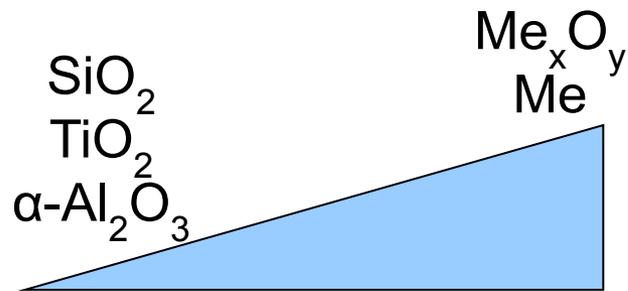
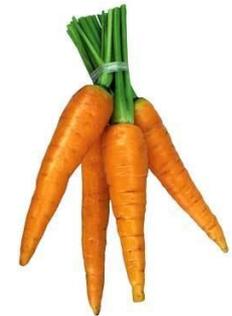


Методы получения оксидных наночастиц и нанопорошков

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



Применение:



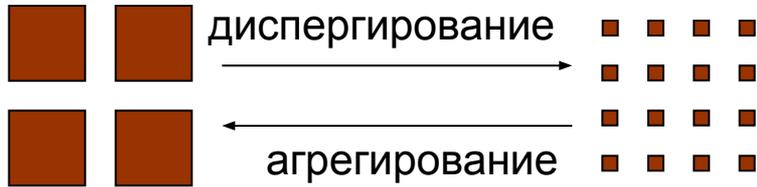
Лауреат нобелевской премии Т. Сведберг предложил разделить методы получения ультрадисперсных частиц на две группы:

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

Конденсационные
(химическая или физическая конденсация)

Механическое воздействие

Механосинтез

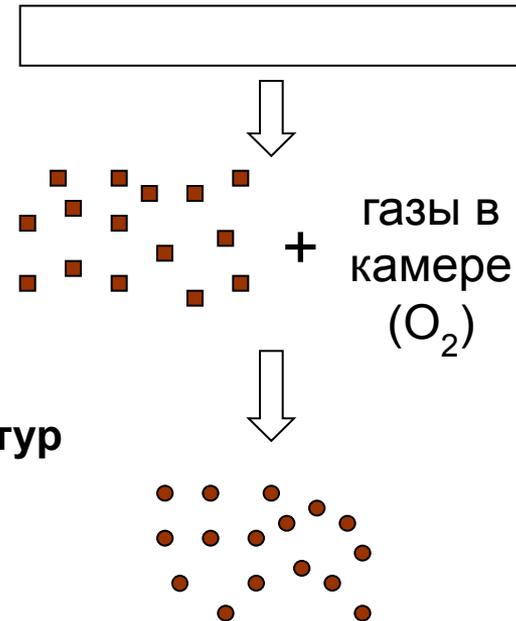


Механический импульс
↓
Напряжения в приконтактных областях

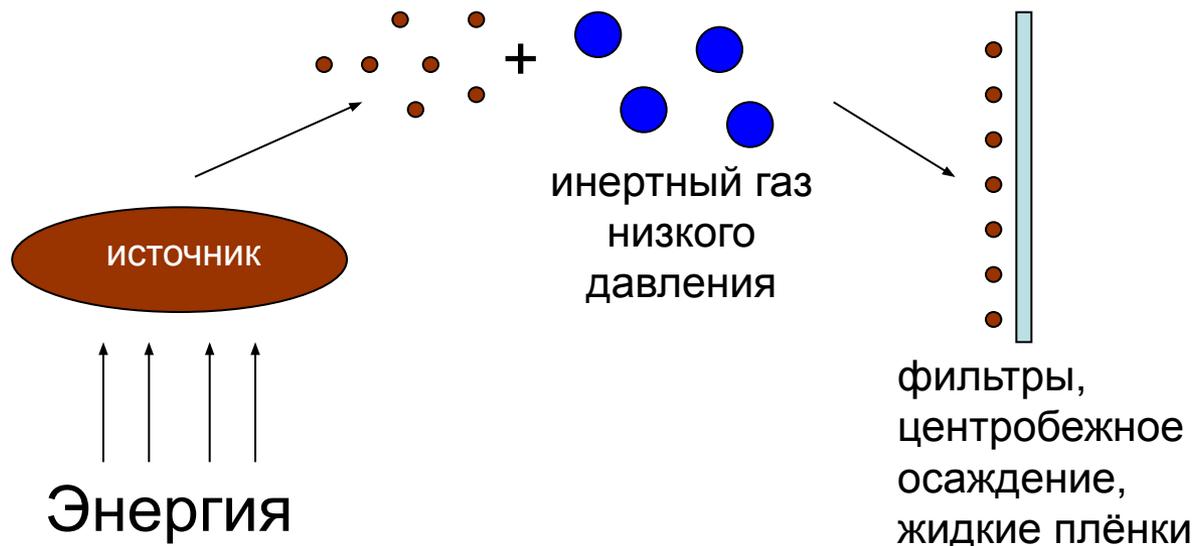
Релаксация:

- выделение тепла
- диспергирование
- появление аморфных структур
- химическая реакция

Ударно-волновой синтез



Газофазный синтез

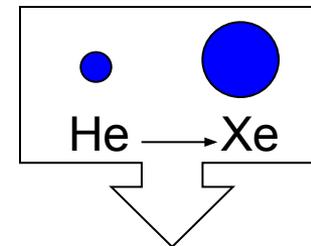
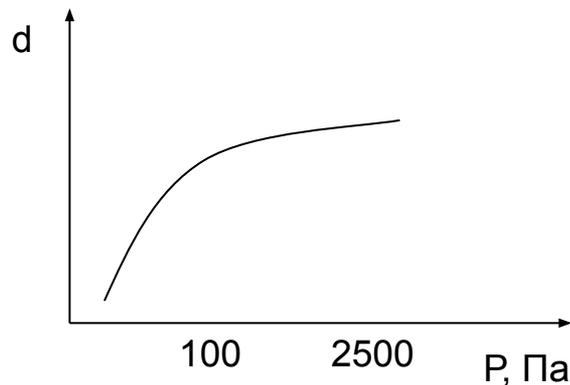


