

# СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ СОЛЬ /КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР -НОВЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ.

В.П.Новиков

Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников АН РБ

220072 Минск, П.Бровки, 17

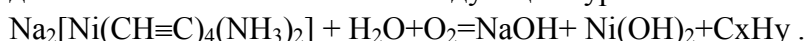
e-mail: [novikov@ifftp.bas-net.by](mailto:novikov@ifftp.bas-net.by)

**Введение.** Коллоидные кристаллы представляют собой совокупность наночастиц организованных в упорядоченные структуры подобные кристаллам с той разницей, что в узлах их решеток находятся не атомы или молекулярные группы, а наночастицы. Коллоидные кристаллы являются объектами оптоэлектроники, могут использоваться как прекурсоры для получения плотной нанокерамики или нанокompозитов, а так же средой и шаблоном для синтеза других упорядоченных наноструктур [1].

Получение этих объектов производится из коллоидных растворов путем их осаждения или при медленном (несколько суток) испарении растворителя. Получение упорядоченных наноструктур такого типа является сложной технологической задачей связанной с предотвращением образования рыхлых фрактальных кластеров при коагуляции коллоидных растворов[2]. Решается эта проблема введением в состав коллоидного раствора веществ, адсорбирующихся на поверхности наночастиц и влияющих на характер взаимодействия между наночастицами. К таким веществам относятся электролиты, меняющие кулоновский заряд частиц, или полимеры, создающие на их поверхности структурно механический барьер. В присутствие таких добавок процесс формирования коллоидных кристаллов происходит более управляемо и с большей скоростью. Так в [3] качестве такой добавки использовался растворимый полимер триметил целлюлоза.

В данной работе мы предлагаем новый способ получения коллоидных кристаллов в основе которого положен обнаруженный нами эффект образования упорядоченной композиционной структуры "наночастицы/неорганическая соль" при кристаллизации неорганических солей в концентрированных гелях коллоидных частиц.

**Эксперимент.** Объектом исследования служили наночастицы функционализированного углерода, полученного в реакции окислительной дегидроконденсации металл-ацетилен-аммиачных комплексов. Синтез состоял в гидролизе и окислении аммиачного раствора данного комплекса согласно следующего уравнения:



Полученное и очищенное от продуктов реакции вещество представляло собой пористые гранулы желто-коричневого цвета. Углеродное вещество по данным просвечивающей электронной микроскопии состоит из частиц размером 5 nm.

Нами было обнаружено, что сушка гелей углеродных суспензии содержащих определенное количество аммонийных солей (10-30мас%) приводила к образованию оптически однородного продукта с кристаллической огранкой частиц.

Рентгенограмма данного вещества представляла собой суперпозицию рентгенограмм аммонийной соли и аморфного углерода. Наночастицы углерода образовывали упорядоченную подсистему ("коллоидный кристалл"), что проявлялось в появлении в области малых углов  $2\Theta=0,5-5$  спектра рассеяния рентгеновских лучей двух дифракционных максимумов, соответствующих упорядочению наночастиц с периодом около 5 nm. (См рис. 1). Соль можно было удалить из композита путем ее растворения в воде или путем возгонки. Кристаллический габитус материала и оптические свойства (цвет и прозрачность) сохранялись. Исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показало, что сохранялись и упорядоченная структура углеродных частиц. Исследования методом

СЭМ обнаружило наличие иерархической сверхструктуры полученного объекта. сверхструктура в упорядочении наночастиц углерода представляет собой плоские домены плотности наночастиц углерода. Выявить их можно путем частичного окисления образца на воздухе. На Рис 2. представлены микрофотографии иллюстрирующие иерархическое упорядочение в исследуемых объектах.



Рис 1. Кривые малоуглового рассеяния для образца коллоидного кристалла наноуглерода, отчищенного от  $\text{NH}_4\text{Cl}$  методом возгонки при  $250\text{ C}$ .

