

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Химический синтез наноматериалов и наносистем включает в себя различные реакции и процессы, в том числе:

- процессы термического разложения или пиролиза;*
- процессы осаждения;*
- реакции гидролиза;*
- газофазные химические реакции;*
- реакции восстановления.*

Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляют за счет изменения:

- соотношения количества реагентов,*
- степени пресыщения,*
- температуры процесса.*

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Различают диспергационные и конденсационные химические методы получения наносистем (рис. 1).



Рис. 1. Группы химических методов синтеза наносистем и пути их реализации

Химическое диспергирование исходных веществ

К химическим диспергационным методам синтеза наносистем относятся различные **варианты термолиза** (см. рис.1).

В качестве исходного вещества (прекурсора) для термического разложения используют как неорганические вещества (гидроксиды, нитраты, соли бескислородных кислот, летучие водородные соединения неметаллов, карбонилы), так и органические вещества (формиаты, ацетаты, оксалаты, цитраты, амиды, азиды, а также сложные элементо- и металлоорганические соединения). При определенной температуре они распадаются с образованием высокодисперсного синтезируемого вещества (твердых наночастиц) и выделением газовой фазы (приводящей к диспергированию целевого продукта):



где $A_{\text{ТВ}}$, $B_{\text{Ж}}$, $D_{\text{Г}}$ – твердый, жидкий или газообразный прекурсор, $K_{\text{ТВ}}$ – твердый целевой нанопродукт (наночастицы металла, или оксида, или металлооксидной смеси, $L_{\text{Г}}$, $M_{\text{Г}}$ – газообразный побочный продукт.

ТЕРМОЛИЗ

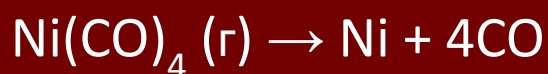
Термическим разложением неорганических и органических соединений при 200–400 °С получают преимущественно *нанопорошки металла, оксида или металлооксидной смеси* .

Образование нанопорошков металла достигается разложением солей, при термолизе которых возникает восстановительная или инертная атмосфера (выделение азота, водорода, монооксида углерода и др.).

Нанопорошки оксидов металлов синтезируют термолизом не только солей, но и гидроксидов. Проведение термолиза солей на воздухе часто приводит к образованию смеси металл–оксид (или смеси оксидов).

ТИПИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА

неорганических и органических соединений



ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ТЕРМОЛИЗА

Основным оборудованием для термолиза неорганических и органических соединений в большинстве случаев является **печь**. В ряде случаев установки для термолиза требуют использования (кроме печи) **вакуумного оборудования**.

Так, для синтеза наночастиц лития размером 5 нм исходное вещество (азид лития LiN_3) следует поместить вначале в откаченную кварцевую трубу, а затем нагреть рабочую камеру до 400°C (рис. 2).

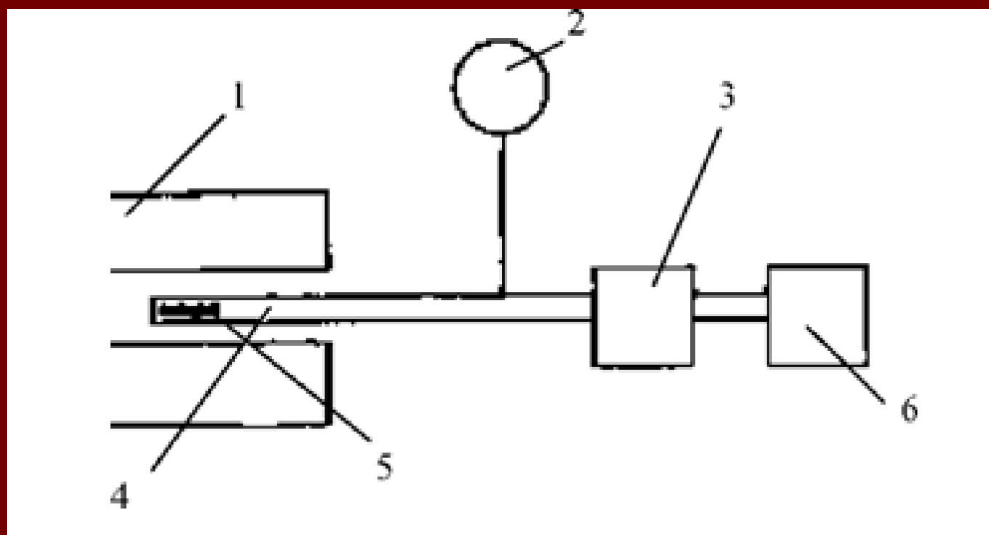


Рис. 2. Установка для получения наночастиц металлов путем термического разложения: 1 – печь, 2 – вакуумный манометр, 3 – диффузионный насос, 4 – откаченная кварцевая трубка, 5 – образец соли в фольге из тантала, 6 – форвакуумный насос

При температуре 370°C азид разлагается с выделением газообразного азота, что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве. Через несколько минут давление падает до первоначального уровня, показывая, что весь азот удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в наночастицы, которые можно пассивировать, вводя в камеру инертный газ.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- 1. **Важнейший параметр термолиза – температура проведения процесса** [$T = T_{\text{разл}} + (30–50) ^\circ\text{C}$].

Чем ниже температура, тем мельче, как правило, частицы образующегося целевого нанопродукта.

- 2. **Термолиз гидроксидов, нитратов и ацетатов проводят в воздушной атмосфере.**

- 3. **Наиболее мелкодисперсные нанопорошки оксидов металлов получают при термолизе гидроксидов** ($T_{\text{разл}}$ для них обычно ниже, чем для других соединений, например солей).

Например, при разложении гидроксида никеля (в воздушной атмосфере) при $220 ^\circ\text{C}$ получают самые мелкие частицы оксида никеля (5 нм).

При разложении ацетата и нитрата никеля при $375 ^\circ\text{C}$ образуется порошок NiO со средним размером частиц 22 и 40 нм соответственно.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- **4. Термолиз твердых формиатов (кобальта, железа, никеля, меди, марганца) проводят в инертном газе при температуре 200–250 °С (со скоростью разложения ~15 %/мин).**

В результате термолиза формиата получают полидисперсный порошок металла со средним размером частиц 100–300 нм.

