

# Нанокристаллические материалы: нанопорошки, коммерциализация наноматериалов

## Способы получения наноматериалов

- 1) Осаждение наночастиц из растворов солей с последующей термообработкой в различных газовых и жидких средах.
- 2) Пиролиз аэрозолей растворов органических и неорганических солей металлов, пиролиз органических солей металлов.
- 3) Механохимический синтез наноматериалов.

*Пиролиз (от др. греч. πῦρ — огонь, жар и λύσις — разложение, распад) — термическое разложение органических соединений без доступа воздуха*

Сочетание вышеуказанных методов позволяет получать наночастицы и наноструктурные порошки различной морфологии и химического состава, которые могут быть охарактеризованы следующим образом:

### 1) По химическому составу:

Нанопорошки **металлов**, кроме щелочных, Al, Mg, Ti.

Нанопорошки **сплавов** указанных металлов и псевдосплавов на их основе;

Нанопорошки любых **оксидов металлов**.

Нанопорошки **композитов металл- керамика** на основе вышеуказанных материалов.

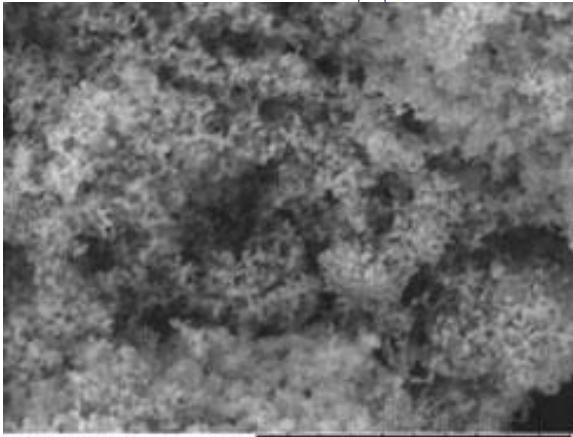
### 2) По дисперсности:

**Неагрегированные нанопорошки** с размером частиц от **10 до 80 нм** в зависимости от условий получения.

**Гранулированные нанопорошки** в виде микросфер диаметром **0.5-5 мкм** в зависимости от условий получения с различной морфологией поверхности.

# Химические методы

## Осаждение наночастиц из растворов солей

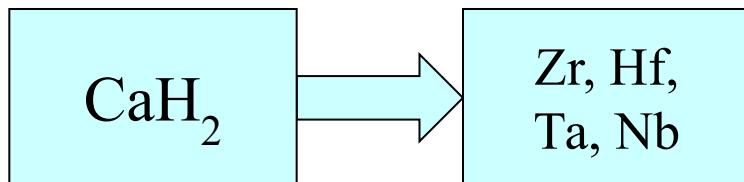
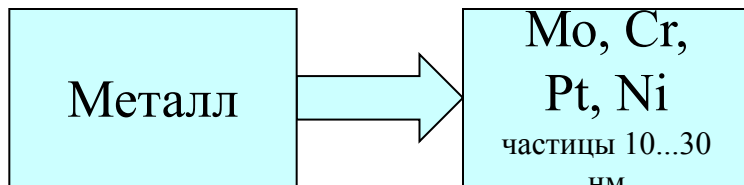
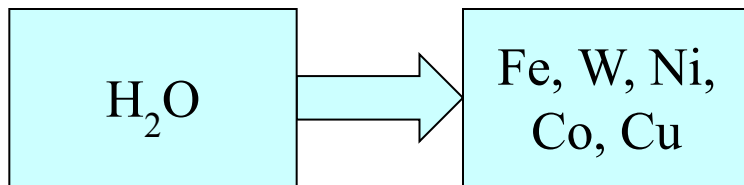
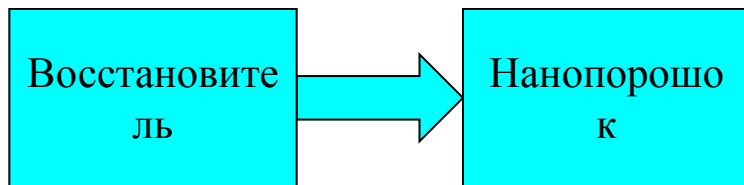


