

Методы получения наночастиц

Е.А.Гудилин

Факультет наук о материалах,
химический факультет МГУ
им.М.В.Ломоносова

Научно-образовательный
центр
по нанотехнологиям МГУ



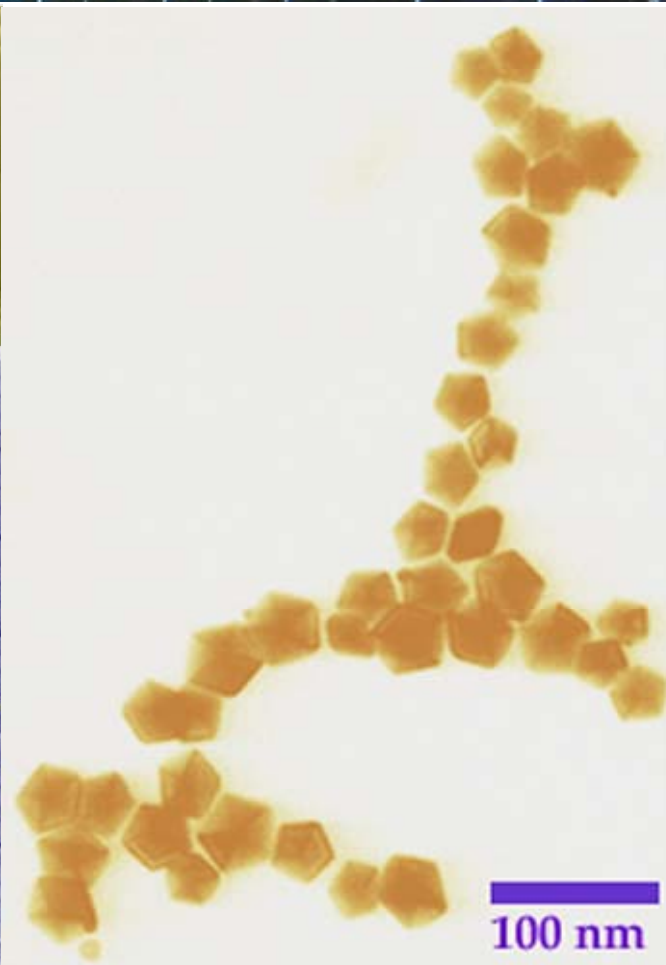
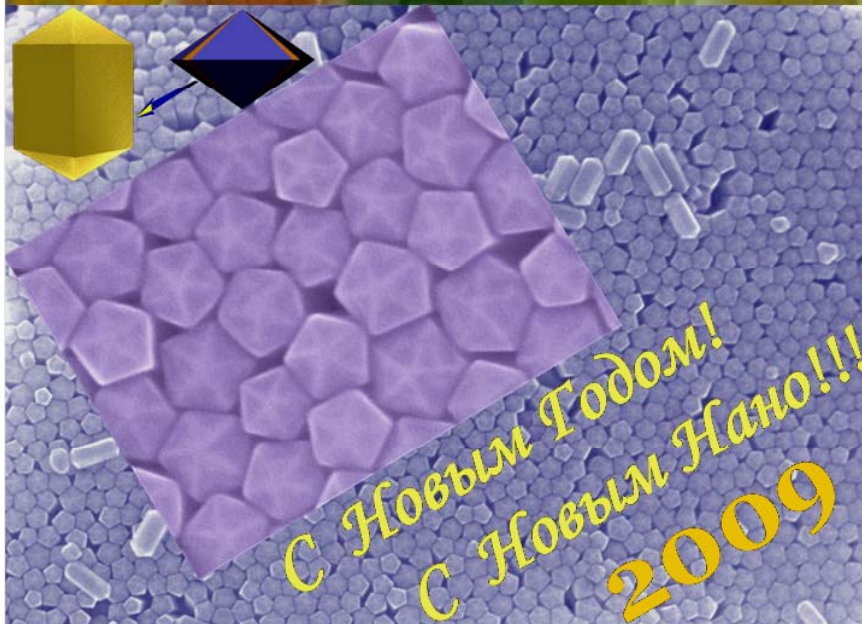
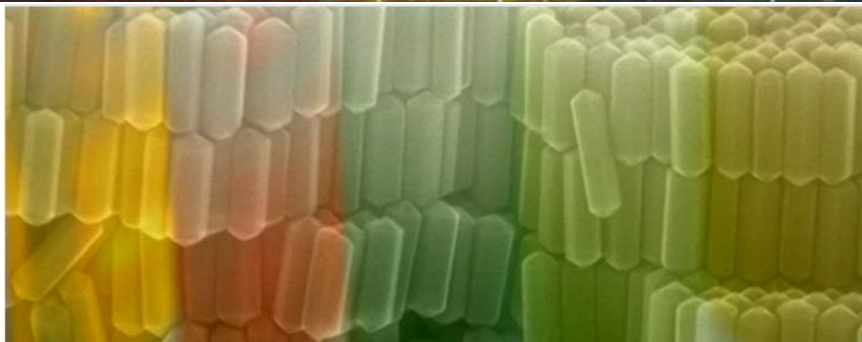
www.nanometer.ru
www.fnm.msu.ru

«Гномья олимпиада»

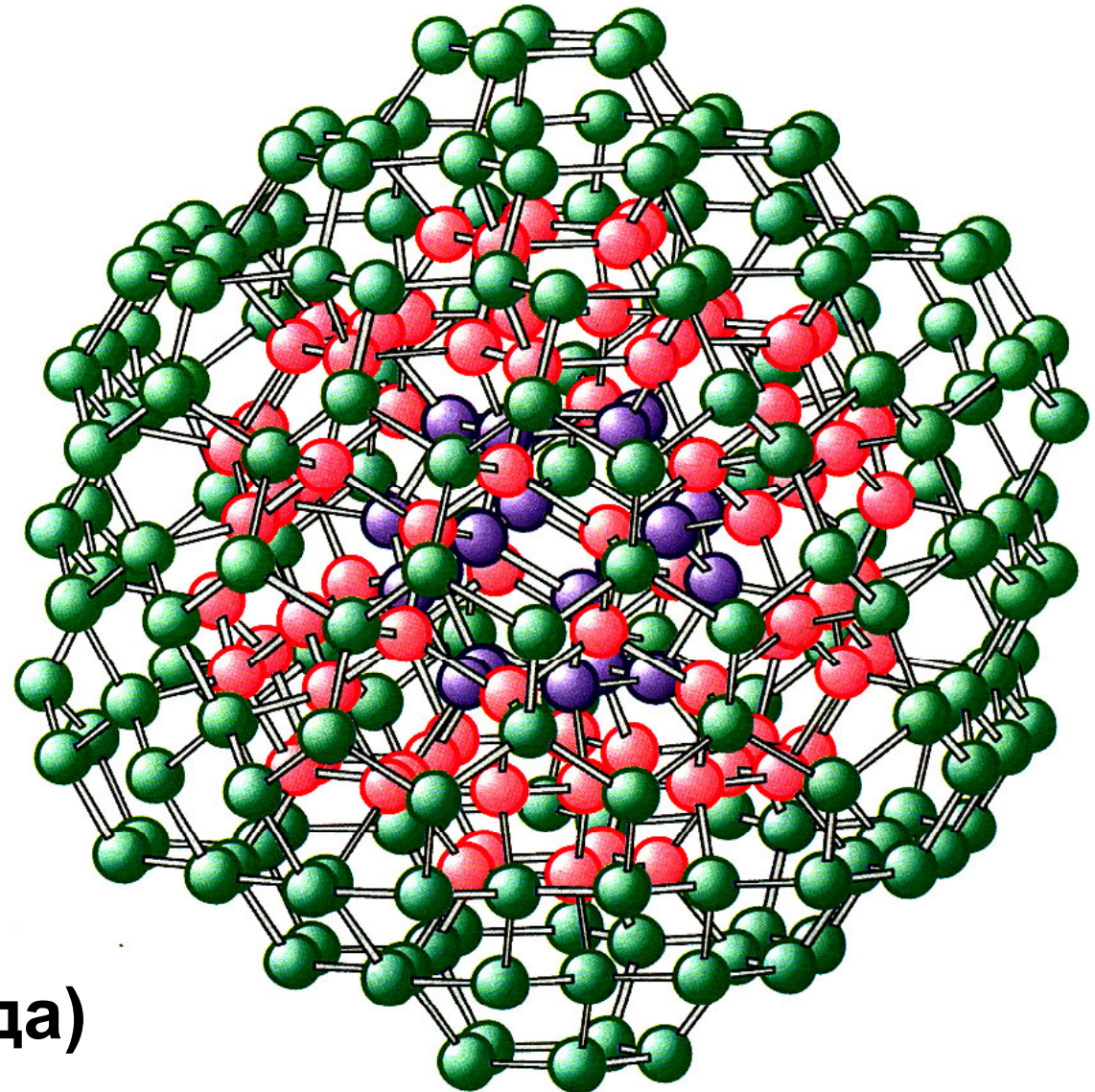
Ректор МГУ академик В.А.Садовничий и декан ФНМ МГУ академик Ю.Д.Третьяков с серебряным гномом – символом олимпиады



«Богатство гнома (В.В.Китаев, Канада)»



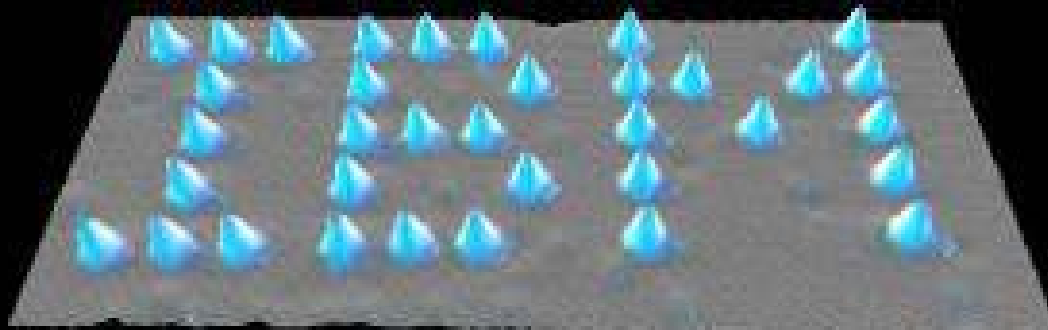
Демон Максвелла и наноалмаз



**1 моль $\sim 6 * 10^{23}$
(12 грамм углерода)**

Нужно ли механическое оперирование отдельными нанообъектами?

35 атомов ксенона на пластинке из никеля (1990 г.)



Поатомная сборка:
АСМ+220В+много
лет +\$

Сканирующая зондовая микроскопия

**Искусственная сборка на молекулярном уровне
практически невозможна**

Лучший вариант: самосборка и самоорганизация!

«Сверху» или «снизу»?..

Процесс формирования наноструктур по принципу **«сверху-вниз»** предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами...

Технология **«снизу-вверх»** заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

(группа ОНЭКСИМ)

Законы Мерфи

*Следствия II з.т.:
«чудес не бывает»
«законы Мерфи»*

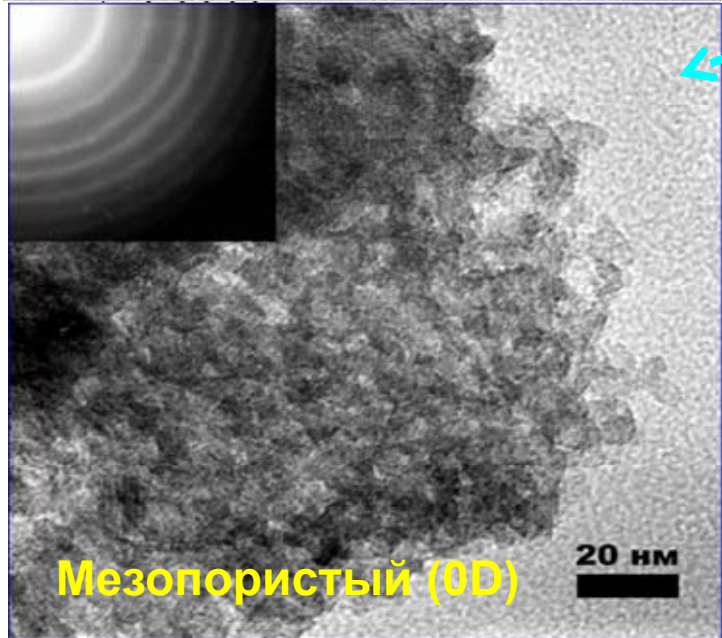
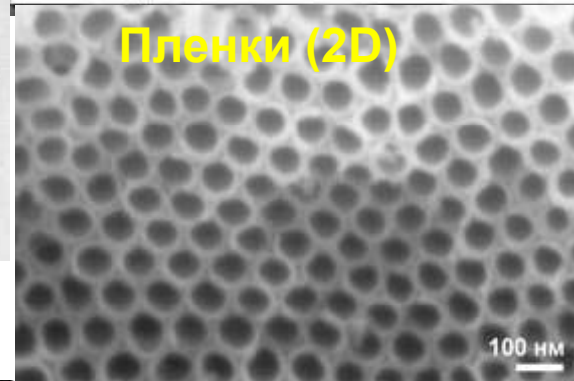
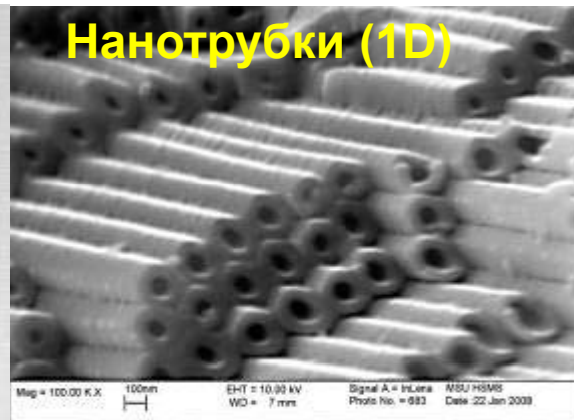
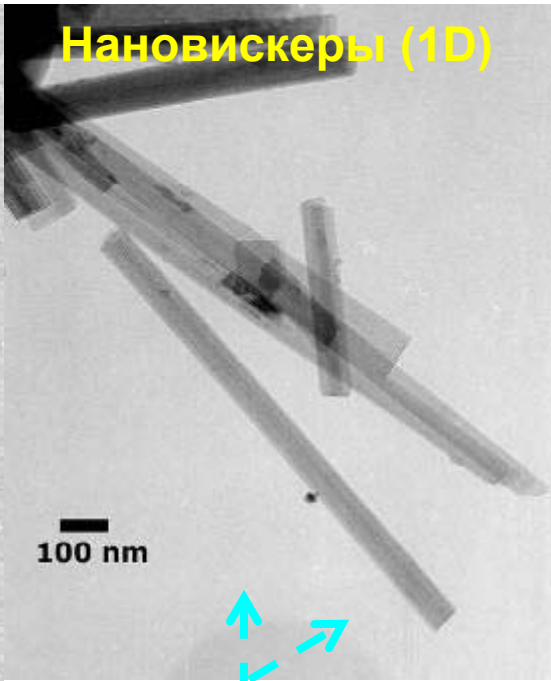
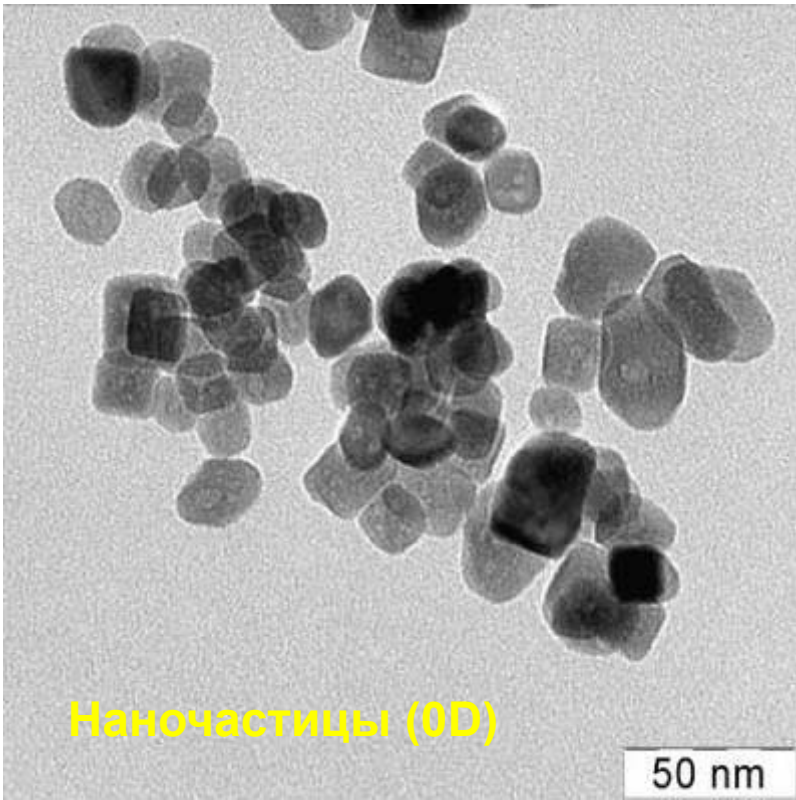
Закон Мэрфи

Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается

Следствия:

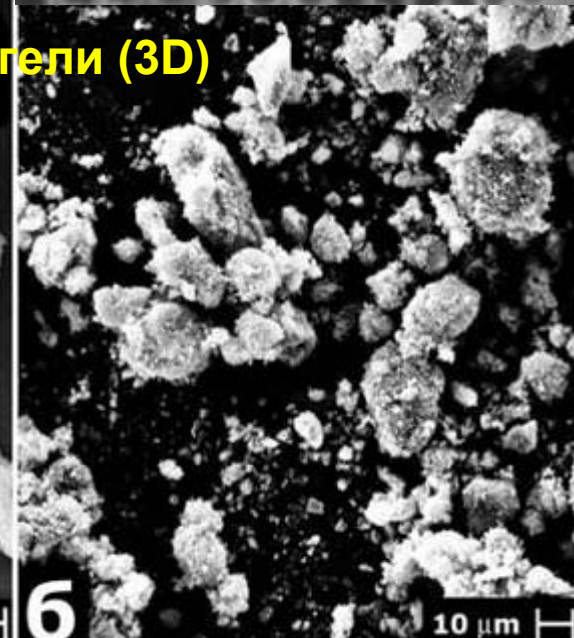
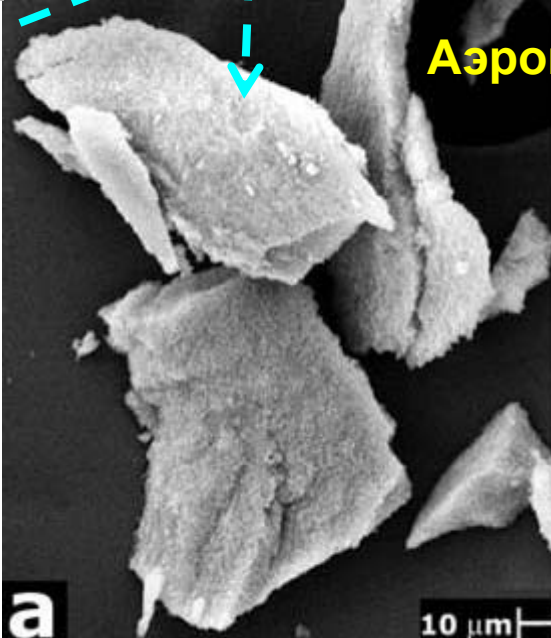
1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;
2. Предоставленные сами себе, события имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему;
3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (первый закон Финэйгла)

вероятность удачи < суммы вероятности неудач



TiO_2

Four dashed blue arrows point from the central TiO_2 text to the four surrounding images: up to Nanowires, down to Aerogels, left to Nanoparticles, and right to Films.



