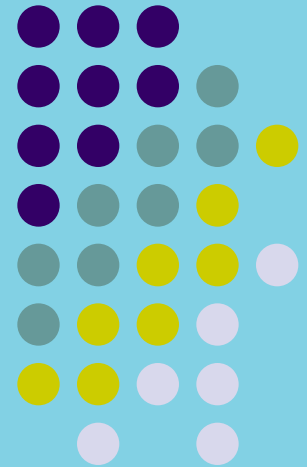
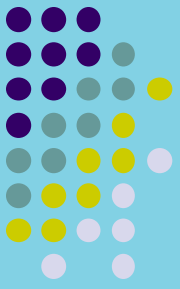


ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Лекция № 4



Наиболее важные факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц:



1. Неравновесность систем.

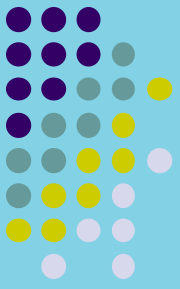
Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.

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.



Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) (англ. *Chemical vapor deposition, CVD*)

Является плазмохимическим процессом, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов. Процесс часто используется в индустрии полупроводников для создания тонких плёнок. Как правило, при процессе CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа.

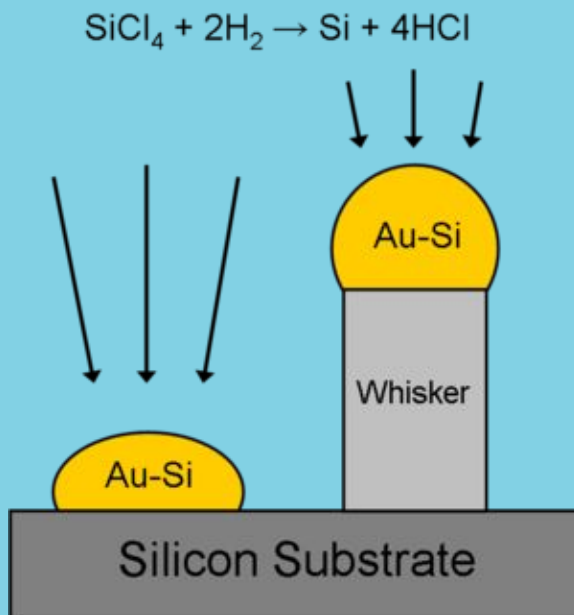
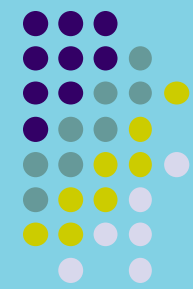


Схема роста кремниевых нановискеров (наноиглолок) в результате газофазной реакции SiCl_4 и H_2 . Реакция катализируется каплями расплава золото-кремний, под которыми происходит рост вискера.



- **Криохимический синтез**

Криохимический метод синтеза НП осуществляется путем растворения солей, быстрого замораживания полученного раствора, сублимации растворителя и далее, при получении оксидов, термического разложения продуктов криохимического синтеза. Преимуществом данного метода является возможность получения гомогенных порошков сложного состава.

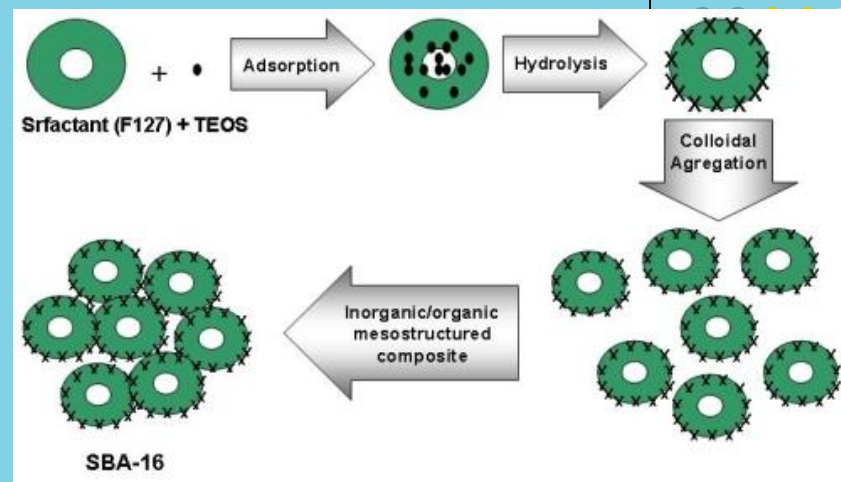
НП, полученные термическим разложением солевых растворов, помимо химической однородности, отличаются также микропластичностью, высокой реакционной способностью и способностью к спеканию.



