

Химические методы синтеза наночастиц

Проблемы получения наночастиц

- Большая площадь поверхности: высокая поверхностная энергия
- Распределения: размер, состав, морфология, структура.
- Устойчивость: агломерация, рост размера

Принципы получения наночастиц

- «Сверху вниз»
 - Уменьшение размера измельчением, травлением и т.д.
 - Размол в мельницах, литография
 - Ухудшение структуры, дефекты
 - «Плохая» поверхность – неустойчивость системы
- «Снизу вверх»
 - Синтез или сборка из атомов и молекул
 - Химические процессы
 - Разные подходы – один материал – разный результат

Разделение по признаку среды роста

- Газовая фаза
 - Испарение, распыление, сжигание, разложение паров, пиролиз и т. д.
- Жидкая фаза
 - Обмен, разложение, полимеризация, кристаллизация и т.д.
- Твердофазные процессы
 - Разложение твердых растворов, фотохимия и т.д.
- Гибридные методы
 - Различные процессы на границе фаз.

Механизмы роста

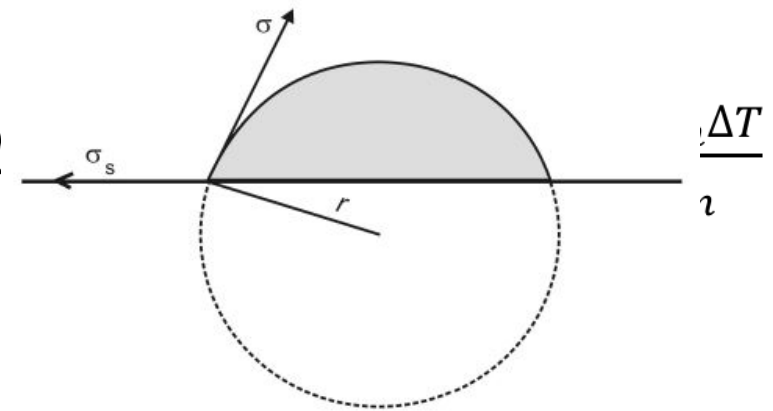
- Равновесие $\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c)$
- Движущая сила – пересыщение $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0$
- Варианты:
 - Пересыщение по концентрации $\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C_s}$
 - Пересыщение по давлению $\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_s}$
 - Пересыщение по температуре $\Delta\mu = \Delta H_m - T\Delta S_m \approx \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$

Зародышеобразование

- Равновесие $\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c)$
- Движущая сила – пересыщение $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0$
- Варианты:
 - Пересыщение по концентрации $\Delta\mu = RT \ln \frac{c}{c_s}$
 - Пересыщение по давлению $\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_s}$
 - Пересыщение по температуре $\Delta\mu = \Delta H_m - T\Delta S_m \approx \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$

Зародышеобразование

- Равновесие $\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c)$
- Движущая сила – пересыщение $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0$
- Варианты:
 - Пересыщение по концентрации $\Delta\mu = RT \ln \frac{C}{C_s}$
 - Пересыщение по давлению $\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_s}$
 - Пересыщение по температуре $\Delta\mu = \Delta H_m - T\Delta$

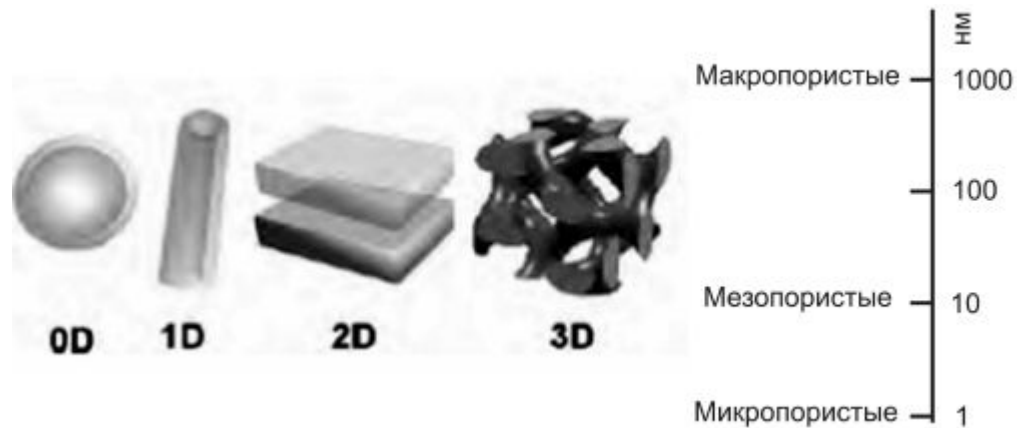


Процессы в растворах («мягкая химия»)

- Контролируемые условия
- Определяющие факторы
 - Концентрация
 - Растворимость
 - Электростатические взаимодействия
- Необходимость пассивации
- Предотвращение коагуляции

Синтез в микрореакторах

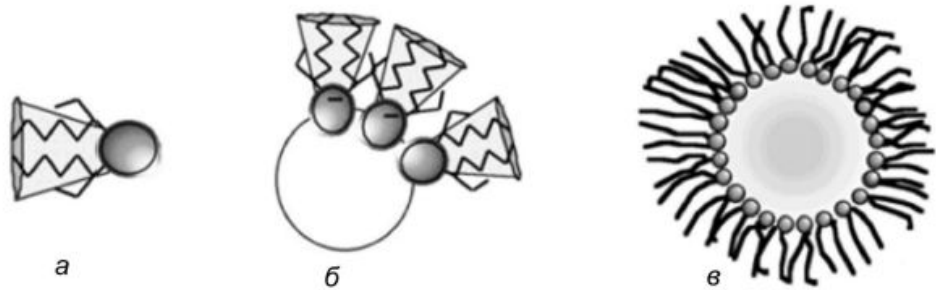
- Наноразмерное ограничение пространства
 - Ограничение количества вещества
 - Ограничение размера частиц
- 0D, 1D, 2D, 3D



