



СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ*

О.Паренаго, к.х.н., О.Покровский, К.Устинович /
opokrovskiy@schag.ru

Сверхкритический флюид (СКФ) – состояние вещества, которое возникает при нагреве тела до критической точки, характеризуемой температурой и давлением для каждого вещества, при которых плотность и его химический потенциал в газовой и жидкой фазах сравниваются. Образующаяся фаза – промежуточная между жидкостью и газом. Такое строение приводит к ряду особенностей, привлекательных для изготовления использования наноразмерных объектов.

СКФ, как и традиционные жидкости, обладают растворяющей способностью. За счет высокой сжимаемости эту способность СКФ можно изменять, варьируя температуру и давление [1]. Для СКФ характерны высокие проникающая способность и газоподобные коэффициенты диффузии, низкая вязкость. В СКФ отсутствует межфазное натяжение, поскольку нет границы раздела жидкость-газ, а натяжение между СКФ и поверхностями твердых тел малое. Дополнительным преимуществом при замене жидкостей на СКФ при синтезе нанобъектов может стать возможность использования вещества, в нормальных условиях являющегося газом. Избавление от растворителя осуществляется сбросом давления, и специальной очистки продукта не требуется.

СКФ КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

Один из наиболее простых СКФ-методов получения наночастиц – RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions). Он основан на способности СКФ растворять материал при давлении и лишаться этой способности при его сбросе. Если в сосуд поместить объект, закачать газ и, поднимая температуру и давление, перевести его в сверхкритическое состояние, он приобретет растворяющую способность. Выдержав систему до растворения вещества, и распыляя ее, удастся обеспечить резкое расширение СКФ и падение плотности и растворяющей способности, а также пересыщение раствора. В таких условиях скорость зародышеобразования намного выше скорости роста частиц. За счет

SUPERCRITICAL FLUIDS FOR DEVELOPMENT OF NANOMATERIALS*

O.Parenago, Ph.D., O.Pokrovsky, K.Ustinovich /
opokrovskiy@schag.ru

Supercritical fluid (SCF) is a state of a substance, which appears, when a body is heated up to a critical point characterized by the temperature and pressure for each chemical substance, at which density and its chemical potential in the gas and liquid phases become similar. The formed phase is something intermediate between a liquid and a gas. Such a structure is characterized by a number of features, which are very attractive for the work with nano-sized objects.

Just like traditional liquids SCF have a dissolving ability. Due to a high compressibility this ability of SCF can vary with the temperature and pressure [1]. SCF are characterized by high penetration ability, gas-like diffusion coefficients and low viscosity. In SCF there is no interfacial tension, because there is no border between the liquid-gas phases and the tension between SCF and the surfaces of solid bodies is too small. In the synthesis of nano-objects an additional advantage in replacement of liquids by SCF is a possibility to use a substance, which in normal conditions is a gas. It can be disposed of a solvent by a depressurization, and a product will not require special cleaning.

SCF AS A SOLVENT

One of the simplest SKF methods is Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS). It is based on the ability to dissolve substances under pressure, but this ability disappears instantly in the absence of pressure. If an object is placed into a vessel and gas is pumped into it, and by lifting the temperature and pressure we transfer it into a supercritical state, it will acquire a dissolving ability. After a full dissolution of a substance, we spray it and thus ensure a sharp expansion of SCF and, as a consequence we have lower density and dissolving ability of SCF, and also an oversaturation of the SKF solution. The speed of nucleation is much higher than the growth rate of the particles, which have a small size.

Due to variation of pressure, temperature, concentration of substances, form and diameter of the spray nozzles, it

* ЗАО "ШАГ".

* Shag Co.



вариации давления, температуры, концентрации вещества, формы и диаметра распылительного сопла можно получать частицы различной морфологии и распределения по размерам. Метод близок к распылительной сушке, однако испарение растворителя происходит в результате сброса давления. Термолabile материалы не деградируют при его использовании. Кроме того, метод позволяет получать долгоживущие термодинамически нестабильные материалы, так как быстрая фиксация при кристаллизации не позволяет веществу перейти в более стойкую модификацию.

Метод применялся для получения микрочастиц 2,5-дистирилпиразина (ДСП), фоточувствительного соединения, способного к безынициаторной УФ-твердофазной полимеризации. Микрочастицы ДСП рассматриваются как химические сенсоры либо как оптические элементы систем хранения данных, но их получение связано с трудностями, так как фотозвуждаемая полимеризация ДСП происходит со значительной переориентацией молекул. Это обуславливает хрупкость материала, которая может быть снижена при гомогенной полимеризации.

При распылении ДСП из сверхкритического хлордифторметана удается получить частицы со средним размером меньше 0,5 мкм, сохраняющие при УФ-полимеризации свою форму и поверхность (рис.1) [2]. Наночастицы не содержат следов растворителя. Фотореакционная способность частиц ДСП зависит от их размера, что позволяет управлять диаметром получаемых частиц, причем они стабильны в течение нескольких месяцев. Метод применяется также для получения других наноразмерных объектов – прежде всего пленок.

Стандартный способ нанесения наноразмерных слоев на поверхность – химическое парофазное осаждение – обладает рядом недостатков, в основном связанных с необходимостью применять высокие температуры для перевода вещества в паровую фазу. Если вместо испарения наносить вещество методом RESS, проблема термодеструкции снимается. Таким способом получают, например, сверхгидрофобные поверхности [3, 4]. Распыление раствора димера алкилкетена в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO_2) на бумагу приводит к образованию равномерного покрытия субмикрочастицами воска. В результате капли воды не смачивают бумагу. Основное преимущество СКФ-метода не только в отсутствии термодеструкции, но и воздействия растворителя на поверхность.