Термолиз формиата никеля (для исключения пирофорных свойств получаемого порошка никеля) проводят в среде парафина и вазелинового масла в вакууме (водоструйного насоса), либо в среде CO_2 или H_2 .

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- **5. Термолиз твердых оксалатов (железа, меди и др.) проводят как в инертной, так и в воздушной атмосфере при температуре 280–350 °С (более высокой по сравнению с формиатами).**

- Скорость термического разложения оксалатов ниже, чем формиатов.
- В результате термического разложения оксалатов в зависимости от условий процесса (температура, состав атмосферы) могут образовываться полидисперсный порошок не только металла (Fe, Cu и др.) , но и оксида или металлооксидной смеси со средним размером частиц 100–300 нм.

Так, желтый дигидрат оксалата железа (полученный смешением водных растворов соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с последующей фильтрацией и сушкой осадка), нагретый на воздухе до температуры **ниже 300 °С**, разлагается с образованием пирофорного черного порошка металла



а при нагреве **выше 300 °С** – с образованием оксида или металлооксидной смеси:



Наличие в целевом продукте порошка металла или металлооксидной смеси легко выявляется использованием магнита.

При термическом разложении смеси оксалатов железа и меди **в атмосфере водорода** образуется высокодисперсный порошок Fe-Cu, нашедший применение для получения нанокомпозитов:



ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- ***6. При использовании жидких исходных веществ используют вариант распылительного термолиза.***

В этом случае термическому разложению предшествует введение диспергированного раствора (или дисперсии) в горячую зону реактора, где происходит сначала испарение растворителя, а затем пиролиз исходного вещества.

Таким методом получали, например, наночастицы Cu.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- 7. При использовании газообразных исходных веществ, нагреваемых лучом CO_2 -лазера, используют вариант *сенсibiliзирующего термолиза*.

В этом случае термическому разложению предшествует введение в исходную газовую фазу сенсibiliзатора (инертной фоточувствительной добавки, воспринимающей ИК-излучение), например, фторида серы SF_6 .

- 8. Во избежание агрегирования первичных наночастиц металлов или оксидов металлов термическое разложение исходных веществ часто проводят в среде с добавлением ПАВ.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЛИЗА

- 9. Термическим разложением борогидридов металлов при 400 °С могут быть получены нанопорошки *боридов*, например:



Разогрев исходного вещества до 400 °С производят воздействием импульсного лазерного излучения.

Нанопорошки боридов, полученные термическим разложением, требуют дополнительного отжига (для стабилизации состава и структуры) при 700–1000 °С.

Получают высокодисперсные порошки боридов с удельной поверхностью 40–125 м²/г.

ПИРОЛИЗ

Термическим разложением полимерных элементо- и металлоорганических прекурсоров при высоких температурах (обычно 400–1400 °С) получают нанопорошки нитридов и карбидов:

полиамидимид алюминия → AlN , 8 нм (650 °С, в среде аммиака)

полититанимид → TiN (650 °С, в среде аммиака)

полисилазан → Si_3N_4 (1350 °С, низкотемп. плазма или лазер. излучение)

полиборазол → BN (1350 °С, низкотемп. плазма);

поликарбосилан → SiC (1350 °С, низкотемп. плазма или лазер. излучение)

поливинилпентаборан → B_4C_3 (1350 °С, низкотемп. плазма)

ПИРОЛИЗ

Термическим разложением сложных металлоорганических прекурсоров при высоких температурах (обычно 500–700 °С) могут быть получены нанопленки металлов и оксидов металлов (для использования их в качестве каталитических слоев):

бис-(этилциклопентадиенил)никеля $\rightarrow$ Ni (550 °С, в среде аргона)

тетраизопропилат титана $\rightarrow$ TiO₂ (550 °С, в среде аргона)

ПИРОЛИЗ

Основным недостатком пиролиза сложных металлоорганических прекурсоров является сравнительно **невысокая селективность процесса**, так как синтезируемый нанопорошок или нанопленка обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПИРОЛИЗА

- 1. Синтез нитридов металлов (AlN , TiN) осуществляют в атмосфере аммиака.
- 2. Синтез карбидов (SiC , B_4C_3) проводят в условиях воздействия лазерного излучения.
- 3. Нанопорошки нитридов и карбидов, синтезируемые термическим разложением металлоорганических полимерных соединений, дополнительно отжигают (для стабилизации состава и получения нанокристаллической структуры) при температуре 900–1000 °C.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПИРОЛИЗА

- 4. Синтез аморфных нанопленок оксидов металлов (TiO_2) на подложки осуществляют в кварцевом реакторе с горячими стенками при 550°C в потоке аргона с расходом 700 мл/мин при атмосферном давлении и парциальном давлении прекурсора (тетраизопропилат титана) ~ 10 Па.

Введение аммиака в систему (прекурсор – Ar) приводит к значительному снижению скорости осаждения нанопленки оксида.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПИРОЛИЗА

- 5. Синтез нанопленок металлов (Ni) на подложки осуществляют в реакторе с горячими стенками при 500–600 °С в потоке аргона с расходом 50 мл/мин при пониженном общем давлении в реакторе 1000 Па и парциальном давлении прекурсора (бис-(этилциклопентадиенил)никеля) ~50–100 Па.

Скорость синтеза нанопленки металла (с примесью углерода) при пиролизе составляет ~ 20 нм/ч.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПИРОЛИЗА

- **6. Для синтеза нанопорошков металлов высокой чистоты (Fe, Bi, Pb) используют особый вариант пиролиза металлоорганических соединений – ударный нагрев газообразного прекурсора.**

В качестве реактора используют длинную (закрытую с обеих сторон) стальную трубу с соплом, которая перегораживается на две неравные части тонкой диафрагмой из алюминиевой фольги.

Более длинную часть трубы заполняют аргоном под давлением 1000–2500 Па с примесью 0,1–2,0 мол. % металлоорганического соединения.

Другую часть трубы заполняют гелием (или смесью гелия с азотом) до тех пор, пока мембрана не прорвется.

При разрыве мембраны возникает ударная волна, на фронте которой температура может достигать 800–1700 °С.

Ударный нагрев газа приводит к разложению металлоорганического соединения за несколько микросекунд после прохождения фронта волны, и свободные атомы металла образуют сильно пересыщенный пар, способный быстро конденсироваться.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ

ПИРОЛИЗА

- 6. Для синтеза нанопорошков сложных оксидов металлов (BaTiO_3 , BaZrO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ и др.) используют пиролиз обезвоженных растворов гетерометаллических комплексонатов при 700°C (технология комплексонатной гомогенизации).