Нанопорошок кобальта, полученный химическим осаждением из раствора

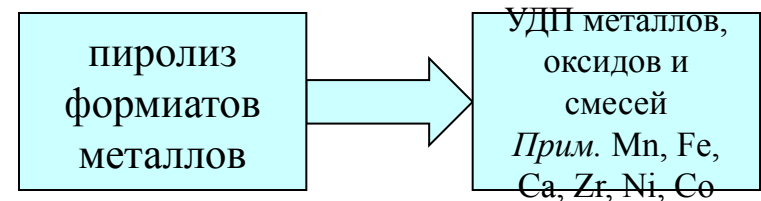
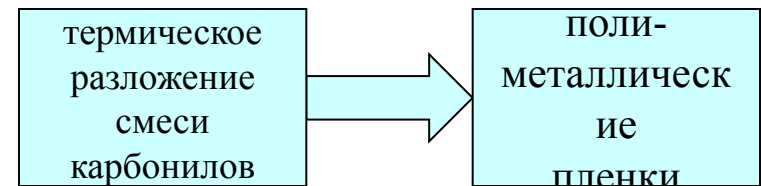
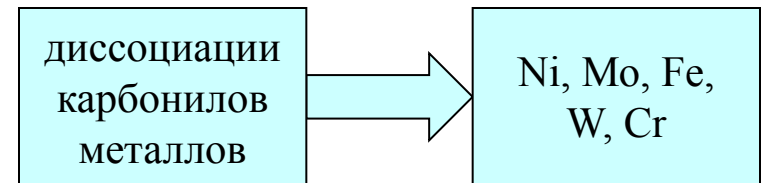
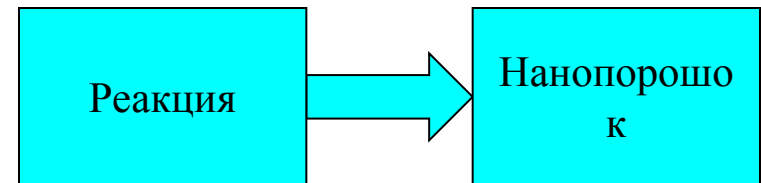
- Осадители: NaOH, KOH и др.
  - Процесс: Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получают высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид.
  - Продукт: порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм
- **Метод соосаждения:**
    - Используется для получения нанопорошков сложного состава.
    - В реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании.
  - **Гетерофазное взаимодействие:**
    - Применяется для получения металлических порошков с размером частиц в пределах 10...100 нм.
    - Осуществляется ступенчатый нагрев смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим восстановлением металла.
  - **Гель-метод:**
    - Осаждение из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде гелей

## Восстановление металла

- Применение: получения порошков железа и других металлов.
- Восстановители: газообразные (H, CO и др.) или твердые (C, металлы, гидриды металлов)



## Термическая диссоциация или пиролиз аэрозолей растворов органических и неорганических солей металлов, органических солей металлов



# Физические методы

## Испарение (конденсации) или газофазный синтез

- **Процесс:** Испарение металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается.
- **Нагрев** осуществляется с помощью
  - Плазмы
  - Лазера
  - Электрической дуги
  - Печей сопротивления
  - Индукционным способом
  - Пропусканием электрического тока через проволоку
  - Методом бестигельного испарения
- **Фазовые переходы:**  
пар — жидкость — твердое тело или пар — твердое тело  
Происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.
- **Испарение и конденсация** проводятся в
  - Вакууме,
  - Инертном газе
  - Потоке газа
  - Потоке плазмы.
- **Продукт:** Размер и форма частиц зависят от
  - Температуры процесса
  - состава атмосферы
  - Давления в реакционном пространстве
- В *атмосфере гелия* частицы будут иметь меньший размер, чем в *атмосфере аргона* — более плотного газа.
- Таким методом получают порошки *Ni, Mo, Fe, Ti, Al*. Размер частиц при этом — **десятки нанометров**.

# Физические методы

## Электрический взрыв проволок (проводников)

- Процесс:

- В реакторе между электродами помещают проволоки металла, из которого намечается получение нанопорошка, диаметром 0,1...1,0 мм.
- На электроды подают импульс тока большой силы ( $10^4 \dots 10^6$  А/мм<sup>2</sup>). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение проволок.
- Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются.
- Процесс идет в атмосфере гелия или аргона.
- Наночастицы оседают в реакторе

- Продукт: нанопорошки с крупностью частиц до 100 нм

- Металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo)
- Оксидные (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>).

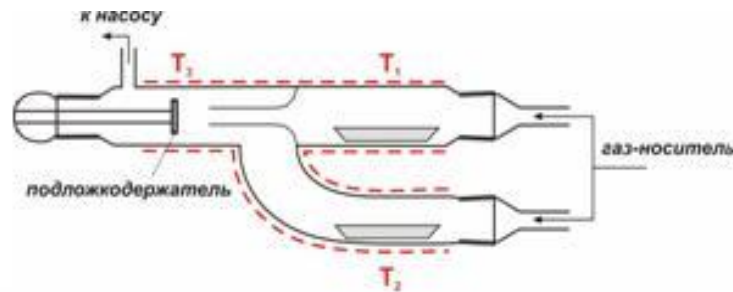
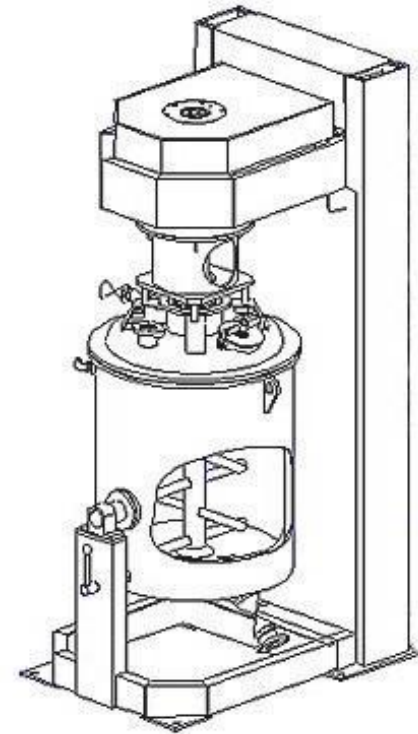


