

# Методи отримання наноматеріалів

доц. Шумакова Н.І.

# Класифікація методів отримання наночастинок

- Якщо за основу класифікації методів отримання наночастинок взяти тип вихідної речовини і особливості його обробки, можна виділити наступні підходи щодо формування наночастинок:
- Підходи «зверху – вниз» та «знизу – вгору»;
- Фізичні методи отримання магнітних наночастинок;
- Хімічний синтез, тобто спрямована зміна складу речовин із зупинкою (тим чи іншим методом) зростання нової фази на стадії нанорозмірів.

Всі методи отримання наночастинок можна розділити на дві великі групи за типом формування наноструктур:

- Підхід «знизу – вгору» (bottom – up) характеризується ростом наночастинок або складанням наночастинок з окремих атомів;
- Методи, що відносяться до групи «зверху – вниз» (top – down), засновані на "дробленні" частинок до нанорозмірів.

# Методи отримання наноматеріалів

## Знизу-вгору

Випаровування в електричній дузі

Хімічне осадження з парової фази

Синтез в нанореакторах

Гідротермальний синтез

Лазерне випаровування

Магнетронне розпилення

Золь-гель метод

Синтез з надкритичних розчинів

## Згори-вниз

Механічне подріблення

Сонохімія

Видалення компоненту гетерогенної системи

# Підготовку наночастинок можна здійснити двома основними підходами

- Перший – це підхід зверху-вниз, в якому вихідний матеріал знаходиться в макро- або мікромасштабі і з використанням різних методів частинки перетворюються на наномасштаб.
- Другий метод – це підхід знизу-вгору. При такому підході, який найбільш часто використовується для приготування наночастинок, вони формуються, починаючи від атомного рівня до наномасштабного рівня.

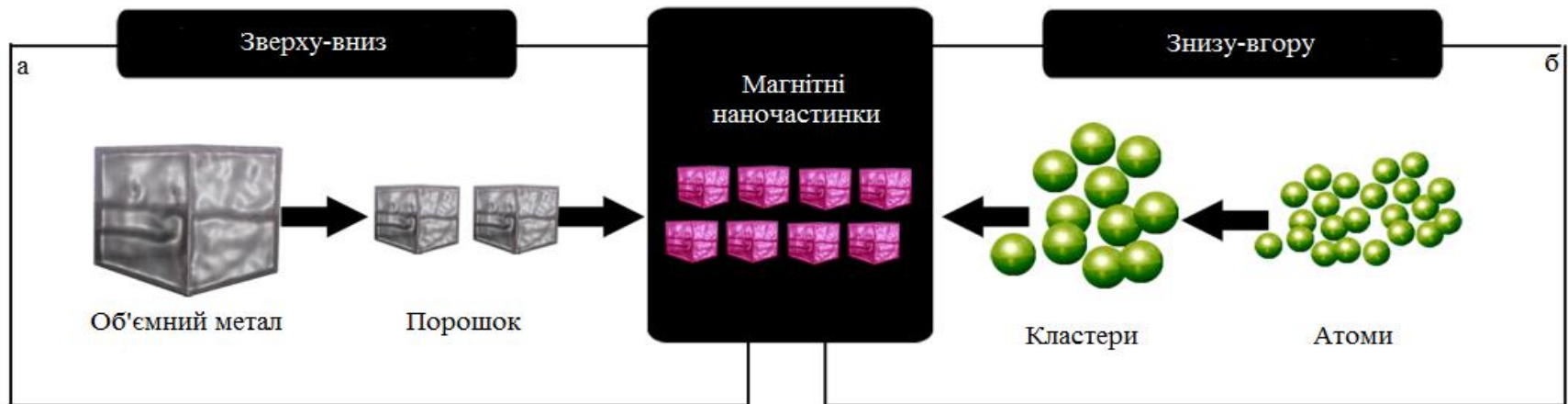


Рисунок 1 –Схема формування магнітних наночастинок, отриманих методом «зверху – вниз» (а), методом «знизу – вгору» (б).

