

УЧРЕЖДЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
(ИЯФ СО РАН)

М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочко,
Б.Б. Бохонов, В.М. Титов

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

ИЯФ 2009-25

НОВОСИБИРСК
2009

**Исследование методами *in situ*
дифрактометрии синхротронного излучения
образования упорядоченных структур из наночастиц серебра
при термическом разложении его карбоксилатов**

М.Р. Шарафутдинов, Б.Б. Бохонов,

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Новосибирск, Россия

Б.П. Толочко, В.М. Титов

Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН
630090, Новосибирск, Россия

Аннотация

Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения определены условия образования монодисперсных (6 нм) наночастиц серебра, при термическом разложении карбоксилатов $C_nH_{2n-1}O_2Ag$, где $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$. Эти наночастицы серебра образуют трехмерные коллоидные кристаллы (фотонные кристаллы) с размерами порядка 25 мкм только при $n > 8$. Структура образовавшегося трехмерного коллоидного кристалла является кубической гранецентрированной. Экспериментально установлены температуры образования и диапазоны устойчивого существования этих кристаллов.

**Synchrotron radiation diffraction *in situ* investigation
of formation of self-organized structure from silver nanoparticles
during silver carboxylates thermolysis**

M.R. Sharafutdinov, B.B. Bokhonov

Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS

B.P. Tolochko, V.M. Titov

Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS
630090, Novosibirsk, Russia

Abstract

It was found the synthesis condition of monodisperse (6 nm) silver nanoparticles (colloids) and their self-assembly by investigation with using *in situ* synchrotron radiation diffraction during silver carboxylates $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$) thermolysis. It was determined that silver nanoparticles form 3D-structure (colloidal crystal or photonic crystal) by self-assembly process only when $n > 8$ with size near 25 micrometers. It was found that the structure of colloidal crystal has the face centered cubic crystal structure. The temperature range of colloidal crystal stable existence was determined.

© Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН

1. Введение

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. Один из способов получения таких наноматериалов – самоорганизация из наночастиц. 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 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, т.е. *in situ*. 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.

Ранее данные о фазовых превращениях ряда карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$) были ограничены по температурному, или угловому диапазону или по временному разрешению [1, 2]. Экспериментальные возможности стандартных рентгеноструктурных методов ограничены. Поэтому методы *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения (СИ), являются одними из немногих, в большой степени отвечающий всем перечисленным требованиям. Уникальные свойства СИ – высокая интенсивность, малая расходимость пучка – позволили получать информацию о состоянии вещества с высоким временным разрешением непосредственно во время химического процесса.

Целью работы являлся синтез упорядоченной 3-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.

2. Структура и свойства карбоксилатов серебра

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. Анализ показал, что характеристики получаемых наночастиц зависят от метода их получения, многие из них приводят к значительному разбросу по размерам. Рядом авторов указано на образование упорядоченных структур при подготовке образцов для просвечивающей электронной микроскопии. 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 работах [1-3] представлена информация о стадийности их проявления и о влиянии добавок и температуры проявления на морфологию образующихся частиц серебра, составляющих видимое изображение.

3. Методы исследования

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 оптики. Для реализации второй части по разрешению, быстродействию и регистрируемому угловому диапазону наиболее адекватным был рентгеновский однокоординатный детектор ОД-3, изготовленный также в ИЯФ СО АН. Основанный на пропорциональной камере с разрезным катодом он имел 3328 каналов, большой ($\sim 30^\circ$) диапазон углов регистрации дифрагированного излучения при высокой нагрузочной способности (до 200 кГц на ~ 0.5 угловых градусов). Сочетание этих качеств позволило провести эксперименты, где требовалось одновременно фиксировать события с высокими нагрузками (область малых углов) и в то же время проследить за поведением некоторых пиков карбоксилатов в районе $2\theta \sim 20^\circ$. Для детектора авторами были разработаны процедуры калибровки, а также написана программа для обработки экспериментальных данных. Электронно-микроскопические исследования высокого разрешения проведены на электронном микроскопе JEM-2000FX.

4. Фазовые превращения карбоксилатов серебра

Данный раздел посвящен описанию экспериментальных данных по исследованию фазовых превращений карбоксилатов серебра $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\text{Ag}$, 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°C со скоростью $5 - 10^\circ\text{C}$ в минуту. Динамика дифрактограмм, в частности, для стеарата серебра $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Ag}$ приведена на рис. 1.

