

УДК 541.182.021

АГРЕГАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ, ПРИВОДЯЩАЯ К ФОРМИРОВАНИЮ ПОЛЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

С.С. Бердонос

(кафедра радиохимии; e-mail: berd@radio.chem.msu.ru)

Показано, что формирование в пересыщенном паре или растворе препаратов из полых образований размером от нескольких микрометров до десятков миллиметров может быть вызвано следующими причинами: а) быстрым испарением растворителя из микрокапель раствора вещества и кристаллизацией растворенного вещества в приповерхностном слое капли; б) протеканием химической реакции между содержащимся в капле веществом и веществом в окружающей каплю среде; в) агрегацией первичных наночастиц в перемешиваемых водных суспензиях; г) агрегацией частиц, возникающих при термогидролизе твердого исходного соединения. Приведены примеры получения препаратов из полых частиц по указанным выше маршрутам и обсуждены особенности путей формирования таких частиц.

Ключевые слова: агрегация; наночастицы; микрочастицы; полые структуры.

В радиохимической практике часто возникают задачи очистки веществ, которые традиционным решают, используя методы растворения-осаждения и сублимации-десублимации. При этом целевой продукт получают в виде полидисперсного материала, состоящего из кристаллических (а иногда и аморфных) частиц. Довольно длительное время постулировали, что частицы, составляющие такие материалы, сплошные и не содержат протяженных трехмерных полостей. Однако широкое использование в 70–80-е годы электронно-микроскопических методов показало, что возникающие полидисперсные препараты часто включают не только сплошные, но и полые микрочастицы.

Такие частицы были сначала обнаружены в аэрозолях, в том числе и в атмосферном воздухе [1–4]. Оказалось, что наиболее часто полые частицы образуются при пропускании тока инертного газа, содержащего взвешенные твердые частицы различной химической природы (соли, гидроксиды и др.), через зону, нагретую до высокой температуры [5–8 и др.]. Образующиеся при этом полые частицы получили название “полых сфер” (“hallow spheres”), хотя далеко не все они характеризуются внешней сферической формой.

Выполненные в 1990–2008 гг. в лаборатории гетерогенных процессов кафедры радиохимии (зав. лаб. член-корр. РАН профессор И.В.Мелихов) исследования показали, что формирование дисперсных фаз из полых частиц в растворе или паре может быть связано с агрегацией первичных нано- и микрочастиц и объясняется действием целого ряда факторов.

Формирование полых частиц при интенсивном испарении растворителя из капель раствора, переносимых током воздуха

В наших опытах с каплями раствора ацетилацетоната циркония $Zr(aa)_4$ в толуоле образование полых частиц происходило за счет быстрого испарения растворителя из капель раствора, переносимых током воздуха [9].

Исходный раствор, в котором содержание $Zr(aa)_4$ составляло 2–5 мкг/мл, помещали в ячейку УЗ-диспергатора. Через раствор, находящийся в стеклянной емкости со звукопроводящим дном, пропускали ток очищенного от пыли воздуха со скоростью 3 л/мин. Капли раствора, образующиеся за счет УЗ-воздействия на раствор, переносились с током воздуха на расстояние 50 см. Далее образовавшиеся при испарении из капель растворителя твердые частицы попадали в сосуд емкостью 5 л, на дне которого были расположены горизонтальные подложки из инертного материала. На этих подложках происходил сбор оседающих частиц.

Частицы, собранные на подложках, анализировали методами сканирующей и трансмиссионной микроскопии (при сканировании на образцы предварительно напыляли слой Pt + Pd толщиной 15 нм). В случае УЗ-диспергирования раствора ацетилацетоната циркония $Zr(aa)_4$ в толуоле на полученных снимках видны частицы, которые можно предположительно рассматривать как полые (рис. 1). Наличие в частицах внутренних полостей доказано методом негативного контрастирования [10]. Контрастным веществом служил

