

Министерство Образования и Науки Республики Казахстан
Таразский Государственный Университет им.: М.Х. Дулати

СРС

на тему: Метод Гидро- и
Сольвотермального синтеза

Выполнил: Курбанбаев Е.М.

Проверил: Нурпеисов С.К.

Введение

- Нанотехнология-Под этим термином , следует понимать комплекс научных и инженерных дисциплин, исследующих процессы, происходящие в атомном и молекулярном масштабе.
- Нанотехнология предполагает манипуляции с материалами и устройствами настолько маленькими, что ничего меньшего быть не может. Говоря о наночастицах, обычно подразумевают размеры от 0,1 нм до 100 нм.
- Наночастица - один из наиболее общих терминов для обозначения изолированных ультрадисперсных объектов, во многом дублирующий ранее известные термины (коллоидные частицы, ультрадисперсные частицы), но отличающийся от них четко определенными размерными границами. Твердые частицы размером менее 1 нм обычно относят к кластерам, более 100 нм - к субмикронным частицам.

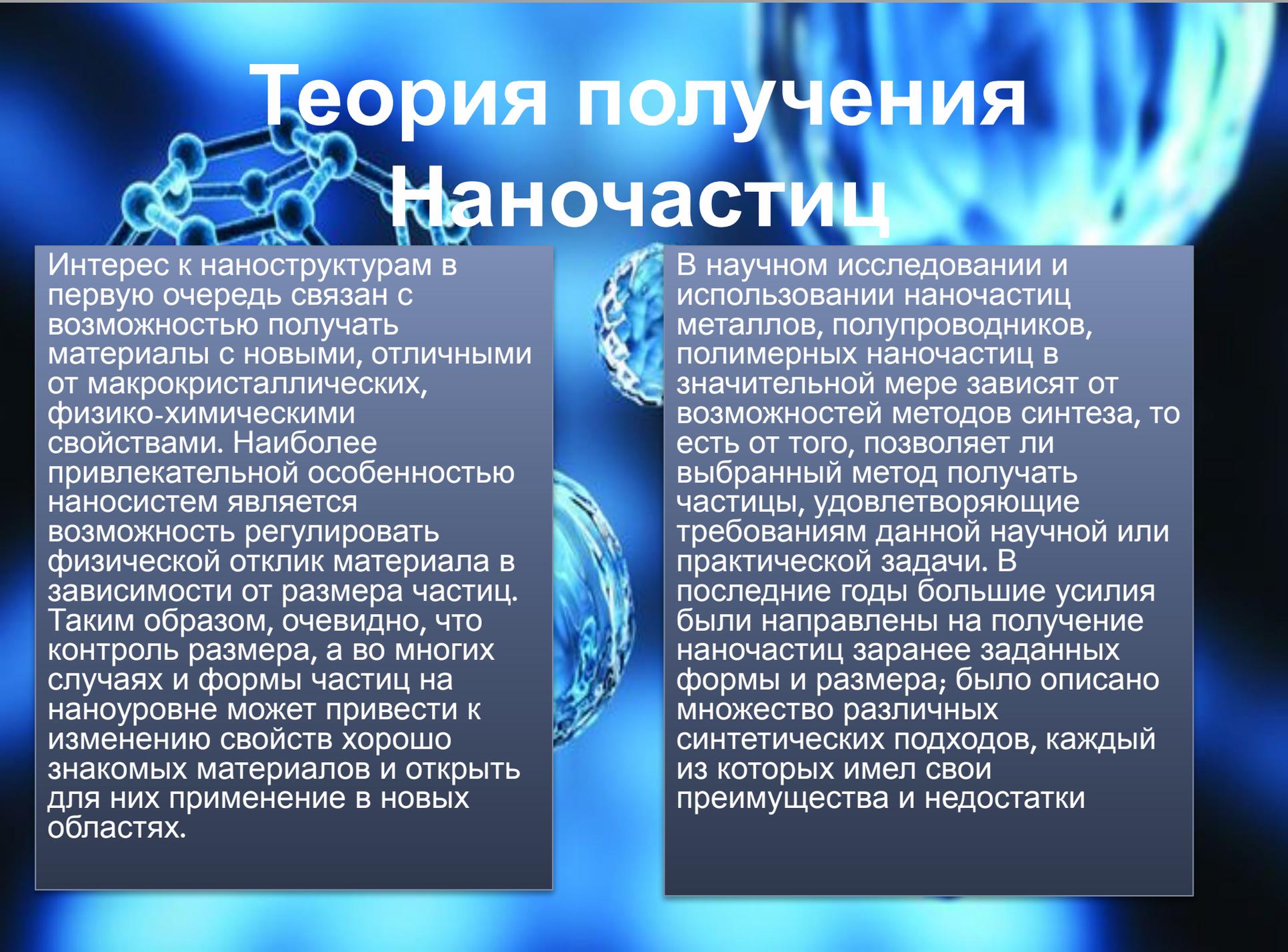
Нано- Объекты

- Частицы размерами от 1 до 200 нанометров обычно называют «наночастицами». Так, например, оказалось, что наночастицы некоторых материалов имеют очень хорошие каталитические и адсорбционные свойства. Другие материалы показывают удивительные оптические свойства, например, сверхтонкие пленки органических материалов применяют для производства солнечных батарей. Такие батареи, хоть и обладают сравнительно низкой квантовой эффективностью, зато более дешёвы и могут быть механически гибкими. Удаётся добиться взаимодействия искусственных наночастиц с природными объектами наноразмеров — белками, нуклеиновыми кислотами и др. Тщательно очищенные наночастицы могут самовыстраиваться в определённые структуры. Такая структура содержит строго упорядоченные наночастицы и также зачастую проявляет необычные свойства.
- Нанообъекты делятся на 3 основных класса: трёхмерные частицы, получаемые взрывом проводников, плазменным синтезом, восстановлением тонких плёнок и т. д.; двумерные объекты — плёнки, получаемые методами молекулярного наслаивания, CVD, ALD, методом ионного наслаивания и т. д.; одномерные объекты — висеры, эти объекты получают методом молекулярного наслаивания, введением веществ в цилиндрические микропоры и т. д. Также существуют нанокомпозиты — материалы, полученные введением наночастиц в какие-либо матрицы. На данный момент обширное применение получил только метод микролитографии, позволяющий получать на поверхности матриц плоские островковые объекты размером от 50 нм, применяется он в электронике; метод CVD и ALD в основном применяется для создания микронных плёнок. Прочие методы в основном используются в научных целях. В особенности следует отметить методы ионного и молекулярного наслаивания, поскольку с их помощью возможно создание реальных монослоёв.

Теория получения наночастиц

- В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде пленок или включений различные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферромагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие:
- 1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.
- 2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.
- 3. Монодисперсность. Так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

