Методы получения
оксидных наночастиц и нанопорошков

А.А.Комлев

Нанопорошки – вещества, измельченные до такого размера, при котором скачкообразно меняются их свойства

SiO_2
TiO_2
α-Al_2O_3

Me_xO_y
Me

Применение:

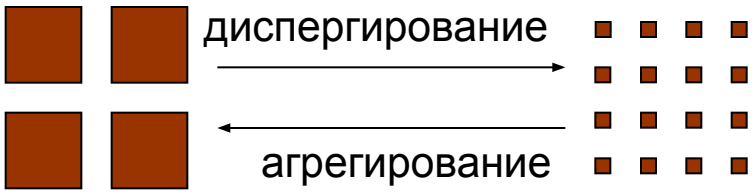
Лауреат нобелевской премии Т. Сведберг предложил разделить методы получения ультрадисперсных частиц на две группы:

Диспергационные
(механическое, термическое, электрическое измельчение или распыление макроскопической фазы)

Конденсационные
(химическая или физическая конденсация)

Механическое воздействие

Механосинтез



Механический импульс

↓

Напряжения в приконтактных областях

Релаксация:

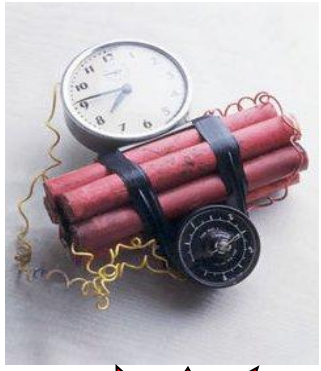
-выделение тепла

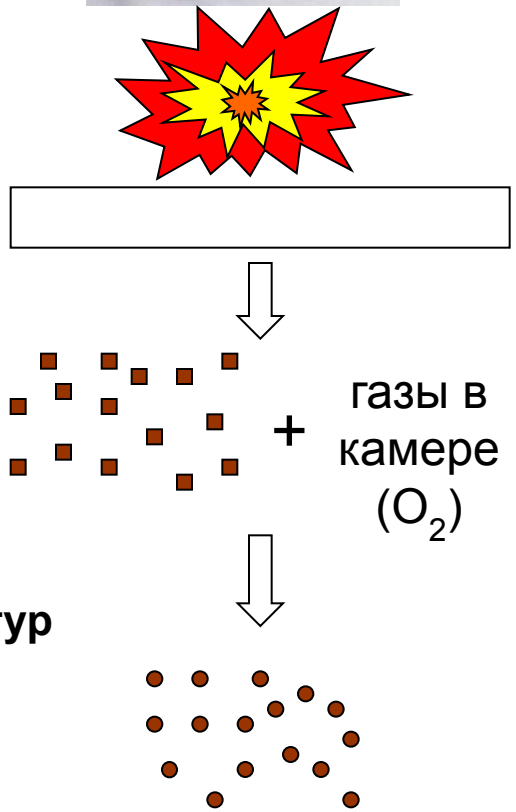
-диспергирование

-появление аморфных структур