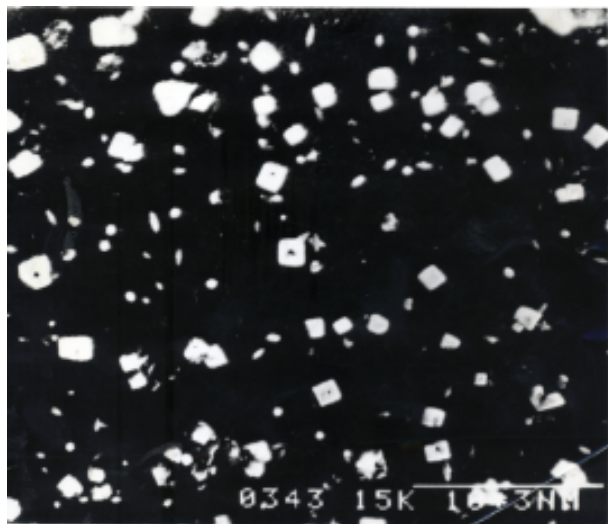


Рис. 1. Полые частицы ацетилацетоната циркония $Zr(aa)_4$, полученные при разных условиях испарения растворителя из капель раствора

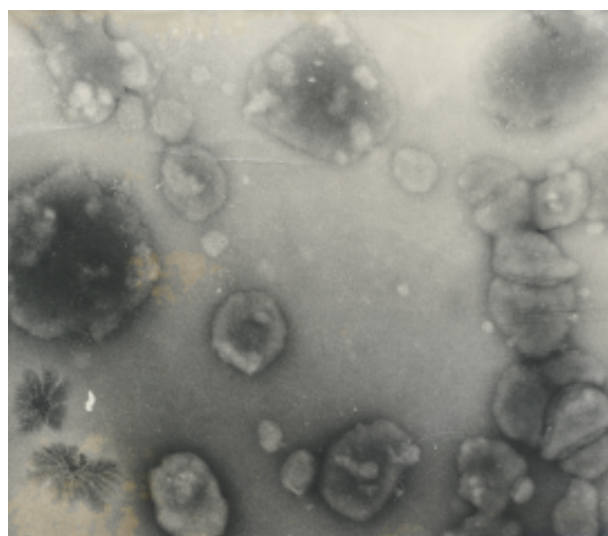


Рис. 2. Трансмиссионная электронная микроскопия полых частиц $Zr(aa)_4$ (для выявления полостей использован уранилнитрат)

2%-й раствор уранилнитрата в ацетоне. Этим раствором смачивали находящиеся на подложке и предварительно укрепленные напыленным углеродом частицы $Zr(aa)_4$. Избыток ацетона осторожно убрали фильтровальной бумагой. Подготовленные препараты изучали электронно-микроскопическим методом «на просвет». Характерное почернение внутренних областей некоторых частиц, хорошо видимое на полученных снимках (рис. 2), свидетельствует о том, что в этих частицах действительно имеются протяженные внутренние полости, в которые может попасть раствор уранилнитрата. Это почернение не связано с наличием на поверхности частиц углублений, в которых скапливается уранилнитрат: на электронно-микроскопических снимках, снятых в луче электронного

микроскопа, направленном под углом к поверхности подложки, видно, что частицы выпуклые. Согласно результатам электронно-микроскопического изучения толщина стенок полых частиц составляет 20–30 нм, что коррелирует с общей массой $Zr(aa)_4$, содержащегося в растворенном виде в исходной капле.

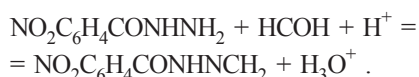
Образование полых частиц в данном случае можно объяснить зарождением и последующим ростом нанокристаллов в приповерхностном слое капли за счет быстрого испарения растворителя. Из-за того, что диффузионный перенос молекул растворителя из внутренней зоны капли к ее поверхности протекает медленнее, чем испарение молекул растворителя с поверхности в окружающую каплю среду, в приповерхностной зоне капли происходит зарождение и рост первичных наночастиц твердой фазы (этому способствует охлаждение капли, вызванное быстрым испарением растворителя). На поверхности капли формируется слой частиц твердой фазы. Наночастицы постепенно увеличиваются в размерах и срастаются между собой, формируя корку на поверхности капли. Проницаемость корки по отношению к растворителю какое-то время сохраняется. Толщина корки растет, пока весь растворитель не покинет каплю.