Схема установки для газовой фазной синтеза с тремя температурными зонами

# Механические методы

- **Применение:** Измельчение
  - Металлов
  - Керамики
  - Полимеров
  - Оксиды
  - Хрупкие материалы
- **Процесс:** измельчения материалов механическим путем
- **Типы мельниц:**
  - Шаровые
  - Планетарные
  - Центробежные
  - Вибрационные
  - Гирскопические устройства
  - Атриторы
  - Симолойеры
- **Продукт:** Степень измельчения зависит от вида материала.
- $WO_2$ ,  $MoO_2$  - 5 нм
- Fe - 10...20 нм.



*Принципиальная схема атритора*

**Атриторы и симолойеры** — это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом—барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане.

- Атриторы имеют вертикальное расположение барабана,
- симолойеры — горизонтальное.

**Процесс:** Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами происходит главным образом по механизму истирания.

**Емкость барабанов:** 400...600 л.

# Механосинтез или механическое легирование

- **Процесс:** При измельчении происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава.
- **Продукт:** Нанопорошки с размером частиц 5...15 нм:
  - Легированных сплавов
  - Интерметаллидов
  - Силицидов
  - Дисперсноупрочненных композитов
- **Достоинство способа :** За счет взаимодиффузии в твердом состоянии возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.
- **Преимущества механических методов:**
  - Сравнительная простота установок и технологии
  - Возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов
  - Возможность получать материал в большом количестве.
- **Недостатки механических методов:**
  - Возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами
  - Трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам
  - Сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

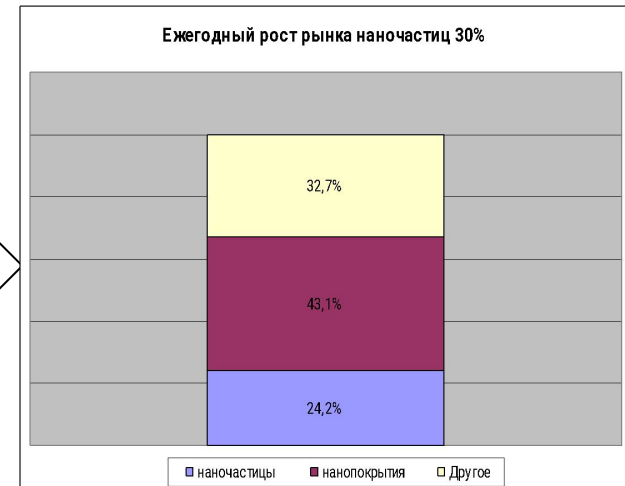
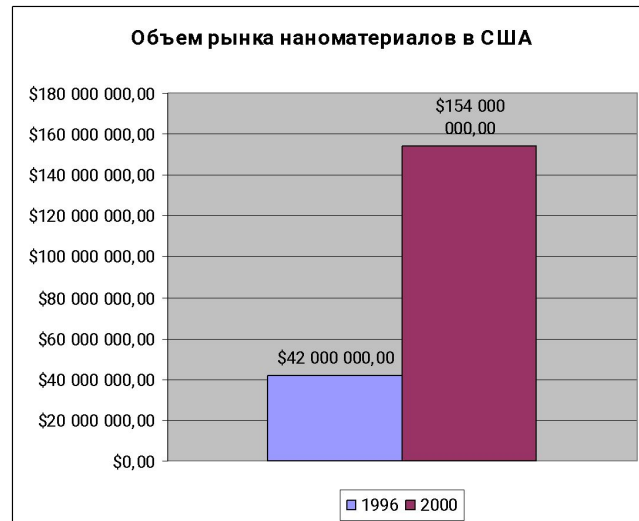
# Объединение частиц

- **Частицы образуют:** агрегаты и агломераты.
- **Агрегаты:** кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах
- **Проблема:** При определении размеров наночастиц, необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Требуется большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы агломерирования.
- **Стадия возникновения проблемы:** компактирование наночастиц.  
При компактировании агрегированного порошка путем спекания, для достижения определенной плотности материала требуются температуры тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.
- **Способы решения:**
  - В методах получения нанопорошков путем конденсации из паровой фазы - точное регулирование температуры образования наночастиц.
  - В химических методах - исключение воды из некоторых стадий синтеза для уменьшения степени агломерирования.
  - Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования), которое удаляется перед компактированием.



