

Наноматериалы и нанотехнологии

Методы синтеза
Введение

Требования к материалам

1. При синтезе необходимо обеспечить устойчивость системы с гигантской поверхностной энергией.
2. Получение материала с требуемым размером кристаллов, узким распределением по размерам частиц, необходимой морфологией, химическим составом и микроструктурой.
3. Необходимо обеспечить устойчивость материала к нежелательной агломерации или слипанию после окончания процесса синтеза.
4. Материал должен быть химически стабилен.
5. Метод должен иметь высокую производительность и экономичность

Способы классификации методов синтеза наночастиц и наноматериалов

По типу образующихся структур:

- Наночастицы, порошки (3D)
- Нановолокна, нанотрубки (2D)
- Нанополенки, покрытия (1D)



- Bottom - up (конденсационные методы),
- Top-down (диспергирование, измельчение)

По методу получения:

- Химические методы,
- Физические методы,
- Биологические методы

В зависимости от фазы, в которой протекает синтез:

- В твердой фазе,
- В жидкой фазе,
- В газообразной фазе,
- В плазме, в пламени

1. Переход в газовую фазу путем испарения, распыления, конденсации или химических реакций между компонентами газовой фазы. Также используется разложение прекурсоров (пиролиз, плазма, лазер). Для получения тонких слоев используют поток частиц, конденсирующихся на подложке. Возможно также формирование независимых атомных пучков, которые при столкновении на подложке образуют соединения, стехиометрия которых соответствует соотношению потоков атомов.
2. Рост наночастиц в жидкой фазе за счет химических реакций обмена, разложения, полимеризации, кристаллизации и т. п. В жидкой фазе могут быть выращены также нанослои различных материалов, а также более сложные образования, например нити, диски и т. п.
3. Твердофазные процессы, например распад твердого раствора на отдельные фазы, выделение нанокристаллов при термообработке стекол и керамик. Возможны также фотохимические процессы в твердых веществах, например, в полимерах, в результате которых происходит образование новой фазы.
4. Гибридные методы, использующие химические процессы на границе раздела фаз.

Физические методы:

Механические: измельчение различными способами, механосинтез, механическое легирование процессы испарения (конденсации), фазовые переходы, газофазный синтез нанопорошков с контролируемой температурой и атмосферой; способ электрического взрыва проволок

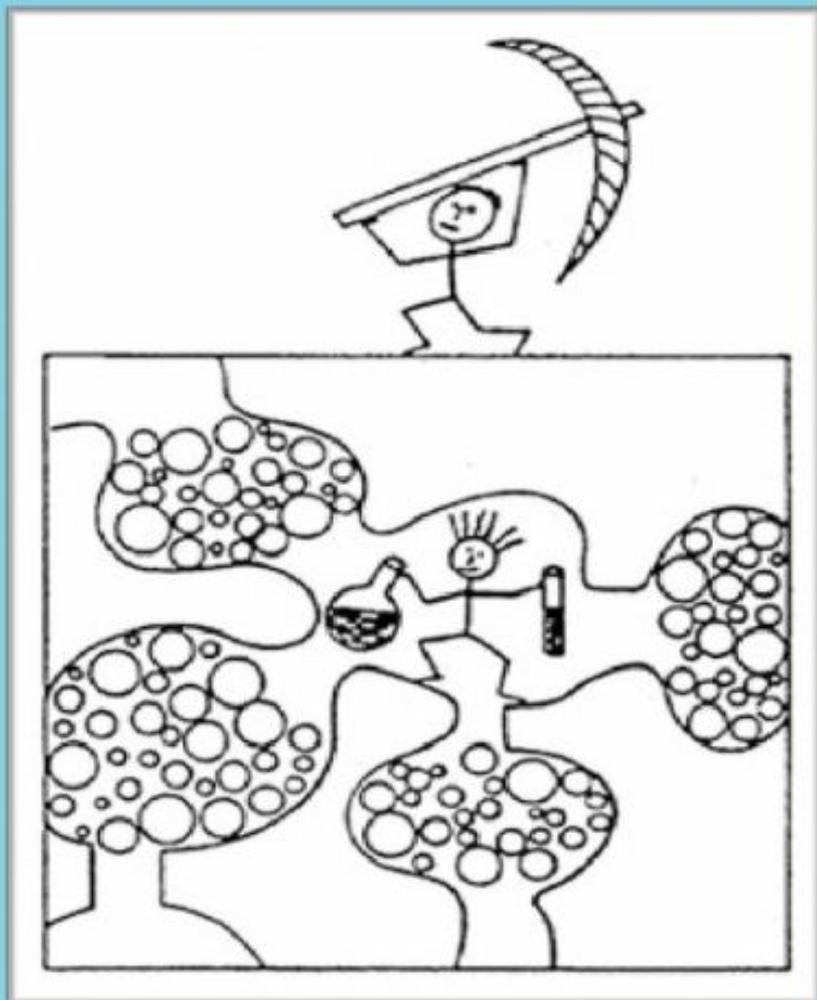
Химические методы получения:

осаждение, золь-гель метод, термическое разложение или пиролиз, газофазные химические реакции, химическое восстановление, гидролиз, электроосаждение, фото-и радиационно-химическое восстановление, криохимический синтез.

Биологические - внутриклеточный и внеклеточный методы синтеза.

Классификация условная, т.к. в реальных методах получения наноструктур используются различные процессы. Химические процессы, часто применяются вместе с физическими и механическими.

Процессы получения нанобъектов «сверху — вниз» и «снизу — вверх»



- «сверху-вниз» (*top-down*) заключается в уменьшении размеров объектов до нановеличин
- «снизу-вверх» (*bottom-up*) заключается в создании изделий путем их сборки из отдельных атомов или молекул, а также элементарных атомно-молекулярных блоков, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.

Рис. Два подхода к получению наночастиц: сверху – нисходящий (физический), внизу – восходящий (химический).
(Из книги Г.Б.Сергеева «Нанохимия»)

Методы получения наноматериалов

Bottom-up

Испарение в электрической дуге

Лазерное испарение

CVD

Магнетронное распыление

Синтез в нанореакторах

Золь-гель метод

Гидротермальный синтез

Top-down

Механический помол

Сонохимия

Удаление компонента
гетерогенной системы

Использование
пространственно-
ограниченных структур
(мицелл, капель, пленок)

Методы получения

Технология Top-Down (Диспергационные методы)

Работа диспергирования

$$W = W_{\text{деформ}} + W_{\text{обр-ия поверхн}}$$

$$W_{\text{деформ}} = kV$$

$$W_{\text{обр-ия поверхн}} = S\Delta\sigma$$

k-коэф. пропорц

V – объем тела

S – площадь поверхности

σ - поверхностное

натяжение

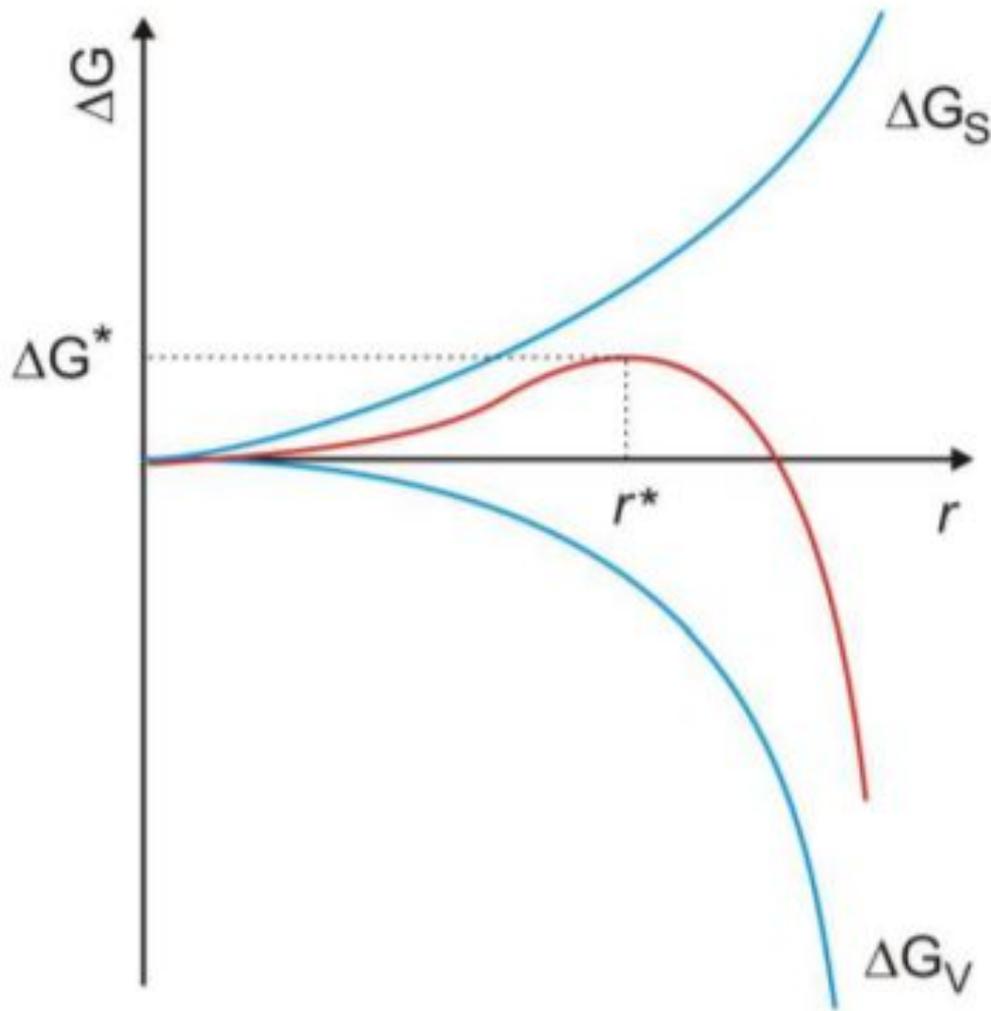
Технология Bottom-Up (Конденсационные методы)