Этапы технологии

- 1). Приготавливают раствор комплексоната (смешением комплексона (трилон-Б) с водными растворами солей металлов (один из которых обладает анионообразующими функциями – Ti, Zr, Nb, Mn и др.).
- 2). Полученный раствор полностью обезвоживают (упариванием до сиропообразного состояния, либо СВЧ-воздействием в микроволновой печи ($W = 300 \text{ Вт}$)).
- 3). Образовавшуюся композицию охлаждают и получают твердый прекурсор (в первом случае полуфабрикат застывает в виде прозрачного стекла, во втором – в виде пенообразного вещества). Прекурсор представляет собой полиядерный гетерометаллический комплексонат. а
- 4). Полученный прекурсор прокаливают при 700°C с образованием целевого продукта – сложного оксидного материала с размером частиц 10–50 нм .

Химическая конденсация из жидкой фазы

- *Химическая конденсация из жидкой фазы – это вторая группа химических методов, используемых в технологии химического синтеза наносистем (см. рис.).*



- *Все методы химических растворных технологий обеспечивают химическую гомогенизацию компонентов целевого продукта (наносистемы) на молекулярном уровне.*

Химическая конденсация из жидкой фазы

- **Простейший химический метод – осаждение из растворов.**

Быстрое образование зародышей (размером 1–5 нм) нанокристаллов (которые затем медленно растут) обеспечивают пересыщением, создаваемом изменением температуры или состава раствора (удаление растворителя, изменение кислотности среды и др.).

Гомогенное образование зародышей с последующим формированием нанокристаллов обеспечивают преимущественно двумя вариантами:

введение осадителя в горячий раствор (вариант быстрого достижения высокой степени пересыщения)

приготовление раствора на холоду с последующим нагреванием до нужной температуры (вариант более простой легче масштабируется).

- **Одной из разновидностей осаждения является использование коллоидных растворов.**

- Большинство химических конденсационных методов на основе растворных технологий являются трехстадийными: I – приготовление прекурсора; II – обезвоживание; III – отжиг.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

■ 1. Простое гидрохимическое осаждение осадителем

Используют для синтеза нанопорошков гидроксидов, оксидов или нерастворимых солей.

В качестве исходных реагентов используют нитраты или ацетаты.

Наиболее распространены три типа гидрохимического осаждения – гидроксидный, оксалатный, карбонатный.

Скорость осаждения, размер и форму (сферической, игольчатой, чешуйчатой) образующихся частиц в осадке регулируют изменением температуры и pH раствора.

- **Для осаждения гидроксидов** в качестве осадителя используют водный раствор аммиака, тетраалкиламмония гидроксида или щелочи :



Размер образующихся частиц в осадке может меняться в зависимости от применяемого осадителя. Так, замена NH_4OH на NR_4OH позволяет получать меньшие по размеру наночастицы. Причиной является более высокое значение pH при использовании NR_4OH .

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- **Для осаждения оксалатов** в качестве осадителя используют смесь: щавелевая кислота + аммиак.
- **Для осаждения карбонатов** в качестве осадителя применяют избыток карбоната натрия (либо избыток гидрокарбоната аммония).

Осаждение проводят при $\text{pH} > 8$, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия.

Особое внимание уделяют стадии промывки осадка (примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов).
- **Нанопорошки более сложного состава получают методом соосаждения.** Так, для получения смеси гидроксидных соединений нужного состава в реактор подают одновременно в условиях перемешивания два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Достоинство метода гидрохимического осаждения осадителем из истинного водного раствора – чрезвычайная доступность (не требуется никакой сложной дорогостоящей аппаратуры).

Недостаток – трудность или невозможность получения порошка отожженного целевого продукта с размером зерен менее 100 нм вследствие спекания наночастиц.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

■ Пример синтеза порошка сложного оксида $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

В качестве исходных веществ использовали $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 и NaOH .

Оксид ниобия Nb_2O_5 растворяли в минимальном количестве плавиковой кислоты HF при нагревании, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры.

Соль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде.

Затем растворы смешивали в необходимых соотношениях и добавляли водный раствор щелочи до $\text{pH} = 12$ (для полного осаждения гидроксидов). Средний размер частиц в осадке 60 нм.

После фильтрования осадок гидроксидов промывали водой несколько раз и высушивали в печи при 100°C в течение 12 час.

Полученный гидроксидный прекурсор (предшественник) отжигали при 750°C в течение 6 час, в результате получали твердый целевой продукт – $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ со средним размером зерен 150 нм.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

2. Химическое восстановление

Широко используют для синтеза монодисперсных наночастиц металлов в водных и неводных (например этанольных) средах.

В качестве соединений металлов обычно используют их соли.

В качестве восстановителей ионов металла – борогидриды, алюмогидриды, гипофосфиты, гипосульфиты, оксалаты, формальдегид, дихлорид олова или гидрохинон. Наиболее часто используют **борогидриды щелочных металлов** (MeBH_4), которые осуществляют восстановление многих катионов переходных и тяжелых металлов в кислой, нейтральной и щелочной водной среде.

В качестве стабилизаторов получаемых наночастиц применяют органические растворители, спирты, желатин. Они связывают поверхность растущих кристаллов, образуют комплексы с атомными частицами в растворе, контролируют их реакционную способность и диффузию к поверхности формируемой частицы.

Варианты введения стабилизаторов делят на две группы: двухстадийные и одностадийные. В первом случае сначала получают наночастицы, затем их стабилизируют в жидкости, во втором, менее распространенном случае, синтез и стабилизация совмещены.

Скорость восстановления и размер образующихся наночастиц зависит от подбора пары окислитель-восстановитель, их концентраций и температуры раствора.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- **Достоинство метода химического восстановления – простота и доступность (не требуется никакой сложной дорогостоящей аппаратуры).**
- **Недостаток метода – загрязнение наночастиц металла большим количеством примесей в получаемой коллоидной системе (уменьшить содержание примесей позволяет использование в качестве восстановителя водорода).**

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- Методом химического восстановления получены монодисперсные наночастицы серебра размером 3–5 нм, платины (1–2 нм), кобальта (2–4 нм), никеля (2–4 нм) и других металлов.