# Фізичні методи отримання магнітних наночастинок

Для отримання наночастинок (кластерів) використовують різні способи випаровування металу:

- лазерне випаровування ;
- термічне випаровування ;
- дуговий розряд;
- випаровування в плазмі ;
- випаровування під дією сонячної енергії .

У класичному варіанті методу термічного випаровування навіску металу або сплаву нагрівають в вольфрамовому човнику при струмі Ar або He. **На рисунку 2** зображена схема випарної частини вакуумної установки.

Атоми випарованого металу при зіткненнях з атомами інертного газу втрачають свою кінетичну енергію, з'єднуються в кластери і конденсуються у вигляді нанодиспергованого порошку на охолоджувальній підкладці. Змінюючи швидкість випаровування, температури підкладки, тиск газу і його склад, можна контролювати розміри частинок в інтервалі 3 – 100 нм.

Як правило, перед тим як відкрити установку і вийняти зразок, створюють тонку оксидну плівку на поверхні металу шляхом пропускання протягом декількох хвилин суміші інертного газу і кисню, щоб запобігти його корозії . Зокрема, цим методом були отримані гетерометалічні наночастинки (~ 30 нм) складу Fe – M (M = Ni, Mn, Pt, Cr).

# Термічне випарування

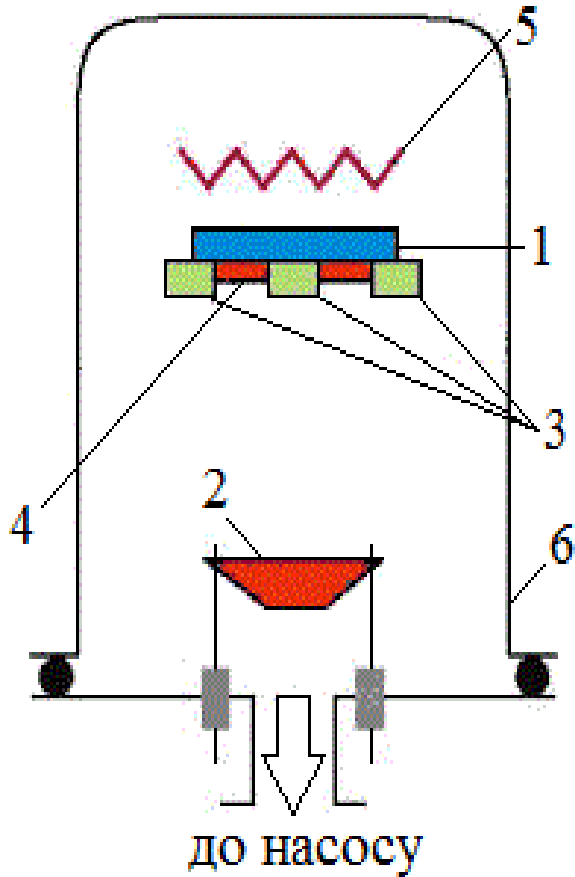


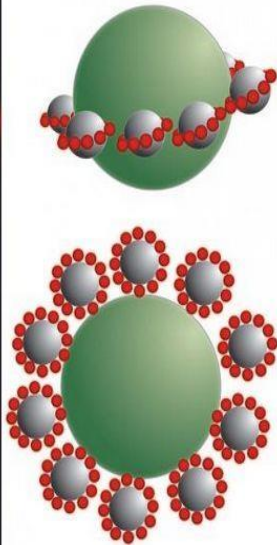
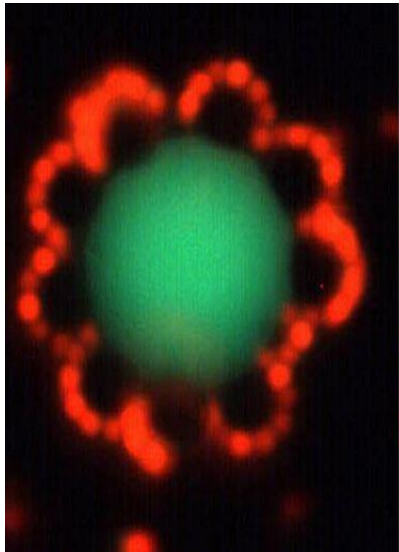
Рисунок 2 –Схема випарної частини вакуумної установки:  
1 – підкладка; 2 – вольфрамовий човник з випаруваним сплавом;  
3 – маска; 4 – плівка; 5 – нагрівач; 6 – корпус вакуумної камери.