Стадия образование
кристалла

Стадия роста кристалла

$$u_{\text{образования крист}} > u_{\text{роста крист}}$$

Процессы роста кристаллов



$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V^{1-2} + 4\pi r^2 \gamma$$

Радиус критического зародыша:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V^{1-2}}$$

где ΔG_V^{1-2} отнесено к единице объема новой фазы, r – радиус зародыша, γ – удельная поверхностная энергия

Рост зародыша

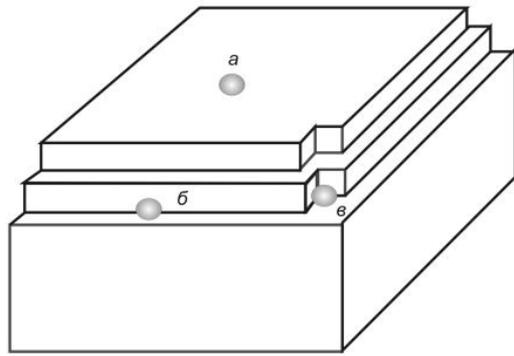


Изменение свободной энергии частицы при переходе из одной фазы в другую

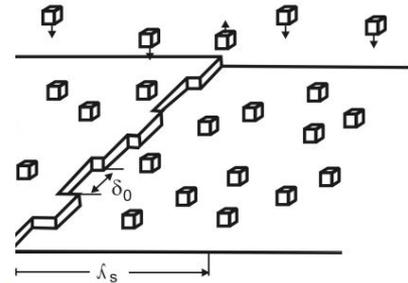
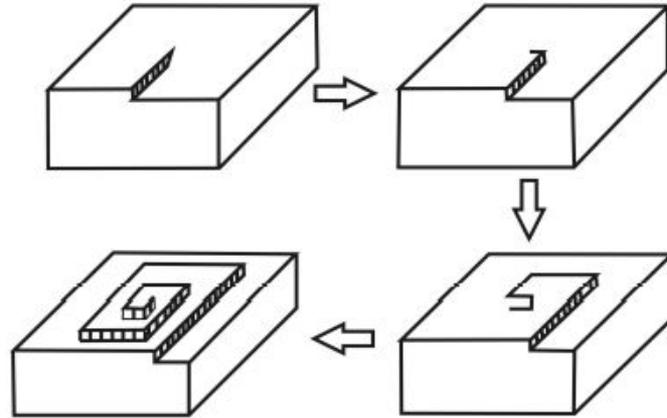
Энергия активации может быть связана:

1. Протекание реакции.
2. Переориентация адсорбированных молекул.
3. Разрыв межмолекулярных связей в жидкости.
4. Десольвация частиц.

Рост зародышей

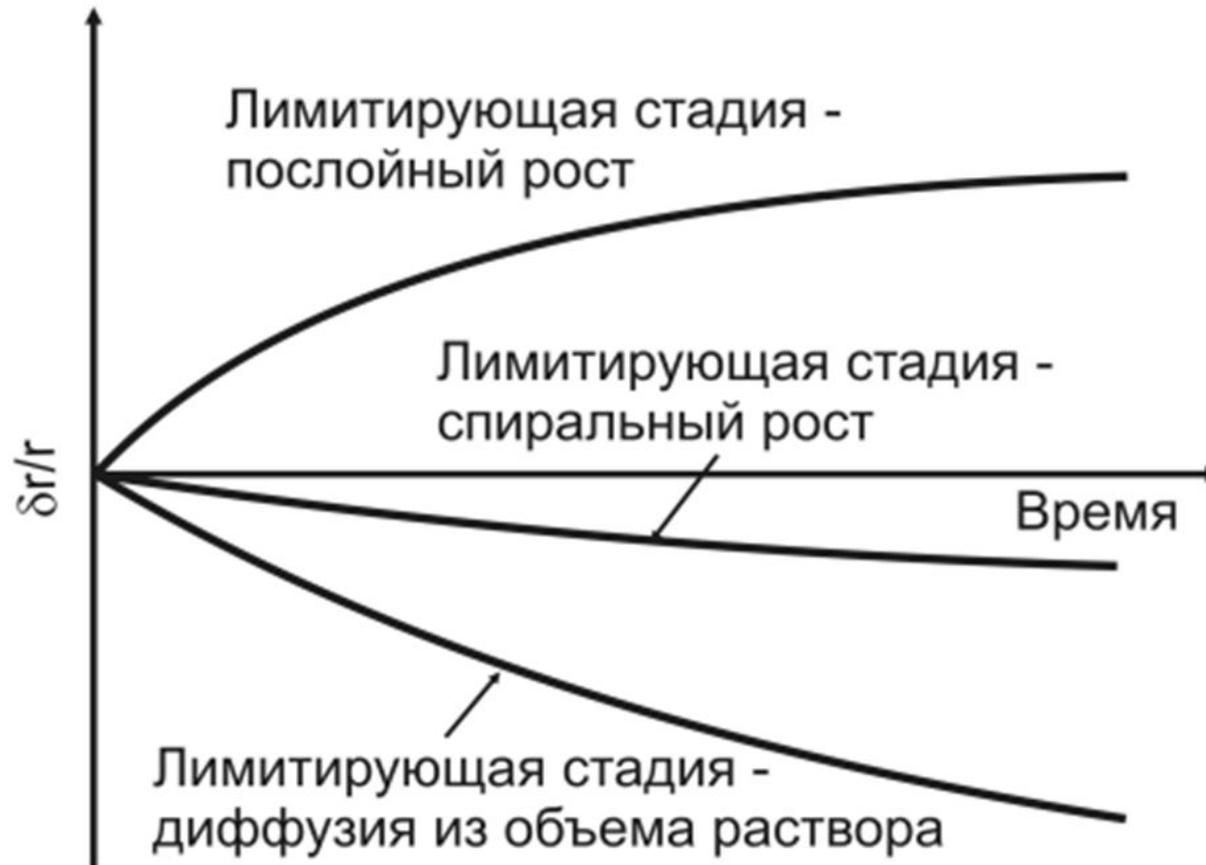


Плоские (a), ступенчатые (b) и уступчатые (v) поверхности кристалла



- Диффузия атомов из объема раствора
- Адсорбция атомов из пара на гладкой террасе между ступеньками
- Поверхностная диффузия адсорбированных атомов в направлении ступеней
- Присоединение атомов к кристаллу в точке выступа выхода ступени, которое приводит к росту ступени и к росту кристалла
- Рост винтовой дислокации

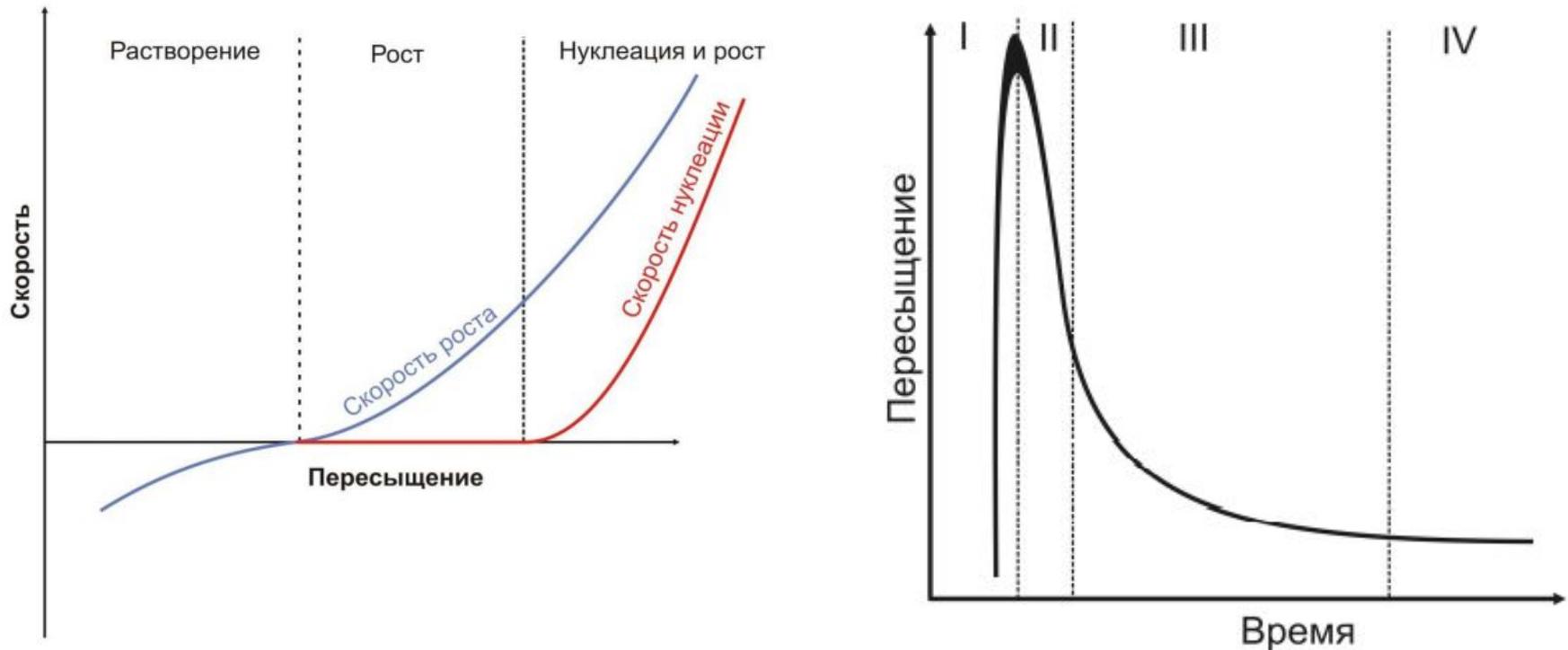
Рост зародыша



Зависимость от времени относительной разности размеров двух нанокристаллов при разных механизмах роста

