



Основні методи синтезу та стабілізації наносистем

Частина 1

Лекція №3, 27.02.16

Умови синтезу наночасточок за Я. Фендлером (J.H. Fenfler):

- Нерівноважність систем.
- Вузький розподіл по розмірам. Чітка залежність функціональних характеристик від розміру.
- Однорідність складу.
- Відтворюваність.



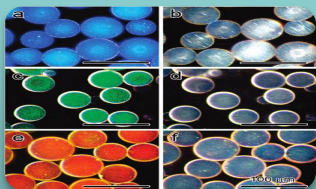
Уникнути:

- Агрегації
- Домішок (та сорбції на поверхні)
- Широкого розподілу по розмірам
- Зміни морфології наночасточок

Ягти:

- Необхідного розміру
- Однорідні наночасточки контрольованої форми
- Необхідного складу та будови
- Відтворюваності синтезу

Класифікація методів синтезу



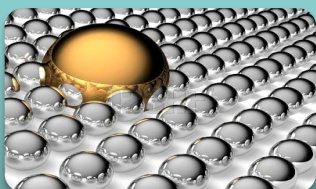
За агрегатним станом реагентів:

- Газофазні;
- рідкофазні
- твердофазні



За фізико-хімією взаємодії:

- хімічні
- фізичні



За зміною розміру часточок в реакції:

- диспергаційні
- конденсаційні



За енергетичними витратами:

- високоенергетичні
- низькоенергетичні

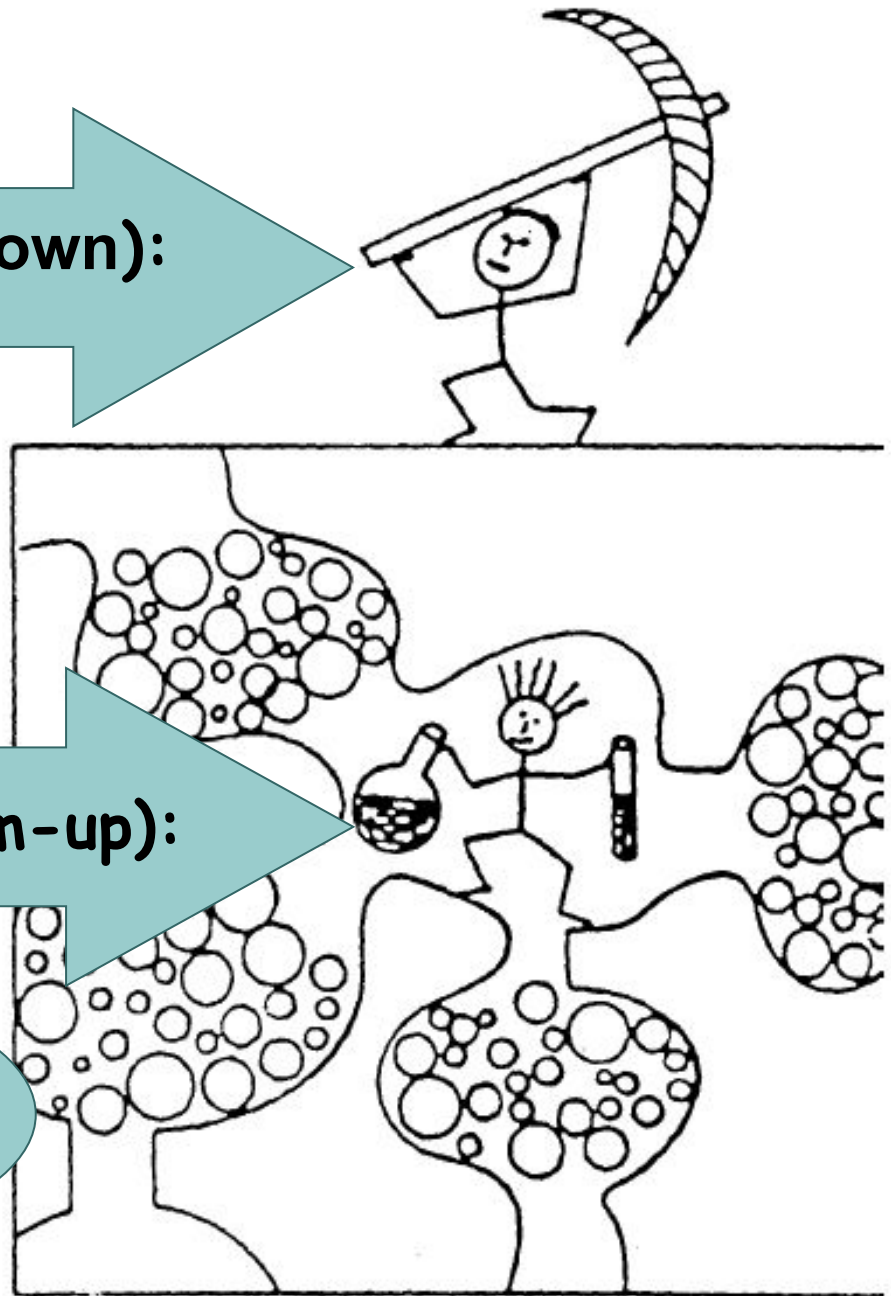
Два підходи до синтезу:

Диспергаційний (Top-down):

Механічний помел;
механосинтез;
Електровибух,
літографія

Конденсаційний (bottom-up):

Випаровування;
Синтез в
нанореакторах;
Золь-гель метод;
Солюгель метод.



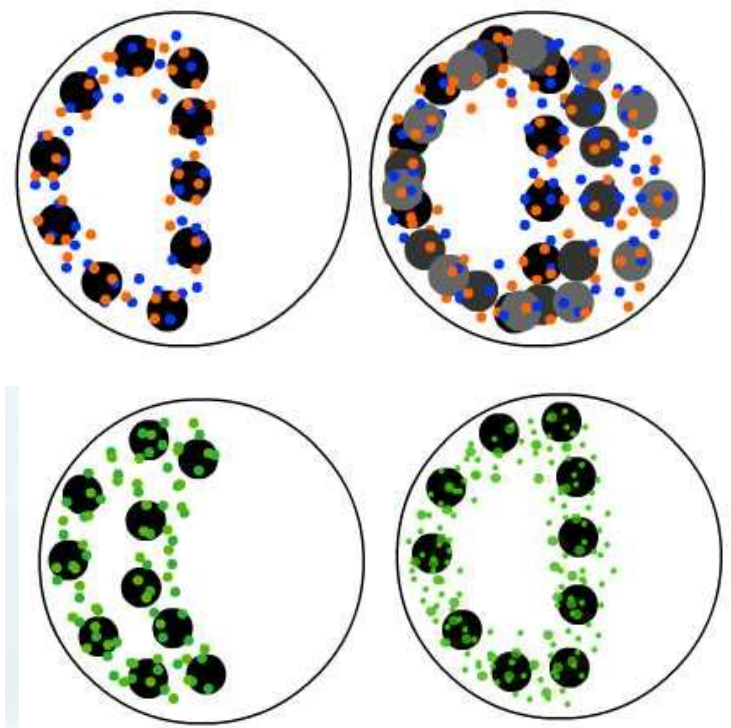
Диспергаційні методи:



- Механічний помел;
- Механосинтез;
- Ультразвукове диспергування;
- Детонаційний синтез;
- Електровибух;
- Розклад.