Метод имеет ряд ограничений, связанных с агломерацией наночастиц в потоке после сопла. Для их устранения распыление проводится не в сосуд, заполненный воздухом при атмосферном давлении, а в более плотную среду – сжатый газ либо жидкость, которая

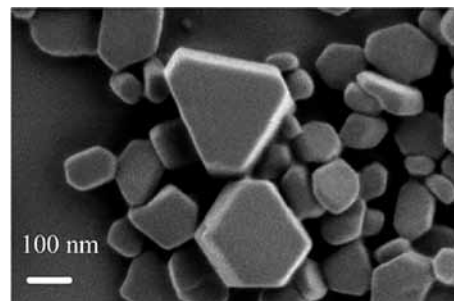


Рис.1. Частицы ДСП, полученные методом RESS после УФ-полимеризации (атомно-силовая микроскопия) [2]

Fig.1. Particles of DSP received by RESS method after an UV-polymerization (atomic-force microscopy) [2]

is possible to obtain particles of various morphology and distribution by sizes. The method is close to a spray-type, but evaporation of a solvent occurs not due to heating, but due to a depressurization. Accordingly, the thermolabile materials do not degrade with its use. Besides, the method makes it possible to obtain long-living thermodynamically stable materials, since a quick fixation during crystallization does not allow a substance to pass to a more stable modification.

The method was applied to obtain microparticles of 2.5-distirilpyrazin (DSP), a photosensitive compound capable of a noninitiated UV solid phase polymerization. Microparticles of DSP are considered as chemical sensors or as optical elements for the data storage systems, but their obtaining is connected with difficulties, because the photoexcited polymerization of DSP occurs with a considerable reorientation of the molecules.

This explains fragility of the obtained material, which can be lowered due to a homogeneous polymerization. Dispersion of DSP from supercritical chlorodifluoromethane makes it possible to obtain particles with the average size less than 0.5 μm , which preserve their form and surface during an UV polymerization (Fig.1) [2].

Nanoparticles do not contain traces of a solvent. The photoreactionary ability of DSP particles depends on their size, which allows us to control the diameter of the obtained particles, at that they remain stable during several months. The method is also applied for obtaining of nano-sized objects – first of all films.

The standard way of deposition of nano-sized layers on a surface – chemical vapor phase sedimentation – has a number of drawbacks, mainly connected with the necessity to apply high temperatures for transfer of the applied substance into the vapor phase. The use of RESS method instead of substance evaporation solves the problem of thermodestruction.



не растворяет объект. Дополнительным приемом может быть добавление реагента, способного связываться с распыляемым материалом. Таким способом можно получить частицы полупроводникового CdS [5]. Раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в сверхкритическом аммиаке распыляется в сосуд, заполненный раствором сульфида натрия и поливинилпирролидона в воде либо этаноле. При расширении раствора образуются частицы CdS, которые покрываются слоем полимера и стабилизируются. Размер частиц равен 3–4 нм. В их спектрах люминесценции отсутствуют сигналы, характерные для поверхностных дефектов. Обработка аммиаком – один из приемов пассивации поверхности с целью удаления дефектов, ухудшающих люминесцентные свойства. Обработка жидким аммиаком не позволяет полностью пассивировать поверхность [6], а в данном методе это удается осуществить, поскольку интенсивность процесса возрастает в СКФ-среде. Этим же методом можно получать сульфид свинца (II) [7] и другие полупроводники.

Если частицы материала не обладают достаточной адгезией к поверхности, метод можно совмещать с технологиями фиксации микрочастиц с использованием физических полей. В [8] для осаждения фторполимеров на стальные и кремниевые поверхности применено сочетание RESS и электрофокусировки осаждения. Фторполимеры, обладающие сравнительно высокой растворимостью в СК CO_2 [9], распылялись на поверхность, к которой подведен один из электродов; второй электрод подводился к распылительному капилляру. При распылении частицы фиксировались на поверхности, несущей противоположный заряд (рис.2). Метод опробован для катетеров из нержавеющей стали, кремниевых плат и других изделий.

СКФ КАК РАСТВОРЕННОЕ ВЕЩЕСТВО

Другой СКФ-метод – PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions). СКФ выступает в роли растворенного вещества. PGSS применяется для получения композитных полимерных материалов. Многие полимеры могут набухать в СК- CO_2 , за счет чего значительно понижаются их температуры стеклования и текучести. Для некоторых полимеров достижимо понижение температуры текучести до близкой к комнатной [10]. В сосуд высокого давления загружаются полимер и материал. Композит должен быть нерастворим в СК- CO_2 , также он должен быть предварительно измельчен. В сосуд нагнетается CO_2 , и проводится гомогенизация смеси. За счет набухания полимера происходит его пластикация и ожижение. Микрочастицы второго материала удается равномерно распределить по объему полимера. После достижения равновесия масса распыляется в сосуд низкого давления. Давление сбрасывается,

Thus we obtain, for example, superhydrophobic surfaces [3, 4]. Dispersion of dimer of alkylketene solution in a SSC- CO_2 on a paper leads to formation of a uniform covering with submicroparticles of wax. The drops of water do not moisten the paper. The main advantage of the SKF method is not only in absence of a thermodestruction, but also in the solvent's influence on a surface.

Method has a number of restrictions connected with agglomeration of nanoparticles in a flow after they leave a nozzle. For their elimination dispersion is done not into a vessel filled with air of atmospheric pressure, but into a more dense environment – a compressed gas or a liquid, which does not dissolve the object.

