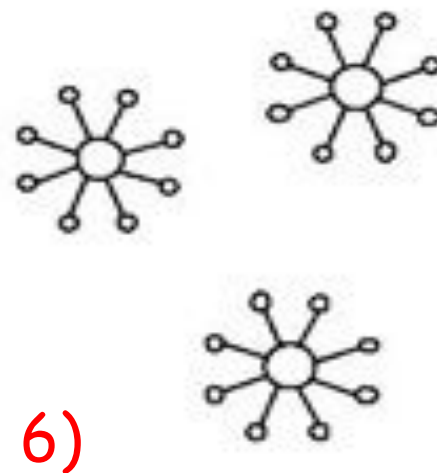
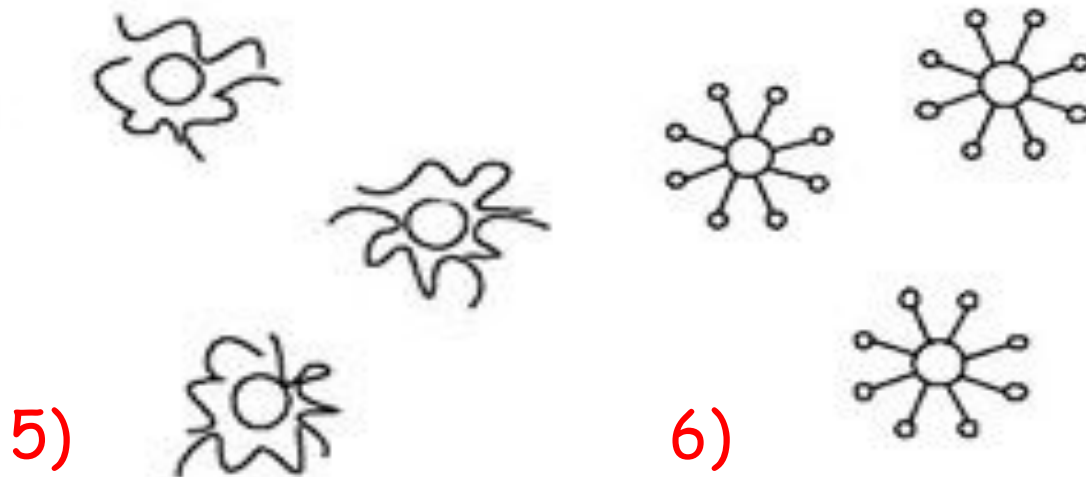
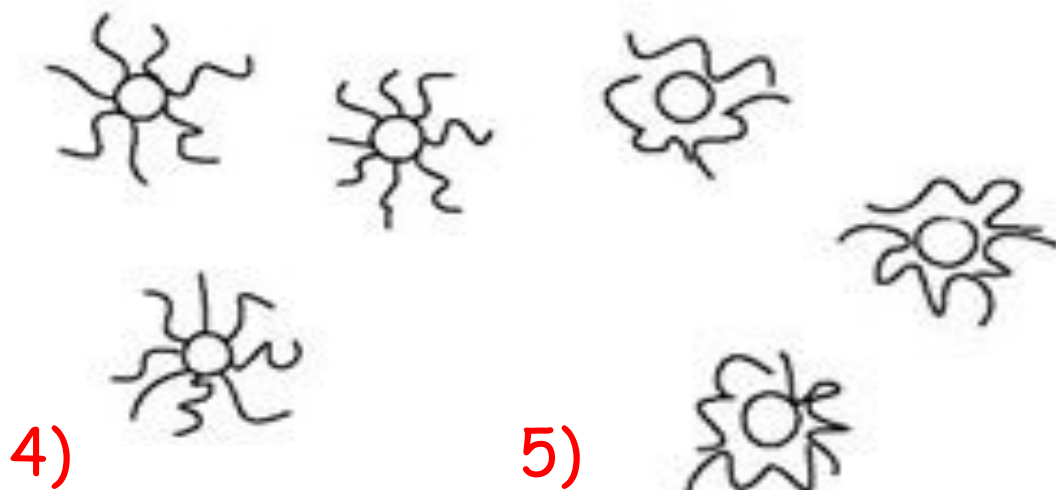
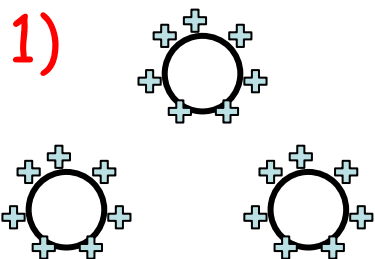


**Морфологія наноструктур. Особливості
синтезу 0D, 1D та 2D наносистем.
Методи фракціонування наносистем**

**Лекція 4
02.03.16**



Стабілізація наночастинок

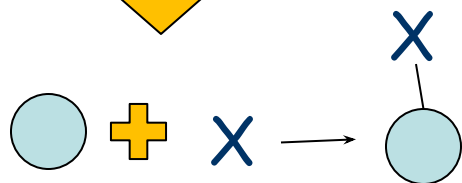


Стабілізація наносистем

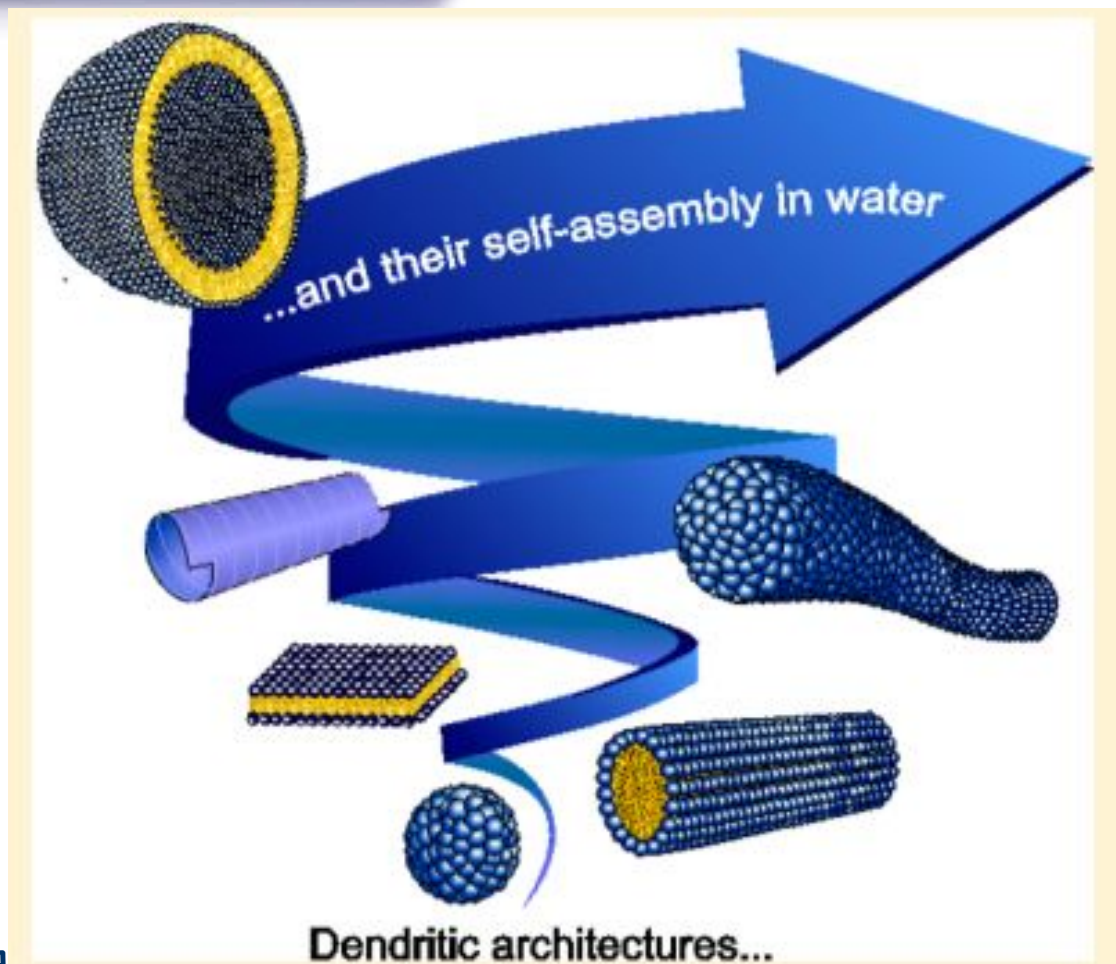
зародкоутворення



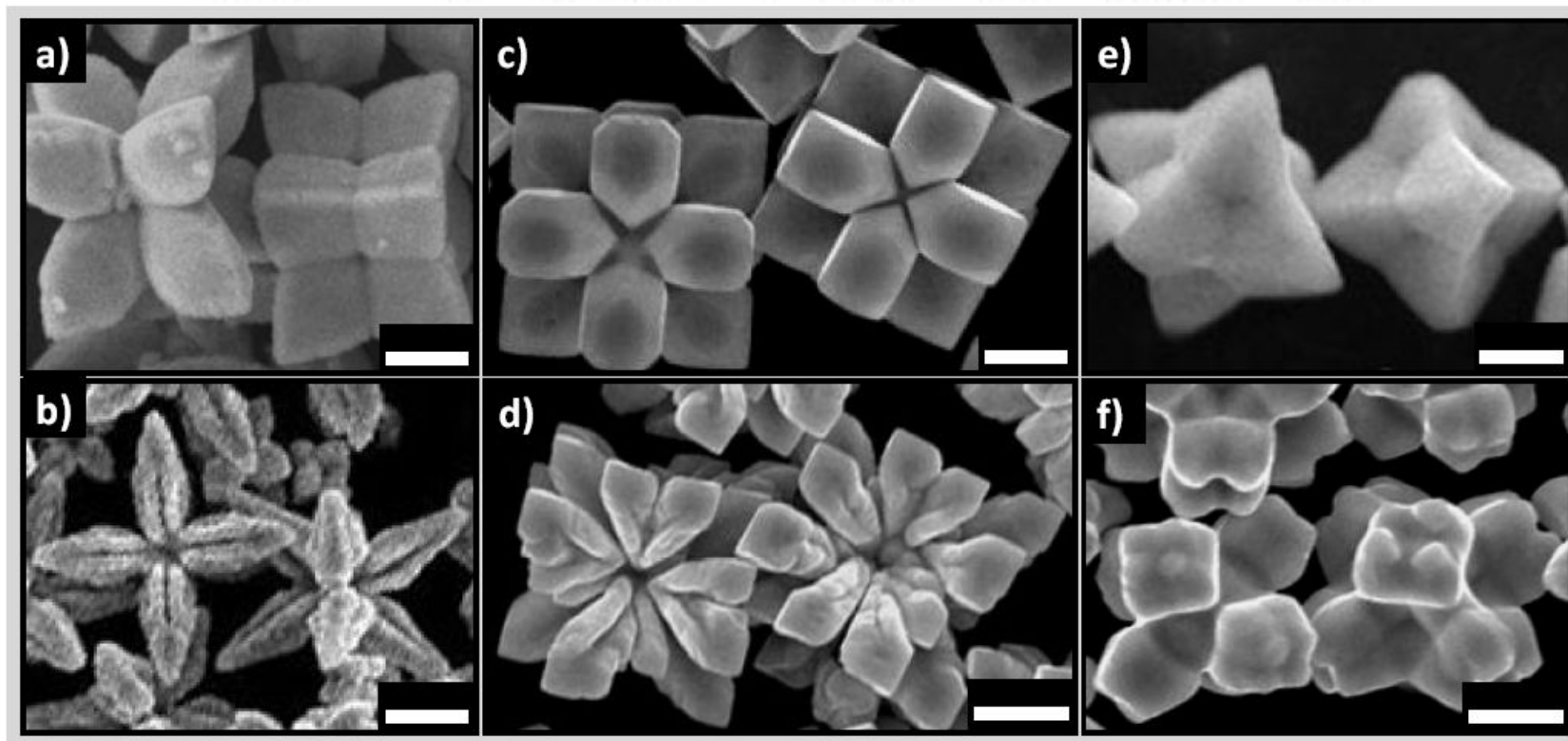
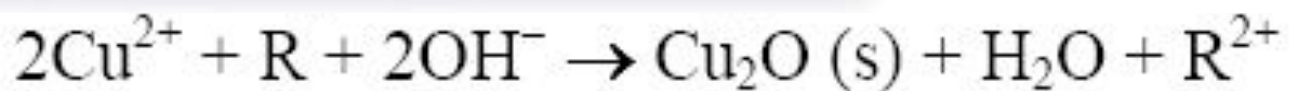
Ріст та агрегація