# Производство и коммерциализация наноматериалов

- Освоение наноматериалов в последние годы уверенно выходит на промышленный уровень. Сотни миллионов долларов вкладываются в разработку способов синтеза, исследования свойств, производство наноматериалов, изготовление приборов и конструкций с использованием наноматериалов
- В конце **80-х годов XX века США и Япония** ежегодно тратили на исследования в области наноматериалов **110...120 млн. долларов**. Начиная с **90-х годов XX века научно-технический прогресс** человечества стал определяться **наноматериалами и нанотехнологиями**
- Только в США более **трех десятков компаний** ведут на различном уровне работу по их производству.



# Применение наноматериалов

- **Микроэлектроника:** дальнейшее миниатюризации электронных приборов, в защитных системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений, в качестве катализаторов (чему способствует огромная, порядка  $5 * 10^7 \text{ м}^{-1}$  удельная поверхность на но порошков).
- **Атомная энергетика:** таблетки ТВЭЛов изготавливаются из УДП  $\text{UO}_2$
- **Термоядерная техника:** из УДП бериллия изготавливают мишени для лазерно-термоядерного синтеза.
- **Автомобилестроение:** Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей.
- **Строительство:** Наноматериалы используют в качестве сверхпрочных конструкционных материалов и износостойких покрытий.

## Применение наноматериалов

- **Производство техники:** Пленочные наноматериалы плоской и сложной формы из магнито-мягких сплавов используются для видеоголовок видеоманитрофонов. Полученные плазмохимическим способом УДП металлов с включениями карбидов используются в качестве шлифующего и полирующего материала при «финишинге» полупроводников и диэлектриков.
- **Медицина:** УДП применяют для защиты персонала от рентгеновского излучения (перчатки, фартуки и т. п. из резины с УДП свинцовым наполнителем в четыре раза легче обычных), для лекарств быстрого усвоения и действия, используемых в экстремальных условиях (ранения в катастрофах, боевых действиях и т. п.).
- **Военное дело:**
  - УДП применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок «Стелс», в новых видах взрывного оружия.
  - В «графитовой бомбе» используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника.
  - Трубчатые углеродные нановолокна и фуллерены перспективны для армирования композиционной «суперброни» для танков и бронезилетов.

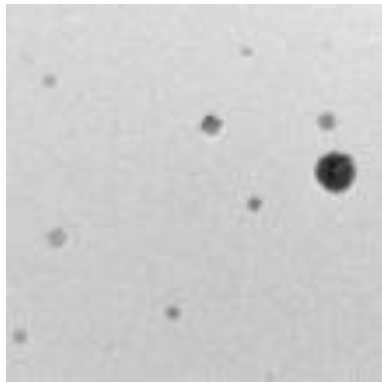
**Термолиз металлосодержащих соединений в  
высококипящих некоординирующих  
растворителях  
в присутствии стабилизирующих веществ –  
наиболее гибкий и эффективный метод  
получения магнитных наночастиц в растворах**

## 3 метода получения наночастиц

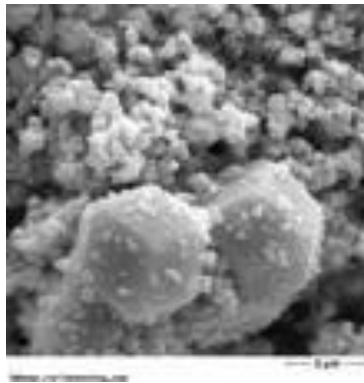
- 1. метод впрыскивания раствора металлоорганического соединения с низкой температурой разложения в нагретый раствор, содержащий смесь поверхностно-активных веществ, в результате «быстрого» термоллиза приводящий к получению наночастиц.
- 2. восстановление металлсодержащих соединений (ацетатов, формиатов и ацетилацетонатов металлов) при помощи длинноцепных (C14-C18) многоатомных спиртов или аминов
- 3. терморазложение солей жирных кислот (олеатов, стеаратов, миристиатов) в высококипящих углеводородах (октадецен, тетракозан, эйкозан, гептадекан и т.д.).