- Пример синтеза наночастиц золота

Готовят три раствора:
золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 в воде;
карбоната натрия в воде;
гипосульфита натрия в диэтиловом эфире.

Затем смесь трех растворов нагревают до температуры 70 °С в течение 1 час. В результате получают в растворе частицы золота диаметром 2–5 нм.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

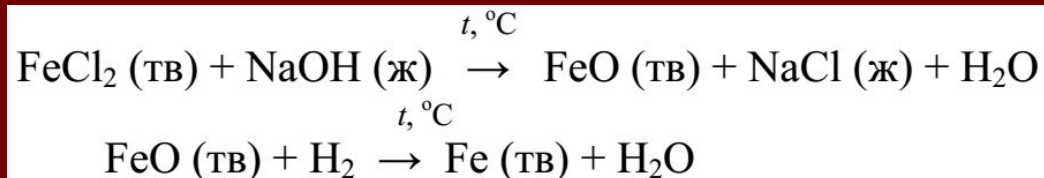
■ 3. Комбинированный метод гидрофазного взаимодействия и высокотемпературного восстановления

Этот метод также используют для получения нанопорошков металлов (с размером частиц 10–100 нм), а также наночастиц металлических катализаторов (Fe, Ni) в пористых матрицах (силикагель, цеолит и т.д.).

При получении нанопорошков химическое восстановление применяют после осаждения из раствора и сушки ультрадисперсного оксида, а при получении катализатора – после пропитки пористого материала раствором соединения требуемого металла.

В качестве восстановителей используют в реакциях (при $T > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) газообразный восстановитель – H_2 (при получении, например, Fe, Ni, Mo, Cr,) или твердый восстановитель CaH_2 (при получении – Zr, Ta, Nb).

Вариантом комбинированного метода является ступенчатый нагрев смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим высокотемпературным восстановлением суспензии до металла:



Выделение твердой фазы из суспензий и сушку осадка выполняют центрифугированием.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Достоинства комбинированного метода

гидрофазного взаимодействия и восстановления :

- низкое содержание примесей в нанопорошке металла,
- высокая степень гомогенности целевого нанопродукта,
- возможность снижения температуры синтеза на 300–600 °С (по сравнению с технологиями, основанными на твердофазном синтезе).

Недостатки:

- широкое гранулометрическое распределение порошка по размерам частиц,
- образование микропор (препятствуют уплотнению порошков при низких температурах).

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

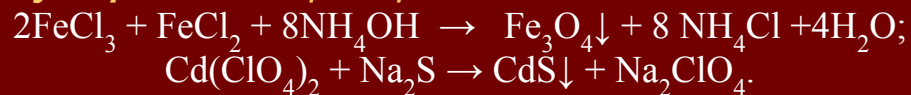
4. Осаждение из гидроколлоидных растворов – гидрозолей.

Этапы метода:

- *химический синтез жидкого гидрозоля* (дисперсной системы, содержащей твердую фазу из наночастиц размером 1–10 нм в водной дисперсионной среде) из исходных реагентов водного раствора *в присутствии основания*; в качестве исходных реагентов используют хлориды, нитраты, ацетаты, перхлораты и др. растворимые соли, а в качестве стабилизаторов гидрозолей (консервантов мицеллообразных наночастиц) – олеат натрия, амины, полифосфаты, гидроксид-анионы;
- *прерывание синтеза* в определенный момент времени (обычно изменением pH) для перевода жидкого гидрозоля в твердый мицелярный гидрогель (дисперсную систему, в которой наночастицы дисперсной фазы взаимосвязаны – образуют пространственную структурную сетку);
- *полное удаление растворителя* (обычно тепловая сушка) для перевода твердого гидрогеля в твердый сухой аэрогель.

В основе химического осаждения лежит процесс гидролитической поликонденсации (образование мицелярного геля идет через стадию гидрозоля).

Метод используют для синтеза нанопорошков (аэрогелей) гидроксидов, оксидов, сложных оксидов, сульфидов. Например:



Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Метод осаждения из гидроколлоидных растворов используют также для синтеза нанопористых полупроницаемых мембран фильтров и диализаторов.

Этапы синтеза:

- нанесение слоя жидкого гидрозоля (нанооксида) на тонкую органическую пленку;
- высушивание нанесенного слоя;
- сжигание органической пленки на воздухе.

Диализаторы – аппараты (в виде мешочка из полупроницаемой мембраны) для очистки коллоидных растворов от нежелательных примесей.

Для осуществления процесса диализа диализатор заполняют жидким коллоидом (гидрозолем) и затем многократно повторяют операции погружения его в растворитель (дистиллированную воду) с периодической сменой растворителя.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

5. Гидролиз солей.

Гидролиз (обменная реакция между веществом и водой) **используют для синтеза нанопорошков (осадков коллоидных частиц) оксидов.**

Различают низкотемпературный (НТ) и высокотемпературный (ВТ) варианты гидролиза.

НТ-гидролиз (гидролизная технология) осуществляют при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В качестве реагентов используют как нормальные соли (например хлориды), так и комплексные (гипохлориты, оксисульфаты, кремнийфториды и др.).

Для стабилизации образующегося коллоидного раствора используют полифосфаты, амины, гидроксид-анионы

Образующуюся при гидролизе аморфную структуру осадка переводят в кристаллическую структуру прокаливанием ($T = 750\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Например:

$\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2\downarrow (\text{аморф}) + \text{H}_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}.$
$\text{TiO}_2 (\text{аморф}) \xrightarrow{800\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{TiO}_2 (\text{крист}).$	$\text{SiO}_2 (\text{аморф}) \xrightarrow{1100\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{SiO}_2 (\text{крист})$

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- **ВТ-гидролиз (гидротермальная технология)**
проводят при температурах выше точки кипения растворителя в автоклавах при повышенной температуре (120–300 °С) и повышенном давлении (около 100 МПа) при продолжительности обработки от 10 мин до 24 ч.

Он сводится к нагреву растворов солей металла (иногда суспензии оксида или геля гидроксида) в указанных условиях, при которых растворимыми становятся практически все неорганические соединения.

Целевой продукт реакции – наночастицы простого или сложного оксида.

При увеличении температуры синтеза:
увеличивается растворимость веществ,
осаждение продукта реакции происходит медленнее,
кристаллы продукта получаются более мелкими (чем при осаждении в обычных условиях).