Источник:
массивный
оксид

Источник:
металлы +
газ-реагент

Энергия:
электронный
пучок

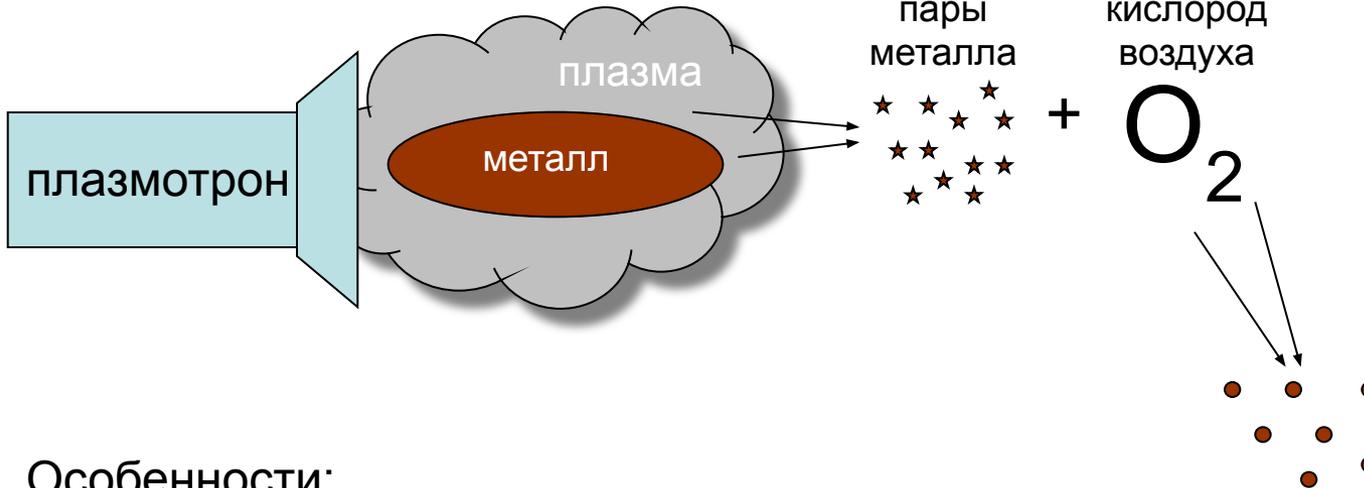
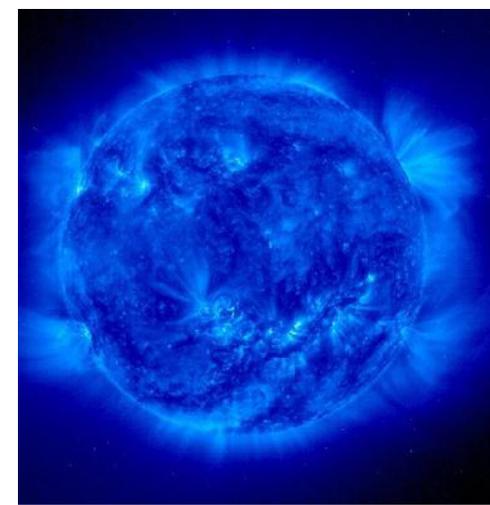
Энергия:
лазерный
импульс



увеличение размера
частиц в несколько
раз

сферические $< d=20$ нм $<$ ограненные

Плазмохимический синтез



Особенности:

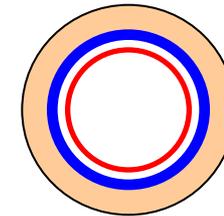
- высокая скорость образования зародышей
 - малая скорость роста
- за счет:
- сверхбыстрый нагрев
 - сверхбыстрое охлаждение



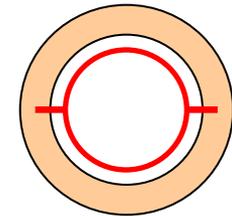
+

- высокая скорость образования и конденсации
- высокая производительность
- универсальность
- низкая материалоемкость

содержание примесей:



реактор с вихревой стабилизацией плазмы



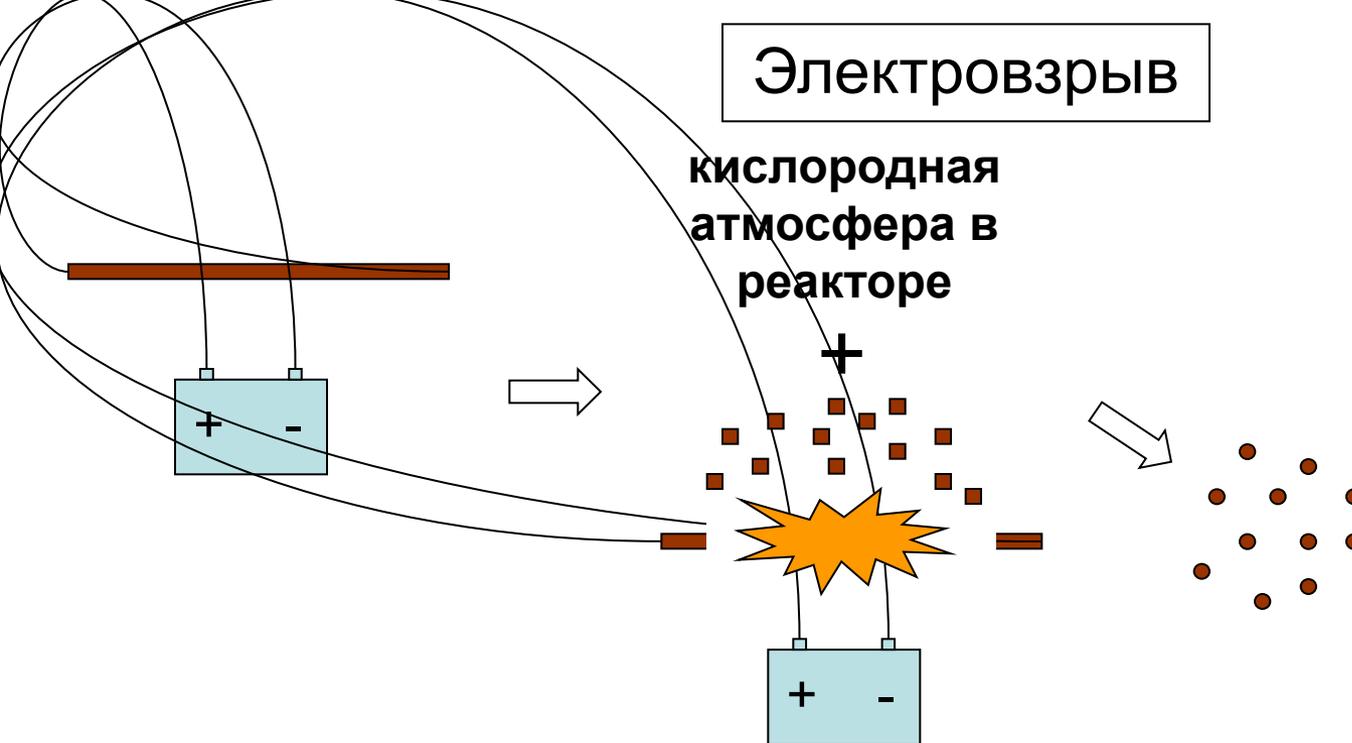
многодуговые реакторы

-

- широкое распределение частиц по размерам

Электровзрыв

кислородная атмосфера в реакторе



Металлическая проволока $d=0,1 - 1$ мм

Импульс тока

$$t = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ с}$$

$$j = 10^4 - 10^6 \text{ А/мм}^2$$

перегрев выше температуры плавления, расширение $V=5-10^3$ м/с,

взрывообразное диспергирование

нагрев проводника и незначительное расширение

Этап 1

Этап 2

уменьшение размера частиц:

