

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Любая технология получения конкретного наноматериала (наносистемы) и ее эффективность требуют *знания и обеспечения совокупности* пяти следующих *целенаправленных действий*:

рационального выбора метода синтеза;

правильного выбора исходных веществ (реагентов) для синтеза;

правильного подбора необходимого оборудования и технических средств (для реализации метода);

тщательной подготовки производства целевого продукта;

строгого выполнения условий (режимов, последовательности этапов) получения целевого продукта.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Изменение метода синтеза наноматериала и (или) изменение условий (некачественное выполнение требований) подготовки и реализации процесса синтеза могут существенно менять состав, структуру, дисперсность, а значит, и свойства целевого продукта (наночастицы, нанопорошок или пленочный наноматериал конкретного вещества, нанокомпозит, наноструктурированный материал, компактированный наноматериал, слоистое нанокомпозитное покрытие и др.).

Целью изучения дисциплины «Оборудование и технологическая подготовка производства наноматериалов и наносистем» является:

- знание основных принципов технологии синтеза наноструктур и компактных наноматериалов разными методами;
- знание основных типов и принципов работы оборудования, аппаратуры, приборов и технических средств, применяемых в технологических процессах получения наноматериалов и наносистем.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

В настоящее время разработано большое количество (несколько десятков) методов получения наноматериалов и наночастиц. При этом методы синтеза наночастиц различают, преимущественно, по трем основным признакам (см. рис. 1).



Рис.1. Упрощенная классификация методов получения наночастиц

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Признаки классификации по агрегатному состоянию исходных веществ (газофазные, жидкофазные, твердофазные, блок 1, рис. 1) и по природе процесса синтеза наночастиц (физические, химические, гибридные, блок 2, рис. 1) логичны и продуктивны, поскольку их совокупность отражает технические направления при синтезе нанокристаллических частиц.

Так, газофазное направление синтеза наночастиц включает в себя процессы физического и химического осаждения из паровой фазы или аэрозольный процесс.

Жидкостное направление включает в себя мокрый химический синтез или синтез золь-гелевых систем.

Приготовление наночастиц непосредственно из твердого тела можно осуществить путем механического помола, широко используемого для получения нанопорошков.

Широкий круг направлений синтеза и применяемых процессов коммерческого производства наночастиц обуславливают многообразие промышленного и лабораторного оборудования.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Не менее весомой и сильно значимой в понимании фундаментальных основ синтеза наночастиц (и других наноструктур иной «мерности»: нановолокон, нанотрубок) следует считать классификацию по *принципу изменения размера частиц в ходе синтеза* (см. блок 3, рис. 1).

Этот признак классификации позволяет принципиально разделить все известные методы синтеза наночастиц (как физические, так и химические, как газофазные, так и жидкофазные или твердофазные) на две большие группы (на *два альтернативных подхода*):

– **диспергационные методы**, или методы получения наночастиц путем измельчения исходного материала (подход «сверху вниз», или «top-down method»);

– **конденсационные методы**, или методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов (подход «снизу вверх», или «bottom-up method»).

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

При использовании *диспергационных методов* исходные тела измельчают до наночастиц. Это самый простой из всех способов создания наночастиц, своего рода «мясорубка» для макротел. Данный метод заключается в уменьшении размеров объектов до нановеличин в пределах возможностей промышленного оборудования и используемого материала и широко используется в производстве материалов для микроэлектроники.

К диспергационным методам синтеза наночастиц, например, относятся:

- механическое измельчение;
- механохимический метод;
- ультразвуковое измельчение (для веществ, переведенных в состояние коллоидных растворов);
- метод термического разложения (для гидроксидов или термически нестойких солей – нитратов, сульфатов, ацетатов, оксалатов – с образованием наночастиц оксидов);
- взрывной метод измельчения металлических нитей мощным импульсом тока;
- метод литографии.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Многие диспергационные методы хорошо разработаны и имеется доступное оборудование. Во многих случаях обеспечивается дешевизна и воспроизводимость. Основной проблемой является нестабильность большинства наносистем, и если не создать необходимых условий для их консервации, они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние.