# Хімічний синтез магнітних наночастинок

- В якості вихідних речовин для синтезу магнітних наночастинок використовують різноманітні металомісткі з'єднання (ММЗ): карбоніли металів, металоорганічні з'єднання, солі карбонових кислот, тощо. Найчастіше всього розпад відбувається при нагріванні або УФ-опроміненні, проте розроблені і інші способивпливу на ММЗ, що призводять до отримання наночастинок .
- Синтез в зворотних міцелах. В останні роки інтенсивно розвивається і широко використовується метод синтезу наночастинок в нанорозмірних «реакторах», так як він дозволяє в певних межах регулювати розміри «нанореакторів», в яких проходить синтез. До таких нанореакторів відносяться, зокрема, міцели.

# Структура міцели

- **Міцели** — скупчення правильно розміщених молекул, які втримуються переважно дисперсійними силами.
- **Міцелярні розчини** – розчини поверхнево-активних речовин (ПАР), в якому великі молекулярні (йонні) асоціати (міцели) перебувають у термодинамічній рівновазі з неасоційованими молекулами (йонами).

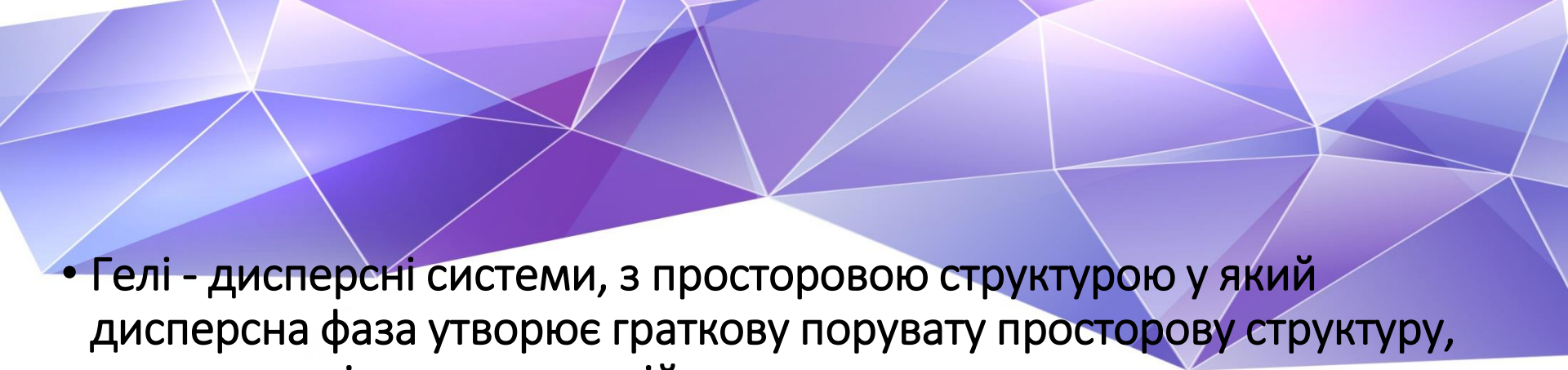


Отримання колоїдних розчинів ґрунтується на утворенні міцел, які повинні перебувати для збереження властивостей системи в стабільному стані. Частина має складну структуру, складається з ядра, яке утворюється малорозчинною речовиною. Навколо нього розподіляється шар іонів. Зазвичай вони є такими ж, що і в малорозчинній речовині, розташованому в центрі міцели. Такі іони визначають заряд ядра.