Обрив ланцюга, стабілізація

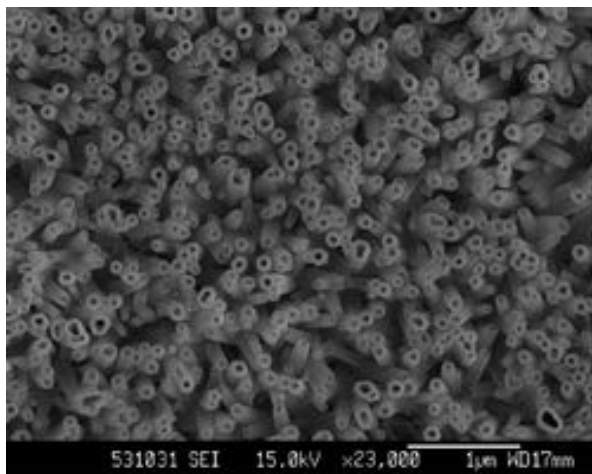


Морфологія нанокристалів Cu_2O



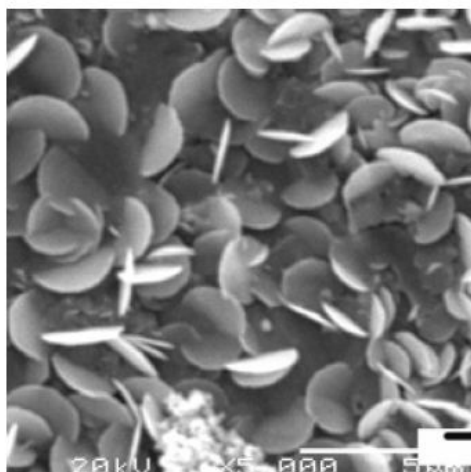
Розвиток морфології кристалів в часі

морфологія Cu_2O : синтез



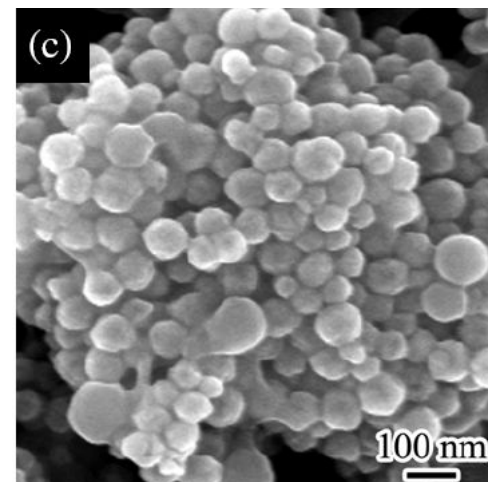
Нанотрубки
Електрохімічне
відновлення,

Inorg. Chem., 2011, 50 (3), pp
757-763



Нанодиски
Надлишок
поліолів

Chinese Chemical Letters Vol.
16, No. 2, pp 245-248, 2005

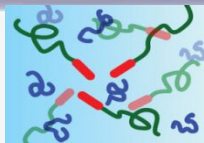


Наночасточки,
Cetyltrimethylammo
nium

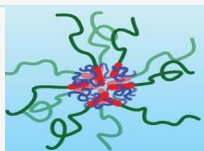
Nanotechnology 16 (2005)
267-272

Що визначає морфологію?

Природа
речовини



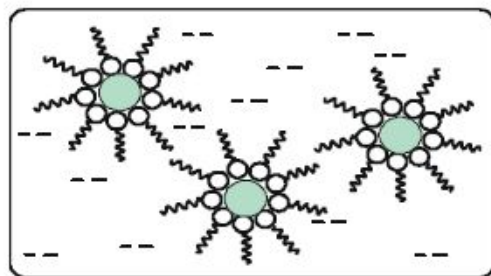
вибір
синтезу



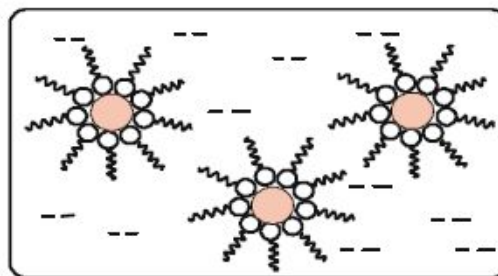
Умови
синтезу:

• T, P, pH,
концентрації

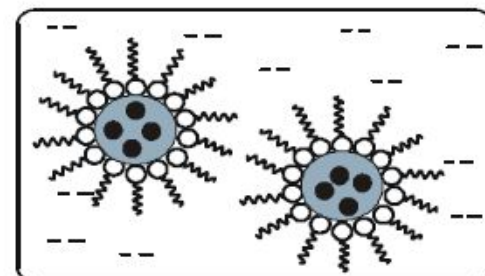
Принципи синтезу:
0D- структур
1D- структур
2D- структур



+



=



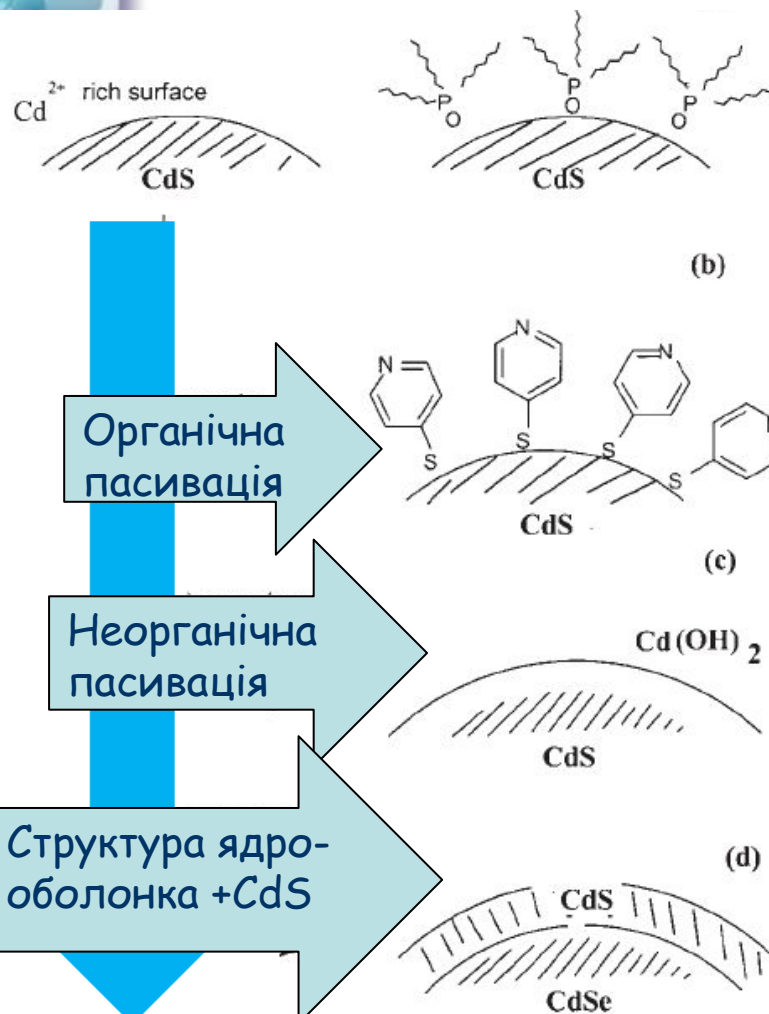
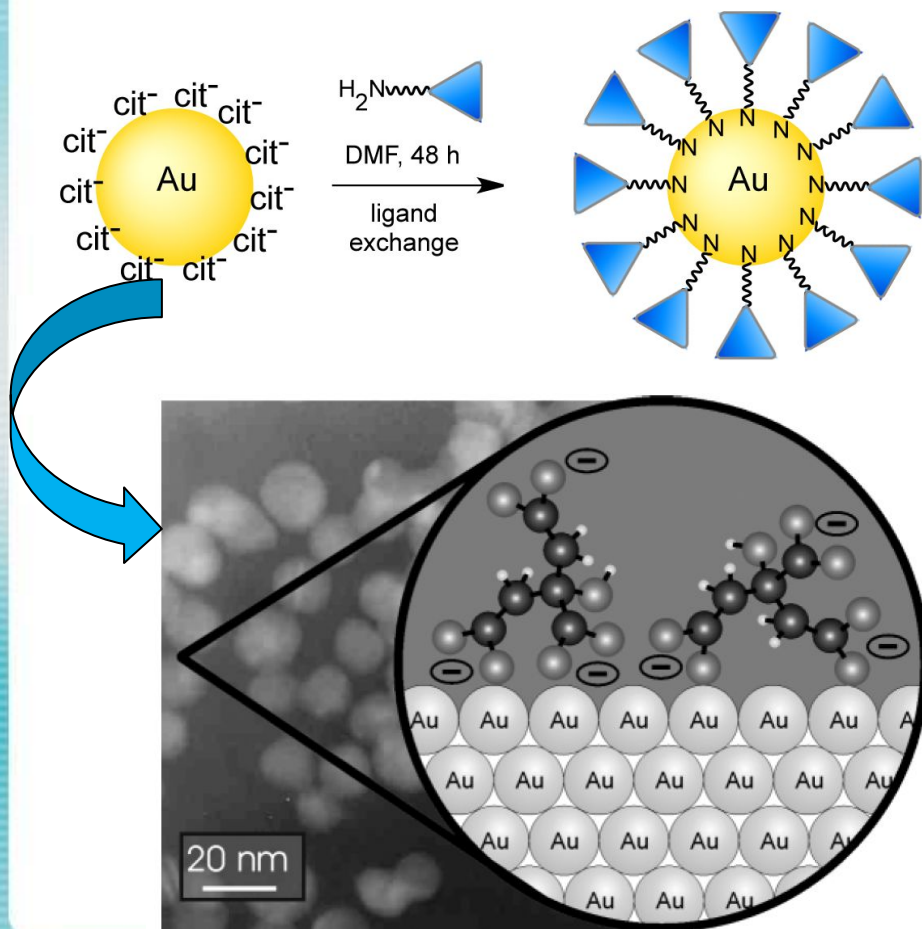
Міцели: прямі та обернені



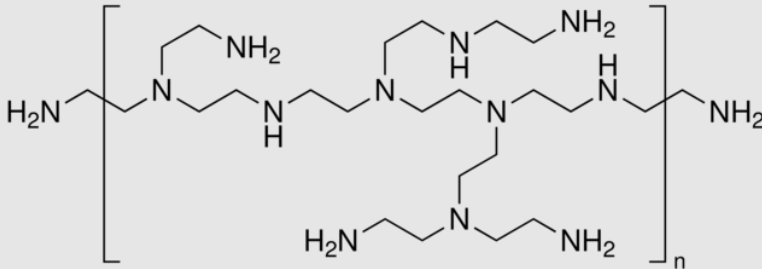
Схема утворення міцел в розчинах ПАВ

1 - розчин ПАВ;
2 - пряма міцела у водному розчині;
3 - сольобілізація неполярної рідини прямою міцелою;
6 - адсорбційний шар ПАВ на поверхні розділу фаз розчин-повітря

OD- структури: стабілізація capping - агентами



ГЕНТИ

Агент	Формула	Zeta Potential pH 7	Розчин- ність
Поліетиленамін		+++	H ₂ O
Силіка	Si-OH	--	Спирт/H ₂ O
Додекантіол	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ SH	n/a	Polar and Nonpolar Organics