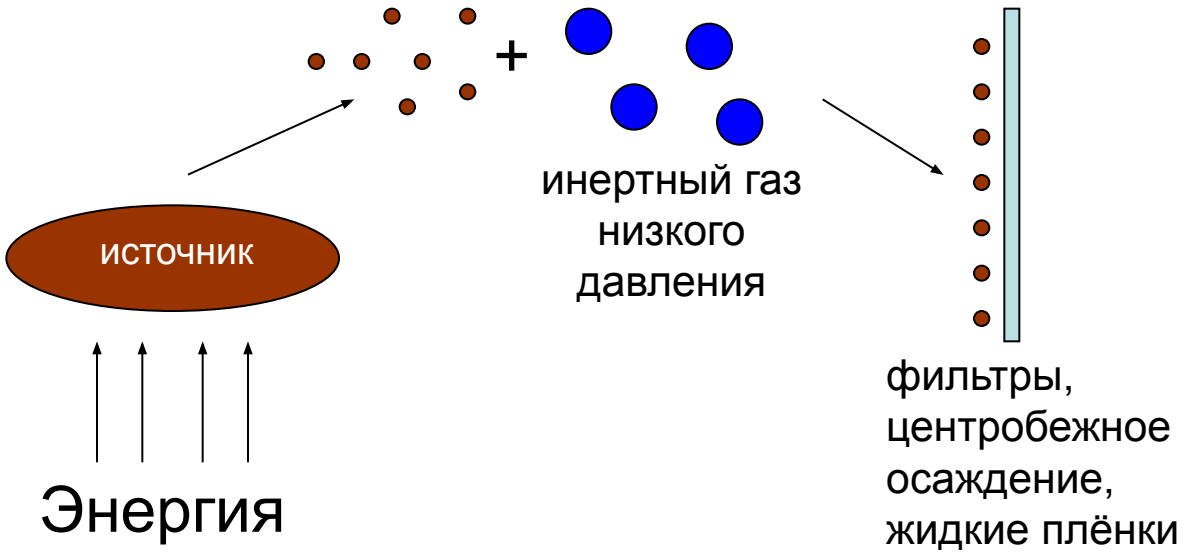
-химическая реакция

Ударно-волновой синтез





Газофазный синтез

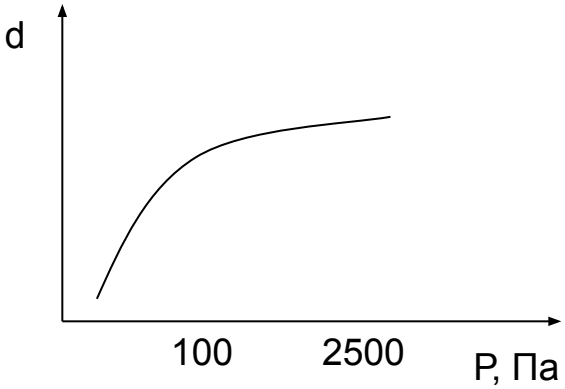


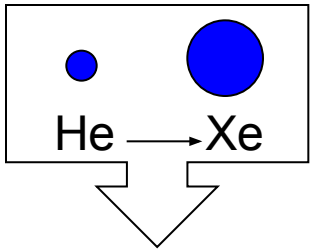
Источник:
массивный оксид

Энергия:
электронный пучок

Источник:
металлы + газ-реагент

Энергия:
лазерный импульс

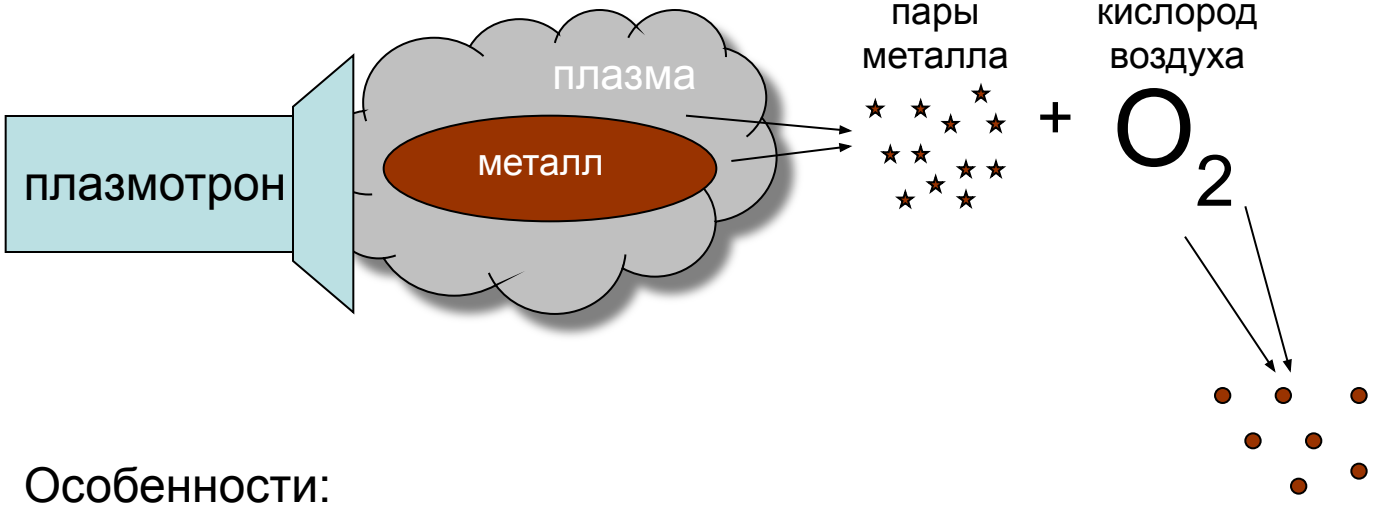


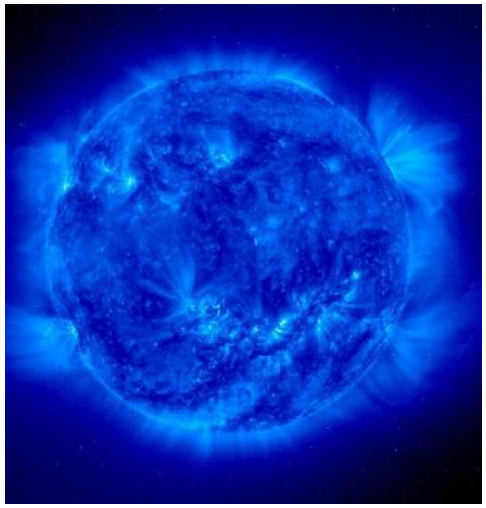


увеличение размера частиц в несколько раз

сферические < d=20 нм < ограненные

Плазмохимический синтез





Особенности:

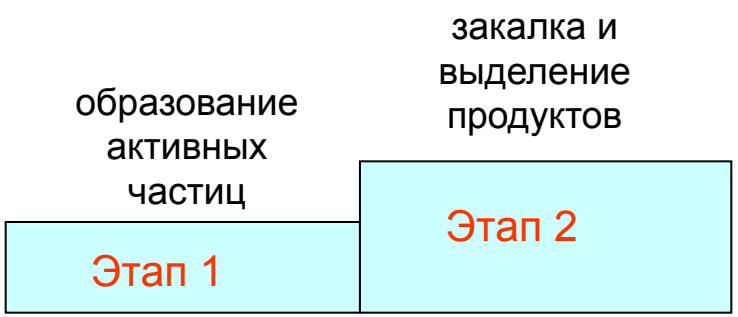
-высокая скорость образования зародышей

-малая скорость роста

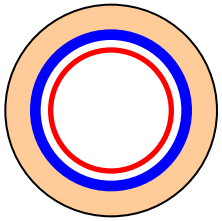
за счет:

-сверхбыстрый нагрев

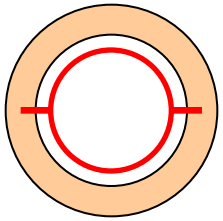
-сверхбыстрое охлаждение



содержание примесей:



реактор с вихревой стабилизацией плазмы

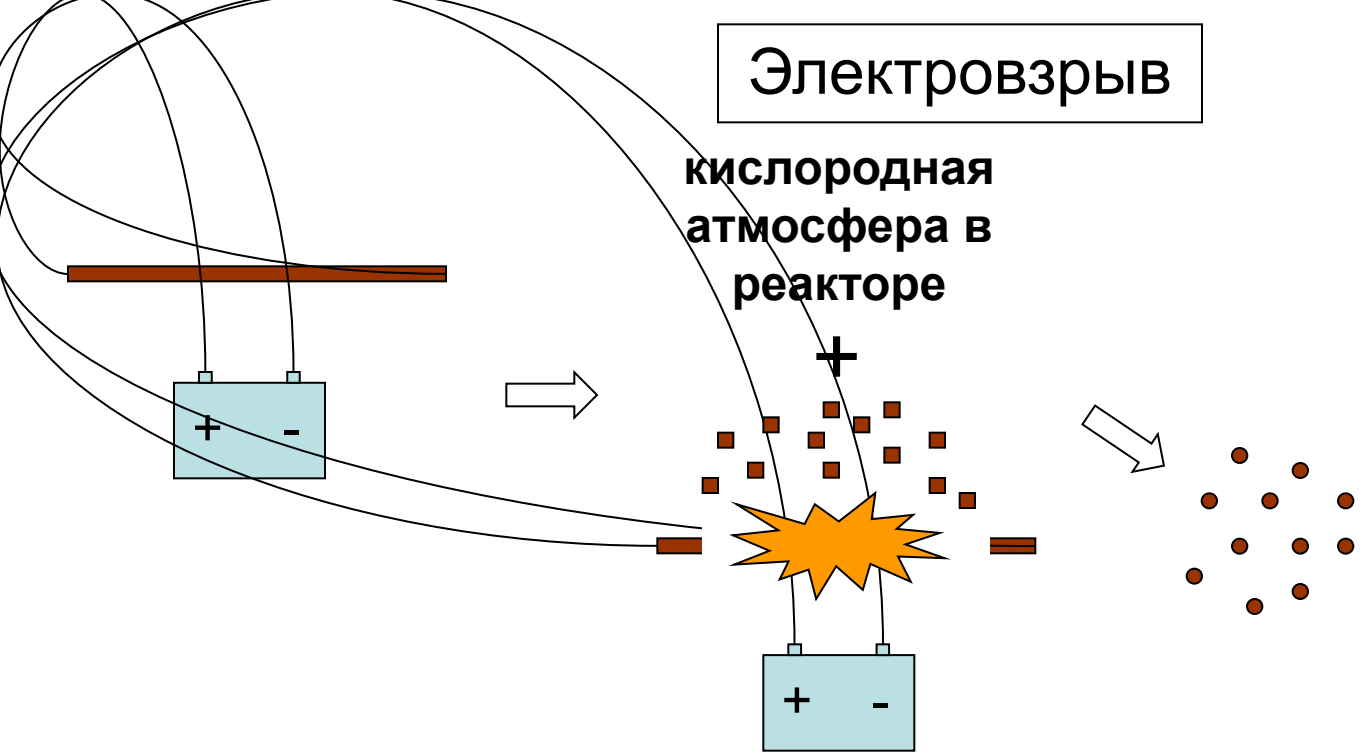


многодуговые реакторы

+:
- высокая скорость образования и конденсации
- высокая производительность
- универсальность
- низкая материалоёмкость

-:
- широкое распределение частиц по размерам

Электровзрыв



Металлическая проволока d=0,1 – 1 мм

Импульс тока
$t = 10^{-5} – 10^{-7}$ с
$j = 10^{4} – 10^{6}$ А/мм^2

нагрев проводника и незначительное расширение

Этап 1

перегрев выше температуры плавления, расширение $V=5\text{-}10^3$ м/с, взрывообразное диспергирование

Этап 2

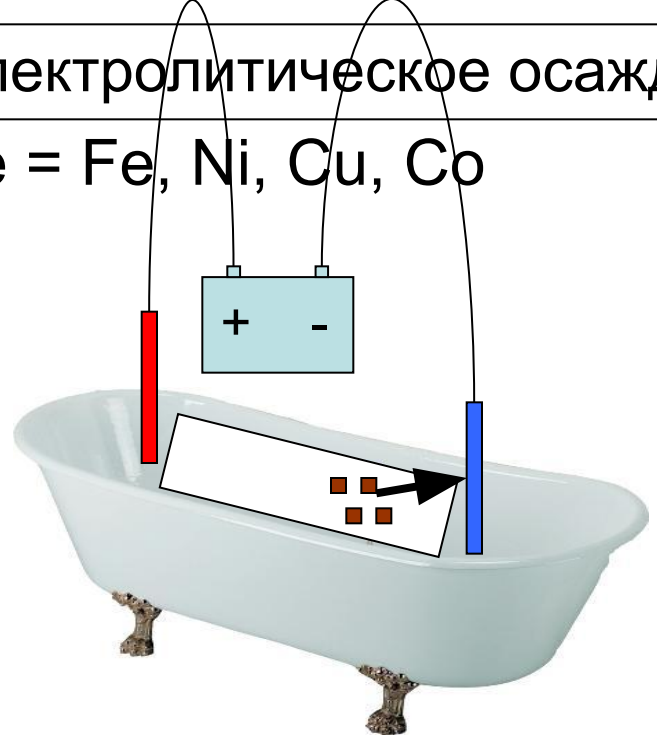
уменьшение размера частиц:

- снижение концентрации паров за счет снижения перегрева металла и уменьшения диаметра проволоки

- уменьшение концентрации кислорода

Электролитическое осаждение

Me = Fe, Ni, Cu, Co



Раствор

↓

химическое взаимодействие НП с водой

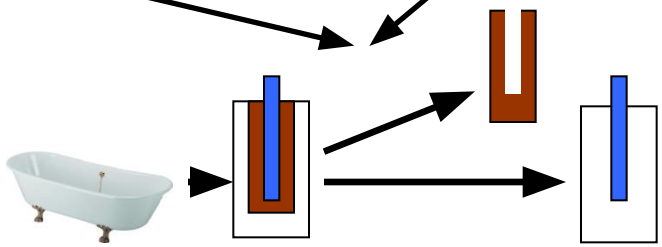
↓

их загрязнение

Расплав

↓

малая реализация процесса



Термическое разложение

Исходные вещества для

Оксидов ↓ **спиртовые производные (низкая температура, глубокая очистка)**

Металлов ↓ **формиаты, оксалаты, карбонилы**

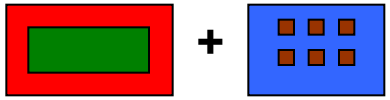
Твердых растворов ↓ **смешанные оксалаты** → **восстановление в водороде**

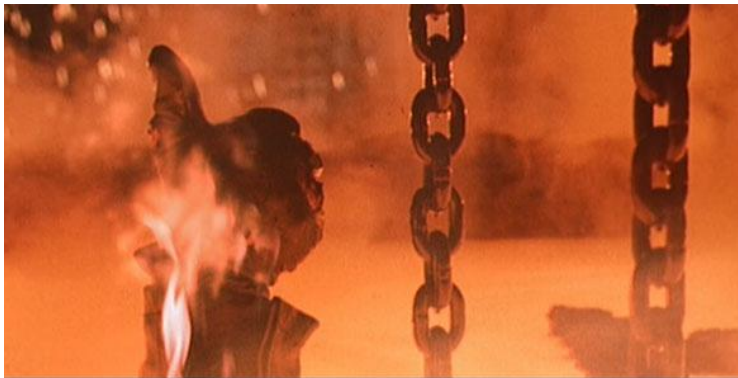
Размер частиц:

1)

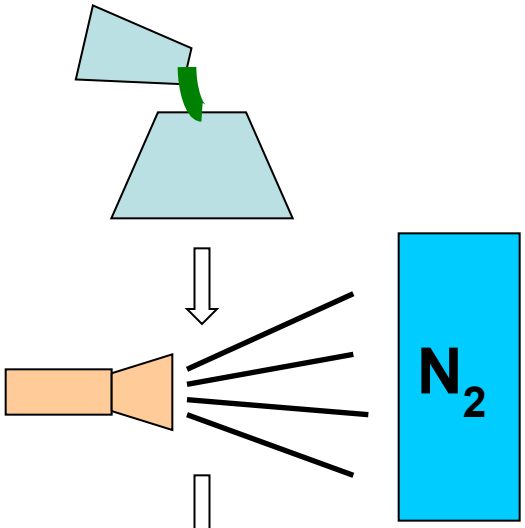
2)