Золь-гель метод



“Золь-гель метод” - это совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующую старение, высушивание и термообработку продукта.



В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ и др.) или соответствующих хлоридов, в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

Золь-гель метод

1 стадия: Образование золя - гидролиз и поликонденсация мономерных соединений кремния или др. соединений

2 стадия: формование - золь заливается в специальную форму. Данная стадия может отсутствовать.

3 стадия - образование геля. На данной стадии происходит формирование пространственной сетки геля. При этом наблюдается резкое увеличение вязкости раствора. Структура образующейся сетки зависит от pH реакционной среды

4 стадия - старение геля (синерезис). Происходит уплотнение структуры геля, сжатие сетки и выделению из геля растворителя.

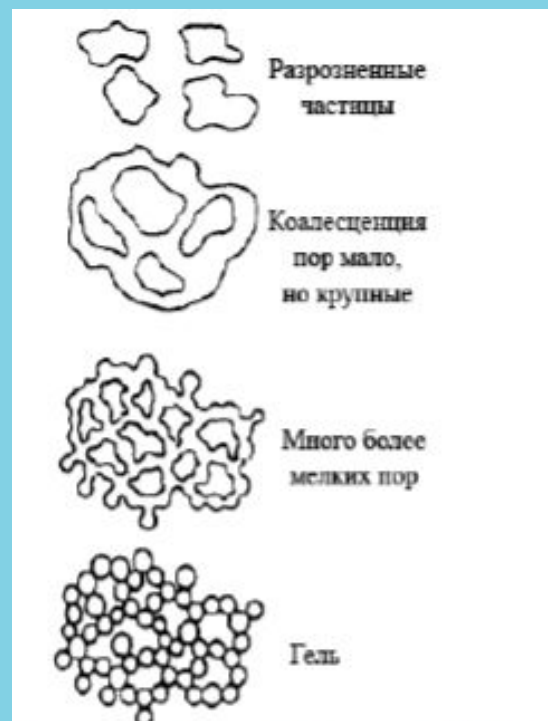
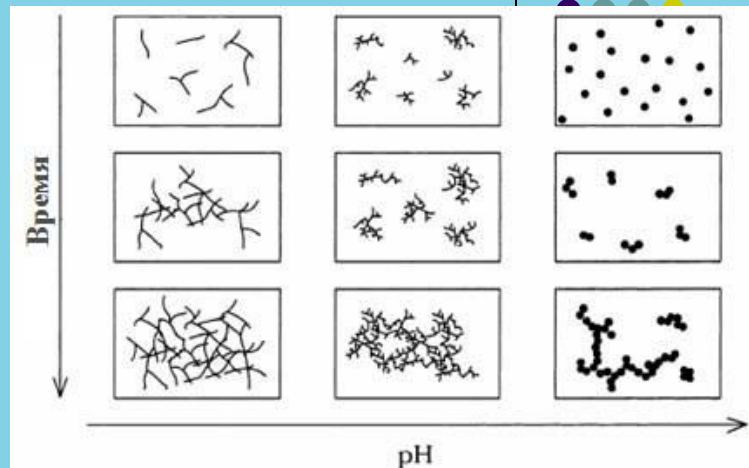
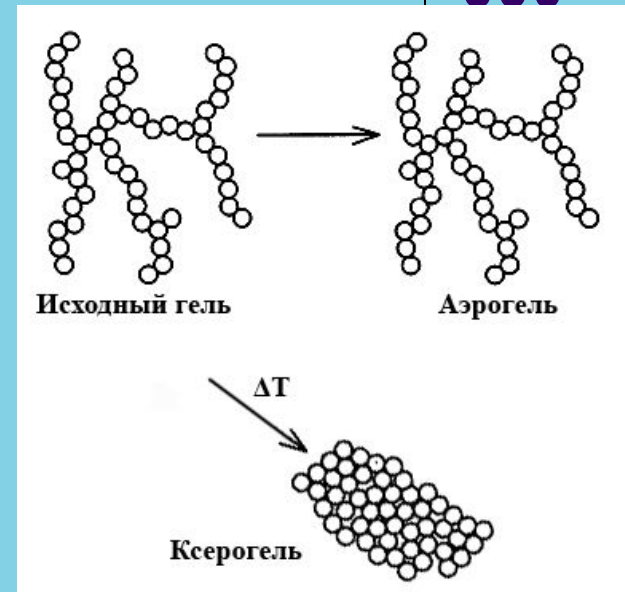