Диспергаційні методи:



Помел за ударним механізмом

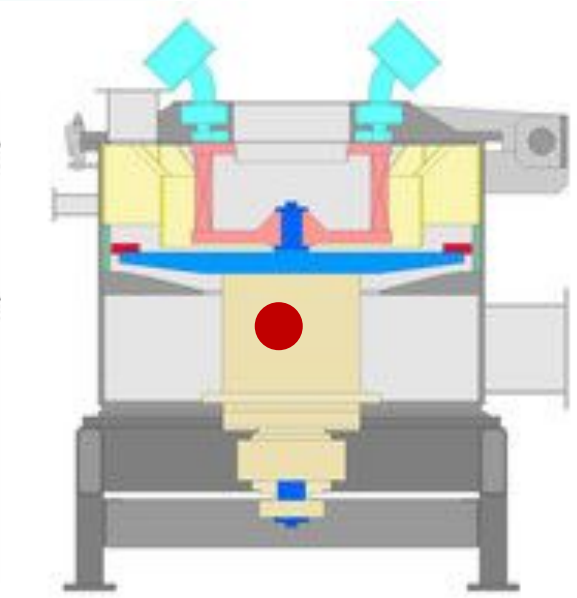
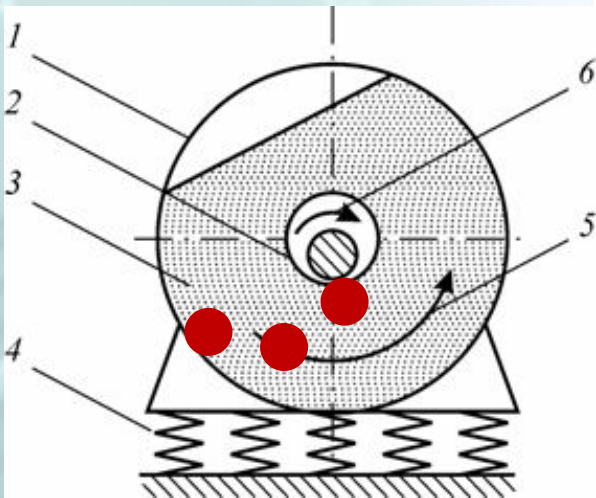
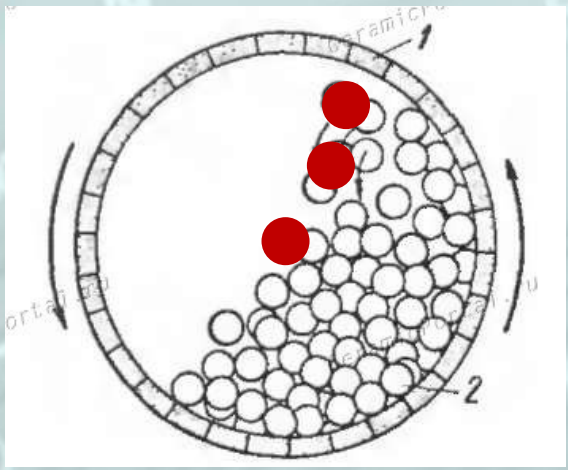


Млини: ПРИНЦИП ДІЇ

барабанний

вібраційний

струйний



Переваги та недоліки млинів



Млин:	Барабанний	Вібраційний	Струйний
Матеріал	Стальні або керамічні кульки	Стальні, керамічні або корундові кульки	сталь
Розмір гранул	До 30 нм	до 50 нм	не менше 80 нм
Переваги	Дрібний помел, можливість роботи у розчинах	Менший розкид по розмірам, можна молоти шаруваті об'єкти, менші габарити	Мінімальне забруднення матеріалом устаткування
Недоліки	широкий розкид розміру, габаритність, енергоємність, шумність, забруднення, Матеріалом кульок, не придатний до шаруватих об'єктів	Сильні вібрації, забруднення матеріалом устаткування, не підходить для в'язких матеріалів	Необхідність подачі повітря та використання фільтрів, важкість у обслуговуванні, енергоємність

Механосинтез



Використовується:

- синтез інтерметалідів;
- йонних та молекулярних кристалів
- карбідів, нітридів, фосфідів.

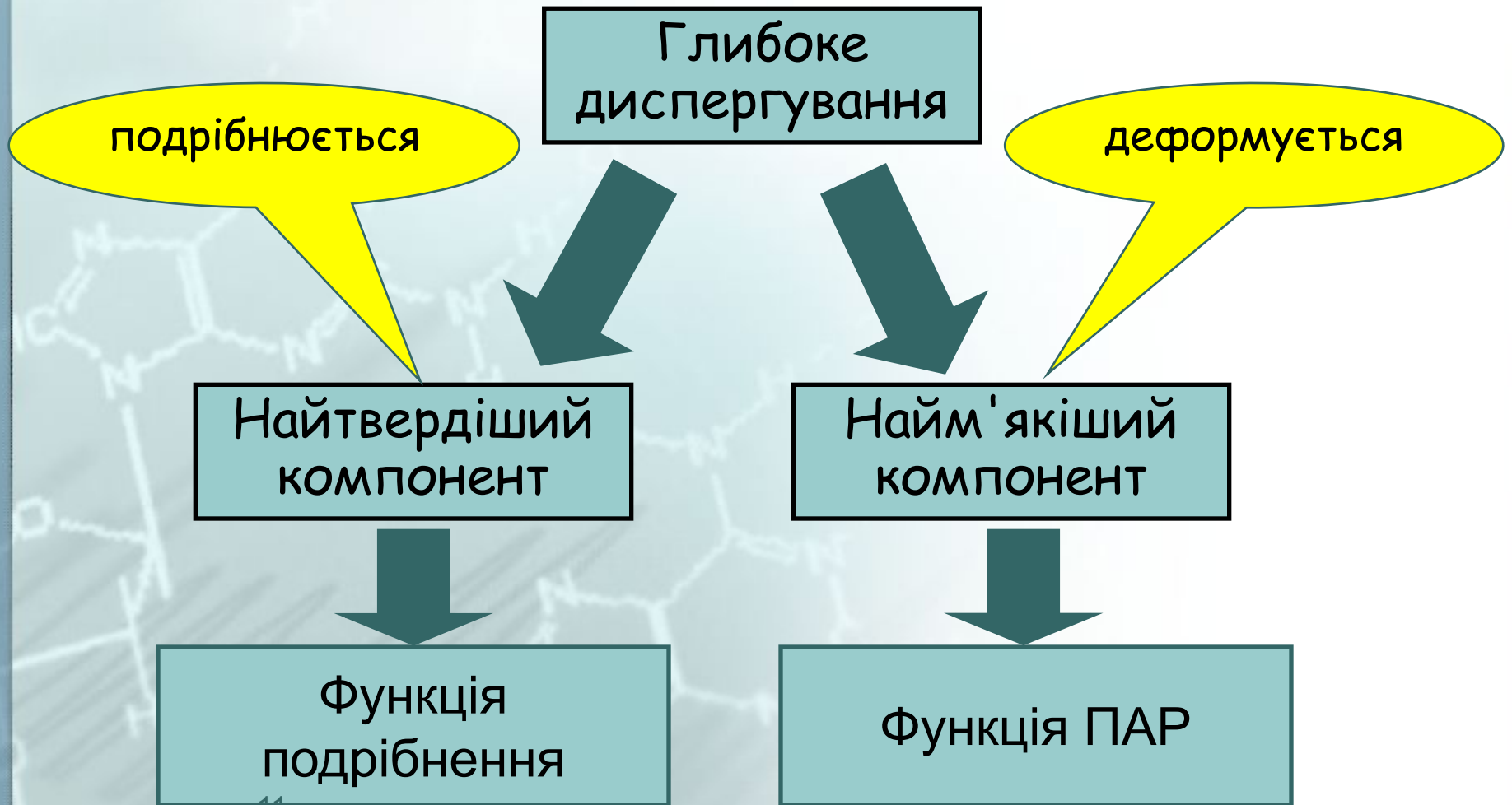
Постадійність:

- Початкова деформація кристалічних ґраток;
- Утворення, накопичення та взаємодія точкових та лінійних дефектів.
- Диспергування речовин на блоки.
- Утворення проміжних, метастабільних станів при контактів фаз; хімічна гомогенізація.
- Релаксація до рівноважного стану.