2)↓:





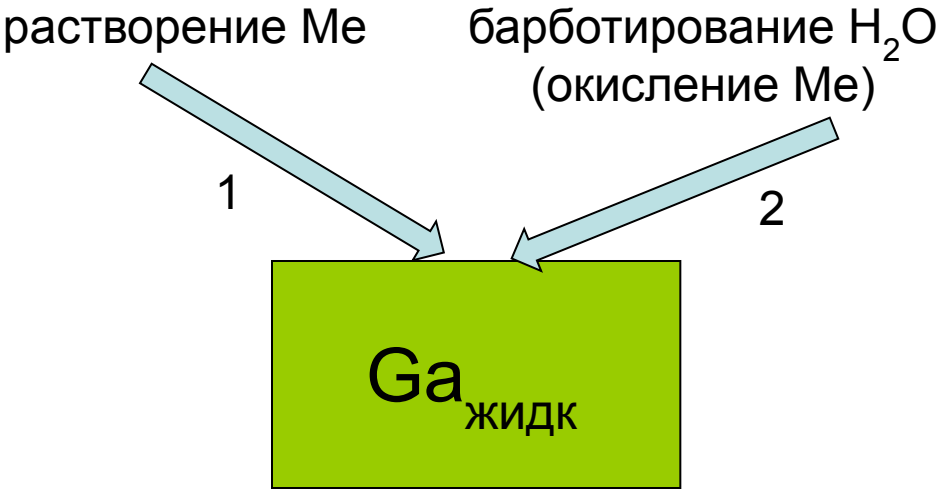
Криохимический синтез



$P_{равн} \rightarrow P_{среды} \uparrow T$

Прокаливание на воздухе

Синтез в жидких металлах



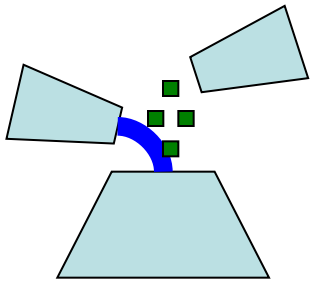
Растворимость Me > 0,1 масс.%
Сродство Me к O_2 > сродства Ga к O_2

Селективное окисление приводит к формированию высокодисперсных аморфных оксидов

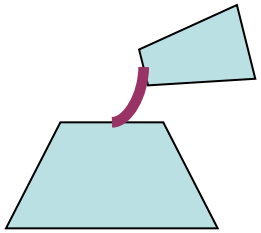
Методы химической конденсации

Химическая конденсация - объединение атомов, молекул или ионов с образованием частиц дисперсной фазы в результате протекания химических реакций

Осаждение из растворов



Регулирование условий (pH, T)



Термообработка на воздухе

Исходные вещества:

- NO_3^-
- Cl^-
- SO_4^{2-}

Осадитель:

- NH_4OH
- $NaOH$
- $H_2C_2O_4$
- $(NH_4)_2C_2O_4$

Осаждение из растворов

$$Me_x(A)_y + KOH \rightarrow Me_n(OH)_m + KA$$

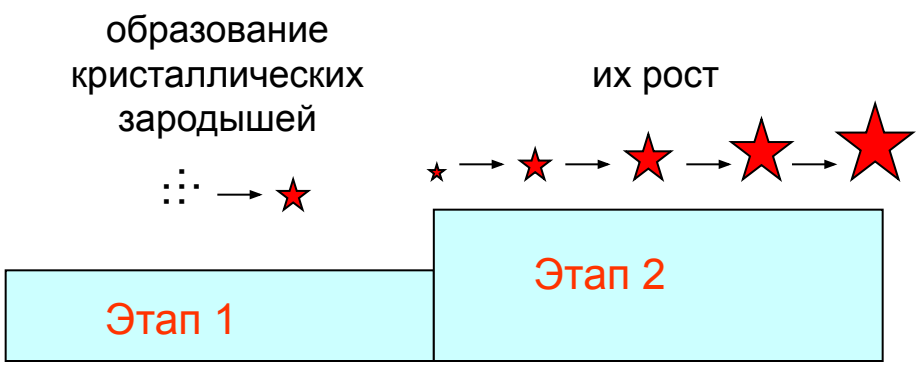
Me - металл

K - катион

A - анион

+
- совместное осаждение нескольких гидроксидов
- нет сложного оборудования

–
- содержание примесей
- значительный рост частиц во время синтеза
- широкий разброс частиц по размерам



Увеличение дисперсности:

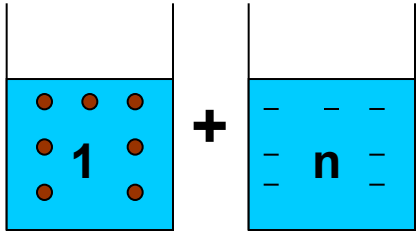
- большие пересыщения
- высокие скорости перемешивания
- наличие затравочных кристаллов

Золь-гель метод

Золь – дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой

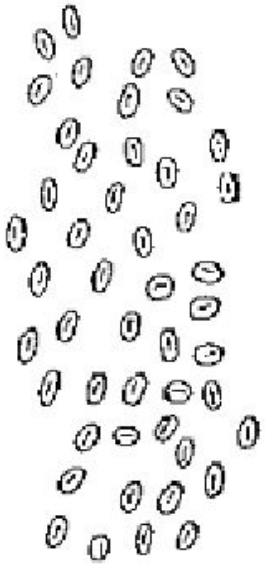
Гель – структурированный золь – представляет собой студенистое тело, трёхмерную структуру из дисперсных частиц, в промежутках между которыми находится жидкая дисперсионная среда

Золь → **Гель**

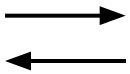


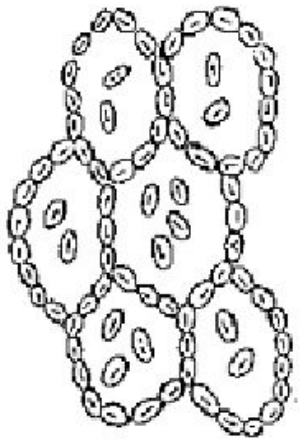
Наиболее распространены следующие варианты золь-гель технологии:
- гидролиз солей металлов при повышенных температурах
- частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля соответствующего водного оксида
- полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка и образованием стабильного гидрозоля
- гидролиз металлорганических соединений