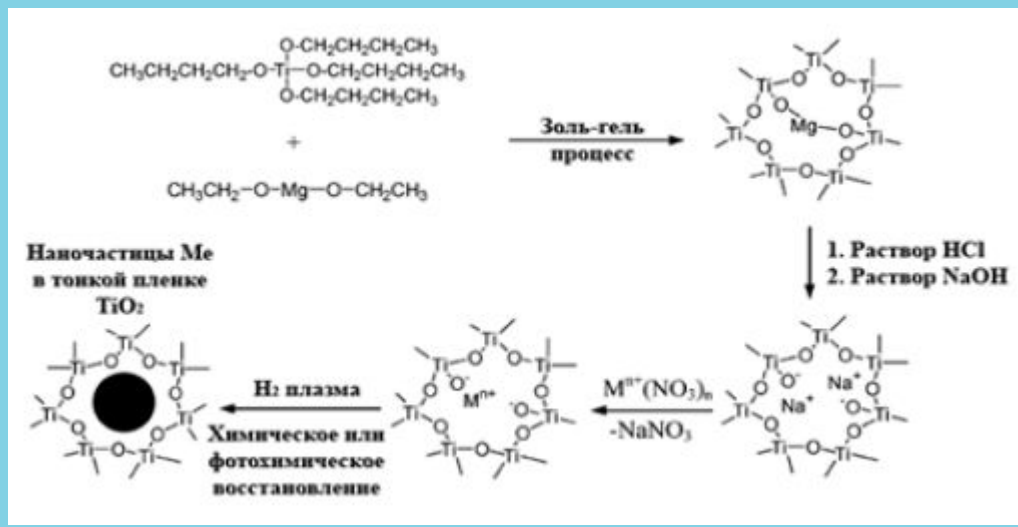
Рис. 25. Процессы, протекающие при синерезисе геля

5 стадия - сушка. Происходит удаление жидкости из пространственной структуры геля. Если удаление растворителя происходит в сверхкритических условиях, то образуется аэрогель. При сушке при повышенной тем-пературе формируется более плотная структура - ксерогель.



6 стадия - дегидратация - удаление поверхностных ОН-групп. Обработка геля хлорсиланом для замещения силанольных групп. Таким образом гель стабилизируется от последующей гидратации.

7 стадия - уплотнение геля. При температуре > 850 °С удаление хемосорбированной воды. Происходит спекание геля, поры в сетке геля закрываются. В зависимости от назначения материала процесс может быть остановлен при любой степени уплотнения геля.



Синтез наночастиц методами осаждения в жидких средах

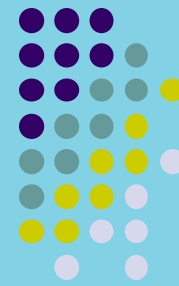
Процесс синтеза наночастиц может протекать в водной фазе, в органической среде или на границе раздела фаз.

Пересыщение, необходимое для инициации осаждения, возникает в результате химической реакции: окисления-восстановления, присоединения, обмена, гидролиза и др. В результате происходит формирование зольей - коллоидных растворов наночастиц.

Разновидности метода

***Контролируемая нуклеация (осаждение)** происходит при смешивании разбавленных водных растворов прекурсоров. Остановить реакцию на стадии нуклеации можно при резком снижении температуры среды или сменой растворителя. Стабилизация образующихся наночастиц происходит за счет электростатического отталкивания или адсорбции молекул ПАВ.*

***Метод молекулярных прекурсоров** основан на превращении прекурсоров в атомные или молекулярные мономеры. Образующиеся атомные или молекулярные мономеры участвуют в росте кристалла. Реакция протекает при нагревании реакционной среды до достаточно высокой температуры в присутствии ПАВ.*