Механосинтез: недоліки



Механічна активація гетерогенних реакцій:



Застосування механосинтезу:



Планетарний млин,
90 хв

Низькотемпературний
відпал 600 °C

Cr + сажа



Cr_3C_2
40-80 нм

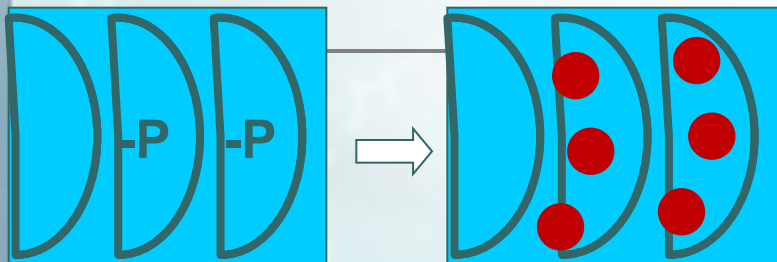


Cr_3C_2
75-80 нм

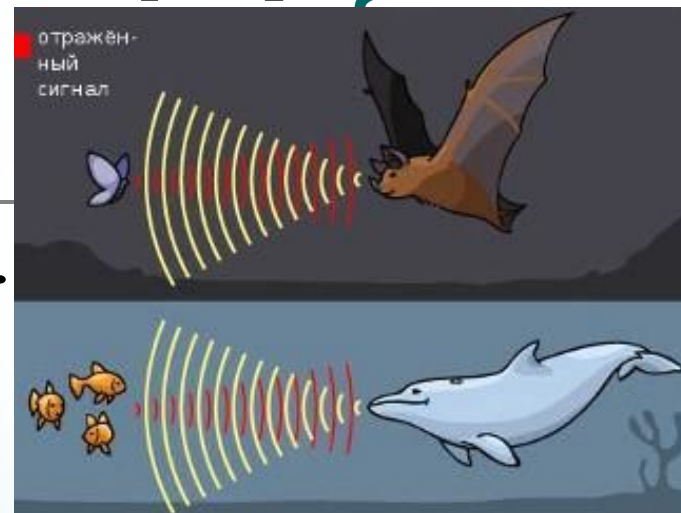
Початкова суміш	Продукт
$\text{Fe}_{2.5}\text{N} + \text{Al} = \text{AlN} + 2.5\text{Fe}$	AlN 50-80 нм
$3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$ (25 % надлишок).	Ti_3SiC_2 80-100 нм
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	Fe (домішки Fe_3O_4 , $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{O}_4$, Fe_2Al_5)

Ультразвукове диспергування

Кавітації:

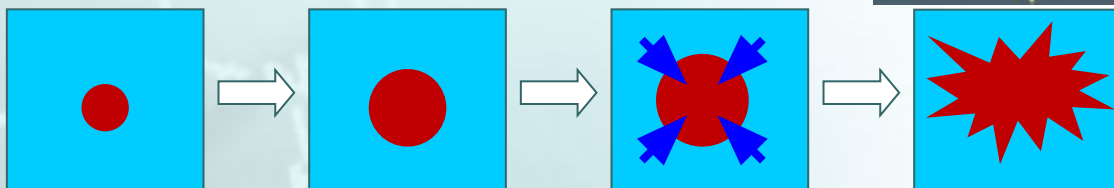


Зростання акустичної енергії



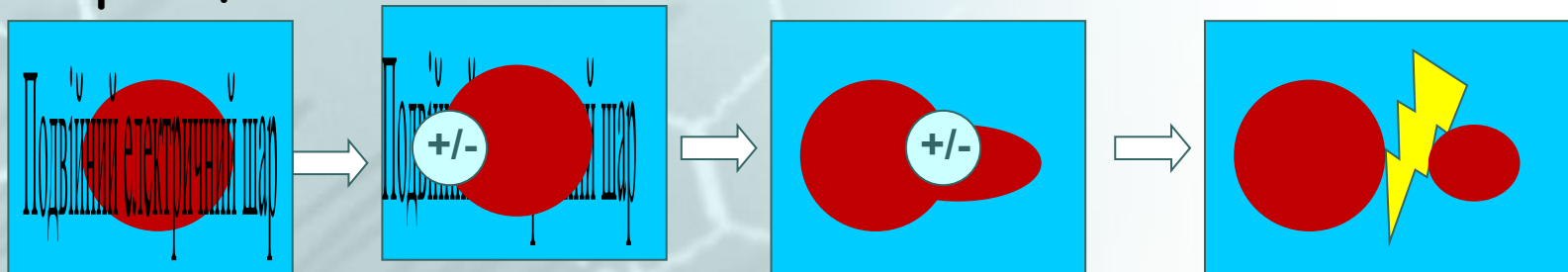
Ініціювання сонохімічної реакції:

гаряча ділянка



$T = 5000 \text{ K}$
 $P = 500-1000 \text{ атм.}$

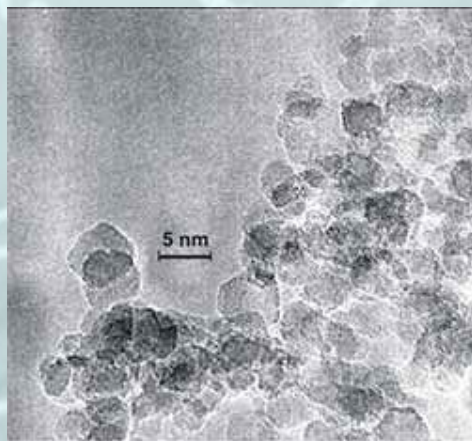
Локальна електризація



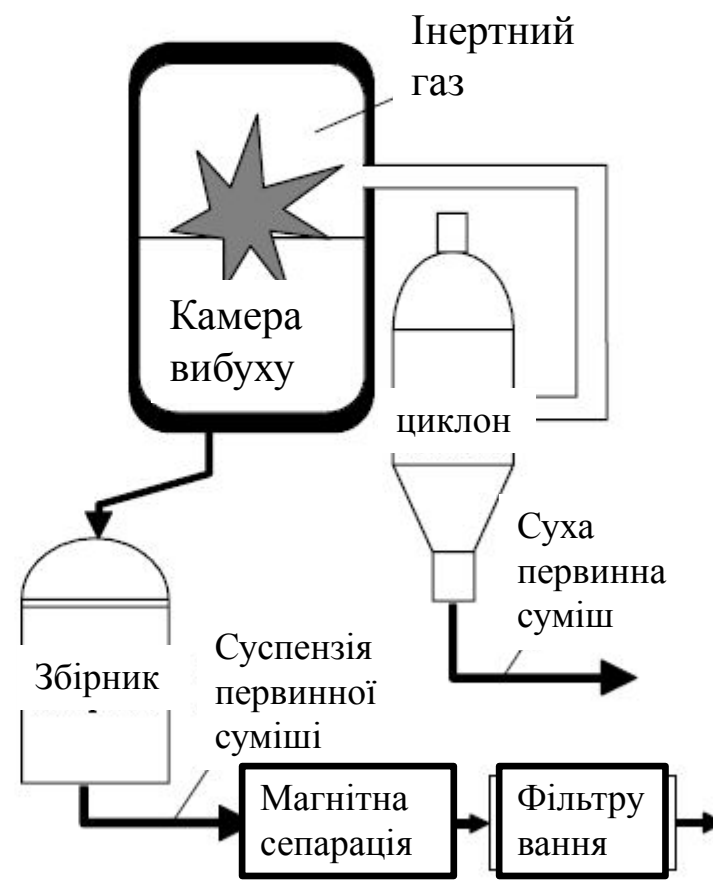
Детонаційний синтез

Переваги: розмір 2-20 нм, сферична форма;

Недоліки: складне обладнання, широкий розкид по розмірам, коштовне розкид по розмірам



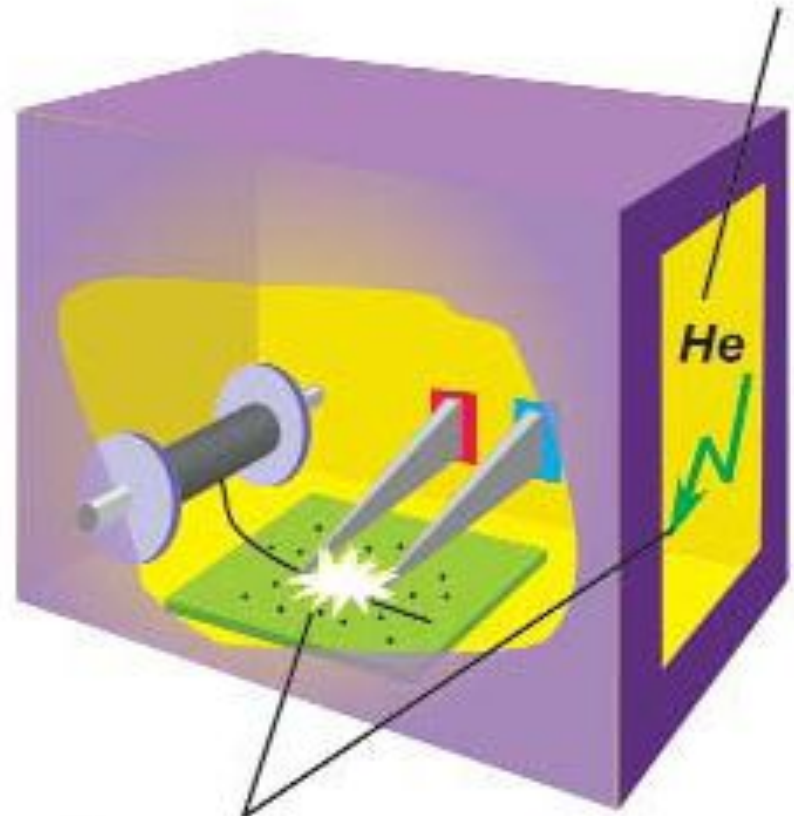
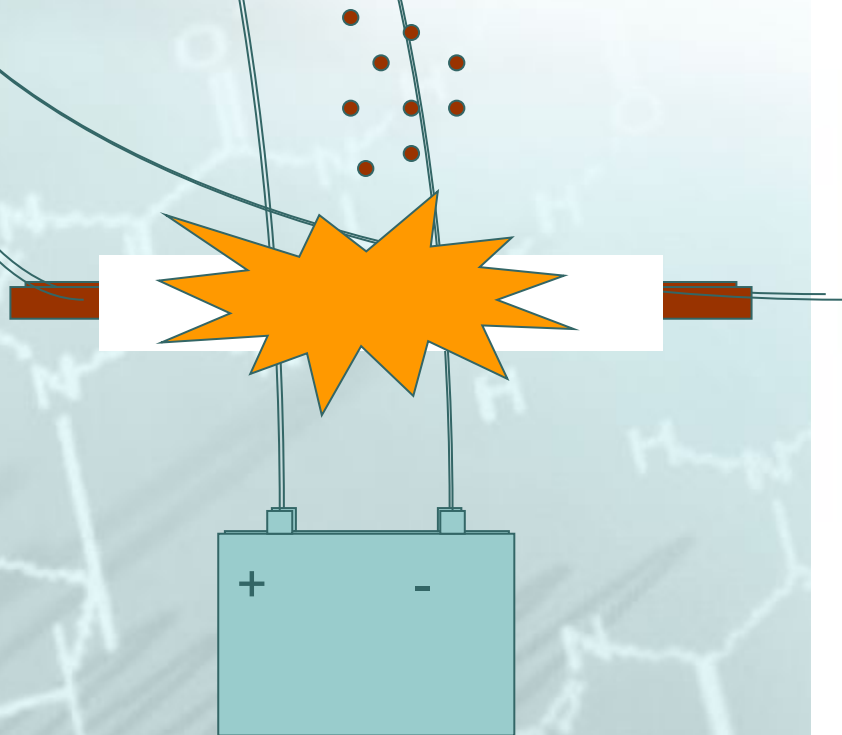
Синтез наноалмазів:
 $P > 10 \text{ ГПа}$, $T > 3000 \text{ К}$, з органічних сполук
 $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$



В.Ю. Долматов /Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение//Успехи химии (7) 2001 с.687 - 703

Електровибух

Електровибух – пружний імпульс струму протягом 10^{-5} - 10^{-7} с, що супроводжується вибухом кристалічного матеріалу

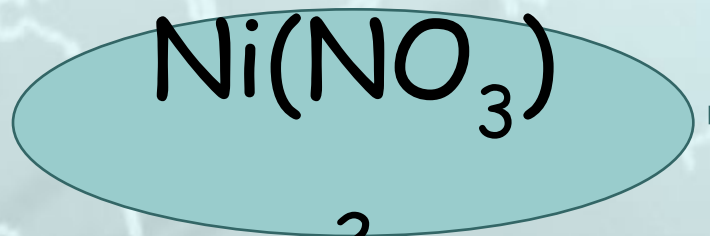


Провідник, що вибухає під дією струму

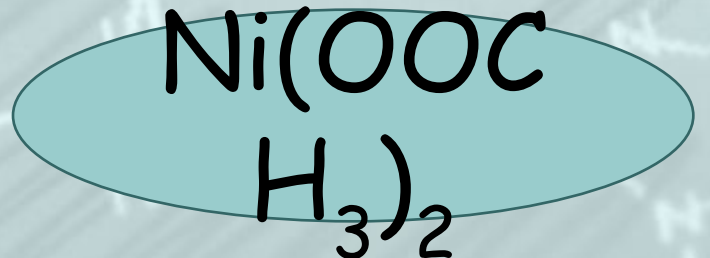
Розклад



220°C



350°C



380°C



5 нм

40 нм

50 нм



Конденсаційні методи синтезу

З газової фази

- плазмохімічний метод;
- Гідроліз у полум'ї;
- Лазерне випаровування;
- Аерозольна конденсація;
- кріоконденсація

з розчинів

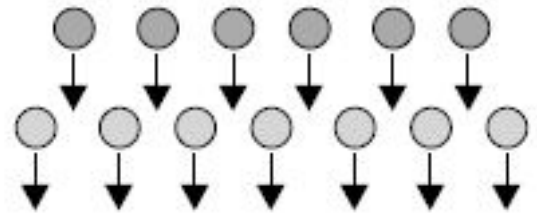
- співосадження;
- Золь-гель метод;
- Сольвотермальний синтез;
- Заміна розчинника;
- Мікрохвильовий;
- Швидкий термічний розклад;
- кріохімічний метод;

в нанореакторах

- обернені міцели;
- в плівках
- Ленгмюрра –
- Блоджет;
- Синтез в рідких кристалах;
- Самозбірні шари.