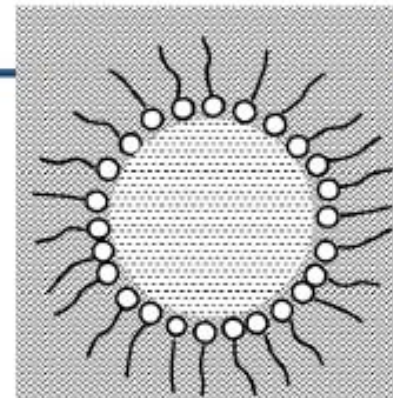
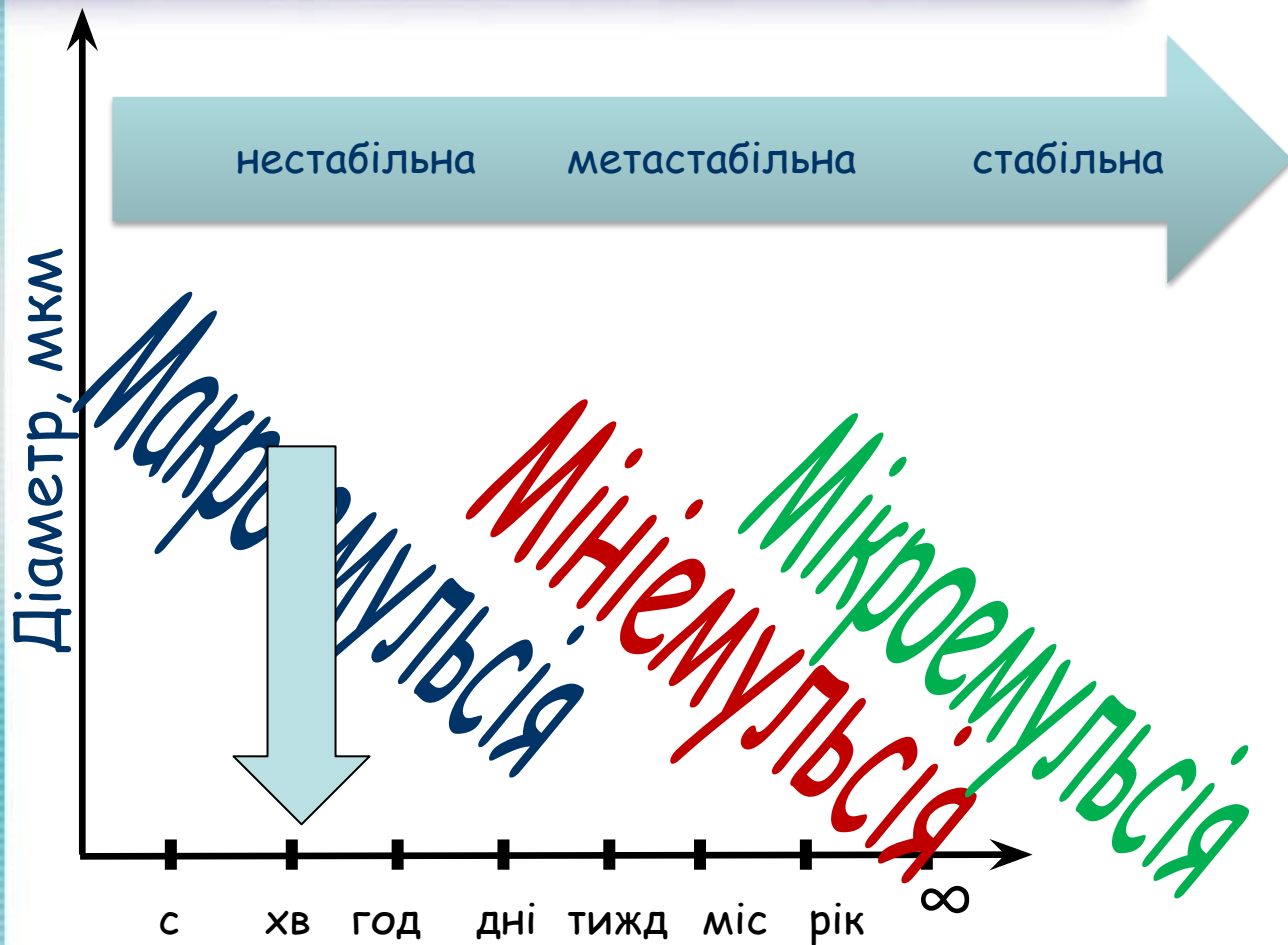
Chem. Mater., **2014**, 26 (1), pp 72–83

емульсії

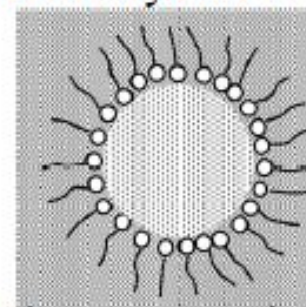
нестабільна

метастабільна

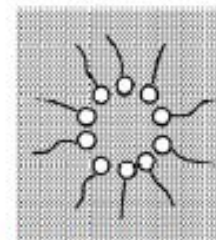
стабільна



Мініемульсія

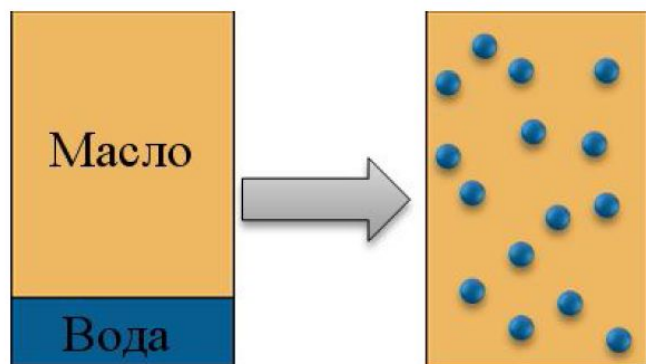


Мікроемульсія

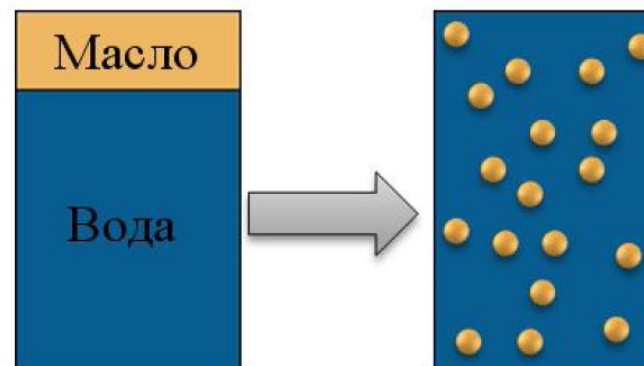


Обернена міцела

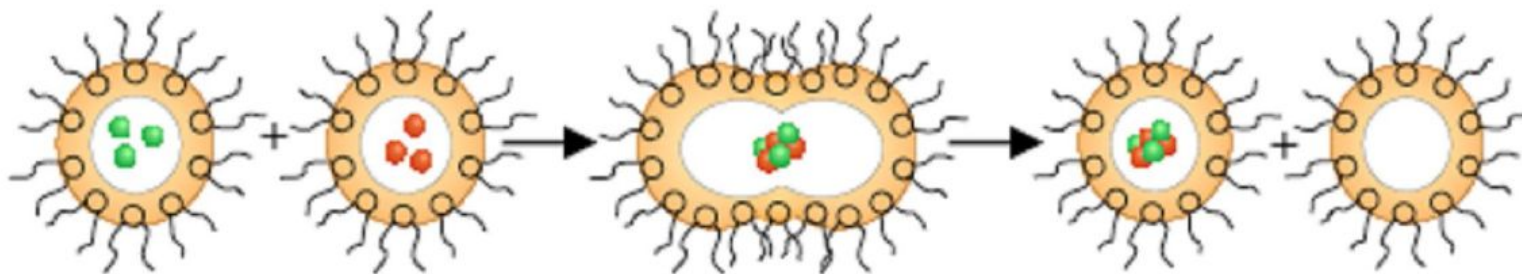
OD- структури: синтез в мікроемульсіях



Мікроемульсія типу вода/масло

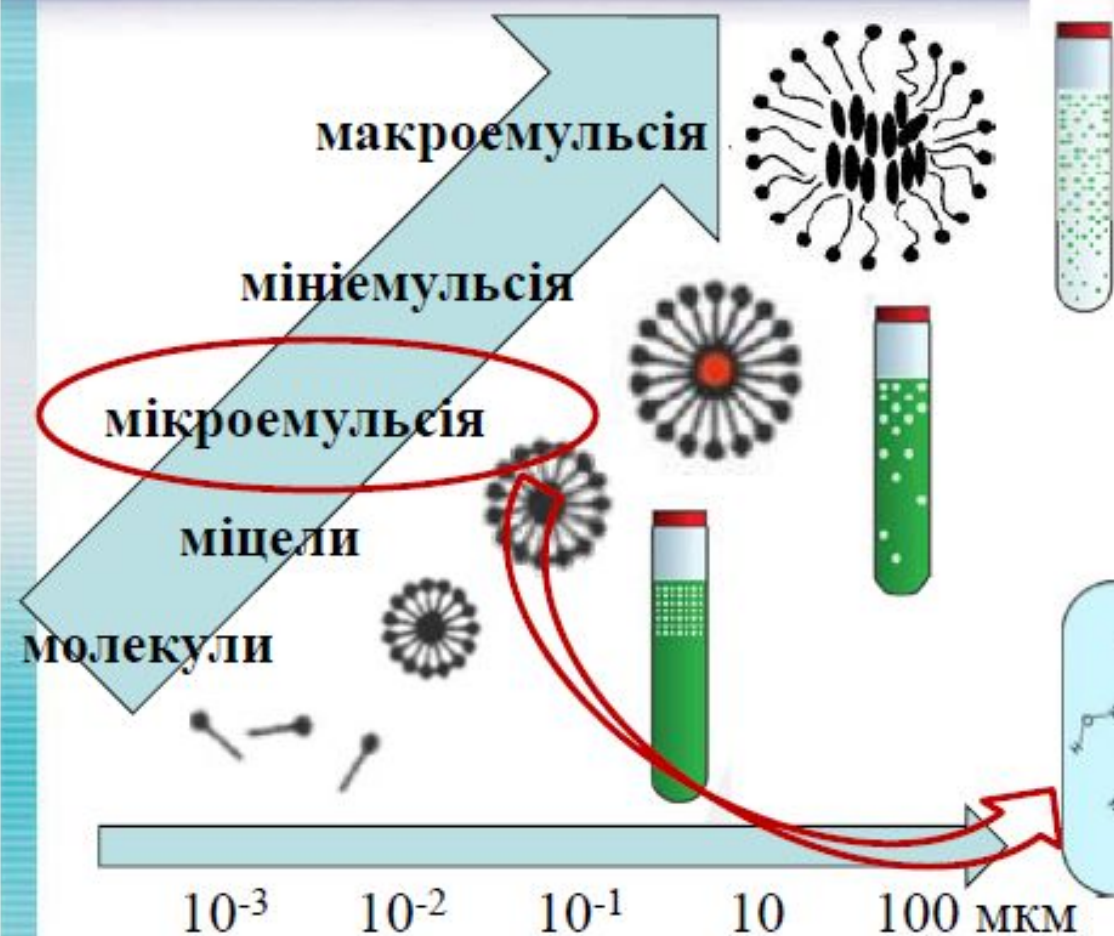


Мікроемульсія типу масло/вода



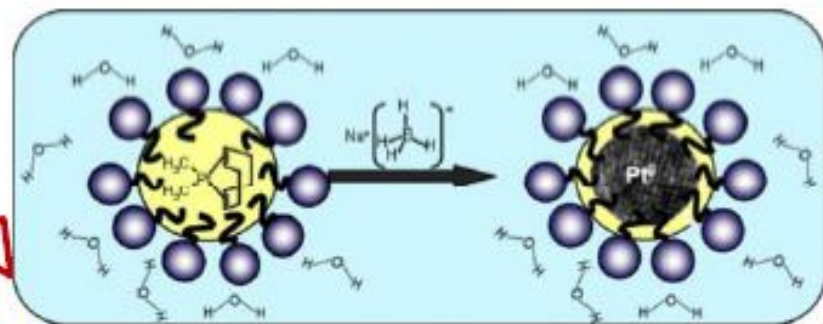
Процес утворення наночасточок в мікроемульсіях

синтез в емульсіях: розмірні характеристики



Фактори впливу на розмір міцелярних утворень:

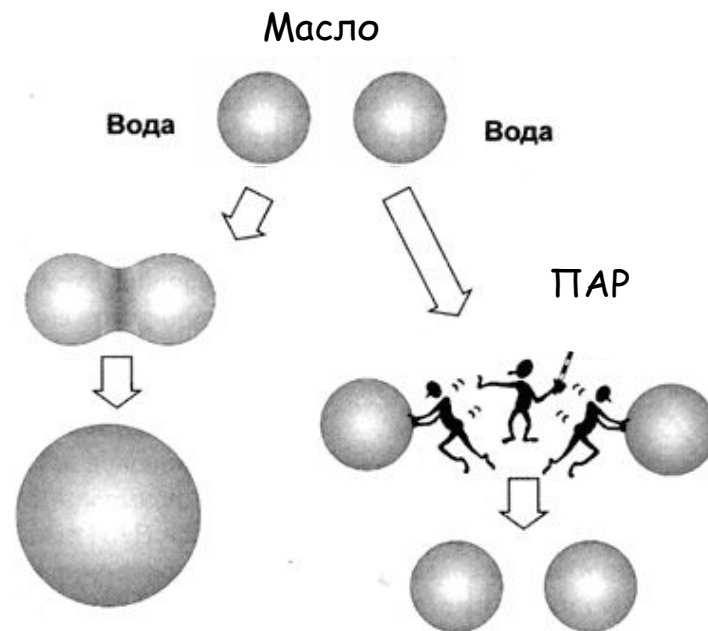
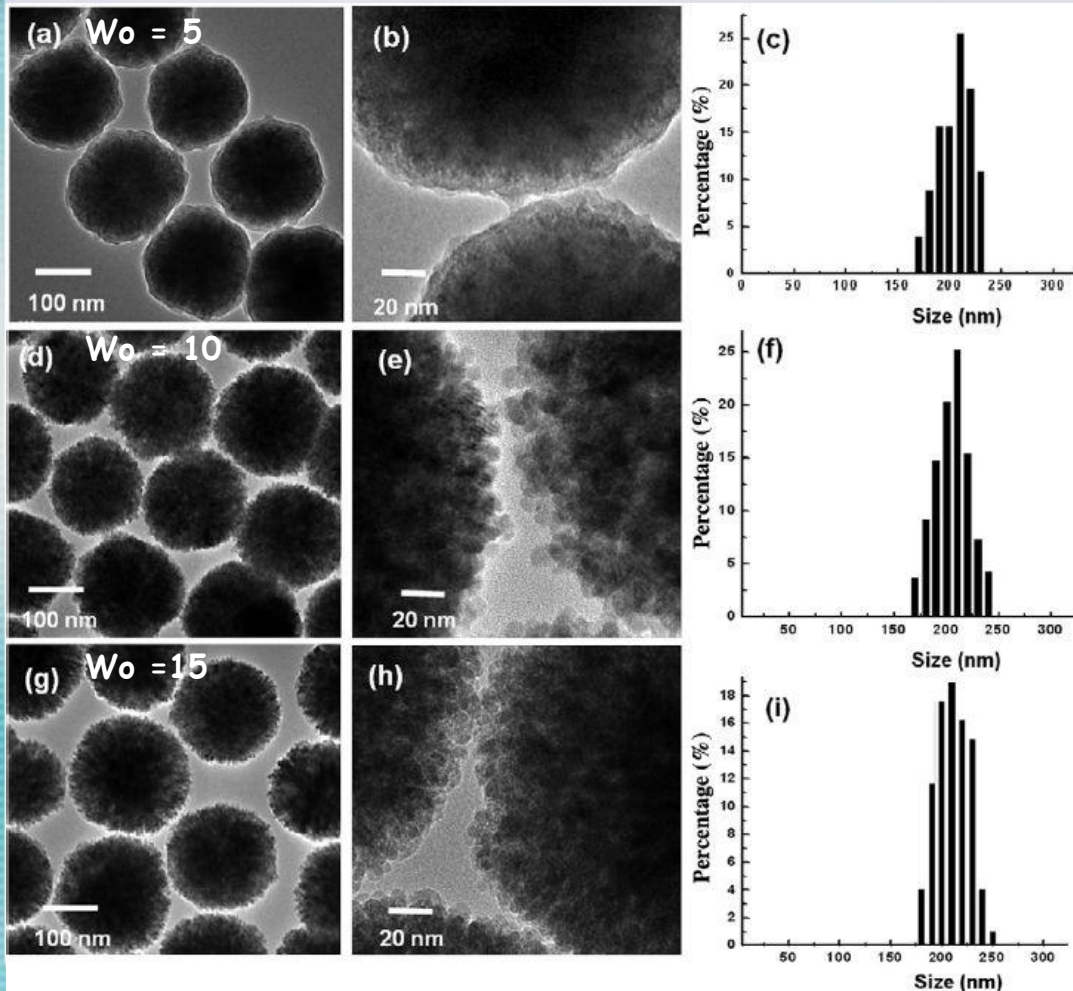
- Відношення кількості водної фази до ПАР
- Природа ПАР
- Температура
- Динамічні властивості мікроемільсії



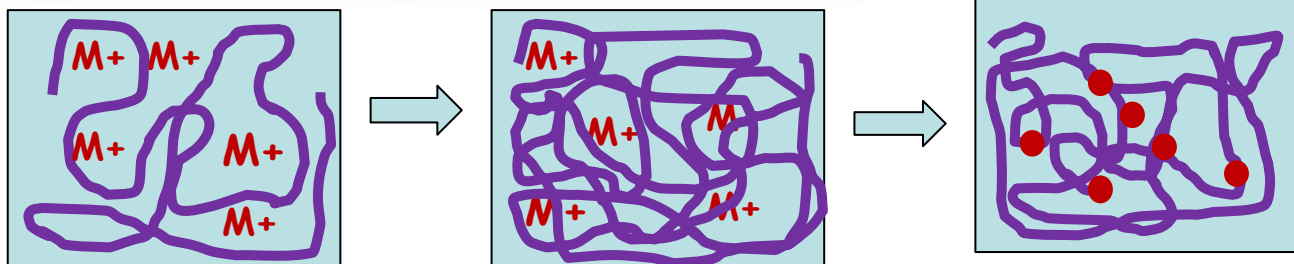
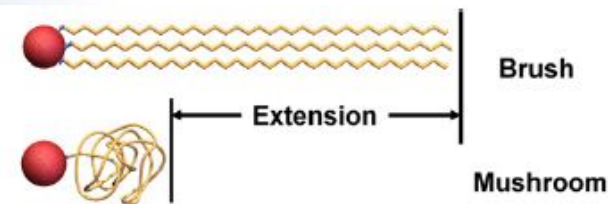
OD- структури: синтез в мікроемульсіях

Число гідратації

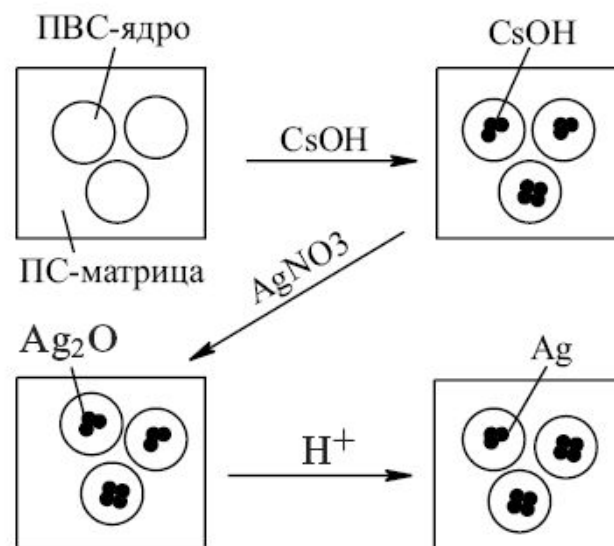
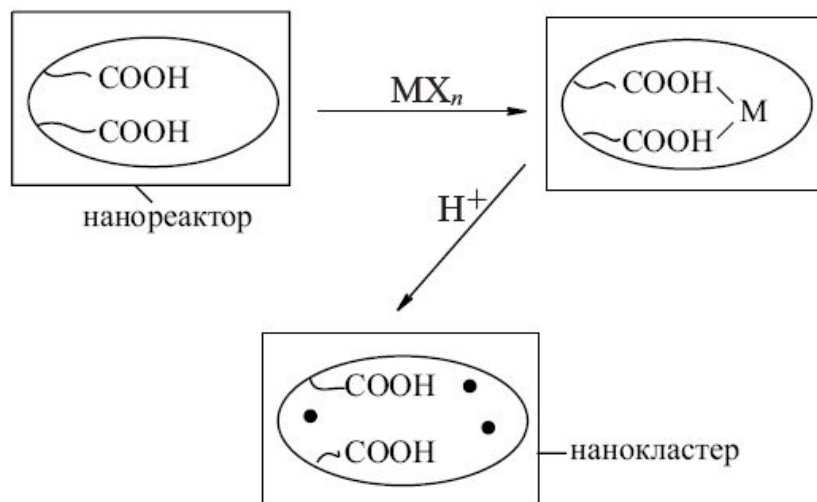
$$W_0 = \frac{V_{\text{водн. фази}}}{V_{\text{ПАР}}}$$



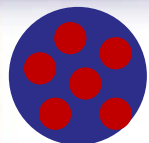
OD- структури: синтез в блок-сополімерах



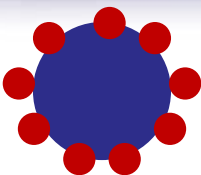
Стадії формування наночасточок у розчинах полімерів



Типи сферичних наночасточок



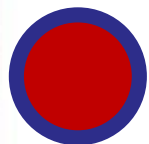
"Частинка в частинці"



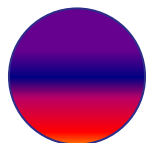
"Частинки на частинці"



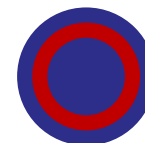
Агрегована Частинка



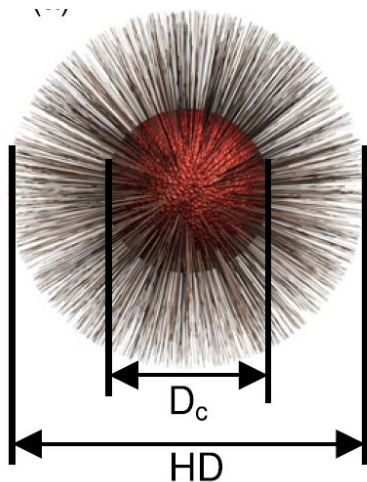
"ядро-оболонка"



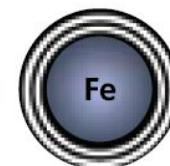
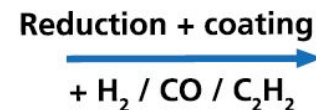
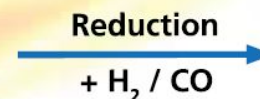
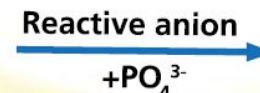
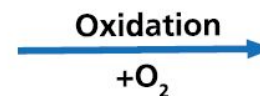
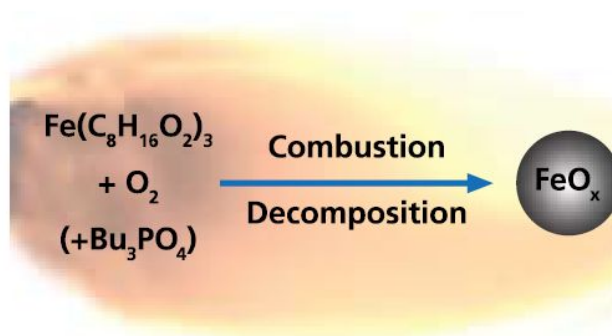
"частинка-сплав"



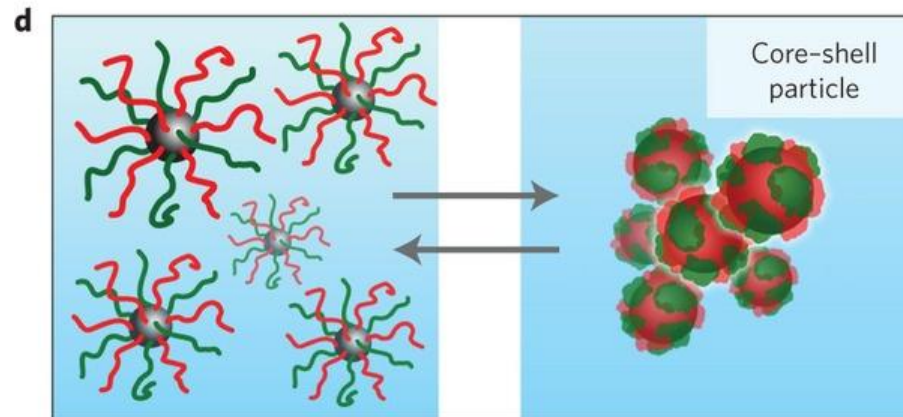
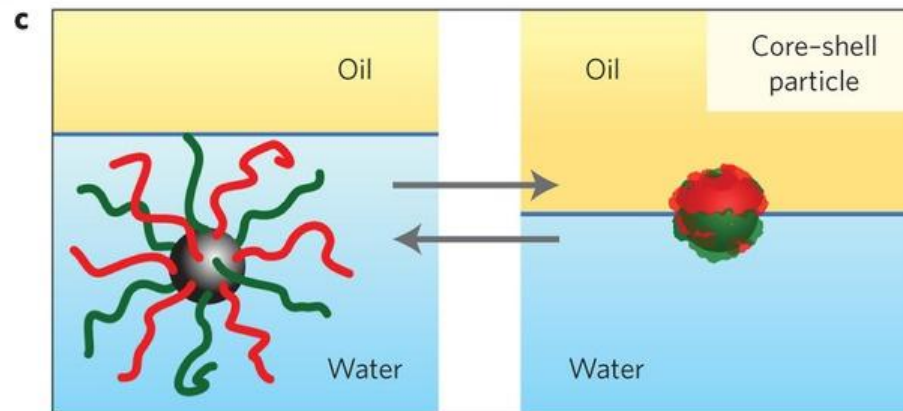
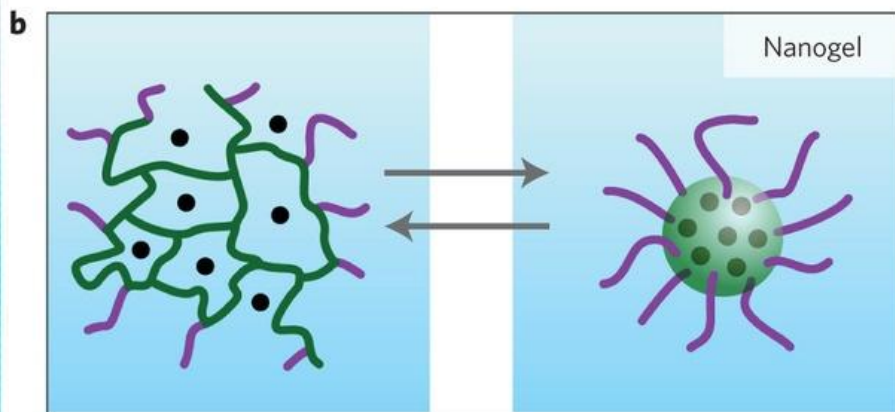
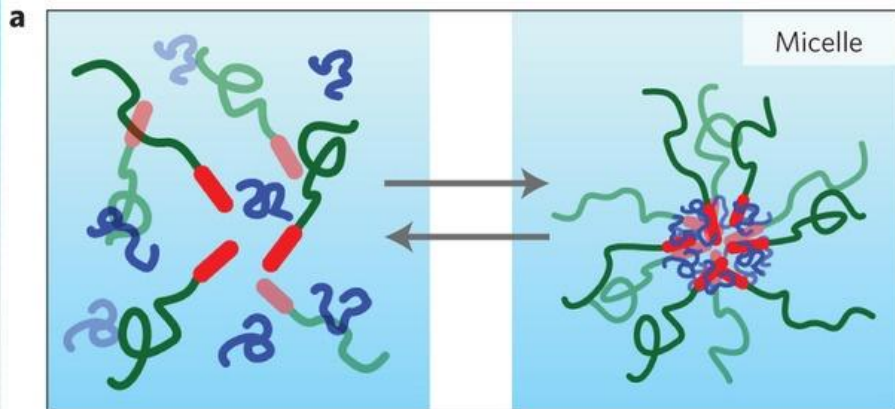
"супер ядро-оболонка"



