

## ФОТОХИМИЧЕСКИЙ, СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ И СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНО- И МЕЗОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

The paper reviews the current status of the researches at the Chair of Inorganic Chemistry in the synthesis of nanostructures and mesostructured materials with the use of photocatalytic lithography, thermally-induced polycondensation of oxoacids and sonochemical treatment of active metals and their alloys.

В последние годы развитие теории и практики неорганического синтеза было связано прежде всего с разработкой новых подходов к созданию неорганических структур со сложной организацией, а также методов получения мезопористых материалов и метастабильных полиморфных форм кристаллических веществ. Именно в этих направлениях в последнее десятилетие развиваются исследования на кафедре неорганической химии с широким привлечением в качестве химико-синтетических средств фотохимических, сольвотермических и сонохимических методов.

### 1. Фотохимический синтез планарных металлических структур субмикронного разрешения

Ранее в рамках исследований, выполнявшихся в течение многих лет на кафедре неорганической химии и в НИИ физико-химических проблем БГУ, было показано, что зарядение поверхностных состояний при облучении пленок диоксида титана (аморфного, аморфно-кристаллического) может быть использовано для селективного химического осаждения металлов, и на этой основе были разработаны принципиально новые фотолитографические процессы [1, 2]. Дальнейшие исследования в этом направлении позволили установить, что в случае наноструктурных пленок  $\text{TiO}_2$ , допированных ионами металлов, могут реализовываться и чисто химические механизмы формирования скрытого изображения, не связанные с эффектами фотозарядения и, следовательно, не подверженные растеканию зарядов [3]. В основе этих фотопроцессов лежит генерация промежуточных валентных состояний таких металлов, как палладий и золото, которые способны стабилизироваться в наноструктурных оксидных матрицах. В системах такого рода фотогенерированное скрытое изображение конвертируется в проявляемое, образованное каталитически активными металлическими частицами в результате диспропорционирования одновалентного палладия (золота) [4, 5], а эффективность первичного фотопроцесса может быть резко увеличена за счет эффектов удвоения квантового выхода при использовании в качестве химических сенсibilizаторов оксалатов и аналогичных соединений, способных отдавать два электрона при захвате одной фотодырки из  $\text{TiO}_2$  [5]. Разработанный фотокаталитический литографический процесс позволяет получать металлические рисунки (дорожки, каталитические площадки для выращивания углеродных нанотрубок [5, 6] и др.) с микронным разрешением при использовании для экспонирования УФ-излучения, причем рисунки можно получать как на диэлектрических, так и на проводящих подложках, поскольку скрытое изображение формируется в результате протекания не электрохимических, а фотохимических процессов.

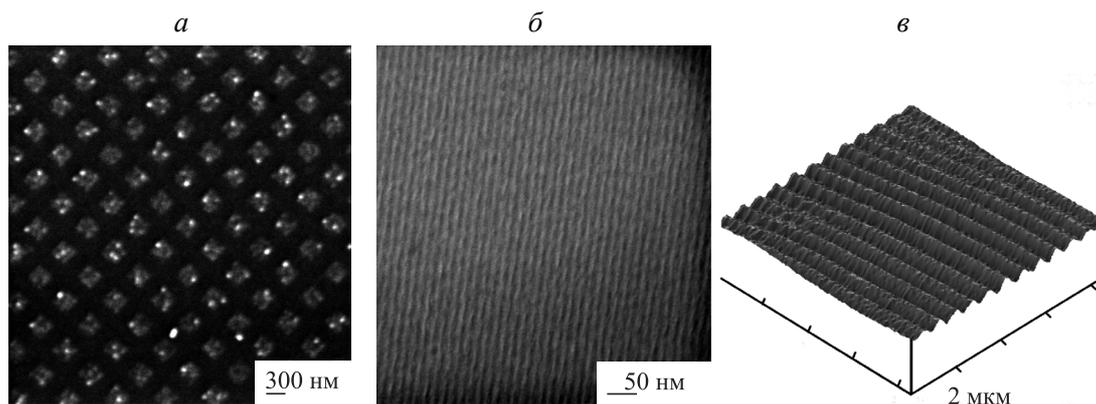


Рис. 1. Никелевые рисунки субмикронного разрешения, полученные с помощью электронно-лучевого облучения (а) и синхротронного облучения 13,5 нм (б). Атомно-силовое изображение участка рисунка в виде параллельных линий шириной 100 нм (в)