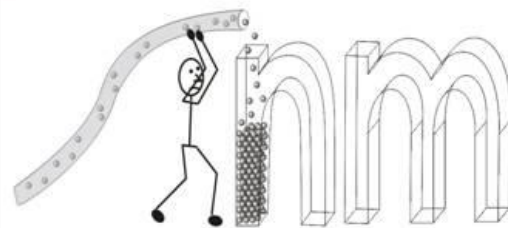
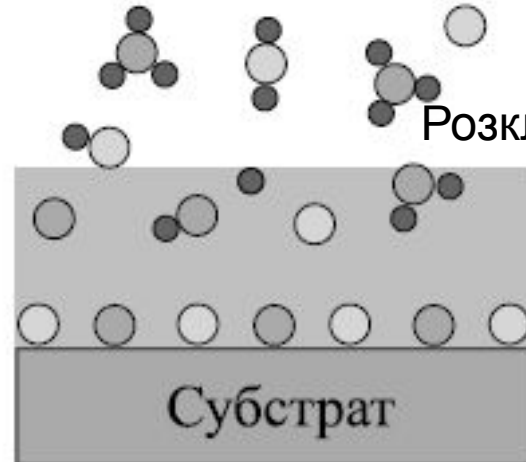
Конденсація з газової фази

Фізичне осадження
(Physical Vapor Decomposition)



Top Down

Хімічне осадження
(Chemical Vapor Decomposition)



Bottom Up

Хімічні методи: Плазмохімічний метод

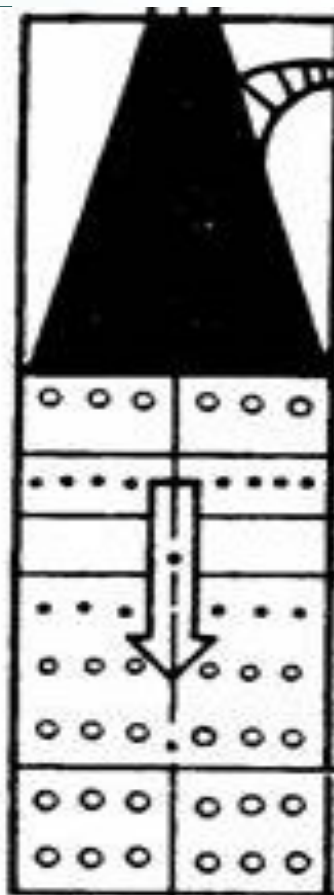
Генерація плазми

Введення сировини

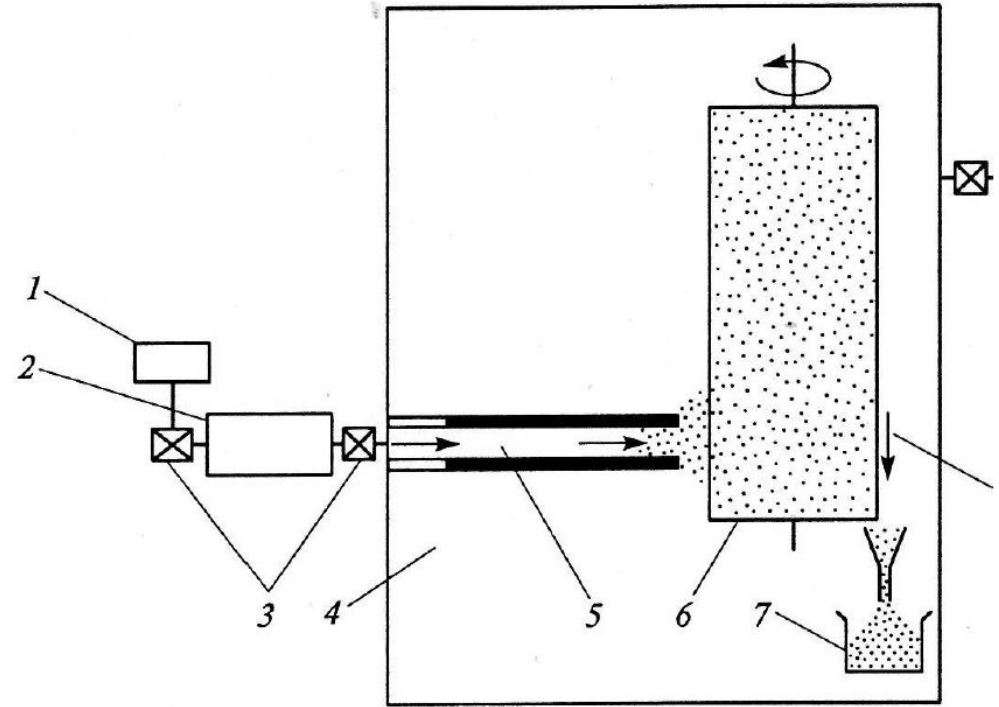
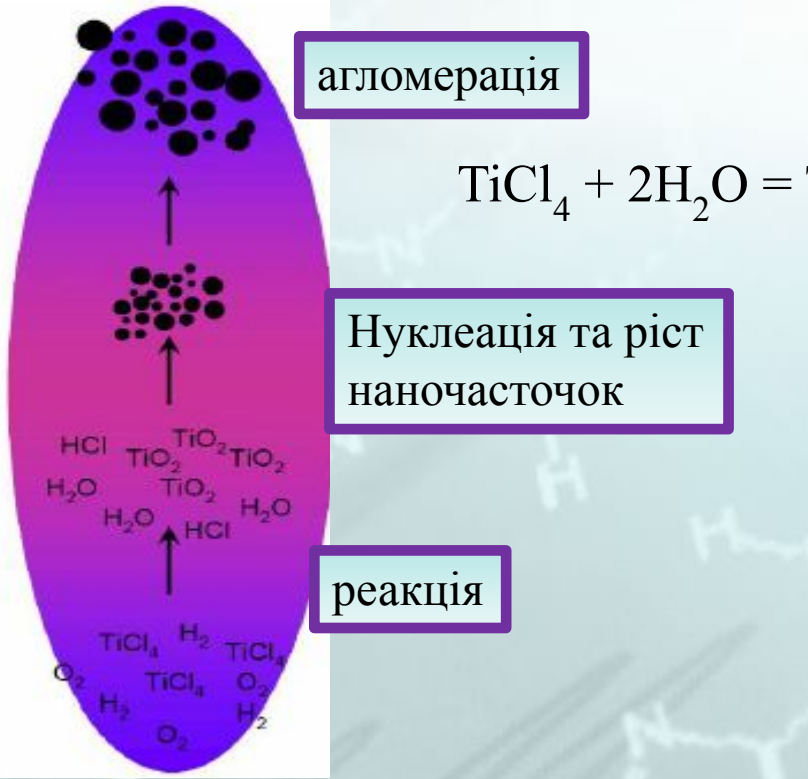
Нагрівання сировини