Основные группы методов

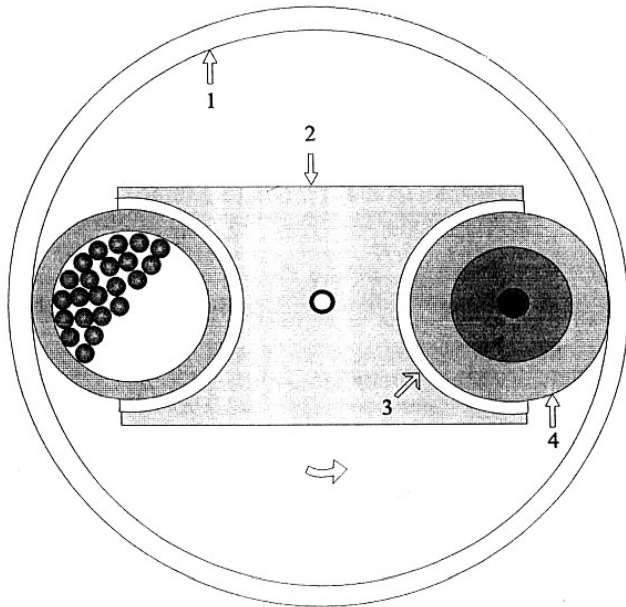
- Простейшая «мокрая химия» (осаждение, восстановление)
- Из газовой фазы (химические и физические методы)
- Из твердой фазы (твердофазные реакции, механохимия, из стекол)
- Методы химической гомогенизации (криохимия, гидротермальная обработка, сверхкритическое состояние, пиролиз аэрозолей, золь-гель)
- Одномерные и двумерные реакторы, «темплаты»
- Самоорганизация и самосборка
- Различные виды литографии
- «Биомиметические» методы

Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов

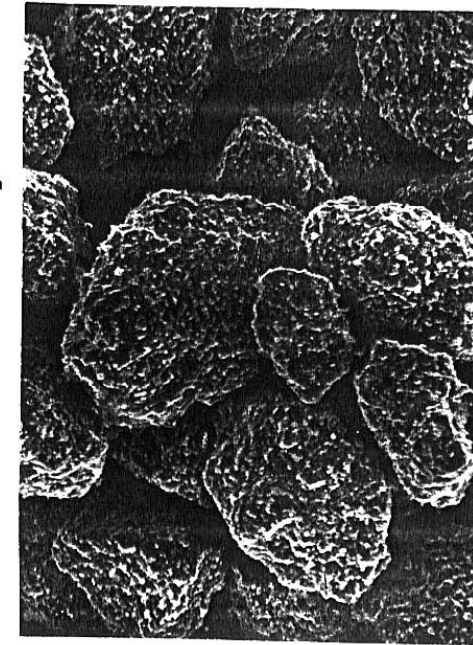
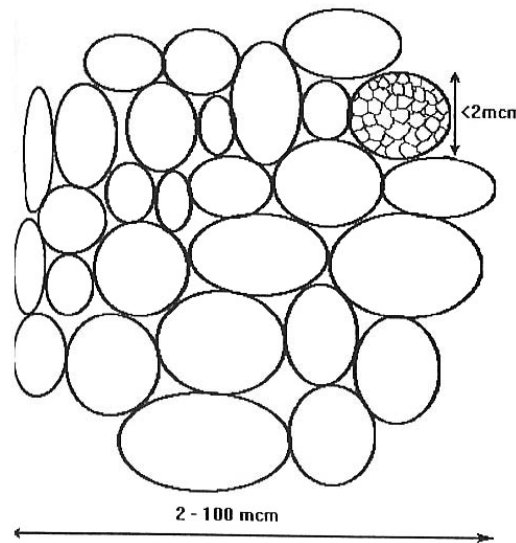


- Помол
- Физические и химические методы осаждения из газовой фазы
- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

Помол-формование-спекание (керамика)



Мельница планетарного типа

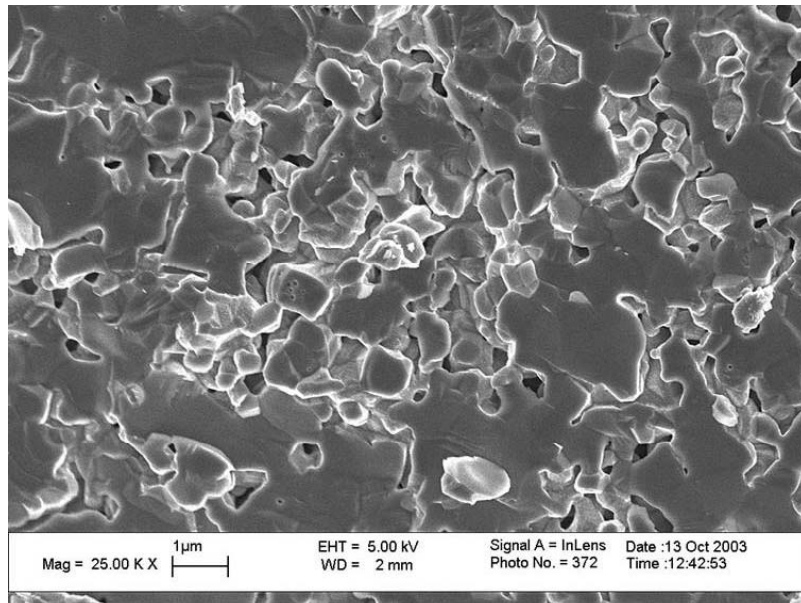


Агрегаты субмикронных частиц

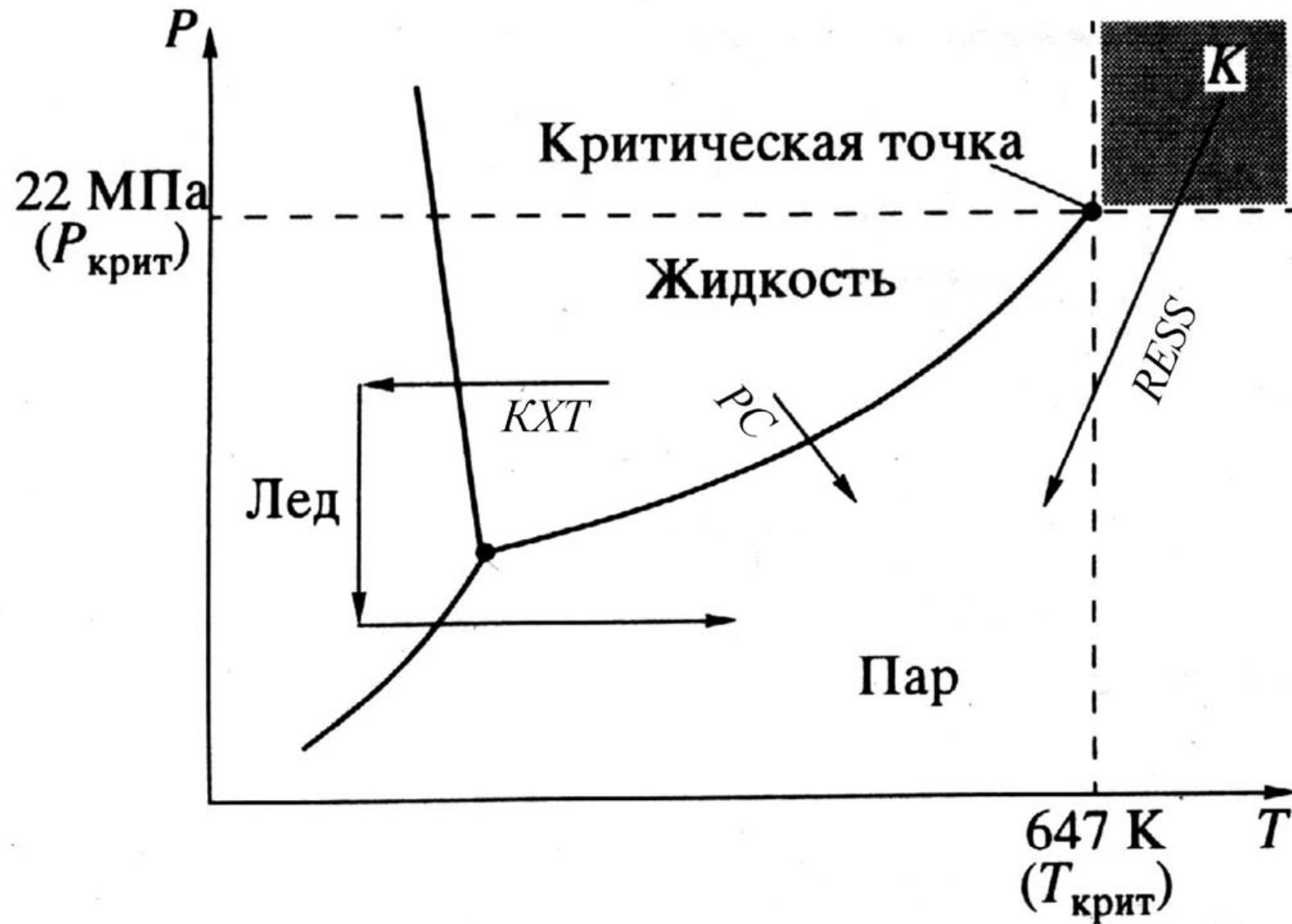
спекание

формование

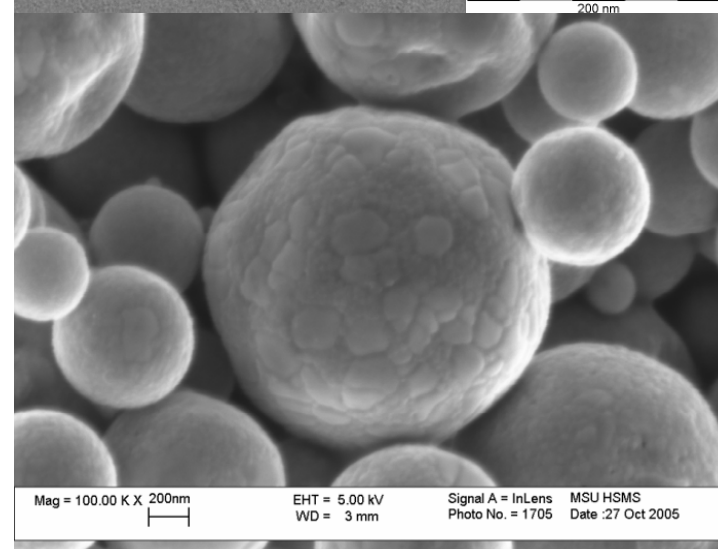
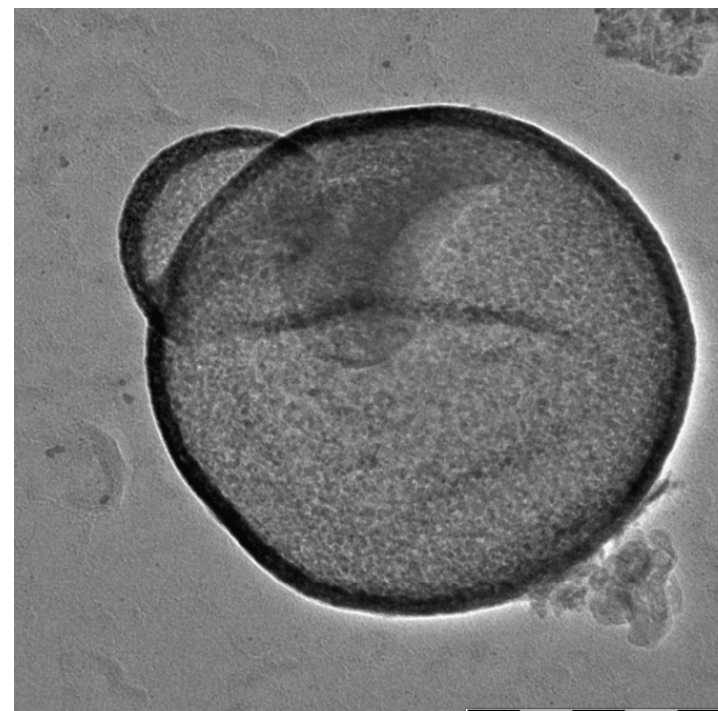
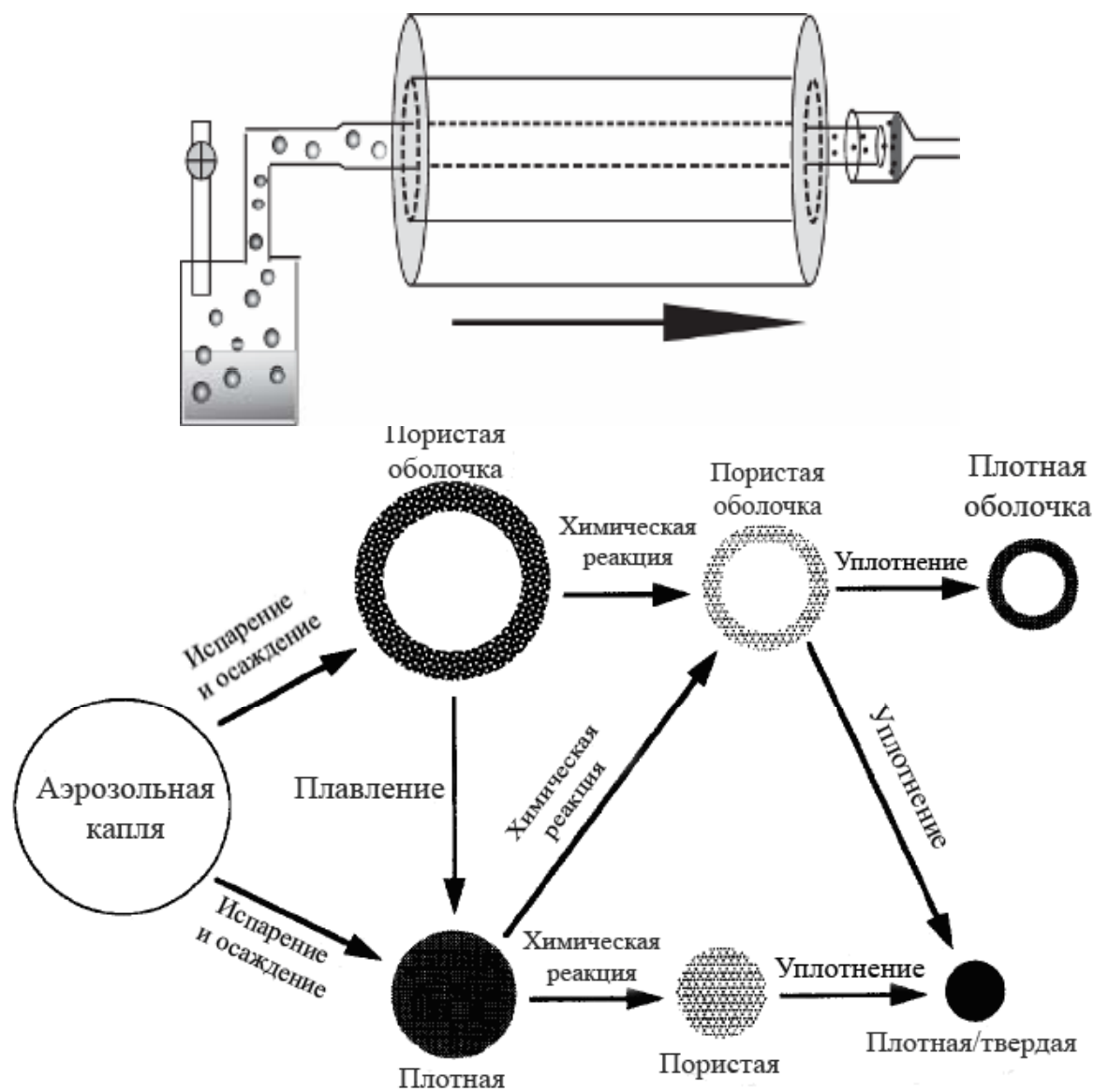
«зерна»+перешейки+поры



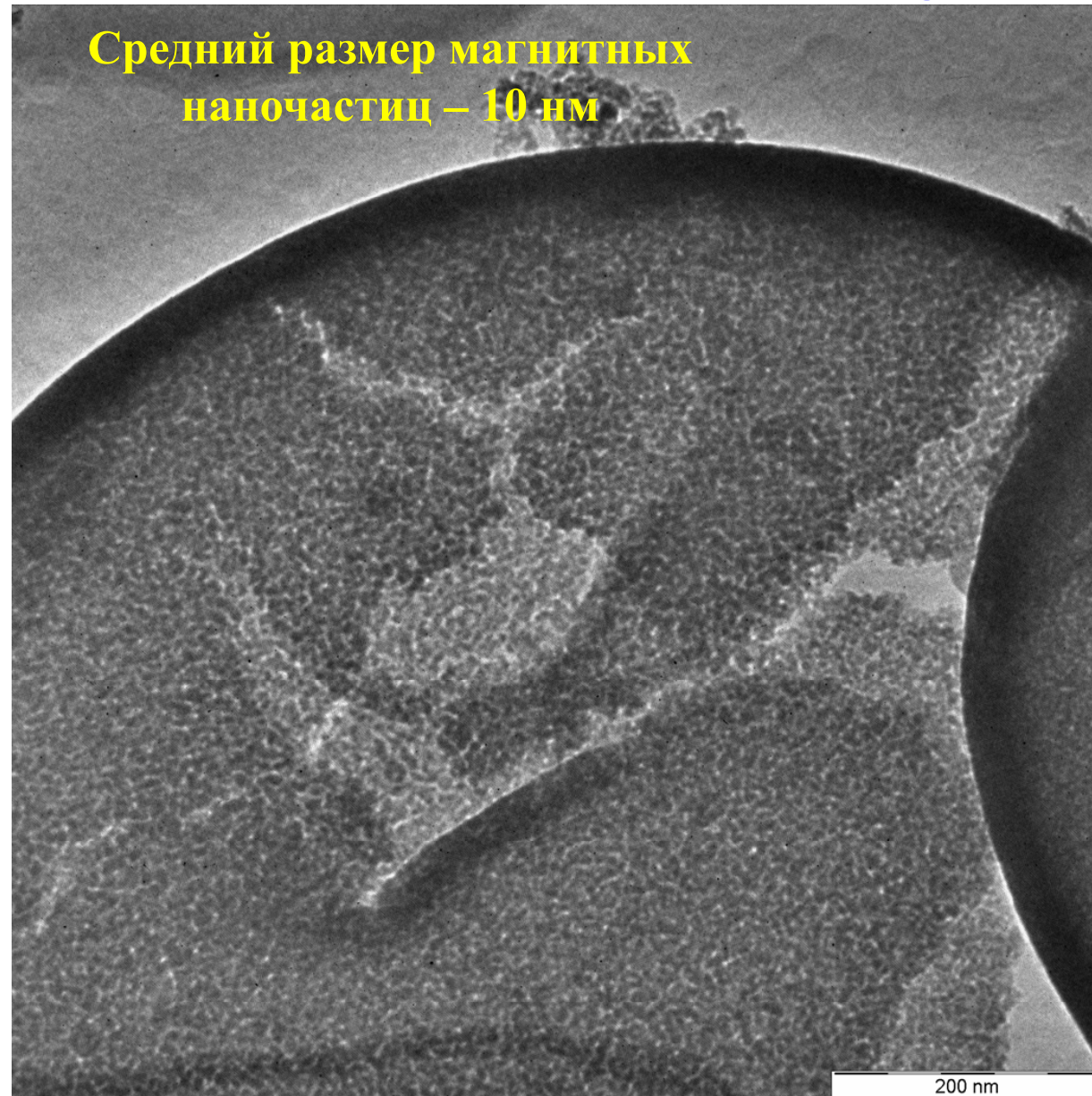
Методы химической гомогенизации

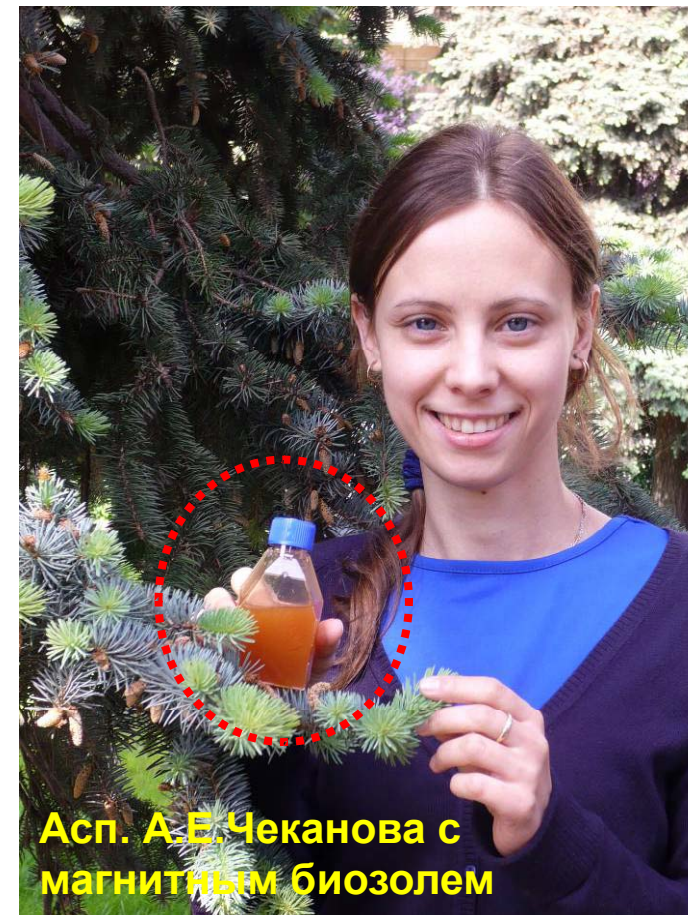
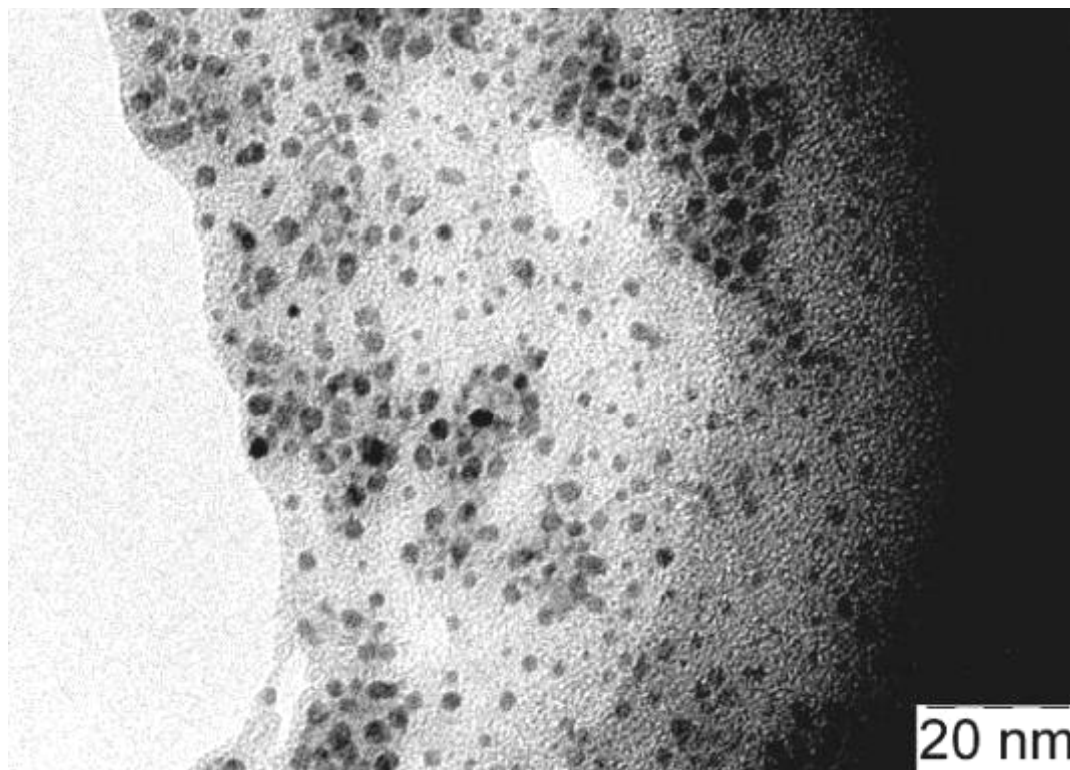
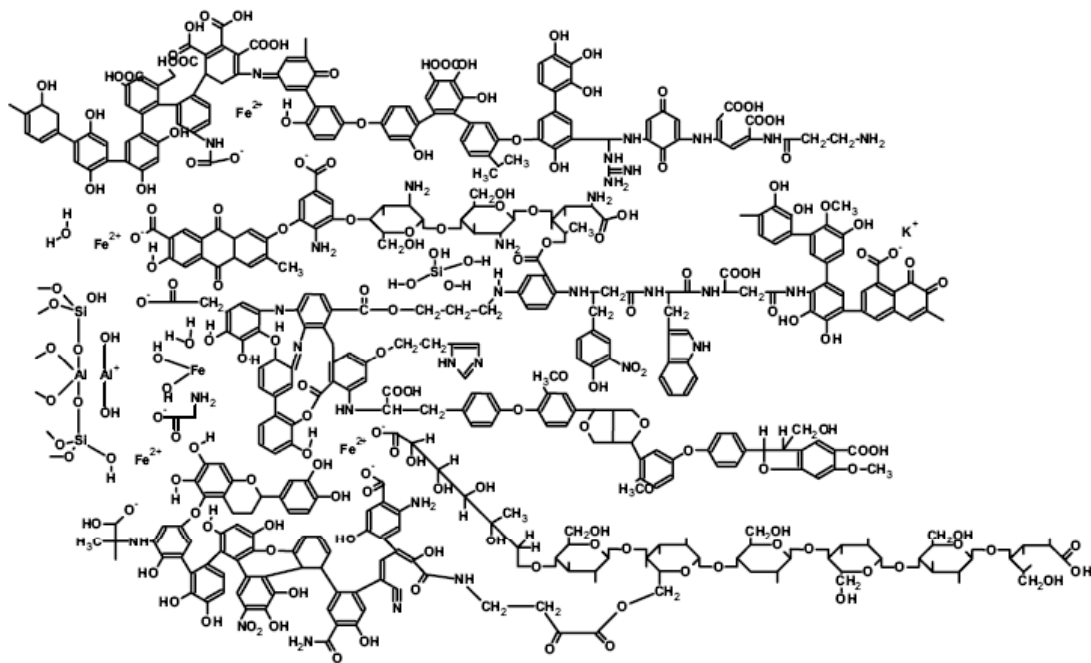