$$HD = D_c + 2(T_{\text{shell}})$$



Стабілізація наночасточок

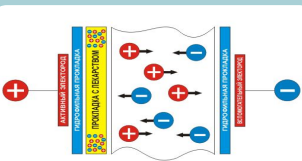


Методи розділення наночасточок за розміром



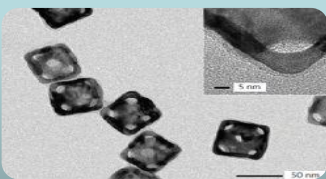
Седиментація, центрифугація

- Базується на різній швидкості осідання часточок різного розміру



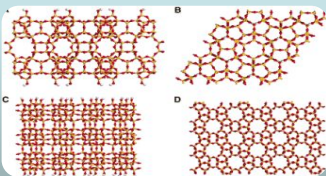
Електрофорез, термофорез

- Різна швидкість осідання часточок в електростатичному полі



Розмірно-селективне осадження та травлення

- Поступове зменшення спорідненості молекул поверхневого шару до розчинника



Молекулярні сита, діафільтрація

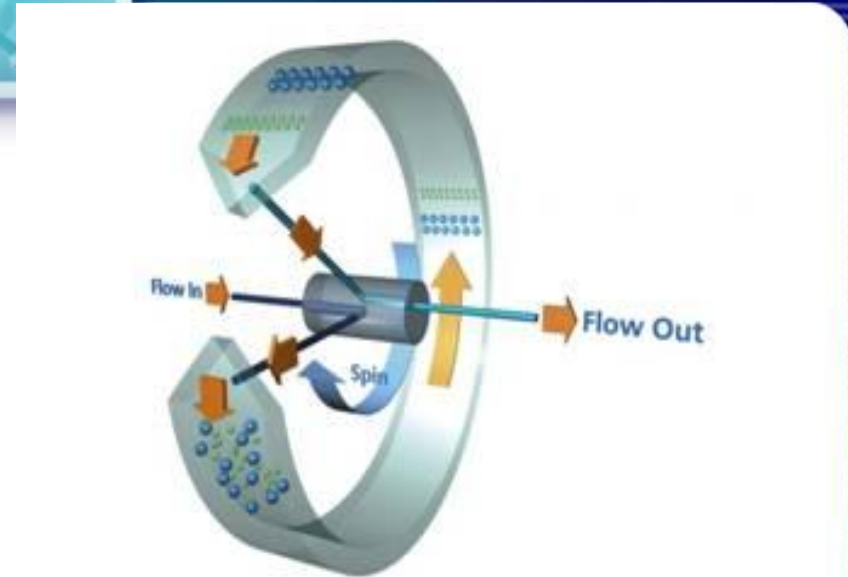
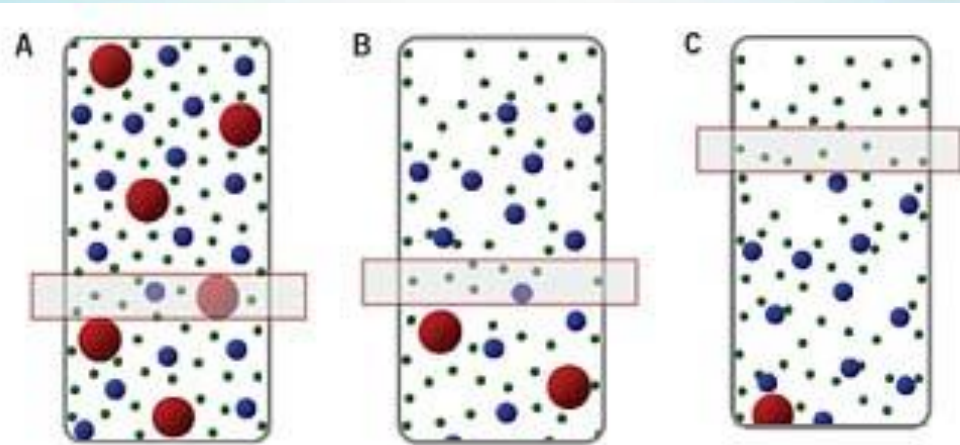
- Адсорбція наночасточок певного розміру з розчину мезопористою матрицею

Фракціонування наносистем



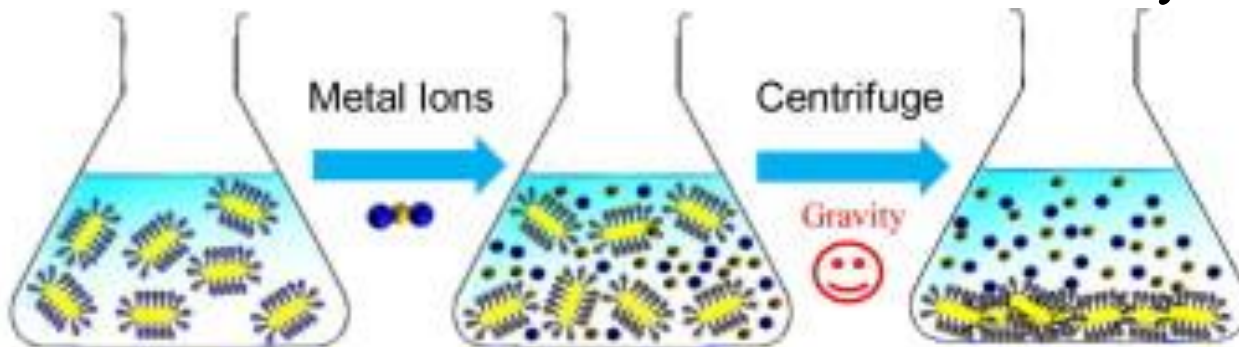
Потоки: симетричні та асиметричні, протинаправлені

Фракціонування в седиментаційному та відцентровому потоці

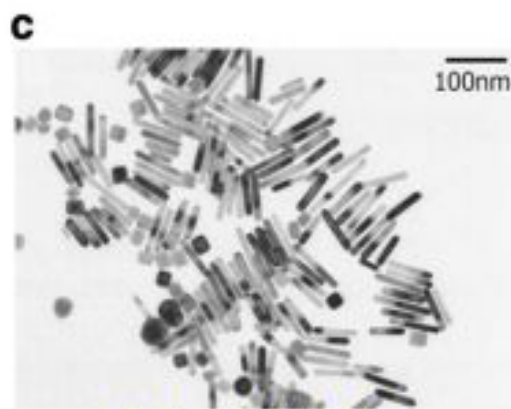
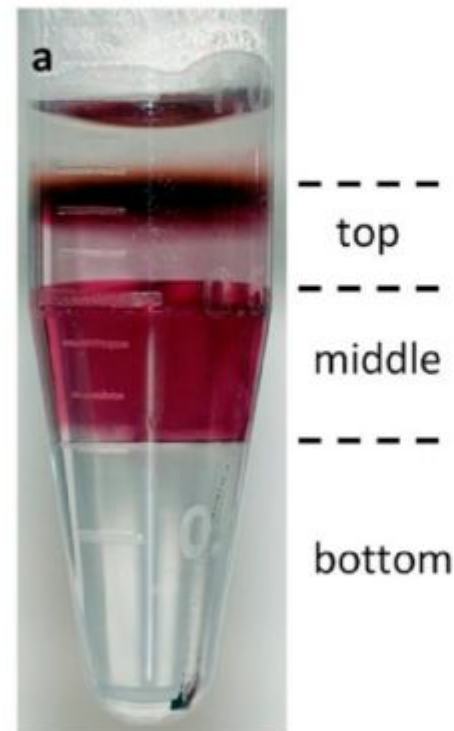
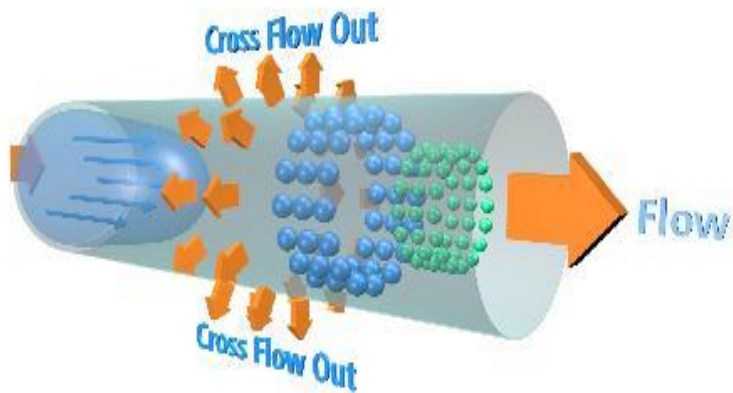


Фракціонування в седиментаційному полі: Мінімальний розмір – 100 нм

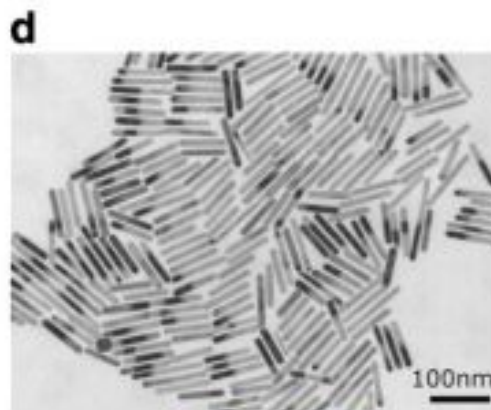
Мінімальний розмір – 50 нм
НЧ з високою густиною – 10 нм