# Золь-гель метод

- **Золі** - дисперсні системи, найдрібніші частки будь-якої речовини у рідкому (гідрозолі), твердому чи газоподібному (аерозолі) середовищі. Золі ще називають «колоїдними» розчинами.
- **Золі поділяють:**
  - Тверді золі - дорогоцінні камені
  - Аерозолі
  - Ліозолі теж діляться на :Гідрозолі (середовище вода), Алкозолі (сер. спирт), органозолі (сер. орган. рідини).
- **Алкоголяти металів** - органічні сполуки загальної формули ROM, похідні спиртів ROH, де M -є атомом металу або іншою катіонною частинкою. R - радикал. Іонні сполуки (RO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>) — сильні луги, зокрема, коли M — лужний метал, легко гідролізуються до вихідних гідроксильних сполук.
- 
- $2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$  (с метиловим спиртом)
-

- 
- Гелі - дисперсні системи, з просторовою структурою у який дисперсна фаза утворює ґраткову порувану просторову структуру, заповнену рідким дисперсійним середовищем.
  - Гелі утворюються при коагуляції золів!
  - Коагуляція - злипання частинок у колоїдному розчині.
  - Прекурсор - речовина яка приймає участь у реакціях, з утворенням кінцевої речовини.
  - Гідроліз - (розкладання) реакція обміну розкладу між речовиною і водою.
  - Поліконденсація - ступінчатий процес утворення макромолекул шляхом взаємодії реакційних центрів усіх реагентів системи.