Пиролиз аэрозолей



Наночастицы в капсулах





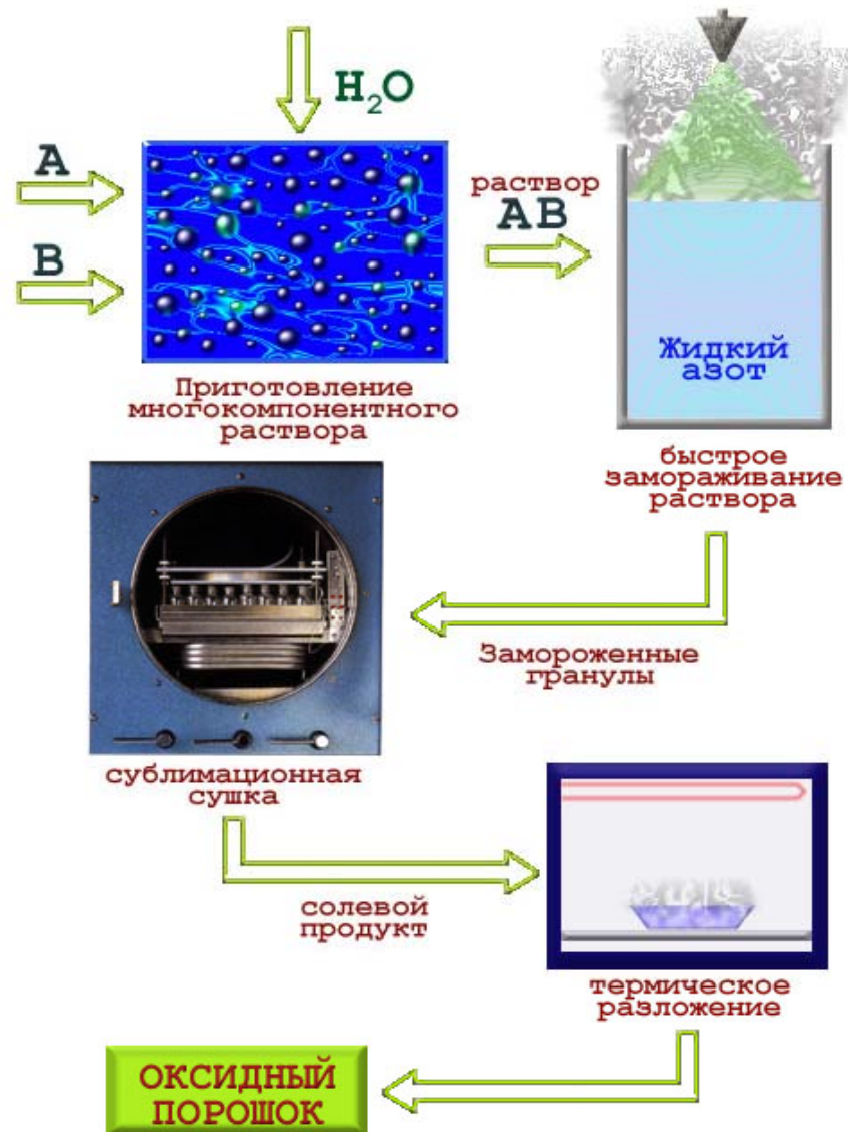
Асп. А.Е.Чеканова с магнитным биозолем



Манганиты

Сублимационная сушка

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

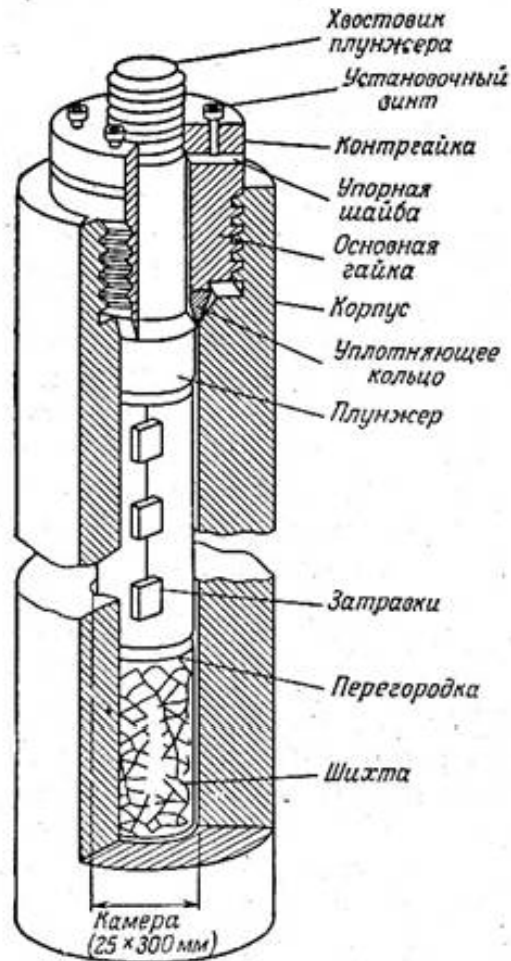


Гидротермальный метод

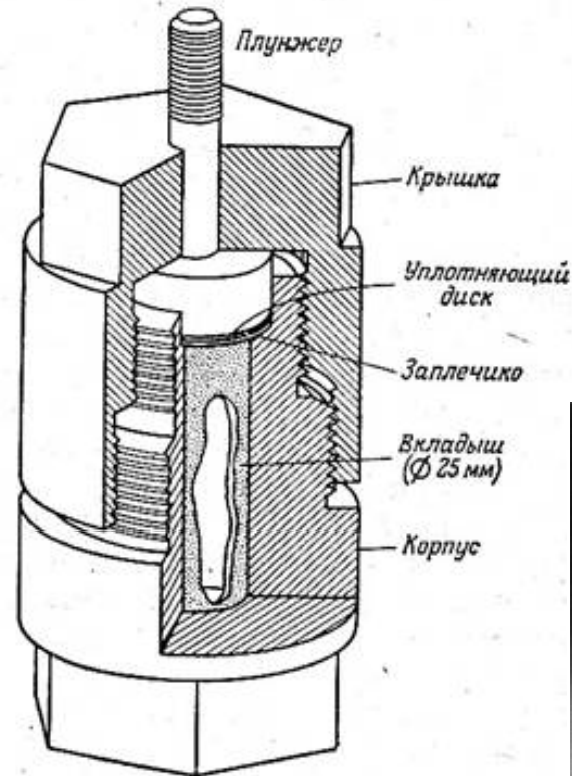
Выращивание
кристаллов пьезокварца

Получение SiO_2 , Al_2O_3 ,
 CaCO_3 , ZnO , ZnS ,
 CaMoO_4 ...

Минерализаторы: NaOH ,
 KCl



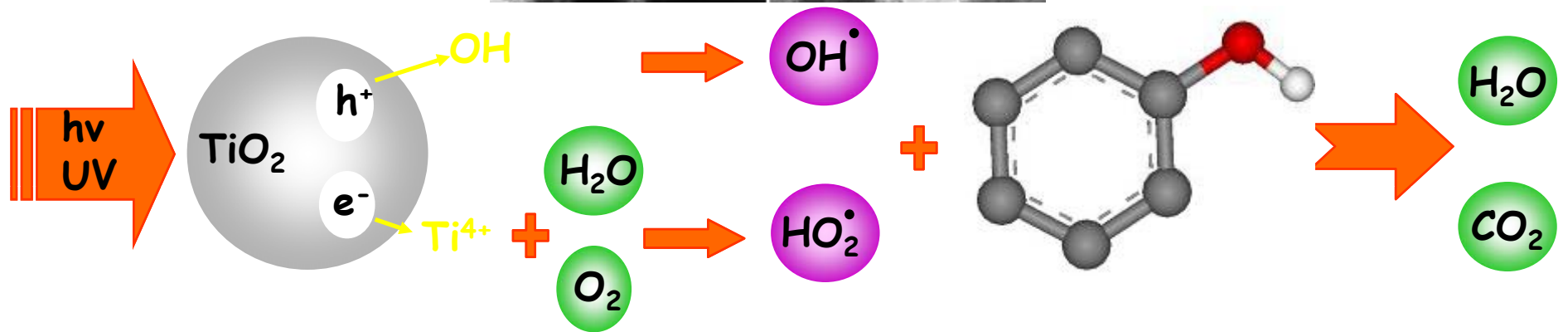
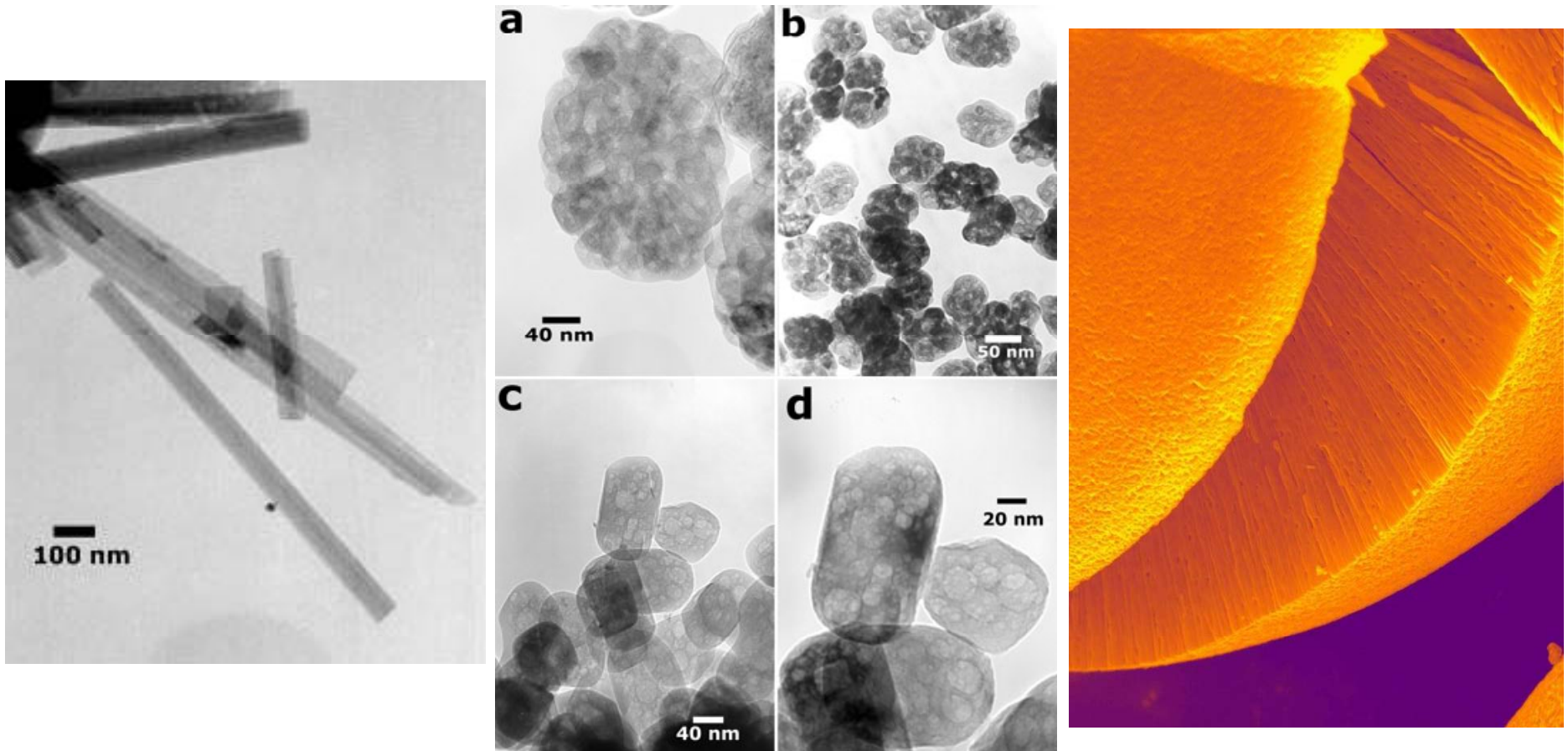
Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.



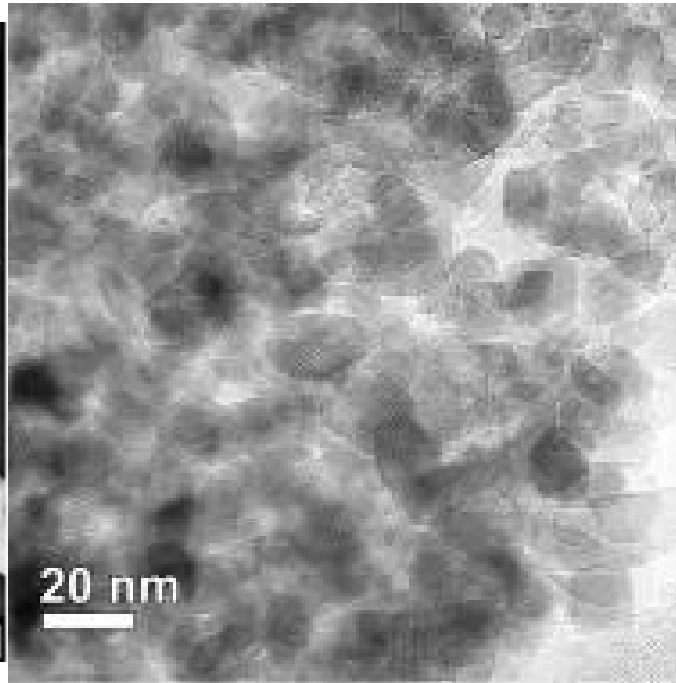
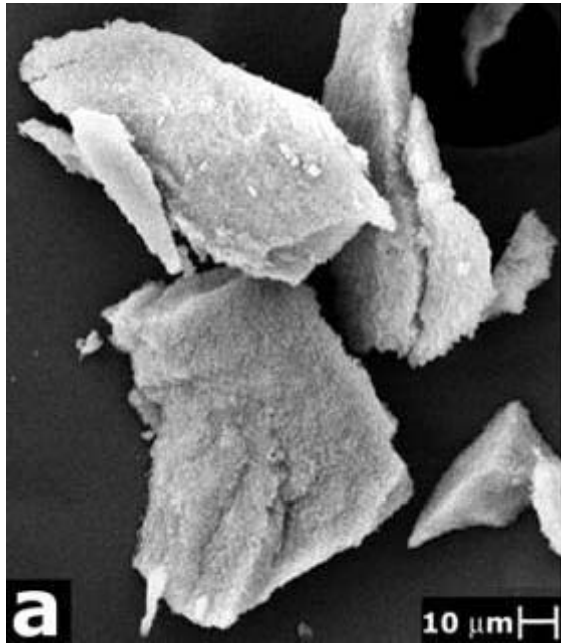
Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.



Гидротермальная обработка



Аэрогели



Плотность	от 0,03 до 0,30г/см ³
Пористость	от 80 до 99%
Объём пор	от 4 до 14см ³ /г
Удельная поверхность	от 400 до 900м ² /г
Средний размер частиц	от 4 до 6нм

Области применения и назначения

Теплоизоляторы, газовые фильтры, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза носителей, катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон

Золь-гель метод

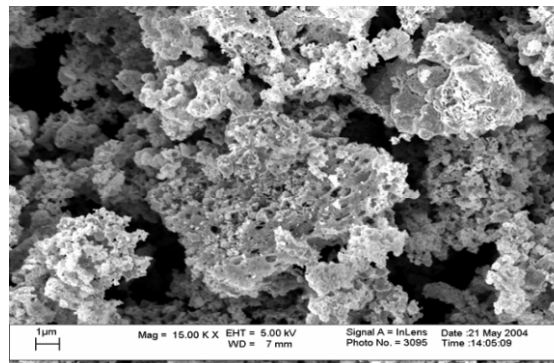
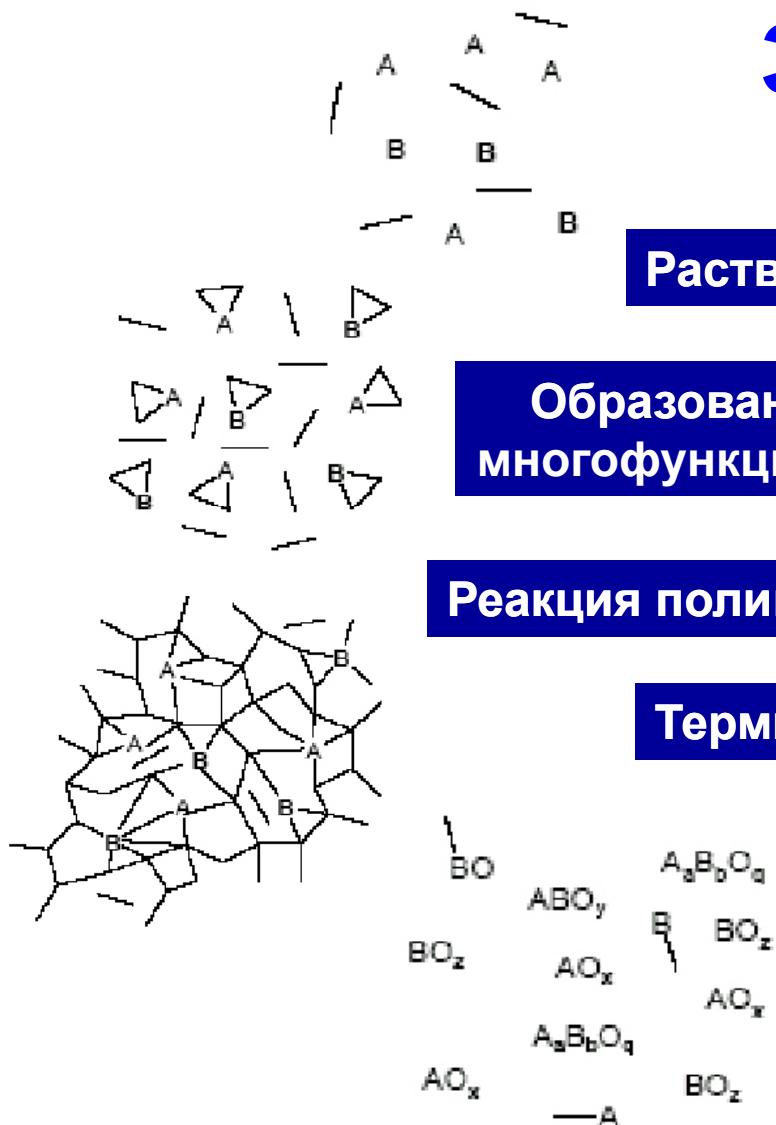
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