Золь-гель метод

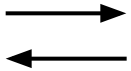


ЗОЛЬ

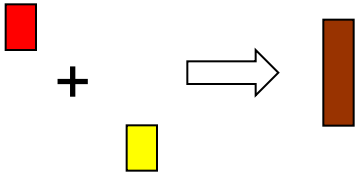




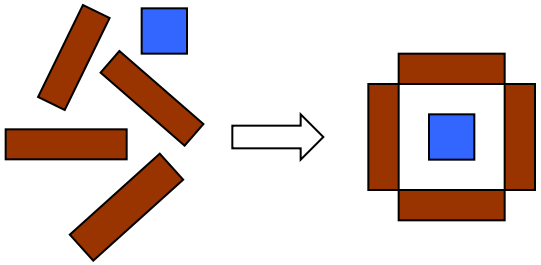
ГЕЛЬ



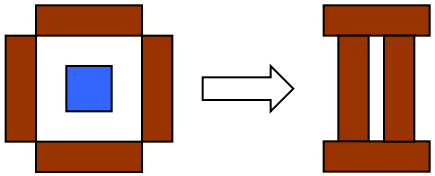
КСЕРОГЕЛЬ



формируется химический состав продукта, высокодисперсный коллоидный раствор-золь. $d = 10^{-9} – 10^{-6}$ м



появление коагуляционных контактов между частицами и начало структурообразования



удаление дисперсионной среды → появление прочных фазовых контактов

~~тиксотропия~~

Этап 1 | **Этап 2** | **Этап 3**

Получение золей

а) Гидролиз солей металлов:

$MeCl_n + H_2O \rightarrow MeO_m + HCl$ Me = Ti, Zr

$MeCl_n + H_2O \rightarrow Me(OH)_m + HCl$ Me = Fe, Al

б) Гидролиз и поликонденсация алкоксидов металлов:

$Me(OR)_n + xH_2O = Me(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH$ (гидролиз)

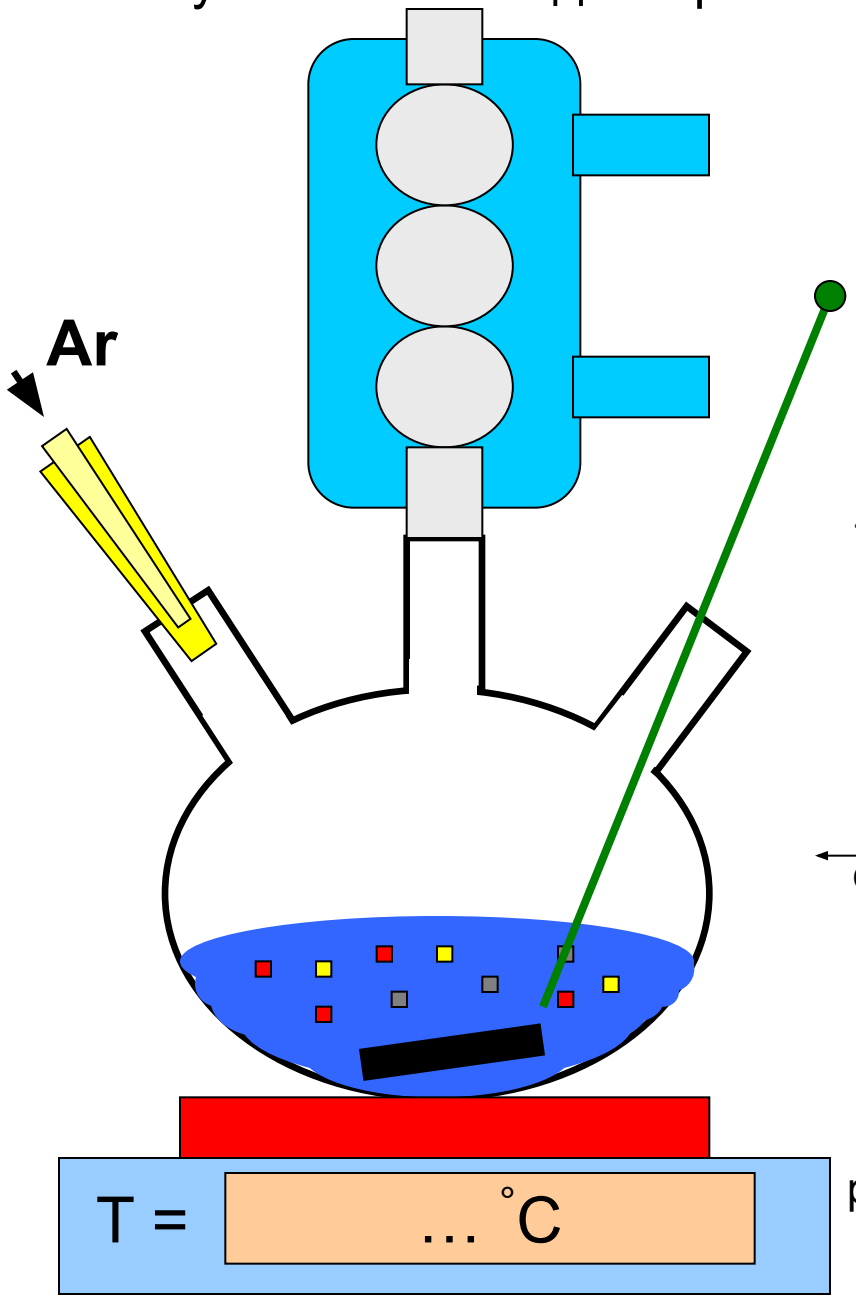
$Me(OH)_x(OR)_{n-x} = (n/2)MeO + (2x-n)/2*H_2O + (n-x)ROH$ (конденсация)

Me = Ti, Zr R = алкильная группа

процесс → образование золя (разбавленные растворы, введение ПАВ)

процесс → коагулирование

…+ Получение коллоидных растворов ZnO



в) Термолиз солей металлов в органических неполярных растворителях:

Me = Zn, Fe, Co, In, Ce, Sn

диоктиловый эфир,
триоктилфосфиноксид,
олеиновая кислота
(180 °C)
+
$Zn(Pr)_2$ (в толуоле)
(50-70 °C)