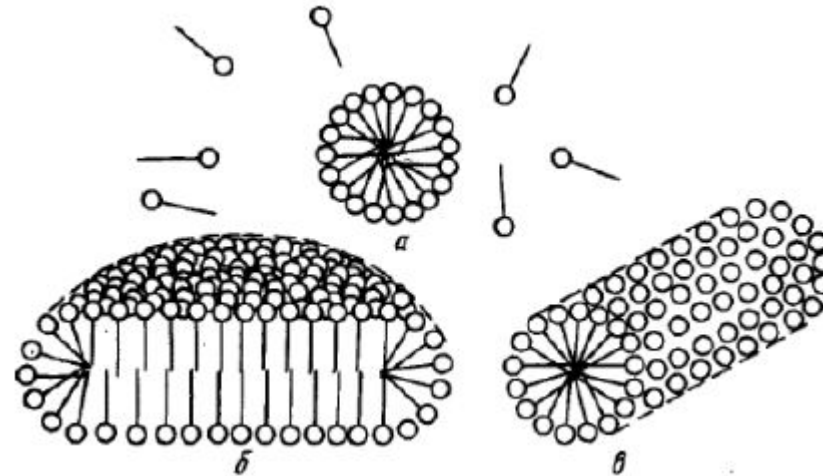
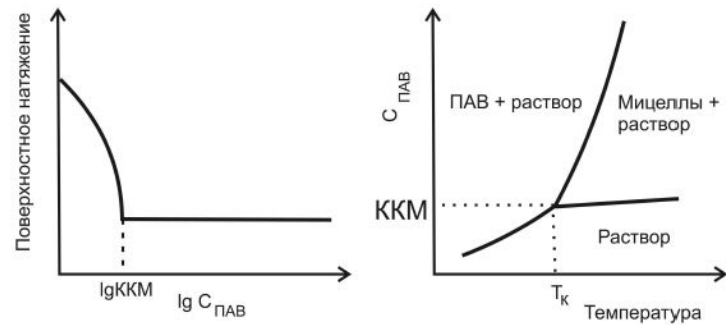
Метод обратных мицелл

- Обратные мицеллы - микрокапли (мицеллы) воды распределенные в другой жидкости – подходящем органическом растворителе
- Стабилизация – ПАВ
- Столкновения мицелл – обмен содержимым
- Два раствора с реагентами
- Мицелла - нанореактор - наночастица

Поверхностно-активные вещества



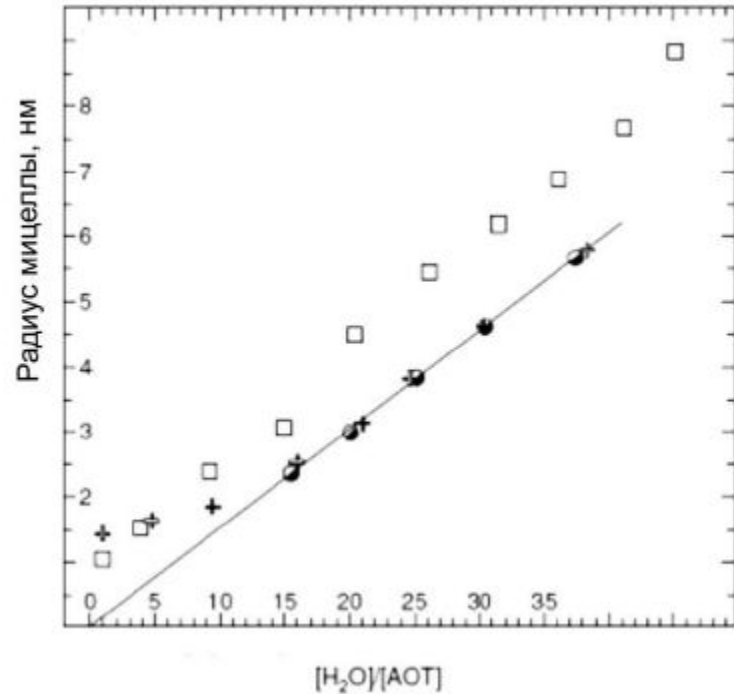
Молекулы ПАВ (а), их ориентация на границе раздела фаз (б) и образование обратной мицеллы (в)



Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации ПАВ и диаграмма состояния раствора ПАВ-вода

Схема образования мицелл при концентрации ПАВ выше КKM

Размеры мицелл

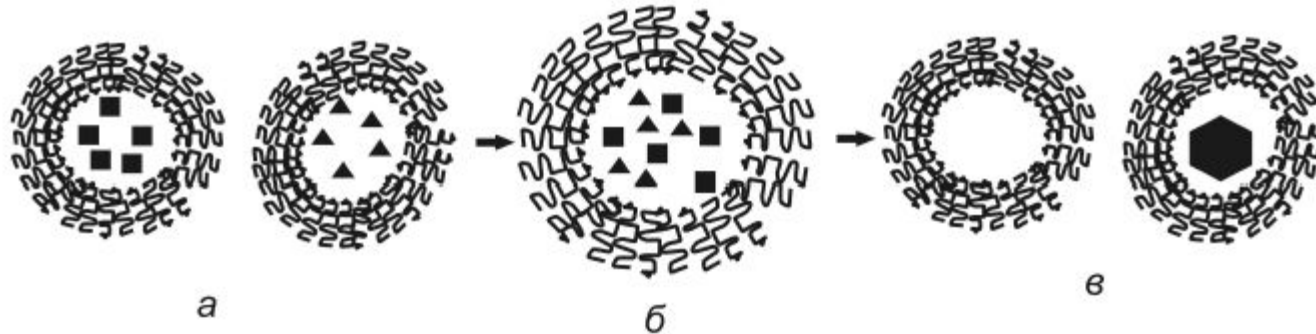


Размер меняется линейно с количеством воды, добавленной в систему при постоянном количестве ПАВ