Теория получения Наночастиц

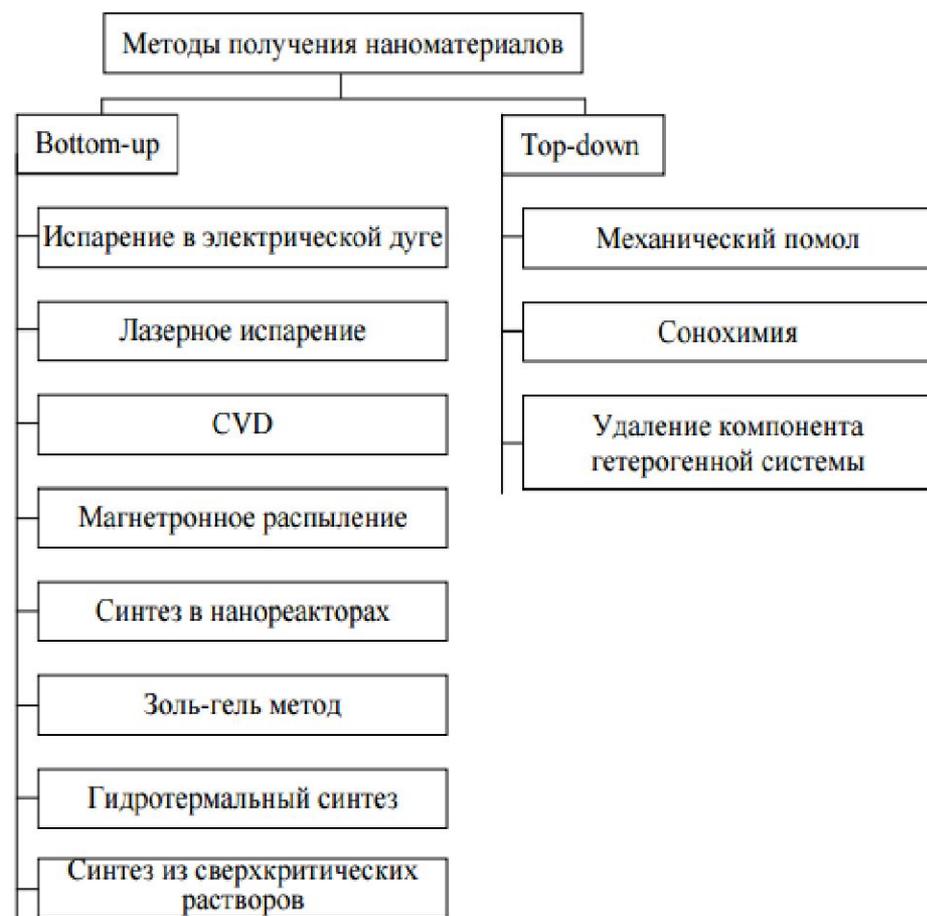


Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

В научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки

Методы получения наночастиц

- Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур:
- подход «сверху вниз» (bottom-up) характеризуется ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы, относящиеся
- группа «снизу вверх» (top-down), основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров



Методы получения наночастиц

Высокоэнергетические методы

Основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся

Пространственно-ограниченных систем

-- нанореакторов (мицелл, капель, пленок и т.д.) относится синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра - Блоджетт и в адсорбционных слоях.

Механохимические методы

- (Ball-milling), позволяющие получать нанокompозиты при совместном помоле взаимно нерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз под действием механических напряжений

Диспергационный метод

основанные на формировании в растворах ультрамикродисперсных коллоидных частиц при поликонденсации в присутствии поверхностно-активных веществ

Химический метод

высокопористых и мелкодисперсных структур основанные на удалении одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химической реакции

Сущность методов получения наноматериалов

Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и так далее. Однако это воздействие в первую очередь инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь, химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – физико-химической В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста Рис. 2.1. Методы получения наноматериалов. Методы получения наноматериалов Bottom-up Лазерное испарение Испарение в электрической дуге CVD Магнетронное распыление Синтез в нанореакторах Золь-гель метод Гидротермальный синтез Top-down Механический помол Сонохимия Удаление компонента гетерогенной системы Синтез из сверхкритических растворов⁶ наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл.

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, чисто физические методы, не предполагают образования новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода.

Гидро- и Сольвотермальный синтез

- Термин "гидротермальный" ввел в употребление британский геолог Родерик Мерчесон (1792-1871) для описания процессов, протекающих в земной коре, когда в водной среде при высокой температуре и давлении происходит формирование различных горных пород и минералов
- Гидротермальный синтез рассчитан на основные элементы металлов, Сольвотермальный синтез коллоидных растворов рассчитан на оксидов переходных элементов
- Основные свойства сверхкритических жидкостей – это низкая вязкость, высокая скорость диффузии компонентов, что позволяет синтезировать в них наночастицы различного состава и строения. Основными параметрами, влияющими на морфологию синтезируемых наноматериалов, являются температура и давление в реакционной среде. От температуры зависит скорость образования и стабильность кристаллизующегося материала, режим конвекции внутри реакционного сосуда.