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

- уменьшение концентрации кислорода

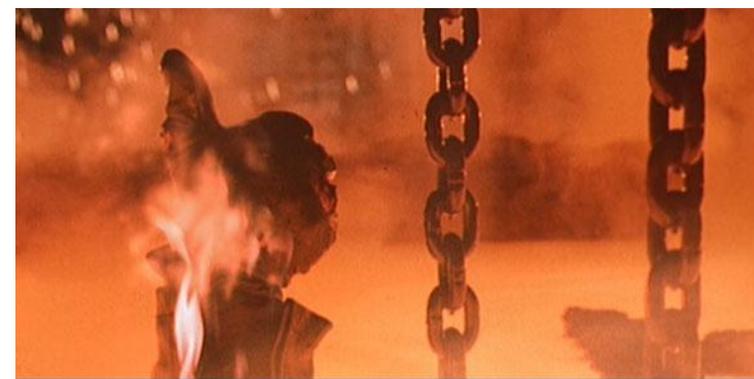
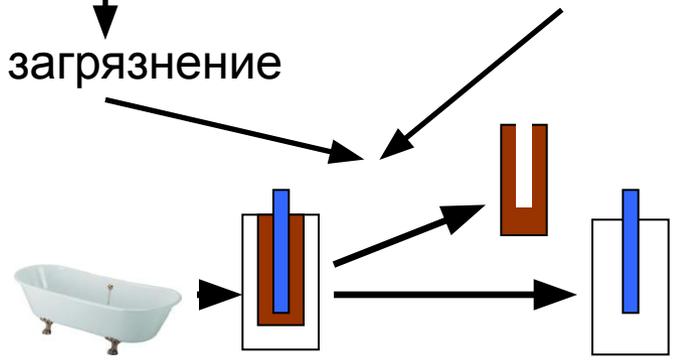
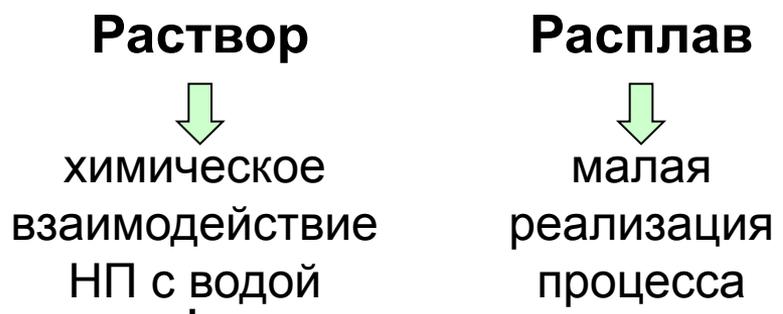
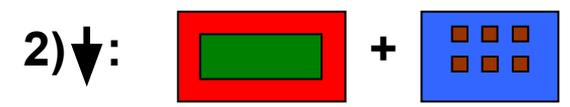
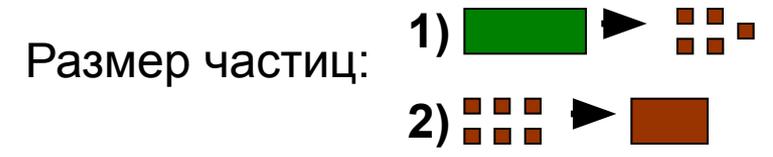
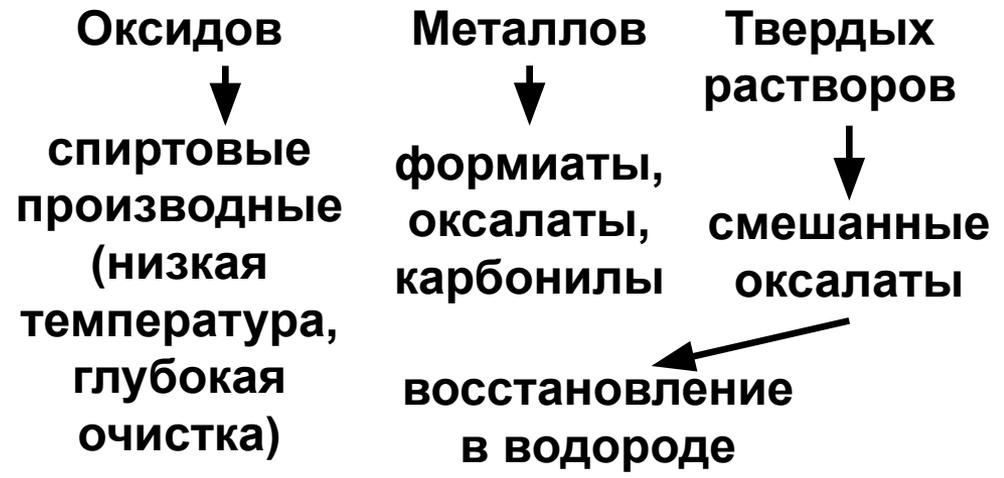
Электролитическое осаждение