Кардинальным образом повысить разрешение и перейти в область субмикронных размеров генерируемых металлических элементов можно путем использования для экспонирования электронного пучка либо синхротронного излучения. Выполненные исследования показали, что указанные средства экспонирования в сочетании с последующим химическим осаждением никеля позволяют получать никелевые рисунки с размером элементов 100 нм и менее (рис. 1). Еще одним дополнительным фак-

тором, обеспечивающим повышение предельной разрешающей способности процессов фотоселективного осаждения с использованием пленок  $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$ , является дополнительное повышение числа центров роста никелевой фазы (до 1800 проявляемых палладиевых центров в расчете на  $1 \text{ мкм}^2$ ) при переходе к указанным источникам облучения по сравнению с традиционным экспонированием УФ-светом. Высокая чувствительность таких фотолитографических систем позволяет формировать рисунки при очень малых дозах облучения (менее  $380 \text{ мКл/см}^2$  в случае экспонирования электронным пучком), а с ростом дозовой нагрузки изображение инвертируется (наблюдается переход от негативного рисунка к позитивному) с сохранением высокого разрешения [7, 8] (см. рис. 1). Это, в частности, позволяет при варьировании интенсивности облучения получать металлические рисунки позитивного и негативного типа на одних и тех же фоточувствительных слоях  $\text{TiO}_2:\text{Pd}^{2+}$  при унифицированной постобработке экспонированных слоев. При этом рисунки разных типов могут формироваться на различных участках поверхности одного и того же образца, что расширяет возможности по получению планарных металлических элементов со сложной структурной организацией.

## 2. Сольвотермический синтез оксидных нано- и микрофаз

Одним из традиционных для кафедры неорганической химии научных направлений является разработка новых методов синтеза оксидных и оксидно-гидроксидных систем. В последние годы новый импульс этим исследованиям дало использование сольвотермических методов синтеза, открывающих возможность получения широкого круга метастабильных соединений и позволяющих эффективно регулировать габитус получаемых кристаллов. В частности, было установлено, что изменение условий сольвотермического синтеза является мощным средством управления процессами поликонденсации оксокислот и, в частности, позволяет влиять на структурные характеристики и относительную устойчивость прекурсоров растущей оксидной фазы [9–11]. В случае полимолибденовой кислоты, для которой характерна заторможенность оксалационных реакций, а процесс роста фазовых образований характеризуется большим индукционным периодом, за счет изменения концентрации маточного раствора можно «замораживать» зародыши на различных стадиях роста и созревания и в дальнейшем осуществлять их доращивание и рекристаллизацию в тех же сольвотермических условиях [9, 11].

Это позволяет получать очень широкий круг оксид-молибденовых частиц различной структуры и уровня дисперсности, включая сферические наночастицы, иглы и 2D-кристаллы (наноленты), правильные призматические кристаллы гексагонального  $\text{MoO}_3$  (рис. 2). Последние представляют особый интерес, поскольку обладают слоистой структурой, что позволяет им выступать в качестве эффективных лубрикантных материалов, способных, в отличие от традиционно используемого в этом качестве дисульфида молибдена, функционировать при высоких температурах (до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) без потери антифрикционных свойств. При этом наличие у триоксида молибдена выраженной редокс-активности создает особо благоприятные условия для его электрохимического соосаждения с металлами, поскольку обеспечивает быстрое и эффективное зарастание инкорпорируемых частиц  $\text{MoO}_3$  матричным металлом (в частности, никелем) [9, 12]. Это позволяет получить металл-оксидные композиты с относительно высоким содержанием оксидного компонента ( $5\div 7 \text{ вес. } \%$ ) из суспензионных электролитов с низкой концентрацией оксидных частиц ( $0,1\div 0,5 \text{ г/л}$ ), в то время как для инкорпорирования диэлектрических частиц необходимо использовать высококонцентрированные суспензии (до  $100 \text{ г/л}$ ). Исследования, выполнявшиеся совместно с НИИФХП БГУ, позволили также проследить за ролью морфологических факторов в формировании физико-механических свойств металл-оксидных композитов. Было показано, что инкорпорирование в металлическую матрицу-носитель сферических частиц  $\text{MoO}_3$  размером  $100\div 150 \text{ нм}$  приводит к получению дисперсионно-упрочненных композитных покрытий фрикционного типа, в то время как композиты на основе микрокристаллов слоистого  $\text{MoO}_3$  обладают выраженными самосмазывающими свойствами (коэффициент трения  $\sim 0,02$ ) [10].