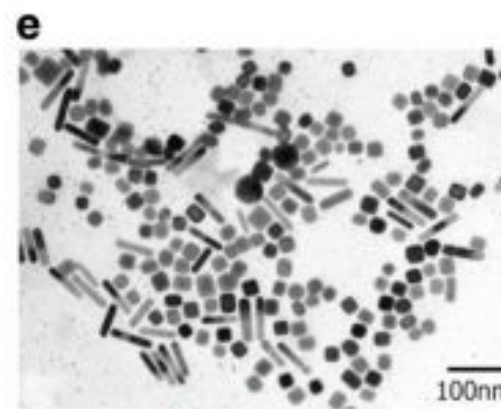
Принципи фракціонування у потоці



original solution

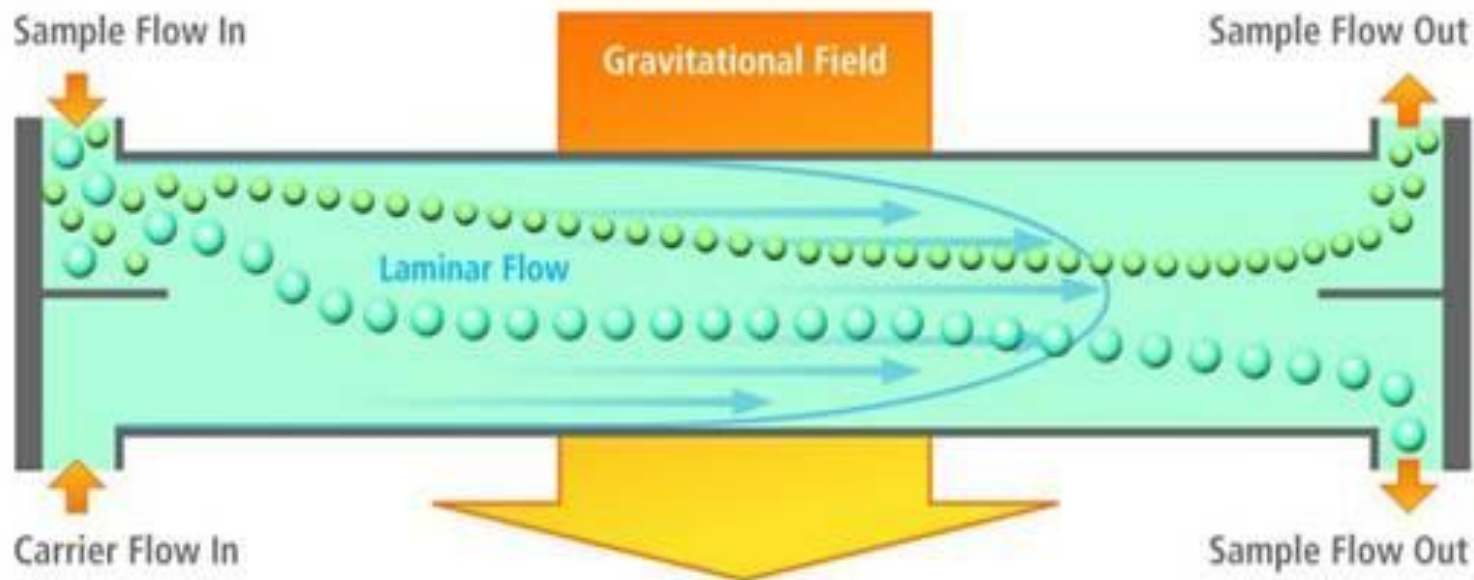


side wall



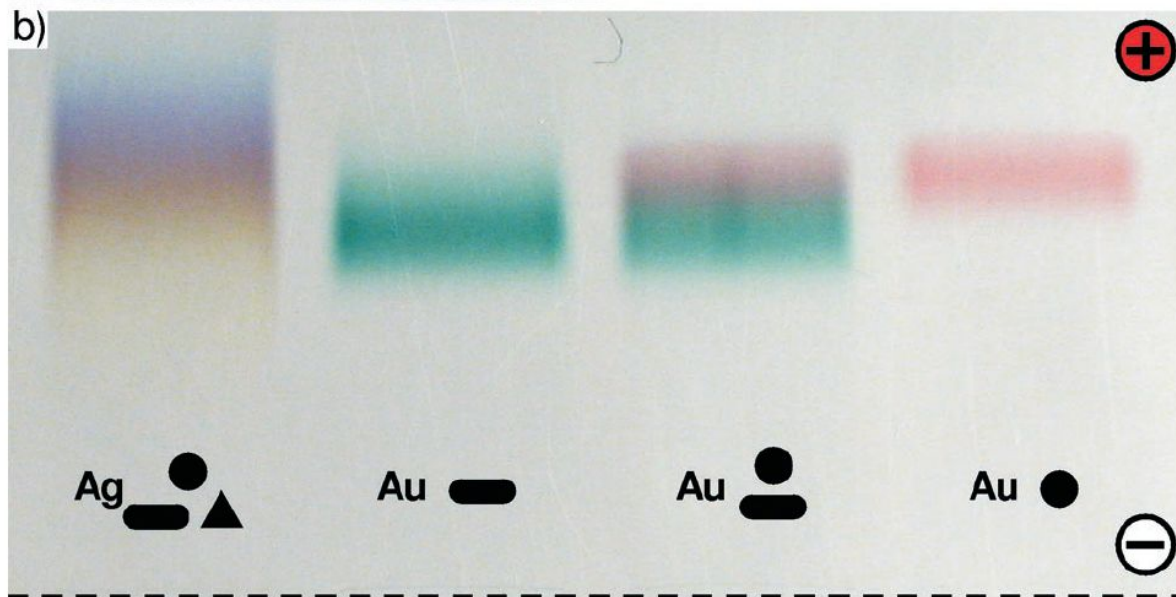
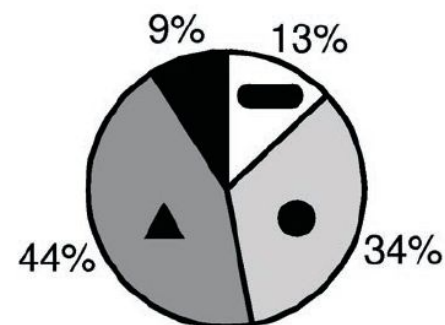
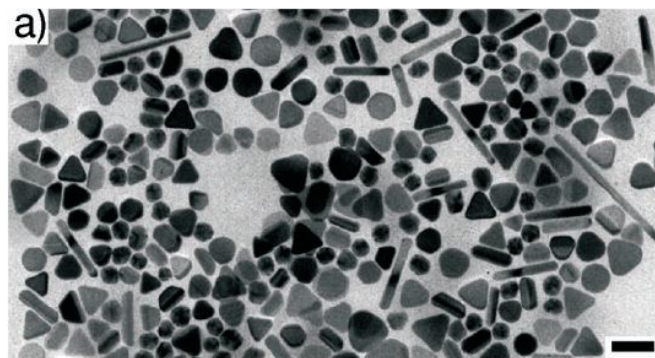
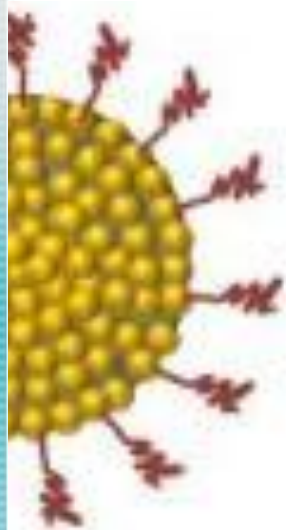
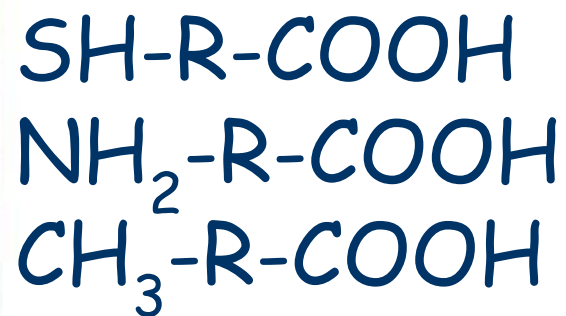
bottom

Принципи фракціонування з розділенням потоків (SPLITT)

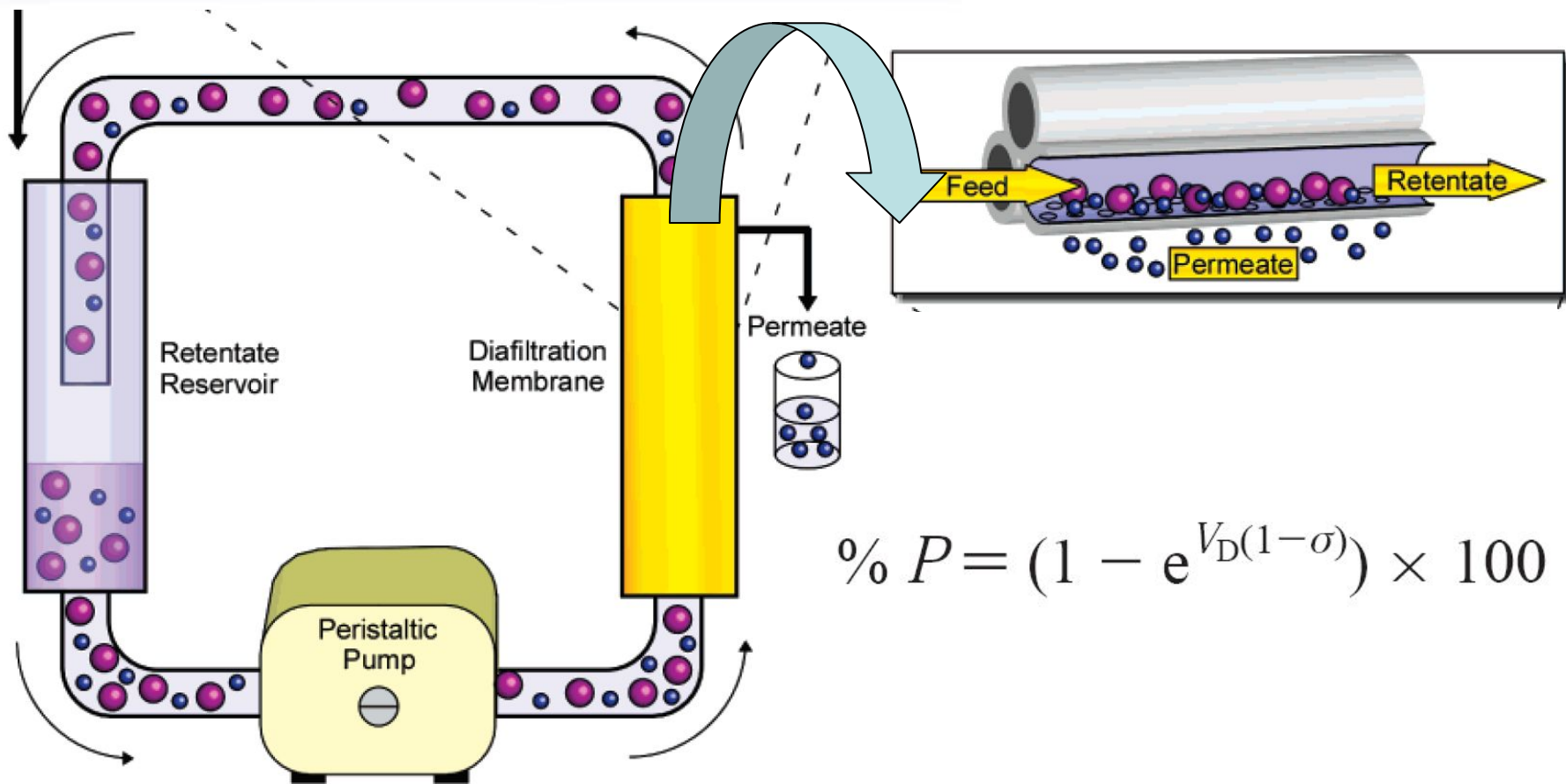


Зовнішнє поле (гравітаційне, термічне, електричне) та потоку рідини - носія

Электрофорез

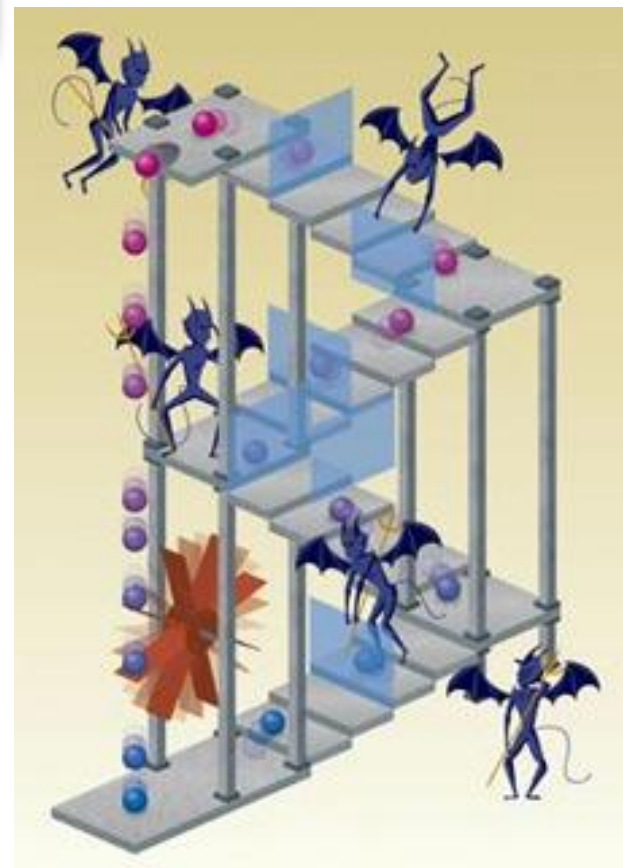
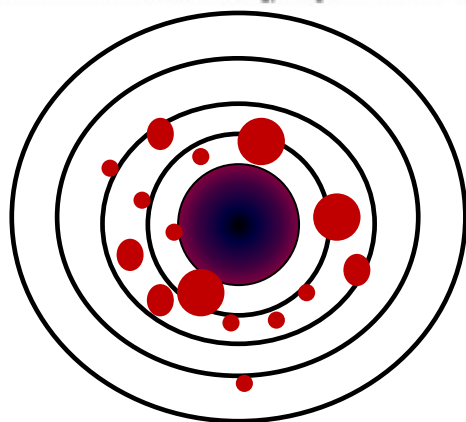
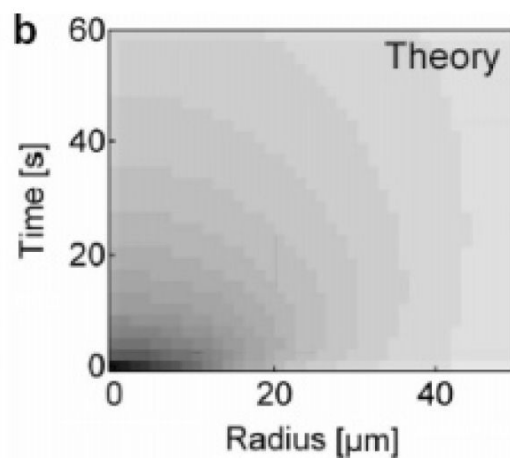
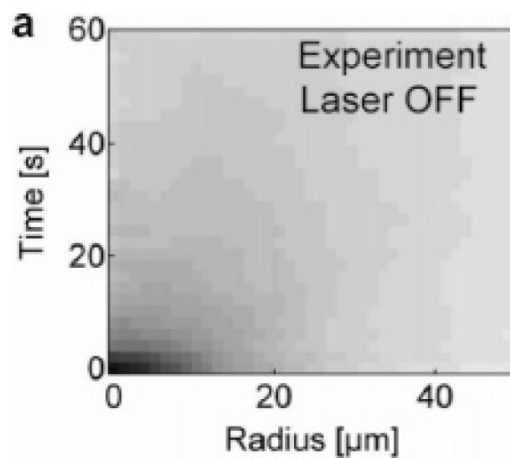


