

**ПОЛУЧЕНИЕ
НАНОЧАСТИЦ В
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ФЛЮИДЕ**

Сверхкритический флюид

Сверхкритический флюид (СКФ), сверхкритическая жидкость — состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой.

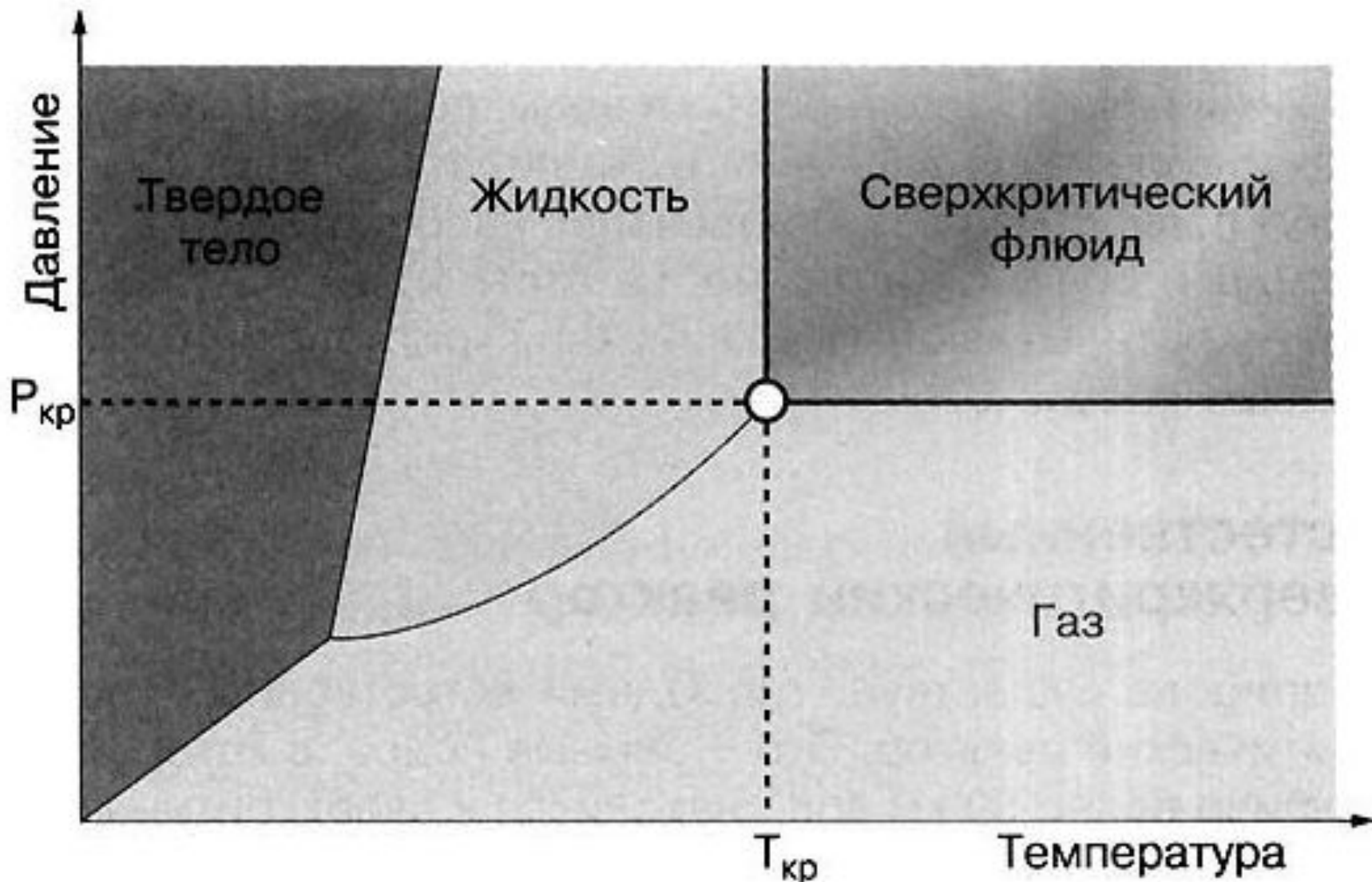
Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью.

Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе.

Сверхкритический флюид

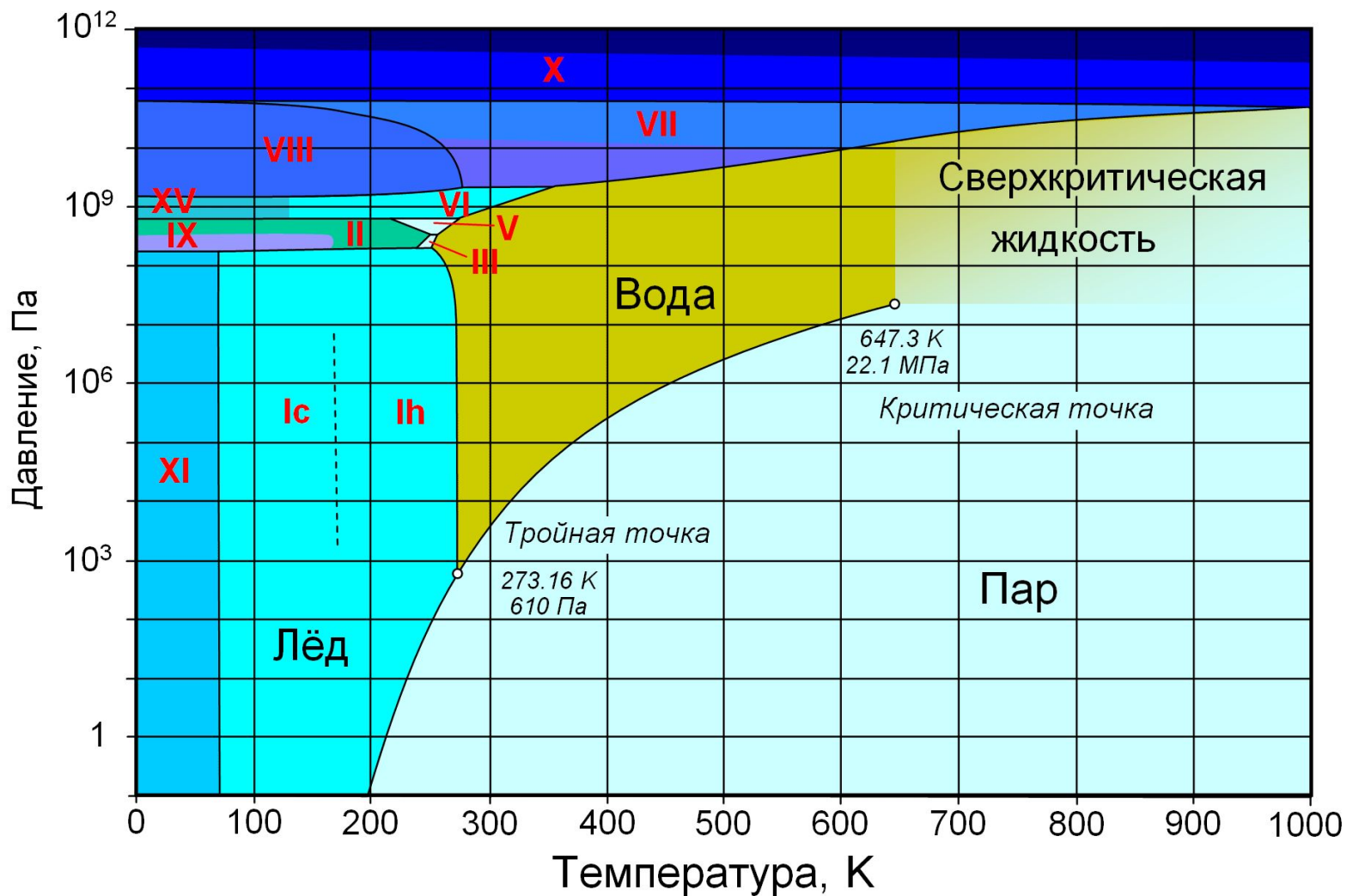
СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, низкой вязкостью и при отсутствии межфазных границ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТАКЖЕ ИСЧЕЗАЕТ.

Коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное между жидкостью и газом значение. Вещества в сверхкритическом состоянии могут применяться в качестве заменителей органических растворителей в лабораторных и промышленных процессах. Наибольший интерес и распространение в связи с определенными свойствами получили сверхкритическая вода и сверхкритический диоксид углерода.



Фазовая диаграмма жидкости (воды)

Критическая точка вещества характеризуется критическими значениями температуры, давления и плотности.



Фазовая диаграмма воды: по вертикальной оси — давление в Па, по горизонтальной оси — температура в кельвинах. Критическая ($647,3\text{ K}$; $22,1\text{ МПа}$) и тройная ($273,16\text{ K}$; 610 Па) точки. Римскими цифрами отмечены различные структурные модификации льда.

Сверхкритический флюид

Раствори-тель	Молярная масса	Критическая температура, $T_{\text{крит}}$	Критическое давление, $P_{\text{крит}}$	Критическая плотность, $\rho_{\text{крит}}$
	г/моль	<u>К</u>	<u>МПа</u> (атм.)	г/см ³
<u>Диоксид углерода</u> (CO ₂)	44,01	303,9	7,38 (72,8)	0,468
<u>Вода</u> (H ₂ O)	18,015	647,096	22,064 (217,755)	0,322
<u>Метан</u> (CH ₄)	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
<u>Этан</u> (C ₂ H ₆)	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
<u>Пропан</u> (C ₃ H ₈)	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217

Сверхкритический флюид

Растворитель	Моляр. масса	Крит. Т, $T_{\text{крит}}$	Крит. дав., $P_{\text{крит}}$	Крит. плот., $\rho_{\text{крит}}$
	г/моль	<u>К</u>	<u>МПа</u> (атм.)	г/см ³
<u>Этилен</u> (C ₂ H ₄)	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
<u>Пропилен</u> (C ₃ H ₆)	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
<u>Метанол</u> (CH ₃ OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
<u>Этанол</u> (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
<u>Ацетон</u> (C ₃ H ₆ O)	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278
<u>Аммиак</u> (NH ₃)	17,03	405,3	11,35 (115,7)	0,322
<u>Ксенон</u> (Xe)	131,29	289,5	5,84 (58,4)	1,110

Сверхкритическая вода

В обычных условиях молекулы воды связаны между собой водородными связями и объединены в трёхмерную сетку, образуя „бесконечный кластер“, или агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_{i+1}$.

По мере повышения температуры водородные связи рвутся, а упорядоченность молекулярного строения нарушается.

Сверхкритическая вода

По мнению авторов гипотезы о строении сверхкритической воды (см. журнал „Сверхкритические флюиды“, 2007, № 2), выше критической температуры бесконечных кластеров уже нет. В области критической изотермы на фазовой диаграмме в сверхкритическом флюиде существуют только кластеры конечных размеров и молекулы с большим дефицитом водородных связей, свободно вращающиеся в среде.

При сверхкритических условиях меняются диэлектрическая проницаемость, электропроводность, ионное произведение, структура водородных связей и другие свойства воды.

Сверхкритическая вода

В жидкости преобладают силы притяжения между молекулами (взаимодействие Ван-дер-Вальса, или водородные связи) — это условие существования бесконечного кластера.

Сверхкритический водный флюид совершенно не похож на жидкость. Но это и не газ (когда большая часть молекул может свободно вращаться), поскольку в такой среде часто возникают конфигурации, типичные для жидкого состояния.

Авторы гипотезы называют это состояние транзитным.

Критическая изотерма — это граница существования бесконечного кластера связанных молекул.

Сверхкритическая вода

- Из всех жидкостей вода, наверное, претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние. Сверхкритическая вода растворяются почти все органические вещества. Растворимость неорганических веществ также резко меняется. Даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет все физико-химические характеристики воды.
- При небольших изменениях давления и температуры вблизи критической точки растворимость резко меняется. На этом основана технология гидротермального выращивания кристаллов.

Закрытый реактор

Простейший ЗАКРЫТЫЙ РЕАКТОР представляет собой автоклав, расположенный внутри мощного нагревателя с датчиками температуры и давления.

В большинстве случаев давление в закрытом реакторе определяется степенью его заполнения водой, однако, можно также регулировать давление с помощью внешнего компрессора или насоса.

В таких реакторах процессы могут протекать как в изотермическом режиме, так и в условиях градиента температуры.