Реакція

Утворення та ріст
частинок



Хімічні методи: 2.Метод піролізу



1 – потік газу-носія, 2 – джерело вихідних речовин, 3 – клапани регулювання, 4 – робоча камера, 6 – циліндр охолодження, 7 – колектор

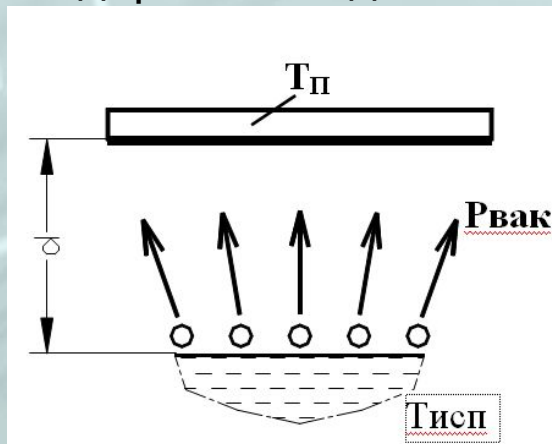
Вихідна речовина	Нанокристалічний продукт
$[C_2H_3(B_5H_8)]_n$	B_4C
$(\eta-C_2H_5)_2TiMe_2$	TiC

Фізичні методи:

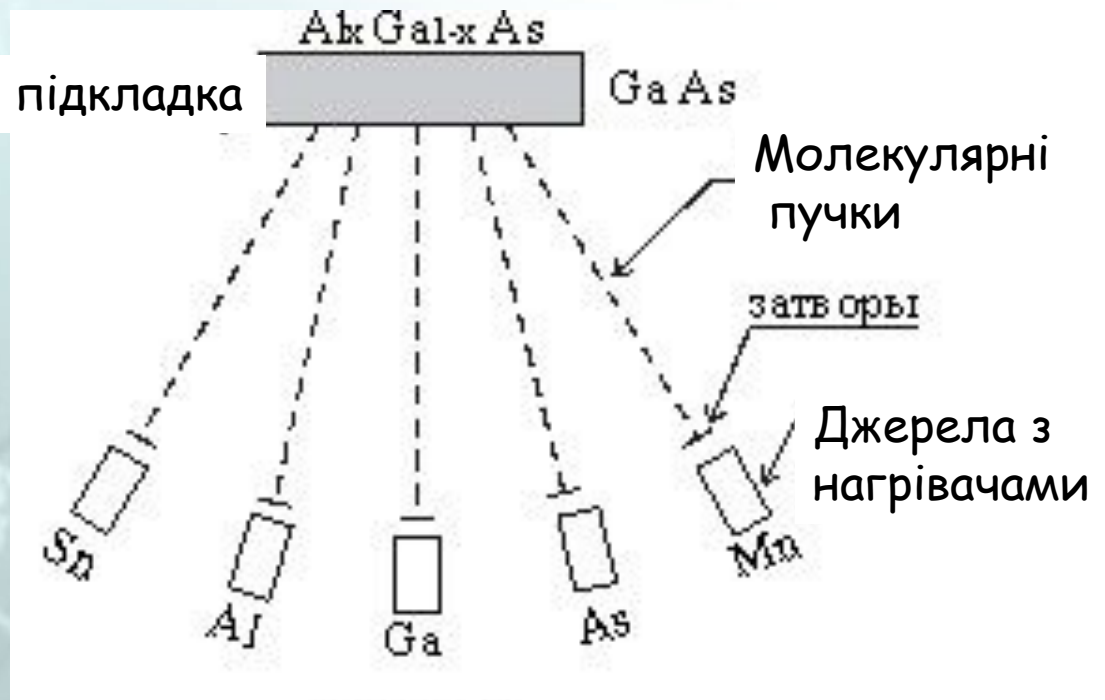
аерозольний метод

Розрідження у вакуумі з наступною конденсацією

Недоліки: необхідність високого вакууму та дорогого обладнання



метод молекулярних пучків;
для одержання шарів товщиною до 10 нм;



Конденсаційні методи синтезу

З газової фази

- плазмохімічний метод;
- Гідроліз у полум'ї;
- Лазерне випаровування;
- Аерозольна конденсація;
- кріоконденсація

з розчинів

- співосадження;
- Золь-гель метод;
- Сольвотермальний синтез;
- Заміна розчинника;
- Мікрохвильовий;
- Швидкий термічний розклад;
- кріохімічний метод;

в нанореакторах

- обернені міцели;
- в плівках
- Ленгмюрра –
- Блоджет;
- Синтез в рідких кристалах;
- Самозбірні шари.

Співосадження

Сумісне осадження компонентів:
-гідроксидів;
-Оксалатів;
-Карбонатів.

Етапи:
-Приготування прекурсору;
-Зневоднення;
-Відпал

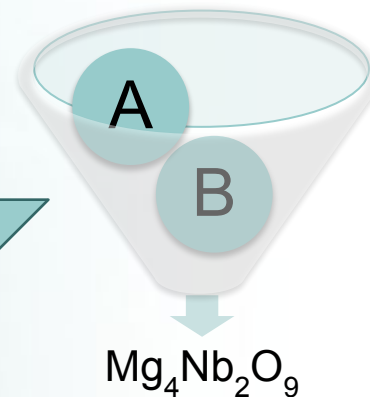
Розчин А
 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{HF}$



Розчин В
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

pH = 12

100°C
12 год
750°C
12 год



$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

Перваги: доступність, можливість одержання широкого кола сполук.

Недоліки: широкий діапазон розмірів, включення домішок.

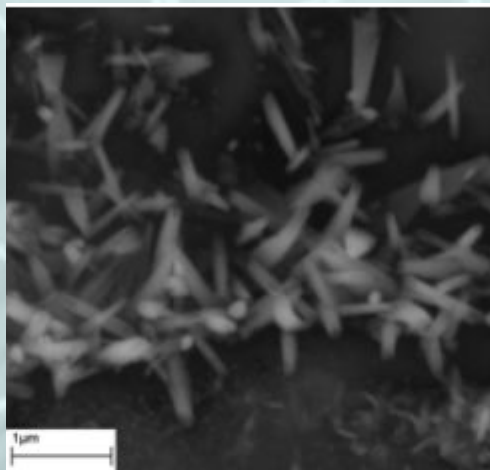
Золь-гель метод: утворення міцелярних та полімерних гелів



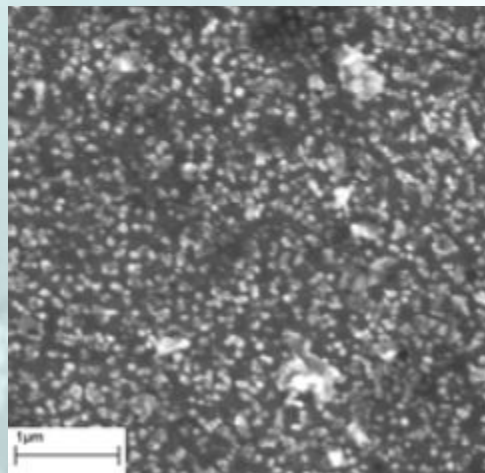
Сольвотермальний синтез

- Проводять в автоклавах, частіше футерованих тефлоном;
- Дозволяє отримувати продукти різної морфології та дисперсності залежно від варіювання температури, концентрації розчину, часу обробки.