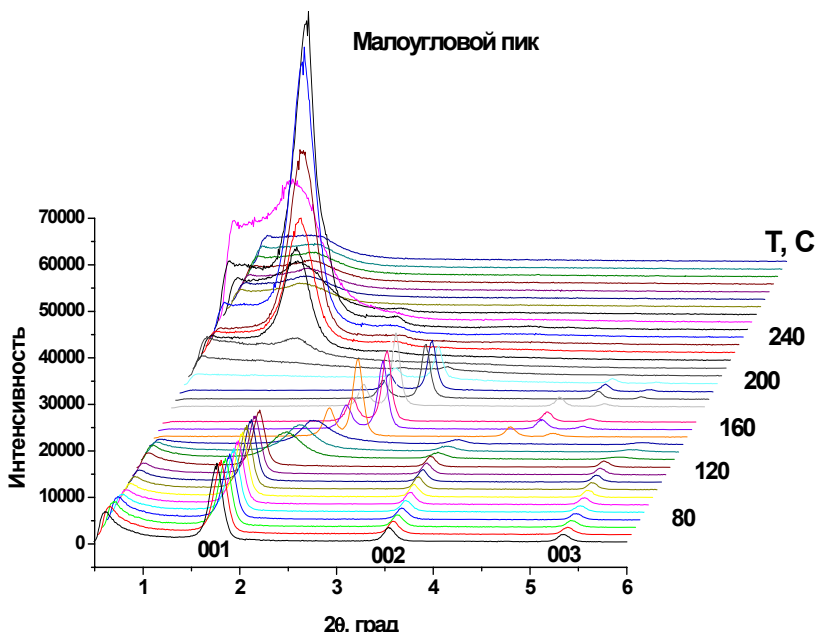


Рис. 1. Дифрактограммы стеарата серебра при различных температурах в области малых углов.

Для наглядности приведен диапазон углов до $2\theta \sim 6^\circ$. 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.

По мере повышения температуры пики кристаллической структуры промежуточных фаз исчезли совсем, возросла интенсивность малоуглового рассеяния. При $T \sim 230^\circ\text{C}$ появился и быстро вырос интенсивный пик в районе $2\theta \sim 1.5^\circ$. 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 исследованию поведения пиков серебра в больших углах были проведены при одинаковой скорости нагрева, но в другом положении детектора, поскольку первый пик серебра находится при $2\theta \sim 37^\circ$.

Динамика дифрактограмм для лаурата серебра $C_{12}H_{23}O_2Ag$ приведена на рис. 2.

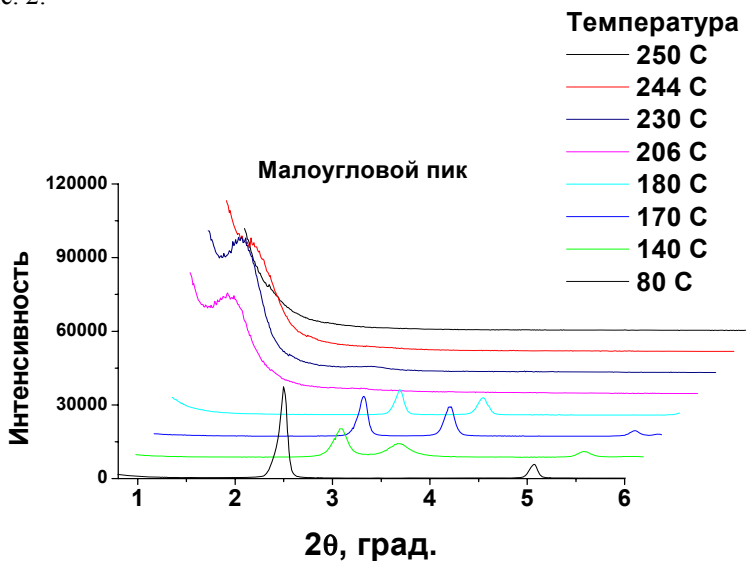


Рис. 2,а. Динамика дифрактограмм при нагреве лаурата серебра в области малых углов.