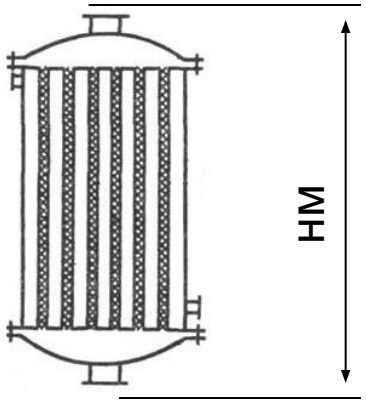
осадок

+
$ацетон_{изб}$
↓
ZnO
+
редиспергация в гептане

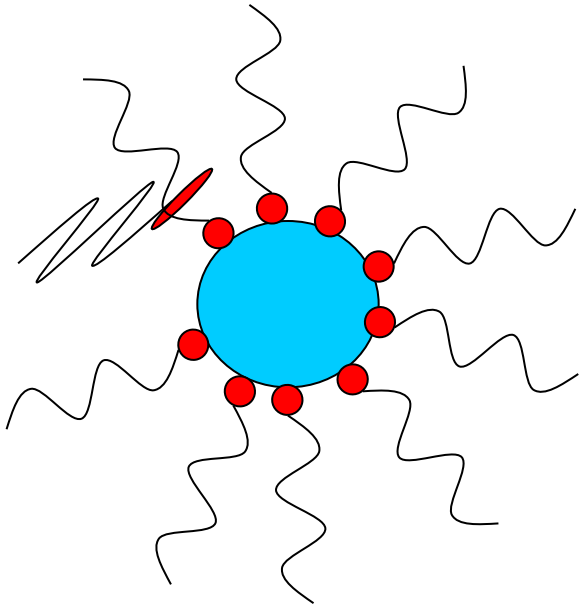
$Zn(NO_3)$, олеиламин,
олеиновая кислота
(90-100 °C)
+
дефиниловый эфир
↓
150-320 °C
↓
ZnO
+
редиспергация в гептане

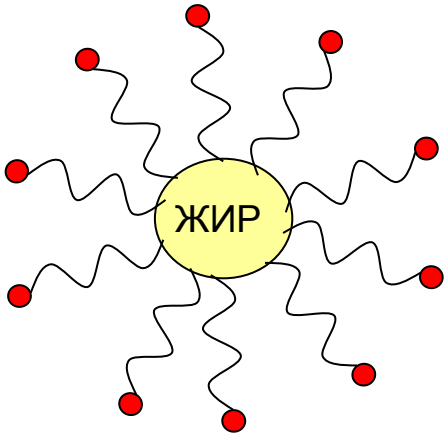
А. С. Шапорев «Гидро- и сольвотермальный синтез и функциональные свойства нанокристаллического оксида цинка»

Образование наночастиц в микроэмульсиях

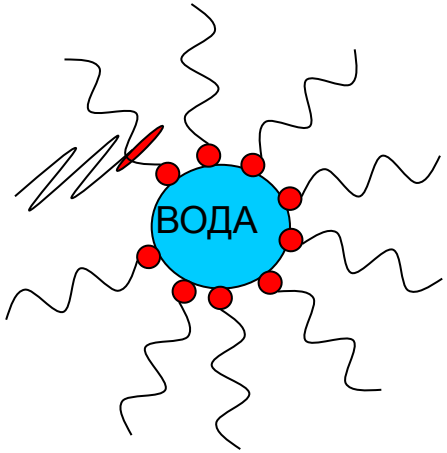


=





Прямая мицелла



Обратная мицелла

Образование наночастиц в микроэмульсиях

!!! Солюбилизация – *значительное увеличение растворения внутри мицеллы веществ, плохо растворяющихся в жидкой дисперсионной среде*

Образование устойчивых изотропных систем - **микроэмульсий**

Солюбилизация

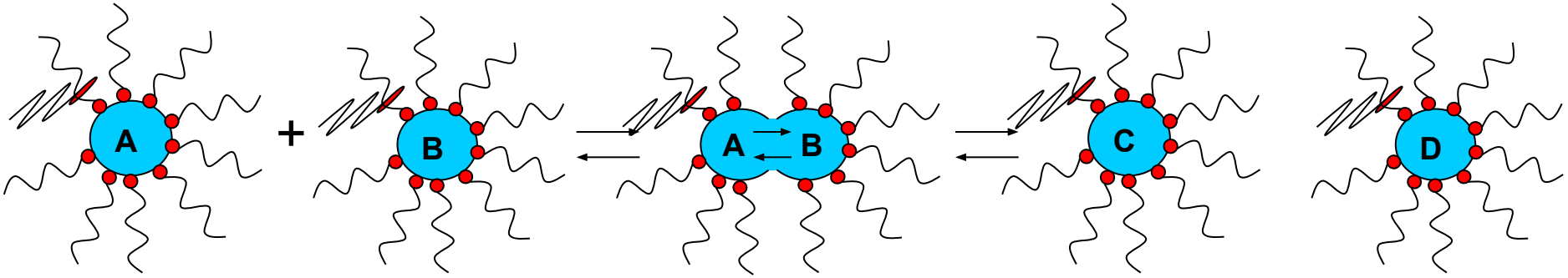
Природа контактирующих фаз

Наличие электролита

Температура

Природа ПАВ

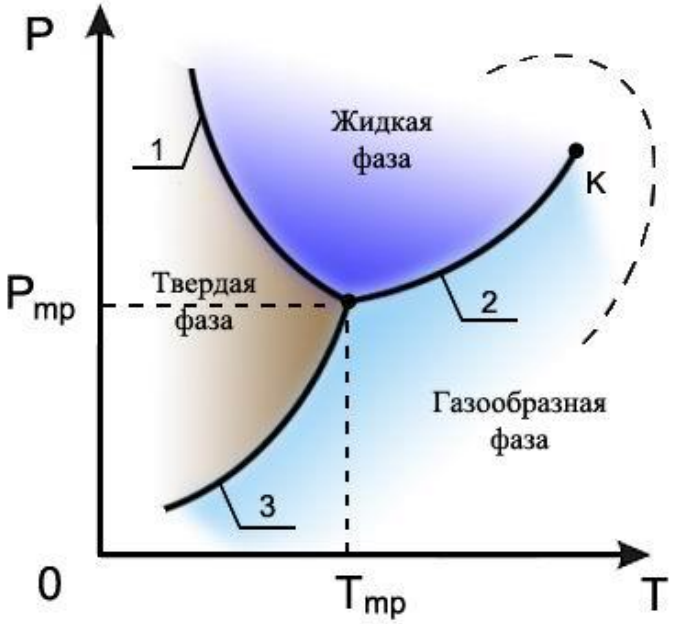
Широкие пределы растворимости, изменение свойств и скорости реакции