Параметр, определяющий размер мицелл, это отношение концентрации воды к концентрации ПАВ $R = [H_2O]/[ПАВ]$.

Принцип метода

- При столкновении мицеллы объединяют свое водное содержимое, и после этого объединенная мицелла снова распадается на две мицеллы исходного раствора



- !Стабилизатор наночастиц

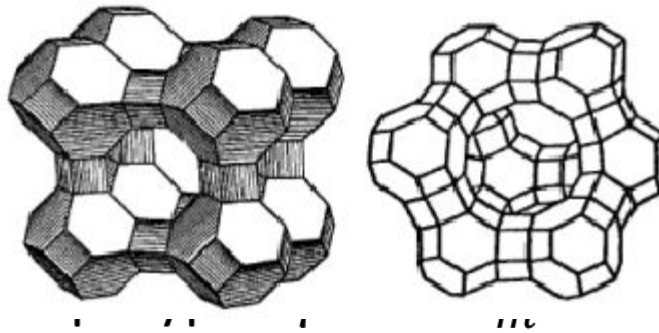
Пористые материалы как реакторы

- Микропористые – размер поры менее 2 нм
- Мезопористые – размер пор от 2 до 50 нм
- Макропористые – размер пор более 50 нм

Пористые материалы

- Равновесие $\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c)$
- Движущая сила – пересыщение $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0$
- Варианты:

- Пересыщение по концентрации
- Пересыщение по давлению
- Пересыщение по температуре

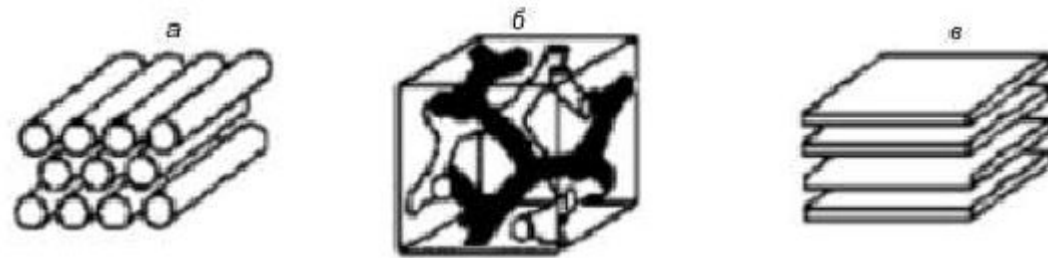


$$S_m \approx \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$$

Структура пор в типичных
цеолитах

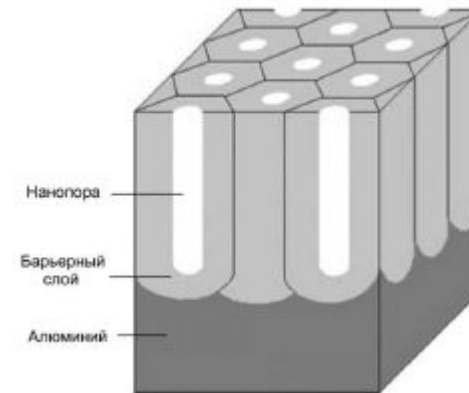
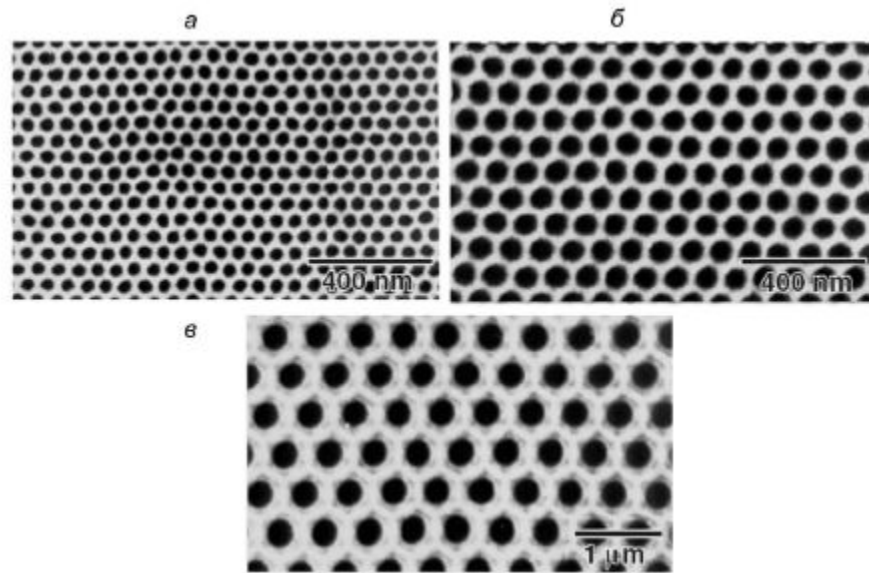
Пористые материалы