К сожалению, попытка дать математическую модель описания данного процесса не удалась из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных о поведении растворенного вещества в объеме микрокапли в условиях опытов.

Формирование полых частиц за счет взаимодействия вещества, содержащегося в переносимых с током газа-носителя каплях, с веществом, находящимся в окружающей каплю среде, и образования нанокристаллов продукта реакции

Как оказалось, полые микрочастицы можно получить, когда капли раствора реагента **A**, диспергированного УЗ-генератором, попадают в поток газа-носителя (например, воздуха), который содержит реагент **B**, способный в результате реакции с **A** образовывать микрокристаллики вещества **C** [12]. Так как формирование первичных нанокристаллов вещества **C** происходит на поверхности капли раствора, то и диаметр образовавшейся полых частицы оказывается близким к диаметру исходной капли. Образованию полых частиц в данном случае может благоприятствовать более низкая гидрофильность продукта реакции **C** по сравнению с гидрофильностью исходного вещества **A** (гидрофильность характеризовали по результатам измерений углов смачивания микрокристаллов **A** и **C** водой).

Экспериментально возможность формирования таким путем полых частиц была продемонстрирована на примере взаимодействия содержащегося в каплях гидразида *o*-нитробензойной кислоты (этот раствор был подкислен небольшим количеством соляной кислоты) с формальдегидом, а также капель водного раствора хлорида железа(III) с аммиаком, находящимся в окружающей каплю среде. В опытах был обеспечен избыток в паре реагента **В** по сравнению со стехиометрией. Реагент **В** использовали в виде водного раствора (раствор формальдегида или аммиака), из которого этот реагент легко переходит в газовую фазу и далее реагирует с веществом **А**. В первом случае при реакции возникает соответствующий малорастворимый в воде гидразон [13]:



Во втором случае образуется гидроксохлорид железа(III) переменного состава [14].

Для получения таким путем полых частиц использовали два УЗ-генератора микрокапель «Альбедо» (рис. 3). Один УЗ-генератор обеспечивал появление в токе воздуха капель реагента **А** (по паспортным данным прибора и нашим собственным наблюдениям, диаметр этих капель около 0,2–1 мкм), второй УЗ-генератор – каплю в токе воздуха реагента **В**. Оба потока капель объединялись после прохождения двух колен Y-образной трубки (см. рис. 3). Сформировавшиеся полые частицы постепенно осаждались на поверхности инертных подложек. Собранные на подложках частицы анализировали с помощью электронной микроскопии.

Из анализа полученных снимков следует, что в данных условиях действительно образуются полые частицы (рис. 4, 5). Полых частиц на снимках нет, если в газовой среде отсутствовал реагент **В**. Они появляются при использовании потока микрокапель **В**. Поэтому можно сделать вывод, что на рис. 4 представлены полые частицы именно гидразона, а на рис. 5 – гидроксохлорида железа(III).

Поверхность гидроксохлоридных частиц неоднородна, каждая частица состоит из отдельных фрагментов, размеры которых близки между собой и равны ~1 мкм. Такую мозаичность поверхности можно объяснить тем, что в приповерхностном слое каждой капли раствора FeCl_3 под действием растворенного в ней аммиака формируется сразу несколько зародышей твердой фазы, и состав этих зародышей немного отличается один от другого. Поэтому не происходит, как в случае гидразона, полного срастания разрастающихся по поверхности капли участков твердой фазы между собой.

Формирование полых частиц за счет агрегации первичных наночастиц в перемешиваемых за счет УЗ-воздействия водных суспензиях

К образованию полых микрочастиц может привести агрегация исходных наночастиц в водных суспензиях, особенно тогда, когда агрегацию стимулирует наложенное на суспензию УЗ-поле. Формирование полых сфероидных агломератов из наночастиц карбоната кальция (его кристаллической модификации «ватерит») наблюдалось нами при синтезе ватерита за счет смешивания разбавленных (концентрация исходных реагентов по 10^{-2} моль/л) растворов карбона-