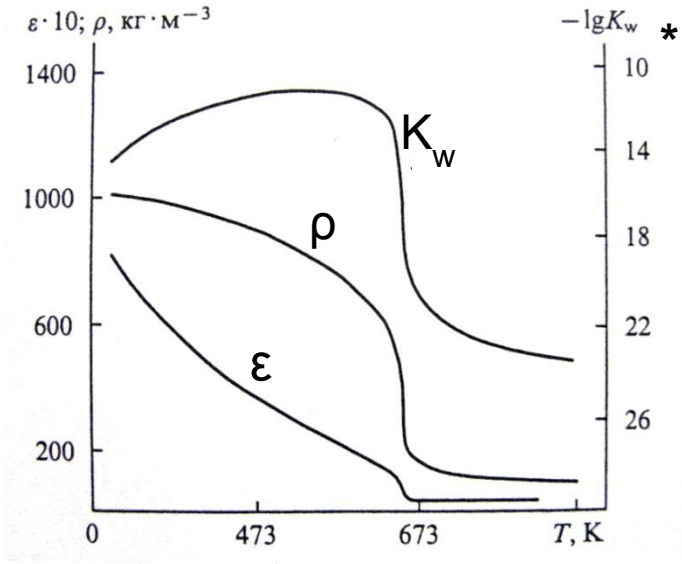


Синтез в суб- и сверхкритической воде

ГАЗ = ЖИДКОСТЬ

К = { **T=646,9 К**, **P=22,06 МПа**, **ρ=322 кг/м³** }





Растворимость
- при ↑T ↑Растворимость
- при ↓ε
  - ↑Растворимость органики
  - ↓Растворимость ионных соединений
- Влияет изменение параметров

* А. А. Галкин, В. В. Лунин «Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций»

Гидротермальный синтез = Гетерогенная реакция в водной среде при T>373 K и P>0,1 МПа,

ВОДА → среда, передающая давление

ВОДА → среда для осуществления реакции; растворение веществ не растворяющихся при обычных условиях

Синтез фаз, не стабильных при высоких температурах

Механизм образования оксидов:

$$ML_x + xH_2O = M(OH)_x + xHL \quad \textbf{(гидролиз)}$$

$$M(OH)_x = MO_{x/2} + x/2H_2O \quad \textbf{(дегидратация)}$$

$$V_{общая} = f(T, K_w, \varepsilon)$$

$K_{w\ (субкрит)} > K_{w\ (крит.)}$ ⇨ Гидролиз (субкрит.) > Гидролиз (крит.)

$\varepsilon_{(субкрит.)} > \varepsilon_{(крит.)}$ ⇨ Дегидратация (субкрит.) < Дегидратация (крит.)

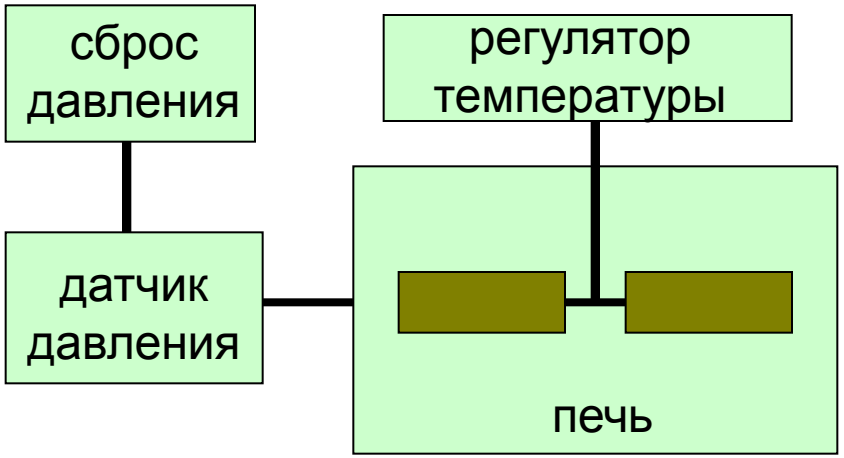
Синтез многокомпонентных оксидов

проточные реакторы – истинные растворы солей

закрытые реакторы – соосажденные гидроксиды (различные скорости гидролиза солей, постепенный нагрев автоклава, формирование оксидов разделено во времени)

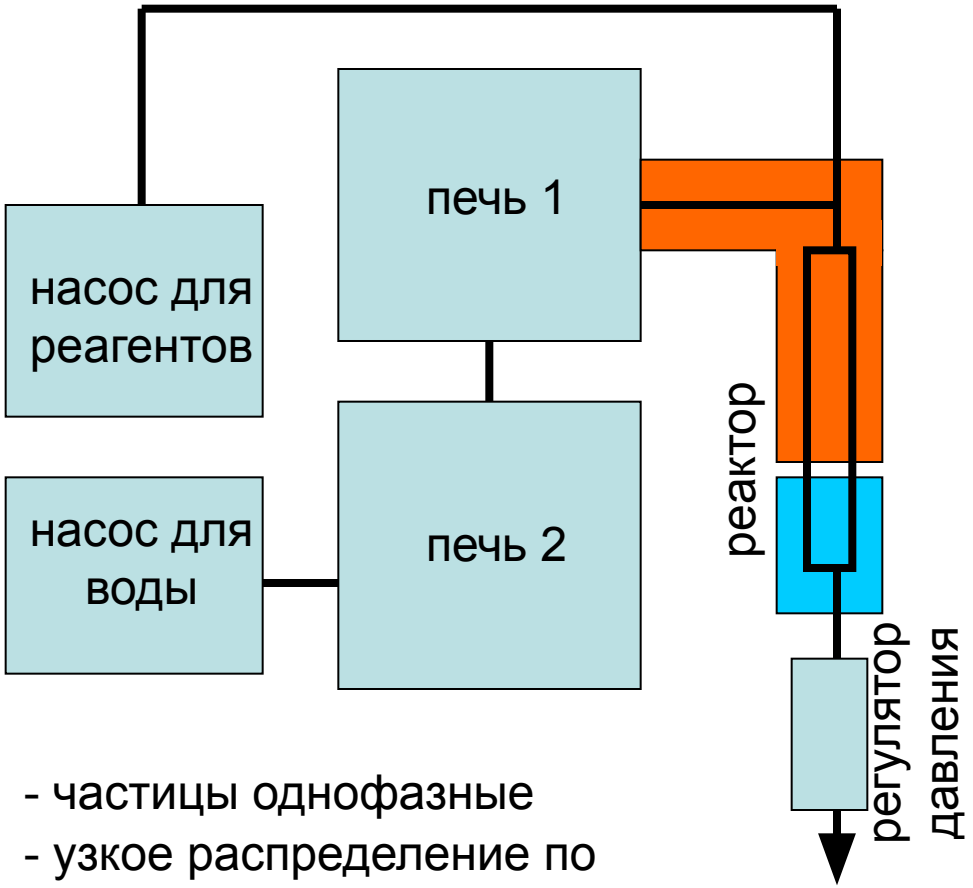
Аппаратное оформление

реактор закрытого типа



- оксидные частицы часто не однофазные
- неоднородное распределение по размерам
- τ = минуты – дни.