As an additional measure a reagent can be added, capable to contact the sprayed material. In such a way it is possible to obtain particles of CdS semi-conductor material [5]. Solution of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in a supercritical ammonia is sprayed into a vessel filled with a solution of sodium sulphide and polyvinylpyrrolidone in water or ethanol. When the solution expands, CdS particles are formed, which are covered by a polymer layer and are stabilized.

Size of the particles is equal to 3–4 nm. In their luminescence spectra there are no signals, characteristic for the surface defects. Processing by ammonia is one of the methods of passivation of a surface in order to remove such defects, which worsen the luminescent properties. Processing by a liquid ammonia does not allow us to passivate a surface completely [6], but in the given method it can be carried out, because the intensity of the process increases in the SKF environment. The same method can be applied for obtaining of lead sulphide (II) [7] and other semi-conductors.

If the particles of a sprayed material do not have a sufficient adhesion to a surface, the method can be combined with technologies employing the physical fields for fixation of microparticles. In [8] for sedimentation of fluoropolymers on the steel and silicon surfaces a combination of the RESS method and sedimentation by electrofocusing is applied.

Fluoropolymers, which are characterized by a rather high solubility in supercritical carbon dioxide (SC - CO_2) [9], were sprayed on a surface, to which one of the chain electrodes was connected; the second electrode was connected to the spray capillary. In the process the particles fixed on the surface bearing the opposite charge (Fig.2). The method was tested for catheters from stainless steel, silicon boards.

SCF AS A DISSOLVED SUBSTANCE

Another SCF method is PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions). SCF plays the role of a dissolved substance. PGSS is applied for obtaining of composite polymeric materials. Many polymers can expand in SC- CO_2 , because of which the temperatures of their vitrification



CO₂ переходит в газообразное состояние и резко выходит из капель сжиженного полимера. Это способствует атомизации капель и приводит к их быстрому отверждению. Получаются микро- и наночастицы полимера, импрегнированные частицами второго элемента.

Методом производятся лекарственные субстанции для препаратов пролонгированного действия. В качестве матрицы используются полимеры молочной и гликолевой кислот и их сополимеры. Метод позволяет получить препараты, высвобождающие действующее вещество в ткани сразу по попаданию в организм. Тем самым устраняется необходимость принимать быстродействующие формы лекарства во время инкубационного периода препарата пролонгированного действия.

В PGSS также снята проблема очистки препарата от растворителя. Единственный растворитель – СК-CO₂ – выходит из препарата на стадии распыления. Преимуществом способа является возможность варьировать размер и морфологию частиц регуляцией температуры, давления, дизайна сопла, условий в приемном сосуде. На рис.3 приведена зависимость морфологии полученных частиц от условий эксперимента.

СКФ КАК АНТИРАСТВОРИТЕЛЬ

СКФ может также использоваться как осадитель, или антирастворитель микро- и наночастиц. Классическое получение наночастиц с помощью антирастворителя выглядит следующим образом. Раствор смешивается с жидкостью, которая не растворяет продукт. Соотношение распыляемого раствора и антирастворителя подбирается так, чтобы смесь после добавки исходного растворителя не растворяла объект. При быстром смешении происходят пересыщение и быстрая кристаллизация с образованием частиц малого размера.

Основная сложность метода – выделение полученного материала из смеси растворителя и антирастворителя. В случае замены жидкости-антирастворителя на СКФ, в нормальных условиях существующий в виде газа, эта проблема решается просто. Наибольшее распространение получил проточный вариант, в котором СК-антирастворитель непрерывно прокачивается через сосуд высокого давления. При подаче в него раствора порошок оседает на дне сосуда, а смесь СКФ с растворителем выносится через фильтры и разделяется сбросом давления. Уже перешедший в газ СКФ можно уловить, сжигать, повторно пускать в процесс.

Метод получил название SAS (Supercritical AntiSolvent). Сферы его использования чрезвычайно разнообразны. Чаще всего метод реализуется с использованием СК-CO₂, который по полярности и растворяющей способности можно сравнить с гексаном. CO₂

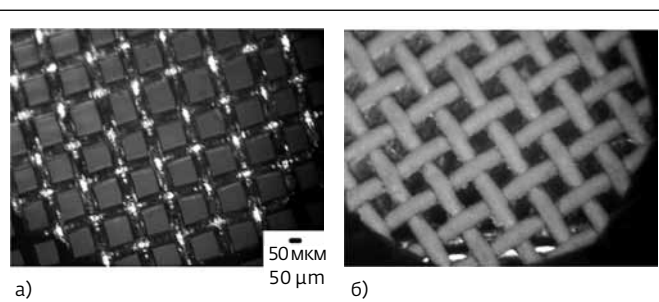


Рис.2. Пластины, покрытые фторполимером методом RESS с применением электрического поля: а – до покрытия; б – после покрытия [8]

Fig.2. Plates covered with fluoropolymer by the RESS method with application of an electric field: a – before covering, b – after covering [8]

and fluidity go down considerably. For some polymers lowering of the fluidity temperature up to the values close to the room temperature [10] is achievable at a moderate pressure. Both the polymer and material are loaded into a high pressure vessel.

A composite should be insoluble in SC-CO₂, and it should also be preliminary crushed. Carbon dioxide is pumped into a vessel, and the mix is homogenized. Due to a swelling of the polymer its plasticization and liquefaction occur. The microparticles of the second material can be distributed with regular intervals in the polymer volume.

When a balance is achieved, the mass is sprayed into a vessel of low pressure. The pressure is relieved instantly, CO₂ transfers into a gaseous state and sharply comes out from the drops of the liquefied polymer. This promotes atomization of the drops and leads to their quick hardening. Micro- and nanoparticles of the polymer are impregnated with the particles of the second element.