Получение материалов



«Полимеризация» в водном растворе. Ксерогели оксидов ванадия

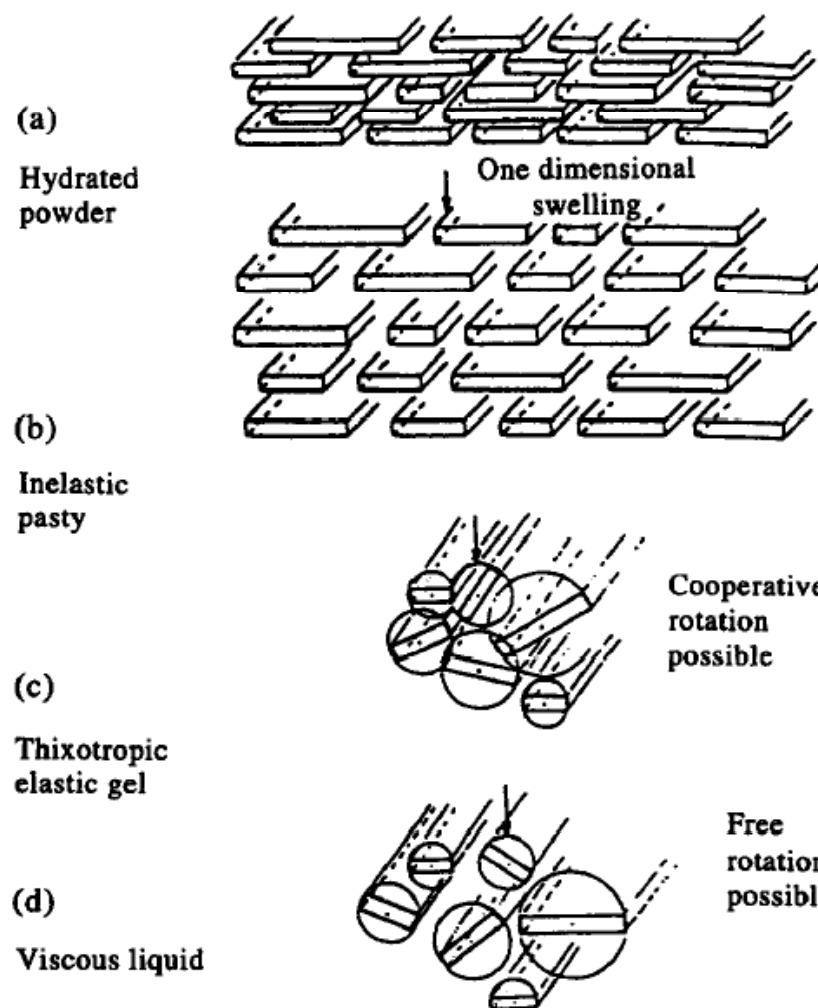
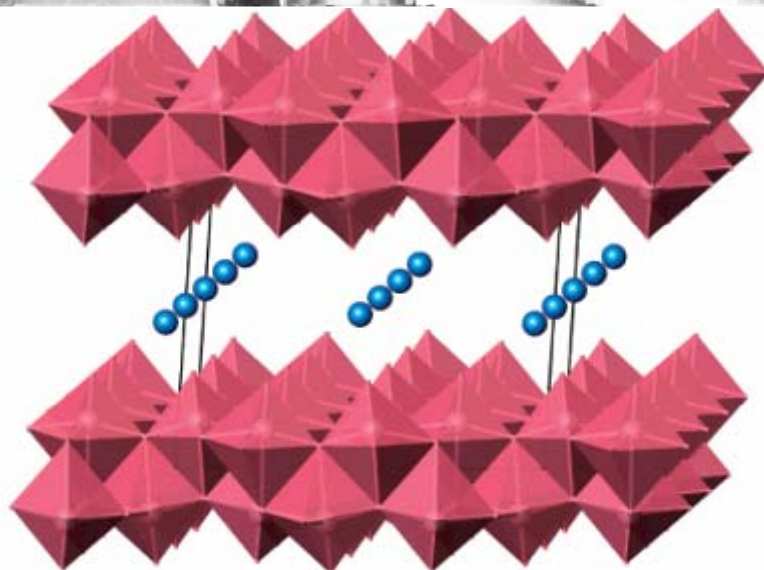
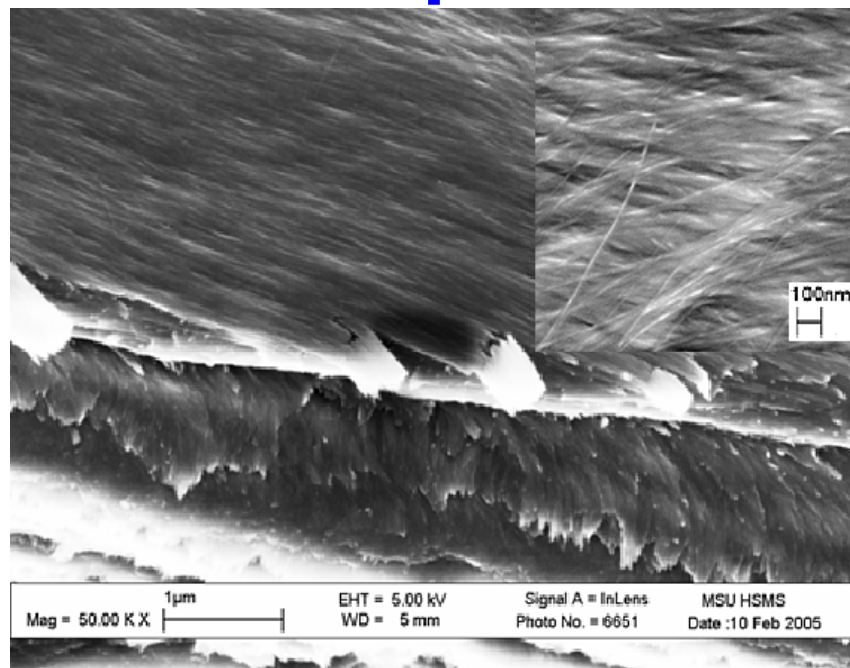
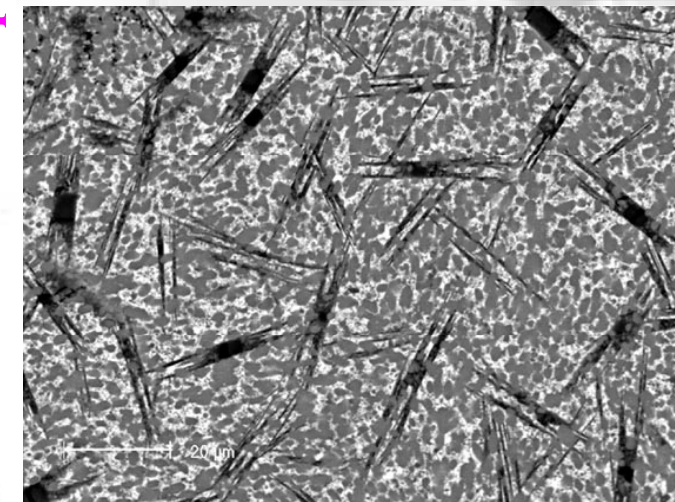
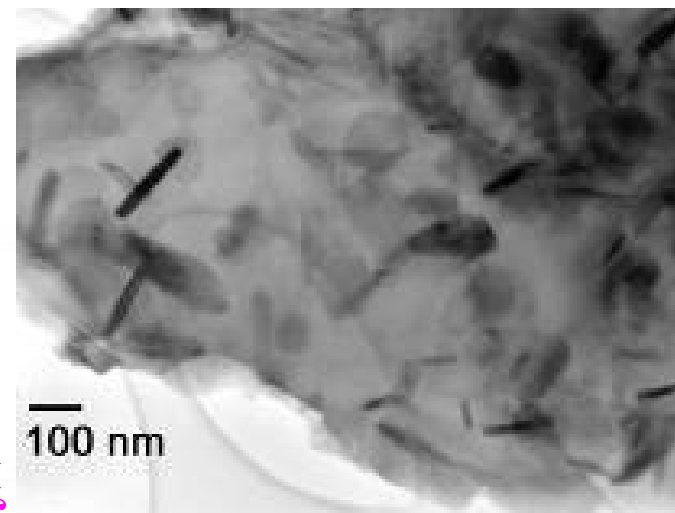
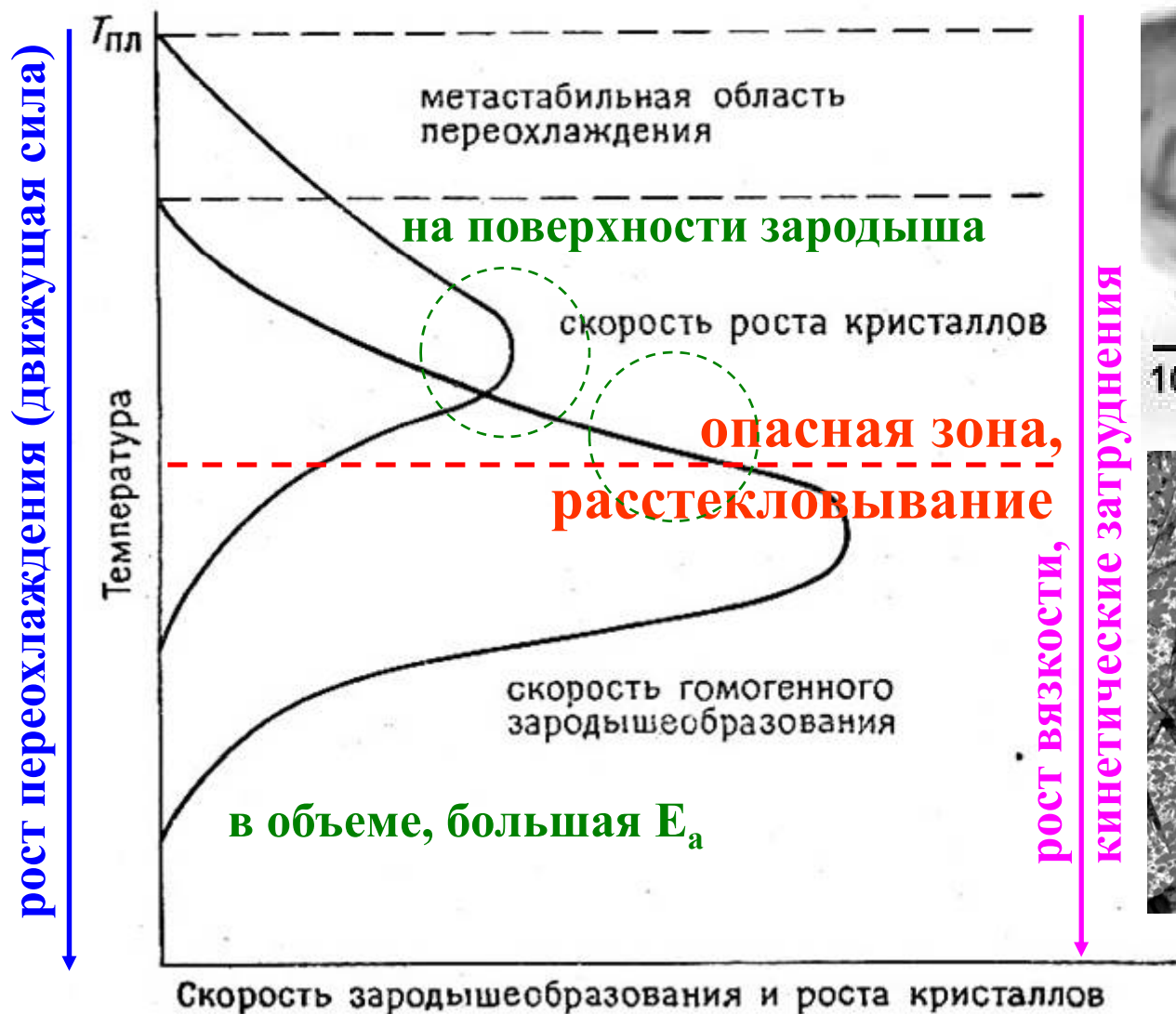


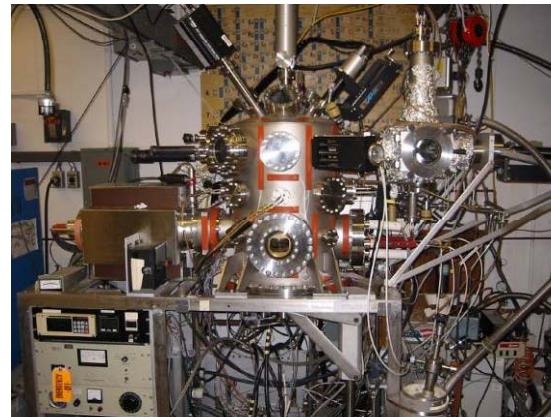
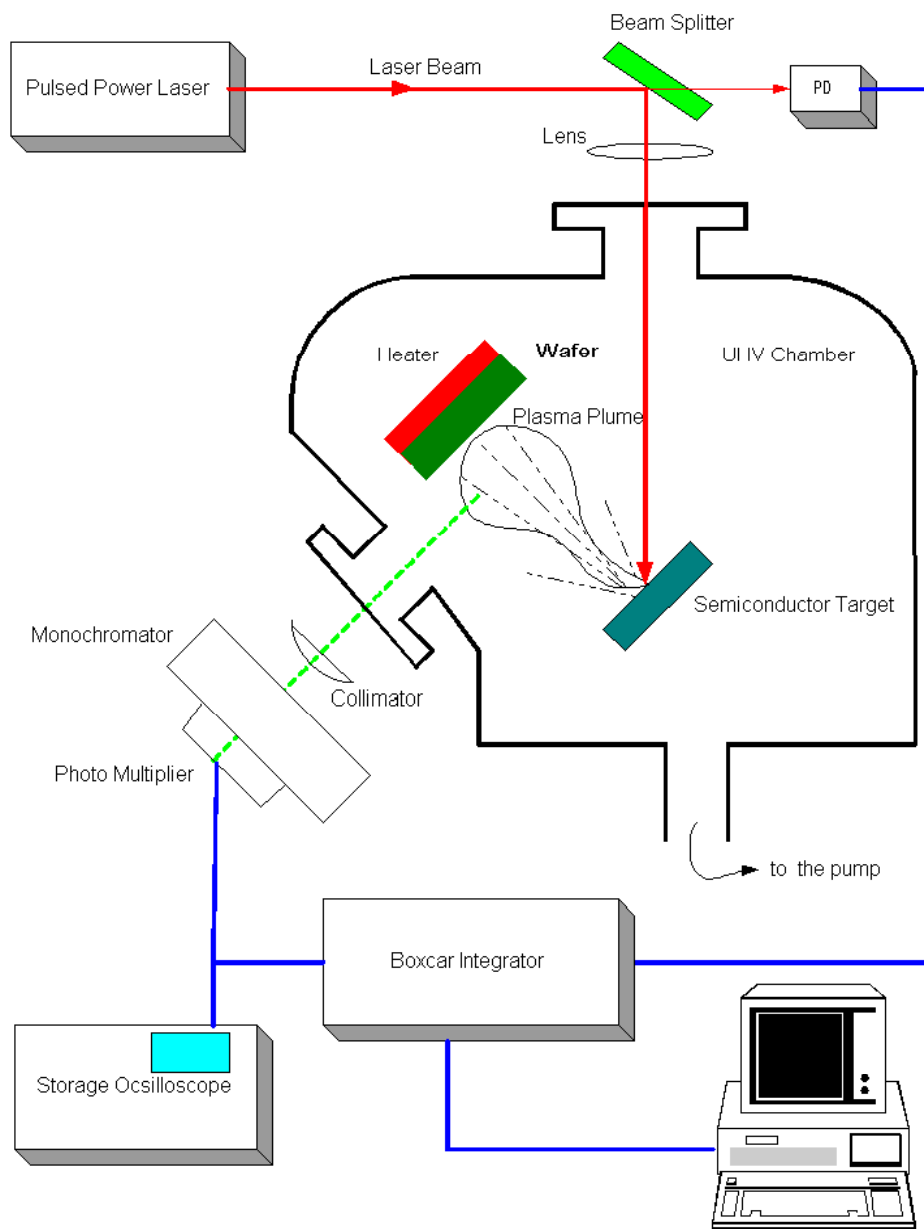
Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

Кристаллизация в аморфной фазе



Магнитный субмикрочемпозит на основе гексаферрита стронция.

Физические методы осаждения

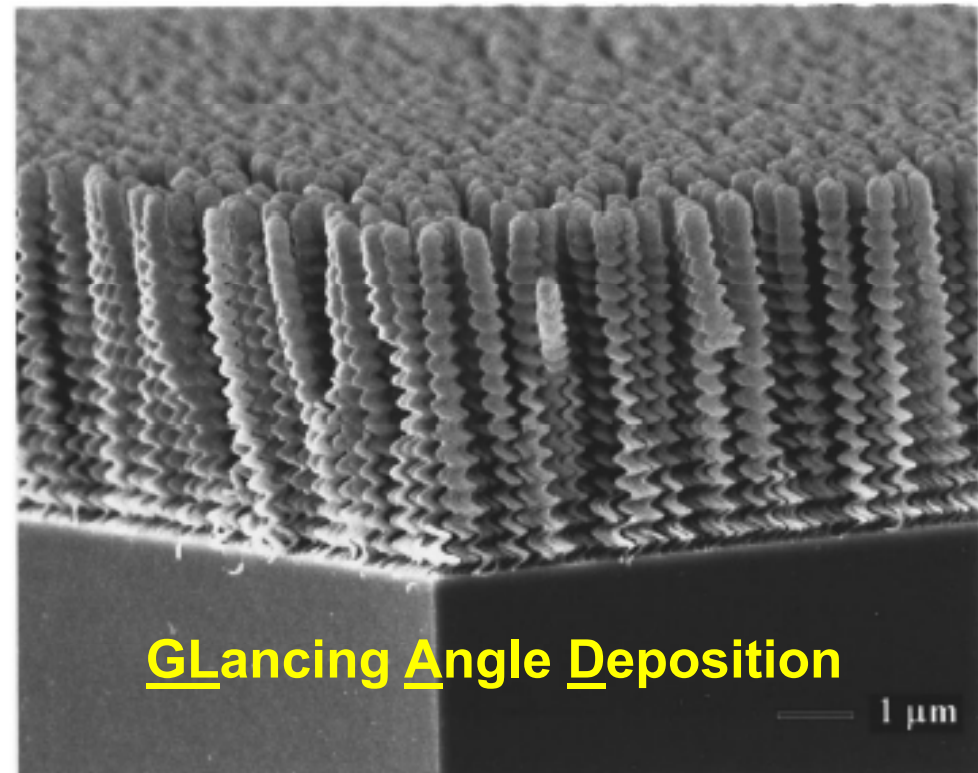
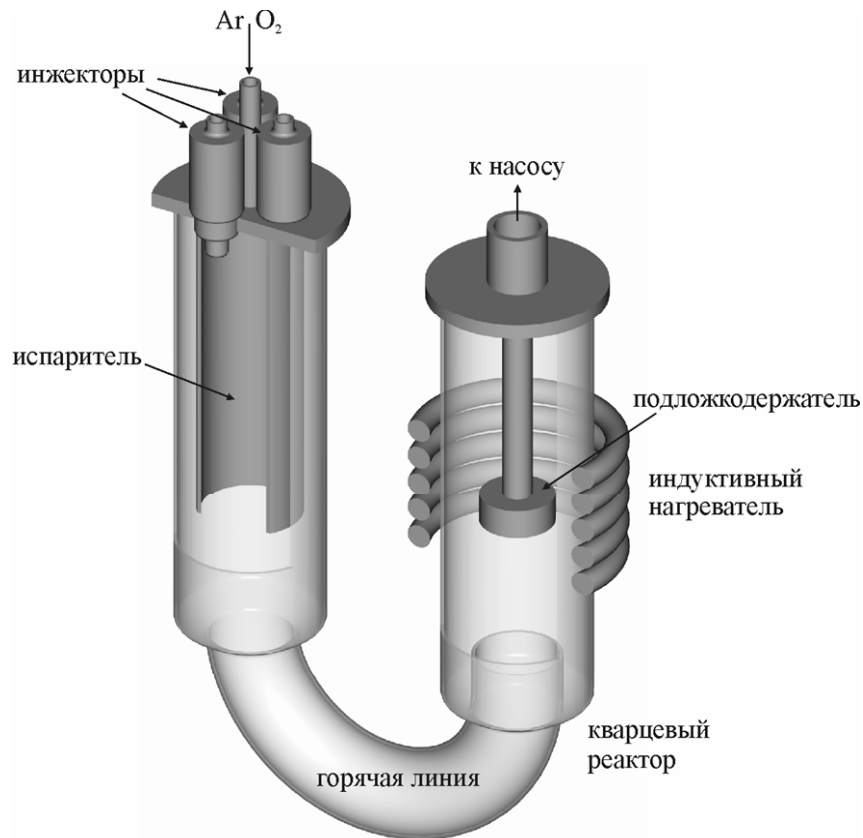


- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

Требования:

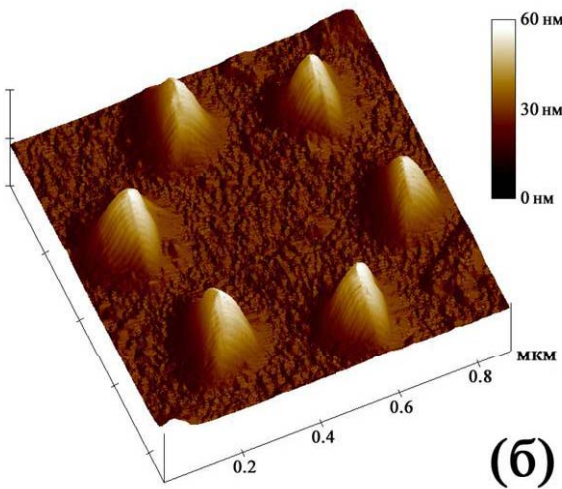
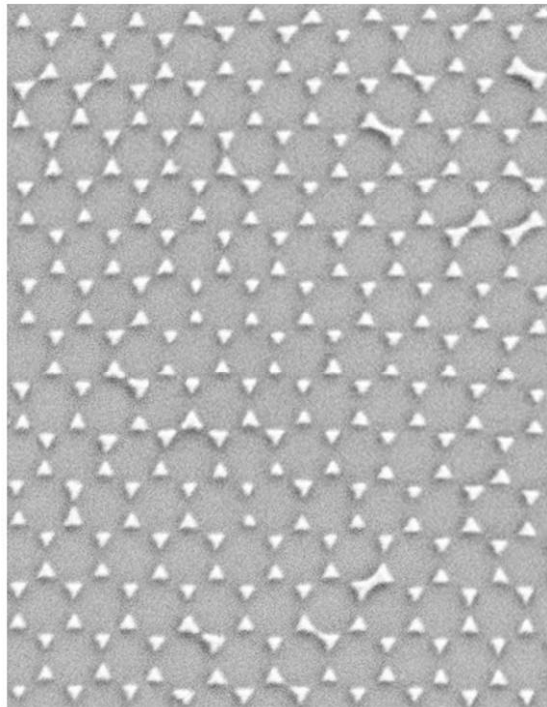
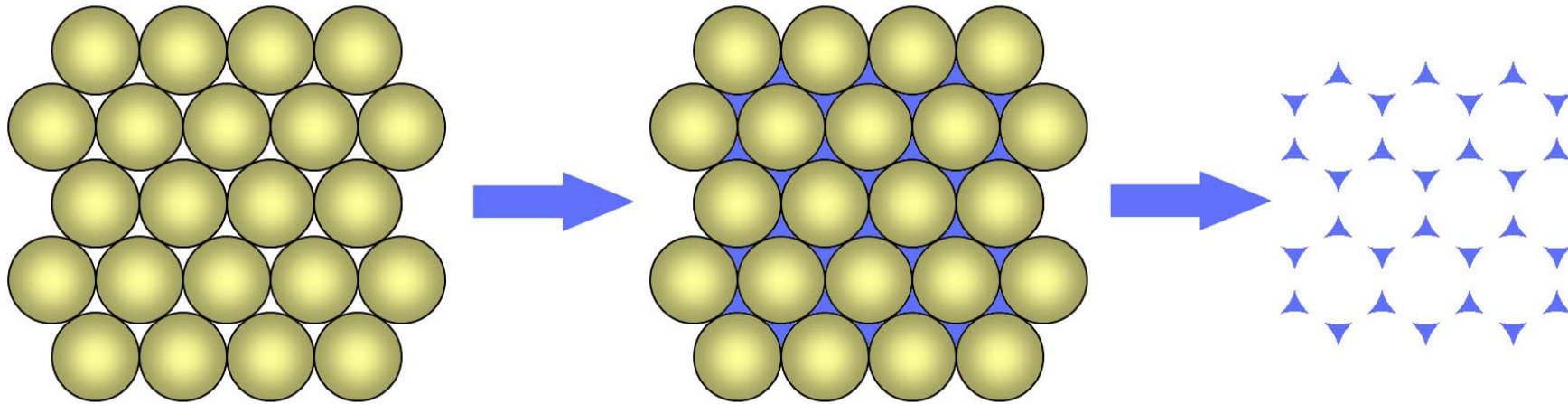
- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

Химическое осаждение (CVD)



Синтез летучих прекурсоров - **Испарение** (контроль состава пара)
– **Транспорт** (выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе) – **Осаждение** (контроль T , pO_2 , pCO_2 , скорости осаждения)

Микросферная литография



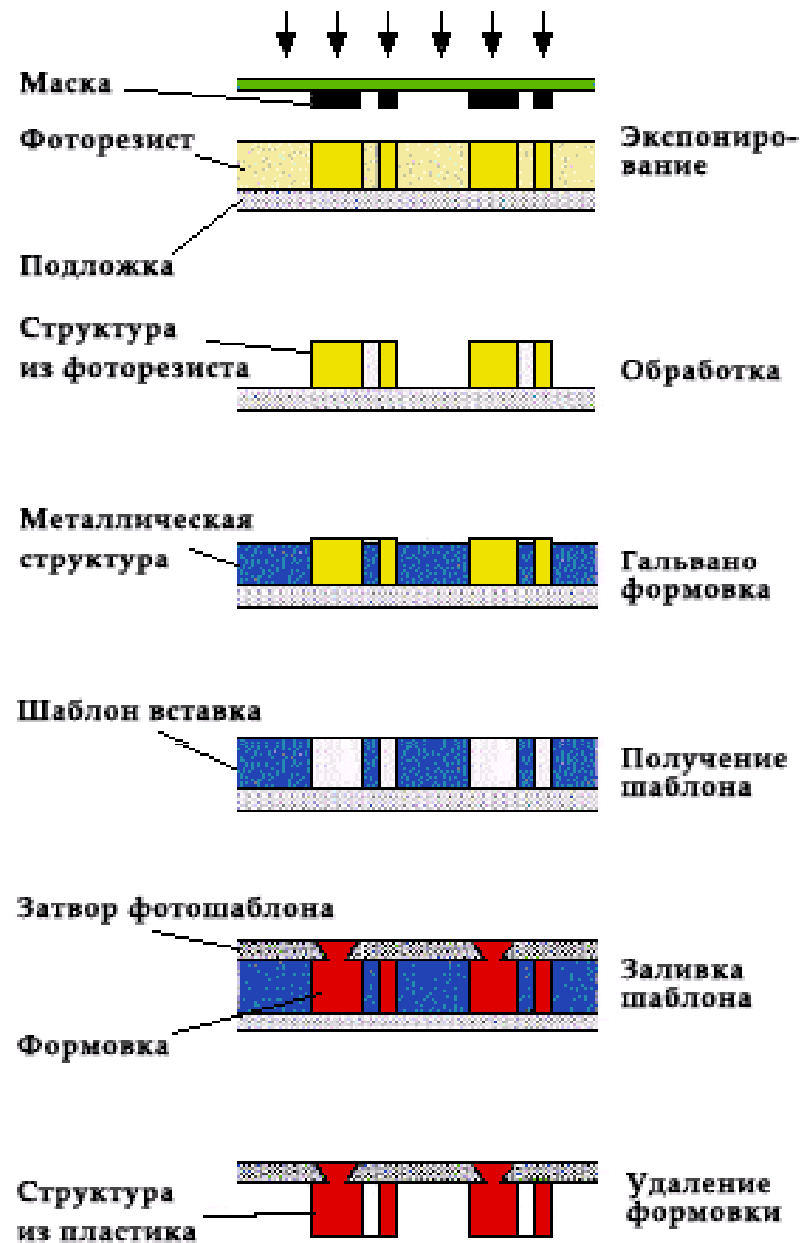
(a)

(б)

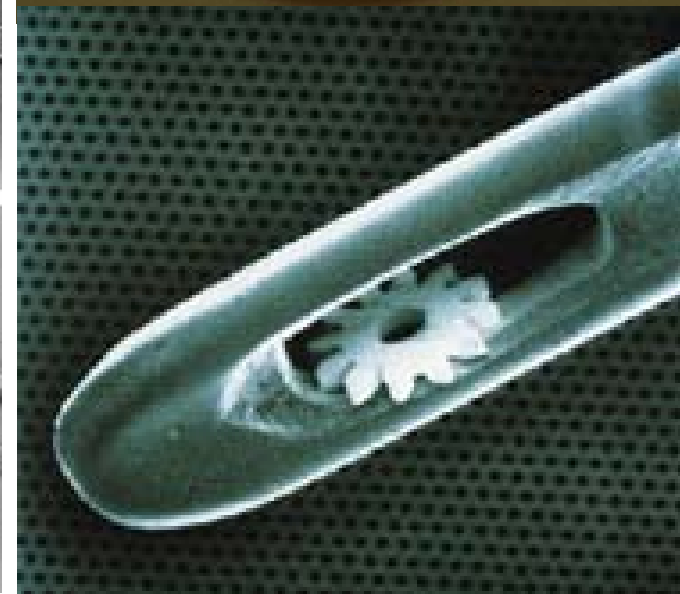
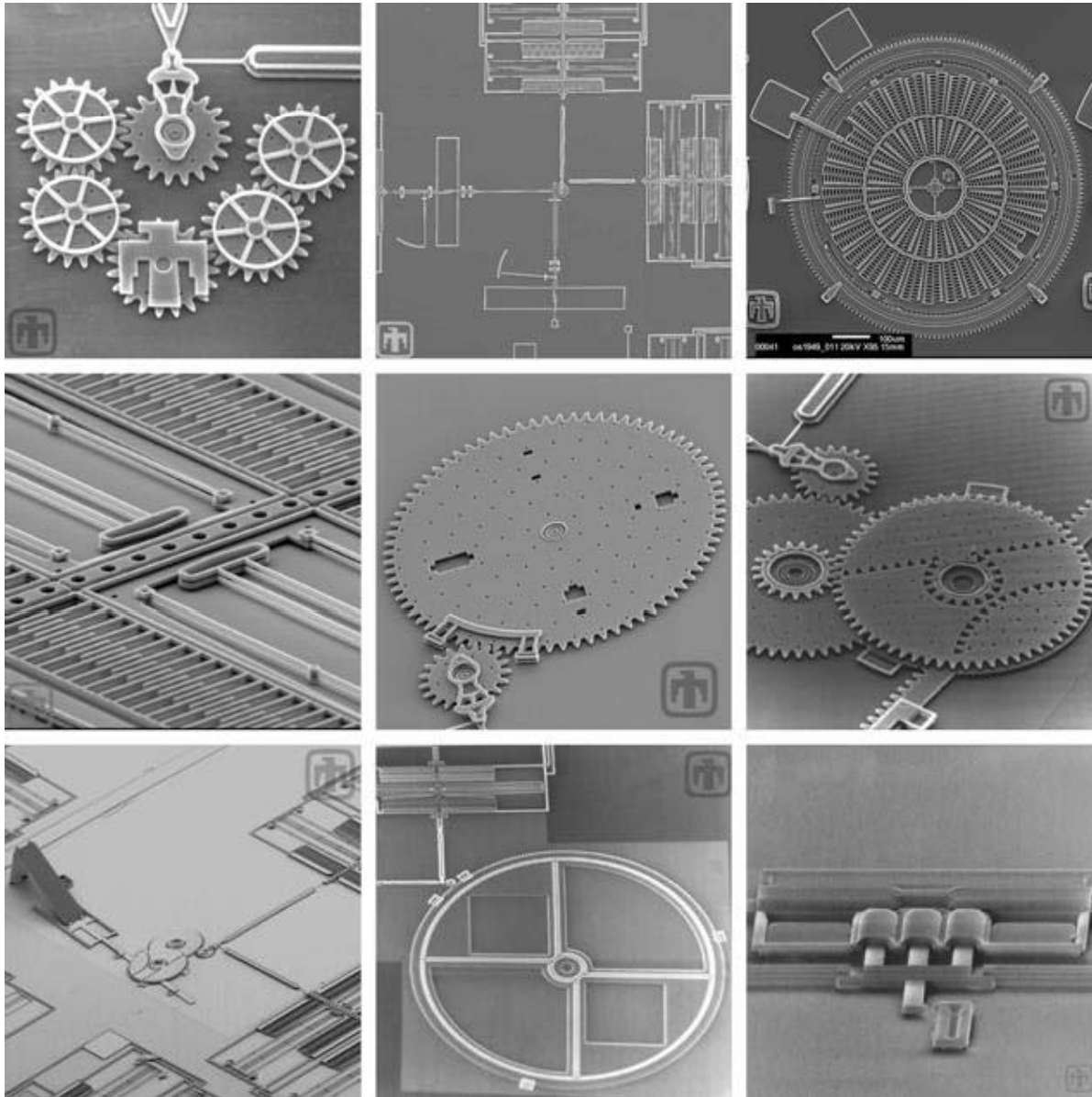
Co



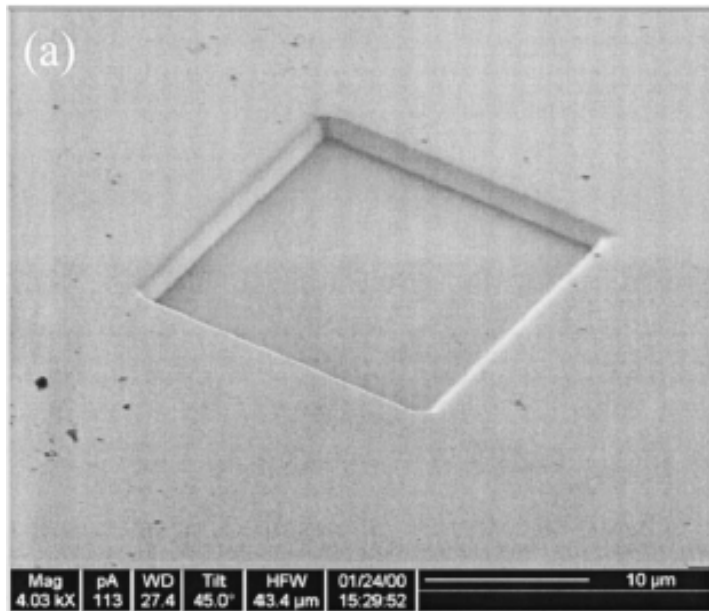
MicroElectroMechanicSystems



Микрозажимы, микроманипуляторы

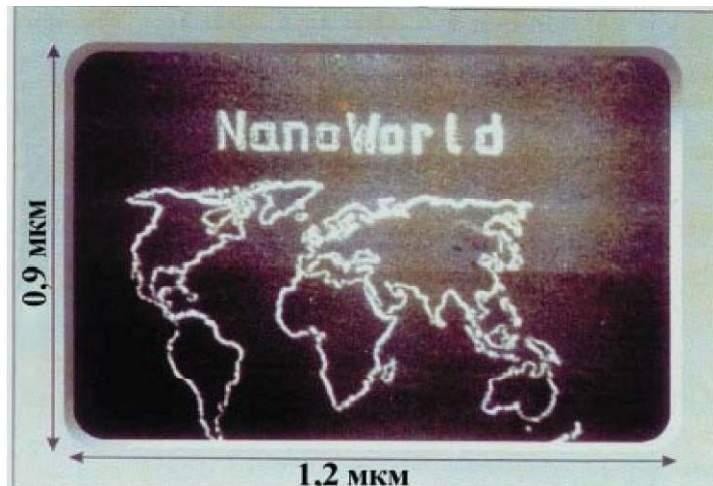


Литография фокусированным пучком заряженных частиц



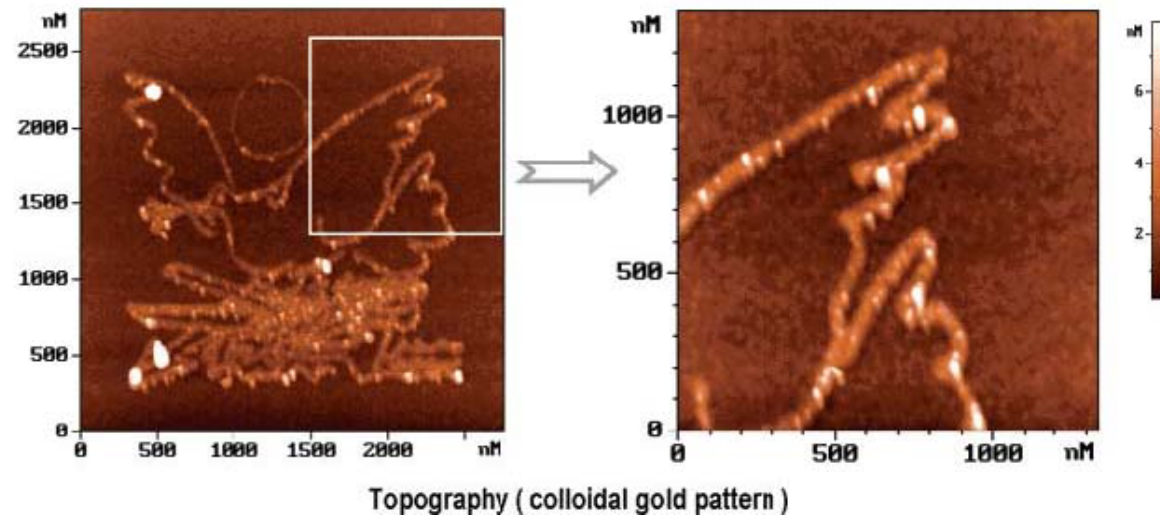
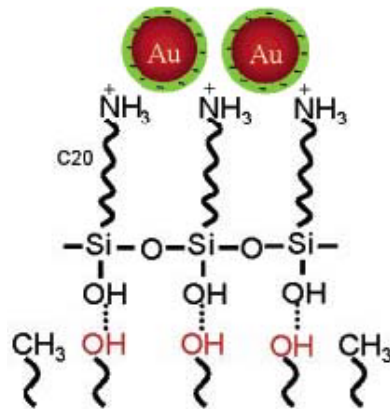
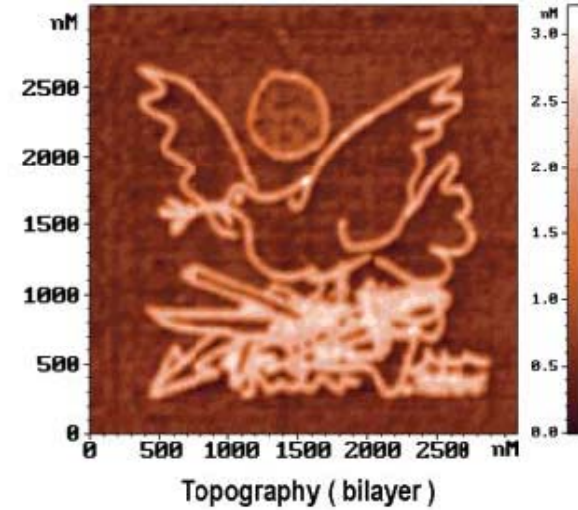
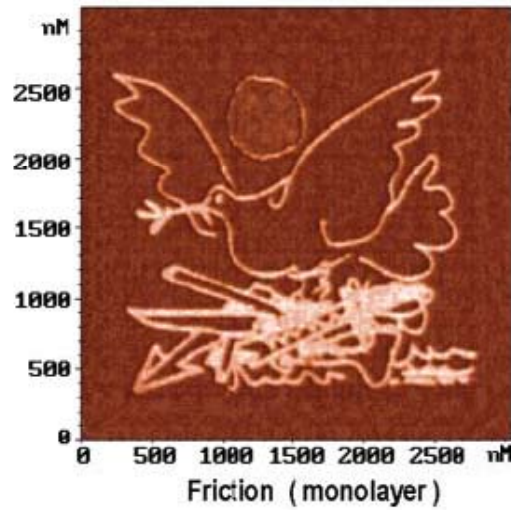
Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного

(а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б - разложение хлорида алюминия) пучка.