# Метод впрыскивания

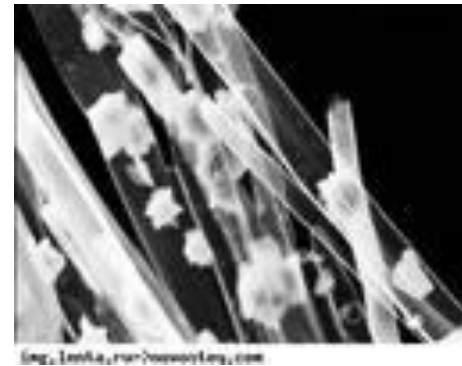
- Приготовление *монометаллических* наночастиц с размерами в пределах от 3 до 10 нм



Никеля



Железа



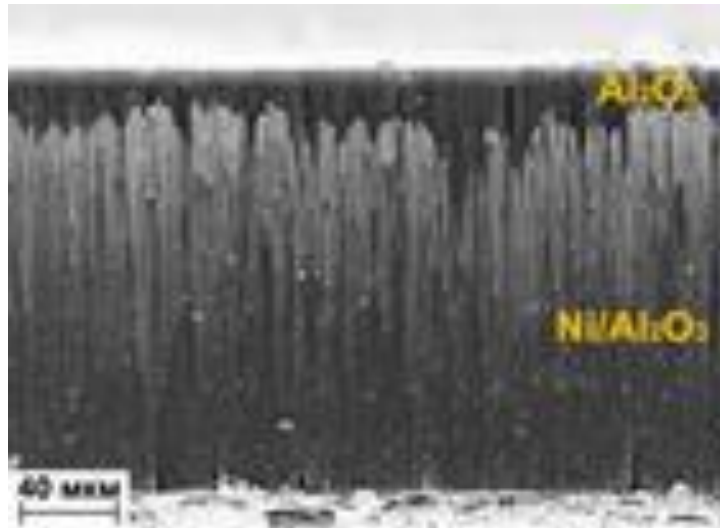
Кобальта

- Приготовление *биметаллических* наночастиц
  - имеется подходящий гетерометаллорганический прекурсор
  - используется смесь металлорганических соединений.

# Восстановление металлсодержащих соединений

Спектр получаемых материалов гораздо шире:

- от наночастиц металлов, оксидов – NiO



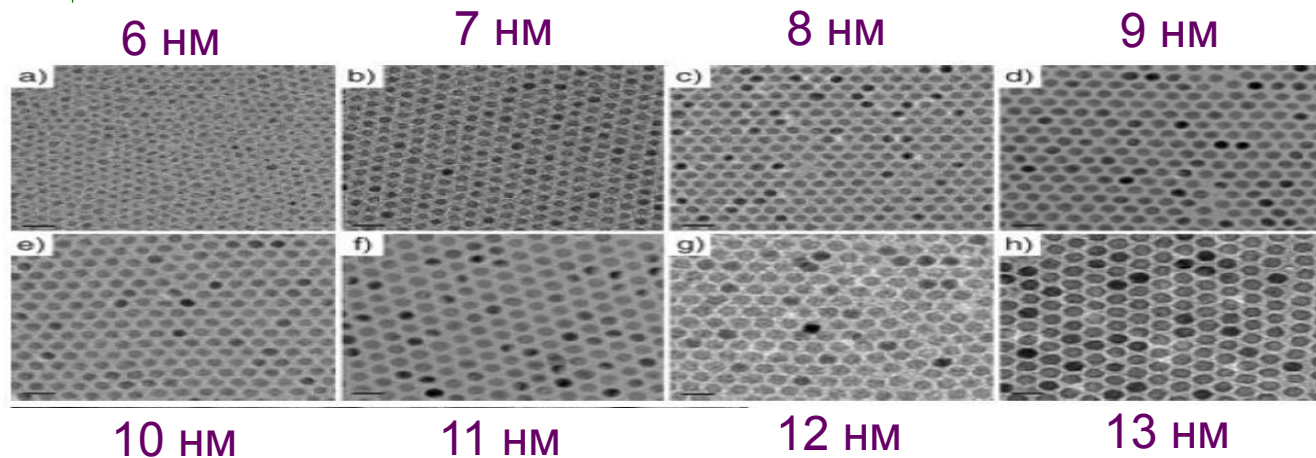
до

- биметаллических – FePt, MnPt<sub>3</sub>, FeCo
- триметаллических – Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Pt<sub>100-x-y</sub> (наночастиц, ферритов – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)
- бислойных core-shell наночастиц, например FePtFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

# Терморазложение солей жирных кислот

Разложение солей жирных кислот — относительно новый экспериментальный подход:

возможность прецизионно контролировать размер получаемых наночастиц.



Размерная серия наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) полученных термолизом олеата железа в октадецене.

Серьезное преимущество:

возможность производить за один эксперимент наночастицы в количествах до 40 грамм



## Управление магнитными характеристиками материалов, изменяя параметры наночастиц:

- размеры,
- форму,
- состав,
- строение.

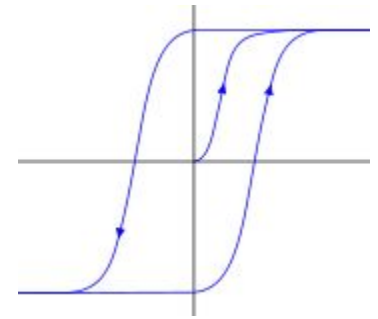
### Ферромагнетики

**Ферромагнетики** — вещества (как правило, в твёрдом кристаллическом или аморфном состоянии), в которых ниже определённой критической температуры (точки Кюри) устанавливается дальний ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов или ионов (в неметаллических кристаллах) или моментов коллективизированных электронов (в металлических кристаллах).