При диспергационном способе в условиях достаточного поступления энергии (прежде всего механической), размер фрагментов, на которые распадается монокристалл, уменьшается. Пока приток энергии велик, большинство фрагментов имеют нанометровый размер, и система остается в наносостоянии. Когда же «мясорубка» останавливается, нескомпенсированность поверхностных связей приводит к тому, что наночастицы начинают срастаться и укрупняться (вплоть до воссоздания исходного кристалла).

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект обратной кристаллизации, в систему вводят **стабилизатор**, который обычно представляет собой молекулярный раствор поверхностно активных веществ (ПАВ), белков или полимеров. На определенной стадии, когда размер кристалла выходит за рамки нанометровой области, стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого размера.

Стабилизацию можно проводить и иными способами, например, в инертных микропористых матрицах.

Стабилизации не требуют углеродные кластеры, нанотрубки, а также «магические» наночастицы некоторых металлов (они превосходно существуют «поодиночке», не стремятся объединяться с себе подобными). Эта уникальная особенность связана с числом входящих в них атомов «магическими числами». Например, для благородных металлов магические числа – 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров - 60, 70, 90. Все атомы «магических» наночастиц крепко связаны между собой.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Конденсационные методы основаны на получении наночастиц из систем, в которых вещества уже диспергированы на атомном или молекулярном уровне, т. е. из газовой фазы и растворов.

При использовании конденсационных методов наночастицы получают путем агрегации (объединения) отдельных атомов или ионов в укрупненные ансамбли с новыми структурами и новыми свойствами. Формирование ансамблей (наночастиц) *осуществляют в контролируемых условиях*. Изменяя условия формирования наночастиц, можно изменять их субмикроструктуру и их свойства, а значит, управлять процессом их получения. Этот подход облегчает решение проблемы миниатюризации объектов, создания новых микропроцессоров, тонких полимерных пленок, новых полупроводников.

К конденсационным методам синтеза наночастиц, например, относятся:

- термическое испарение;
- пламенный пиролиз;
- химическое осаждение из растворов;
- химическое осаждение из газовой фазы;
- плазмохимические процессы;
- эпитаксия и др.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

В большинстве **конденсационных технологий** исходные компактные макротела сначала плавят и испаряют (например, за счет термического или лазерного разогрева), после чего образующийся пар конденсируют (в области резко пониженных температур) до ультрадисперсного состояния в виде наночастиц нужного размера, варьируя (контролируя) температуру, давление и другие параметры. **Возможно получение наночастиц с узким распределением по размерам, однако кинетика процесса должна тщательно контролироваться.**

Конденсационные методы предусматривают и химические процессы синтеза нанообъектов (с обеспечением требуемого состава и структуры материала в контролируемых условиях).

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Основной проблемой конденсационных методов (как и диспергационных) является неустойчивость большинства синтезируемых наносистем, и если не создать необходимых условий их консервации, они будут стремиться к самопроизвольному срастанию и укрупнению (с уменьшением поверхности, рис. 2) и последующему перерастанию в микро- и макроскопические объекты.

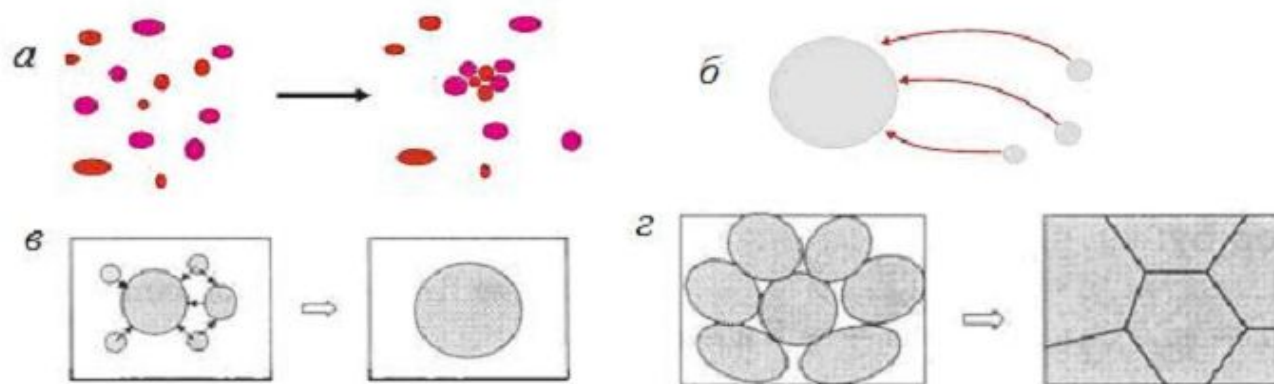


Рис. 2. Схемы укрупнения наночастиц при синтезе (а, б, в), хранении (в) и спекании (г): а – агломерация (слияние наночастиц); б – переконденсация (образование крупных наночастиц за счет испарения мелких); в – созревание (массоперенос наночастиц вещества через растворитель или фазу); г – температурное спекание (массоперенос наночастиц вещества в пределах фазы при высоких температурах)