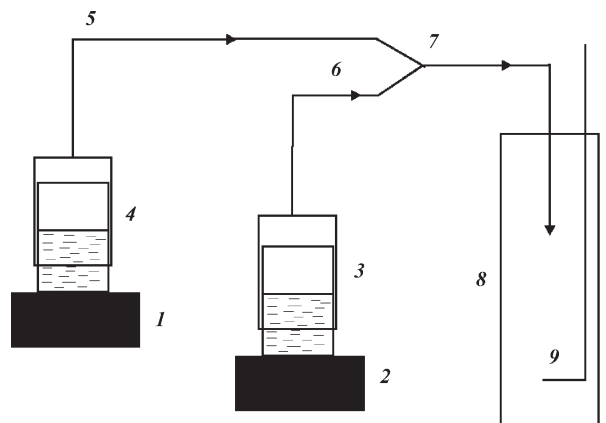


Рис. 3. Схема прибора для получения полых частиц гидразонов: 1,2 – УЗ-генераторы, 3,4 – стаканы со звукопроводящим дном, 5,6 – стеклянные трубки, 7 – Y-образный смеситель, 8 – сосуд для аэрозоля, 9 – подложки для сбора микрочастиц

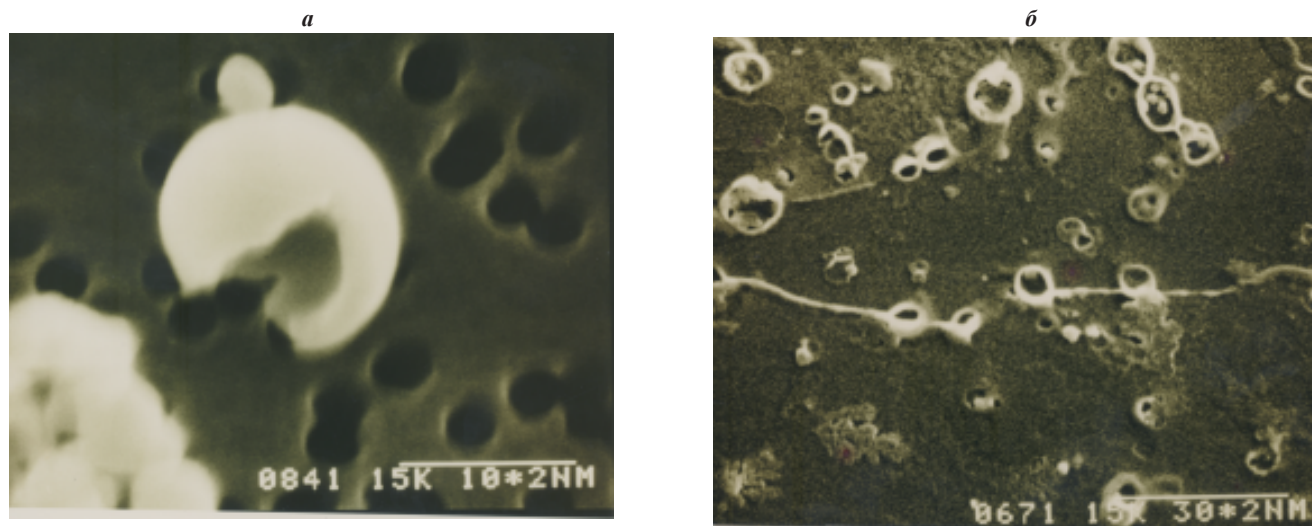


Рис. 4. Полые частицы гидразона (*a* – отдельная полая частица; *б* – множество полых частиц гидразона на поверхности кристалла гидразида)