Діафільтрація



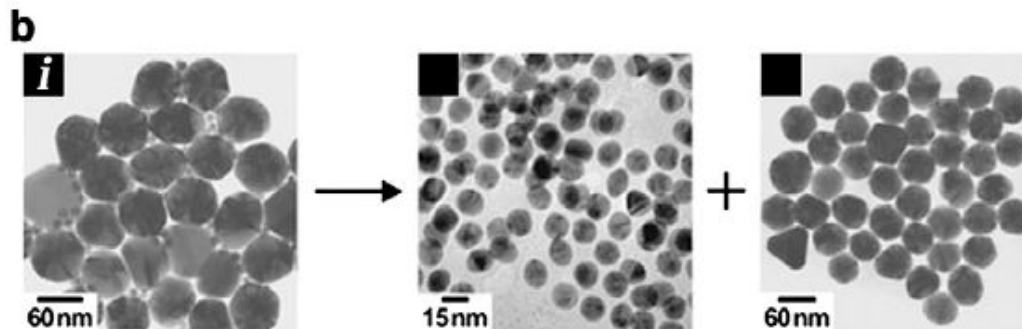
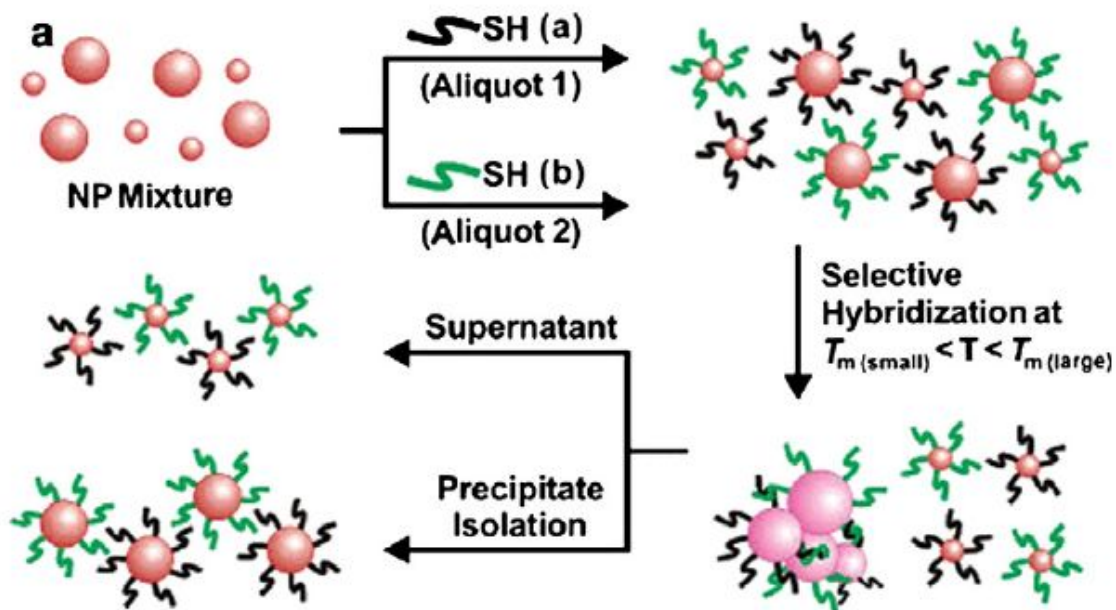
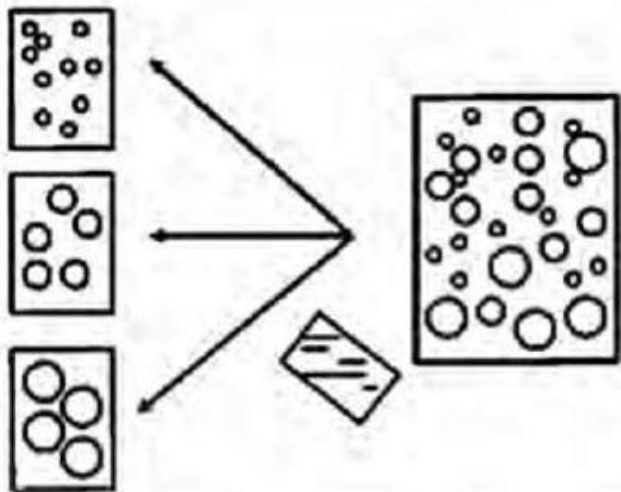
$$\% P = (1 - e^{V_D(1-\sigma)}) \times 100$$

Термофорез

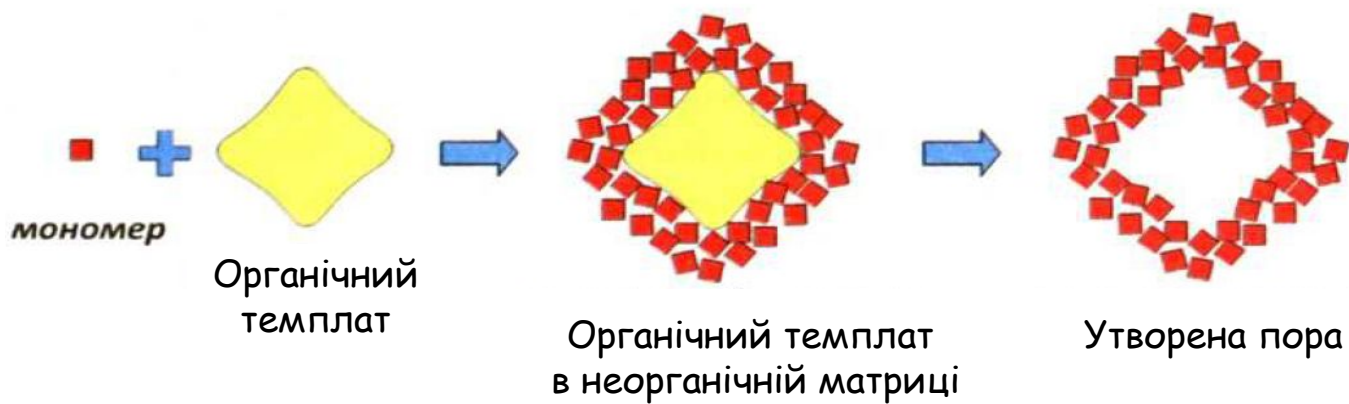
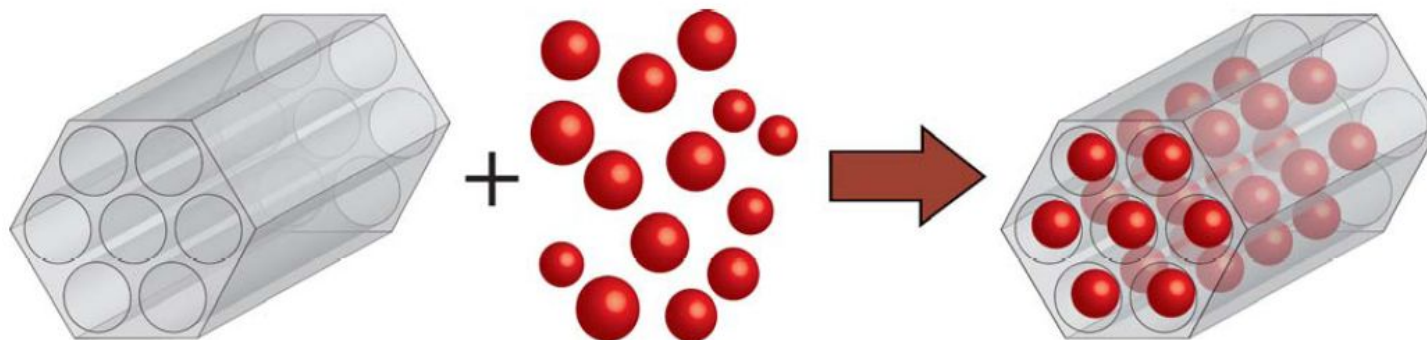


J. Phys. Chem. C 2007, 111, 11552-11559

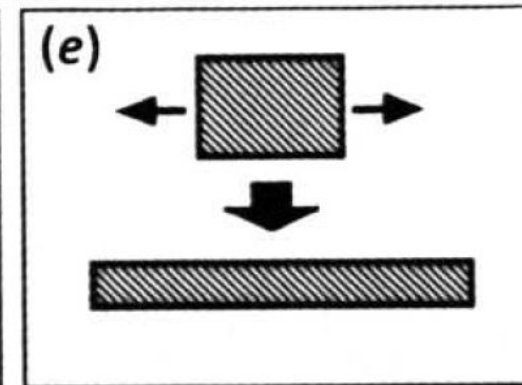
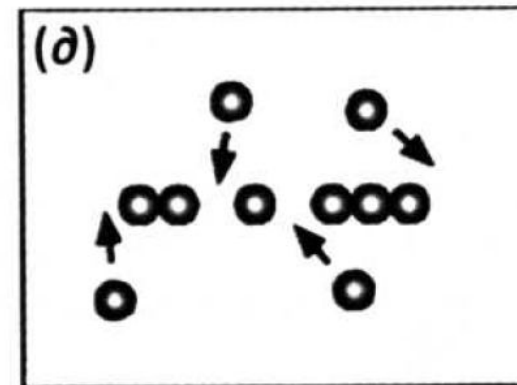
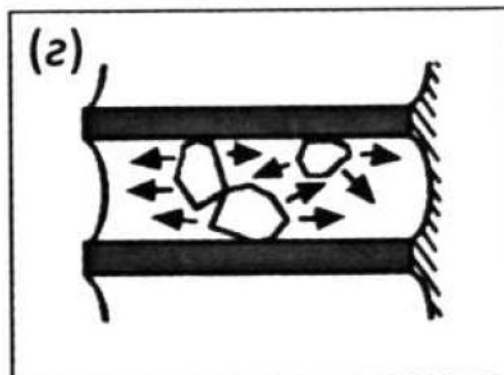
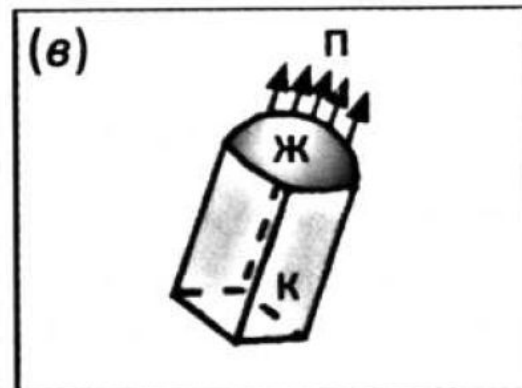
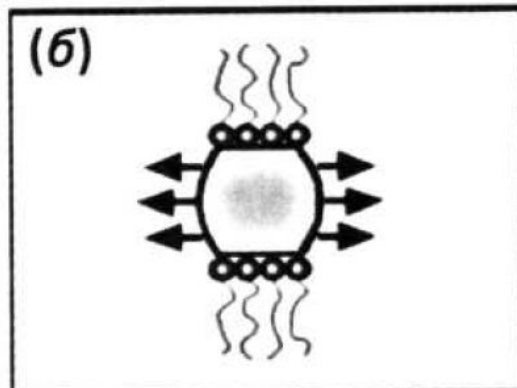
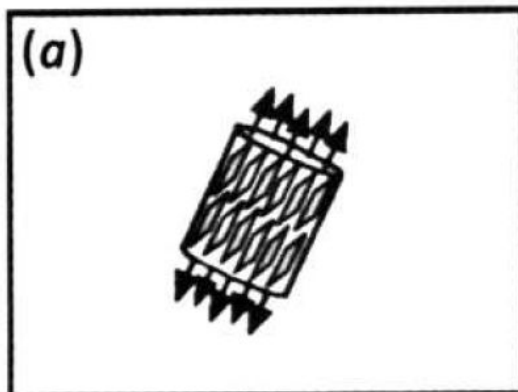
Розмірно-селективне осадження та травлення