Закрýтый реактор

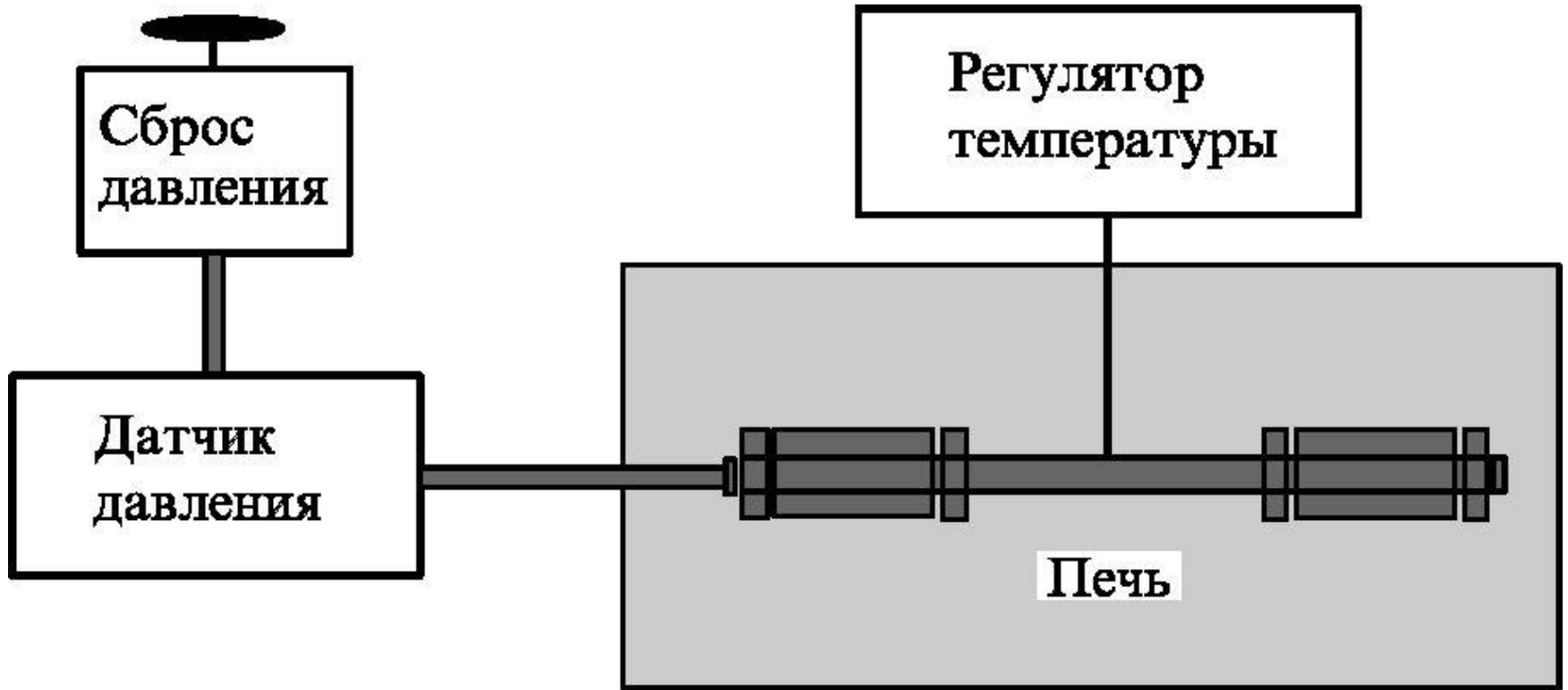


Схема реактора закрытого типа.

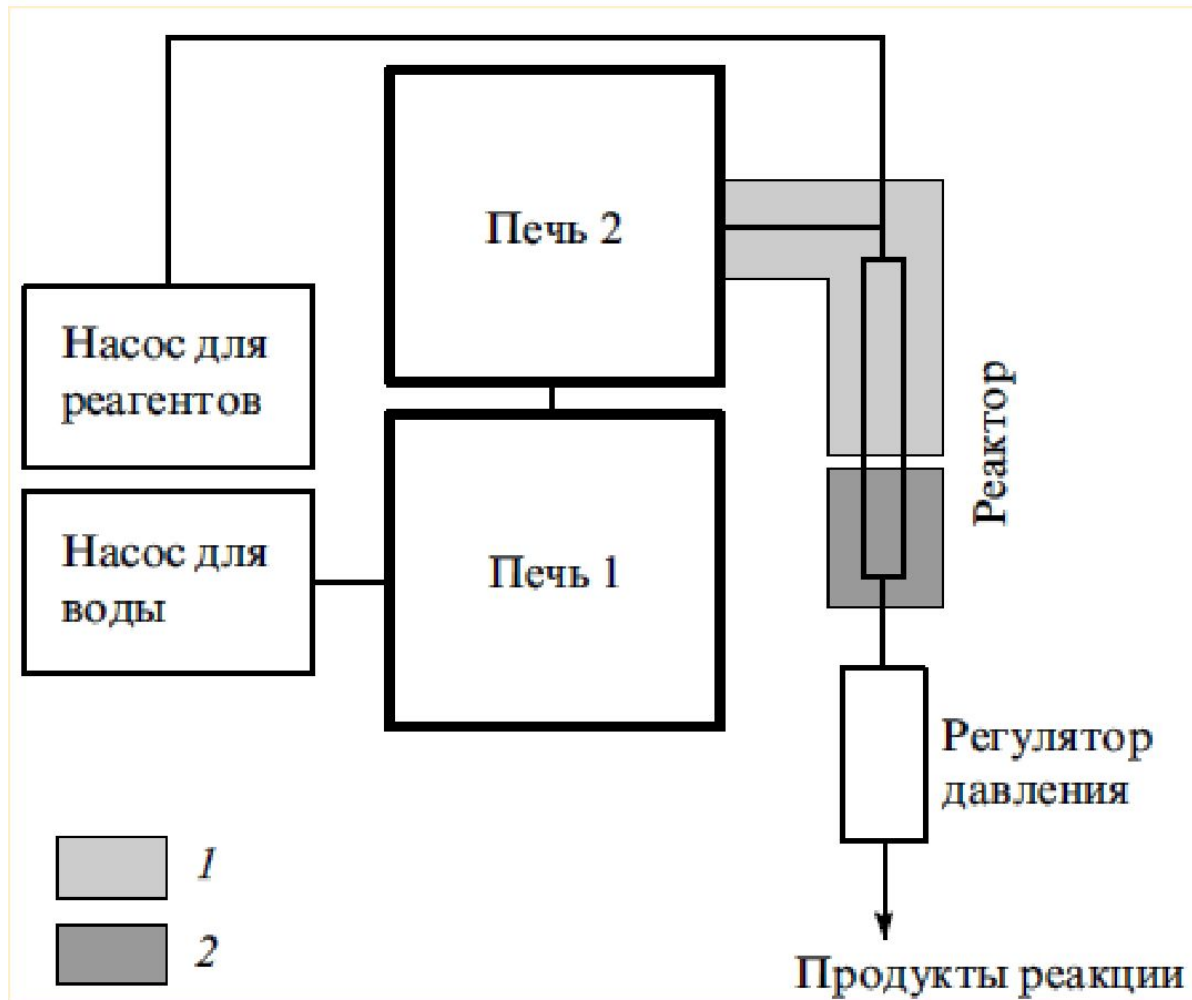
Проточный реактор

В типичной проточной экспериментальной установке с помощью насоса высокого давления вода с заданной скоростью непрерывно поступает в систему мощных нагревателей, где достигает требуемой температуры. Другой насос непрерывно подает в установку раствор реагентов. На входе в реактор эти два потока смешиваются, и происходят физико-химические превращения реагентов в суб- и сверхкритической воде.

Проточный реактор

После прохождения реактора реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры и собирается на выходе из системы. Постоянство давления в установке поддерживается регулятором обратного давления. При необходимости можно использовать дополнительные насосы для раздельной подачи в реактор нескольких реагентов.

Проточный реактор



- Схема экспериментальной проточной установки для работы с водой в суб- и сверхкритическом состояниях.
- 1 — зона нагрева, 2 — зона охлаждения.

Проточный реактор

Время реакции в проточном реакторе (τ) зависит от удельного объема воды в условиях эксперимента (v , м³ • кг⁻¹), расхода реакционной смеси (M_f , кг • с⁻¹) и объема реакционной зоны (V , м³)

$$\tau = V / M_f v.$$

Обычно в проточном реакторе τ составляет всего несколько секунд. В любой проточной системе время реакции существенно меньше, чем в закрытом реакторе.

• Вблизи критической точки теплоемкость воды стремится к бесконечности, поэтому для достижения сверхкритического состояния необходимы мощные нагреватели. Это могут быть как обычные электрические печи, так и другие источники тепла, например излучатели микроволн.

Проточный реактор

• Для выяснения механизмов реакций, происходящих в суб- и сверхкритической воде, большой интерес представляет изучение процессов *in situ* с использованием различных спектральных методов. Для этого реактор может быть снабжен специальной оптической кюветой, рассчитанной на эксплуатацию в гидротермальных условиях.