**Ферромагнетик** — такое вещество, которое при охлаждении ниже определённой температуры приобретает магнитные свойства.

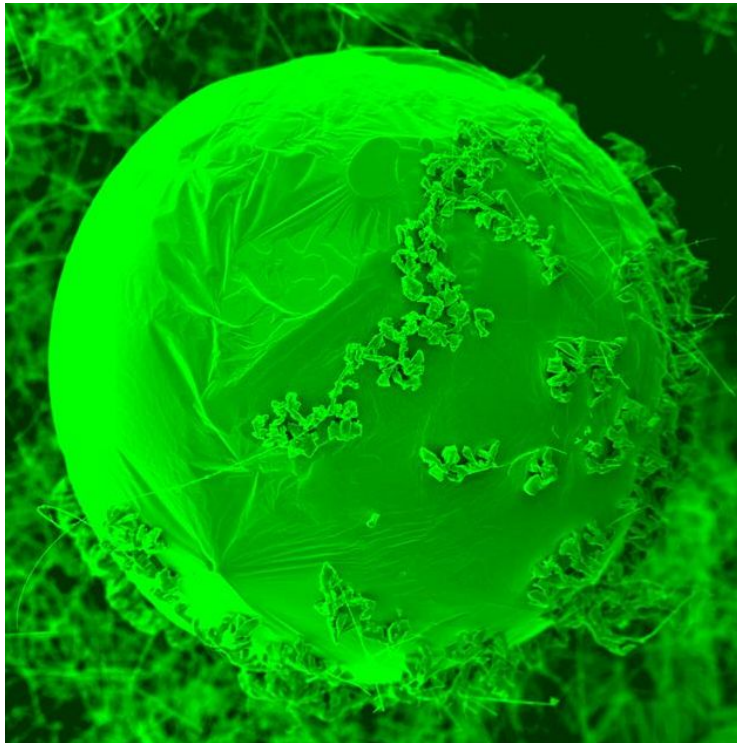
**Ферромагнитные вещества** — это особый класс веществ, для которых зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля существенно нелинейная, и эквивалентное значение магнитной восприимчивости вещества может составлять десятки и сотни тысяч.

**Коэрцитивная сила ( $H_c$ )** – величина обратного магнитного поля, которое должно быть приложено к магнитному материалу намагниченному до насыщения чтобы довести до нуля его намагниченность или индукцию, соответствующая точке на симметричной петле гистерезиса ферромагнетика  $M(H)$  или  $B(H)$ , для которой  $M$  (или  $B$  соответственно) равно 0.



**$M$**  – намагниченность ферромагнитного образца,

**$B$**  – индукция магнитного поля в ферромагнитном образце с нулевым размагничивающим фактором.



**Методы получения наночастиц магнитных материалов :**

- основанные на получении наночастиц из компактных материалов,
- основанные на сборке наночастиц из атомов, ионов, молекул.

Методы химического синтеза наночастиц представляют собой и сочетают в себе подходы неорганического, металлорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобным им системах.

Благодаря такой *гибкости*, химические методы открывают большие возможности для изучения и более глубокого понимания фундаментальных изменений магнетизма в нано- и микромасштабах.

## ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ:

- метод микроэмульсий (обратные мицеллы);
- гидролиз (дегидратационное соосаждение);
- термолиз.

### Стабилизация наночастиц

#### Наночастицы размером 1–20 нм:

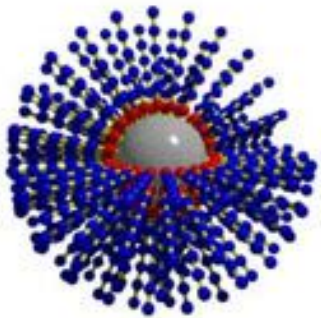
- высокая поверхностная энергия
- трудно подобрать действительно инертную среду
- На поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты ее химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала.

#### Магнитные наночастицы:

- модифицированный поверхностный слой может иметь совсем иные магнитные характеристики, чем ядро частицы
- взаимодействие внутренних атомов с внешними может приводить к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц.

# ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

получение частиц поверхность, которых покрыта поверхностно-активными веществами или специфическими материалу частицы лигандами



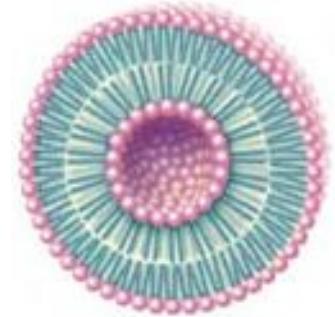
Сохраняется возможность оперирования с поверхностью наночастиц, например:

- замена лигандов
- дальнейшая поверхностная модификация,
- получение монослоев частиц и т.д.