Молекулярні сита



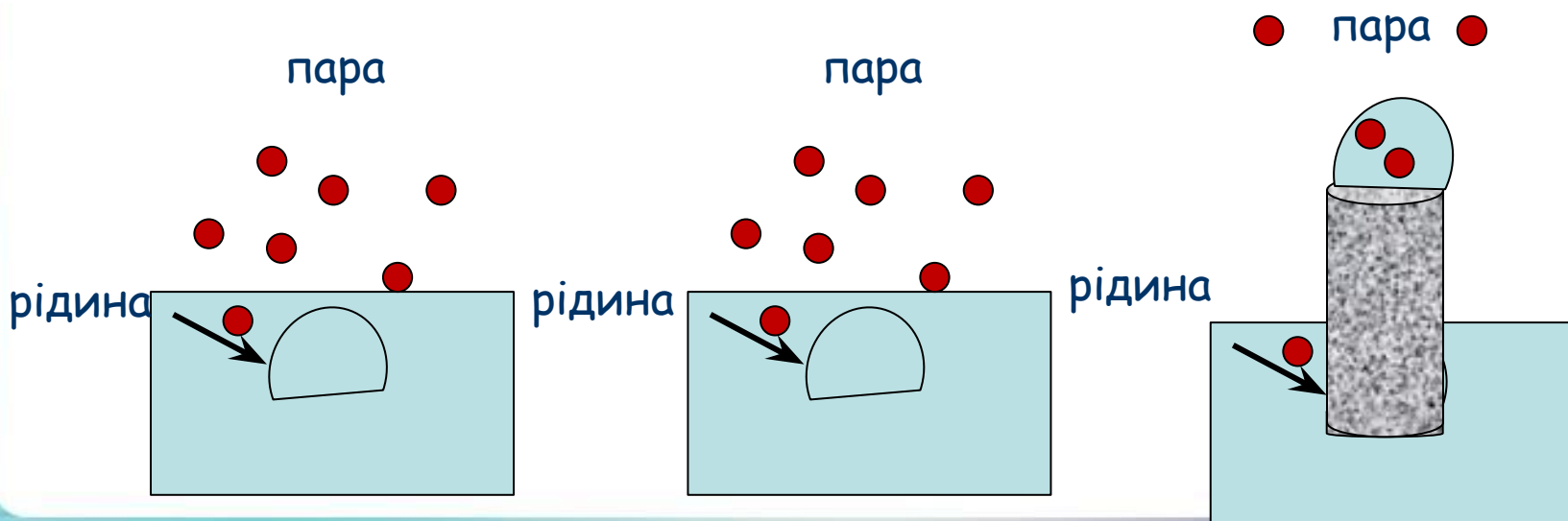
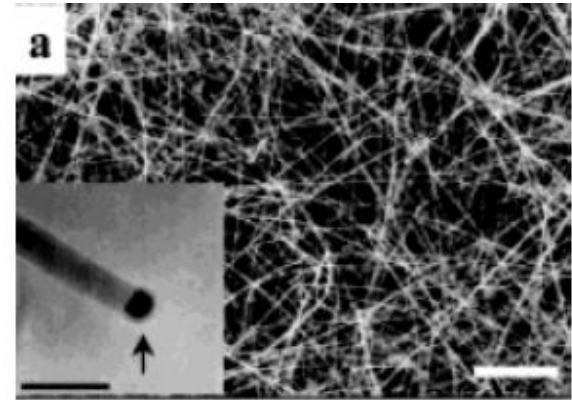
1D- структури: підходи до синтезу



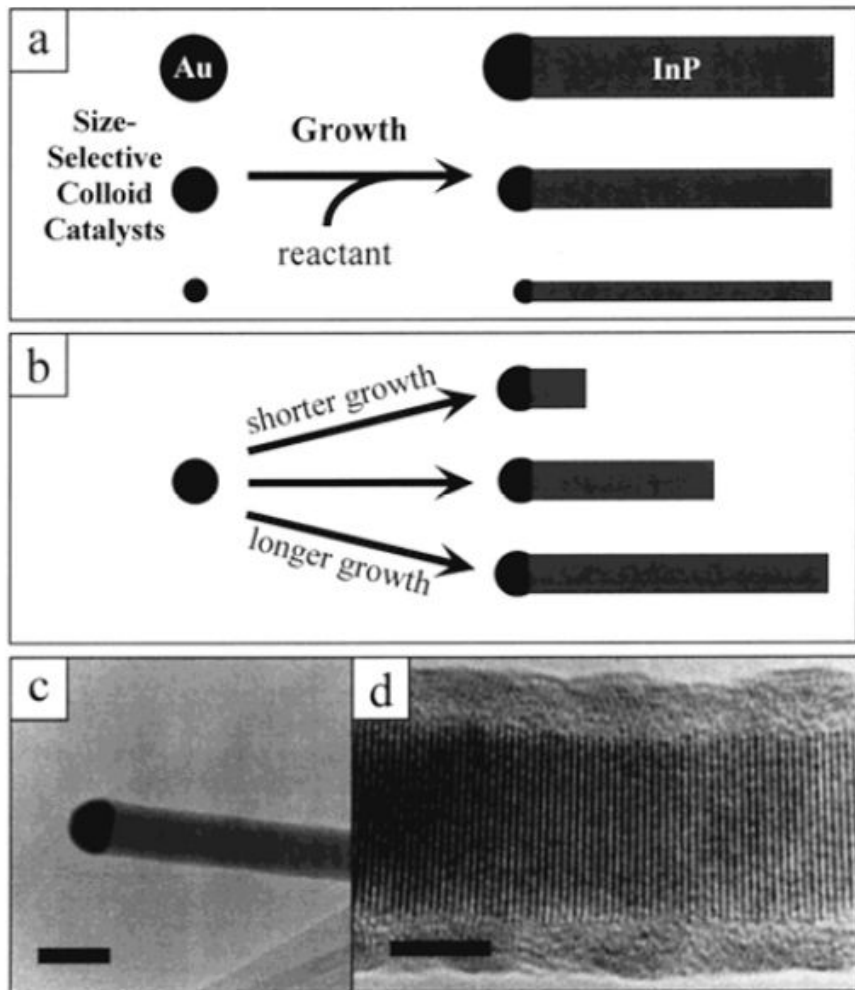
Методика "пара-рідини-кристал"

- Вимоги до краплі – каталізатора:
- Перебуває в рідкому стані за умов проведення реакції
- Не розчиняє кристал, що росте
- Хімічна інертність щодо пари та кристалу

Одержано нанонитки:
 GaAs , GaP , BaTiO_3



Контроль діаметра



Діаметр

визначається:

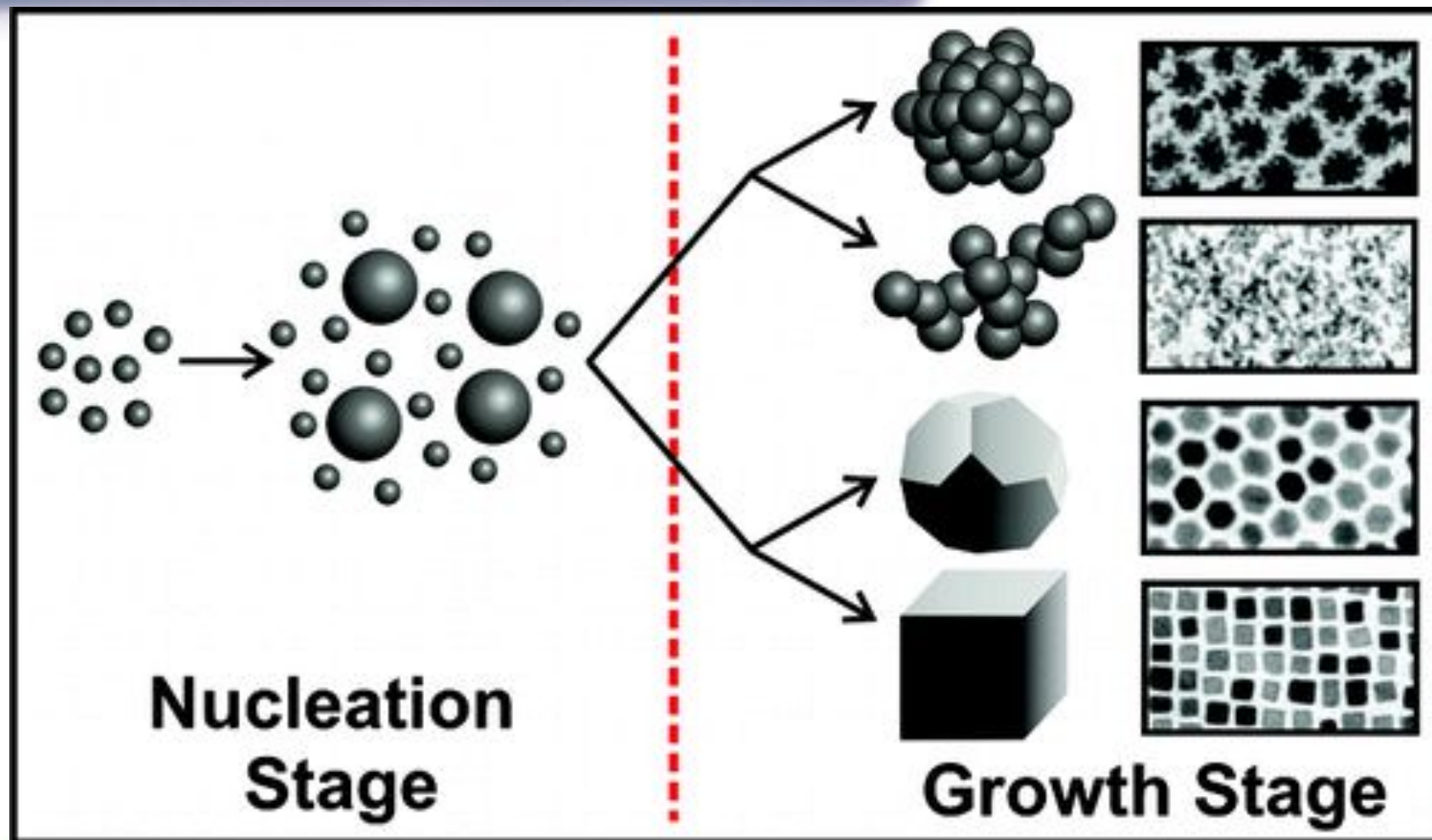
-Розміром краплі;

Не залежить від:

-Температури

-Привалості синтезу.

Умови синтезу та фракціонування



Короткі нотатки:

- Форма, розмір та властивості наносистем залежать від умов їх одержання та способів стабілізації.
- Морфологія сферичних наночасточок визначається особливостями синтезу: температурою, рН, концентрацією, природою реагентів.
- Для синтезу наночасточок в розчині (істинному, мікро або міні емульсії) найчастіше використовуються обернені міцели та додатково вводяться capping - агенти.
- Для розділення наночасточок використовують седиментацію, електро- або термофорез, розмірно-селективне осадження (травлення), молекулярні сита та діафільтрацію.
- Синтез нанотрубок та нанониток проводять за умови кінетичної або просторової обмеженості доступу реагентів.

Література

1. L. De Trizio, . L. Manna // Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions // Chem.Rev. 2016.
2. А. Д. Помогайло. Металлополимерные наноконпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 64-74.
2. А.В.Лукашин, А.А.Елисеєв, Е.А. Померанцева Функциональные свойства одномерных систем // М: 2007, 68с.
3. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом // Саратов – 2009, 35с.
4. Мюллер А. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие /А.Мюллер, С.Рой. //Успехи химии.-2002.-Т.71,N12.-С.107-1119.
5. Lu Bai, Xiuju Ma, Junfeng Liu, Xiaoming Sun, Dongyuan Zhao, David G. Evans J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 2333–2337.
6. Gang Chen, Yong Wang, Li Huey Tan, J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 4218–4219.