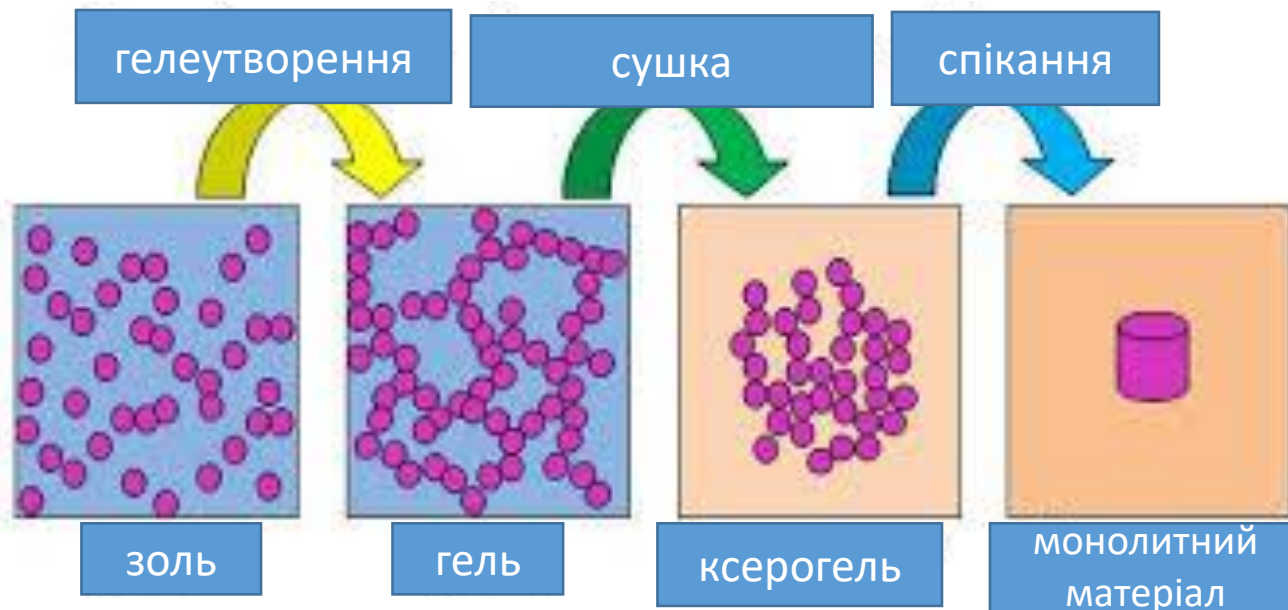
# Золь-гель метод

- Традиційно під терміном "золь-гель метод" розуміють сукупність стадій, що включають приготування розчину **прекурсору**, послідовний переклад його спочатку в **золь**, а потім в **гель** за рахунок процесів гідролізу і конденсації, подальшу старіння, висушування і термообробку продукту.
- Зазвичай **золь-гель метод** включає в себе **формування металлооксиполімерних ланцюгів - золю або гелю** з розчинних олігідрохсокомплексів, що утворилися в результаті гідролізу металоорганічних комплексів або неорганічних сполук.
- При утворенні золів розподіл наночастинок за розмірами визначається часом утворення зародків. Як правило розмір колоїдних частинок зростає зі збільшенням часу реакції (оскільки до поверхні нанокристалів надходить більше речовини) і з підвищенням температури (зростає швидкість росту існуючих зародків. Систематичне дослідження реакційних параметрів, таких як час реакції, температура, концентрація і хімічний склад реагентів дозволяє контролювати розмір, форму і якість нанокристалів.
- Особливо важливими для отримання наноструктур із заданими характеристиками є процеси утворення конденсованих форм при **гідролізі прекурсорів**. Очевидно, що саме ця стадія визначає морфологію і фазовий склад одержуваних продуктів.
- Універсальними **прекурсорами в золь-гель технології є алкоголяти металів**. В даний час відомі алкоголяти всіх перехідних елементів, металів, а також лантанідів. Ці сполуки надзвичайно реакціоспособні по відношенню до нуклеофільних частинок, наприклад, таким, як молекули води.
- Основною перевагою алкоголятов є те, що в результаті гідролізу не утворюється ніяких сторонніх іонів, а молекули спиртів можуть бути легко видалені шляхом промивання або термічною обробкою.

# Золь-гель метод

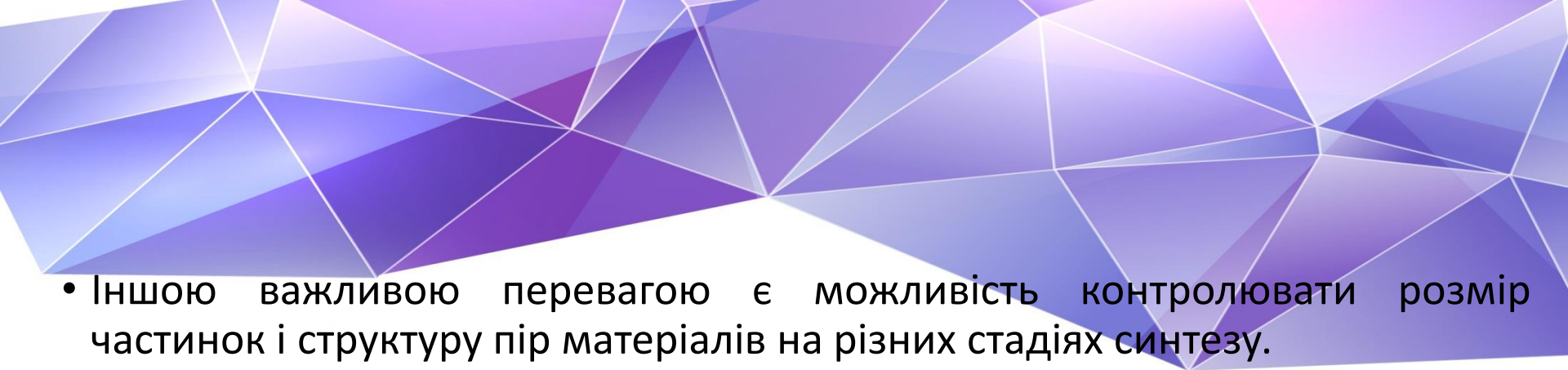
Найбільш повно процеси гідролізу і поліконденсації вивчені для **алкоголятов кремнію**.