The method is used by the manufacturers of the pharmaceutical preparations for manufacture of medicinal substances for preparations of prolonged action. The polymers of the lactic and glycolic acids and their copolymers are often used as a matrix. PGSS method allows us to obtain the preparations, which release an operating substance into tissues right after they get into an organism. Thereby there is no necessity to take quick-acting forms of a medicine during the incubatory period of a preparation of a prolonged action.

PGSS presents no problem with cleaning of the obtained preparation from a solvent. The only solvent used – SC – CO₂ – leaves a preparation already at the dispersion stage. An additional advantage of this method is an opportunity to vary the size and morphology of the particles by regulating the temperature, pressure, nozzle design and conditions in the decanter. Fig.3 demonstrates dependence of the



может выступать эффективным антирастворителем для полярных веществ. Многие фармацевтические субстанции являются полярными веществами, которые могут растворяться в крови человека. Метод SAS начинает широко использоваться при щадящем измельчении фармсубстанций.

Методом можно создавать композитные наноструктурированные материалы, например, покрывать нанотрубки полимерами. В растворе полимера в растворителе диспергируются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Суспензия распыляется в сосуд со СК-СО₂. При правильном подборе условий кристаллизации получают композиты полимер-МУНТ типа "шиш-кебаб" (рис.4). За счет покрытия удается подавить склонность нанотрубок к агломерации, что трудно достичь стандартными методами, например, диспергированием в расплав. Композиты на основе неагломерировавших нанотрубок могут использоваться как материалы повышенной прочности и основа полимерных магнитных элементов.

Похожий подход используется для повышения биодоступности фармацевтических субстанций, плохо растворимых в воде. Для этого проводится SAS-распыление раствора, содержащего активный фармацевтический ингредиент (АФИ) и биоразлагаемый полимер, например, поливинилпирролидон. Композит при совместном распылении обладает большей скоростью высвобождения АФИ, чем полученные традиционными методами препараты, в том числе повышенной биодоступностью [12].

Метод SAS используется для получения препаратов пролонгированного действия, например, липосомальных. Изначально он с СК-СО₂ применялся для объектов, растворимых в органических растворителях, но впоследствии разработаны приемы, позволяющие реализовывать его и для водных растворов [13].

Одно из развивающихся направлений SAS-технологии – получение микро- и наночастиц прекурсоров оксидов металлов. Растворимая соль микроиницируется, затем порошок отжигается без плавления до образования оксида с сохранением размеров и морфологии частиц. Метод используется для создания гетерогенных катализаторов. Также этим способом получают порошки ацетатов самария, иттрия, неодима [14], используемые как прекурсоры сверхпроводниковых элементов. При необходимости оксид можно восстановить с получением наноразмерных частиц. На рис.5 приведен снимок частиц ацетата кобальта.

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ СО СКФ

Мицеллярный синтез – широко используемый метод получения наночастиц. Его идея – при

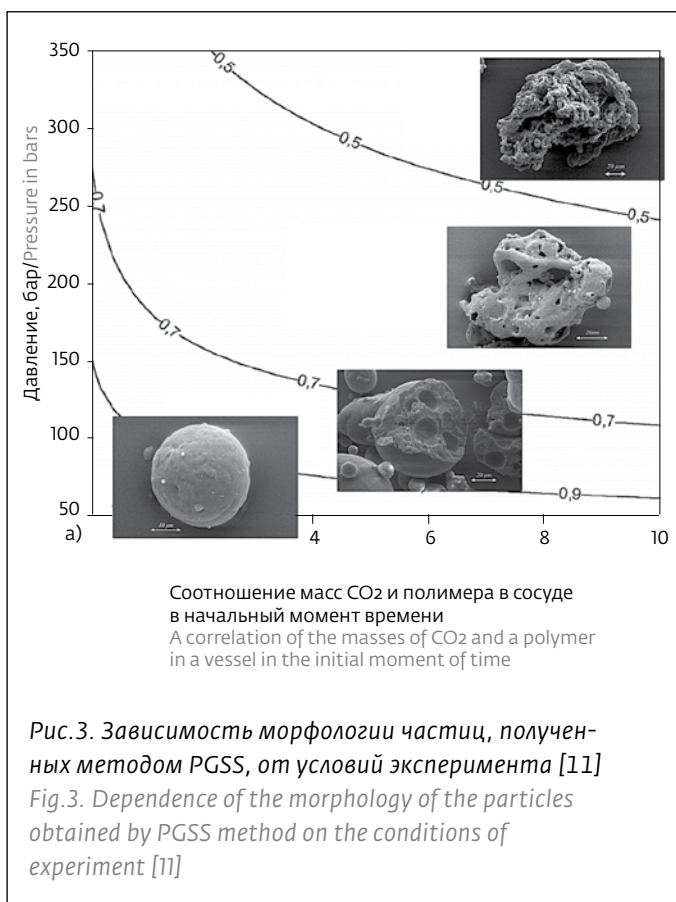


Рис.3. Зависимость морфологии частиц, полученных методом PGSS, от условий эксперимента [11]
Fig.3. Dependence of the morphology of the particles obtained by PGSS method on the conditions of experiment [11]

morphology of the particles obtained by PGSS method on the experiment conditions.

SCF AS AN ANTISOLVENT

SCF can also be used as a precipitant or antisolvent of micro- and nanoparticles. A classical obtaining of nanoparticles by means of an antisolvent is as follows. A solution is mixed up with a liquid, which does not dissolve the product. The correlation of the sprayed solution and antisolvent is selected in such a way that the mix would not dissolve the object after the initial solvent is added. A quick mixing results in oversaturation and fast crystallization with formation of small-sized particles.