- Молекулярные сита
 - Размер пор от 1,5 до 40 нм
 - Основа – диоксид кремния



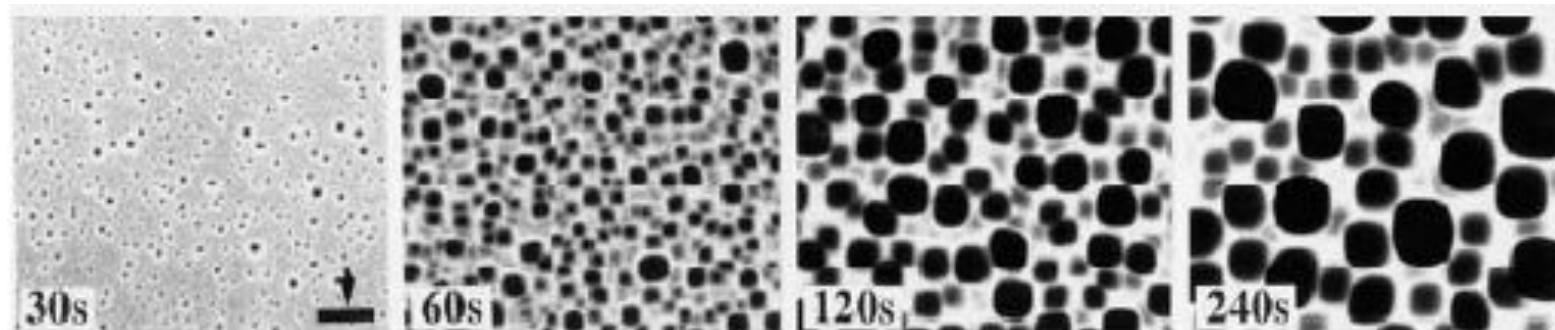
Пористые материалы

- Анодированный алюминий



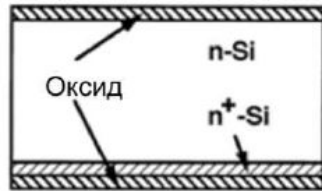
Пористые материалы

- Пористый кремний
- Пористые полупроводники



Пористые материалы

1. Подготовка образца Si



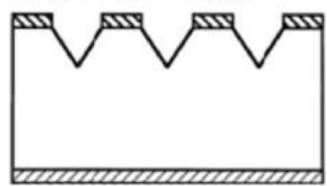
4. Травление Si



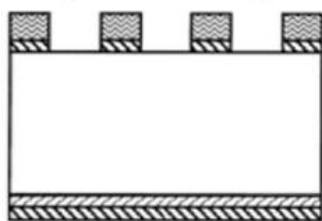
2. Фотолитография



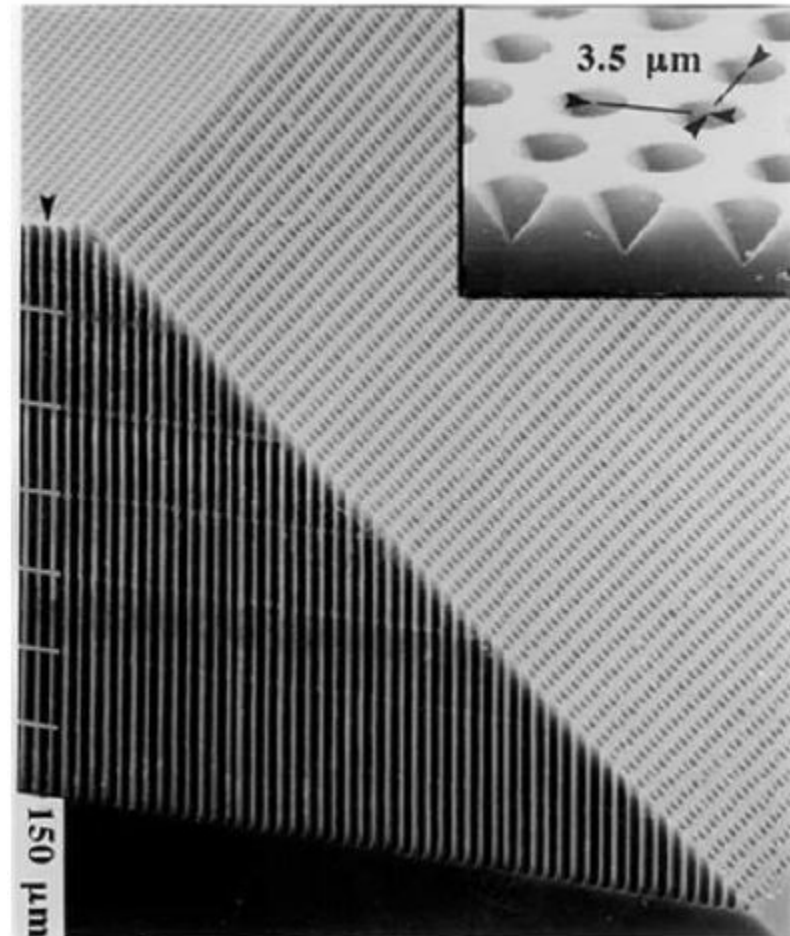
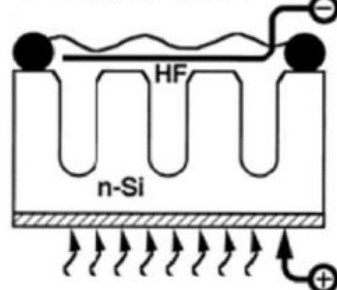
5. Удаление оксида



3. Травление оксида



6. Анодное травление



Синтез в микрореакторах

- Синтез наночастиц – два условия:
 - Растворы прекурсоров должны смачивать гидрофильную поверхность стенок пор.
 - Реакция образования наночастиц должна быть достаточно медленной, чтобы избежать блокирования пор на входе.