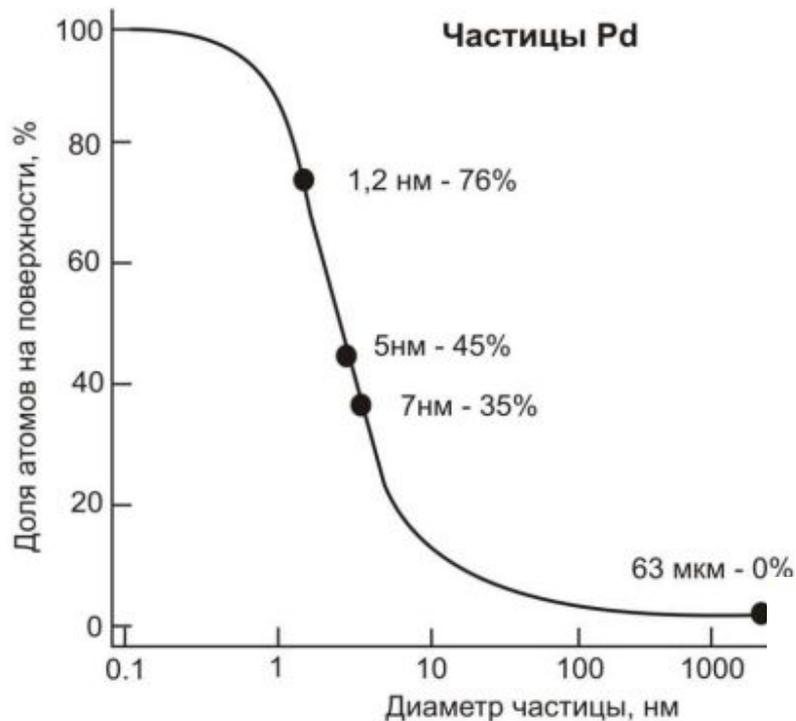
- Когда зародыш мал, скорость роста лимитируется процессом послойного роста.
- В маленьком кристалле возникновение винтовой дислокации невозможно.
- С ростом размера нанокристалла, прилегающая к ней область раствора будет обедняться атомами, необходимыми для роста. Процесс роста кристалла станет диффузионно контролируемым, что наиболее благоприятно для получения монодисперсных наночастиц. Для получения наночастиц предпочтительнее использовать разбавленные растворы.
- Коэффициент диффузии можно уменьшить, повышая вязкость растворителя, добавлением полимеров

Зависимость нуклеации и роста кристаллов от пересыщения



Участок I - начало синтеза. Участок II - образование большого числа зародышей. Участок III скорость зародышеобразования уменьшается, а скорость роста еще высока. На участке IV происходят процессы созревания.

Поверхностная энергия



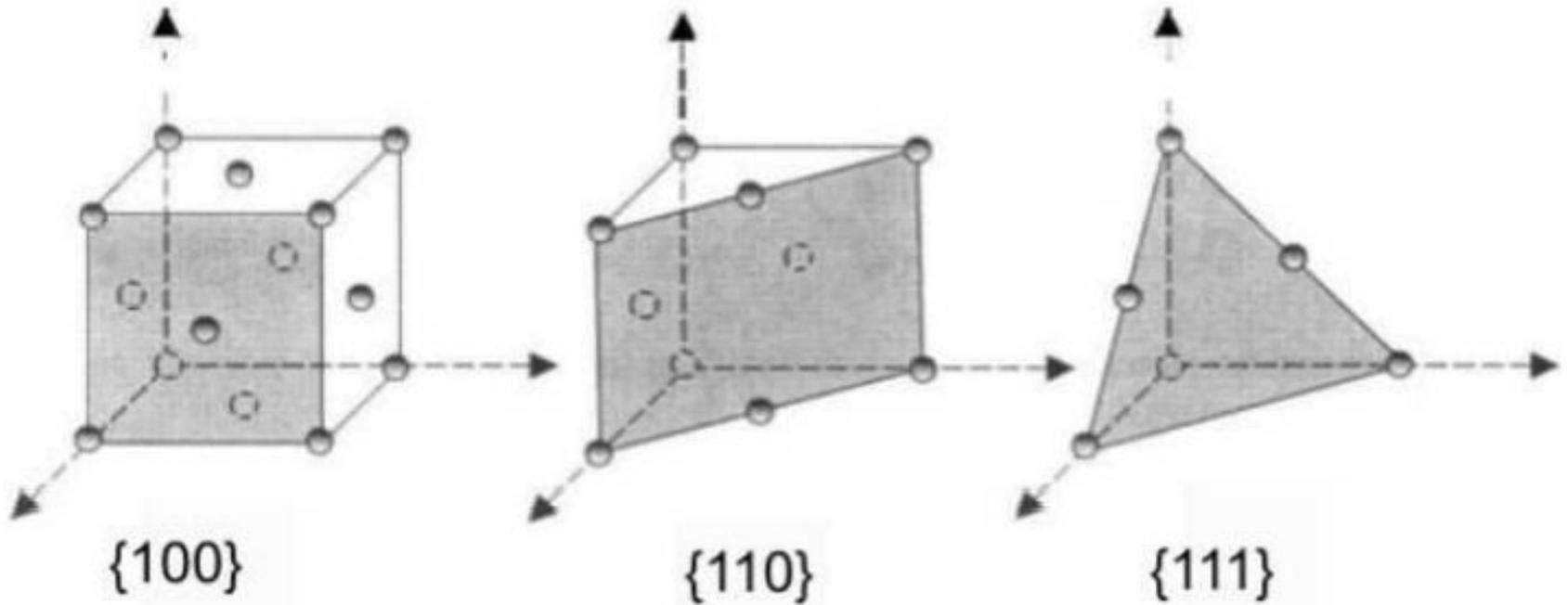
$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$$

$$dG = \gamma dA > 0$$

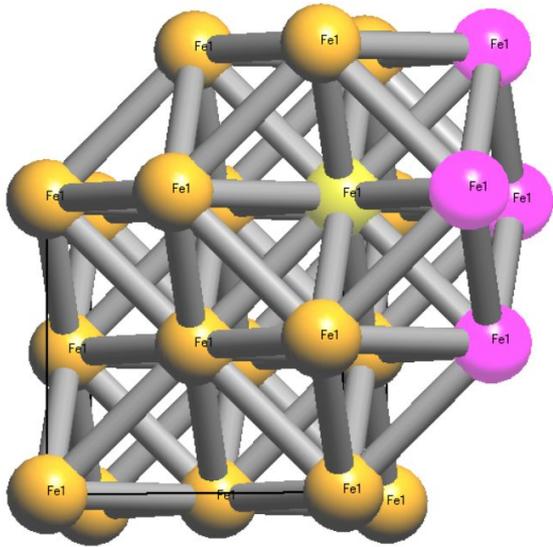
$$\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a,$$

где ρ_a – число атомов на единице площади, ϵ – энергия связи, N_b – число связей атома, разрывааемых при образовании поверхности.

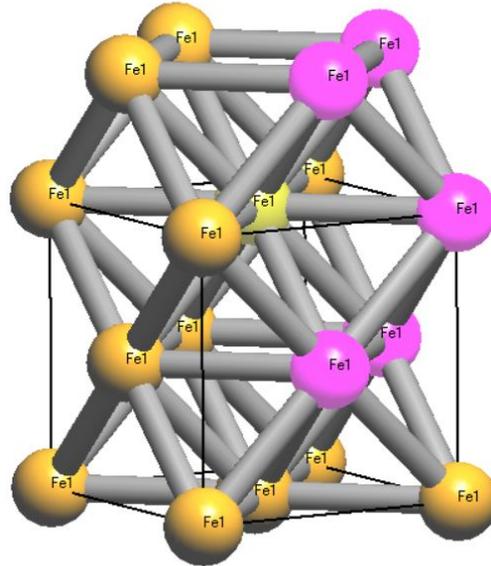
Поверхностная энергия



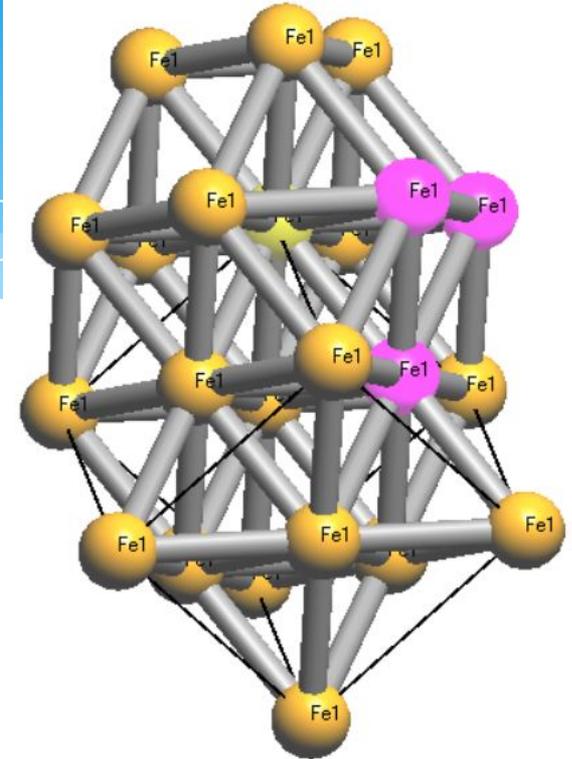
Поверхностная энергия



$$\gamma_{\{100\}} = \frac{1}{2} \frac{2}{a^2} 4\varepsilon = \frac{4\varepsilon}{a^2}$$