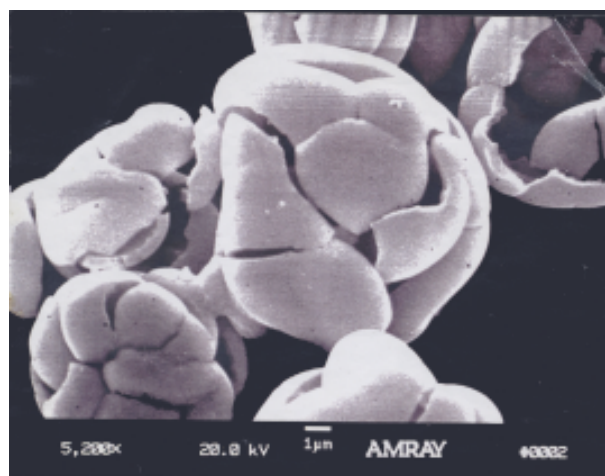


Рис. 5. Полые частицы гидроксохлорида железа

та натрия и нитрата кальция [15] (существование образующегося карбоната кальция именно в форме ватерита доказано результатами рентгенофазового анализа). Интенсивное перемешивание реакционной смеси в момент синтеза обеспечивали наложением на нее УЗ-поля.

Внешний вид полученных сфероидов ватерита показан на рис. 6. Образование полых частиц, наблюдаемых на этом снимке, можно объяснить двумя причинами. Первая причина, приводящая к формированию полых сфероидов, состоит в том, что агломераты исходных наночастиц карбоната кальция зарождаются на газовых пузырьках. По литературным данным, локализации первичных частиц на поверхности газовых пузырьков способствует присутствие в растворе ПАВ [16]. В наших опытах ПАВ в растворы не вводили, поэтому такой путь вряд ли мог реализоваться.

К тому же локализация исходных наночастиц на поверхности пузырьков должна приводить к образованию частиц, состоящих только из «корки», ограничивающей некую «пустоту». В нашем случае внутри полостей не пустота, а сфероиды карбоната кальция меньших размеров, и образующиеся частицы имеют «фундукообразную» форму.

Вторая причина появления таких полых сфероидов состоит в следующем. На первой стадии возникают гидратированные аморфные наночастицы карбоната кальция (в литературе имеются сообщения о существовании гидратированного аморфного карбоната кальция [17]). Эти частицы образуют агломераты по механизму послойного роста (аналогичному механизму роста кристаллов из пересыщенных сред [15]). Частицы, показанные на рис. 6, в ходе приготовления образцов для электронной микроскопии были перед