Синтез в микрореакторах

- Пример – синтез квантовых точек PbS
- $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbS}\downarrow + 4\text{NaOH}$
- $(\text{NH}_2)_2\text{CS} + 2\text{NaOH} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Синтез в микрореакторах

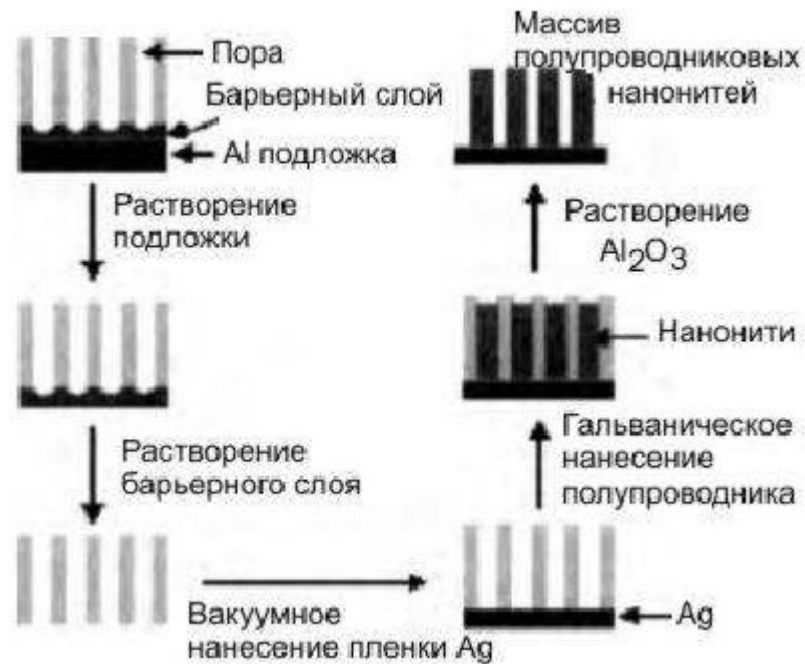
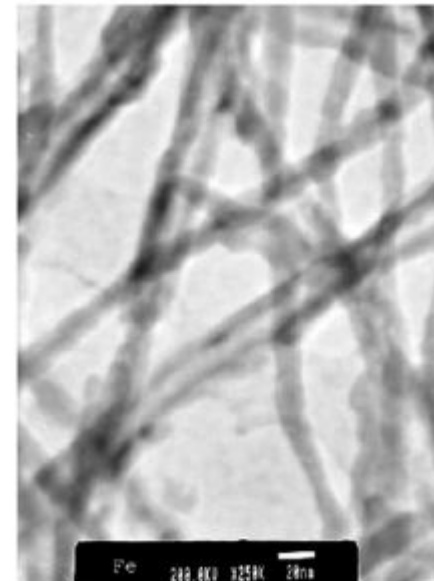


Схема процесса получения нанонитей



Электронно-микроскопический снимок нанонитей железа, полученных в пористом оксиде алюминия

Синтез наночастиц в растворах

- Зарождение кристаллов во всем объеме
- Т/Д и кинетические характеристики
- Широкие распределения по размерам
- Два типа процессов:
 - ПАВ-стабилизация
 - Координирующий растворитель

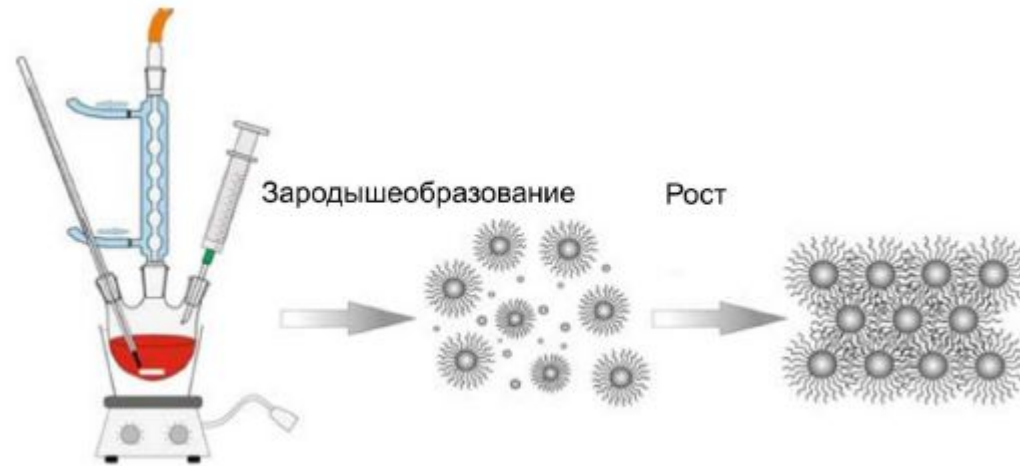
Сравнение методов

	ПАВ-стабилизатор	Координирующий растворитель
Достоинства	Контроль размера частиц	Низкое содержание органических примесей
	Узкое распределение по размерам	Нетоксичные растворители
	Возможность контроля формы частиц	Простая процедура
	Низкая агломерация	Поверхность наночастиц доступна для модификации
	Диспергируемость	

Сравнение методов

	ПАВ-стабилизатор	Координирующий растворитель
Недостатки	Высокое содержание органических примесей	Низкий контроль размера и формы нанокристаллов
	Токсичность ПАВ	Широкое распределение по размерам
	Ограниченная возможность модификации поверхности	Склонность к агломерации
	Сложность процедуры	Ограниченная диспергируемость