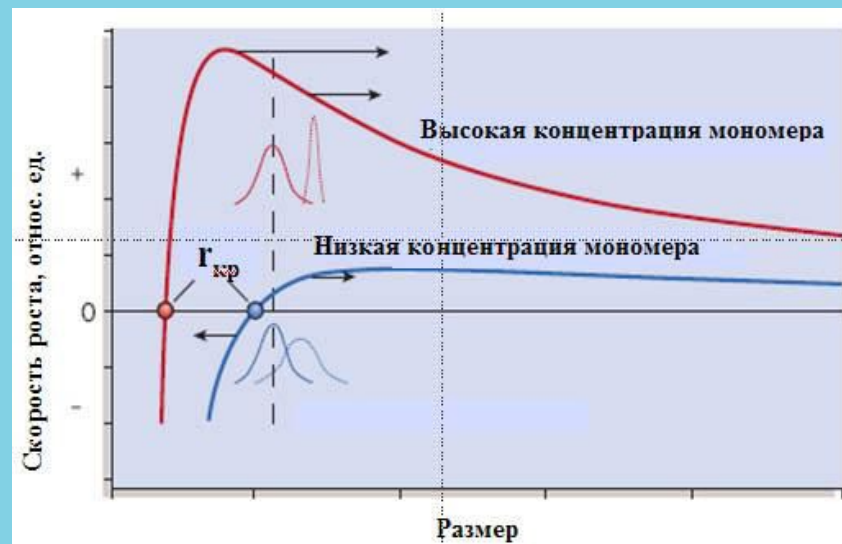
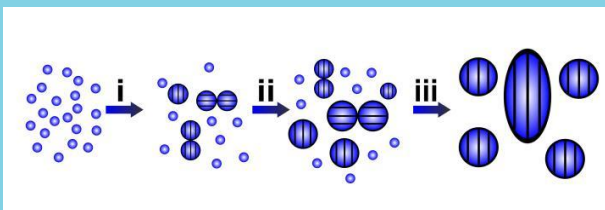


Метод молекулярных прекурсоров (продолжение)

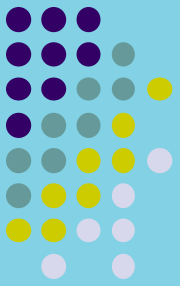
ПАВ выбирают по их склонности к адгезии к поверхности растущего кристалла. Адгезия должна быть такой, чтобы происходил динамический обмен молекул ПАВ на поверхности, но при этом некоторые области поверхности нанокристалла должны быть периодически доступны для присоединения мономеров, хотя весь кристалл в целом покрыт мономолекулярным слоем ПАВ, что препятствует агрегации наночастиц.

Температура реакционной среды влияет на скорость диффузии комплекса молекулы ПАВ с мономерами, присутствующими в растворе, и на скорость процесса адсорбции-десорбции ПАВ на поверхности растущего нанокристалла. При увеличении температуры уменьшается стабильность промежуточных комплексов, но при этом увеличивается скорость их диффузии. Однако при слишком высокой температуре происходит неконтролируемый рост нанокристаллов неправильной формы.

Чем меньше **концентрация** мономера, тем больше критический радиус нуклеации и ниже скорость роста наночастиц. В результате возрастает роль остwaldовского созревания, и распределение наночастиц по размерам расширяется.



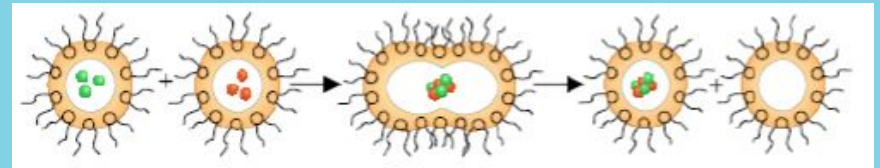
Матричный (темплатный) синтез



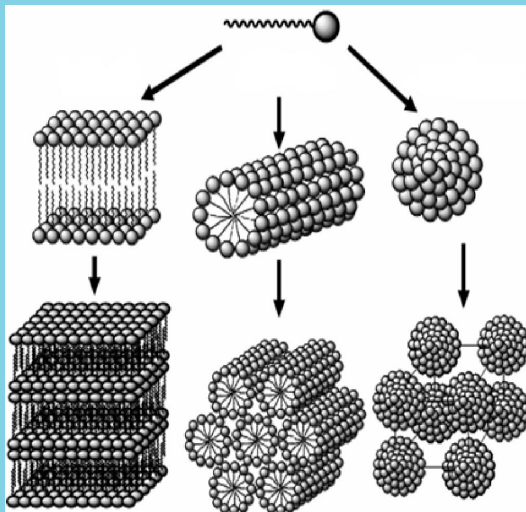
Матрицами для синтеза наночастиц и наноматериалов могут быть органические и неорганические пористые материалы, цеолиты; структуры, образующиеся при самоорганизации поверхностно-активных веществ и полимеров и др.:

1. Пористые материалы: цеолиты, мембраны,
2. Мицеллярные структуры ПАВ: сферические и несферические мицеллы, микроэмульсии, гексагональные, кубические, ламеллярные фазы,
3. Липосомы,
4. Дендримеры.