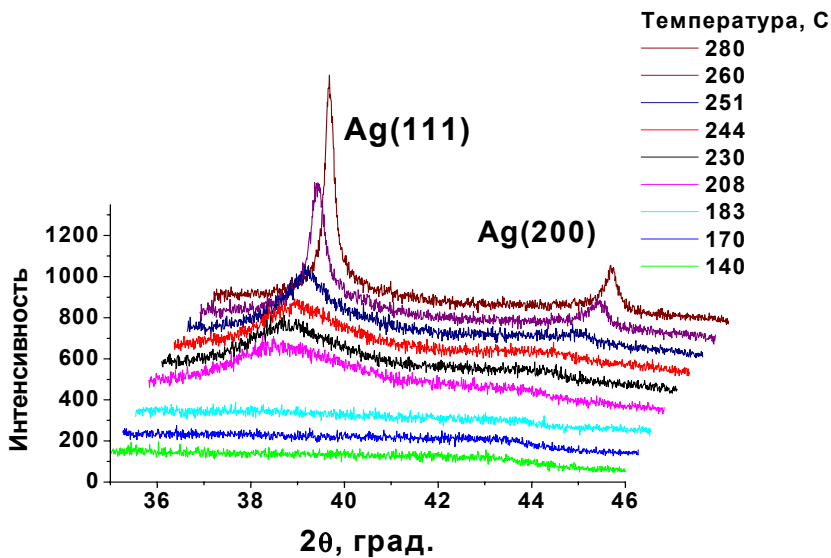


Рис. 2,б. Динамика дифрактограмм при нагреве лаурата серебра в области больших углов.

Сравнение данных 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 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, по-видимому, связано с удалением продуктов разложения карбоксилатов, выполнявших роль защитных оболочек и, таким образом, образованием массивного образца.

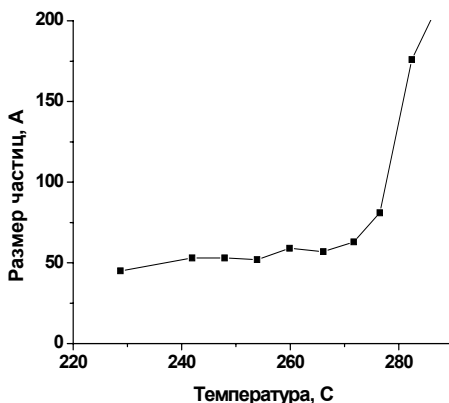


Рис. 3. Зависимость размера частиц серебра от температуры.

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 плазменным резонансом. Определение макрокомпонентов продуктов термоллиза было проведено на другой части методом ИК-спектроскопии. Полученный спектр практически полностью совпал со спектром стеариновой кислоты.

Для сравнения приведены данные по нагреву пленок ФТПМ на основе мирилата ($C_{14}H_{27}O_2Ag$), 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.

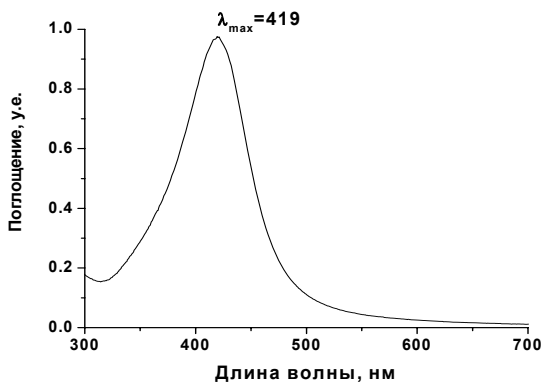


Рис. 4. Спектр поглощения продуктов разложения стеарата серебра при 250 °С.

5. Образование и характеристики коллоидных кристаллов

Образец, «замороженный» в состоянии, когда наблюдался малоугловой пик, без промежуточных растворов был исследован с помощью электронного микроскопа. ВРЭМ-фотография приведена на рис. 5. Таким образом, можно утверждать, что пик в области малых углов является 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 $\sim 60 \text{ \AA}$, а расстояние между центрами – $\sim 80 \text{ \AA}$. Сравнение экспериментальных данных и рассчитанных для наночастиц диаметром 60 \AA , составляющих ГЦК структуру с параметром ячейки 98 \AA , показанное на рис. 6, сделало выбор в пользу кубической.

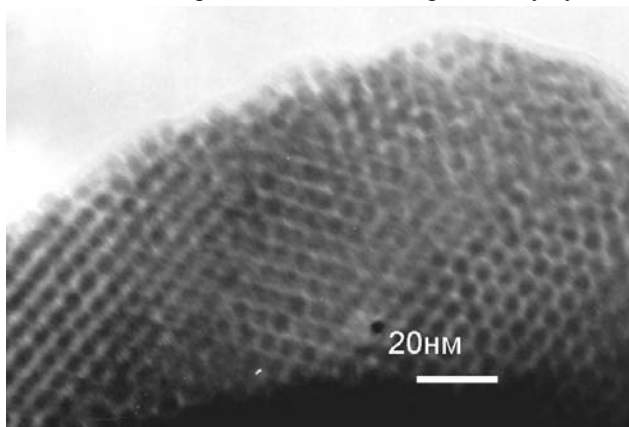


Рис. 5. ВРЭМ-фотография упорядоченной структуры из наночастиц серебра.