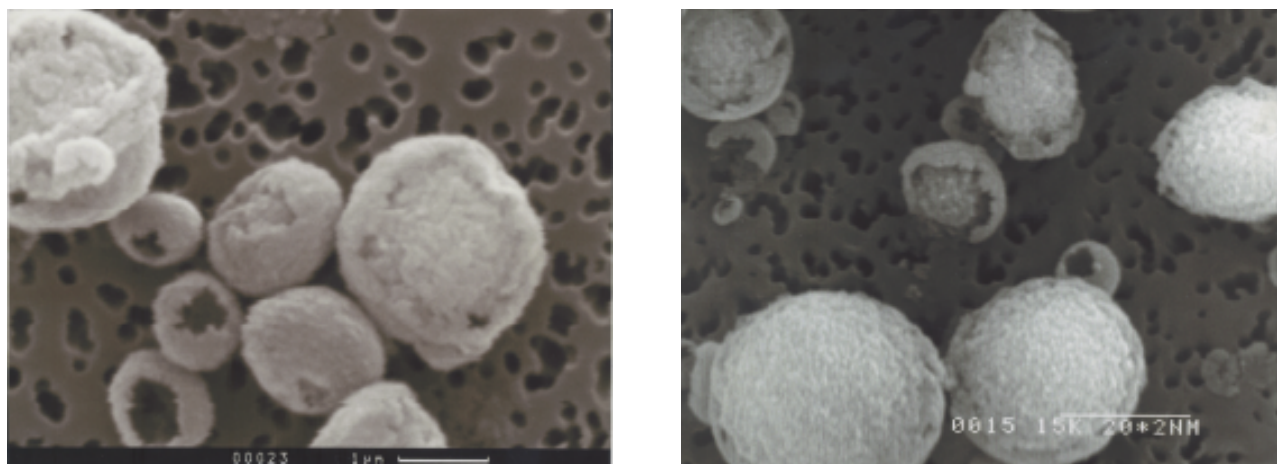


Рис. 6. Полые частицы ватерита

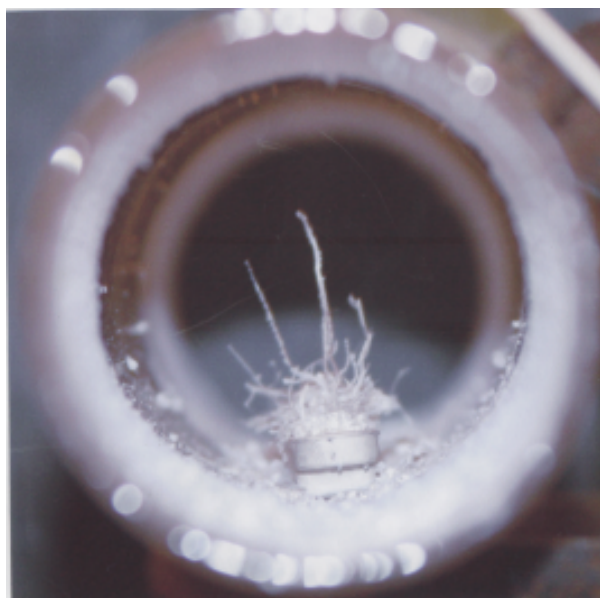


Рис. 7. Общий вид трубчатых частиц, образующихся при термогидролизе хлорида алюминия

напылением подвергнуты вакуумированию и нагревались под действием электронного луча. В результате происходила дегидратация карбоната кальция и возникал безводный карбонат кальция в модификации «ватерит». Возможно, именно интенсивная дегидратация первично гидратированного карбоната кальция и приводит к появлению внутри частиц полостей.

В пользу гипотезы о том, что образование полых частиц связано со слоистой агрегацией первичных гидратированных частиц и их дегидратацией, свидетельствует также следующее. Как можно судить по электронно-микроскопическим фотографиям и механической устойчивости отдельных частиц осадка при их хранении, наночастицы в сфероидах сцеплены друг с другом достаточно прочно и внутри сфероидов

сохраняется слоистая направленность их первоначального агрегирования. Можно отметить, что ранее в лаборатории гетерогенных процессов кафедры радиохимии наблюдали формирование полых частиц сульфата бария при его получении за счет реакции осаждения [18]. Формирование полых частиц сульфата было объяснено анизотропным агрегированием в перемешиваемой суспензии первичных нуклов BaSO_4 .

Формирование полых частиц из оксида алюминия при термогидролизе частично гидролизованного хлорида алюминия

Учитывая большое число кристаллических модификаций оксида алюминия [19] и две важнейшие фор-

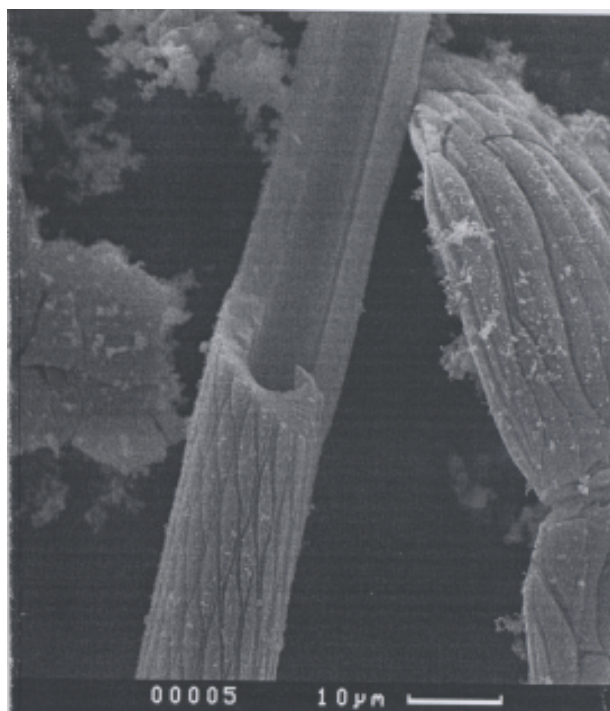
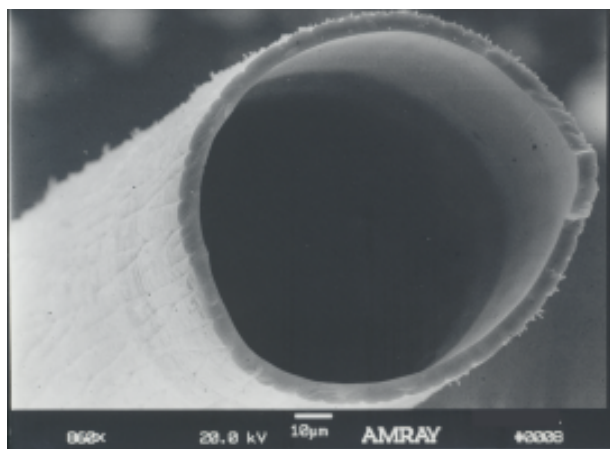