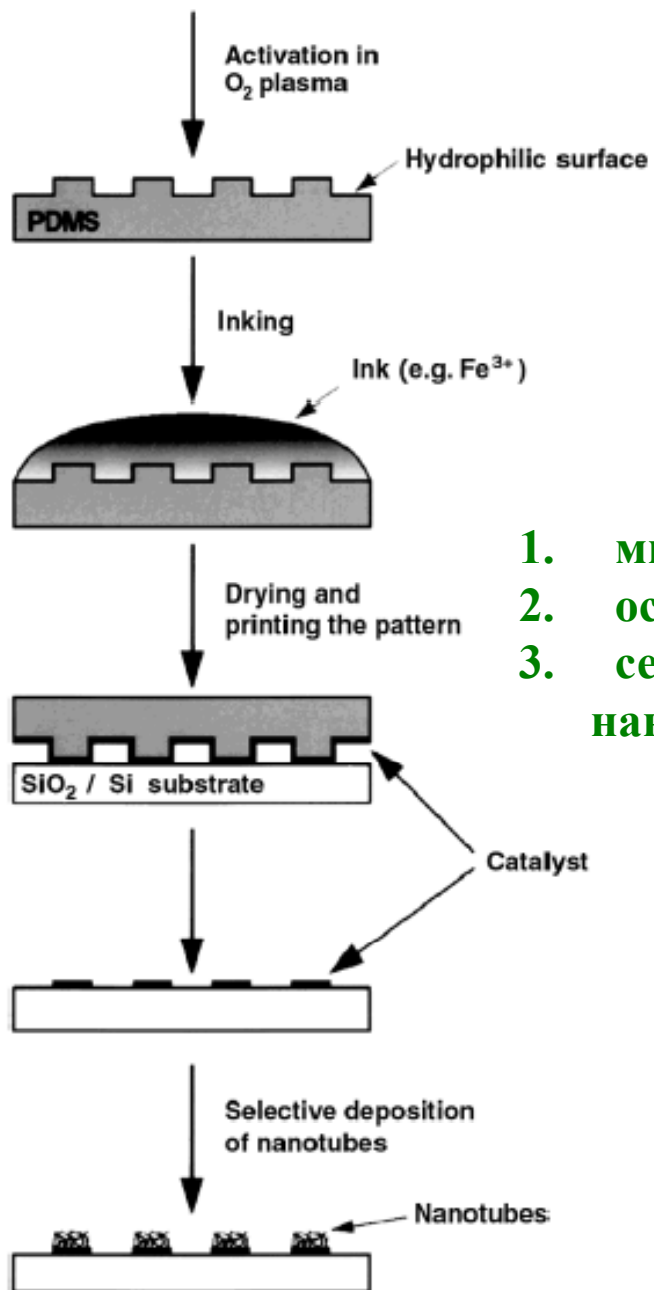
Нанолитография

World Without Weapons
P. Picasso, 1962



J. Sagiv and R. Maoz, Weizmann Institute, 2004

«Мягкая» литография



1. микрочасть
2. островки катализатора
3. селективное осаждение нанотрубок

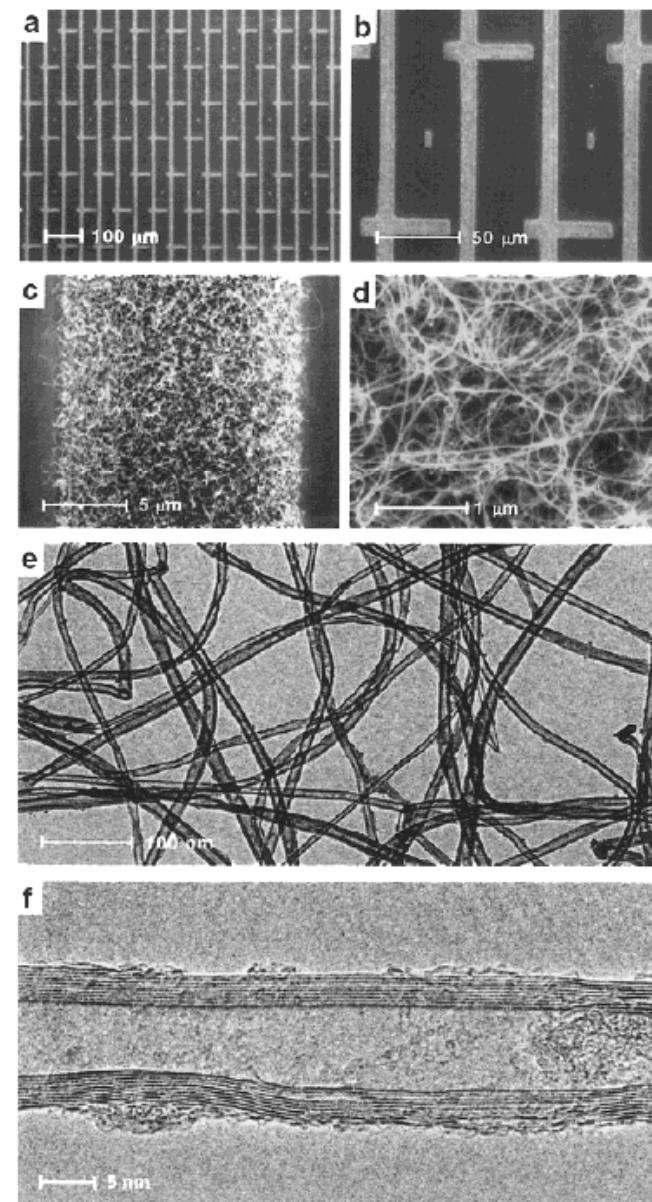
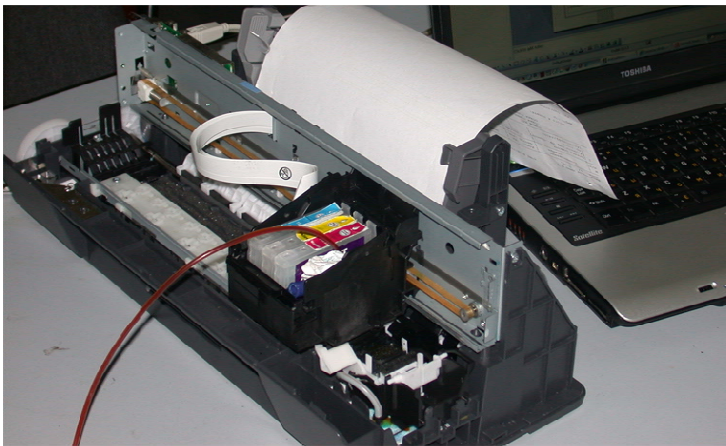


Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a-d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM Fe³⁺.

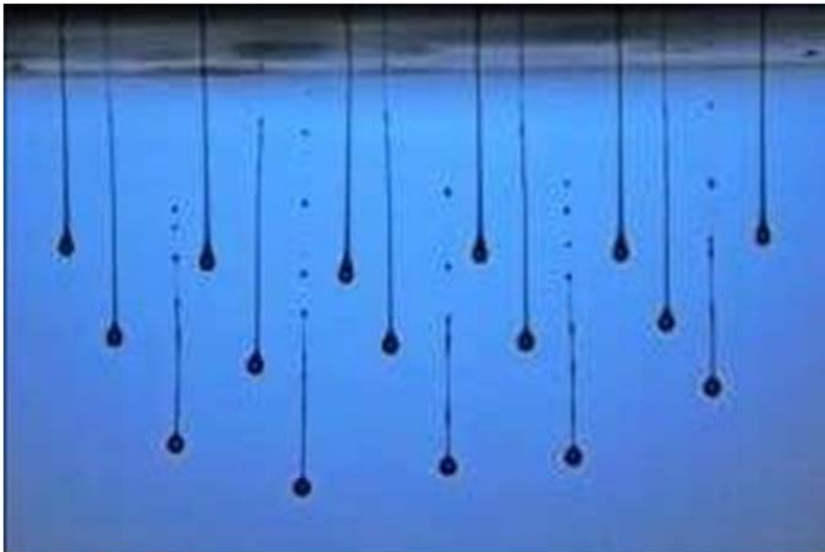
Микрочасть

WWW.PIXDRO.COM



Specifications

- Technology Piezo MEMS DOD Glass & Silicon
- Droplets rate 0 – 25,000 [droplets/sec]
- Drop volume
 - PL128-L: 15-30 [pL]
 - PL128-S: 12-25 [pL]
- Number of nozzles 128 (2 row of 64 nozzles)
- Nozzle resolution 49.32 [dpi] (Spacing: 0.515 mm)
- Drop velocity (nominal) 5-10 m/s
- Ink Viscosity 1 - 10 cPs
- Chemical resistant Ph 1 to 13
- Mounting direction Vertical, Horizontal
- Independent control for each nozzle row
- Dimensions 50 x 5 x 72 mm³



Микропечать наночастицами

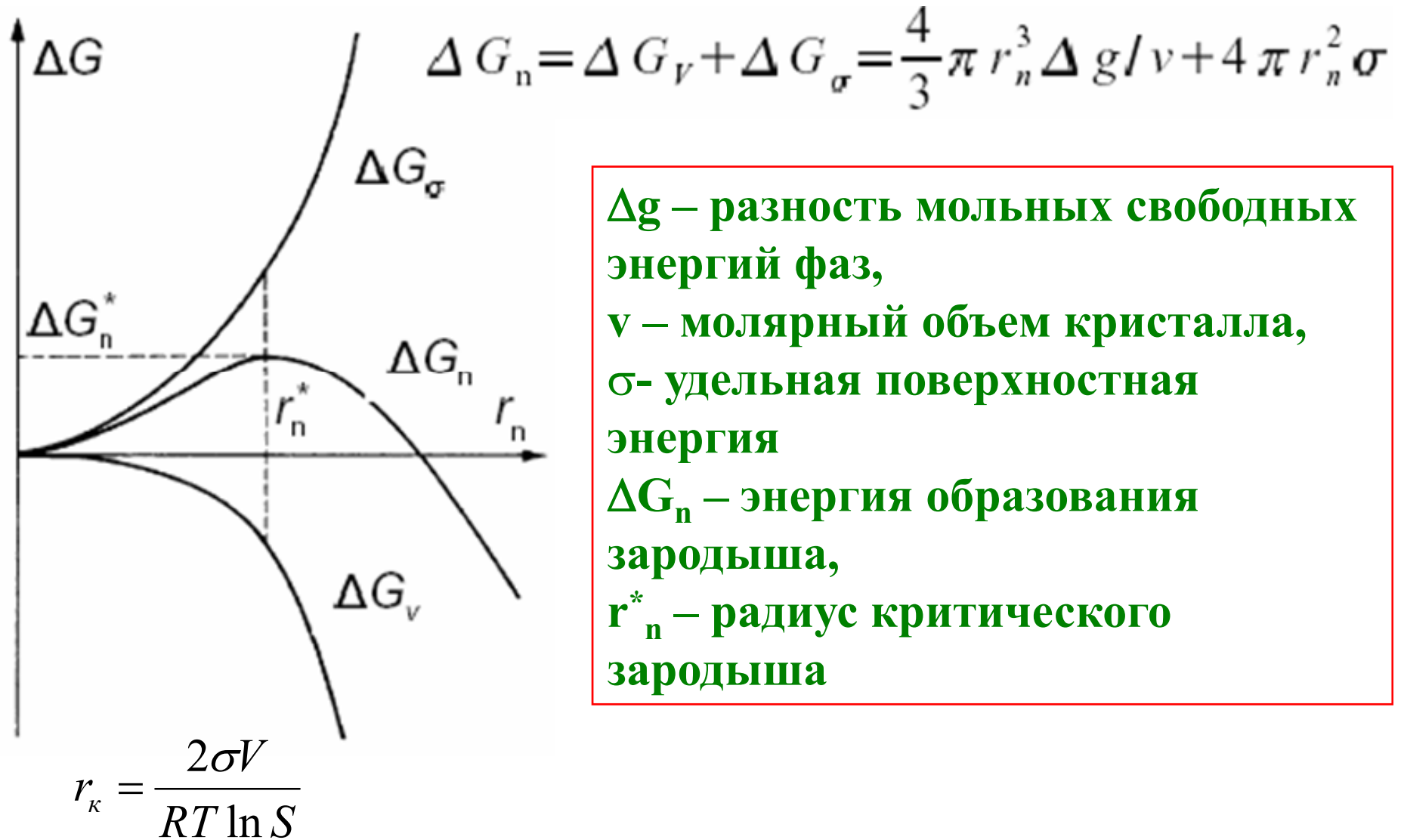


Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов



- Получение кластеров («сборка»)
- Самосборка
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты
- ...

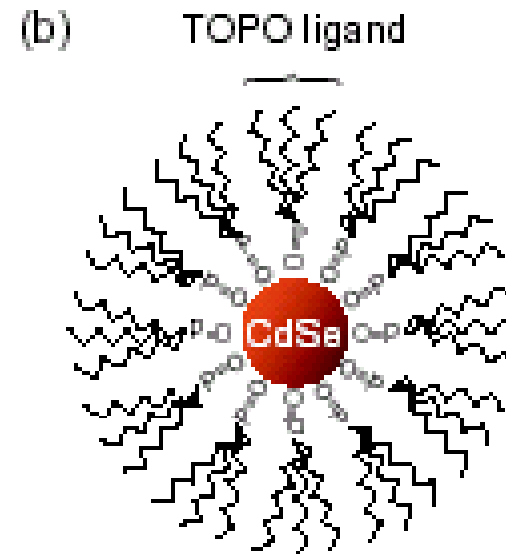
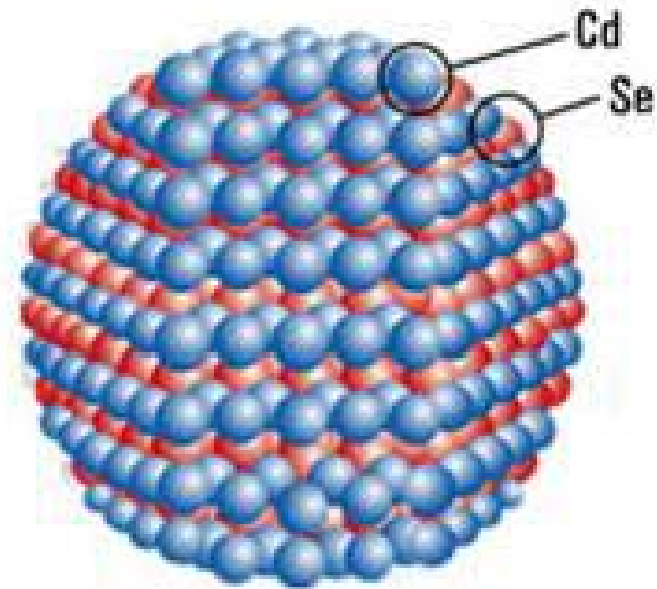
Гомогенное зародышеобразование



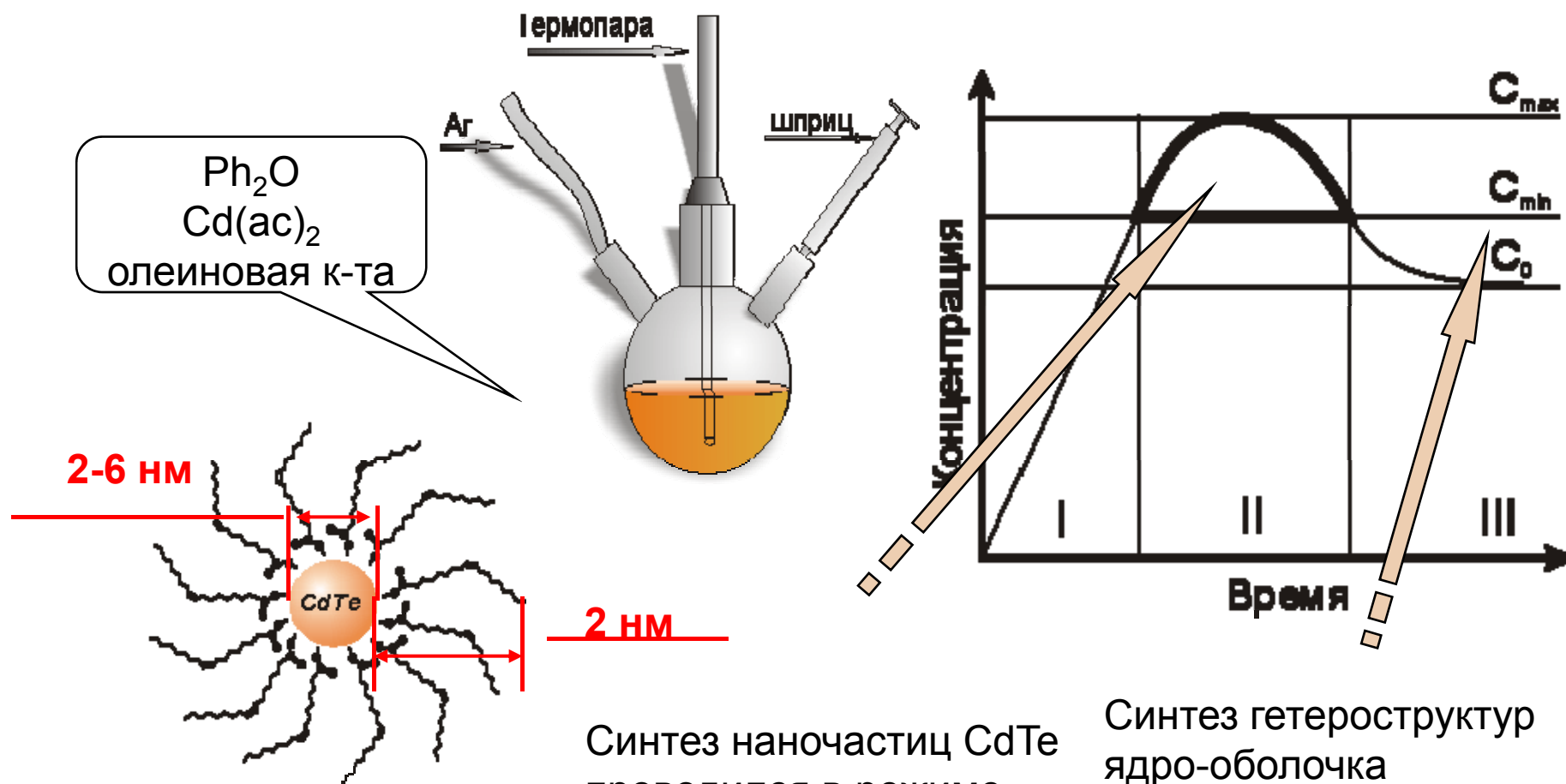
Δg – разность молярных свободных энергий фаз,
 v – молярный объем кристалла,
 σ – удельная поверхностная энергия
 ΔG_n – энергия образования зародыша,
 r_n^* – радиус критического зародыша

Коллоидные квантовые точки

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором
- **Требования к наночастицам**
 - узкое распределение по размерам
 - отсутствие агломерации
 - пассивирование оборванных связей на поверхности
- **Требования к стабилизатору**
 - объемный “хвост”
 - прочная связь с поверхностью
 - сродство к растворителю



Химический синтез квантовых точек

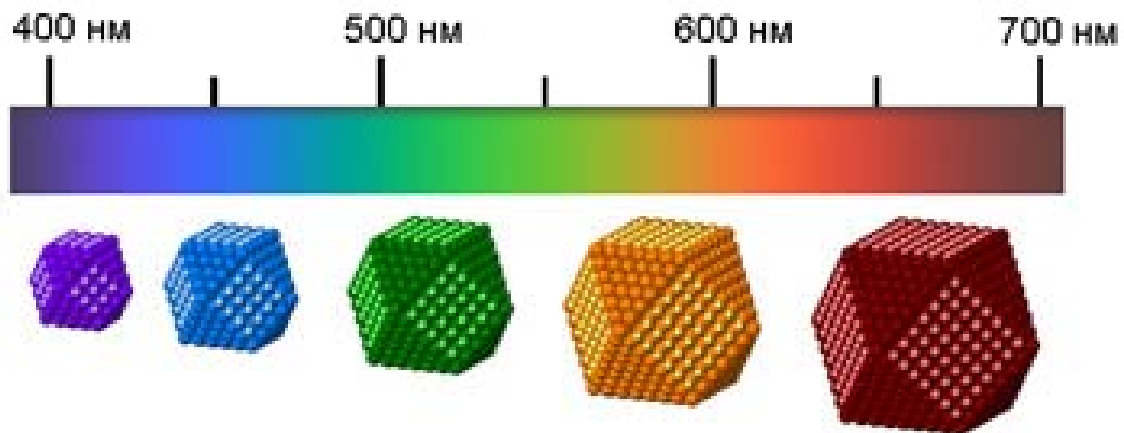
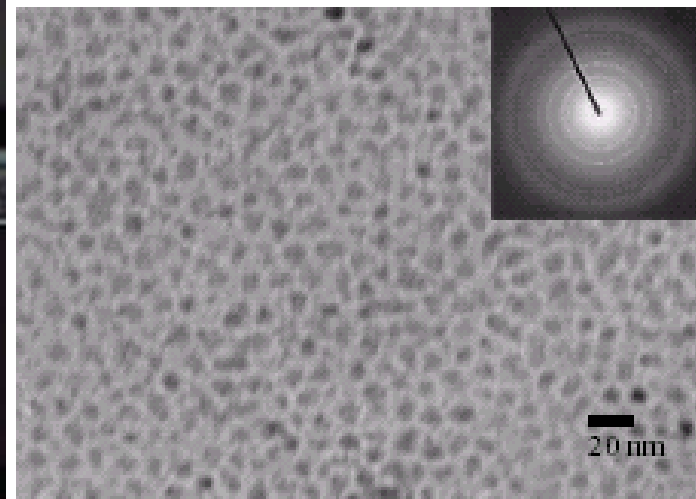


Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

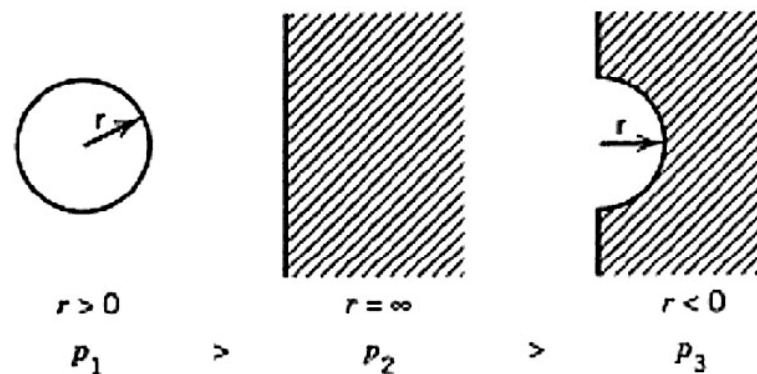
Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