Me = Fe, Ni, Cu, Co

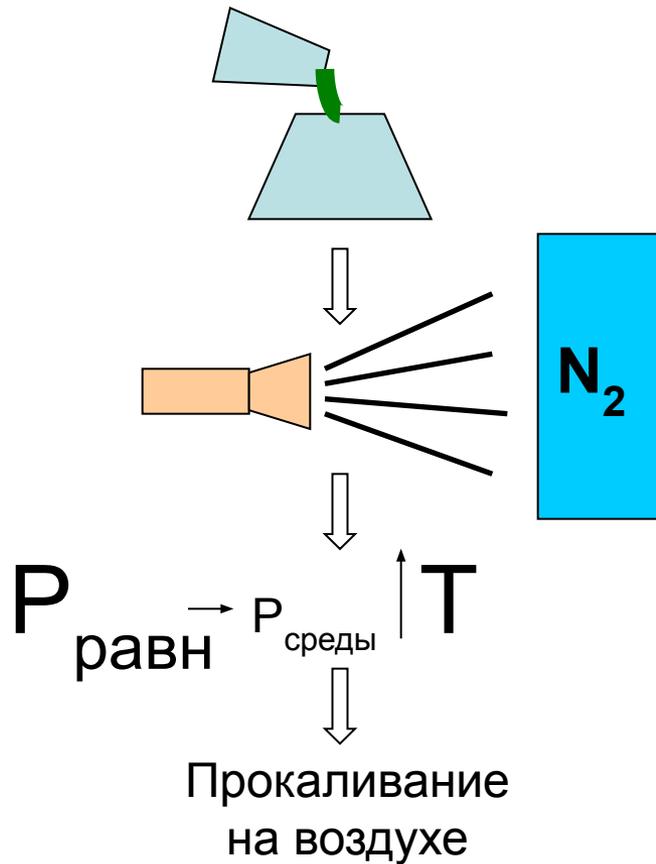


Термическое разложение

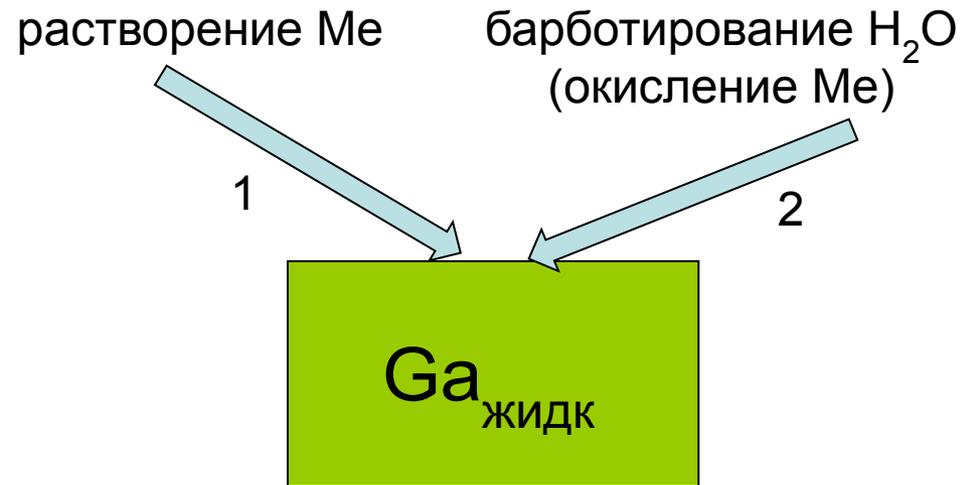
Исходные вещества для



Криохимический синтез



Синтез в жидких металлах



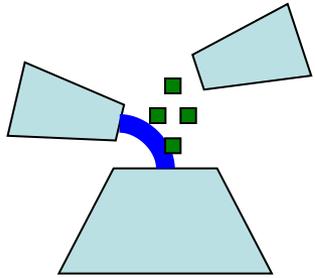
Растворимость Me $> 0,1$ масс. %
Сродство Me к $O_2 >$ сродства Ga к O_2

Селективное окисление приводит к формированию высокодисперсных аморфных оксидов

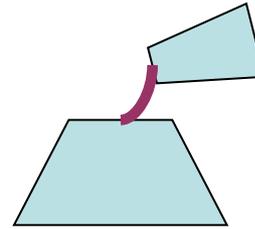
Методы химической конденсации

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

Осаждение из растворов



Регулирование условий (pH, T)



Исходные вещества:

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

Осадитель:

- NH_4OH
- NaOH
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$



Термообработка на воздухе

Осаждение из растворов



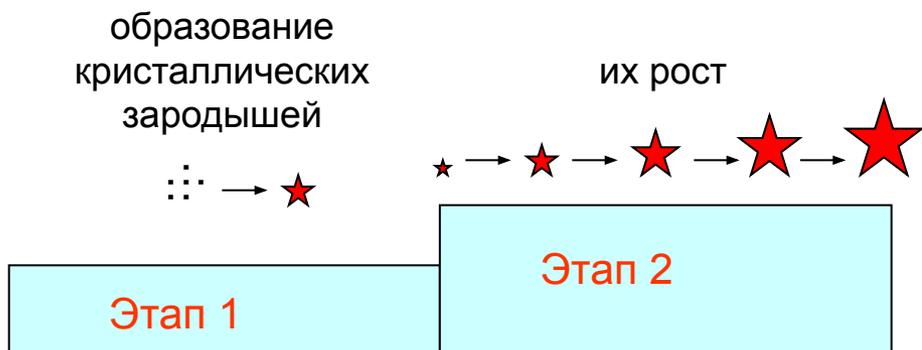
- + - совместное осаждение нескольких гидроксидов
- нет сложного оборудования

Me - металл

K - катион

A - анион

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



Увеличение дисперсности:

- большие пересыщения
- высокие скорости перемешивания
- наличие затравочных кристаллов

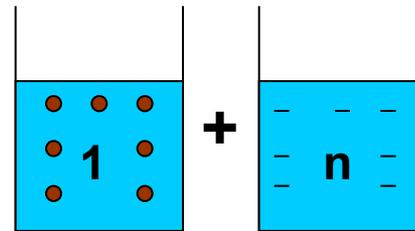
Золь-гель метод

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

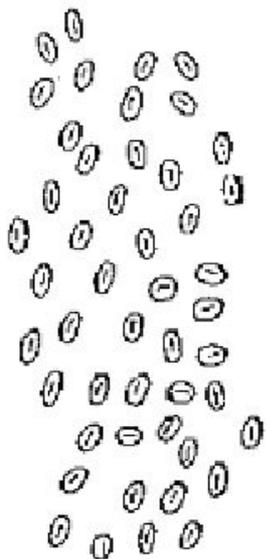


Золь → **Гель**

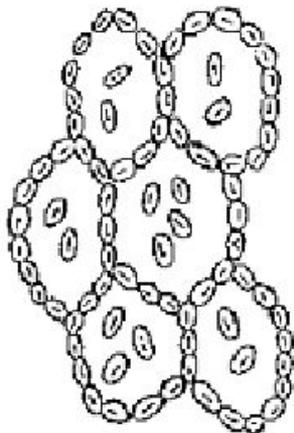


- Наиболее распространены следующие варианты золь-гель технологии:
- гидролиз солей металлов при повышенных температурах
 - частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля соответствующего водного оксида
 - полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией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

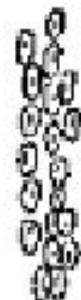
Золь-гель метод



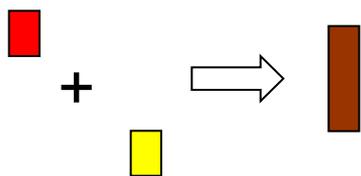
ЗОЛЬ



ГЕЛЬ

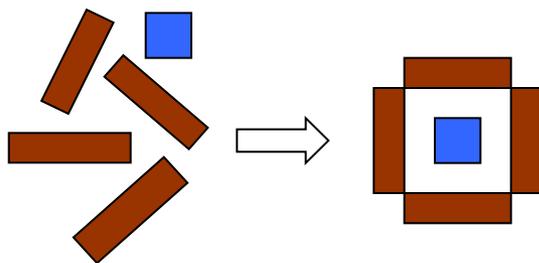


КСЕРОГЕЛЬ



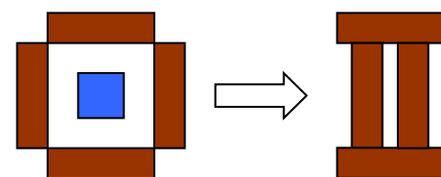
формируется химический состав продукта, высокодисперсный коллоидный раствор-золь.
 $d = 10^{-9} - 10^{-6}$ м