Для стабилизации наночастиц добавляют ПАВ.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Гидротермальный синтез проводят в двух режимах:

- для синтеза нанопорошков простого оксида (например TiO_2 , 3–30 нм) используют кислый водный раствор соответствующей соли (например TiOSO_4 , $C = 0,01–4,00$ моль/л; $\text{pH} = 0,1–2,0$);
- для синтеза нанопорошков сложного оксида (например феррита цинка ZnFe_2O_4 , 10–20 нм) используют водные растворы нитратов ($C = 0,25–0,50$ моль/л) с добавлением раствора аммиака (гидроксида натрия) до $\text{pH} = 6–12$. Синтез проводят в условиях интенсивного перемешивания (магнитной мешалкой).

После автоклавирования реакционный сосуд охлаждают до комнатной температуры.

Нанокристаллический продукт гидротермального синтеза отделяют от маточного раствора фильтрованием и (или) центрифугированием, после чего промывают несколько раз дистиллированной водой и высушивают при 80–100 °С.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- **Имеются сведения об использовании гидротермальной технологии для химического осаждения наночастиц солей** (с размером частиц 20–40 нм) обменной реакцией в аммиачной среде этиленгликоля (pH = 9), например:



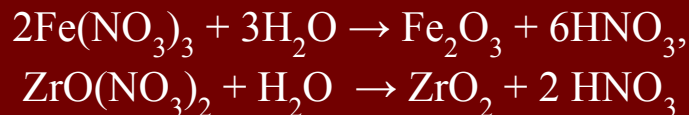
Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

- Модификацией гидротермальной технологии является технология быстрого гидролиза из сверхкритических водных растворов (RTDS – технология).

Технология основана на быстром охлаждении дистиллированной водой (в приемнике – при атмосферном давлении, $\tau = 10^{-5} - 10^{-7}$ с) предварительно нагретого под давлением в автоклаве ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 3 - 100$ МПа, $\tau = 4 - 6$ с) сверхкритического водного раствора неорганической соли (нитрата).

Резкое снятие пересыщения раствора (резкое изменение давления и температуры) приводит:

к ускорению образования многочисленных зародышей продукта реакции,
к замедлению роста кристаллов и их моодисперсности (25–27 нм),
к необратимости обратимых реакций гидролиза в сверхкритических растворах ,
например:



Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

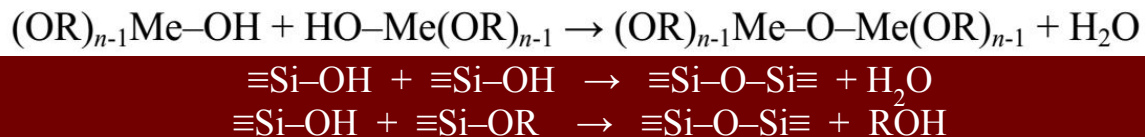
6. Осаждение из алкоколлоидных растворов – алкозолей.

Этапы алкозоль-гель метода:

- **химический синтез жидкого алкозоля** (дисперсной системы, содержащей твердую фазу из наночастиц размером 3–4 нм в спиртовой дисперсионной среде) путем реакции гидролиза алкоголята металла Me(OR)_n или силоксана $\equiv\text{Si-OR}$ (где R – алкильный радикал):



- **самопроизвольное гелеобразование** (переход жидкого алкозоля в твердый полимерный алкогель (дисперсную систему, в которой наночастицы дисперсной фазы взаимосвязаны – образуют пространственную структурную сетку) путем реакции стадийной конденсации:



- **последовательное удаление растворителя** (обычно этапы старения, сушки и термообработки) для перевода твердого алкогеля в твердый сухой аэрогель.

В основе химического осаждения лежит процесс алколитической поликонденсации (образование полимерного геля идет через стадию алкозоля).

Суммарная реакция процесса:



Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Особенности алкозоль-гель технологии

- 1. Для ускорения процесса гидролиза синтез алкозоля проводят в присутствии щелочного (NH_4OH , KOH , амины) или нейтрального (KF) катализатора.
- 2. Для ускорения процесса поликонденсации алкогелирование осуществляют с добавлением водоотнимающего органического реагента (например, высоко-молекулярный алифатический первичный амин с C_{18} – C_{22} или 2-этилгексанол) и водорастворимого органического полимера (например, производные целлюлозы, поливиниловый спирт).
- 3. Для предотвращения осаждения частиц алкогеля на стенках колонны в раствор добавляют ПАВ.
- 4. Для устранения образования трещин при сушке (сопровождающейся порообразованием на уровне 30–80%) используют специальные добавки – *химические регуляторы сушки* (ХРС), ингибирующие процесс гидролиза.

Кислые ХРС уменьшают размер наночастиц и увеличивают размер пор, что приводит к более равномерному удалению растворителя из пор.

Щелочные ХРС действуют в обратном направлении: увеличивают размер наночастиц и уменьшают размер пор.

Химическое осаждение реакциями в жидкой фазе

Показатели растворных технологий синтеза наночастиц оксидов металлов из водных растворов

Т а б л и ц а Сравнение показателей растворных технологий получения наночастиц			
Процесс	Обычное осаждение	Золь-гель технология	Гидротермальный синтез
Стоимость	низкая	высокая	умеренная
Состояние разработки	промышленная	опытная	опытная
Контроль состава	плохой	очень хороший	очень хороший
Реакц. способн. продукта	низкая	высокая	высокая
Чистота, %	< 99.5	> 99.9	> 99.5
Необходимость прокаливания	да	да	нет
Необходимость измельчения	да	да	нет

- Обычное осаждение дешево, но не позволяет достигать высокое качество.
- Золь-гель технология высокозатратна, однако позволяет получать сравнительно качественные материалы.
- Гидротермальный синтез занимают промежуточное положение.

