металлического Pd уже при 200°C распадаются на отдельные капли жидкого металла и в таком виде застывают при охлаждении, что можно увидеть в электронный микроскоп.

Другим, не менее привлекательным свойством многоядерных металлокомплексов при их использовании как прекурсоров в *in situ* синтезе наноматериалов является их способность сохранять соотношение металлических компонентов после окислительно-восстановительных обработок. Эта особенность двух- и полиметаллических комплексов становится решающим фактором в том случае, когда нужно получить однородные по составу наночастицы сплава или смешанного оксида. Действительно, введение в микропористый цеолит NaY индивидуальных соединений металлов, например $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, с последующим разложением их до оксидов и восстановлением до металлов не приводит к образованию внутри матрицы частиц никель-медного сплава. Такой результат связан с эффектом сегрегации (разделения) этих двух металлов вследствие почти 200-градусного различия в температурах восстановления их оксидов. В то же время эффекта сегрегации можно избежать, если в качестве прекурсора использовать тетраядерный никель-медный комплекс, который изображен на рис. 4. При введении этого прекурсора в цеолитную матрицу с последующим восстановлением водородом всего лишь при 200°C в ее полостях образуются ультрадисперсные частицы NiCu-сплава, совершенно однородные по своему составу и обладающие необычайно высокой активностью в каталитической реакции дегидрирования циклогексана.

Второй пример удачного использования полиядерных металлокомплексов при получении наноккомпозитных материалов относится к синтезу нанокристаллов перовскитов в порах мезопористых молекулярных сит МСМ-41. Перовскиты являются кристаллическими веществами состава LnMO_3 , где Ln — редкоземельный металл, М — переходный металл. Перовскитная структура замечательна, во-первых, тем, что в ней могут стабилизироваться элементы в нетипичных степе-

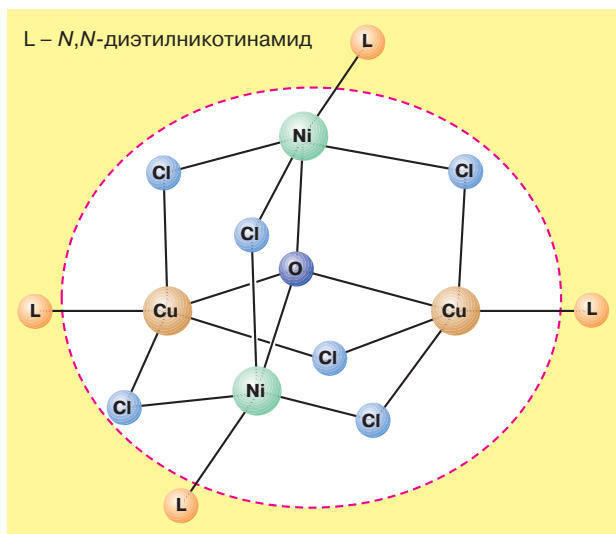


Рис. 4. Тетраядерный никель-медный комплекс при контакте с цеолитной матрицей теряет четыре лиганда L, так что в поры входит только небольшой его остов $Ni_2Cu_2Cl_6O$, который при восстановлении образует наночастицы сплава NiCu

нях окисления, которые не реализуются в других соединениях этих элементов, например катионы Cu^{3+} или Co^{4+} . Во-вторых, благодаря высокой подвижности структурных анионов O^{2-} перовскиты могут легко отдавать и запасать кислород, то есть служить своеобразными его “депозитариями”. В частности, благодаря этой особенности перовскиты в некоторых гетерогенно-каталитических процессах окисления оказываются даже более активными, чем самые лучшие, но очень дорогие Pt-содержащие катализаторы. Однако у перовскитов как катализаторов есть один серьезный недостаток: их удельная поверхность очень невелика; в лучшем случае она не превышает нескольких десятков m^2/g , что резко ограничивает их потенциальные возможности. В связи с этим неоднократно предпринимались попытки получить ультрадисперсные частицы перовскитов, закрепленные на поверхности таких носителей, как SiO_2 и Al_2O_3 , которые, впрочем, не привели к успеху. Ситуация радикально изменилась после того, как были синтезированы мезопористые молекулярные сита MCM-41, о которых уже упоминалось выше. В последние несколько лет в Квебекском университете (Laval University at Quebec) и Московском университете был успешно реализован *in situ* синтез наночастиц перовскита состава $LaCoO_3$ путем окислительного превращения двойной лантан-кобальтовой соли лимонной кислоты $НОС(CH_2COOH)_2COOH$, водным раствором которой была пропитана мезопористая матрица MCM-41 (схему этого синтеза иллюстрирует рис. 5). Наноразмерный

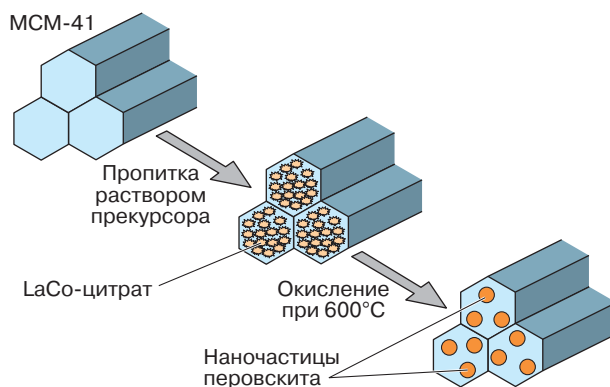


Рис. 5. Схема синтеза нанокompозита, представляющего собой ультрадисперсные частицы перовскита $LaCoO_3$ в каналах молекулярного сита MCM-41

характер образовавшихся частиц перовскита был доказан методами рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентного микроанализа. В первом случае даже при 40%-ном содержании $LaCoO_3$ в матрице MCM-41 на рентгенограммах отсутствовали пики, соответствующие объемным фазам перовскита, а также оксидов лантана и кобальта. Это означает, что либо перовскит вообще не образовался и разложение цитратного прекурсора привело к смеси индивидуальных оксидов, либо размер его частиц меньше, чем область когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Во втором соотношении металлов в шести различных точках исследуемого материала было строго постоянным и равным 1 : 1, как и в исходном цитрате. В совокупности оба эти результата дают основания полагать, что наночастицы в мезопорах матрицы MCM-41 принадлежат перовскиту. Если это так, то удельная поверхность этих частиц составляет не менее $150 m^2/g$. Более того, восстановление полученного материала водородом показало, что в наночастицах перовскита кислородный дефицит оказывается на порядок выше, чем в объемном материале $LaCoO_3$. Неудивительно поэтому, что каталитическая активность таких ультрадисперсных частиц перовскита на два порядка выше, чем у обычного низкодисперсного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры лишь очерчивают круг тех фундаментальных и прикладных проблем, которые сейчас решаются в быстро развивающемся и весьма перспективном разделе современной химии и химической технологии – синтезе функциональных нанокompозитов. Уникальные свойства этих новых материалов могут найти широкое практическое применение в самых разнообразных областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

* * *

1. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. Т. 3, № 5. С. 58–65.

2. Романовский Б.В. Соединения включения на основе цеолитов: Синтез, физико-химические свойства и применение как катализаторов // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 4. С. 742–753.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

Борис Васильевич Романовский, доктор химических наук, профессор химического факультета МГУ. Область научных интересов – гетерогенный катализ, цеолиты, нанокompозиты. Опубликовано более 350 работ.

Екатерина Владимировна Макшина, студентка V курса химического факультета МГУ. Область научных интересов – гетерогенный катализ, нанокompозитные материалы. Опубликовано семь работ.