The main complexity of the method is a release of the obtained material from the solvent and antisolvent mix. If we replace a liquid antisolvent with a SCF, existing in the form of gas in normal conditions, this problem is solved simply. Most wide-spread is the flowing version of the method, in which SC antisolvent is continuously pumped through a high pressure spray vessel. When a solution is pumped into it, a powder settles on the bottom of the vessel, and SCF mix with the solvent is taken out through filters and is separated by a depressurization. SCF already turned into gas can be recovered, liquefied and used again in the process.



использовании мицеллы как контейнера для реакции. Синтезируемая в нем частица не может вырасти большего размера, чем мицелла. Варьируя размер мицелл, можно управлять размером наноструктур. Применение СКФ можно разделить на два класса. В первом СКФ используются как средство очистки от масляной фазы и от части ПАВ после синтеза в мицеллах либо эмульсиях вода-в-масле. Роль СКФ прежде всего заключается в щадящей очистке материала от растворителей и недопущении агломерации частиц. Можно привести пример получения наночастиц серебра восстановлением AgNO_3 с помощью KBH_4 в системе вода-изооктан-(бис (2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия) [15]. Коллоидный раствор переносился в сосуд высокого давления, в который нагнетался СК- CO_2 . Изооктан, ПАВ и водный раствор продуктов реакции переходили в раствор CO_2 , а частицы серебра высаживались на дне сосуда. Методом удавалось получить однородные частицы размером 2-5 нм.

Более интересен класс мицеллярных СК-методов, в котором в качестве нанореакторов используются микроэмульсии вода-в-СК- CO_2 . СК- CO_2 – неполярный растворитель. Он может заменить масло в обращенных мицеллах и микроэмульсиях. Растворяющая способность и плотность СКФ зависят от температуры и давления. Появляется параметр контроля размера помимо соотношения количеств воды и ПАВ. Варьируя ими, можно управлять размером мицелл, поскольку растворимость ПАВ в СК- CO_2 различная при разных плотностях флюида. Этот подход использовался, например в [16], для получения наночастиц галидов серебра, чьи полупроводниковые свойства существенно улучшаются при уменьшении размера частиц.

В системе CO_2 -вода-(бис (2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия-перфторполиэфир-фосфат диспергировались нитрат серебра и галиды натрия. Для каждого реагента дисперсия производилась в отдельном сосуде. По достижении полного растворения солей в мицеллах растворы смешивались, образование наночастиц галидов серебра контролировалось УФ-спектроскопически. Очистка производилась распылением раствора на медную решетку, которая служила подложкой для улавливания полупроводниковых частиц.

Схожий метод применялся для получения наночастиц диоксида титана гидролизом тетраизопротилата титана [17], частиц серебра восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия [18]. Средняя частота столкновений и химического обмена между мицеллами и микроэмульсиями вода-в- CO_2 выше, чем между традиционными обращенными мицеллами, поэтому реакции, требующие слияния

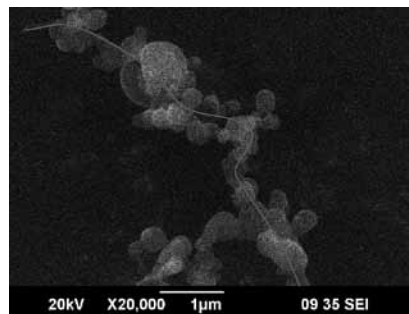


Рис.4. Углеродная нанотрубка, покрытая микрочастицами полимера с использованием метода SAS (материалы авторов)

Fig.4. Carbon nanotube covered with polymer microparticles with the use of SAS method (SHAG Co.)

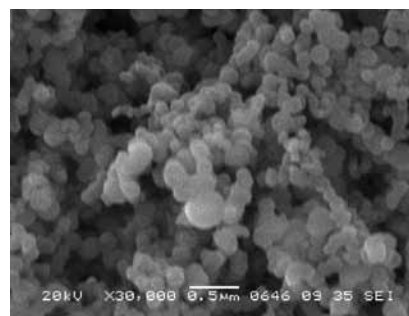


Рис.5. СЭМ ацетата кобальта, микронизованного методом SAS из ацетонного раствора (Институт катализа СО РАН)

Fig.5. SEM of cobalt acetate, micronized by SAS method from an acetone solution (Institute of Catalysis, SB RAS)

The method was dubbed Supercritical AntiSolvent (SAS). The spheres of its application are extremely varied. More often the method is realized with the use of SC - CO_2 , which can be compared with hexane by its polarity and dissolving ability. CO_2 can act as an effective antisolvent for a polar substances. Many pharmaceutical substances are polar substances, which can dissolve in human blood. SAS method with a sparing crushing of the pharmaceutical substances begins to gain wide popularity.

The method can be used for development of composite nstructured materials, for example, for coating of nanotubes with polymers. Multiwall carbon nanotubes (MCNT) are dispersed in a polymer solution, in a solvent. The suspension is sprayed into a vessel with SC - CO_2 . If the conditions of crystallization are selected correctly, a composite polymer - MCNT of "shish-kebab" type is obtained (Fig.4). Due to a coating it is possible to suppress



мицелл или массообмена между ними, в СКФ-средах идут с большей скоростью.

МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОТСУТСТВИИ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В СКФ

Ряд методов основан на способности СКФ проникать в пористые структуры ввиду отсутствия в них межфазного натяжения. Самый известный из них – синтез аэрогелей, полимерных нанопористых структур с высокой степенью пористости. Аэрогель можно получить СКФ-сушкой и криосушкой. Если гель высушить традиционным способом – через испарение жидкого растворителя, большая часть микропор будет разрушена под действием капиллярных сил. Если же перед сушкой растворитель перевести в СК-состояние либо вытеснить его подходящим СКФ, в ходе сушки деструкция пористой структуры происходить не будет, поскольку ввиду отсутствия межфазного натяжения во флюиде отсутствуют капиллярные эффекты. Аэрогели обладают очень низкой плотностью [19], чрезвычайно развитой поверхностью, низкой теплопроводностью. Изначально они применялись как теплоизоляторы, например, в обшивке космических кораблей. Современный спектр приложений аэрогелей гораздо шире: на их основе изготавливают сорбенты [20], средства адресной доставки лекарств [21], звуко- и радиозоляционные материалы, пылеуловители [22]. Все больше внимания уделяется созданию гибких аэрогелей для текстильных изделий специального назначения [23].

Другим СКФ-методом, базирующимся на отсутствии межфазного натяжения, является импрегнация с помощью СКФ, хорошо проникающих в микропористые структуры. Это используется там, куда в силу капиллярных эффектов не могут проникать традиционные жидкости. Дополнительным плюсом может быть отсутствие очистки от растворителя после импрегнации, если в качестве СКФ взять вещество, в нормальных условиях являющееся газом. Традиционное применение СКФ-импрегнации – окраска полимерных материалов, пропитка тканей водоотталкивающими реагентами и древесины инсектицидами. Существует ряд приложений, связанных с созданием наноструктурированных макрообъектов. Так, СКФ-импрегнация может использоваться для получения полимерных материалов с распределенными в них частицами металла [24]. Полимер пропитывается СК-СО₂ с растворенным в нем комплексом Ag(fod), затем материал обрабатывается газообразным водородом при нагреве для восстановления органометаллического комплекса с образованием нанокластеров металлического серебра. Такие материалы могут использоваться в нелинейной оптике, а также в сенсорике и биомедицине.

the susceptibility of the nanotubes to agglomeration, which is difficult to achieve with the use of standard methods, for example, dispersion into a melt. The composites based on non-agglomerating nanotubes can be used as materials of a higher durability and as a basis for polymeric magnetic elements.

A similar approach is used for increasing the bioavailability of the fixed pharmaceutical substances. For this purpose SAS dispersion is done of the solution containing an active pharmaceutical component (APC) and a biodecomposed polymer, for example, polyvinylpyrrolidone. The composite obtained as a result of a joint dispersion has a higher speed of APC release, than the preparations obtained by the traditional methods, including those of increased bioavailability [12].

SAS method is used for obtaining of preparations of a prolonged action, for example, liposome ones. Initially with SC-CO₂ it was applied only to the objects, soluble in the organic solvents, but subsequently methods were developed, allowing us to realize it also with water solutions [13].

One of the rapidly developing directions of SAS technology is obtaining of micro- and nanoparticles of precursors of the metal oxides. A soluble salt of a metal is micronized, then the powder is annealed without fusion up to formation of an oxide with preservation of the sizes and morphology of the particles. More often the method is used for creation of heterogeneous catalysts. It is also used for obtaining powders of acetates of samarium, yttrium and neodymium [14], employed as precursors of the superconducting elements. If necessary, an oxide can be reduced with obtaining of nano-sized metal particles. Fig.5 demonstrates a picture of particles of cobalt acetate made by the described technique.

MICELLAR SYNTHESIS WITH SCF

Micellar synthesis is a widely used method for obtaining of nanoparticles. Its basic idea is the following: if a micelle is used as a nanocontainer for a reaction, a particle synthesized in it cannot grow of a bigger size, than micelle itself. By varying the sizes of micelles it is possible to control the size of the nanostructures. Application of SCF can be divided into two classes. In the first one SCF are used as a means for cleaning from the oil phase and from a part of SAS after a synthesis in micelles or emulsions of water-in-oil type.

The role of SCF, first of all, consists in a sparing cleaning of a material from the solvents and prevention of agglomeration of the particles. This can be illustrated by obtaining of nanoparticles of silver by reduction of AgNO₃ with the help of KBH₄ in the system water-isooctane-(bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate of sodium) [15]. After the reaction the colloidal solution was transferred into a high pressure vessel, in which SC-CO₂ was pumped. Isooctane, SAS and a



Схожий метод применяется для создания композитов нанотрубок и различных металлов [25]. Органические комплексы металлов растворяются в СК- CO_2 , этим раствором обрабатываются углеродные нанотрубки. После пропитки в поток СКФ добавляется водород и проводится восстановление комплексов до металлов. Наноразмерные кластеры осаждаются внутри нанотрубок. В зависимости от условий можно получать наночастицы металлов и металлические нанопровода, встроенные внутрь углеродных нанотрубок (рис.6). Подход планируется использовать для синтеза металлических катализаторов и наносенсоров.

В целом в одной статье невозможно описать все СКФ-технологии для создания наноразмерных объектов. В частности, не затронуто использование СКФ в качестве реагентов при создании наночастиц. Последнее включает гидротермальный синтез твердых оксидов с помощью сверхкритической воды, гидролиз солей металлов в такой воде, использование низших спиртов в СК-состоянии, прежде всего изопропанола как восстановителя [26]. В статье не описан синтез углеродных и полимерных нанотрубок в СКФ, другие приложения. Однако, можно надеяться, что материал помог продемонстрировать читателям перспективность СКФ для получения наночастиц и наноструктурированных объектов.

water solution of the products of reaction passed to solution CO_2 , while silver particles accumulated on the bottom of the vessel. Due to the method homogeneous particles with the size of 2-5 nm were obtained.