Проточный реактор

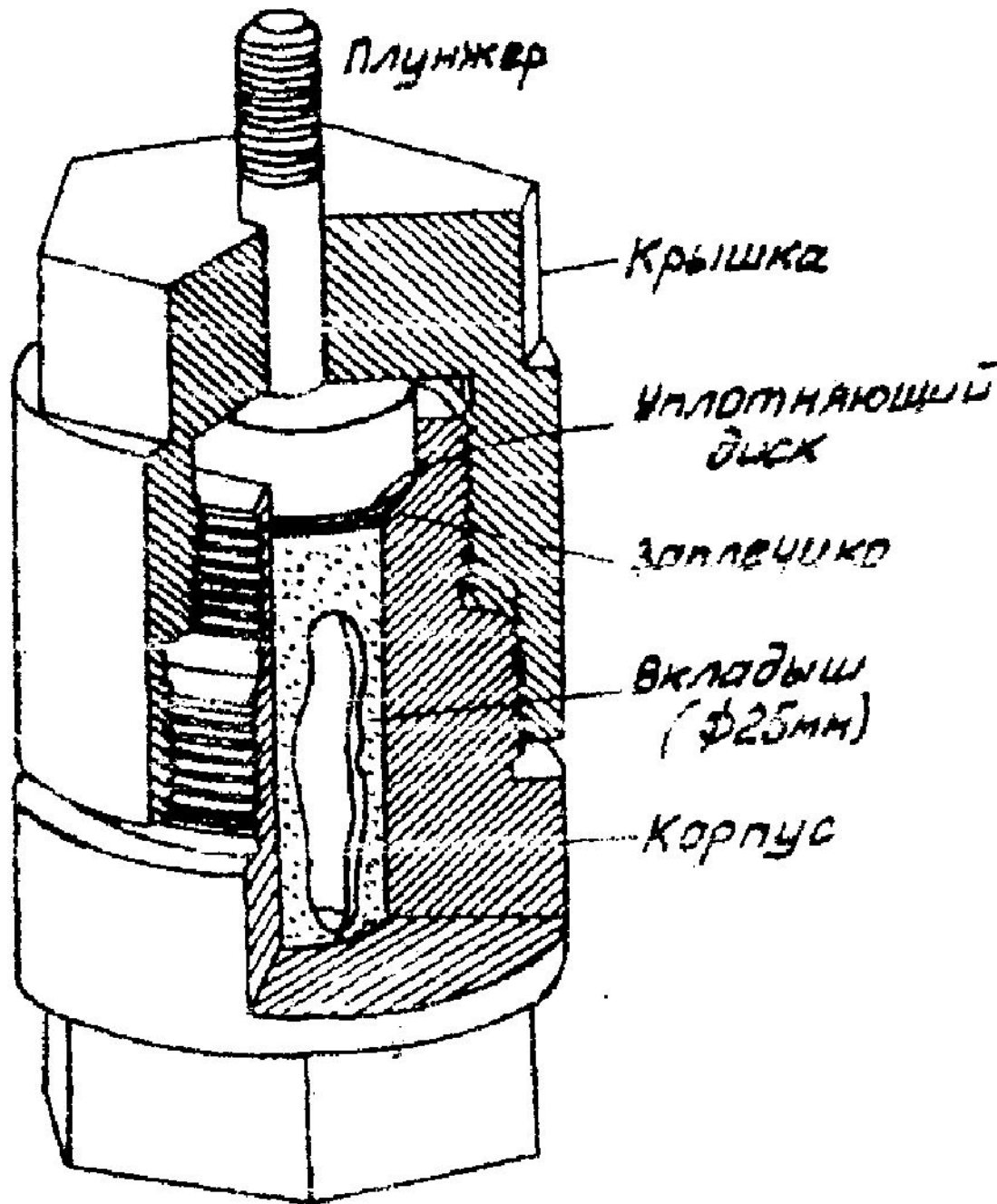
- При осуществлении процессов в проточных системах необходимо учитывать возможность блокировки реактора из-за осаждения различных веществ, например неорганических солей и оксидов. Для предотвращения блокировки можно периодически пропускать через реактор растворитель, удаляющий органические или неорганические отложения.

Материалы для автоклавов

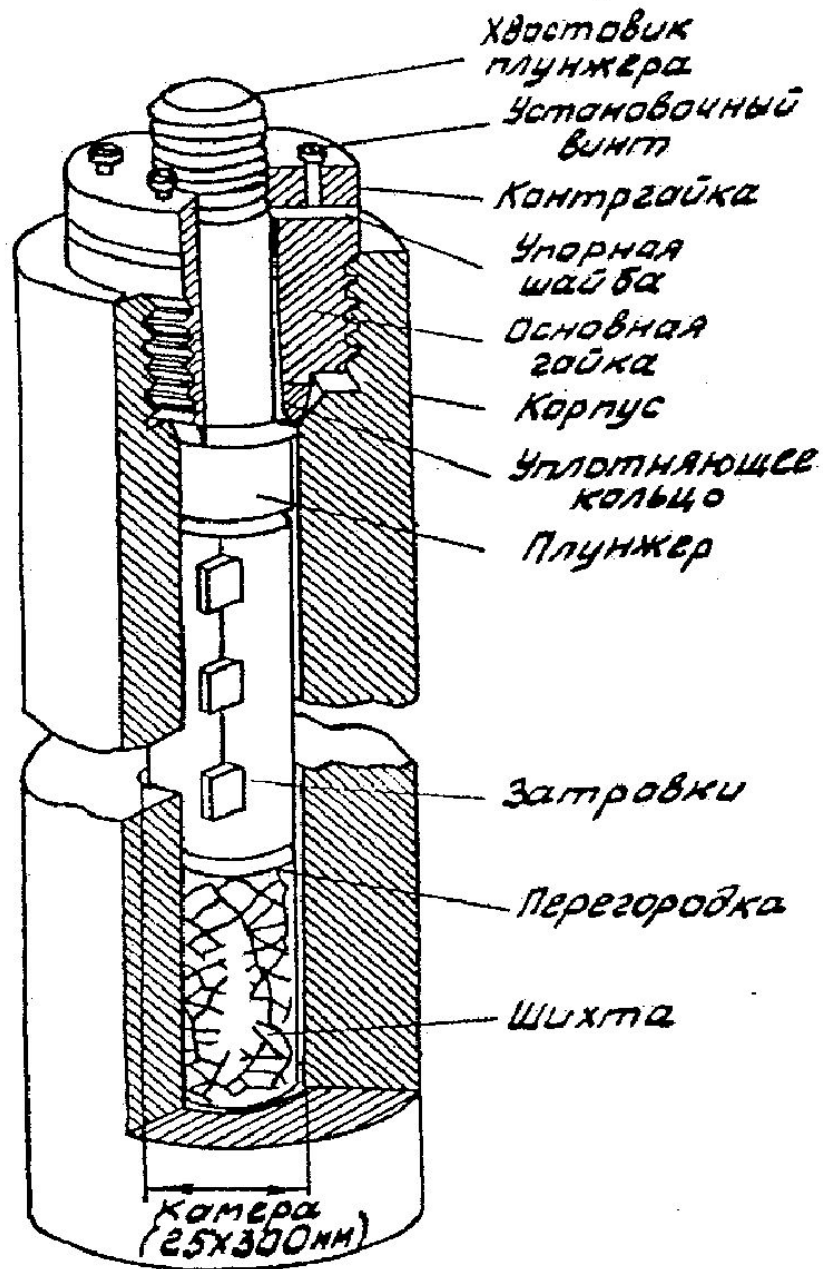
- **Высокие механические и термические нагрузки, агрессивная химическая среда в автоклаве предъявляют особные требования к материалам реактора и вспомогательных устройств.**
- **Материал реактора должен иметь высокий предел текучести ($>10^3$ МПа) и относительно высокую пластичность (минимальное значение удлинения 12-15%).**

Материалы для автоклавов

- При работе материала в области упругой деформации, внутренние слои сосуда находятся в разноименно-напряженном состоянии, что является причиной недостаточной работоспособности. В области пластической деформации внутренние слои находятся в состоянии сжатия, от действия как радиальных, так и окружных напряжений. Это состояние предпочтительнее.
- Наиболее применимы для реакторов при 750°C и $P < 10$ кбар — сплав ЭП-455А и для $P < 5$ кбар — ЭП-437Б.