методы, где одновременно с приготовлением наночастиц происходит их “жесткая” стабилизация в матрицах

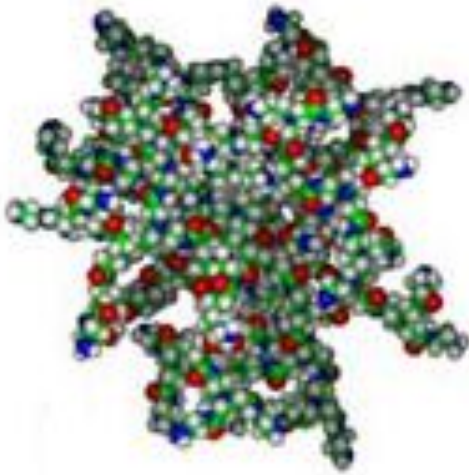


В данном случае чаще всего имеют дело с наноматериалом, для которого особо важны коллективные свойства наночастиц.



## Класс композиционных материалов (смеси наночастиц и органических полимеров)

перспективные свойства:



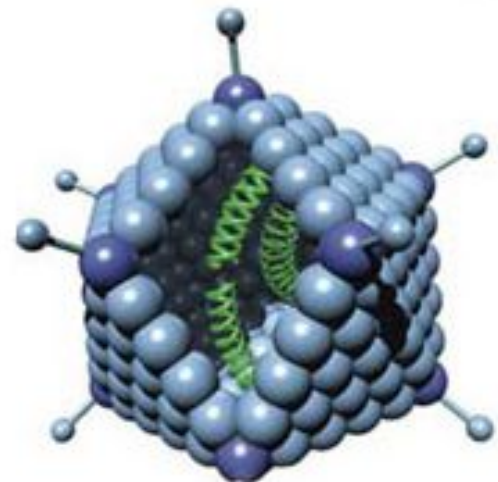
□ Электрические,  
□ Оптические,  
□ Магнитные,  
□ Механические  
обусловлены

- о индивидуальными особенностями наночастиц и полимеров
- о взаимодействиями на границе раздела двух различных по своей природе материалов — неорганика/органика в супрамолекулярном масштабе.

### *Конкретный пример*

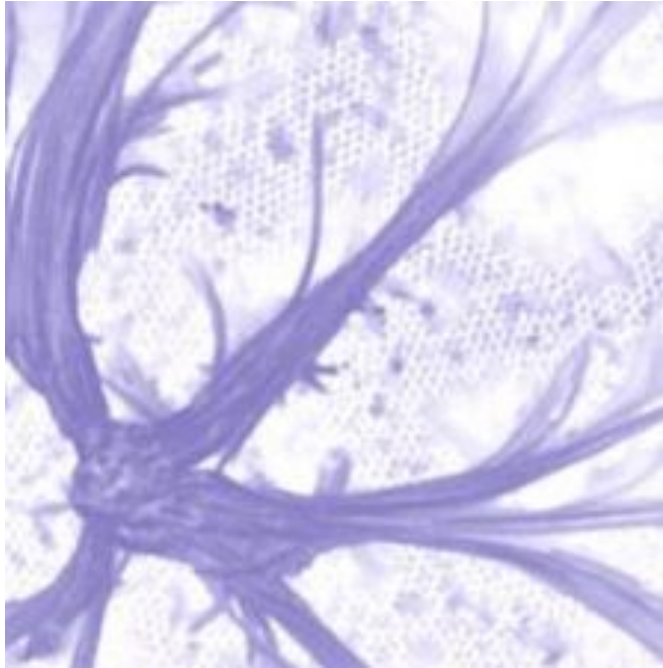
стабилизация магнитных наночастиц в матрицах дендримеров или в сферических полимерных образованиях.

Такие ферритино-подобные структуры находят интенсивное применение в бионанотехнологии.



# ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

# ГИДРОЛИЗ, СООСАЖДЕНИЕ

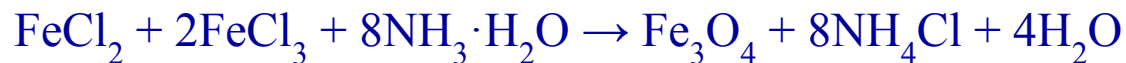


Внимание ученых к нанохимии привлекла работа Рене Массарта, посвященная синтезу и стабильности коллоидного магнетита в водных растворах при различных значениях pH.

## Получение коллоидного магнетита:

- гидролиз смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении минимум 1 к 2, с помощью раствора гидроксида аммония,
- приготовление стабильных зольей
  - ✓ в щелочной среде – при помощи гидроксида тетраметиламмония,
  - ✓ в кислой среде – после воздействия разбавленным раствором хлорной кислоты.

Реакция образования магнетита :





### **Средний гидродинамический диаметр наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

- 82 нм в растворе соляной кислоты (рН 1.7–4.6),
- 58 нм в растворе тетраметиламмония (рН 9.4–12.2),
- наиболее стабильные дисперсии образуются в интервалах рН=2–4 и 10–12.