Метод горячего впрыска

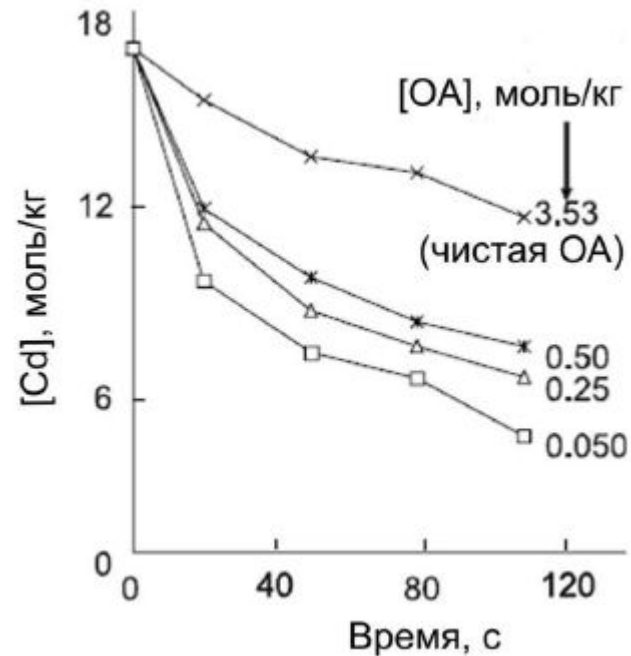


В предварительно разогретый растворитель с необходимыми добавками впрыскивают холодный раствор прекурсора

Реакции проводят в неводных средах и в атмосфере инертного газа, в связи с чувствительностью прекурсоров

Метод горячего впрыска

- Стабилизация частиц
- Регулятор процесса роста нанокристаллов



Зависимость концентрации кадмия в растворе от времени протекания реакции образования сульфида кадмия в присутствии стабилизатора – олеиновой кислоты

Осаждение из водных растворов

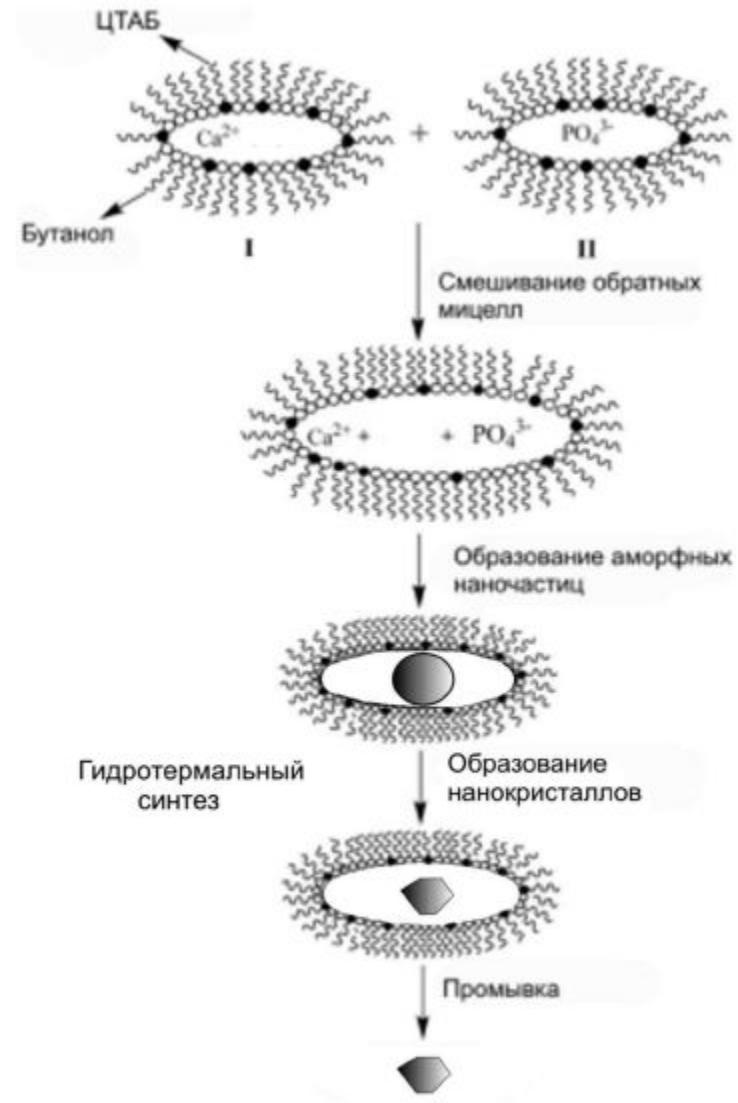
- Обычно промежуточные компоненты реакций
- Разбавленные растворы – малое пересыщение, быстрые реакции
- Продукт – нанокристаллические порошки

Сольвотермальный синтез наночастиц

- Высокая температура
- Высокое давление
- Наночастицы металлов, оксидов, халькогенидов, нитридов, фосфидов, гибридные материалы и материалы с открытой структурой, например, цеолиты
- Нанокристаллы веществ, склонных к аморфизации и неустойчивых к высоким температурам

Сольвотермальный синтез наночастиц

- Синтез гидроксиапатита (обычные методы - аморфный)



Сольвотермальный синтез наночастиц

- Изменение химических свойств растворителя при высоких температурах
- органические растворители, высокая температура - восстановительные свойства
- соли благородных металлов в таких средах восстанавливаются до наночастиц металлов
- Сверхкритические жидкости - высокие температура и давление