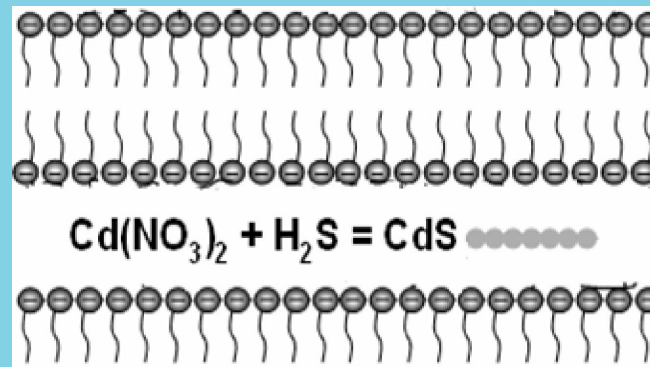
Схема процесса образования наночастиц в микроэмульсии



Лиотропные ЖК мезофазы как нанореакторы разнообразных форм



Пространственно-ограниченная структура позволяет точно контролировать размер наночастиц



Ударно-волновой (детонационный синтез)

– это синтез в плазме, образующийся в процессе взрыва. Этот процесс проводят, как правило, в закрытом сосуде – бомбе.

Детонационный синтез как быстро протекающий процесс позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях, когда важную роль приобретают кинетические процессы.

Методом ударно-волнового синтеза получают нанопорошки различных соединений, в том числе состоящих из фаз высокого давления. Сверхвысокое давление необходимо для синтеза алмаза, кубического BN, кристаллического аналога $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}_3\text{N}_4$, который по твердости должен приближаться к алмазу.

Добавляя во взрывчатые вещества различные металлы этим методом можно получить нанопорошки Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO_2 , SiO_2 и др.

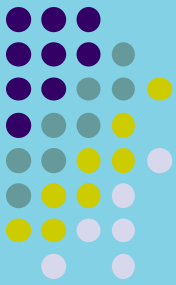
Взрывая органические вещества или используя сами взрывчатые вещества при недостатке кислорода получают наночастицы алмаза.



Металлалмазные композиционные покрытия

Материалы трибологического назначения на основе детонационных наноуглеродов ФГУП «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»





Плазмохимический синтез

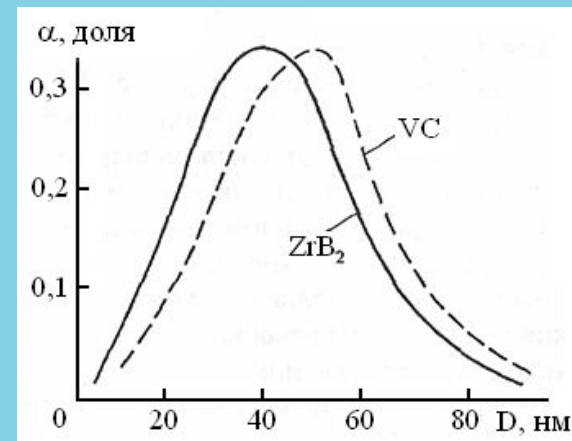
Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 6000-8000 К), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков.

В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются хлориды металлов, металлические порошки, кремний и металлоорганические соединения.

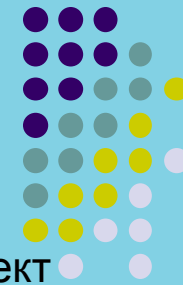
В силу особенностей плазмохимического синтеза (неизотермичность процесса, возможность коагуляции частиц и др.) распределение получаемых частиц по размерам в большинстве случаев достаточно широкое.

Распределение по размерам НП ПХС ZrB_2 и VC

Распределение частиц по размерам нормально-логарифмическое, удельная поверхность составляет 13-28 м²/г.
Достоинства ПХС:
универсальность,
производительность.



Синтез в условиях ультразвукового воздействия



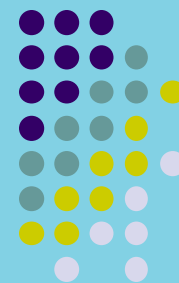
Этот метод известен как сонохимический синтез, в основе которого лежит эффект кавитации микроскопических пузырьков. При кавитации в малом объеме развиваются аномально высокое давление (до 50 - 100 МН/м²) и высокая температура (до 3000 К и выше), а также достигаются огромные скорости нагрева и охлаждения (до 10¹⁰ К/с). В условиях кавитации пузырек становится как бы нанореактором. С использованием экстремальных условий внутри кавитационных пузырьков получено много нанокристаллических (аморфных) металлов, сплавов и тугоплавких соединений (например, наночастицы Fe, Ni и Co и их сплавов из карбониллов, коллоиды золота и меди, наноксид Zr и др.).