Рис. 8. Примеры электронно-микроскопических снимков аморфных трубчатых частиц, образующихся при термогидролизе хлорида алюминия

мы координации атомов кислорода около атома алюминия (тетраэдрическую и октаэдрическую), можно было ожидать, что при определенных условиях можно приготовить препараты на основе оксида алюминия, состоящие из полых частиц. Это предположение подтвердили результаты опытов по нагреванию слоя порошка частично гидролизованного AlCl_3 в токе инертного газа (воздуха, гелия, азота).

Для получения полых трубчатых частиц небольшое количество безводного хлорида алюминия, взятого в виде тонкого порошка, помещали в фарфоровую лодочку. Лодочку с препаратом выдерживали 3–7 ч при комнатной температуре во влажной атмосфере, а затем переносили в кварцевую трубку, внешние стенки

которой нагревали с помощью нихромовой спирали. Во время нагревания через трубку пропускали ток гелия или воздуха со скоростью около 100 мл/мин.

При температуре 180–190°C наблюдалось формирование и быстрый рост тонких длинных частиц. Чаще всего образовывались частицы длиной 3–18 мм и диаметром от 20 до 100 мкм, но в отдельных опытах были получены частицы длиной до несколько сантиметров (рис. 7). В каждом опыте увеличение длины частиц наблюдалось до температуры 190–200°C. При изучении этих частиц с использованием сканирующего электронного микроскопа оказалось, что частицы внутри полые [20–23] (рис. 8).

Основу материала трубчатых частиц составляет аморфный оксид алюминия. Кроме алюминия и кислорода, частицы содержат 5–6 ат.% хлора. Для установления этого факта при синтезе использовали трубчатые частицы препарата хлорида алюминия, меченного хлором-36. При нагревании материала частиц выше 450–500°C хлор из их состава полностью удаляется, а сам материал частиц при нагревании до температуры 800–1000°C переходит в корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Как следует из результатов всестороннего изучения трубчатых частиц, их формирование происходит за счет срастания первичных оксидных наночастиц оксида алюминия, формирующихся при термогидролизе хлорида алюминия. Направленность срастания этих наночастиц определяется направленностью в пространстве вокруг атома алюминия связей алюминий–кислород.

Заключение

Представленные результаты показывают, что первоначально возникающие в пересыщенном паре или растворе твердые нано- и микрочастицы могут объединяться в устойчивые полые агломераты. Образование полых частиц может происходить как в газовой, так и в жидкой фазах и быть обусловлено действием целого ряда физико-химических факторов. Появление в образующихся дисперсных твердых продуктах полых частиц ухудшает процессы разделения веществ, замедляет их оседание. Вместе с тем образование полых частиц приводит к формированию препаратов с развитой поверхностью. Поэтому такие препараты обладают повышенной сорбционной активностью. В частности, препараты из полых частиц ватерита способны извлекать необратимо (из-за перекристаллизации материала полых частиц сорбента, сопровождающей сорбцию) и практически на 100% такой опасный радионуклид, как стронций-90 [24]. Полые ча-

стицы можно использовать в качестве носителей катализаторов, трассеров и для других целей.