- Г.Мори и Ц, Феннер (1917 г) создали автоклав на базе конструкции Бауэра.
- Их предложение заключалось во введении нажимной гайки, которая легко, удерживала обтюратор.
- Такие автоклавы используют до настоящего времени



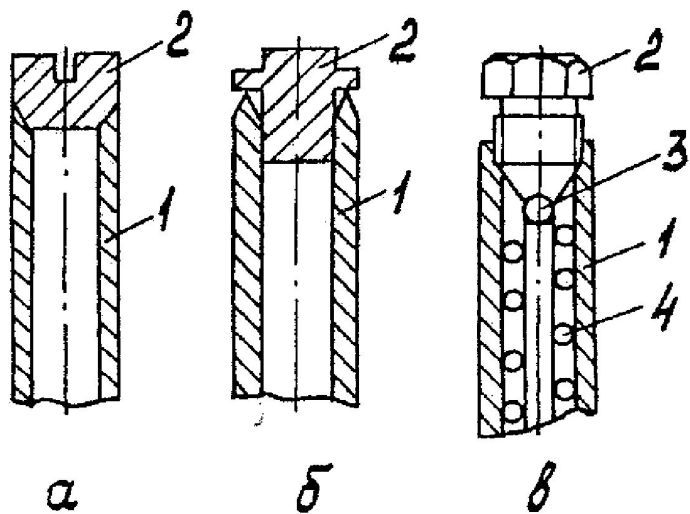
• Для давлений выше 50 МПа применяется принцип затвора, предложенный Бриджменом. В этом случае давление, развивающееся в автоклаве, через поршень передается уплотнительным поверхностям, которые первоначально имеют чрезвычайно малую площадь соприкосновения. В результате, давление на уплотняющих поверхностях значительно превышает давление в сосуде.

Автоклав с затвором Бриджмена

- В результате, давление на уплотняющих поверхностях значительно превышает давление в сосуде.
- С возрастанием давления в автоклаве значительно быстрее увеличивается давление на уплотняющих поверхностях (плунжер (большая площадь) давит на прокладку (маленькая площадь)) и поэтому на них происходит так называемое "самоуплотнение".

Автоклав с затвором Бриджмена

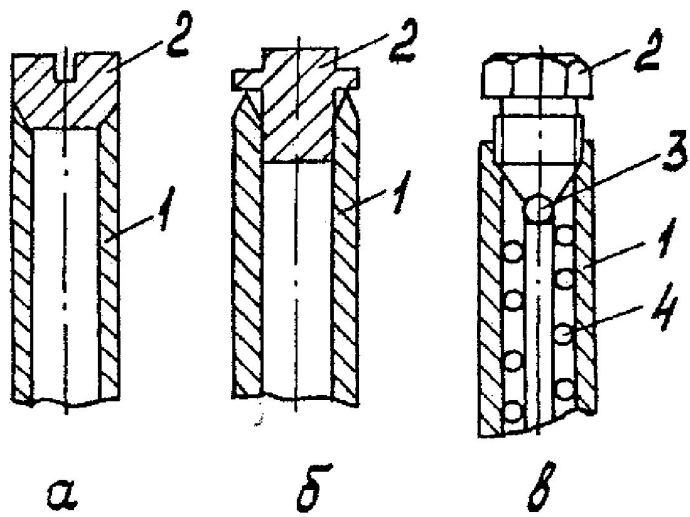
- При этом корпус автоклава работает на разрыв. Поэтому достижимые давления ограничиваются прочностью автоклава на разрыв.**
- Для повышения герметичности и допустимого давления на затвор его охлаждают либо через наружную водяную рубашку, либо с помощью внутреннего холодильника.**



• Вкладыши для предотвращения коррозии стенок автоклава, а) футеровочный; б) плавающий; в) комбинированный. 1 — корпус, 2 — крышка, 3 — уплотнение, 4 — футеровка.

• ВКЛАДЫШИ ДЛЯ РЕАКТОРОВ

- Для предотвращения коррозии стенок реактора применяют вкладыши трех типов: футеровочный, плавающий, комбинированный.



• Вкладыши для предотвращения коррозии стенок автоклава, а) футеровочный; б) плавающий; в) комбинированный. 1 — корпус, 2 — крышка, 3 — уплотнение, 4 — футеровка.

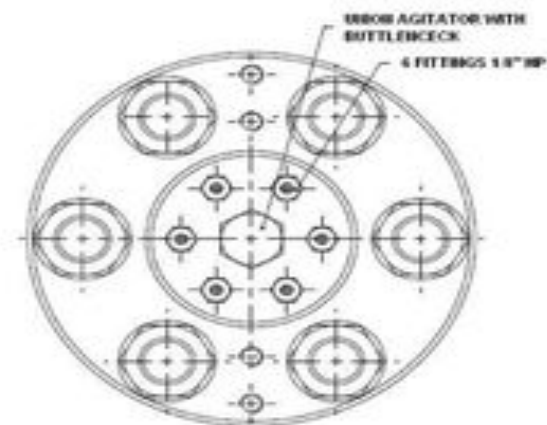
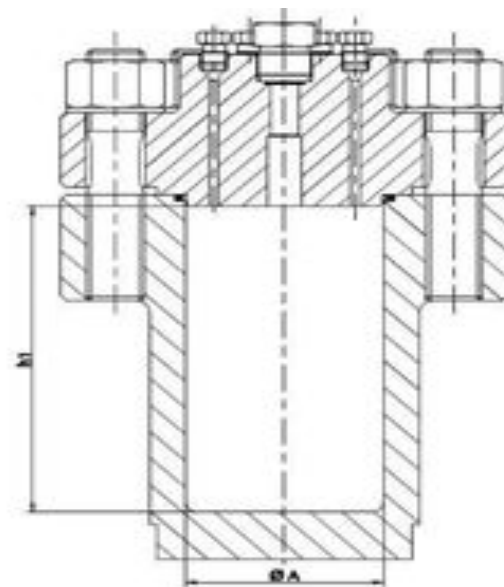
• ВКЛАДЫШИ ДЛЯ РЕАКТОРОВ