Гідроліз алкоголятов відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення і має три стадії:



Популярність класичного варіанту золь-гель методу, пов'язана в першу чергу з тим, що одержувані матеріали мають ряд **унікальних властивостей**. В першу чергу, це висока хімічна однорідність одержуваних продуктів, що дозволяє істотно знизити температуру і тривалість термообробки для отримання функціональної кераміки.



- 
- Іншою важливою перевагою є можливість контролювати розмір частинок і структуру пір матеріалів на різних стадіях синтезу.
  - Використання золь-гель методу дозволяє отримувати принципово нові матеріали, такі як органо-неорганічні гібридні матеріали, нові види стекол, керамік і т.д.
  - Одним з найбільш істотних переваг золь-гель методу є те, що механічні властивості золів і гелів дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів шляхом нанесення золю на підкладку або просочення пористого матеріалу.
  - Висока рухливість низкомолекулярного прекурсора дозволяє отримувати унікальні нанокompозитні матеріали, наприклад, при його гідролізі в межсloевом просторі в шаруватих структурах.
  - Золі часто використовують для отримання пористих матеріалів, які потім застосовують як сорбентів, каталізаторів або носіїв для каталізаторів.

## Однак цей метод має і серйозні недоліки:

- По-перше, він не забезпечує монодисперсні частинок.
- По-друге, на відміну від синтезу в нанореакторах, він не дозволяє отримувати двовимірні і одномірні наноструктури і контролювати їх параметри анізотропії.
- По-третє, цим методом можна синтезувати просторово-впорядковані структури складаються з наночастинок, розташованих на однаковій відстані одна від одної, або паралельних нанопластин з прошарками інертною матриці. І нарешті, в ряді випадків отримання необхідних систем неможливо через хімічної взаємодії прекурсорів або продуктів синтезу з гелеутворюючий агентом.

# Аерогелі.



•**Семюел Стівенс Кістлер** [26 березня 1900](#) — листопад [1975](#)) — [американський](#) вчений і інженер-хімік, найбільш відомий як винахідник з [аерогелю](#) (самий легкий із відомих твердих матеріалів).

**Аерогелі** — клас матеріалів, що являють собою [гель](#), у якому рідка фаза повністю заміщена газоподібною. Такі матеріали мають рекордно низьку [густину](#) і демонструють низку унікальних властивостей: твердість, прозорість, жаростійкість тощо.

Поширені аерогелі на основі аморфного діоксиду кремнію, глинозему, а також оксидів хрому та олова. На початку 1990-х отримані перші зразки аерогеля на основі вуглецю.

Аерогелі належать до класу мезопористих матеріалів, у яких порожнини займають не менше 50 % [об'єму](#). Як правило, цей відсоток досягає 90-99, а густина становить від 1 до 150 кг/м<sup>3</sup>.

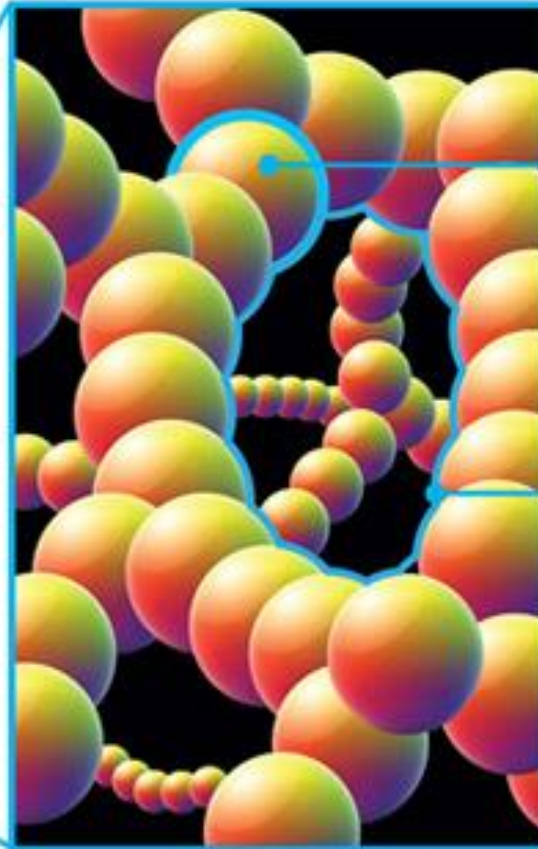
За структурою аерогелі являють собою деревовидну мережу з об'єднаних у [кластери](#) наночастинок розміром 2-5 нм і пор розмірами до 100 нм.