$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{a^2}$$



$$\gamma_{\{111\}} = 2\sqrt{3} \frac{\varepsilon}{a^2}$$

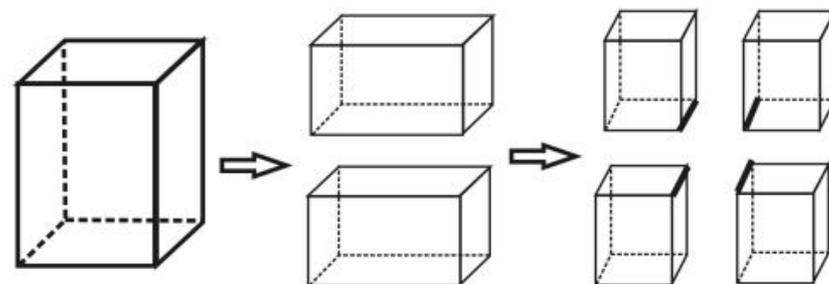
$$\gamma_{\{110\}} < \gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}}$$

Поверхностная энергия 1 г хлорида натрия в зависимости от размера частиц

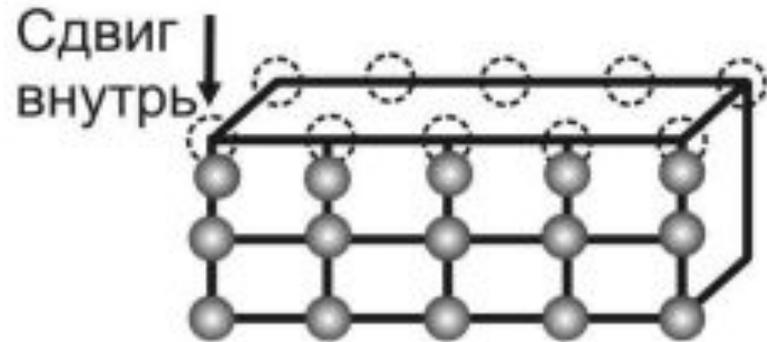
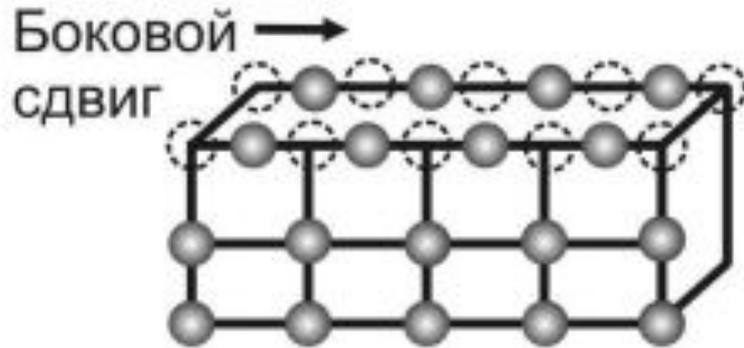
Размер ребра	Площадь поверхности, см ²	Длина ребер, см	Поверхностная энергия, Дж/г
0,77 см	3,6	9,3	$7,2 \cdot 10^{-5}$
0,1 см	28	550	$5,6 \cdot 10^{-4}$
0,01 см	280	$5,5 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
0,001 см	$2,8 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
1 мкм	$2,8 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^8$	0,56
1 нм	$2,8 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^{14}$	560

Уменьшение поверхностной энергии:

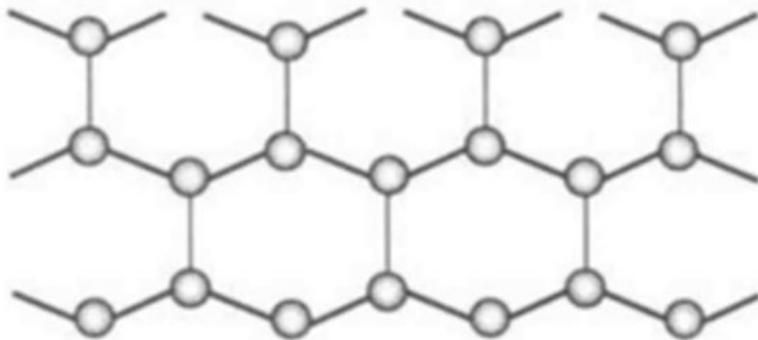
- Атомная релаксация
- Адсорбция (хемосорбция)
- Сегрегация примесей
- Агломерация частиц
- Спекание частиц
- Созревание частиц



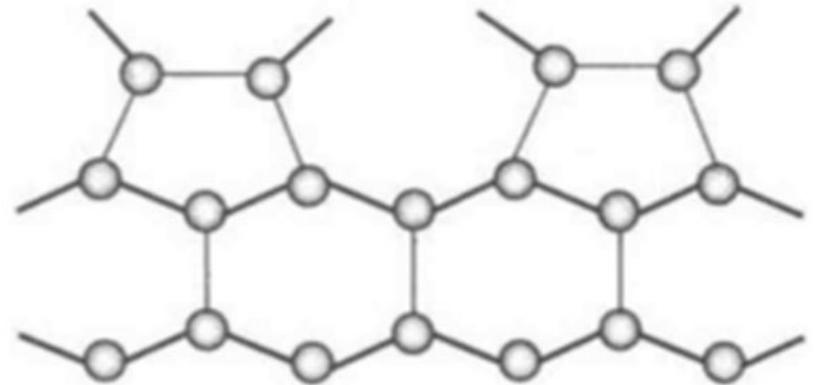
Атомная релаксация



Сдвиг атомов - уменьшение постоянной решетки



Исходная {100} поверхность

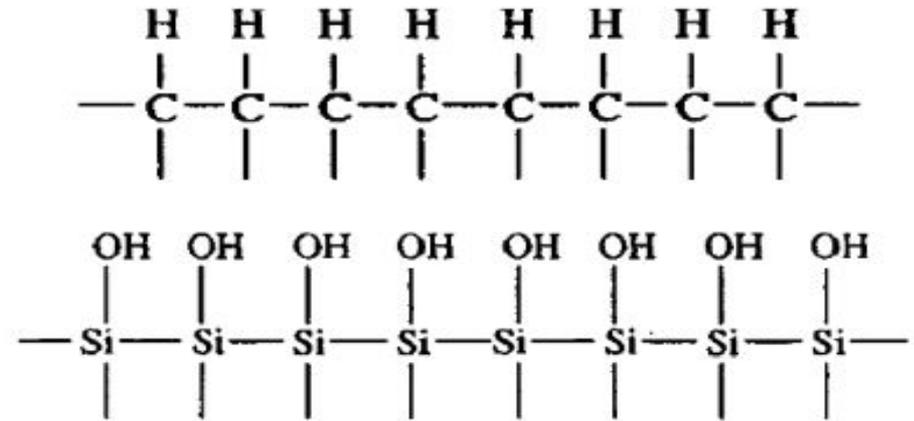
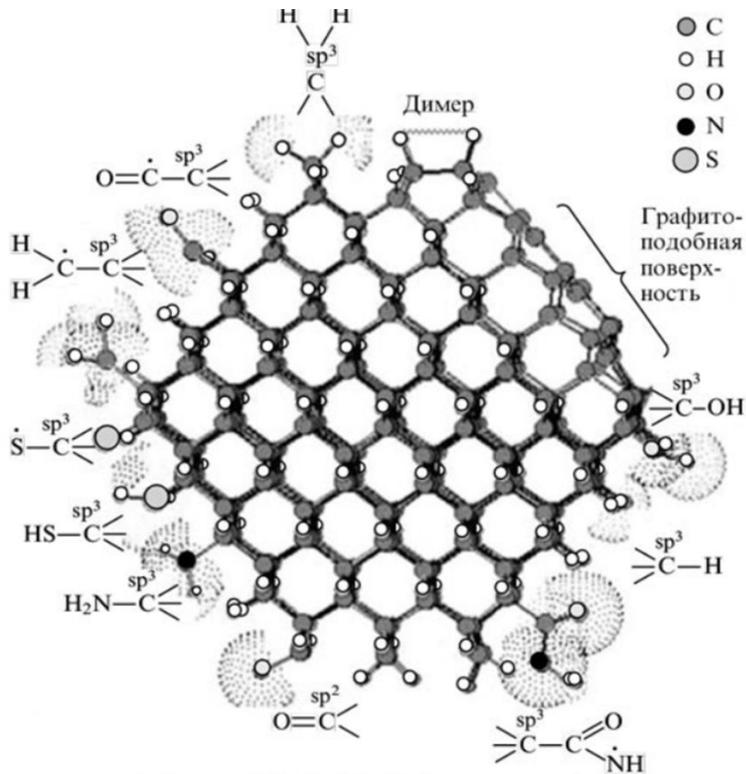