Этап 1



появление коагуляционных контактов между частицами и начало структурообразования

Этап 2

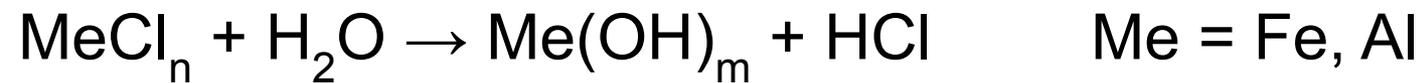
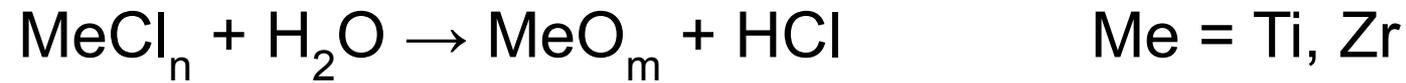


удаление дисперсионной среды → появление прочных фазовых контактов
~~тиксотропия~~

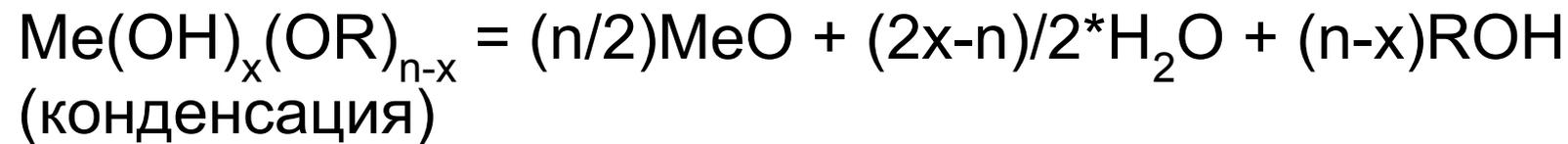
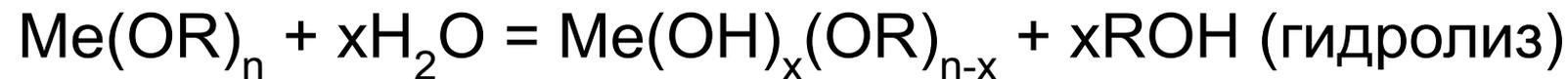
Этап 3

Получение золей

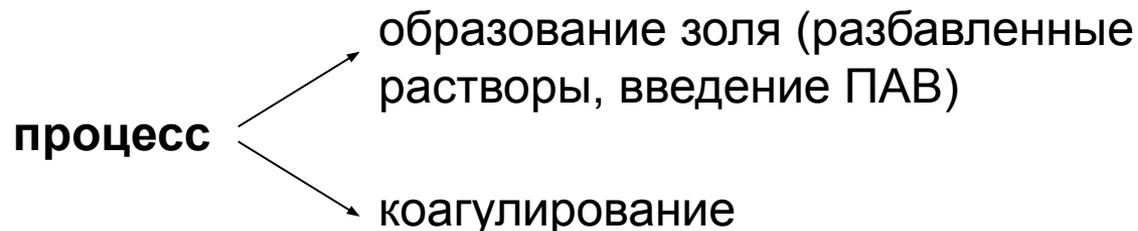
а) Гидролиз солей металлов:



б) Гидролиз и поликонденсация алкоксидов металлов:

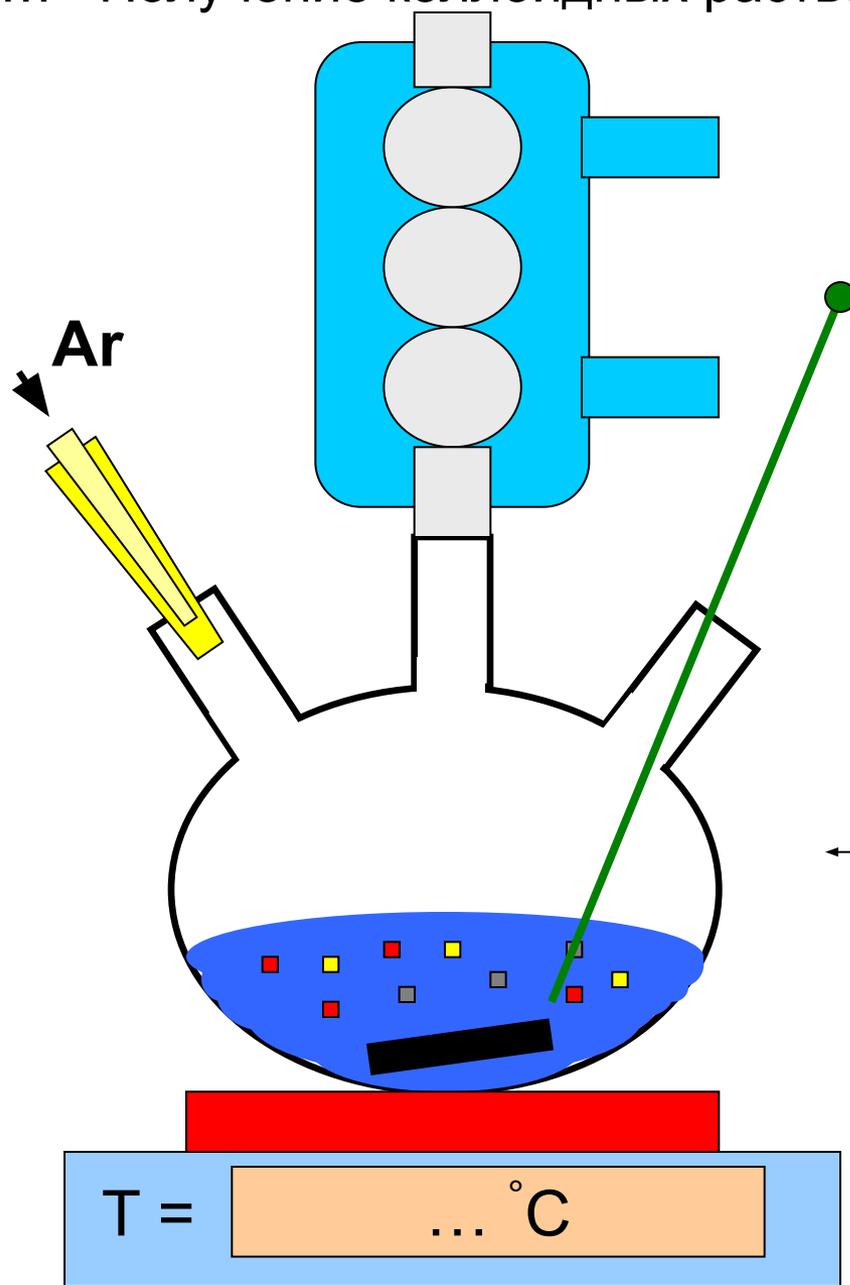


$\text{Me} = \text{Ti, Zr}$ $\text{R} = \text{алкильная группа}$



...+ Получение коллоидных растворов ZnO в) Термолиз солей металлов в органических неполярных растворителях:

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

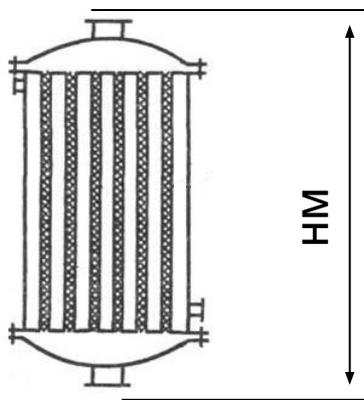


диоктиловый эфир,
 триоктилфосфиноксид,
 олеиновая кислота
 (180 °C)
 +
 Zn(Pr)₂ (в толуоле)
 (50-70 °C)

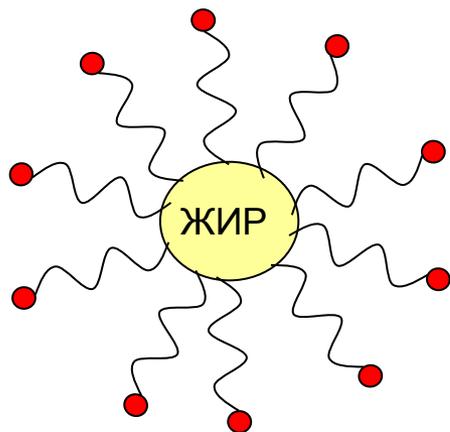
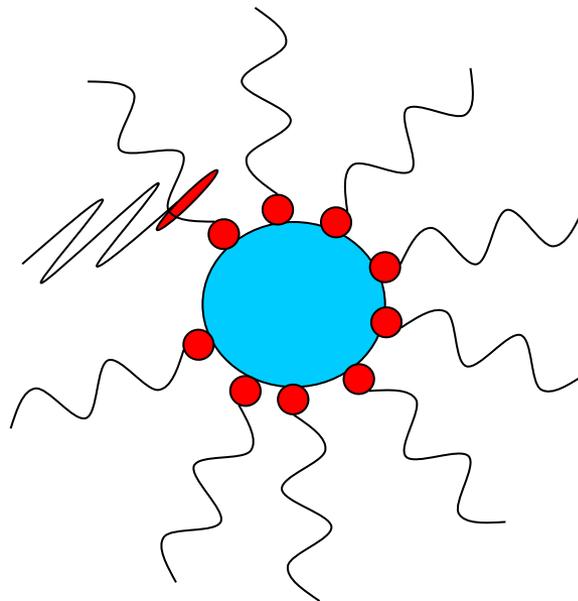
← осадок
 +
 ацетон_{изб}
 ↓
 ZnO
 +
 редиспергация в гептане

Zn(NO₃)₂, олеиламин,
 олеиновая кислота
 (90-100 °C)
 +
 дефиниловый эфир
 ↓
 150-320 °C
 ↓
 ZnO
 +
 редиспергация в гептане

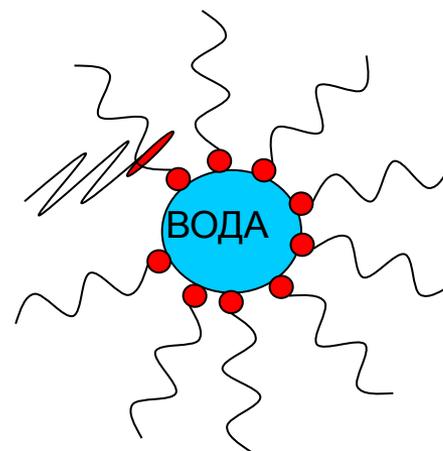
Образование наночастиц в микроэмульсиях



=



Прямая мицелла

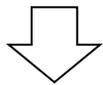


Обратная мицелла

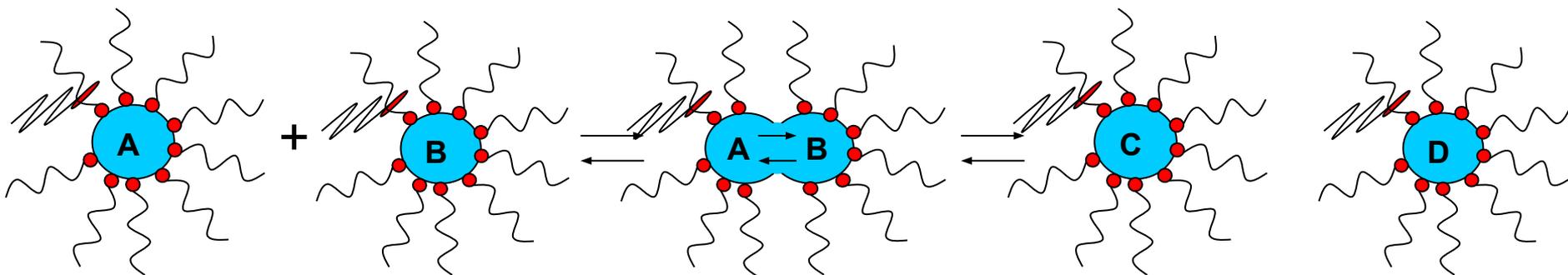


Образование наночастиц в микроэмульсиях

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



Образование устойчивых изотропных систем - **микроэмульсий**

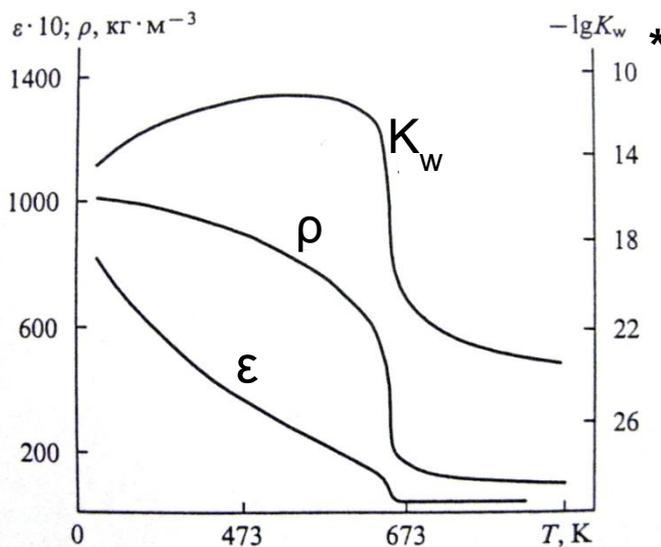
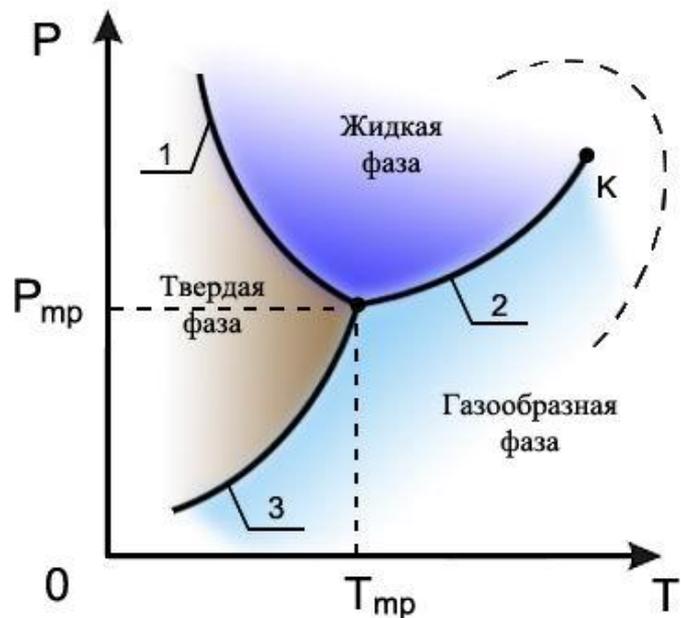