- мин. время
 - макс. пересыщение
- > монодисперсная система

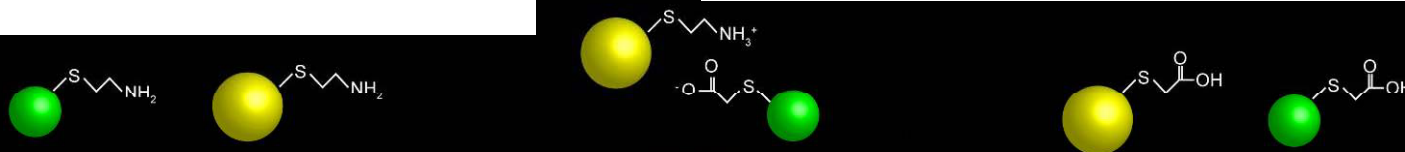
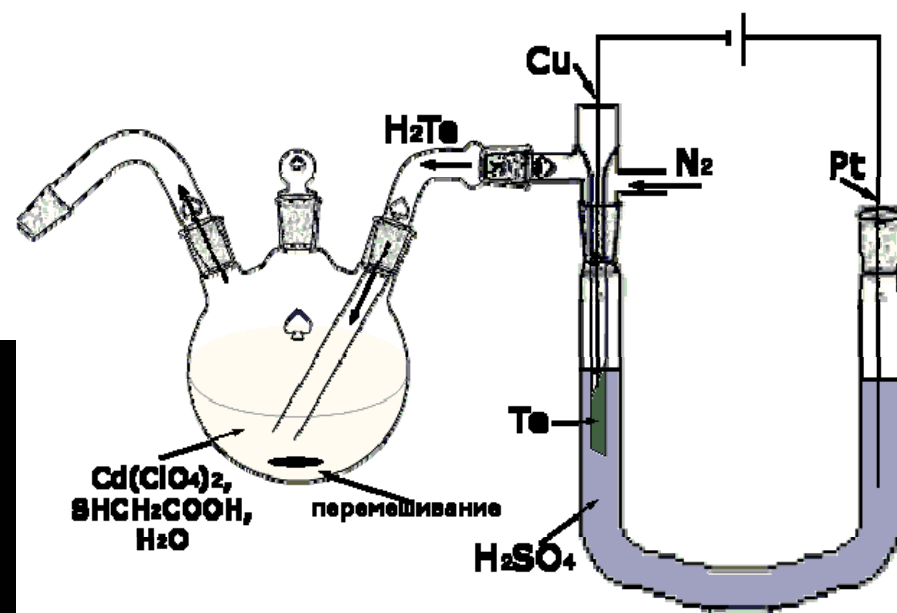
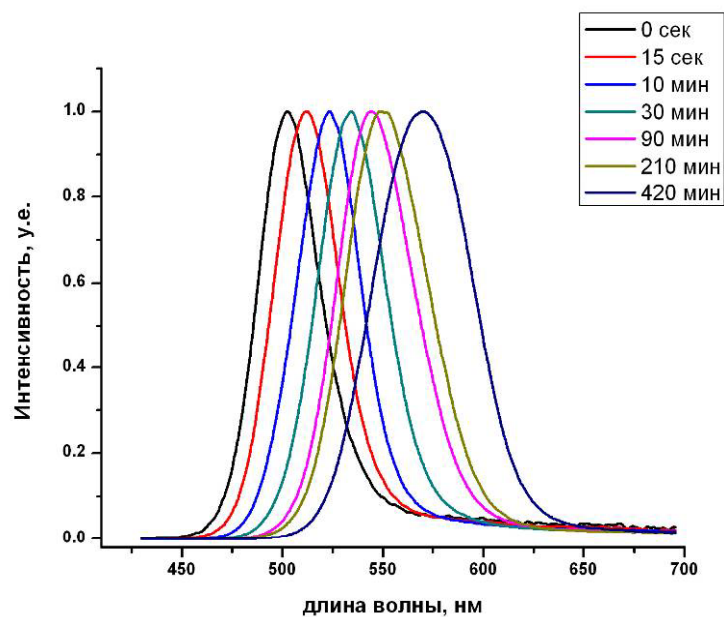
Квантовые точки



Оствальдовское созревание



Водорастворимые КТ



Нанобиочастицы

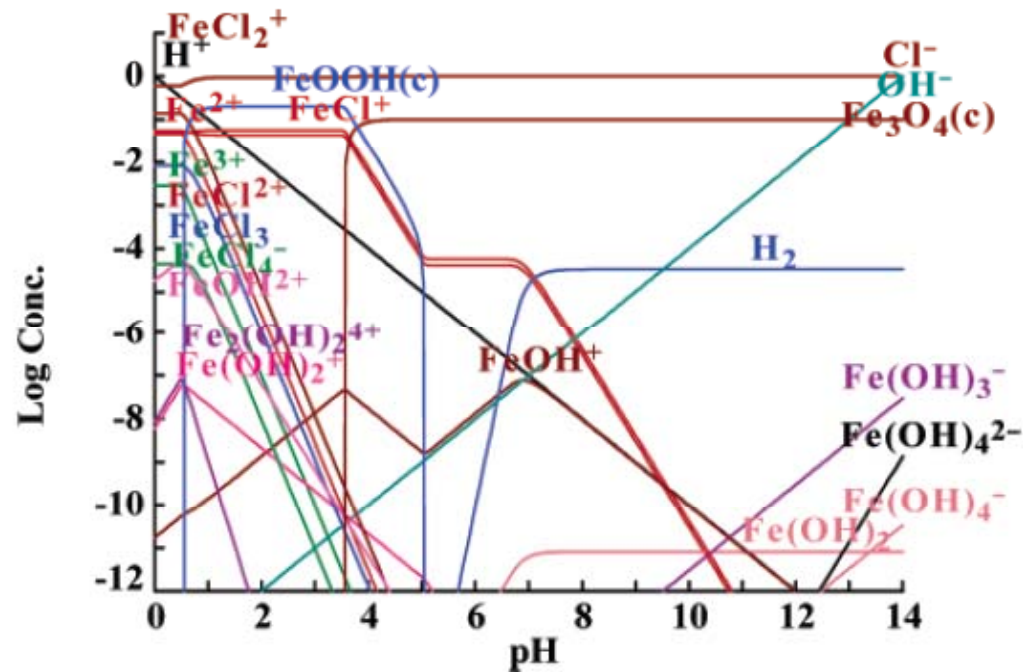
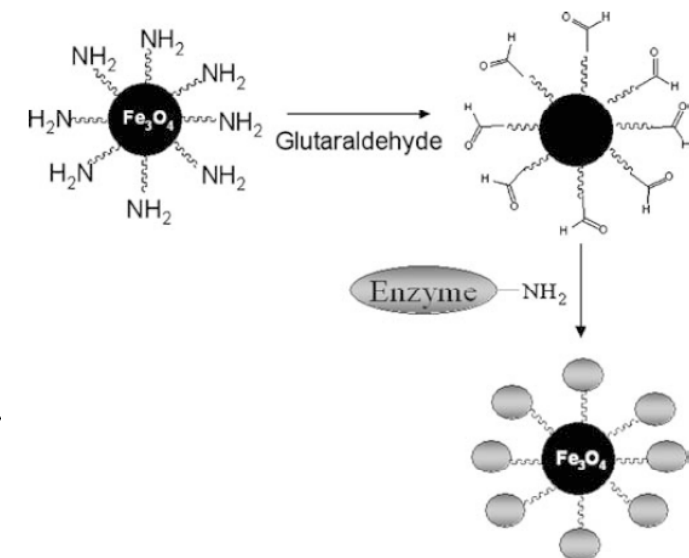
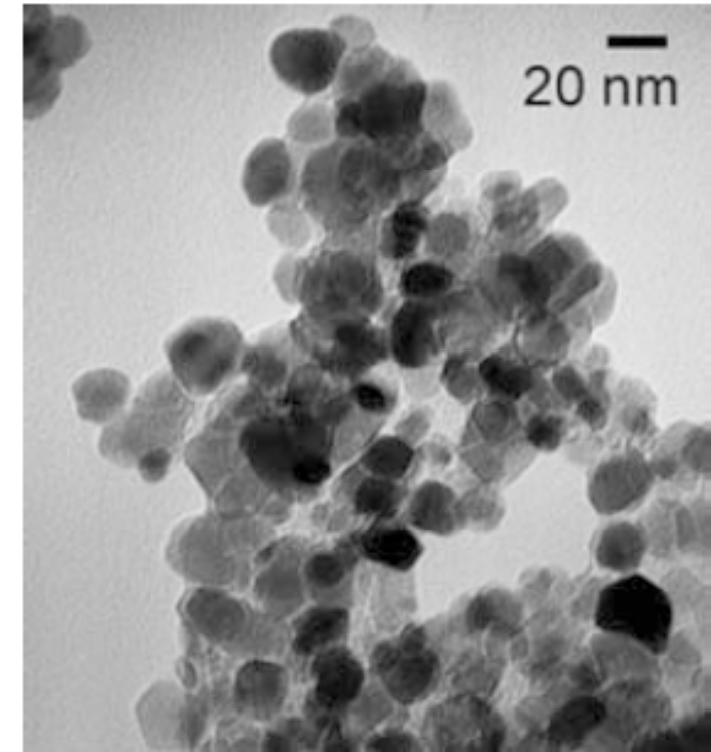
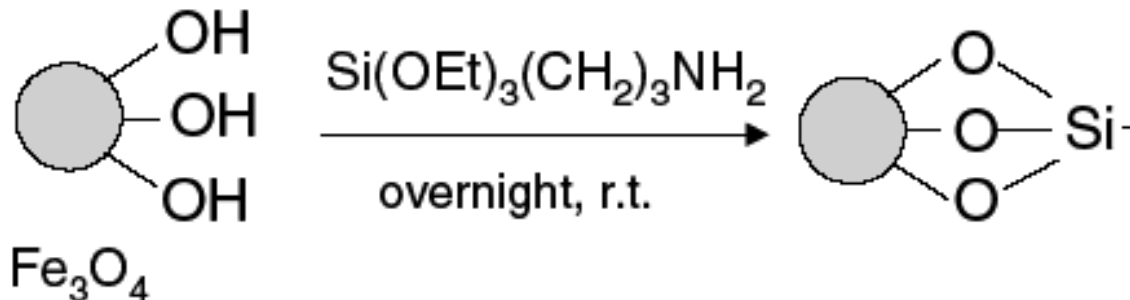
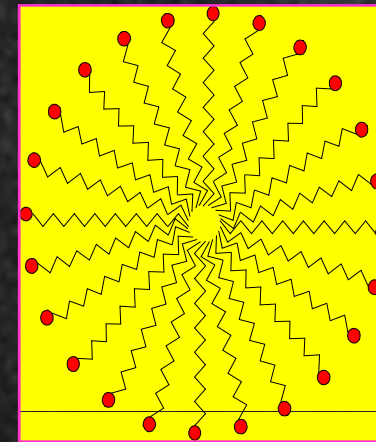
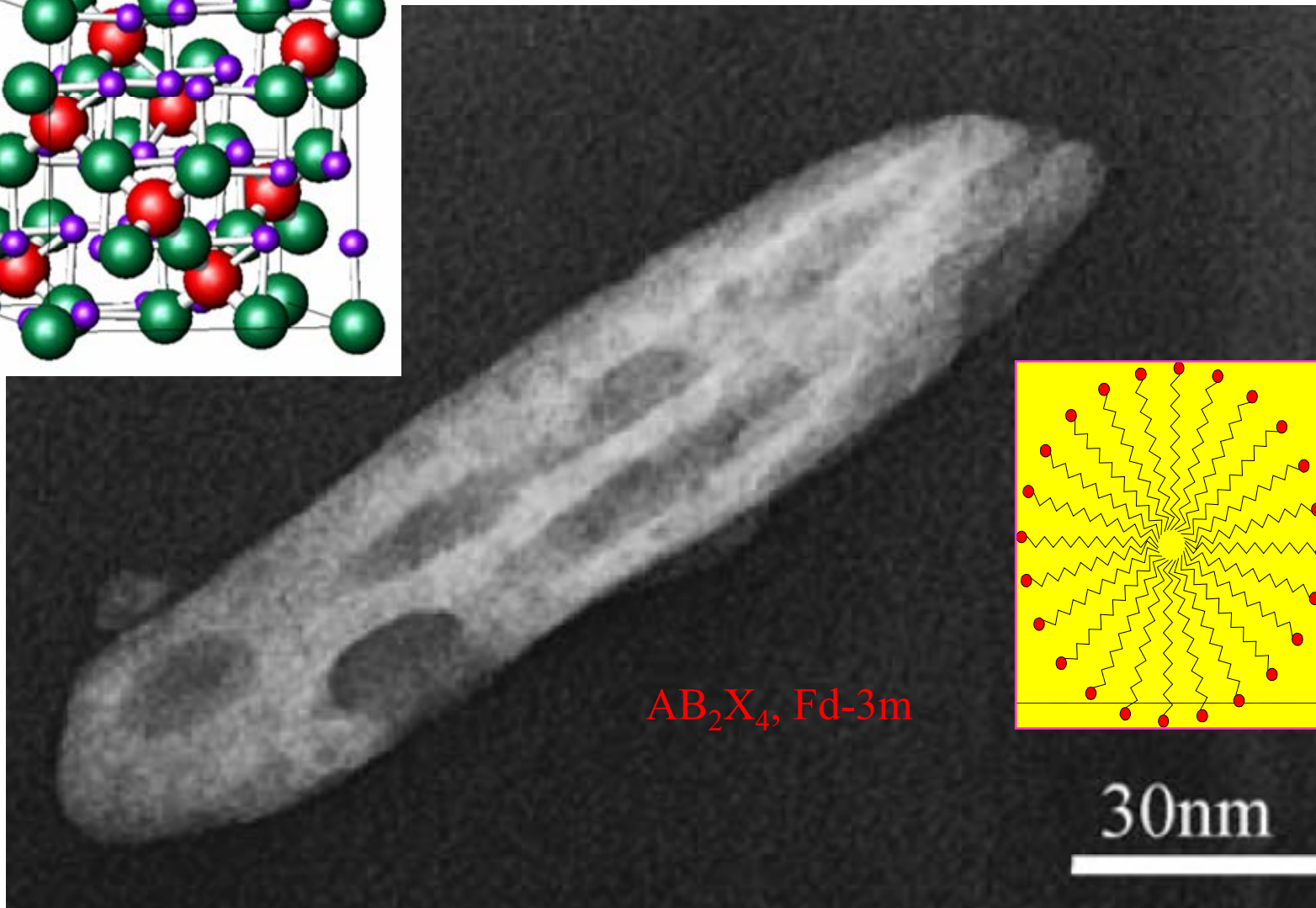
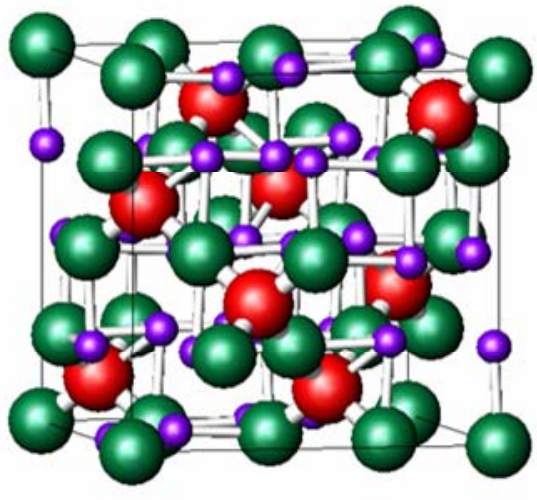


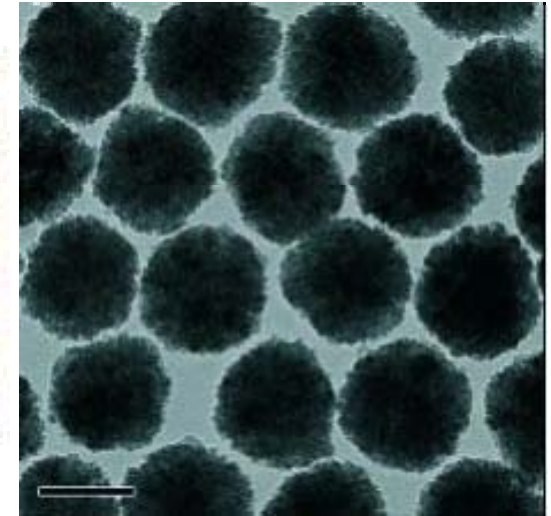
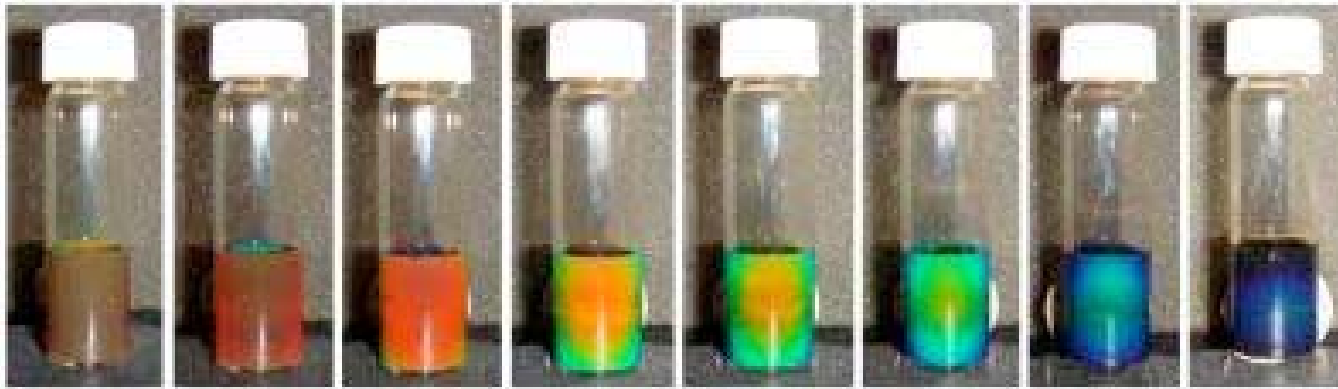
Figure 2. Thermodynamic calculations of the concentrations of all Fe^{2+} and Fe^{3+} species formed at different solution pHs. Initial conditions are $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$, and $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$.



Мезопористые наночастицы

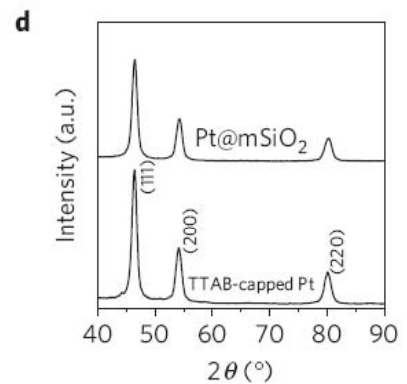
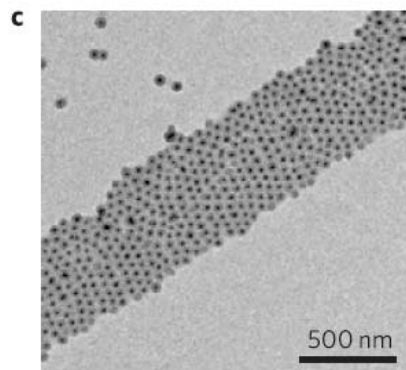
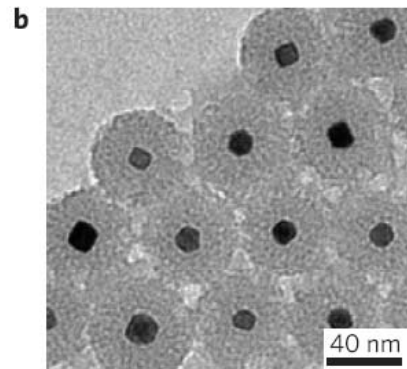
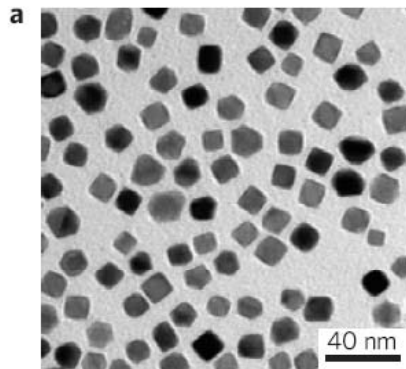
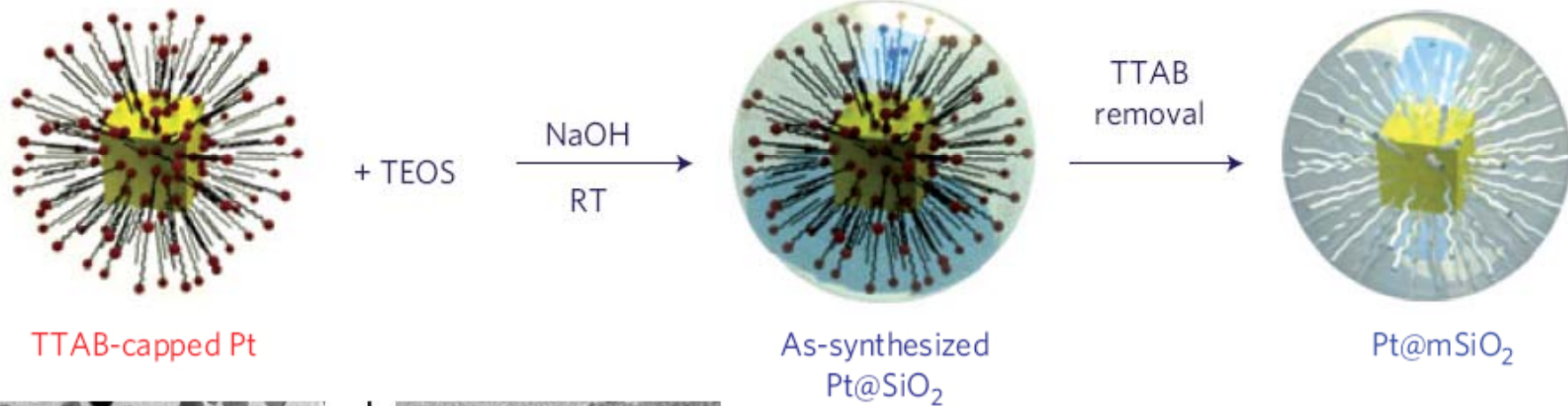