Поверхность {100} после релаксации

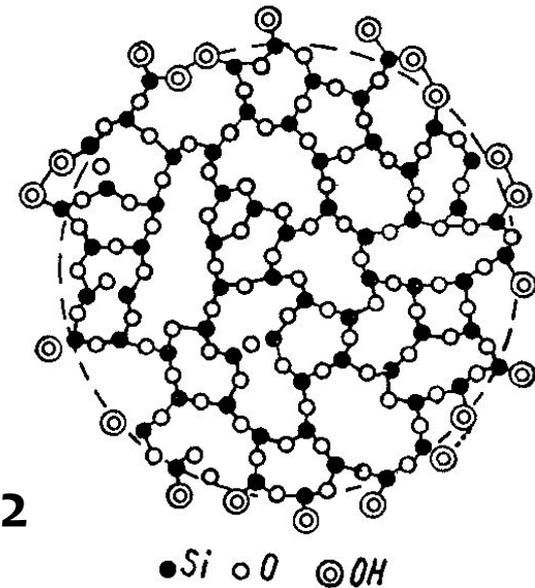
Перестройка химических связей

Хемосорбция

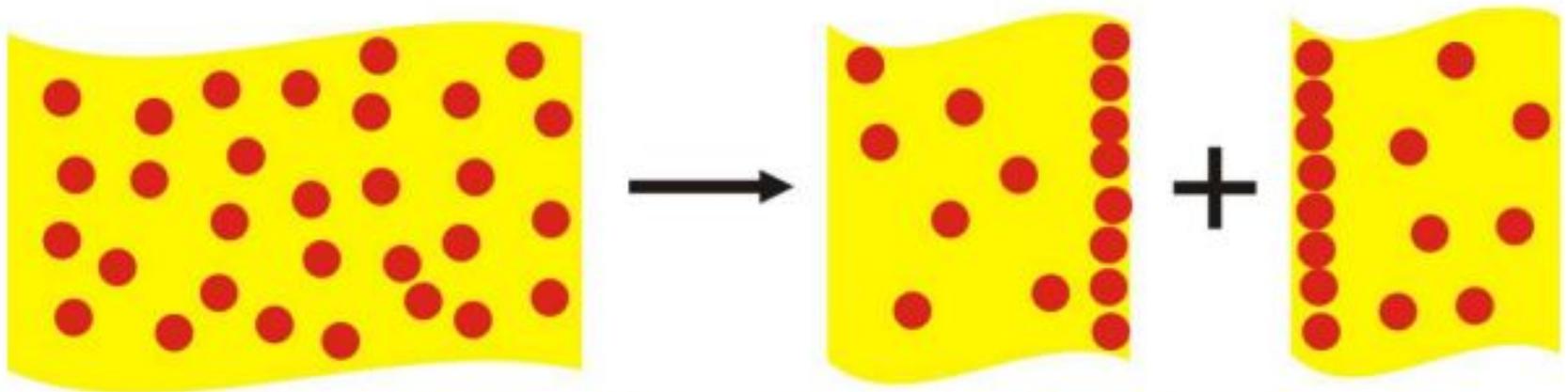
Строение наноалмазной частицы



Строение глобулы SiO₂

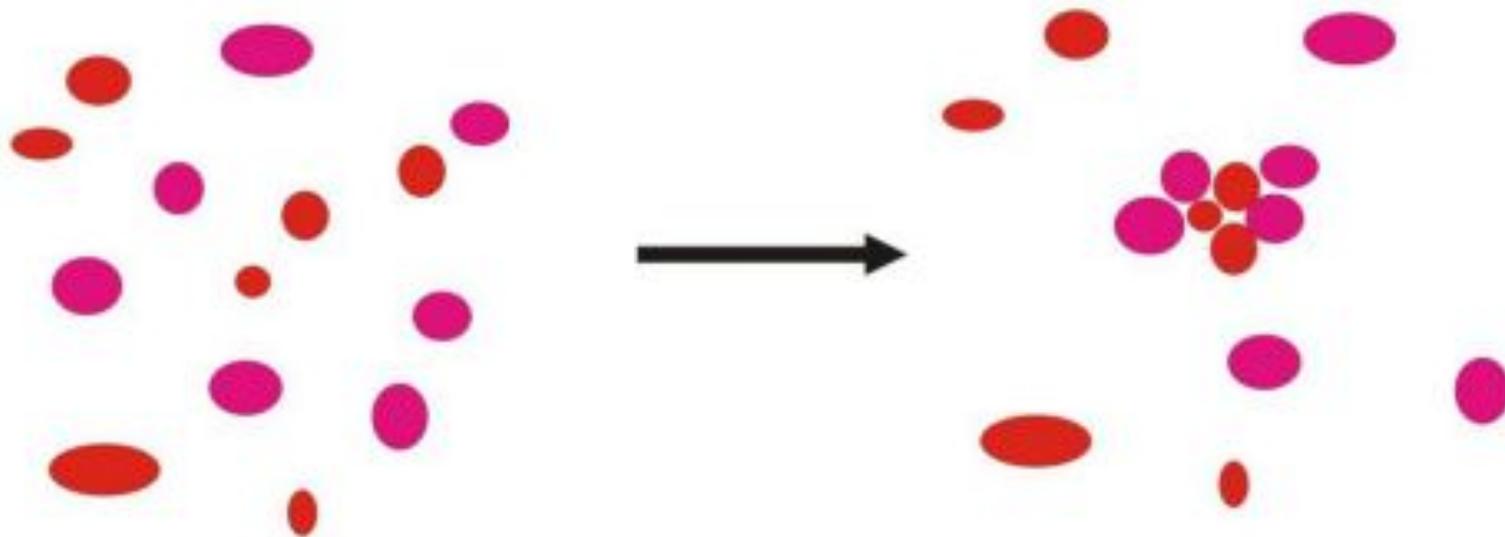


Сегрегация примесей



**Характерна для жидкостей, в твердых телах
лимитируется процессом диффузии**

Агломерация наночастиц

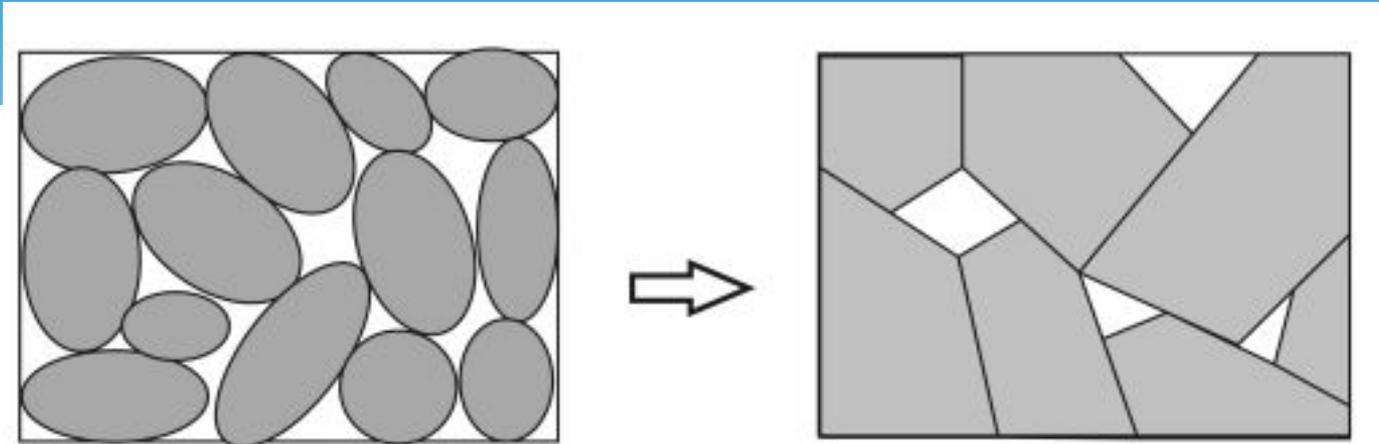


Происходит за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия

Практически необратима

При синтезе стараться избегать процессов агломерации

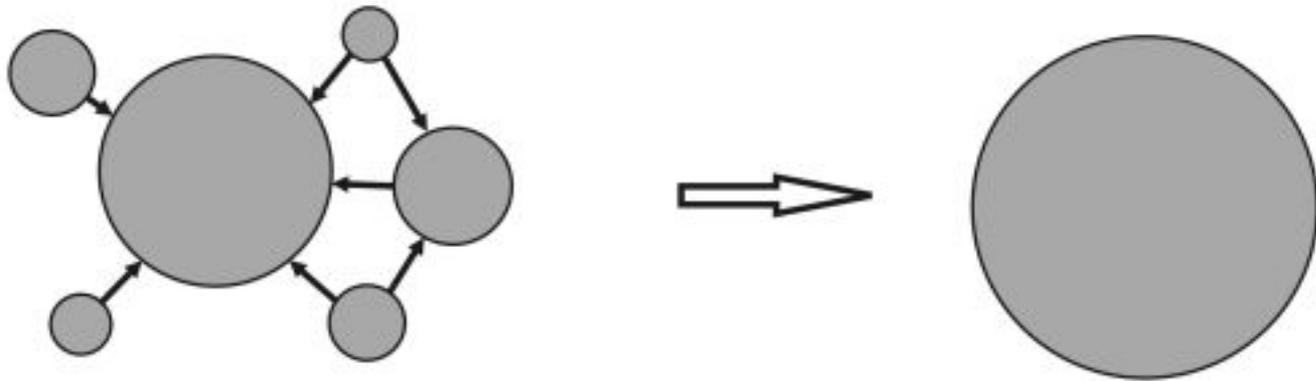
Спекание наночастиц



Спекание происходит при нагревании, сопровождается изменением формы частиц и обусловлена:

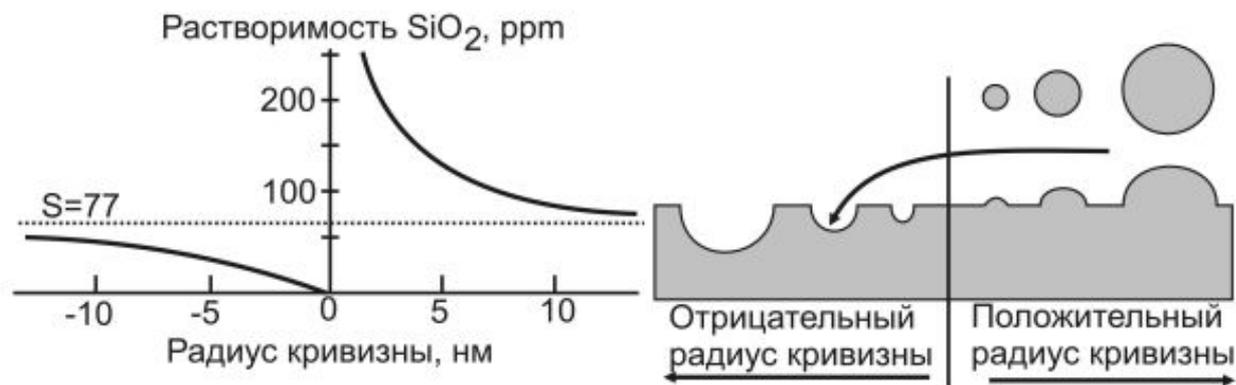
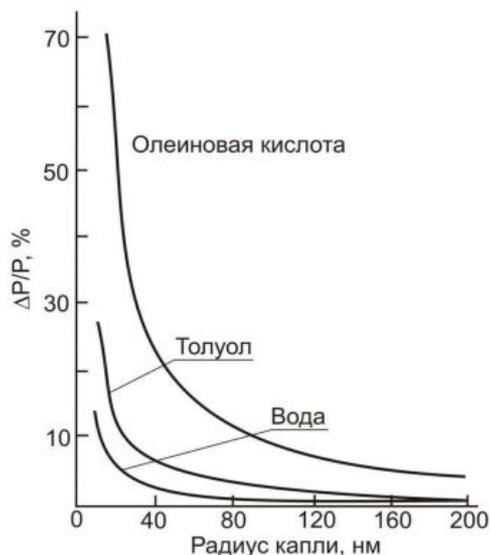
- Диффузией в твердых телах (поверхностная, объемная, межзеренная)
- Процессами испарения и конденсации (возможен фазовый переход) или растворения-осаждения (наличие жидкой фазы)
- Вязкого течения или движения дислокаций (механическое воздействие)

Созревание наночастиц



Созревание – это рост более крупных частиц за счет растворения более мелких. Процесс созревания происходит путем переноса вещества через растворитель или газовую фазу. Для кинетики процесса созревания имеет значение растворимость вещества в растворителе и коэффициент диффузии вещества в среде. Процесс возможен и при низких температурах

Созревание наночастиц



Растворимость маленьких частиц выше, чем растворимость больших. Раствор будет пересыщенным относительно растворимости крупной частицы и ненасыщенным относительно растворимости маленькой частицы. В системе будет наблюдаться результирующий массоперенос от малых частиц к большим. Растворенное вещество будет осаждаться на поверхности большой частицы за счет растворения маленькой.

Роль процесса созревания наночастиц

Положительная

Используется для получения более узкого распределения частиц по размерам за счет удаления мелких наночастиц. При синтезе в растворах после начальной стадии нуклеации и последующего роста наночастиц температуру раствора повышают, чтобы повысить растворимость осаждаемого материала и инициировать созревание. Рост частиц остановится тогда, когда растворятся все малые частицы и концентрация раствора станет равной концентрации насыщенного раствора для крупных наночастиц.

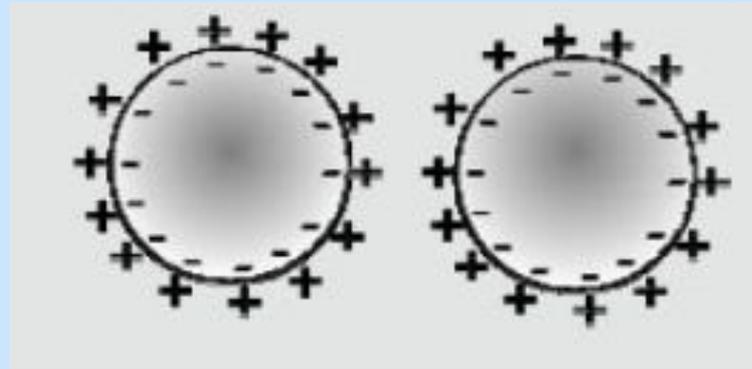
Отрицательная

В процессах спекания керамики приводит к нежелательному росту зерна, ведущему к неоднородному материалу и ухудшению его механических свойств.

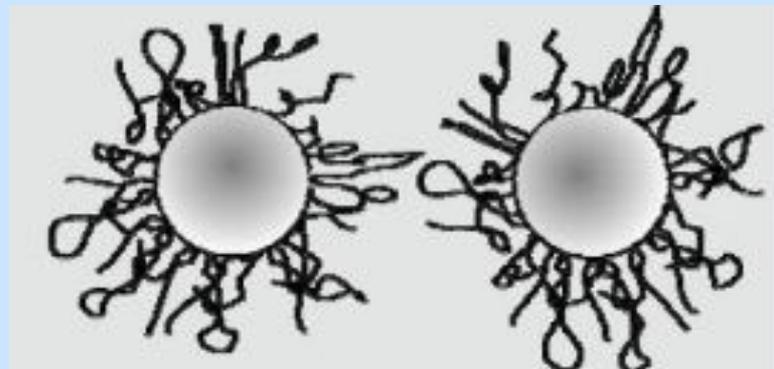
Стабилизация наночастиц

Цель стабилизации - предотвратить укрупнение наночастиц по любому из механизмов – созреванию или агломерации.

Электростатическая стабилизация



Полимерная стабилизация



Электростатическая стабилизация

Электрический заряд, обусловлен:

1. Адсорбция и десорбция ионов
2. Диссоциация поверхностных групп
3. Изоморфное замещение ионов (ионный обмен)
4. Перенос электронов через границу раздела фаз
5. Физическая адсорбция посторонних ионов на поверхности раздела фаз

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

Потенциал оксидных частиц

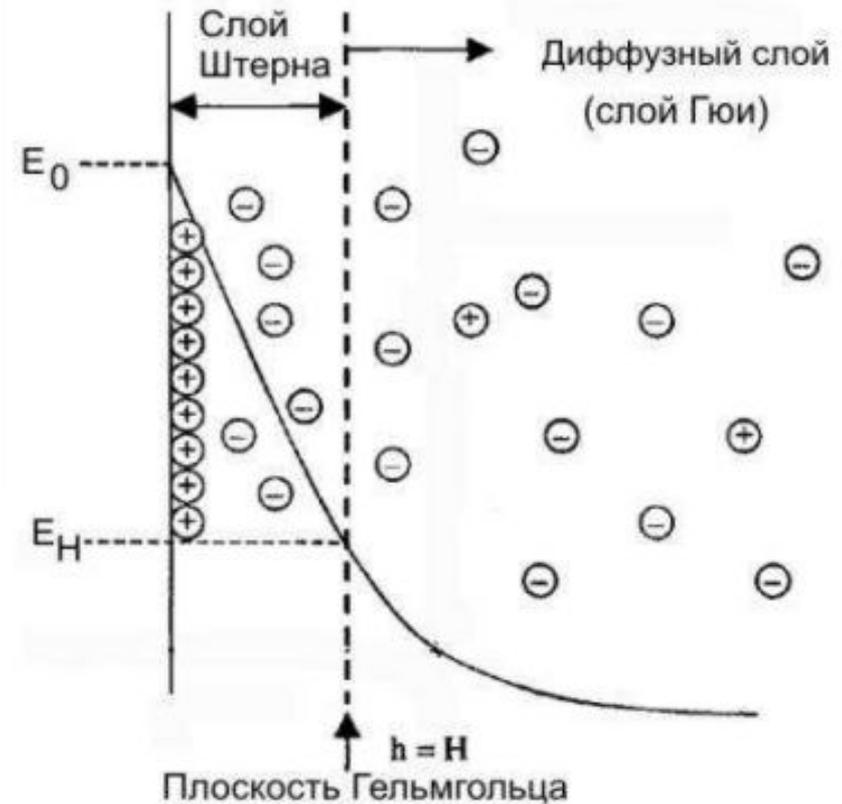
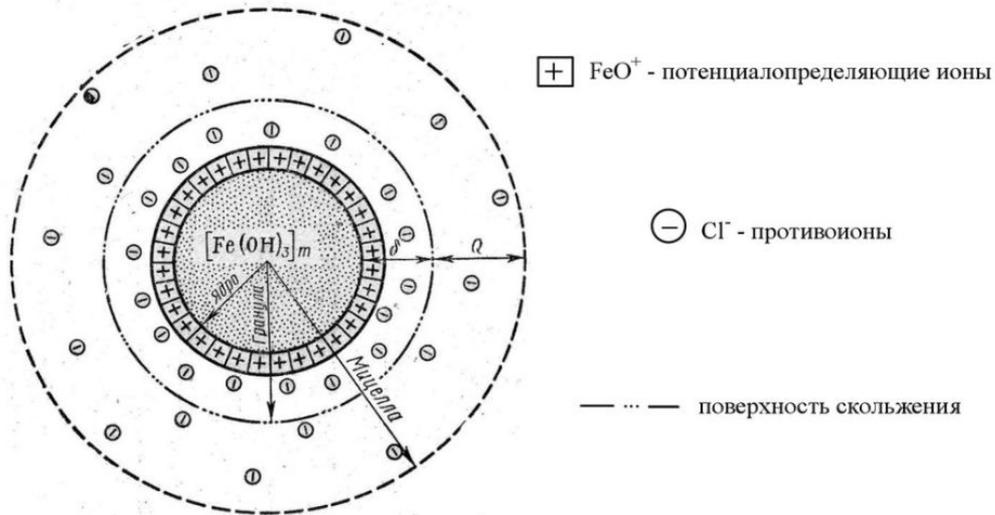