- **Плавающий вкладыш** помещается внутрь автоклава и между его стенками и корпусом заливается вода с коэффициентом заполнения, соответствующим заданному давлению.
- **В качестве материала вкладыша используют тефлон ($T < 300 \text{ } ^\circ\text{C}$), титан, золото, серебро, платина.**

Автоклавы сверхвысокого давления TOP INDUSTRIE

- Автоклавы сверхвысокого давления TOP INDUSTRIE безопасны при работе под давлением до 2000 бар. Благодаря металлическим уплотнениям они работают в широком диапазоне температур от -180°C до 600°C.**
- Предназначены для работы как с жидкостями, так и с газами.**
- Соответствуют стандартам PED 97/23/ЕС.**

Автоклавы сверхвысокого давления TOP INDUSTRIE



**Получение исходной смеси растворов, зольей
или суспензий исходных веществ**



Помещение исходной смеси в автоклав



Взаимодействие в сверхкритических флюидах



Охлаждение и извлечение продуктов



**Отделение жидкой фазы от осадка,
промывание осадка (фильтрование,
центрифугирование, электрофорез)**



Дезагрегация продуктов (обычно не требуется)



Термообработка продуктов (если необходимо)



Дезагрегация продуктов (обычно не требуется)

**Получение
наночастиц в
сверхкритичес-
ких флюидах**

Гидротермальная обработка осадка FeOОН

Нанодисперсные оксигидроксиды железа (III) γ - , δ - и β -модификаций получали при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) в условиях высоких пересыщений.

Осадки обладают избытком поверхностной энергии и поэтому при последующей термообработке могут испытывать фазовые превращения (ФП) в равновесные фазы α -FeOОН или α -Fe₂O₃ и образовывать прочные агрегаты.

Гидротермальная обработка осадка FeOОН

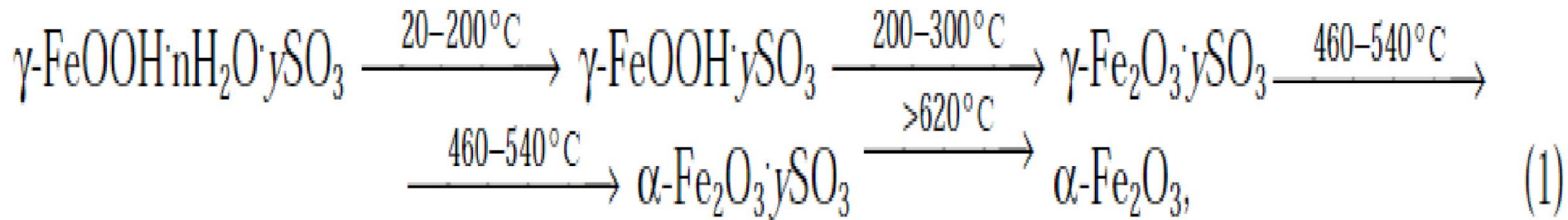
• Образовавшиеся осадки отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов и репульпировали в дистиллированной воде и водных растворах MeOH (Me – Na, K) с концентрацией (C_{MeOH}) от 1 до 5 моль/дм³. Концентрация FeOОН в суспензии во всех опытах составляла $0,50 \pm 0,05$ моль/дм³.

Гидротермальная обработка осадка FeOОН

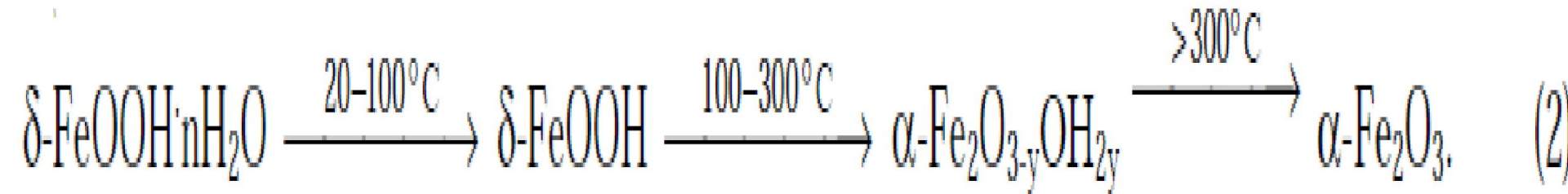
- Гидротермальную обработку суспензий FeOОН проводили в автоклавах емкостью 0,07 дм³, (коэффициент заполнения $k = 0,8$) при температурах 175, 200, 220 (γ-FeOОН) и 175, 220 °С (δ-FeOОН) в течение 2,0 ч.
- Время нагрева автоклавов до заданной температуры не превышало 0,5 ч, точность поддержания температуры – ± 5 °С.

Обычное нагревание FeOOH

- Термические превращения γ -FeOOH при термообработке на воздухе можно представить в виде следующей схемы:



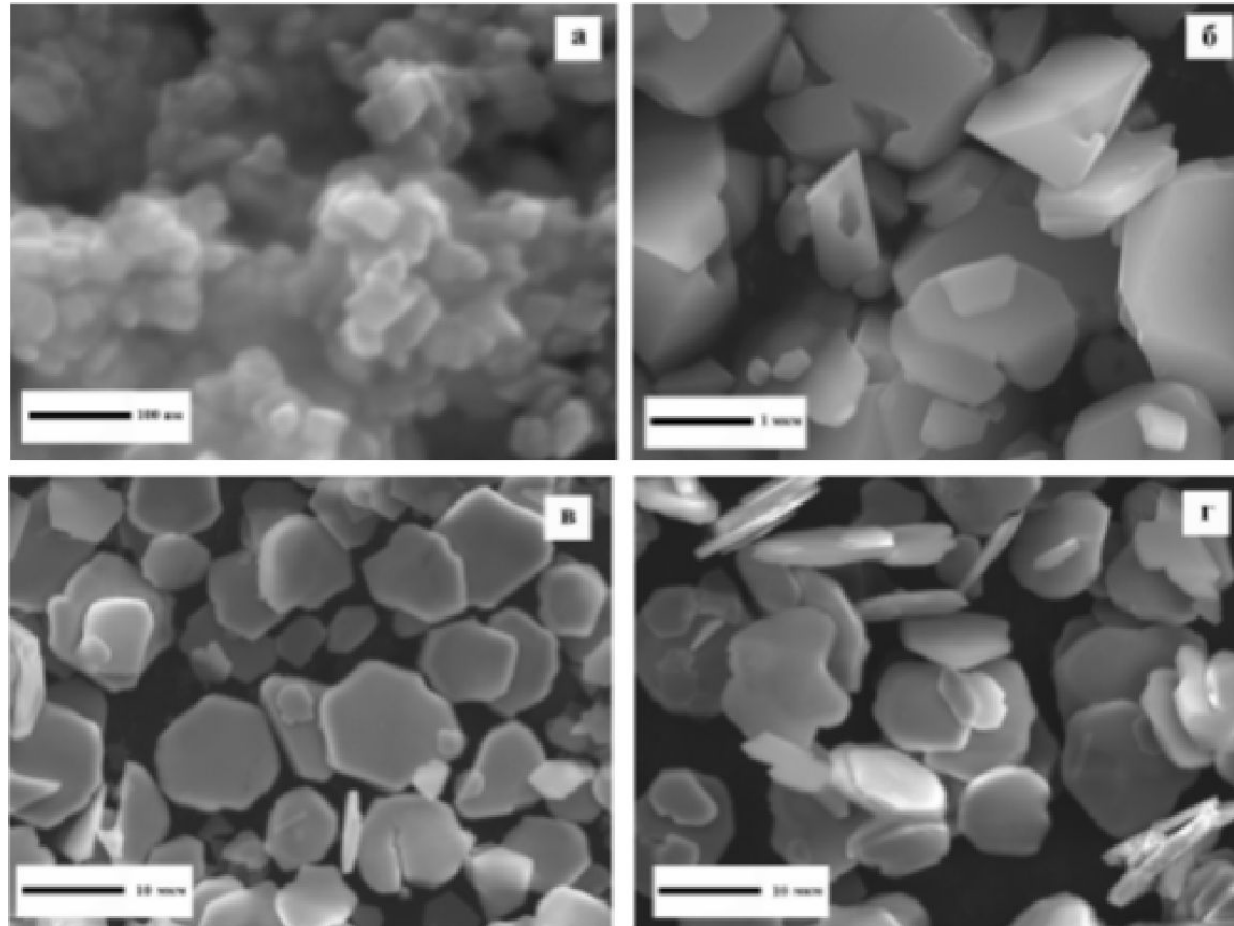
- Термические превращения δ -FeOOH·nH₂O при термообработке на воздухе можно представить в виде следующей схемы:



Гидротермальная обработка осадка FeOOH

- Установлено, что при гидротермальной обработке (ГТО):
 - а) с ростом температуры или концентрации MeOH в растворе при фиксированном значении другого параметра происходит монотонное увеличение среднего размера кристаллов α -FeOOH и α -Fe₂O₃ в направлениях их преимущественного роста;
 - б) при прочих одинаковых параметрах ГТО линейные размеры кристаллов фаз (α -Fe₂O₃), формирующихся из δ -FeOOH, в 4–6 раз меньше, чем при ФП из γ -FeOOH.

Гидротермальная обработка осадка FeOОН

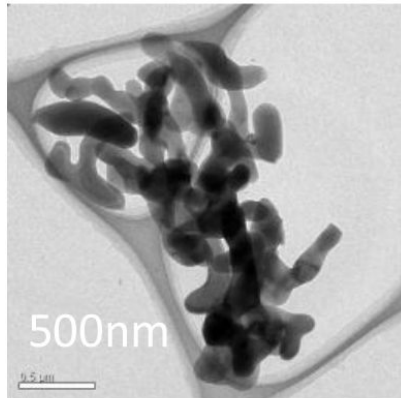


• Зависимость роста кристаллов α -Fe₂O₃ от величины pH при ГТО: а – pH = 0, б – pH = 2, в – pH = 3, г – pH = 5

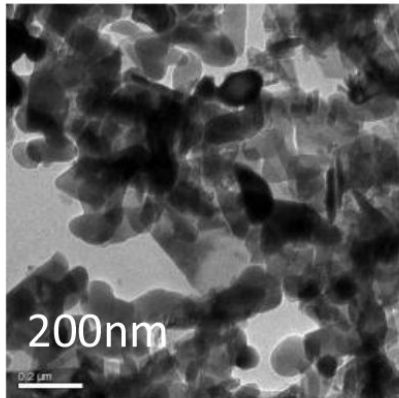
Гидротермальная обработка исходный частиц гидроксидов алюминия разной формы

Формула	Крист. Стр-ра	Морфология	Размер / nm
$AlO(OH)$	Псевдо-бемит	Волокнистая	W: 10, L:1,400
$AlO(OH)$	Псевдо-бемит	Столбчатая	W: 10, L: 200,
$AlO(OH)$	Бемит	Пластинчатая	L: 300
$Al(OH)_3$	Аморфный	Сферическая	D: 10
$Al(OH)_3$	Гиббсит	Гексагонал. пластины	L: 200
$Al(OH)_3$	Баярит	Сферическая	D: 10 - 20

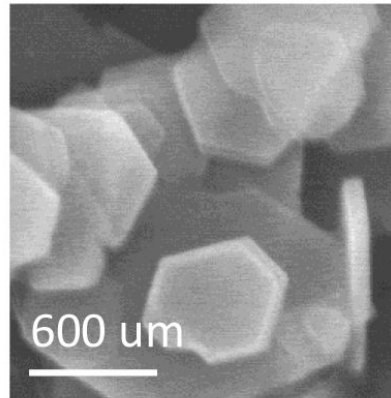
W – толщина, D - диаметр, L - длина



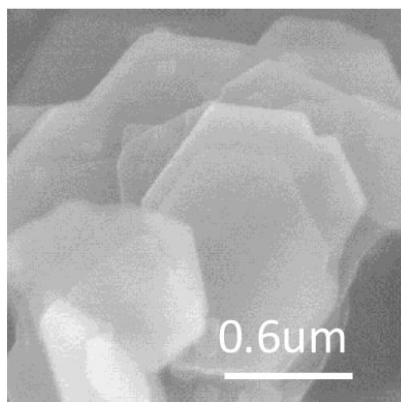
(a)



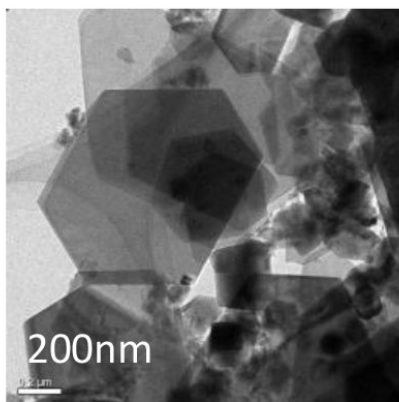
(b)



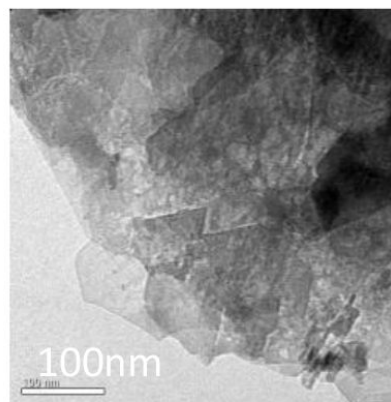
(c)



(d)



(e)



(f)

• ПЭМ и СЭМ-изображения продуктов от различных исходных золь после гидротермальной обработки (a) Волокнистые, (b) Столбчатые, (c) Пластинчатые, (d) Аморфные сферические, (e) Гиббсит, гексагональные пластины и (f) Баярит, сферические. Температура реакции 500 °С и давление 30 МПа.

Сверхкритическая вода

Ввиду низкой растворимости твердой фазы степень неравновесности системы в гидротермальных условиях не слишком высока, и она успевает рассеивать подводимую энергию на процессы удаления воды с образованием связей –M–O–M–, характерных для оксидов, и совершенствование кристаллической структуры частиц, а не на образование прочных агрегатов (см. раздел 2.1).

Поэтому в гидротермальных условиях обычно получают неагрегированные или слабоагрегированные кристаллические, а не аморфные порошки, и не гидроксидов, а оксидов.

Сверхкритическая вода

Отпадает необходимость термообработки для перевода гидроксидов в оксиды, и устраняются связанные с этим опасности роста частиц и образования крупных прочных агрегатов. гидротермальным методом из кристаллогидрата, приготовленного из KMnO_4 и H_2O , был получен порошок $\gamma\text{-MnO}_2$ с размером частиц 5 – 10 нм, который после прокаливании при 500 °С образовывал сферические агрегаты размером 50 нм.