Сольвотермальный синтез наночастиц

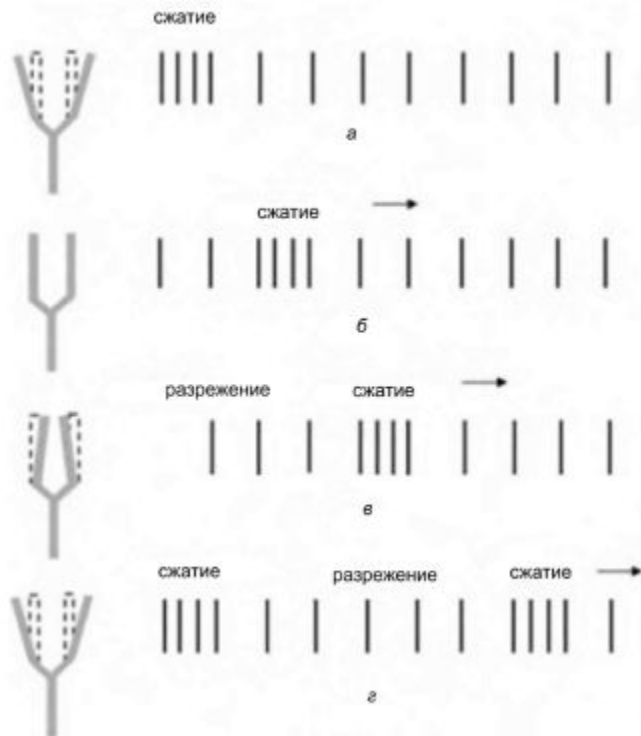
- Сверхкритические жидкости - диэлектрическая проницаемость, плотность растворов, вязкость и коэффициент диффузии
- СКВ - разрушено более 70% водородных связей, поэтому ее химическая активность много выше
- Реакции окисления водой и гидротермального синтеза многокомпонентных наноматериалов

Сольвотермальный синтез наночастиц

- Нанокристаллы сложных оксидов
 - алюмоиттриевый гранат $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$
 - 673К и 30МПа
 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{YNO}_3)_3$, щелочной раствор - нанокристаллы граната, 20 - 70 нм
 - Зависимость размера от концентраций

Сонохимический синтез наночастиц

- Применение ультразвука для синтеза частиц

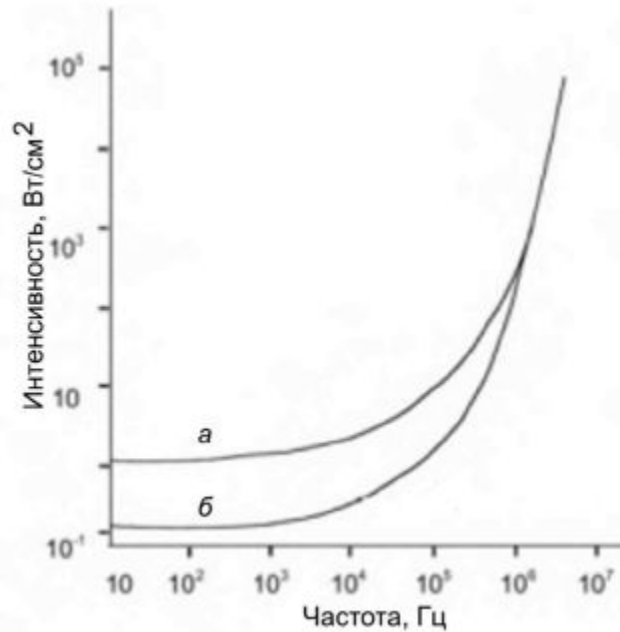


- Области сжатия и разрежения при распространении звуковой волны
- Периодические колебания частиц среды
- Периодические изменения давления

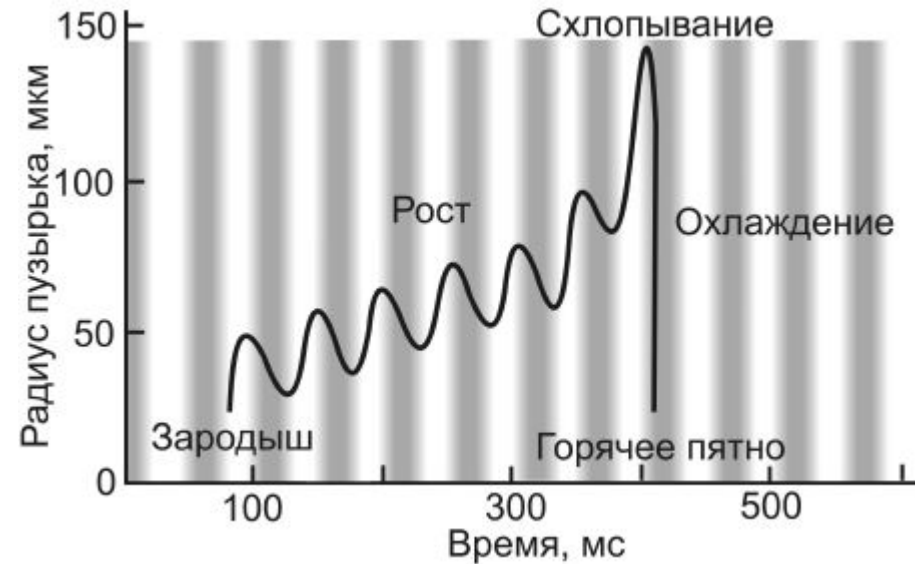
Сонохимический синтез наночастиц

- Равновесие $\mu_1^e(P, T, c) = \mu_2^e(P, T, c)$
- Движущая сила – пересыщение $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_2^e > 0$
- Варианты:
 - Пересыщение по концентрации $\Delta\mu = RT \ln \frac{c}{c_s}$
 - Пересыщение по давлению $\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_s}$
 - Пересыщение по температуре $\Delta\mu = \Delta H_m - T\Delta S_m \approx \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$