Значения точки нулевого заряда оксидов

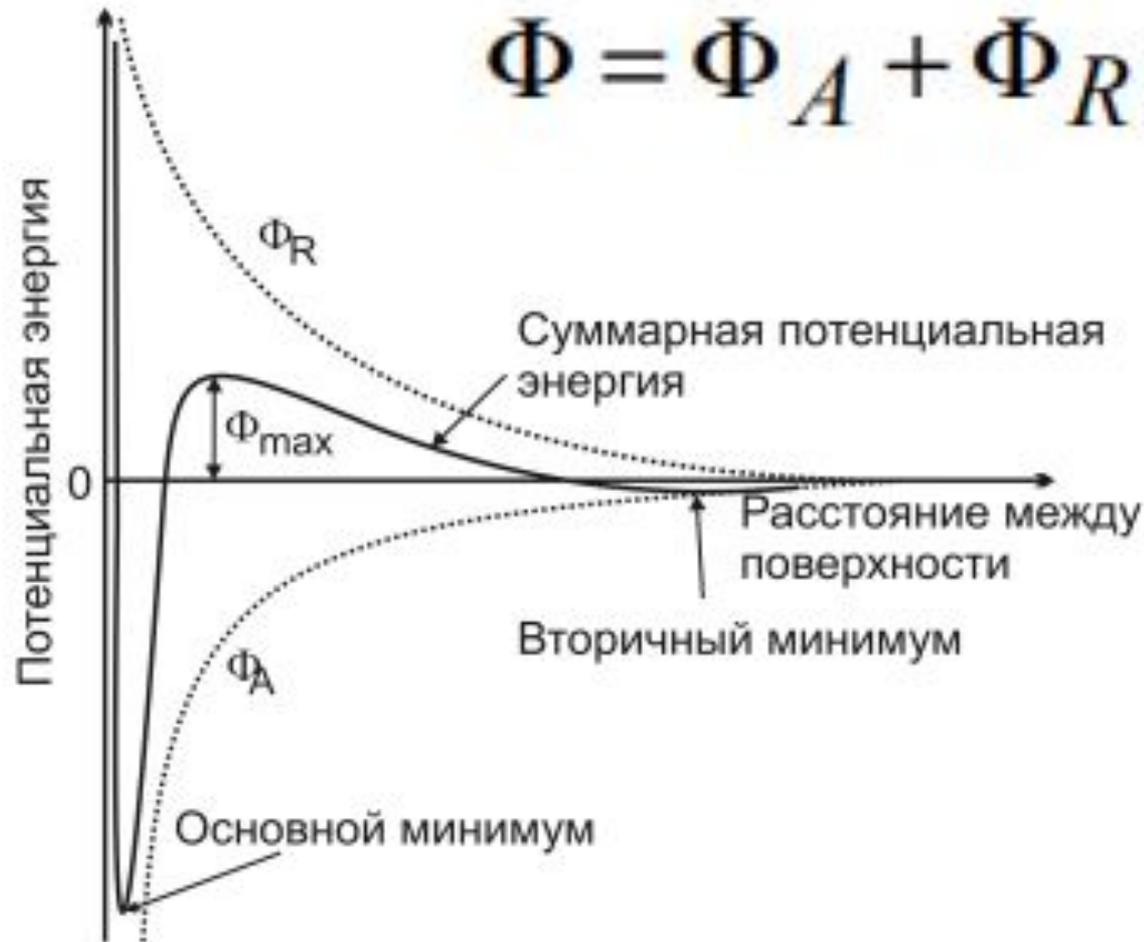
Оксид	pH в т. н. з	Оксид	pH в т. н. з.
WO ₃	0,5	SnO ₂	4,5
V ₂ O ₅	1-2	Al-O-Si	6
δ-MnO ₂	1,5	ZrO ₂	6,7
β-MnO ₂	7,3	FeOOH	6,7
SiO ₂ стекло	2,5	Fe ₂ O ₃	8,6
SiO ₂ кварц	3,7	ZnO	8
TiO ₂	6	Cr ₂ O ₃	8,4
TiO ₂ прокален	3,2	Al ₂ O ₃	9
		MgO	12

Строение двойного электрического слоя

Схема мицеллы золя гидроксида железа

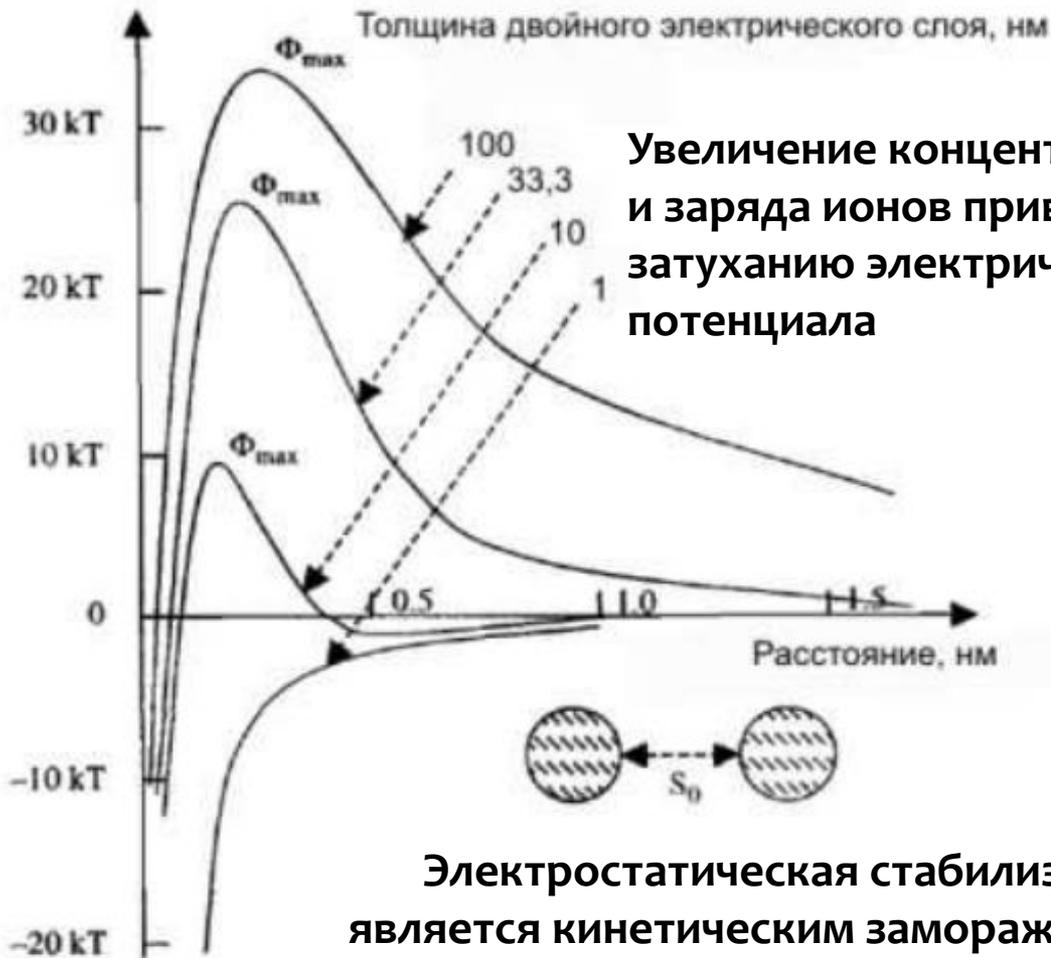


Теория ДЛФО

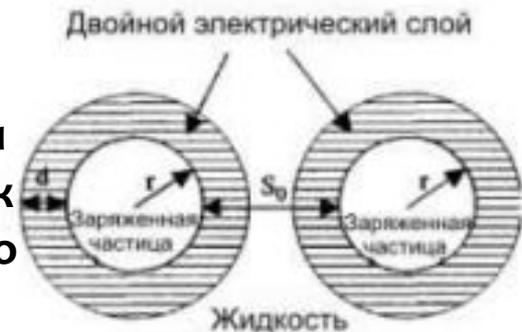


Электрический потенциал двойного слоя зависит от концентрации и валентности ионов, увеличение концентрации ионов в растворе приводит к уменьшению толщины двойного слоя.