Of more interest is the class of micellar SC methods, in which the role of nanoreactors is played by the inverted microemulsions of water-in-SC- CO_2 . SC- CO_2 is a nonpolar solvent. It can replace oil in the inverted micelles and microemulsions. The dissolving ability and density of SCF depend on the temperature and pressure. In case of such micelles another parameter for control of the size appears, besides the correlation of the quantities of water and SAS. By varying the temperature and pressure, it is possible to control the size of the micelles, because solubility of SAS in SC- CO_2 varies, depending on the density of a fluid. This approach was used, for example, in [16] for obtaining of particles of silver halides, the semi-conductor properties of which are essentially improved, if the size of the particles is reduced.

Nitrate of silver and sodium halides dispersed in the system CO_2 -water-(bis (2-ethylhexyl)-sulfosuccinate of sodium-perfluoropolyester-phosphate. For each reagent the dispersion was done in a separate vessel. When complete dissolution of the salts in micelles was reached, the solutions were mixed up, and formation of the nanoparticles of silver halides was controlled by UV-spectroscopic method.



ЛИТЕРАТУРА

1. **Y.Arai, T.Sako, Y.Takebayashi.** Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties and new applications. – Springer, Berlin, 2002.
2. **D.Pestov, N.Levit, R.Kessick, G.Tepper.** Photosensitive 2,5-distyrylpyrazine particles produced from rapid expansion of supercritical solutions. – Polymer, 2003, v.44, p.3177.
3. **C.Quan, O.Werner, L.Wagberg, C.Turner.** Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide-alkyl ketene dimer solution. – J. Supercrit. Fluids, 2009, v.49, p.117.
4. **O.Werner, C.Turner.** Investigation of different particle sizes on superhydrophobic surfaces made by rapid expansion of supercritical solutions with in-situ laser diffraction. – J. Supercrit. Fluids, 2012, v.67, p.53.
5. **Y.-P.Sun, H.W.Rollins.** Preparation of polymer-protected semiconductor nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solution. – Chem. Phys. Lett., 1998, v.288, p.585.
6. **Y.Wang, A.Suna, J.McHugh, E.F.Hillinski, P.A.Lucas.** Optical transient bleaching of quantumconfined CdS clusters: the effect of surface trapped electron-hole pair. – J. Chem. Phys., 1990, v.92, p.6927.
7. **Y.-P.Sun, R.Guduru, F.Lin, T.Whiteside.** Preparation of nanoscale semiconductors through the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) into liquid solution. – Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v.39, p.4663.
8. **J.L.Fulton, G.S.Deverman, C.R.Yonker, J.W.Crate, J.DeYoung, J.B.McClain.** Thin fluoropolymer films and nanoparticle coatings from the rapid expansion of supercritical carbon dioxide solutions with electrostatic collection. – Polymer, 2003, v.44, p.3627.
9. **Вопилов Ю.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Бузник В.М.** Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена сверхкритическим диоксидом углерода. – Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2009, вып.4, с.4.
10. <http://www.criticalpharmaceuticals.com/technology/video>
11. **P.Kappler.** Partikelbildung und morphologie bei der Hochdruckmikronisierung gashaltiger Lösungen. Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur. Bochum 2002. <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/KapplerPeter/diss.pdf>
12. **K.Wu, J.Li, W.Wang, D.A.Winstead.** Formation and characterization of solid dispersions of piroxicam and polyvinyl pyrrolidone using spray drying and precipitation with compressed antisolvent. – J. Pharm. Sci., 2009, v.98, p.2422.

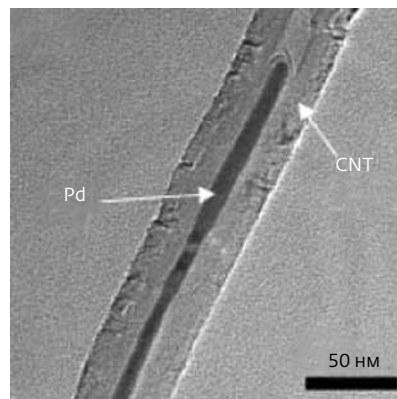


Рис.6. Палладиевый проводок, полученный восстановлением органометаллического прекурсора внутри углеродной нанотрубки [25]

Fig.6. Palladium nanoduct, obtained by reduction of an organometallic precursor inside a carbon nanotube [25]

Product's cleaning was done by dispersion of the solution on a copper lattice, which served as a substrate for catching of the semi-conductor particles.

A similar method was applied for obtaining nanoparticles of titanium dioxide by hydrolysis of tetraisopropylate of titanium [17], particles of silver by reduction of silver nitrate by sodium borane [18]. Due to a mass transfer in SCF the average frequency of collisions and chemical exchange between the micelles and microemulsions of water-in-CO₂ type is higher, than between the traditional inverted micelles, therefore the reactions demanding a merge of the micelles or a mass exchange between them in SCF environments proceed with a higher speed.

METHODS BASED ON ABSENCE OF AN INTERFACIAL TENSION IN SCF

A number of methods for obtaining of nano-sized objects are based on ability of SCF to penetrate into the porous structures due to absence of an interfacial tension in them. The most well-known of them is synthesis of aerogels, polymeric nanoporous structures with a very high degree of porosity.