### **Влияние внешнего магнитного поля на форму микро- и наночастиц магнетита**

образцы в магнитных полях напряженности до 405 мТ.

- Присутствие магнитного поля никак не отразилось на форме наночастиц диаметром 7–10 нм,
- микрочастицы вместо сферических образовывались в виде вытянутых «палочек» длиной до 600 нм и толщиной около 100 нм.



использование различных  
полиэлектролитов как *in situ*,  
так и при добавлении их к  
свежеприготовленным наночастицам



приготовление многослойных  
наночастиц, когда каждая  
наночастица содержит на своей  
поверхности слой инертного  
неорганического материала

# МЕТОДЫ СТАБИЛИЗАЦИИ

Стабилизация наночастиц  
полиэлектролитами  
в водных растворах осуществляется за счет  
взаимодействия функциональных групп  
органических макромолекул с поверхностью  
наночастиц.



Альтернативой использованию готовых  
макромолекул для стабилизации является  
**полимеризация мономеров**  
в присутствии наночастиц.

# МИЦЕЛЛЫ

- ❖ Обратные мицеллы возникают в результате самоорганизации
  - бифункциональных молекул,
  - классических ПАВ, с ионогенными группами
    - ✓ гидрофильной (-COONa)
    - ✓ гидрофобной (углеводородный фрагмент, например алкильный радикал).
- ❖ При интенсивном перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) происходит самоорганизация молекул ПАВ в сферические образования, полярными хвостами внутрь, вокруг микро- или наноккапелек воды.
- ❖ В зависимости от соотношения вода/растворитель можно изменять размеры мицелл в диапазоне от 4 до 18 нм.

## мицелло-образователи

### содержащие одну углеводородную цепь:

- натриевая соль додецилсульфоной кислоты (SDS);
- цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ);
- хлорид (СТАС).

### содержащие две углеводородные цепи:

- сульфосукцинат натрия (Na(AOT))

## Магнитные свойства наночастиц

- в упорядоченном состоянии
- в виде коллоидных «кристаллов» с разупорядоченным состоянием

❖ Температура блокировки ( $T_B$ ) в обоих случаях составляет порядка 100 К

Наличие сильных дипольных взаимодействий между частицами

▪ После термообработки при  $350^\circ\text{C}$  - обусловлено изменением кристаллической структуры наночастиц.

❖ Значение коэрцитивной силы ( $H_c$ )

- для наночастиц в «кристалле» составило  $900 \pm 50$  Э,
- для неупорядоченных  $600 \pm 50$  Э,

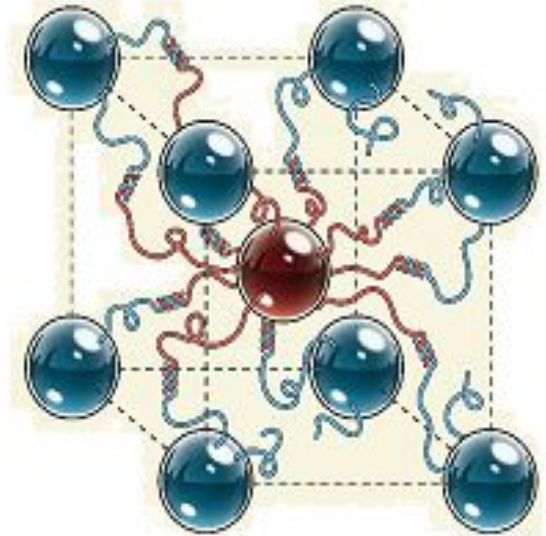
❖  $H_c$  после термообработки в идентичных условиях

- для упорядоченных наночастиц  $900 \pm 50$  Э
- для неупорядоченных наночастиц  $800 \pm 50$  Э.

Таким образом действительно наблюдается предсказываемый рост коэрцитивной силы при упорядочении наночастиц.

## В микроэмульсиях опытным путем получены:

- наночастицы кобальт а
- наночастицы магнитных оксидов
- наночастицы ферритов
- наночастицы биметаллических составов
- сферические наночастицы маггемита
- биметаллические наночастицы состава железо-никель



В мицеллах, образованных олеиновой кислотой в воде, при небольшом нагревании (70°C) из смеси хлорида железа (III) с хлоридами никеля (II), кобальта (II) или цинка (II) удалось получить наночастицы соответствующих ферритов ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) вытянутой «иглообразной формы» со структурой шпинели и толщиной порядка 22 нм, при коэффициенте пропорциональности около 6-ти.

Смешанные ферриты, демонстрирующие anomalно выскй магнитнокалорический эффект, также возможно получать в обратных мицеллах.

В мицеллах, образованных  $\text{Na(AOT)}_2$  при комнатной температуре, получены наночастицы феррита состава  $\text{Mn}_{0.68}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$  диаметром 15 нм.