- Аерогель був винайдений 1931 американським хіміком С. Кістлером, який заміняв рідину в гелі на метанол, а потім нагрівав гель під тиском до досягнення температури, вищої за критичну температуру метанолу (240 °C).
- На наступному етапі вчений, підтримуючи температуру, повільно знижував тиск; метанол виходив з гелю без зміни в об'ємі. Утворена речовина на дотик нагадувала легку, але тверду піну, схожу на пінопласт.
- Аерогель надзвичайно міцний матеріал, витримує навантаження у 2 тис. разів більше від власної ваги, але при надмірному навантаженні тріскається.
- Аерогель також дуже гігроскопічний. Найпоширеніші кварцові аерогелі, для яких характерна найменша щільність серед усіх твердих тіл (1,9 кг/мі) і теплоізоляційні властивості.
- Вуглецеві аерогелі електропровідні й можуть використовуватися як електроди в конденсаторах. Кремнеземні аерогелі на основі оксиду алюмінію з домішками інших металів використовуються як каталізатори. На базі алюмооксидних аерогелів з домішками [гадолінію](#) і [тербію](#) розроблено детектор високошвидкісних зіткнень.
- Аерогелі на основі окису заліза з алюмінієвими наночастинками можуть служити вибухівкою. Завдяки надзвичайно низькій теплопровідності аерогелі застосовуються в будівництві як теплоізоляційні й теплоутримувальні матеріали. Найбільшої популярності набуло використання аерогелів як матеріалу для пасток космічного пилу (проект НАСА «Стардаст», США, 1999–2006).

# Структура аерогеля

Структуру аерогелю утворюють сферичні кластери із кварцу діаметром 0,004 мкм, формуючи сітку, пори якої на 99% заповнені повітрям.



Частинки  
 $\text{SiO}_2$

Нанопори



# Класифікація аерогелів



# Застосувань для аерогелів:

- В комерційних цілях аерогелі могли б бути використані в гранульованих формах для додавання ізоляції на вікна.
- Прозорий аерогель діоксиду кремнію був би дуже придатним як теплоізоляційний матеріал для вікон, який істотно обмежує теплові втрати будівель. Одна група дослідників показала, що виробництво аерогелю в невагомому навколишньому середовищі може виробляти частки більшого однакового розміру і зменшити [ефект релеєвського розсіювання](#) у кремнезему аерогелю, в результаті чого аерогель менш синій і прозоріший.
- Велика площа його поверхні призводить до численних можливостей, наприклад хімічна адсорбція для очищення розливів (див. [адсорбція](#)). Ця функція також дає великий потенціал як каталізатора або носія каталізатора.
- Аерогель може використовуватися також як загусник в деяких фарбах і косметиці.
- Аерогелі проходять випробування для використання в цілях [NIF](#).
- Додавання аерогелю може збільшити ефективність конкретних сумішей шляхом додавання домішок, зміцнення структур, і гібридизації сполук.
- Комерційне виробництво аерогелю почалося близько 2000 року. Аерогель діоксиду кремнію і волокнисто підкріплений, перетворює крихкий аерогель в міцний, гнучкий матеріал. Механічні та термічні властивості продукту можуть бути змінені й засновані на виборі армуючих волокон, аерогелю матриці, і помутніння добавки, включених до складників.
- NASA використовує аерогелі як пастки космічного пилу, частинок на борту космічного корабля [Stardust](#). Частинки випаровуються при ударі з твердими тілами і проходять через гази, і може опинитися в пастці аерогелей. НАСА також використовується аерогель для теплоізоляції в [марсоходах](#) і [космічних скафандрах](#).



**Дякую за увагу!**