проточная система

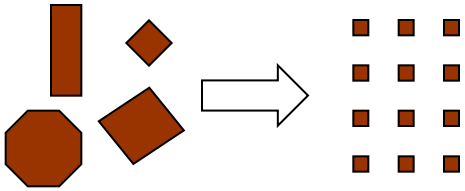


- частицы однофазные
- узкое распределение по размерам
- τ = секунды.
- T=503-673 K P=25-35 МПа

Микроволновая обработка

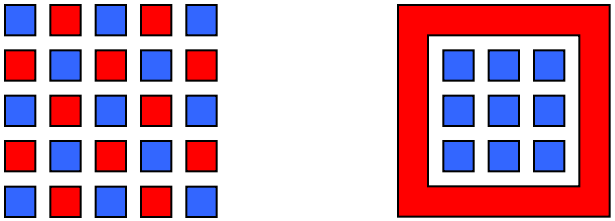
+: -быстрота и низкая инерционность нагрева
-отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя
-однородность нагрева материала по всему объёму
-возможность избирательного нагрева компонентов смеси
-высокий коэффициент полезного действия

Подбор системы для проведения микроволнового нагрева
- высокая теплопроводность
- высокий фактор диэлектрических потерь



«Гибридный» микроволновый нагрев

- плохо поглощает при $T_{комн}$
- хорошо поглощает при $T_{комн}$

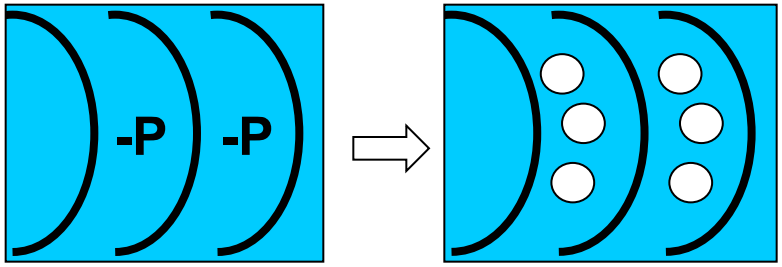


Ультразвуковая обработка

Увеличение акустической энергии

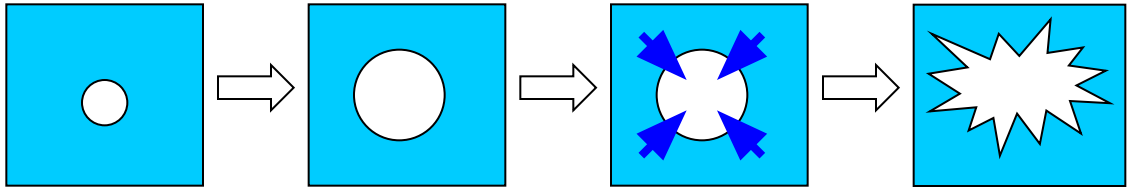
⇩

Кавитации



Инициирование сонохимической реакции:

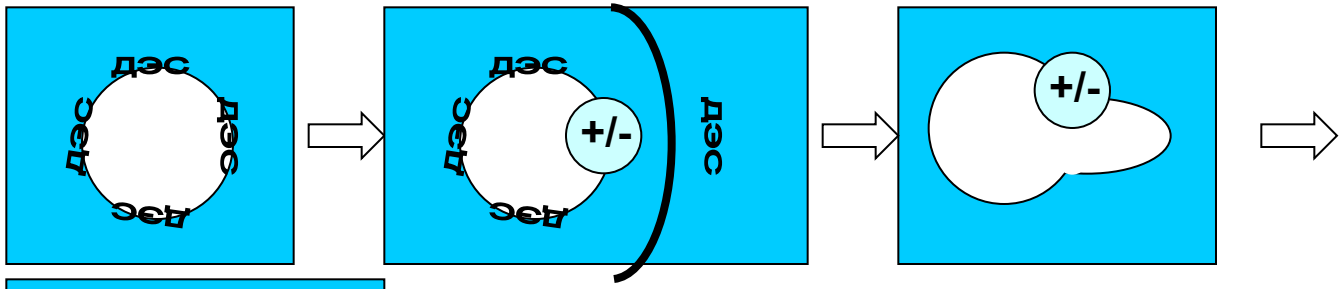
горячая точка

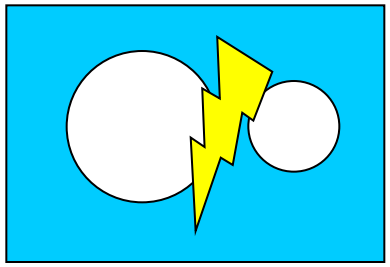


T = 5000 K

P = 500-1000 атм.

локальная электризация

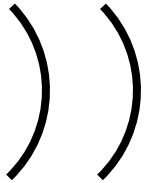




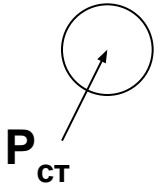
Ультразвуковая обработка

Кавитация

Стационарная:



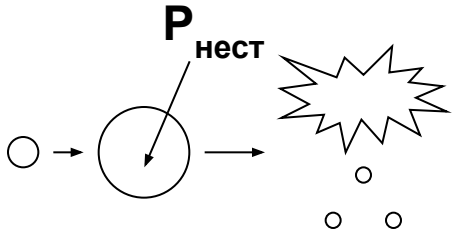
длительное τ



$P_{нест} < P_{ст}$

Нестационарная:

τ = несколько циклов



Сонохимический синтез оксидов

+ **сонолиз**

$$H_2O \xrightarrow{УЗ} H^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2$$

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

Red/OX **Роль кавитации**

- **механическое воздействие**

Сонохимические процессы и гидротермальный синтез

- **увеличение скорости зародышеобразования**
- **узкое распределение по размерам**
- **увеличение содержания термодинамически стабильных фаз**

Заключение