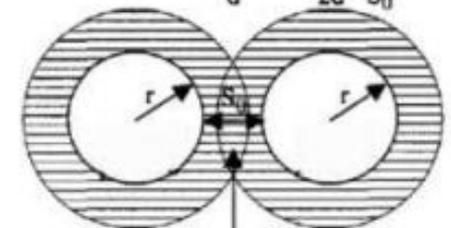
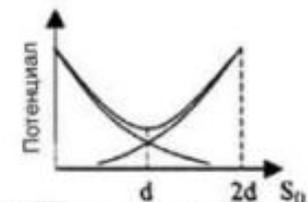
Толщина двойного электрического слоя



Увеличение концентрации и заряда ионов приводит к затуханию электрического потенциала



а



б

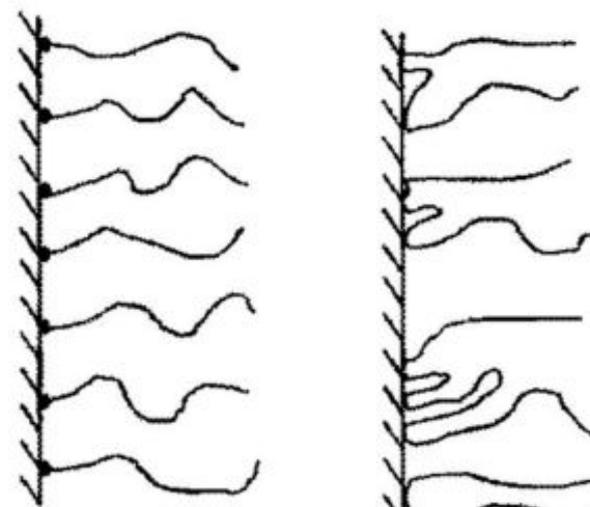
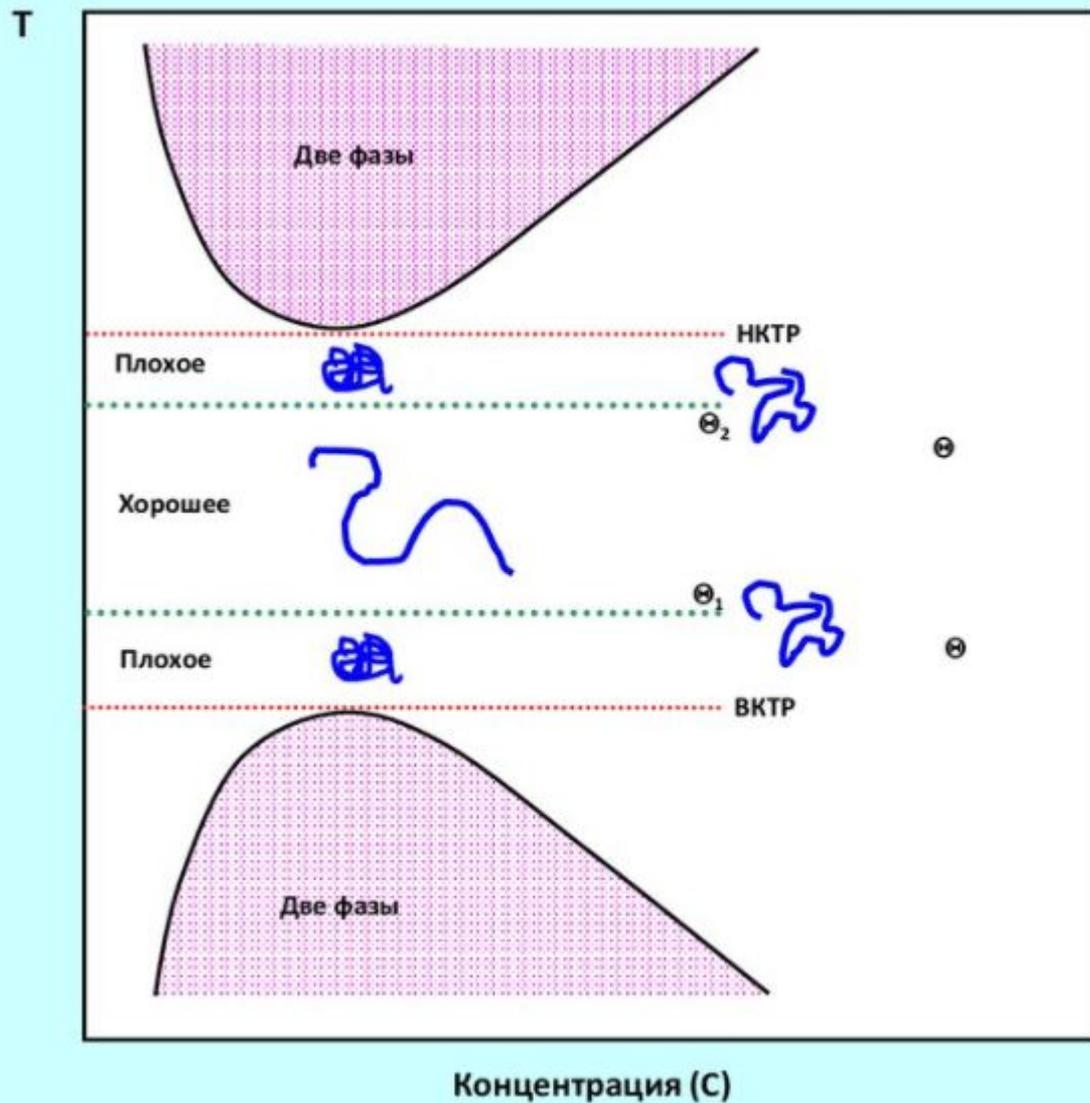
Электростатическая стабилизация является кинетическим замораживанием процесса агломерации

Электростатическая стабилизация

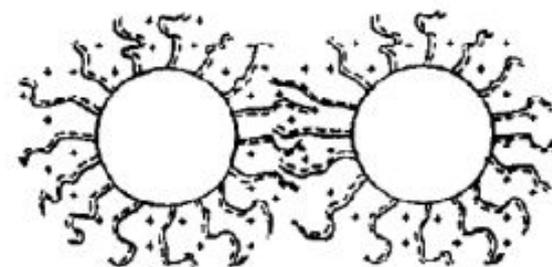


- Электростатическая стабилизация применима только для разбавленных систем и ионов малого заряда.
- Электростатическая стабилизация не может применяться для систем, чувствительных к составу электролита, например, в медицине.
- При использовании электростатической стабилизации невозможно выделить наночастицы из раствора, т.к. обратный процесс диспергирования агломерированных систем невозможен.
- Электростатическая стабилизация не применима к многофазным системам, когда каждая фаза обладает своим поверхностным зарядом и электрическим потенциалом.

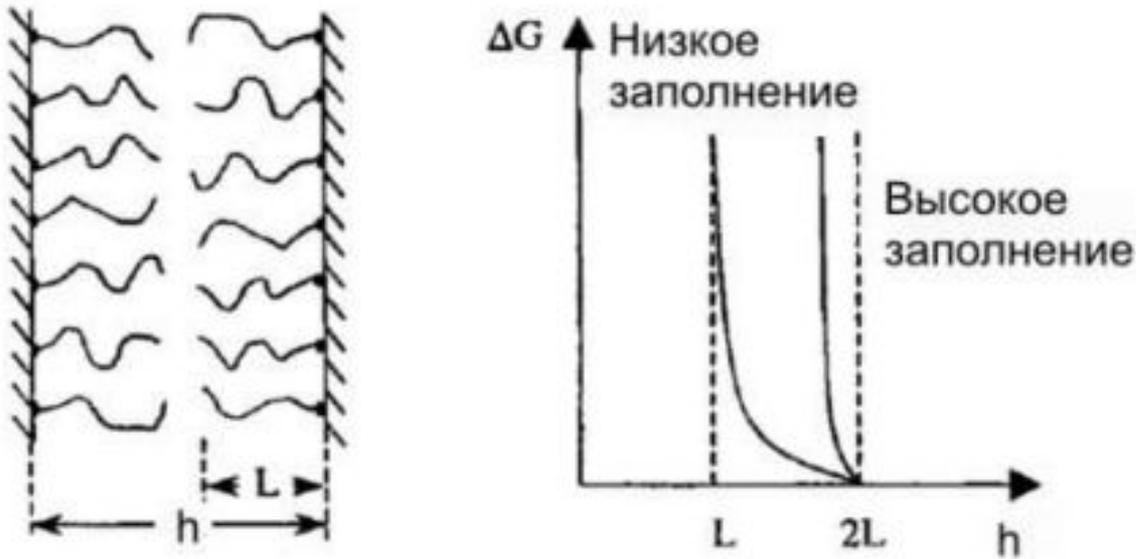
Поведение полимера в растворе



Привитый полимер Адсорбированный полимер
Агломерация частиц в плохом растворителе



Механизм полимерной стабилизации



Сближение двух частиц, покрытых полимерными оболочками и соответствующее изменение свободной энергии

Движущей силой полимерной стабилизации является:

- Уменьшение числа возможных конфигураций в области между двумя сближающимися частицами
- Осмотическое давление, вызванное высокой концентрацией адсорбированных полимерных молекул в области между двумя частицами.

Преимущества полимерной стабилизации

- Это метод термодинамической стабилизации, так что всегда возможен обратный процесс диспергирования сухих наночастиц.
- Могут быть получены высококонцентрированные дисперсии, и дисперсионная среда даже может быть полностью удалена.
- Система не чувствительна к электролитам.
- Пригодна для многофазных систем.