Автор выражает искреннюю благодарность за плодотворное сотрудничество, терпение и взаимопо-

нимание И.В. Мелихову, С.Б. Баронову, Д.Г. Бердоносой, А.Я. Горбачевскому, И.В. Знаменской, И.А. Кабанову, И.А. Копыловой, Ю.В. Кузьмичевой, принимавшим участие в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leong K.H.* // J. Aerosol. Sci. 1987. **18**. P. 511.
2. *Konig H.P., Koch W., Neder L., Graves H.* // J. Aerosol. Sci. 1987. **18**. P. 671.
3. *Roth C., Kobric R.* // J. Aerosol. Sci. 1988. **19**. P. 939.
4. *Hoover M.D., Eiddson A.F., Mewhinney J.M. et al.* // Aerosol Sci. and Technol., 1988. **18**. P. 83.
5. *Kawahashi N., Matijevic E.* // Colloid Interface Sci. 1991. **143**. P. 103.
6. *Gadalla A.M., Yu H.F.* // J. Therm. Anal. 1991. **37**. P. 319.
7. *Lui T.Q., Sakurai O., Mazutani N., Kato M.* // J. Mater. Sci. 1986. **21**. P. 3698.
8. *David A.L., Toivo T.K., Douglas M.S. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. **74**. P. 3126.
9. *Бердоносоев С.С., Копылова И.А., Мелихов И.В. и др.* // Неорганич. материалы. 1993. **29**. С. 813.
10. *Гайер Г.* Электронная гистохимия. М., 1974.
11. *Горбачевский А.Я., Мароко А.К., Баронов С.Б., Бердоносоев С.С.* // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-14. Сборник трудов 14-ой Междунар. науч. конф. Т. 3. Смоленск, 2001. С. 96.
12. *Бердоносоев С.С., Кабанов И.А., Бердоносоева Д.Г. и др.* // Колл. жур. 2001. **63**. №1. С. 5.
13. *Кочетов Д.Л.* // ДАН УССР. Сер. Б. 1980. №4. С. 474.
14. *Бердоносоев С.С., Кабанов И.А., Бердоносоева Д.Г., Мелихов И.В.* // Неорганич. материалы. 1999. **35**. С. 61.
15. *Бердоносоев С.С., Мелихов И.В., Знаменская И.В.* // Неорганич. материалы. 2005. **41**. С. 469.
16. *Liu X.Y., Tsukamoto K., Sorai M.* // Langmuir. 2000. **16**. N 12. P. 5499.
17. *Bolze J., Peng B., Dingenouts N. et al* // Langmuir. 2002. **18**. P. 8364.
18. *Мелихов И.В., Михеева И.Е., Рудин В.Н.* // Теор. основы хим. технологии. 1985. **19**. С. 742.
19. *Калуужский Н.А., Волохов Ю.А.* Химич. энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 118.
20. *Бердоносоев С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др.* // Неорганич. материалы. 2001. **37**. С. 1219.
21. *Бердоносоев С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др.* // Российский хим. журнал (Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева). 2001. **45**. С. 35.
22. *Бердоносоев С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 64.
23. *Бердоносоев С.С., Мелихов И.В., Баронов С.Б. и др.* // Докл. РАН. 2002. **383**. С. 211.
24. *Знаменская И.В., Бердоносоева Д.Г., Бердоносоев С.С., Сапожников Ю.А.* // Радиохимия. 2007. **49**. С. 65.

Поступила в редакцию 19.03.09.

THE AGGREGATION OF PRIMARY NANO AND MICROPARTICLES RESULTING IN FORMATION OF HOLLOW STRUCTURES

S.S. Berdonosov

(Division of Radiochemistry)

It was demonstrated that the formation of hollow structures with the size from few micron to several tens of millimeters from oversaturated vapor or solution could be caused by the following reasons: a) fast solvent evaporation from micro-drops of solution and crystallization of the dissolved substances in the surface layer of the drop; b) chemical reaction between substances from the drop and substances from outside the drop; c) aggregation of primary nanoparticles in the agitated liquid; d) aggregation of the particles that arise upon the thermohydrolysis of the initial solid compound. The examples of preparations from hollow particles using the above mentioned routes are given and the peculiarities of their formation are discussed.

Key words: aggregation; nanoparticles; microparticles; hollow structures.

Сведения об авторе: Бердоносоев Сергей Серафимович – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (berd@radio.chem.msu.ru).