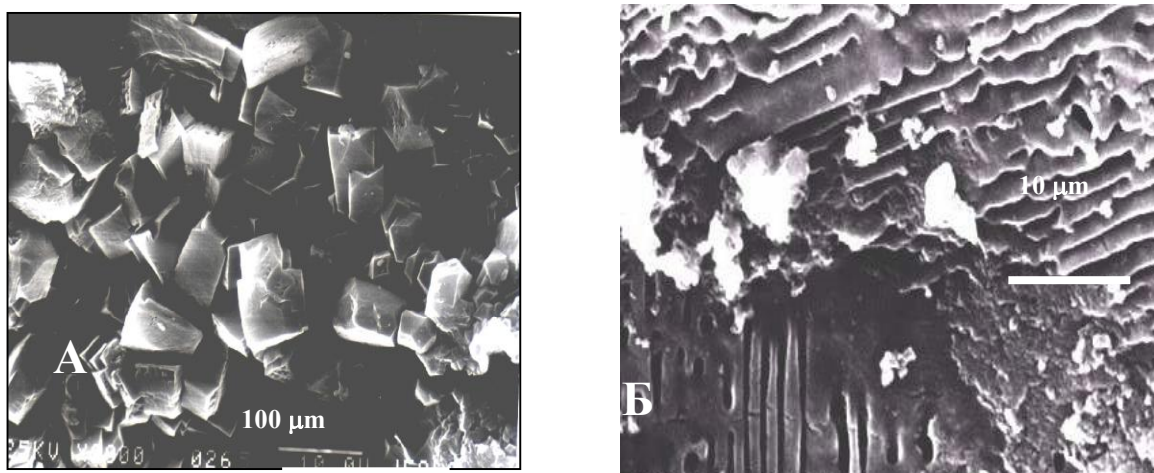


Рис.2 Иерархическое упорядочение углеродных наночастиц в коллоидном кристалле.

Наблюдается упорядочение в трех масштабах:  
 Уровень габитуса  $100\ \mu\text{m}$  (А), уровень доменов плотности  $10\ \mu\text{m}$  (Б), уровень решетки коллоидного кристалла  $5\ \text{nm}$ .

**Обсуждение.** Обычно при испарении растворителя из многокомпонентных гетерогенных систем происходит кристаллизация неорганической компоненты, а коллоидные частицы выталкиваются в свободное пространство, образуя рыхлые агрегаты. Таким образом, сухой осадок содержит две визуально различимые фракции - кристаллы неорганической компоненты и пористые агрегаты, состоящие из коллоидных частиц. Такое распределение компонентов гетерогенной системе, как правило, соответствуют минимуму свободной энергии, связанное с уменьшением поверхностной энергии раздела фаз и энергией упругих напряжений между твердыми компонентами. В обнаруженном нами случае происходит своего рода экстракция коллоидных частиц растущим кристаллом с образованием упорядоченной композиции. Причина проявления этого эффекта можно объяснить высоким химическое сродством между молекулярными группами - компонентами кристалла и поверхностью. Согласно данным функционального и химического анализа поверхность частиц содержит определенное количество карбоксильных групп и ионов никеля. Эти функциональные группы и ионы образуют донорно-акцепторные связи как с катионами, так и с анионами растущего кристалла. Таким образом, функциональный покров на поверхности частиц обеспечивает сродство углерода к неорганической соли, и тем самым способствует "сокристаллизации" двух этих подсистем. Известно, что упорядоченное расположение частиц в упругой матрице соответствует минимуму упругой энергии системы. Этим можно объяснить как образование коллоидного кристалла, так и доменов плотности частиц в нем. Нами показано, что обнаруженное явления является достаточно общим. Так например, используя различные скорости кристаллизации и различные аммонийные соли нами были получены коллоидные частиц углерода различного размера и габитуса (см. рис 2). Подобную структуру получена с использованием этого же принципа в системе коллоидные частицы  $AgJ / NH_4J$ .

Представленное в работе явление может служить основой эффективного, производительного способа получения коллоидных кристаллов. Наибольшее преимущество перед существующими методами оно имеет для тех случаев, когда необходимо не только создать плотную, упорядоченную структуру коллоидных кристаллов, но и получить из них гранулы определенной формы и размера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- [1] I.Soten, G.A.Ozin *Current Opinion in Colloid & Interface Science* V 4, p.325 (1999)
- [2] S.Buch, H Dolhahe, A. DuChesne at.al. *Eur.J. Inorg. Cem.* 23, 1643 (1999)  
Shelekhina V.M., Prokhorov O.A., Vityaz P.A., Stupak A.P., Gaponenko S.V., Gaponenko N.V. *Synthetic Metals*, V.124, p. 1-3. (2001)
- [3] Kohji Yoshinaga, Megumi Chiyoda, Hisanori Ishiki and Tsuneo Okubo *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 204, N 1-3, 23 2002, P. 285 (2002)