Достоинство всех растворных технологий осаждения – возможность стабилизации наночастиц непосредственно в процессе синтеза или сразу после него.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- При реализации химических методов синтеза наносистем и наноматериалов осуществляют процессы нагревания, смешения, химического взаимодействия, перемешивания, охлаждения, перекристаллизации, диализа, фильтрования, центрифугирования.
- Перечень основного оборудования химических методов включает в себя: нагревательные печи, сушильные шкафы, мешалки, смесители, химические реакторы (изготовленные из инертного материала – стекло, кварц, фторопласт) или автоклавы (из нержавеющей стали), рН-метры, кристаллизаторы, установки для фильтрации, диализаторы, центрифуги.
- Рассмотрим некоторые виды оборудования для химического синтеза и выделения целевого продукта.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

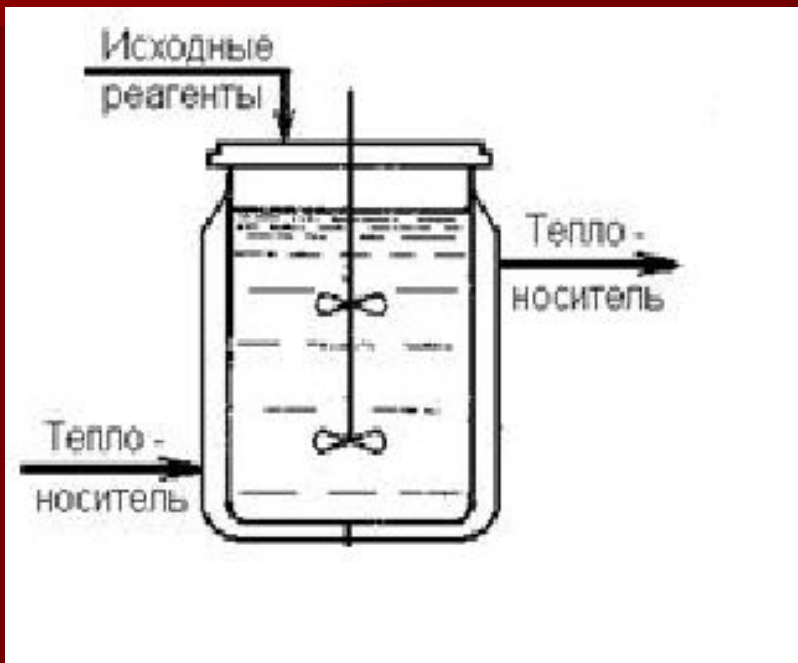


Рис. 3. Схема химического реактора



Рис. 4. Внешний вид автоклава

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

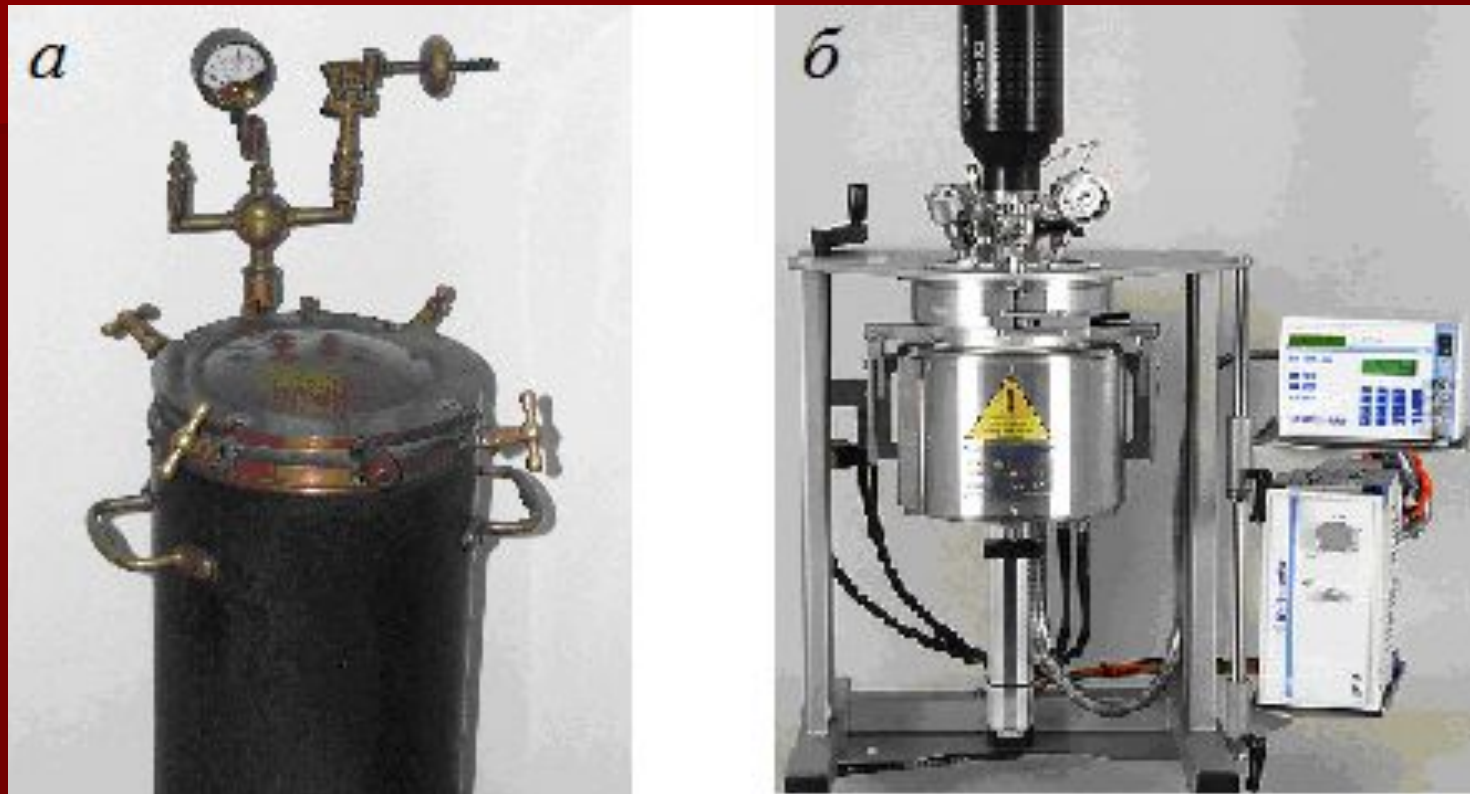


Рис. 5. Промышленный (а) и лабораторный (б) автоклавы для гидротермального синтеза с контрольно-измерительными приборами (для измерения и регулирования давления, температуры, уровня жидкости): а – реактор с диаметром до 2–3 м и высотой до 20 м; б – реактор из нержавеющей стали для работы под давлением до 60 атм и температуре до 250 °С объемом 1–5 л

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **pH-метры** – приборы для измерения водородного показателя (показателя pH), характеризующего активность ионов водорода в водных средах, коллоидных растворах и других объектах окружающей среды, а также в производственных системах непрерывного контроля технологических процессов.