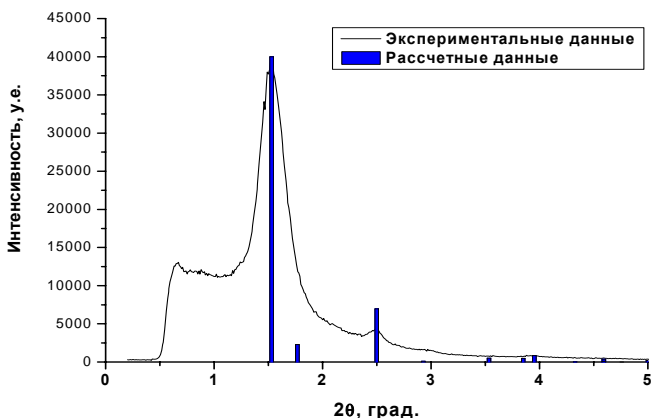


Рис. 6. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы для упорядоченной структуры с решеткой ГЦК и параметром решетки $a = 98 \text{ \AA}$.

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, ТКК также имеют несовершенства своей структуры, дефекты и другие свойства.

Одним из очевидных условий образования коллоидного кристалла является монодисперсность наночастиц в случае, если они одного типа. Узость распределения по размеру может быть обеспечена в том случае, когда скорость образования зародышей наночастиц превышает скорость их роста. Ингибиторами роста могут служить молекулы ПАВ, в частности, образующаяся в процессе разложения карбоксилатов одноименная кислота.

Практически важными являлись условия синтеза, температурная стабильность и диапазон температур существования. Как уже отмечалось, при традиционной дифрактометрии с открытой кюветой наночастицы серебра не образовывались, не формировались и ТКК. За температуру их образования принята температура возникновения пика в малых углах. В условиях закрытой системы – кюветы из фольги – и скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту, были установлены следующие температуры существования упорядоченной структуры: для бегената — $210 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$; стеарата — $225 - 275 \text{ }^\circ\text{C}$; пальмитата — $205 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$; мирилата — $220 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$; лаурата — $205 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$; каприната — $240 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$. 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.

Выполнена серия экспериментов для оценки масштаба радиационных повреждений в КС, а также на процесс образования ТКК. Показано, что образующиеся дефекты не влияют существенным образом ни на структуру КС ни на процесс образования ТКК.

6. Выводы

1. Проведена модернизация экспериментальной установки на канале СИ ВЭПП-3 «Дифракционное кино», позволившая осуществлять регистрацию дифрактограмм в области малых углов, начиная с $2\theta = 0.1$ град.
2. Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения определены условия образования монодисперсных наночастиц серебра, образующихся при термическом разложении карбоксилатов серебра;
3. Методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения установлено, что при термическом разложении ряда карбоксилатов серебра $C_nH_{2n-1}O_2Ag$, где $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$, 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, исключающей удаление продуктов, обеспечивающих изоляцию индивидуальных наночастиц от контактов друг с другом.
5. Установлено, что структура образовавшегося трехмерного коллоидного кристалла является кубической гранецентрированной.
6. Экспериментально установлены температуры образования и диапазоны устойчивого существования упорядоченных наноструктур.

Литература

- [1] *Blanton T.N., et al.* An in situ high-temperature diffraction study of phase transformations in silver behenate. // Powder diffraction. - 2005, №20 (2), p.94-96.
- [2] *Liu X., et al.* Thermal decomposition process of silver behenate. // Thermochimica Acta. - 2006, №400, p.1-6.
- [3] *Андреев В.М., Бурлева Л.П., Болдырев В.В.* Исследование структурных превращений при термическом разложении стеарата серебра. // Известия Сибирского Отделения АН СССР, Серия Химических Наук - 1984, №15 (5), с.3-8.

*М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочко,
Б.Б. Бохонов, В.М. Титов*

**Исследование методами *in situ*
дифрактометрии синхротронного излучения
образования упорядоченных структур из наночастиц серебра
при термическом разложении его карбоксилатов**

*M.R. Sharafutdinov, B.P. Tolochko,
B.B. Bokhonov, V.M. Titov*

**Synchrotron radiation diffraction *in situ* investigation
of formation of self-organized structure from silver nanoparticles
during silver carboxylates thermolysis**

ИЯФ 2009-25

Ответственный за выпуск А.В. Васильев
Работа поступила 28.05. 2009 г.

Сдано в набор 29.05. 2009 г.

Подписано в печать 1.06. 2009 г.

Формат 60x90 1/16 Объем 0.7 печ.л., 0.6 уч.-изд.л.

Тираж 90 экз. Бесплатно. Заказ № 25

Обработано на РС и отпечатано
на ротапринтере «ИЯФ им. Г.И. Будкера» СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11