Синтез в суб- и сверхкритической воде

ГАЗ = ЖИДКОСТЬ

K =

T=646,9 К
P=22,06 МПа
 $\rho=322 \text{ кг/м}^3$



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»

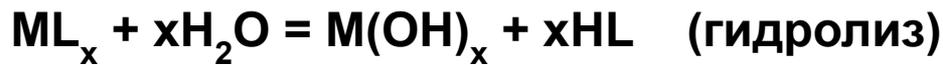
Гидротермальный синтез

= Гетерогенная реакция в водной среде при $T > 373 \text{ K}$ и $P > 0,1 \text{ МПа}$,

ВОДА $\left\{ \begin{array}{l} \text{среда, передающая давление} \\ \text{среда для осуществления реакции; растворение веществ не} \\ \text{растворяющихся при обычных условиях} \end{array} \right.$

Синтез фаз, не стабильных при высоких температурах

Механизм образования оксидов:



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

$$K_w (\text{субкрит.}) > K_w (\text{крит.}) \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Гидролиз} \\ (\text{субкрит.}) \end{array} > \begin{array}{l} \text{Гидролиз} \\ (\text{крит.}) \end{array}$$

$$\varepsilon (\text{субкрит.}) > \varepsilon (\text{крит.}) \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Дегидратация} \\ (\text{субкрит.}) \end{array} < \begin{array}{l} \text{Дегидратация} \\ (\text{крит.}) \end{array}$$

Синтез многокомпонентных оксидов

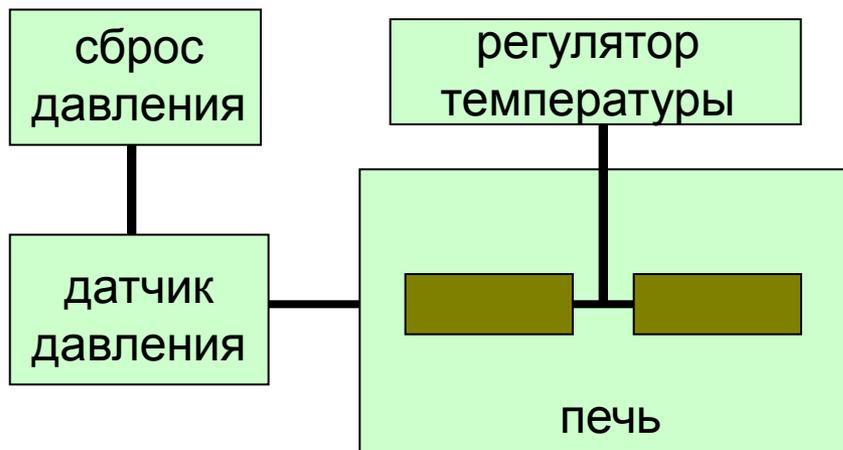
проточные реакторы – истинные растворы солей

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



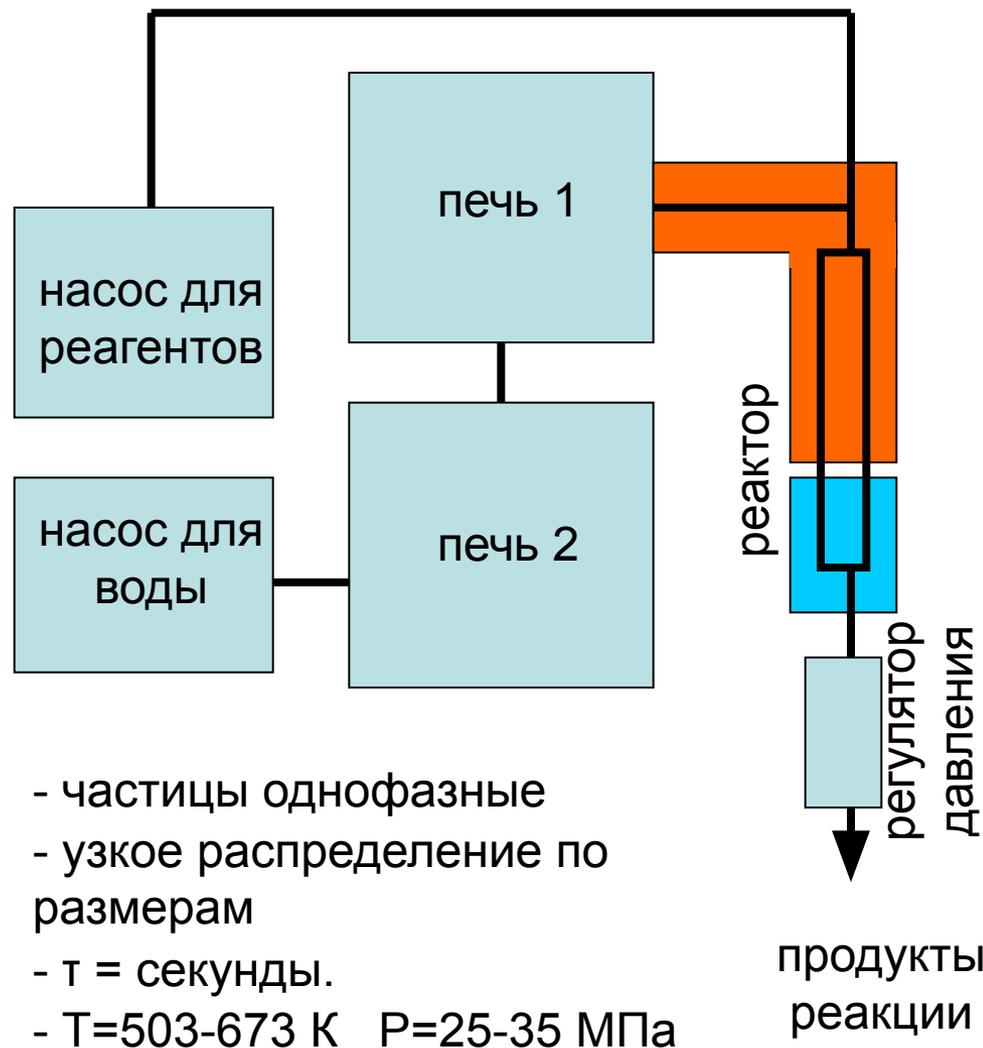
Аппаратное оформление

реактор закрытого типа



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

проточная система



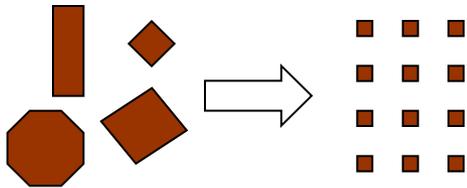
- частицы однофазные
- узкое распределение по размерам
- $t =$ секунды.
- $T=503-673$ К $P=25-35$ МПа