Возможность эффективного управления поликонденсационными процессами за счет варьирования условий сольвотермического синтеза оксидных фаз открывает возможность осаждения одного оксида

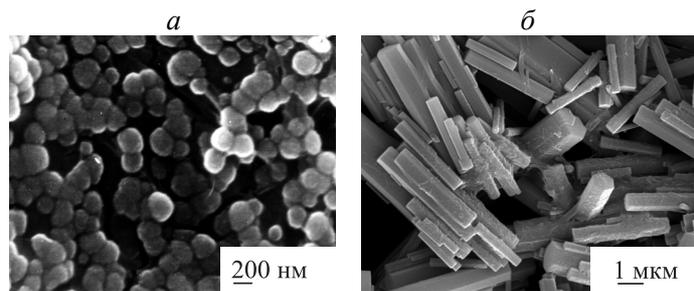


Рис. 2. Сферические наночастицы (а) и призмы гексагонального  $\text{MoO}_3$  (б), полученные сольвотермическим методом

на частицы другого, что позволяет получать частицы со структурой типа «ядро – оболочка» [9]. В частности, нанесение на частицы  $\text{MoO}_3$  оболочки из  $\text{WO}_3$  дает возможность полностью стабилизировать электролиты осаждения композитов (в отсутствие оболочки триоксид молибдена постепенно растворяется, причем образующиеся молибдаты катализируют выделение водорода и делают электролит неработоспособным). В то же время наличие у  $\text{WO}_3$  собственной редокс-активности обеспечивает осаждение металл-матричного композита из низкоконцентрированных суспензионных электролитов при сохранении физико-механических свойств, аналогичных тем, которые характерны для композитов  $\text{Ni-MoO}_3$ .

### 3. Sonoхимический синтез металл-оксидных мезофаз

Возникший в последние годы интерес к изучению химического действия ультразвука связан прежде всего с возможностью создания в реакционной среде выражено неравновесных условий, что открывает широкие возможности для инициирования химических реакций, в том числе при синтезе неорганических нанофаз. Исследования, выполняющиеся на кафедре неорганической химии совместно с Университетом г. Байрот и Институтом Макса Планка, по изучению коллоидов и межфазных поверхностей (Германия) показали, что использование ультразвука высокой интенсивности ( $50 \text{ Вт/см}^2$ ) существенно расширяет синтетические возможности и открывает перспективы создания новых материалов для различных приложений. В частности, было установлено, что под действием высокоинтенсивного ультразвука на поверхности активных металлов (алюминия, магния и их сплавов) происходит формирование металлической пены, пронизанной большим числом мезопор. Таким образом, могут быть получены поверхностные пористые слои толщиной  $200 \div 300 \text{ нм}$ , хорошо связанные с металлической подложкой и имеющие открытые поры (рис. 3). В основе механизма формирования металлической пены в условиях облучения интенсивным ультразвуком лежит депассивация облучаемого металла и его селективное травление под действием кавитационных струй [13, 14]. Этот процесс протекает в условиях термомеханического воздействия на металлическую матрицу со стороны ударных волн и химического действия радикальных частиц, генерированных в кавитационных пузырьках. В результате происходит образование монокристаллических металлических ламелей, покрытых пленкой гидратированного оксида (бемита в случае алюминия), который в процессе ультразвуковой обработки постепенно конвертируется в безводную форму. Внутренняя структура пор диаметром  $4 \div 7 \text{ нм}$  хорошо прослеживается на электронных микрофотографиях, полученных для микротомированных образцов (рис. 3).