An aerogel can be obtained by SCF drying and cryodrying. If a gel is dried up in a traditional way – through evaporation of a liquid solvent, most of the micropores will be destroyed under the influence of the capillary forces. If before drying a solvent is transferred into a SC state or superseded by a suitable SCF, then there will be no destruction of the porous structure during drying, because due to absence of an interfacial tension there are no capillary effects in a fluid.

Aerogels have a very low density [19], extremely developed surface and low heat conductivity. Initially they were applied as heat insulators, for example, in the skins of



13. **S.Palakodaty, P.York, J.Pritchard.** Supercritical fluid processing of materials from aqueous solutions: the application of SEDS to lactose as a model substance. – *Pharm. Res.*, 2008, v.15, p.1835.
14. **E.Reverchon, I.DeMarco, G.Della Porta.** Tailoring of nano- and micro-particles of some superconductor precursors by supercritical antisolvent precipitation. – *J. Supercrit. Fluids*, 2002, v.23, p.81.
15. **J.Zhang, B.Han, L.Jiu, X.Zhang, J.He, Z.Liu, T.Jiang, G.Yang.** Recovery of silver nanoparticles synthesized in AOT/C₁₂E₄ mixed reverse micelles by antisolvent CO₂. – *Chem. Eur. J.*, 2002, v.8, p.3879.
16. **H.Ohde, L.M.Rodriguez, X.-R.Ye, C.M.Wai.** Synthesizing silver halide nanoparticles in supercritical carbon dioxide utilizing a water-in-CO₂ microemulsion. *Chem. Comm.*, 2000, p.2353.
17. **K.T.Lim, H.S.Hwang, M.S.Lee, G.D.Lee, S.-S.Hong, K.P.Johnston.** Formation of TiO₂ nanoparticles in water-in-CO₂ microemulsions. *Chem. Comm.*, 2002, p.1528.
18. **J.P.Cason, K.Khambaswadkar, C.B.Roberts.** Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticle synthesis in reverse micelles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 4749.
19. **H.Hu, Z.Zhao, W.Wan, Y.Gototsi, J.Qiu.** Ultralight and highly compressible graphene aerogels. – *Adv. Mater.*, 2013, v.25, p.2219.
20. **B.S.K.Gorle, I.Smirnova, M.A.McHugh.** Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogel. – *J. Supercrit. Fluids*, 2009, v.48, p.85.
21. **T.Mehling, I.Smirnova, U.Guenther, R.H.H.Neubert.** Polysaccharide-based aerogels as drug carriers. – *J. Non-Cryst. Sol.*, 2009, v.355, p.2472.
22. **A.C.Pierre, G.M.Pajonk.** Chemistry of aerogels and their applications. – *Chem. Rev.*, 2002, v.102, p.4243.
23. **J.K.Lee, G.L.Gould, W.Rhine.** Polyurea based aerogel for a high performance thermal insulation material. – *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, v.49, p.209.
24. **Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимов В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграшвили В.Н.** Синтез наночастиц серебра в матрице шитого олигоуретанметакрилата. – *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2008, вып. 3, с. 50.
25. **X.-R.Ye, Y.Lin, C.Wang, C.M.Wai.** Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes. – *Adv. Mater.*, 2003, v.15, p.316.
26. **Губин С.П., Буслаева Е.Ю.** Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. – *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2009, вып. 4, с.73.

spaceships. The modern spectrum of applications of the aerogels is much wider: on their basis the following products are manufactured: sorbents [20], means of an address delivery of medicines [21], sound- radio-insulating materials, dedusters [22]. Recently more and more attention is devoted to development of flexible aerogels for the special purpose textile products [23].

Another SKF method based on absence of an interfacial tension is impregnation by means of SCF, which penetrate easily into the microporous structures. This is used for a mass transfer to the places, where the traditional liquids cannot penetrate owing to the capillary effects. An additional advantage is no necessity in cleaning of a solvent after an impregnation, if we take a substance, which in normal conditions is a gas, as SCF.

Traditional application of SCF impregnation is coloring of the polymeric materials, impregnation of fabrics with water-repellent reagents and of wood – with insecticidal preparations. There is a number of applications connected with development of nanostructured macroobjects. Thus, SCF impregnation can be used for obtaining of polymeric materials with metal nanoparticles distributed in them [24].

A polymer is impregnated with SC-CO₂ with Ag(fod) complex dissolved in it, then the material is processed by a gaseous hydrogen with heating it up for the purpose of reduction of the organometal complex with formation of nanoclusters of metal silver. Such materials can be used in nonlinear optics – for generation of the second harmonics or easing of a laser radiation, and also in sensorics and biomedicine.

A similar method is applied for development of composite nanotubes and metals [25]. Organic complexes of metals are dissolved in SC-CO₂, and then carbon nanotubes are processed by this solution. When the impregnation is finished, hydrogen is added to the flow of SCF, and reduction of the complexes up to the metals is done. The nano-sized clusters of metals are deposited inside the nanotubes. Depending on conditions it is possible to obtain nanoparticles of metals and metal nanowires, embedded inside the carbon nanotubes (Fig.6). The given approach is expected to be used for synthesis of metal catalysts and nanosensors.

In general, in one article it is impossible to describe all the technologies employing SCF for development of nano-sized objects. In particular, we did not mention the use of SCF as reagents in creation of nanoparticles. The latter includes hydrothermal synthesis of solid oxides by means of supercritical water, hydrolysis of salts of metals in such water, use of the lower spirits in the SC state, first of all of isopropanol, as a reducer [26]. The article did not describe synthesis of carbon and polymeric nanotubes in SCF and many other applications. However, there are reasons to hope, that the material managed to demonstrate to the readers prospects of SCF in obtaining nanoparticles and nanostructured objects.