- В зависимости от стабильности прекурсоров и синтезируемых соединений выбирается время проведения процесса. Для нестабильных соединений необходимо минимизировать время проведения процесса синтеза, термодинамически стабильные фазы синтезируются в течение длительного времени. По параметрам перехода в сверхкритическое состояние, доступности, стоимости, экологической безопасности наиболее целесообразно использовать сверхкритические воду и диоксид углерода
- Методы синтеза наночастиц и наноматериалов в сверхкритических жидкостях могут быть классифицированы в зависимости от роли сверхкритической жидкости в процессе синтеза

- Сверхкритическая жидкость - анти-растворитель Коллектор частично заполняется раствором, содержащим целевой компонент. Затем в него закачивается CO₂ до требуемого давления. Сверхкритический CO₂ уменьшает растворимость вещества, растворенного в другом растворителе. В результате раствор становится пересыщенным, и растворенное вещество кристаллизуется.
- Сверхкритическая жидкость - растворенное вещество Многие вещества плохо растворяются в сверхкритическом CO₂, но сверхкритический диоксид углерода может растворяться в расплавах этих веществ. Это явление может быть использовано для получения наноматериалов. Полимеры расплавляют в автоклаве, затем подается сжатый CO₂. Насыщенный раствор CO₂ в расплавленном полимере через сопло подается в коллектор. Скорость расширения раствора очень большая, поэтому достигается высокая степень переохлаждения, и полимер осаждается в виде мелких частиц. Достоинствами данного метода являются низкий расход CO₂, относительно низкое рабочее давление, отсутствие загрязнения продукта растворителем.

Гидротермальный метод синтеза

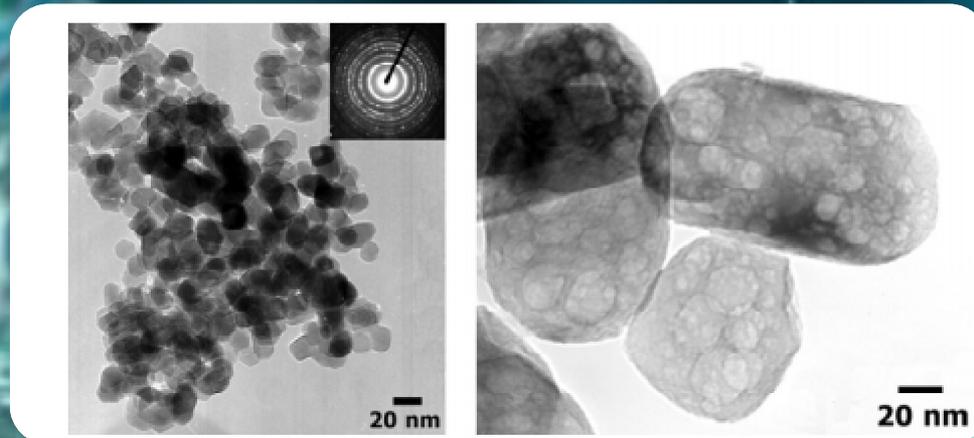
В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров, а сама структура воды отличается от таковой при комнатной температуре. К тому же при высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок. В ходе процесса эти параметры могут варьироваться для достижения максимально высокой скорости спонтанного зародышеобразования и узкого распределения наночастиц по размерам.

Гидротермальный метод синтеза

Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие как толуол, бензол, спирты и т.д. Практически метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Гидротермальный синтез ведется, как правило, при температурах 100-370 °С (критическая точка воды: 374,2 °С, 21,4 МПа). В случае использования высококипящих растворителей температура синтеза может достигать 600 °С. При более высоких температурах реализуют синтез в сверхкритических условиях.