Достоинствами данного метода являются, то что требуется меньшее количество восстановителя, в систему не вносятся дополнительные примеси, относительно низкая стоимость проведения процесса. Недостатком является, то, что часто синтезируются наночастицы с аморфной структурой.



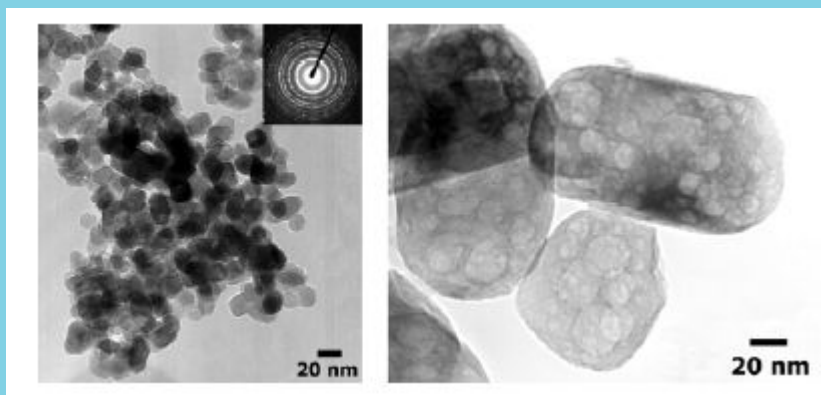
Аппарат для перекристаллизации при ультразвуковом воздействии

Гидротермальный и сольвотермальный синтез наночастиц



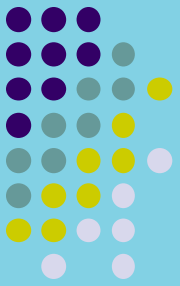
В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок.

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 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.



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

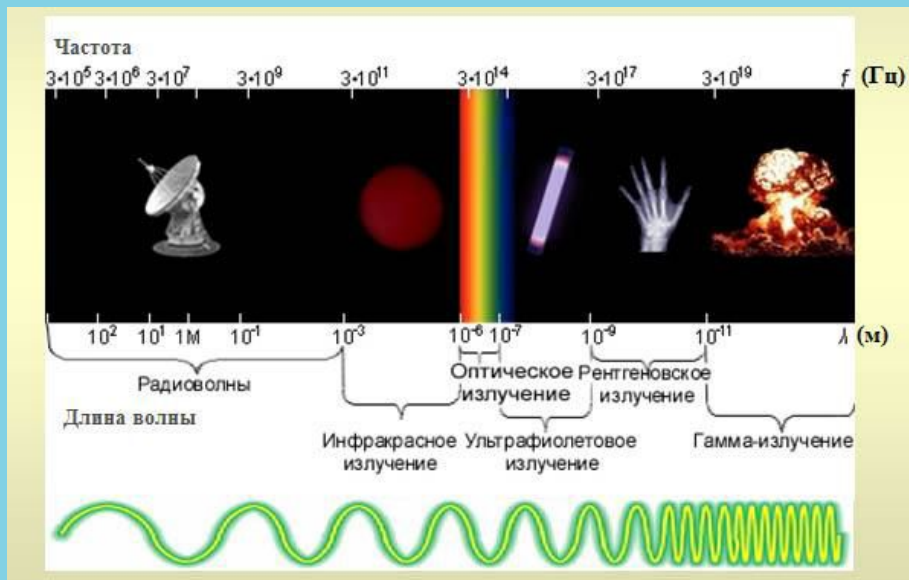
- **Термическое и фото- разложение; радиолиз**



Наночастицы могут быть синтезированы в процессе термического и фоторазложения неорганических соединений.

При термическом разложении используют металлоорганические соединения (гидроксиды, карбонилы, нитраты, оксалаты, азиды, кристаллы нестабильных соединений и т.д.). Основным недостатком метода является невысокая селективность процесса, поскольку продукты распада обычно представляют собой смесь целевого продукта и других соединений.

Радиационные методы в растворах, в зависимости от энергии облучения, позволяют получать наночастицы металлов в широком диапазоне размеров и форм.



Микроволновой нагрев

Ультрафиолетовое излучение

γ -излучение