Сонохимический синтез наночастиц



Зависимость порога кавитации от частоты ультразвука в аэрированной воде (а) и дегазированной воде (б)

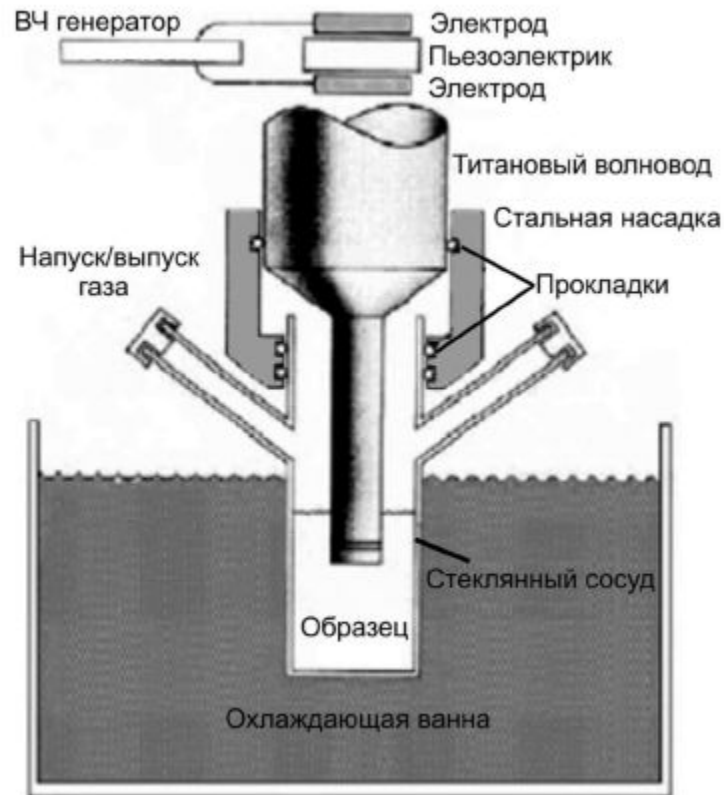


Рост и схлопывание пузырька в жидкости при воздействии на нее ультразвука. Темные полосы – периоды сжатия (положительного давления), светлые – периоды отрицательного давления

Сонохимический синтез наночастиц

- Рост пузырька
- Разность давлений – коллапс
- Ударная волна в центре
- 5000...30000К, $5 \cdot 10^7 \dots 10^8$ Па, охлаждение 10^{10} К/с

Сонохимический синтез наночастиц



≈ 20 кГц

≈ 50 Вт/см²

Термостатирование

Контроль атмосферы

Обычно - процессы разложения, прежде всего, металлоорганических соединений в схлопывающихся пузырьках

Добавки – стабилизатор, твердые субстраты

Сонохимический синтез наночастиц

- Разложение карбониллов и нитрозидов металлов в органических растворителях $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$
- Обработка водных растворов комплексов металлов
 - $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$
 - $\text{Ag}[\text{NH}_3]_4^+ + \text{H} = \text{Ag} + \text{NH}_4^+ + 3\text{NH}_3$
- Дополнительно – стабилизатор, инертная среда

Микроволновой синтез наночастиц

- Скорости нагрева среды до 1К/с

Температура твердых частиц, которая может быть достигнута за указанное время воздействия микроволнового излучения

Соединение	T _{макс} , °C	t, мин	Соединение	T _{макс} , °C	t, мин
Изоляторы			Полупроводники		
NaCl	83	7	Графит	1283	1
SnCl ₄	49	8	NiO	1305	6
CaO	83	30	CuO	701	0,5
SnO	102	30	V ₂ O ₅	701	9
TiO ₂	122	30	WO ₃	532	0,5
Металлические порошки			Магнитные материалы		
Al	577	6	Fe ₃ O ₄	510	2
Ni	384	1	Co ₂ O ₃	1290	3

Микроволновой синтез наночастиц

- Принцип нагрева – диэлектрические потери
- Преимущества:
 - Нагрев во всем объеме
 - Быстрый нагрев
 - Чистота метода – «посуда»
 - Быстрое охлаждение
- Металлы – низкая мощность

Микроволновой синтез наночастиц

Примеры условий микроволнового синтеза и его результаты

Материал	Реагенты	Результат
ZrO ₂	Водный раствор Zr(NO ₃) ₄ , NaOH, поливинилового спирта	Нанопорошки со средним размером кристаллитов 2 нм
CeO ₂	Водный раствор (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ , гексаметилентетраамина, поли(этиленгликоля)-19000	Нанокристаллический порошок с размером кристаллитов 3 нм
BaTiO ₃ , BaZrO ₃	Водный раствор BaCl ₂ , Pb(Ac) ₂ , (i-C ₃ H ₇) ₄ Ti, ZrOCl ₂	Наночастицы размером от 10 до 100 нм
Ba _{0,9} MgAl ₁₀ O ₁₇ :0,1E и	Водный раствор, Ba(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃ , Eu(NO ₃) ₃ , нагревание до вспышки и образования белого дыма	Сферические наночастицы размером около 35 нм (см. рис. 86)

Золь-гель метод