Действие pH-метра основано на измерении величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна активности ионов водорода в растворе — pH (водородному показателю).

Измерительная схема pH-метра представляет собой вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах pH для конкретной электродной системы (обычно измерительный электрод — стеклянный, вспомогательный — хлорсеребряный).

Внешний вид pH-метра приведен на рис. 6.



Рис. 6. Лабораторный цифровой pH-метр

Входное сопротивление прибора должно быть очень высоким – входной ток не более 10^{-10} А (у хороших приборов менее 10^{-12} А), сопротивление изоляции между входами не менее 10^{11} Ом, что обусловлено высоким внутренним сопротивлением зонда – стеклянного электрода.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **Кристаллизаторы** – аппараты для выделения твердого вещества (целевого продукта) из раствора через перекристаллизацию.

Поскольку кристаллизация из раствора основана на ограниченной растворимости твердого вещества при данной температуре, **принцип действия кристаллизаторов основан на способах создания пересыщенного раствора**, к которым относятся:

охлаждение (применяется для растворов веществ, растворимость которых заметно уменьшается при снижении температуры);

испарение части растворителя (если растворимость веществ с изменением температуры изменяется незначительно).

При снижении температуры, или испарении части растворителя, раствор становится пересыщенным и из него выпадают кристаллы. После выпадения кристаллов раствор становится насыщенным (маточным). Размер кристаллов можно регулировать, изменяя температурный режим кристаллизации.

После удаления из аппарата, кристаллы отделяются от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **В кристаллизаторах с водяным охлаждением** температуру раствора понижают за счет пропускания воды через рубашку его корпуса или погружной змеевик (см. рис. 7). Вращающаяся мешалка перемешивает среду в аппарате, благодаря чему кристаллы не осаждаются на стенках, а находятся во взвешенном состоянии.

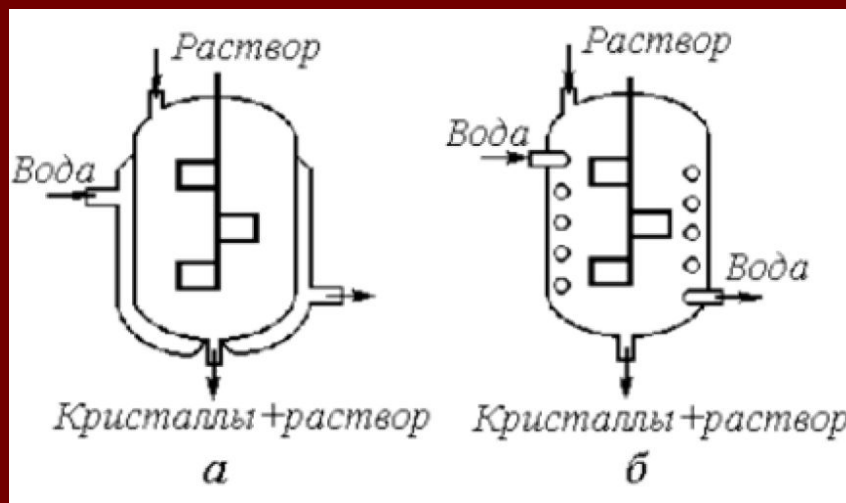


Рис. 7. Схемы кристаллизаторов с водяным охлаждением:

а – с рубашкой; б – с погружным змеевиком

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

■ В кристаллизаторе с выносным холодильником

(рис. 8) размер осаждающихся кристаллов регулируют путем изменения скорости циркуляции раствора и скорости отвода тепла в холодильник 4. Кристаллы осаждаются на дне аппарата 1 и выводятся из него.

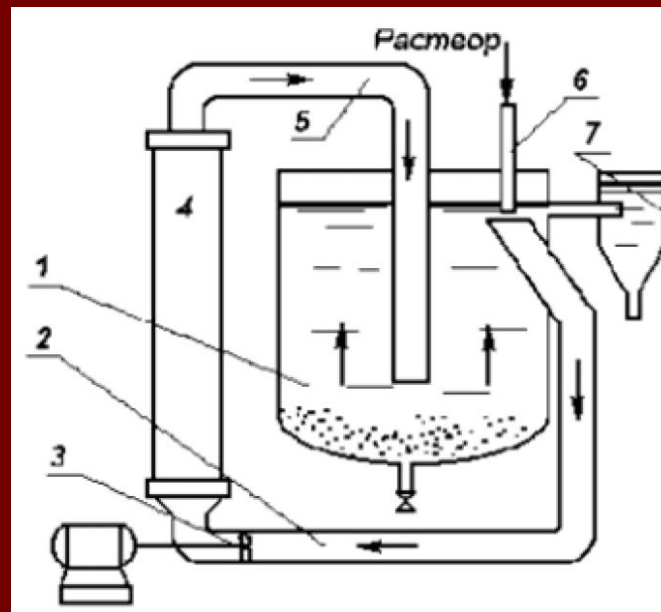


Рис. 8. Схема кристаллизатора с выносным холодильником:

1 – кристаллизатор; 2 – циркуляционная труба; 3 – циркуляционный насос; 4 – холодильник; 5 – циркуляционная труба; 6 – подача раствора; 7 – ловушка для мелких кристаллов

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **В кристаллизаторах с частичным испарением растворителя** (башенный, барабанный, рис. 9)

раствор подают (или распыляют форсункой) в верхнюю часть аппарата, а в нижнюю часть – поток газа – навстречу раствору. Капли, пролетая через газовый поток, интенсивно испаряются и раствор пересыхает. Маточный раствор вместе с кристаллами удаляется из аппарата на переработку снизу.



Рис. 9. Схема барабанного кристаллизатора с частичным испарением растворителя

В качестве кристаллизаторов также применяют все типы **выпарных аппаратов**

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **Фильтры** – аппараты, служащие для очистки и разделения неоднородных систем (состоящих из двух или более фаз) путем использования различных фильтроэлементов и картриджей.

- В качестве фильтрующих материалов используют: фильтроткани (хлопчатобумажные, стеклянные) и нетканые материалы (диализаторные мембраны, волокна полиамидного капрона, полиэфирного геотекстиля, гидрофобный пористый фторопласт-4) с заданной толщиной фильтрации.