Сущность метода

Методы сольвотермального синтеза и синтеза в сверхкритических растворителях позволяют получать самые разные типы наноструктур, начиная от простых веществ (Ge, Si), оксидов и халькогенидов металлов, таких как SiO_2 , TiO_2 , ZnO , PbS , ZnS , CdS (рис. Рис. 4.1. Микрофотографии нанокompозита ZnO/TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой и мезопористого TiO_2 , полученного гидротермальным синтезом при температуре 250°C . 15 4.1), и заканчивая сложными оксидными соединениями ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, LaMnO_3 , и т.д.) и наноструктурами (цеолиты, мезопористые оксиды). Нанокристаллы, полученные этим методом обычно хорошо закристаллизованы, но имеют широкое распределение по размерам. Качественный контроль размера и формы наночастиц, получаемых гидротермальным синтезом все еще остается предметом исследований.



Микрофотографии нанокompозита ZnO/TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой и мезопористого TiO_2 , полученного гидротермальным синтезом при температуре 250°C .

Метод сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

Автор научной работы: Шапоров, Алексей Сергеевич, кандидат химических наук.

Методом ПЭМ-ВР (рис. 14) было установлено, что синтезированные наночастицы оксида цинка являются монокристаллическими. Данные оптической и фотолюминесцентной спектроскопии дополнительно подтверждают отсутствие агрегации коллоидных частиц ZnO и свидетельствуют о том, что для них характерно наличие Рис. 13. Микрофотография, данные ЭД и распределение частиц по размерам образца, синтезированного из Zn(iPr)₂, ОК и ТОРО при 180°

С в течение 5 мин. Рис. 14. Микрофотографии ПЭМ-ВР и данные ЭД образца ZnO, синтезированного из Zn(iPr)₂, ОК и ТОРО при 180

С в течение 5 мин. 17 квантоворазмерных эффектов. Ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) образца, фотография которого представлена на рис. 13, составляет 3.50 эВ, что на 0.13 эВ больше ШЗЗ объемного ZnO. Средний размер частиц, определенный из ШЗЗ с помощью модели эффективных масс, составил 4.3 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

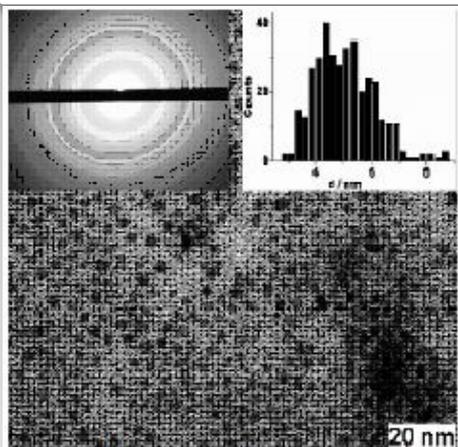


Рис. 13. Микрофотография, данные ЭД и распределение частиц по размерам образца, синтезированного из Zn(iPr)₂, ОК и ТОРО при 180°С в течение 5 мин.

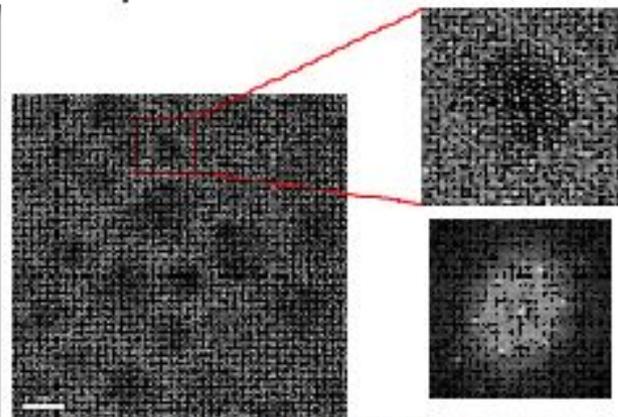


Рис. 14. Микрофотографии ПЭМ-ВР и данные ЭД образца ZnO, синтезированного из Zn(iPr)₂, ОК и ТОРО при 180°С в течение 5 мин.