Сверхкритическая вода

RESS-технология (английская аббревиатура, обозначающая быстрое расширение сверхкритических растворителей).

Водорастворимые соли растворяют в гидротермальных условиях, а затем помещают на короткое время (5 – 10 с) в линию со сверхкритическими условиями и распыляют через сопло 50 – 100 мкм.

В сильно неравновесных условиях происходит гидролиз, но твердые продукты не успевают выделиться и не забивают сопло. Капли мгновенно застывают в гранулы размером 8 – 20 мкм. Частицы в гранулах имеют размер 0,2 – 0,5 мкм.

Сверхкритическая вода

• Научная школа академика Ю. Д. Третьякова для синтеза наночастиц оксидов успешно использует гидротермальные и сверхкритические растворы в сочетании с привлечением различных методов воздействия на реакционные смеси (высокие давления, УЗ и микроволновое воздействие). Созданы установки высокого давления (до 200 МПа), позволяющие осуществлять синтез нанокристаллических оксидов методами: быстрого расширения сверхкритических растворов (RESS-метод), гидротермальным, гидротермально-ультразвуковым.

Сверхкритическая вода

- Повышение давления в автоклаве до 2,0; 3,0 и 4,0 ГПа позволило получить иной фазовый состав нанопорошков ZrO_2 по сравнению с обычным синтезом.
- Водный раствор нитрата циркониила или аморфный гель $ZrO_2 \cdot nH_2O$ помещали в герметичном тефлоновом контейнере в камеру аппарата для создания высоких давлений в твердой фазе.

Сверхкритическая вода

• Повышение давления в автоклаве до 2,0; 3,0 и 4,0 ГПа позволило получить иной фазовый состав нанопорошков ZrO_2 по сравнению с обычным гидротермальным синтезом. Водный раствор нитрата циркониила или аморфный гель $ZrO_2 \cdot nH_2O$ помещали в герметичном тефлоновом контейнере в камеру аппарата для создания высоких давлений в твердой фазе. Если при обычном синтезе ZrO_2 из раствора $ZrO(NO_3)_2$ образуется только моноклинная модификация $m-ZrO_2$ ($d=6-8$ нм), то при давлениях выше 3,2 ГПа термодинамически стабильной становится тетрагональная модификация $t-ZrO_2$.

Сверхкритическая вода

- Так при давлении 2,0 ГПа – 100 % *m*-ZrO₂ (d=60 нм); при 3,0 ГПа – 95 % *m*-ZrO₂ и 5 % тетрагональной модификации *t*-ZrO₂; при 4,0 ГПа – 60 % *m*-ZrO₂ и 40 % *t*-ZrO₂. Такая же доля *t*-ZrO₂ (40 %) получена при гидротермальной обработке геля ZrO₂·nH₂O при давлении 4,0 ГПа (T = 250 °C, τ = 30 мин).
- Мощное ультразвуковое воздействие практически не оказывало влияния на размер и морфологию частиц получаемых порошков диоксида циркония.

Сверхкритическая вода

- **Группой академика Ю. Д. Третьякова разработан гидротермально-ультразвуковой метод получения наночастиц, когда на автоклав накладывается ультразвуковое (УЗ) поле высокой мощности. В условиях гидротермально-ультразвукового воздействия доказано существование кавитации, причем интенсивность кавитации при 250 °С составила 70 – 80 % от интенсивности, наблюдаемой при 25 °С. Практическая реализация такого внешнего управляющего сигнала, как периодическое ультразвуковое поле, открывает широкие возможности для управления эволюцией структуры наночастиц в процессе гидротермальной обработки.**

Сверхкритические жидкости

Для получения нанопорошков применяют водно-неводные и неводные среды. В этом случае процессы называют сольвоотермальными.

В сольвоотермальных условиях можно получать органические покрытия на наночастицах.

С применением органических добавок получали наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 с органическими покрытиями.

Сверхкритические жидкости

Для этого водный раствор FeSO_4 нагревали в сольвотермальных условиях до 473 К с небольшим количеством или *n*-декановой (decanoic) кислоты ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$), или *n*-дециламина ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$), которые не смешиваются с водой при комнатной температуре. В сольвотермальных условиях они растворяются в воде и, видимо, играют роль ПАВ при образовании в результате гидролиза соли наночастиц оксидов железа. После охлаждения органические добавки снова выделяются из воды, образуя модифицирующие покрытия на наночастицах.

Сверхкритические жидкости

Для наночастиц халькогенидов чаще всего в качестве исходного сырья берут металлы или их соли. При использовании металлов важнейшее значение имеет растворитель. Порошки металла и халькогенида смешивали, помещали в автоклав, заполняли его объем примерно на 70 % растворителем, нагревали до определенной температуры и выдерживали при ней требуемое время. Так, сферические наночастицы ZnSe размером 12 – 16 нм были синтезированы в среде пиридина при 180 °C за 8 ч. В среде воды наночастицы ZnS и CdS размером 70 – 100 нм были изготовлены при 180 °C за 24 ч.

Сверхкритические жидкости

Из смеси порошков цинка с серой или селеном в среде этилендиамина при 120 °С за 6 ч синтезировали оранжевый осадок комплексного соединения, содержащего цинк с серой или селеном, и этилендиамин. Его разложение выше 300 °С в азоте или обработка кислотой приводили к образованию пластинчатых наночастиц ZnS или ZnSe.

Сверхкритические жидкости

- С применением солей CdC_2O_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и CdSO_4 наночастицы CdS , CdSe и CdTe синтезировали сольвотермальным методом в различных растворителях.
- Наностержни диаметром 20–60 нм и длиной от 100 до 4800 нм были получены в этилендиаминах, диэтилентриамине и триэтилтетраамине при температуре выше 120 °С. При температуре ниже 120 °С получали смесь коротких наностержней и сферических наночастиц.

Сверхкритические жидкости

- При растворении металлического алюминия и галлия в безводном аммиаке при сверхкритических условиях (температура 500 °С, давление 500 МПа) получены порошки AlN и GaN.
- В них процессы роста частиц будут замедлены, что позволит получать наночастицы. Особенностью сальвотермального метода является более высокая степень упорядочения атомов в наночастице, что проявляется на рентгенограммах в форме более явного пика, характерного для данного соединения.

• Основные преимуществами гидротермальных (сольвотермальных) методов:

- Высокое качество продуктов.**
- Высокая чистота продуктов.**
- Высокая скорость реакции.**
- Малый разброс свойств.**
- Хороший контроль формы частиц.**
- Экологическая чистота.**
- Энергосберегающие технологии.**
- Низкая рабочая температура.**
- Новые виды продукции.**
- Лучший контроль зарождения частиц и т.д.**

Недостатки:

- ДОРОГОВИЗНА ОБОРУДОВАНИЯ. ОСОБЕННО АВТОКЛАВОВ.**
- Требования техники безопасности.**
- Сложные и продолжительные операции (сборка и разборка автоклава).**
- Невозможность наблюдать реальный процесс.**
- Аспекты; и проблемы, связанные с химической стойкостью внутреннего контейнера.**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