Виды фильтров: для очистки жидкостей, гелеобразных продуктов, газов.

Наибольшее применение для сбора и промывки взвешенного в жидкой фазе твердого вещества (являющегося целевым продуктом) находят закрытые нутч-фильтры (механические фильтры периодического действия, работающие под избыточным давлением (перепад давления на фильтре до 0,3 МПа)).

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

Нутч-фильтр избыточного давления (рис. 10) представляет собой герметичный сосуд (из нерж. стали или полипропилена) с рубашкой, со съемной верхней крышкой, штуцерами (для подачи суспензии, сжатого воздуха и для удаления фильтрата), поворотным дном для ручного удаления осадка с фильтрованной перегородки.



Рис. 10. Схема закрытого нутч-фильтра избыточного давления

Фильтровальная перегородка располагается на опорной решетке (защитной сетке).

Над фильтровальной перегородкой размещается кольцевая перегородка, поддерживающая осадок в процессе его выгрузки.

Для предотвращения повышения давления в фильтре выше допустимого, его снабжают предохранительным клапаном.

Для проведения процесса фильтрации при повышенной температуре в рубашку, как правило, подают насыщенный пар. Это обеспечивает снижение вязкости фильтрата, а также увеличивает производительность (до 40 м³/час).

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

Стадии цикла работы нутч-фильтра

- заполнение нутча суспензией,
- фильтрование под давлением сжатого газа,
- подсушивание осадка,
- заполнение нутча промывной жидкостью,
- промывка осадка,
- сушка осадка,
- удаление осадка с фильтровальной перегородки,
- регенерация фильтровальной перегородки.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **Центрифуги** – устройства, служащие для разделения неоднородных систем (состоящих из двух или более фаз), в том числе суспензий (для отделения твёрдых тел от жидкостей), путем использования центробежной силы.

При вращении в центрифуге частицы с наибольшим удельным весом располагаются на периферии, а частицы с меньшим удельным весом — ближе к оси вращения.

Основной частью центрифуги является ротор (барабан), вращающийся с большой скоростью (от 200 об/мин до 15 000 об/мин) вокруг своей оси, благодаря чему создаётся поле центробежных сил (до 20 000 g в промышленных центрифугах и до 350 000 g в лабораторных).

Суспензия загружается в ротор периодически или непрерывно. Продукты разделения выводятся из ротора также периодически или непрерывно.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

Типы центрифуг по способу разделения жидких неоднородных систем:

- **фильтрующие центрифуги** (с перфорированным ротором, на внутренней стенке (обечайке) которого уложена фильтровальная перегородка); **работают по принципу центробежного фильтрования**: жидкость проходит через сита и затем через отверстия в роторе выбрасывается в кожух центрифуги, а осадок выгружается после его полной остановки; **применяют для разделения сравнительно грубодисперсных суспензий и эффективной промывки осадка**;
- **отстойные (осадительные) центрифуги** (с отстойным ротором, имеющим сплошную обечайку); **работают по принципу центробежного осаждения**: твердые частицы осаждаются на обечайке ротора в виде кольцевого слоя; жидкий компонент также образует кольцевой слой, но ближе к оси вращения; жидкость отводится из вращающегося ротора путем перелива через борт или с помощью отсосной трубы. Осадок выгружают на ходу или после остановки машины; **применяют для разделения плохо фильтрующихся суспензий**.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- **Типы центрифуг по конструктивному исполнению :**
 - 1) горизонтальные (ротор расположен между опорами);
 - 2) вертикальные;
 - 3) наклонные.

- **Типы центрифуг по способу выгрузки осадка:**
 - 1) со шнековой выгрузкой (с помощью шнека, вращающегося относительно ротора непрерывно – при непрерывной работе машины);
 - 2) с ножевой выгрузкой (осадок выгружается ножом или скребком на ходу при уменьшенном числе оборотов ротора);
 - 3) с поршневой выгрузкой;
 - 4) с ручной выгрузкой (через верхний борт; через днище) — после полной остановки ротора;
 - 5) саморазгружающиеся (под действием собственного веса во время остановки ротора);

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- Наиболее распространены в промышленности **горизонтальные отстойные центрифуги со шнековой выгрузкой осадка** (рис. 11).

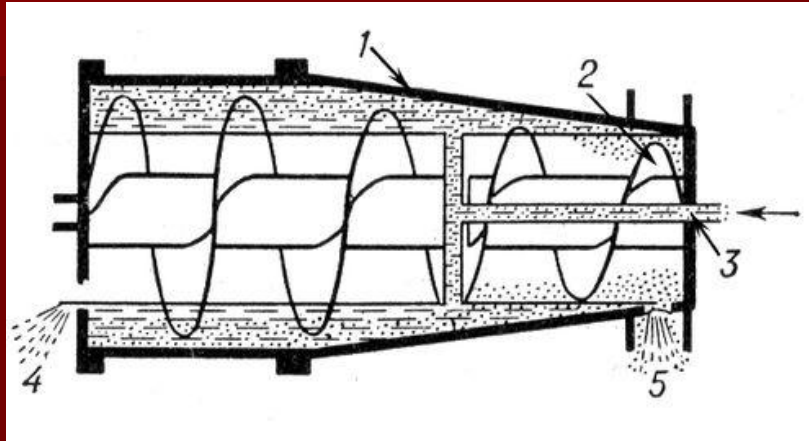


Рис. 11. Схема промышленной горизонтальной осадительной центрифуги со шнековой выгрузкой

типа ОГШ-503К-5 (в герметизированном взрывозащищенном исполнении) :

1 — ротор; 2 — выгружающий шнек; 3 — подвод суспензии;
4 — отвод фугата (осветленной жидкости); 5 — выгрузка осадка

- Здесь суспензия поступает вдоль оси полого ротора; фугат выводится из широкой части ротора, а образующийся осадок шнеком транспортируется к узкому концу ротора и выбрасывается через разгрузочные отверстия.

ОБОРУДОВАНИЕ для химического синтеза из жидкой фазы

- *В химических лабораториях используют как фильтрующие, так и отстойные центрифуги с суммарным объёмом образца 0,5–6,0 л (рис. 12).*



Рис. 12. Внешний вид лабораторной центрифуги EBA 12R