Микроволновая обработка

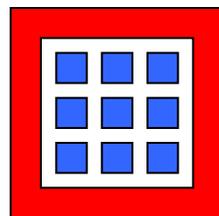
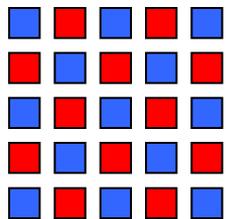
- + -быстрота и низкая инерционность нагрева
- отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя
- однородность нагрева материала по всему объёму
- возможность избирательного нагрева компонентов смеси
- высокий коэффициент полезного действия

Подбор системы для проведения микроволнового нагрева

- высокая теплопроводность
- высокий фактор диэлектрических потерь



«Гибридный» микроволновый нагрев

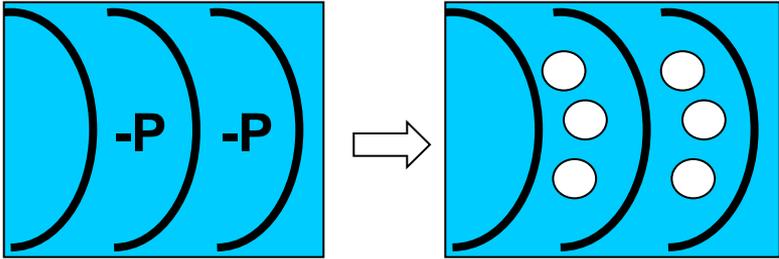


- - плохо поглощает при $T_{\text{КОМН}}$
- - хорошо поглощает при $T_{\text{КОМН}}$

Ультразвуковая обработка

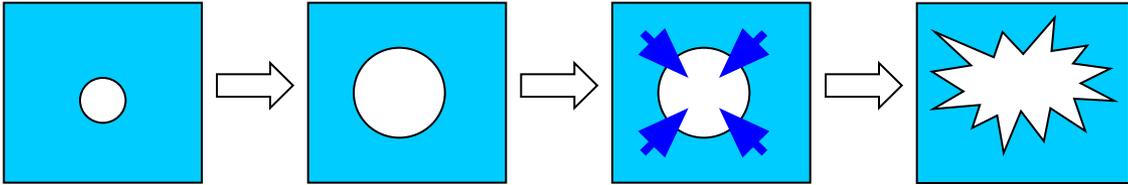
Увеличение акустической энергии

Кавитации



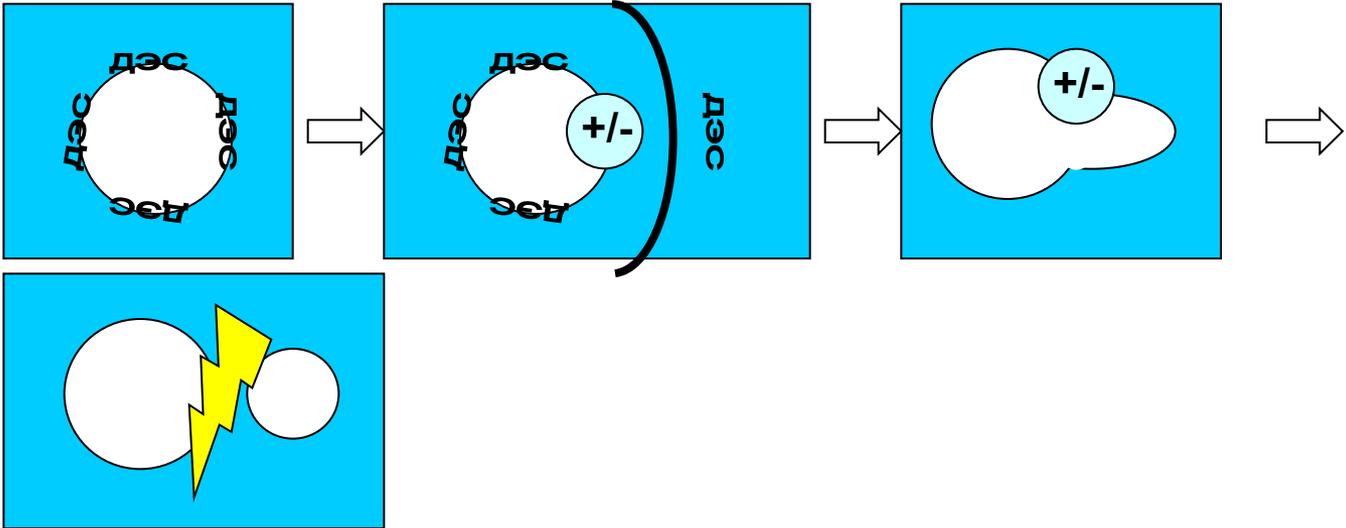
Инициирование сонохимической реакции:

горячая точка



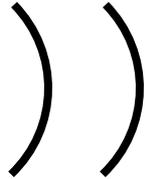
$T = 5000 \text{ K}$
 $P = 500-1000 \text{ атм.}$

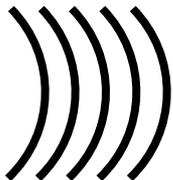
локальная электризация



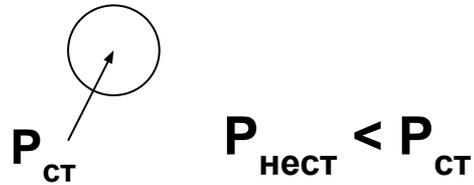
Ультразвуковая обработка

Кавитация

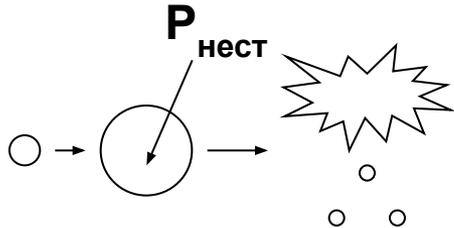
- Стационарная: 

- Нестационарная: 

длительное τ

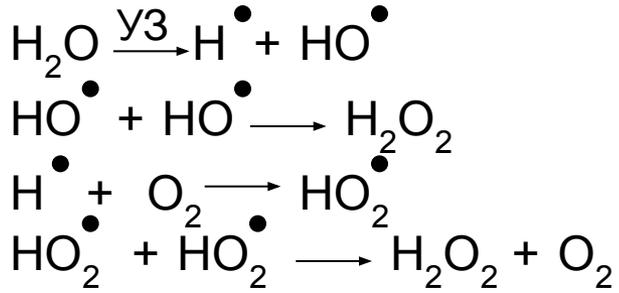


$\tau =$ несколько циклов



Сонохимический синтез оксидов

- + сонолиз



Red/OX Роль кавитации

- механическое воздействие

Сонохимические процессы и гидротермальный синтез

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

Заключение