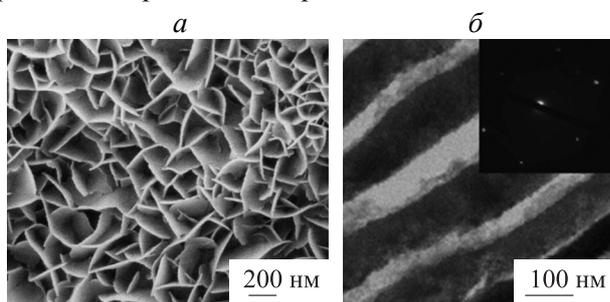


Рис. 3. Поверхность алюминия после обработки высокоинтенсивным ультразвуком в водной среде (сканирующая электронная микроскопия) – а; металлические ламели в пористом слое (просвечивающая электронная микроскопия) – б

Синтезированные таким образом мезопористые материалы открывают новые возможности по получению металл-полимерных композитов (в том числе и в одну стадию, когда образование металлической пены сопровождается соноиндуцированной полимеризацией в порах), а также металлических катализаторов в пористых носителях (при ультразвуковой обработке сплавов образование пористых структур проходит одновременно с фазовой сегрегацией с выделением более устойчивых к растворению компонентов, например, нанофазы благородного металла). Особый интерес представляет возможность создания на основе металлической пены контейнерных структур за счет осаждения на их поверхность полиэлектролитных слоев; при этом в ряде случаев получение пористого слоя и заполнение пор капсулируемым веществом может происходить в одну стадию. Поскольку изменение pH приводит к конформационным трансформациям в полиэлектролитных мембранах и сопровождается изменением их проницаемости, то полученные таким образом «распределенные» контейнерные структуры способны открываться и выпускать содержимое при изменении кислотности среды. В частности, нами была продемонстрирована возможность создания на этой основе самозалечивающихся покрытий, способных обеспечить эффективную активную антикоррозионную защиту за счет выпуска инкорпорированного ингибитора коррозии при локальном изменении pH в результате протекания коррозионного процесса. В свою очередь, подавление коррозии ведет к закрытию устьев поверхностных пор, т. е. система в целом характеризуется наличием внутренней обратной связи.

1. Sviridov V.V., Sokolov V.G., Branitskii G.A. // Signal AM. 1984. Bd. 12. S. 211.
2. Свиридов В.В. // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А.Л. Каргужанского. Л., 1984. С. 242.
3. Бык Т.В., Sokolov V.G., Gaevskaya T.V. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. Vol. 10. P. 63.
4. Бык Т.В., Sokolov V.G., Gaevskaya T.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. 2008. Vol. 193. P. 56.
5. Скорб Е.В., Соколов В.Г., Бык Т.В. и др. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. С. 1.
6. Жданок С.А., Горбатов С.В., Михайлов А.А. и др. // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. С. 203.
7. Скорб Е.В., Соколов В.Г., Гаевская Т.В., Свиридов Д.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2009. Т. 45. С. 32.
8. Skorb E.V., Sokolov V.G., Gaevskaya T.V. et al. // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 315301.
9. Sviridova T.V., Stepanova L.I., Sviridov D.V. // Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / Ed. by M. Ortiz et al. New York, 2011.
10. Sviridova T.V., Sviridov D.V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed. by V.E. Borisenko et al. Singapore, 2009. P. 361.
11. Свиридова Т.В., Степанова Л.И., Казаченко В.П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 51.
12. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Пуровская О.Г., Свиридова Т.В. // Нанотехника. 2005. № 2. С. 54.
13. Skorb E.V., Mõhwald H., Irrgang T. et al. // Chem. Comm. 2010. Vol. 46. P. 7897.
14. Skorb E.V., Fix D., Shchukin D.G. et al. // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 985.

Поступила в редакцию 01.07.11.

**Дмитрий Вадимович Свиридов** – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета. Область научных интересов – прикладная фотохимия, фото- и электрокатализ, химия наноструктурированных систем. Автор более 300 публикаций, в том числе 6 монографий и 4 учебных пособий.