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Сложность технологического процесса при реализации конденсационных методов заключается также в создании на начальной стадии искусственных условий «замораживания» фазового перехода (неравновесных условий наносостояния).



Рис. 3. Зависимость скорости зародышеобразования и скорости роста фазы

Такие условия создаются при обеспечении вначале высокого пересыщения для одновременного возникновения большого числа зародышей (правая область на рис. 3), а затем снижения пересыщения до значений, когда возможен только рост ранее возникших зародышей (средняя область на рис. 3).

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Таким образом, *методы получения наночастиц нельзя отделять от методов их стабилизации*, так как большинство наносистем, получаемых любым промышленным методом, нестабильны, и если не создать необходимых условий для консервации (стабилизации), они будут стремиться вернуться в свое компактное состояние.

Выбор метода получения наносистем и наноматериалов определяется:

областью их применения;

желательным набором свойств конечного продукта (состав, размер и форма наночастиц, распределение частиц по размерам, содержание примесей, величина удельной поверхности);

возможностью стабилизации наночастиц.

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Компактирование наночастиц в объемный нанокристаллический продукт (с сохранением наномасштабного размера зерна) методами прессования и наноспекания также часто является на практике трудно разрешимой задачей.

Трудности связаны не только с наличием высокой удельной поверхности наночастиц, высокой реакционной способности и склонностью к агломерации, но и с быстрым ростом размера зерна при высоких температурах спекания.

Последнее обстоятельство может приводить не только к потере особых свойств нанокристаллических материалов, но и к уменьшению модуля Юнга компактированных нанокристаллических материалов (из-за возможности образования пор и конденсации в них инертного газа).

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Решение проблем, связанных:

- с возможностью остановки роста наноструктур в ходе синтеза (из-за неустойчивости наносистемы с гигантской поверхностной энергией);
- с трудностями в обеспечении одинаковых условий роста наноструктур в ходе синтеза (а значит, получения материала требуемого размера, узкого распределения по размерам частиц, необходимой морфологии, химического состава и микроструктуры);
- с возможностью нежелательной агломерации или коагуляции после окончания процесса синтеза (из-за неустойчивости наносостояния),

требует:

*тщательной технологической подготовки производства;
знания условий и режимов реализации технологии;
знания методов и условий стабилизации целевого продукта.*

ОБОРУДОВАНИЕ и ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ и НАНОСИСТЕМ

Стабилизация целевого продукта (снижение поверхностной энергии кристалла (релаксация поверхности)) возможна:

за счет перегруппировки или смещения приповерхностных атомов или за счет адсорбции посторонних частиц (в результате насыщения оборванных связей).

Различают два метода стабилизации наносистем:

1) стерическая (стереохимическая) стабилизация. Этот метод связан с термодинамическим замораживанием процесса агломерации (всегда возможен обратный процесс диспергирования агломератов), состоит в адсорбции (на наночастицах) молекул полимеров, полярных растворителей или ПАВ; метод пригоден для *многофазных и концентрированных систем*.

2) электростатическая стабилизация. Этот метод связан с кинетическим замораживанием процесса агломерации (обратный процесс диспергирования агломератов невозможен), заключается в создании на поверхности (наночастиц) двойного слоя адсорбированных ионов, вызывающих кулоновское отталкивание; метод пригоден для *однофазных и разбавленных систем*.

Одним из главных способов предотвращения самопроизвольного укрупнения наночастиц является их разбавление частицами веществ, инертных по отношению к основному. Таким путём, например, удастся предотвратить укрупнение наночастиц SnO₂ размером 5 нм: при 1000 °С без добавок их размер увеличивается до ~ 60 нм, в то время как в смеси с 15% SiO₂-остаются практически того же размера.