Метод сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

- Было показано, что при УФ-облучении синтезированные коллоидные растворы люминесцируют, при этом преимущественно наблюдается фотолюминесценция в видимой области спектра, связанная с рекомбинацией свободных носителей заряда с участием дефектных электронных уровней. Максимум интенсивности дефектной люминесценции наблюдается при 551 нм (2.25 эВ). Следует отметить, что, будучи нанесенными на подложки, после удаления растворителя коллоидные частицы не теряют фотолюминесцентных свойств, которые не претерпевают каких-либо изменений и остаются стабильными в течение длительного времени.
- Описанный выше метод позволяет получать коллоидные растворы ZnO, характеризующиеся высокой устойчивостью, узким распределением частиц по размерам и интенсивной фотолюминесценцией. Однако крайне высокая стоимость прекурсоров осложняет широкое применение данного метода для синтеза коллоидных частиц ZnO. В связи с этим нами был разработан новый метод синтеза коллоидных растворов оксида цинка в неполярных растворителях с использованием более доступного неорганического цинксодержащего прекурсора ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Метод сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

- Варьирование температуры синтеза позволило определить условия формирования ZnO. Было установлено, что образование коллоидных растворов ZnO происходит при 200–250°С, при более низких температурах образования ZnO не наблюдается, а при более высоких – образуются тригональные и гексагональные частицы крупнокристаллического ZnO.
- Согласно ПЭМ, получаемые коллоидные растворы состоят из наночастиц ZnO неправильной формы, имеющих размер 3–10 нм и характеризующихся более широким распределением по размерам по сравнению с частицами, синтезированными из Zn(iPr)₂. Полученные частицы также характеризуются сдвигом края полосы поглощения в коротковолновую область вследствие квантоворазмерных эффектов и наличием интенсивной фотолюминесценции в видимой области спектра (с максимумом при 570–590 нм, что соответствует 2,10–2,18 эВ) (рис. 16). С использованием модели эффективных масс было показано, что, в частности, для образца, синтезированного при 250°С в течение 1 ч, размер частиц по данным оптической спектроскопии составляет 10 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ (8 нм).

Метод сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

- В свою очередь, увеличение длительности синтеза от 1 до 4 ч при фиксированных температурах (250 и 320°С) приводит к монотонному снижению размеров частиц ZnO (как крупнокристаллических, так и коллоидных) вследствие частичного растворения ZnO в ходе обработки.
- Так, размер наночастиц ZnO, синтезируемых при 250°С, снижается по данным оптической спектроскопии от 10 до 7 нм, а по данным ПЭМ – от 8 до 5 нм. Добавление в реакционную среду инертных высококипящих растворителей (в частности, C₁₆H₃₄) позволяет дополнительно уменьшить размер получаемых частиц ZnO. Так, синтез при 250°С в течение 1 ч с использованием C₁₆H₃₄ приводит к формированию ZnO со средним размером частиц 4.5 нм (по сравнению с 8 нм без добавления гексадекана).

Метод сольвотермального синтеза нанокристаллического оксида цинка.

- Полученные данные о зависимости микроморфологии частиц ZnO и оптических свойств коллоидных растворов от параметров синтеза позволяют утверждать, что варьирование условий синтеза из $Zn(NO_3)_2$, ОА и ОК обеспечивает получение коллоидных частиц оксида цинка с заданным размером частиц в интервале 4–10 нм. Следует отметить, что данный способ синтеза вследствие использования дешевых реагентов перспективен с практической точки зрения.
- Предложенный метод синтеза коллоидных растворов ZnO в органических растворителях может быть использован и для получения других индивидуальных оксидов металлов. Для подтверждения этого предположения была исследована возможность синтеза в аналогичных условиях существенно различающихся по свойствам нанодисперсных оксидов металлов, включая оксиды железа, кобальта, марганца, индия, олова и иттрия.

Список Литературы

- Шапорев алексей сергеевич / «Гидро- и сольво-термальный синтез и функциональные свойства нанокристаллического оксида цинка» неорганическая химия // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук москва – 2009 г.
- «Химические методы синтеза наноматериалов» // к.х.н. ассистент И.В. Колесник, к.х.н. доцент А.А. Елисеев Под редакцией акад. РАН, д.х.н., профессора Ю.Д. Третьякова // Москва 2011