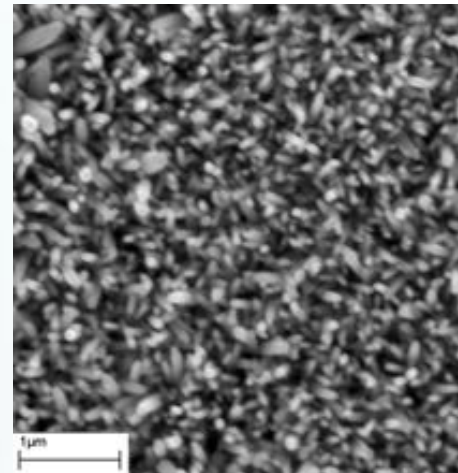
ZnO, отриманий гідротермальним методом при різних $C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$



$C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0,005\text{M}$



$C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0,04\text{M}$

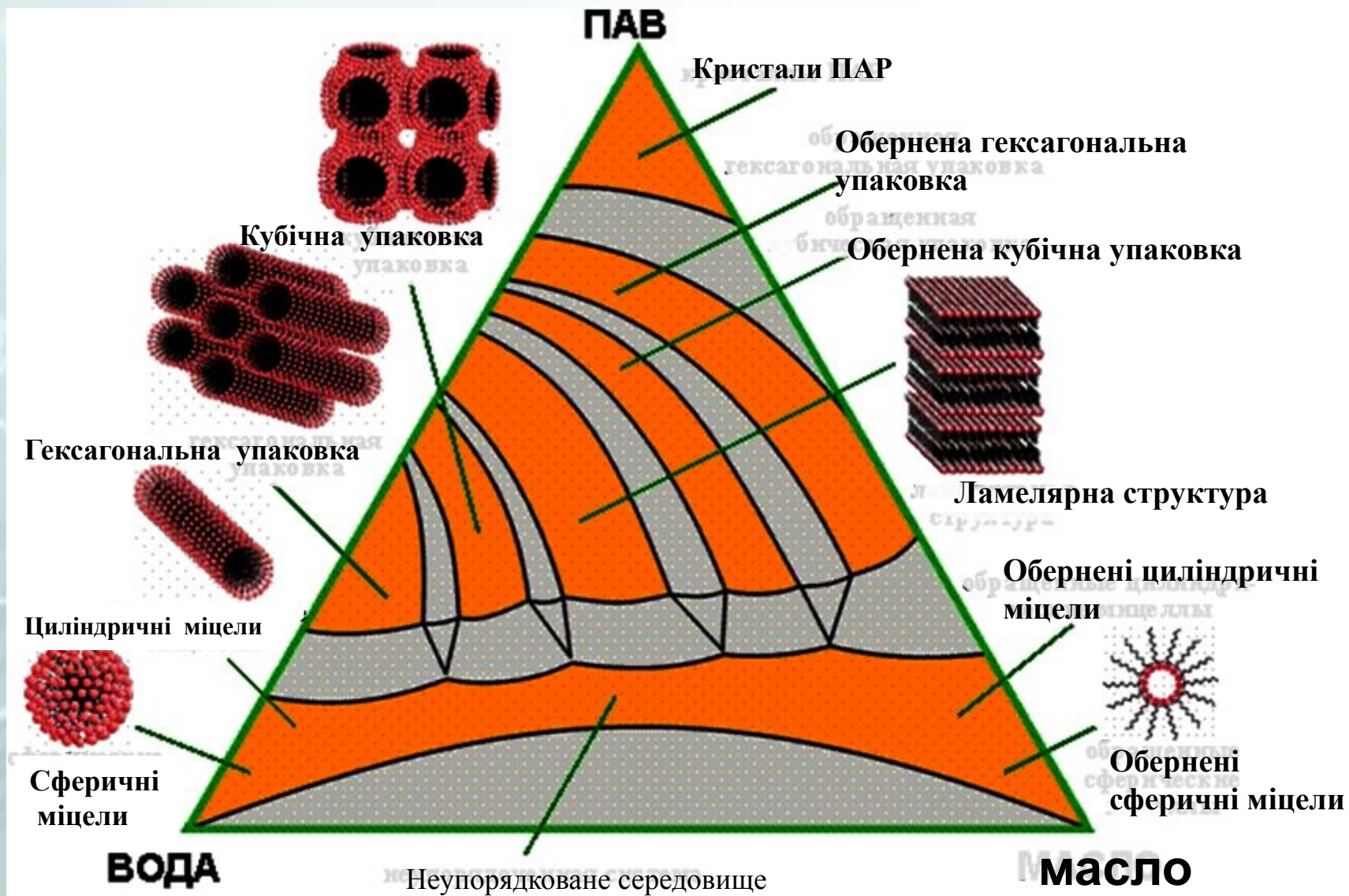


$C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 0,05\text{M}$

Кріохімія



Діаграма стану ПАВ - H₂O - масло





Нанореактори:

Нанореактор

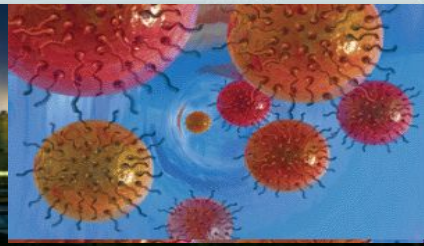
упорядкована матриця, реактор для здійснення хімічних перетворень в обмеженому об'ємі, розмір якого не перевищує 100 нм хоча б в одному напрямі і обмежений фізично розмірами елементів впорядкованої системи.

Функція нанореакторів

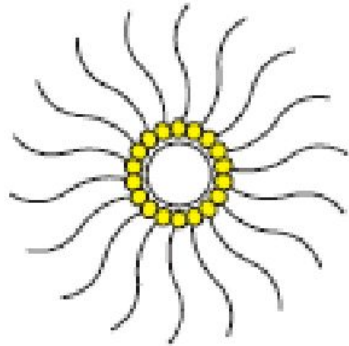
Попередження злиття та росту наночасточок при синтезі, контроль розміру продукту

Класифікація

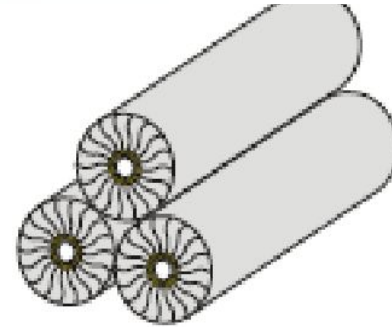
За розмірністю утворених пор виділяють: нуль -, одно - та двомірні нанореактори



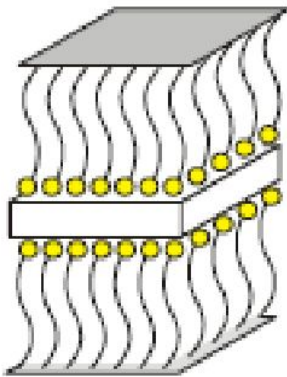
Нанореактори:



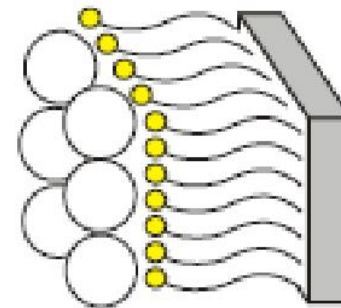
Обернені міцели



Синтез в рідких кристалах



Самозбірні шари



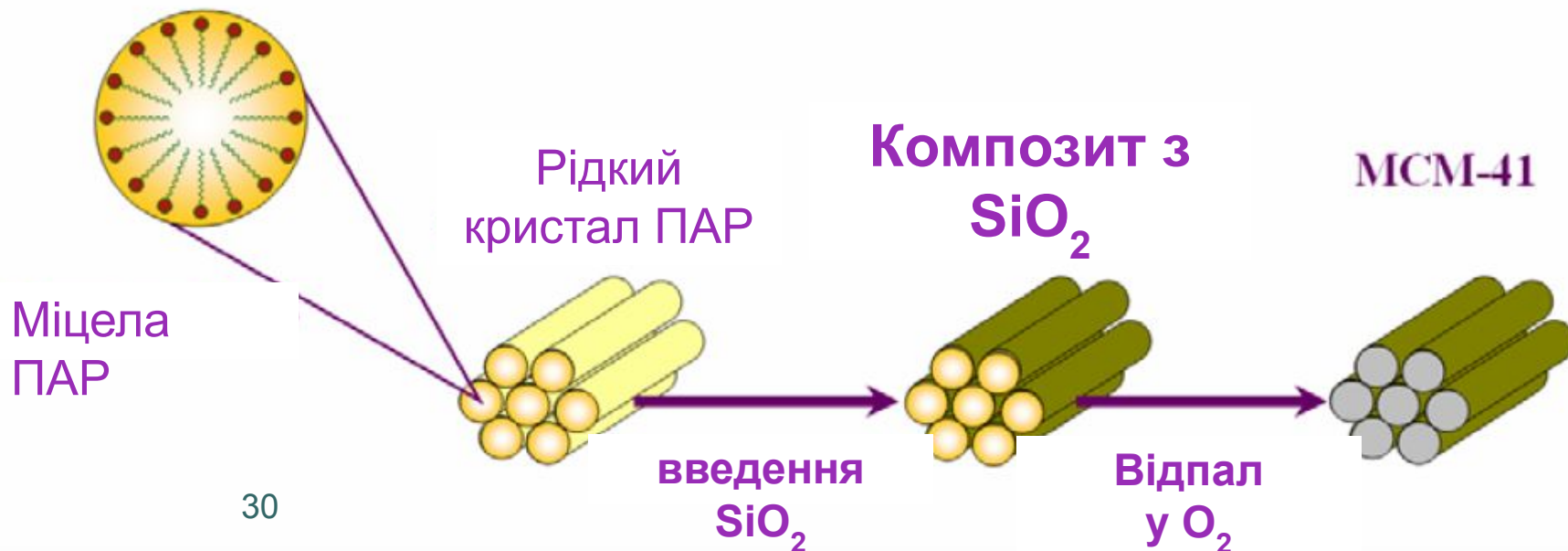
Плівки Ленгмюра - Блоджет

Синтез у розчині:

Синтез мезопористого SiO_2 в середовищі рідкого кристалу

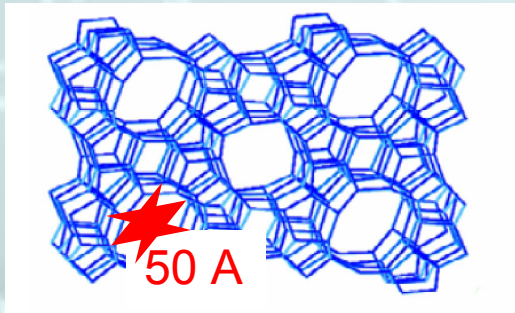
ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- контрольований розмір пор (1-100 нм),
- однорідність розподілу пор за розміром;
- упорядкованість пор,
- синтез анізотропних систем,
- ізолюваність каналів-пор,
- вирішення проблеми агрегації та хімічної ізоляції наночасточок.

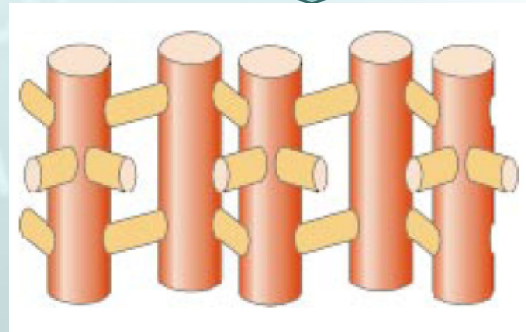


Синтез наночасточок у впорядкованих матрицях:

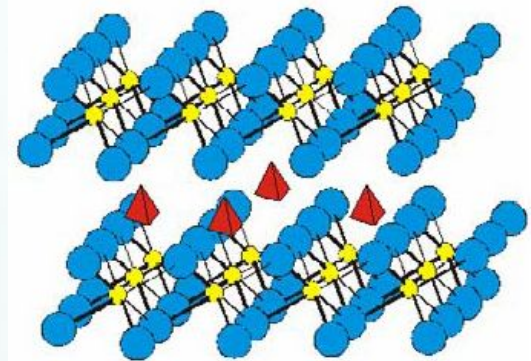
нульвимірні



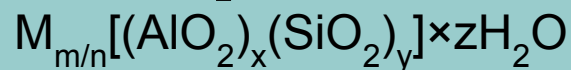
одновимірні



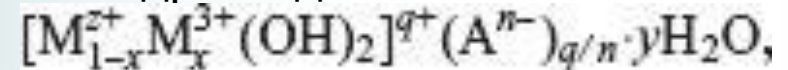
двовимірні



Цеоліти з порами чи каналами



Шаруваті подвійні
гідроксиди:



Вибір та оптимізація методу синтезу

Тип	Методи синтезу	Тип	Методи синтеза
Оксидні наночасточки	Електрозривний, плазмохімічний, лазерна абляція, Піроліз, золь–гель, сольвотермальний	Метали, сплави	Електрозривний, плазмохімічний, лазерна абляція, механосинтез, кріохімія
		наноалмаз	Детонаційний
Карбіди, нітриди	Електрозривний, плазмохімічний, механосинтез	Вуглецеві наноалотропи	Плазмохімічний, піроліз
		Кремній, силіциди	Газосинтез, плазмохімічний

Яким шляхом піти для одержання необхідних наносистем?





Короткі нотатки:

- Методи синтезу наносистем класифікують за агрегатним станом реагентів, за фізико-хімією взаємодій, за зміною розміру та енергетики;
- за зміною розмірів часточок виділяють диспергаційний (top-down) та конденсаційні (bottom-up) підходи.
- При виборі методів синтезу враховують методи стабілізації часточок, середовище (в міцелах, нанореакторах, в газовій суміші), можливість впливу домішок.
- Для певного класу наносистем є специфічні методи одержання. Наприклад, для наноалмазів – детонаційний

Рекомендована література:

1. С.-Н. Yu, Kin Tam, Edman S.C. Tsang// Chemical Methods for Preparation of Nanoparticles in Solution// Handbook of Metal Physics, Volume 5, 2008, Pages 113–141.
2. Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Б. Саркисов. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига – 2006 - 309с.
3. Методы получения наноразмерных материалов. Учеб. Пособие. – Екатеринбург – 2007.
4. Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов – *Успехи химии* - 73 (9) – 2004 – с. 974-996.
5. А.А. Ремпель Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. *Успехи химии* - 76(5) –