Магнитные наночастицы

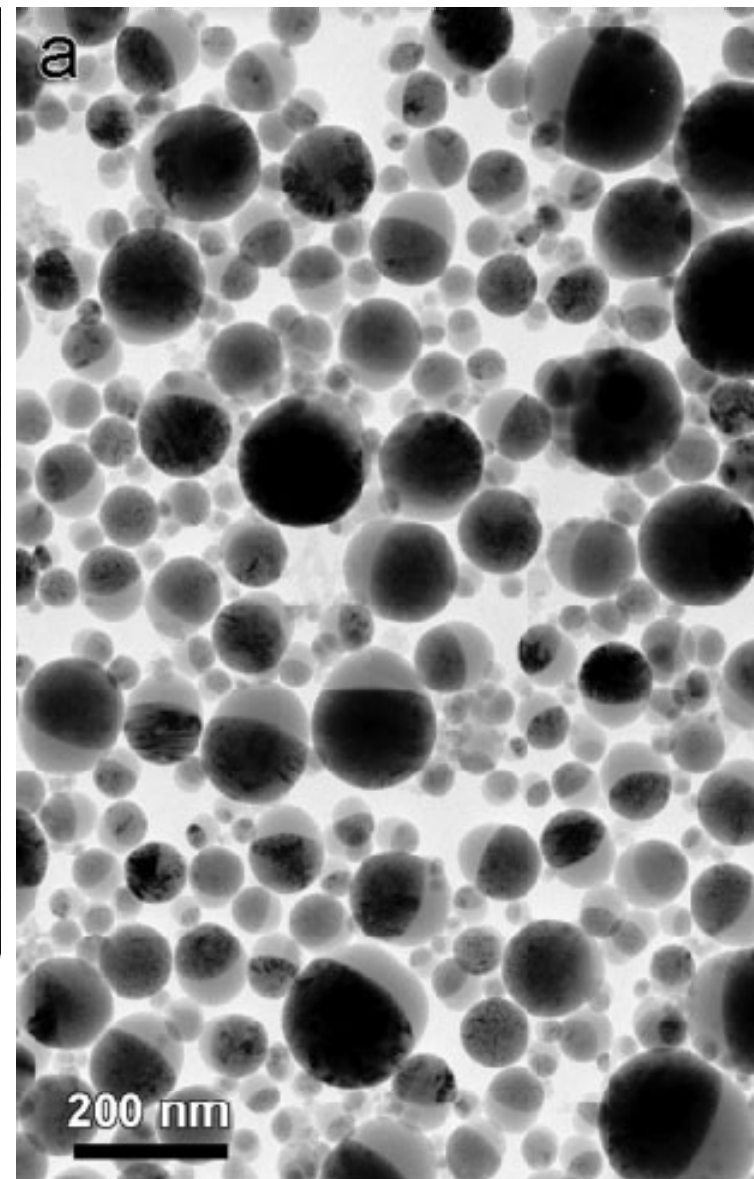
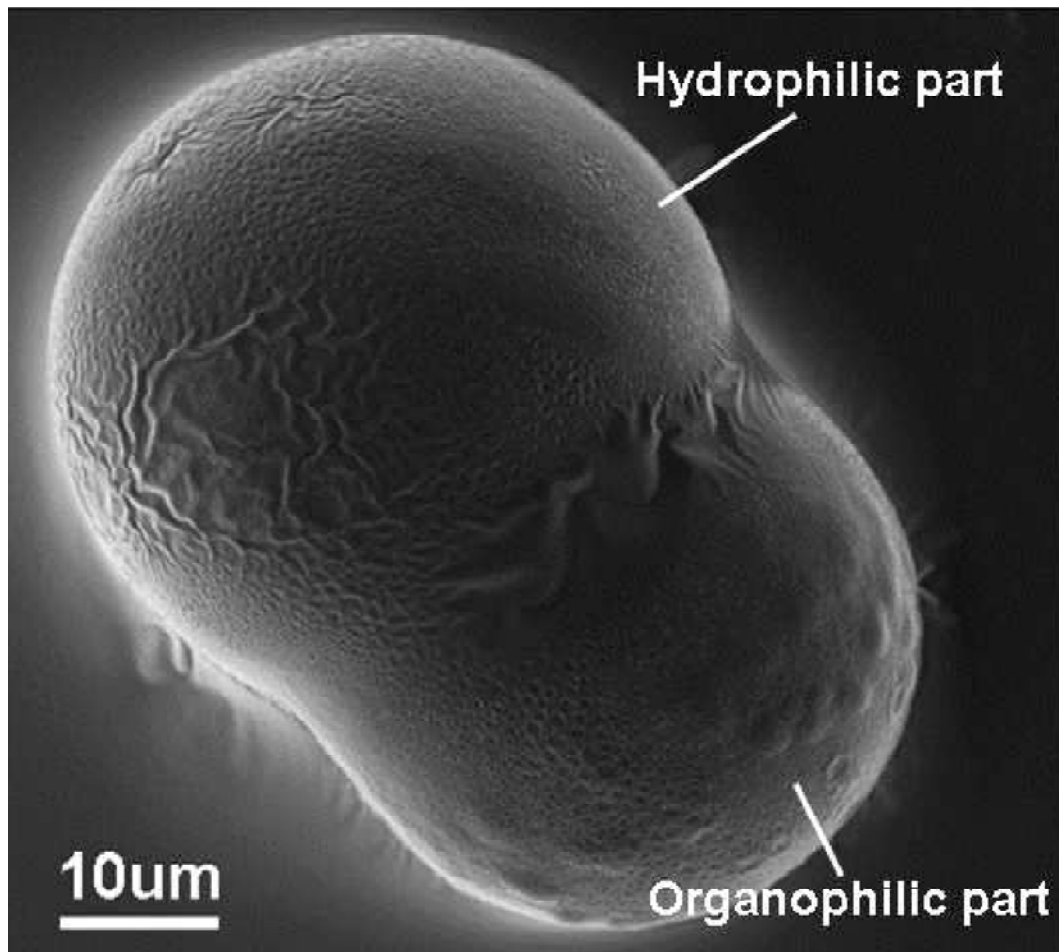


- Коллоидный раствор оксида железа в воде меняет цвет под действием внешнего магнитного поля. Величина магнитного поля увеличивается слева направо.
- Коллоидные кластеры нанокристаллов оксида железа. Шкала 100 нм

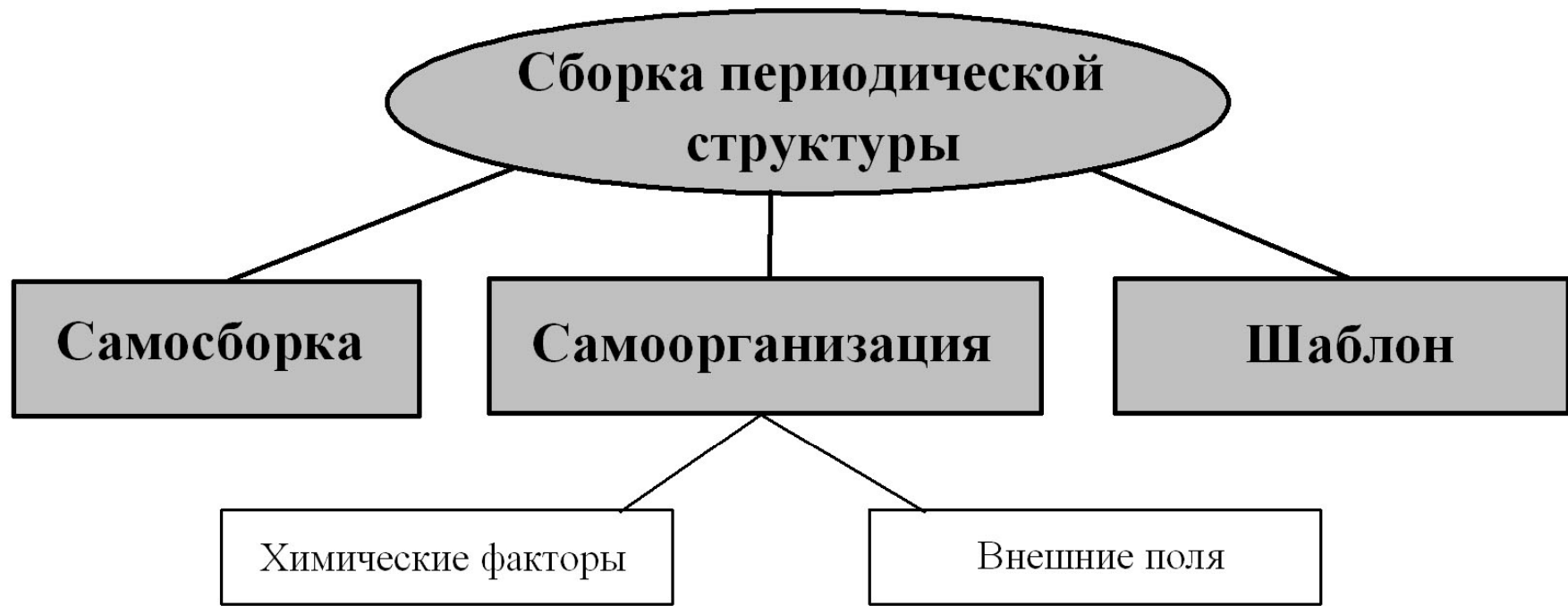
Каталитические наноконпозиты



Частицы - янусы



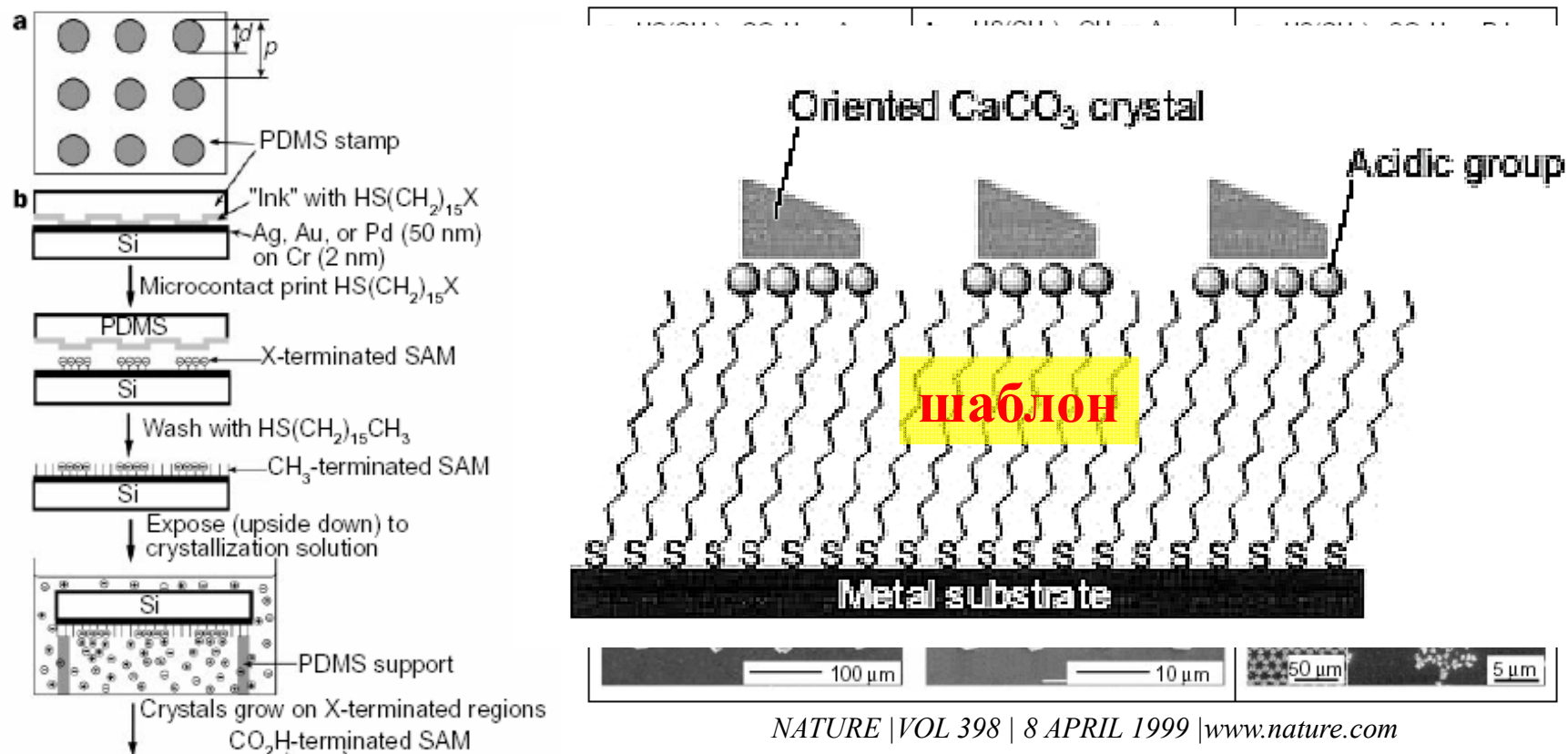
Полимер – полимер
 $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$



Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

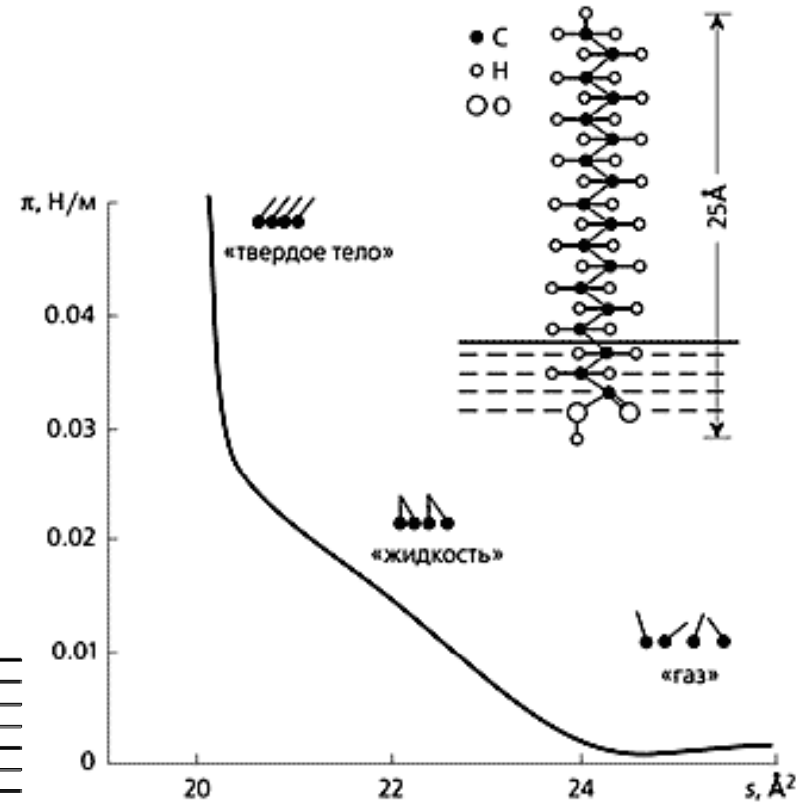
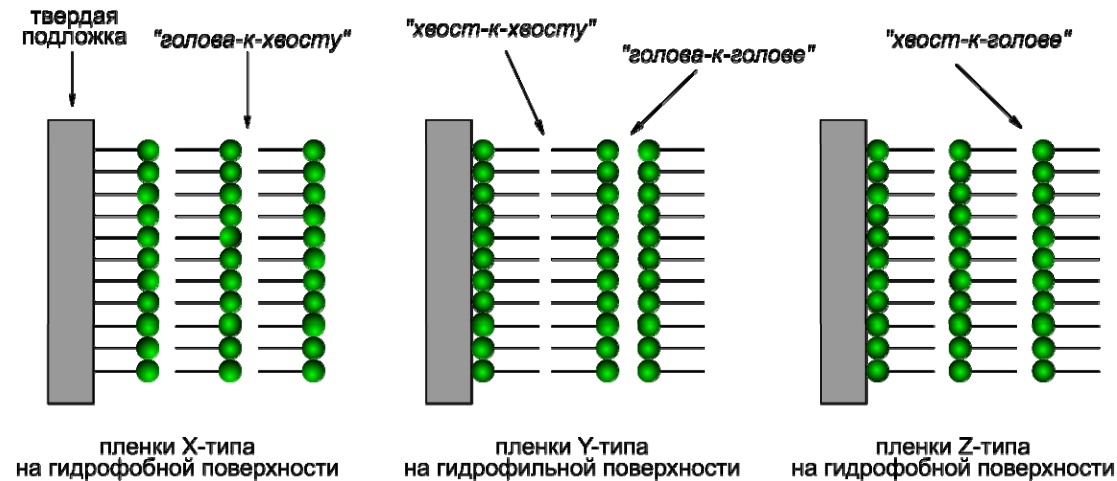
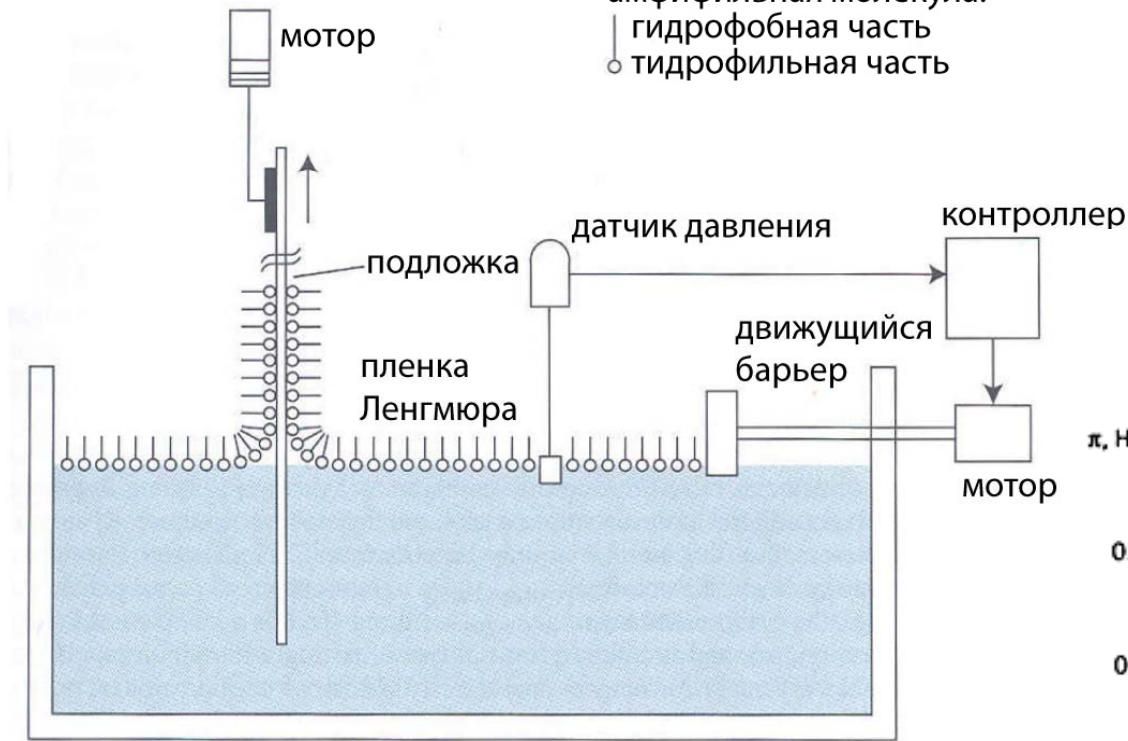
Самособирающиеся слои



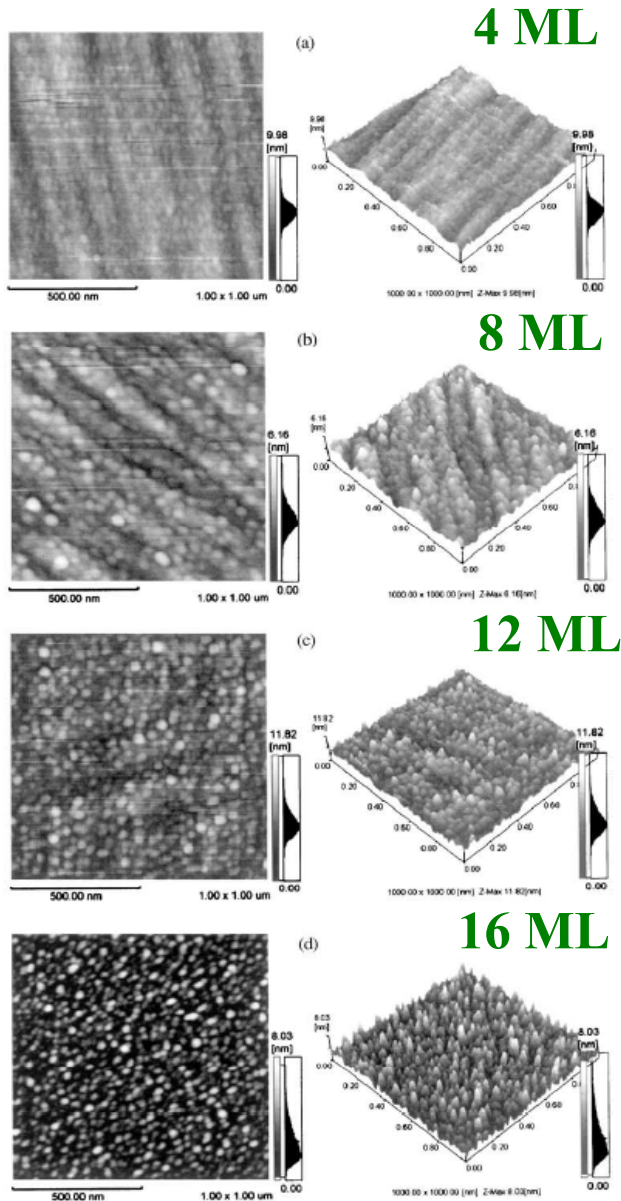
«Двумерный квазикристалл» из упорядоченных органических молекул, иммобилизованных одной из функциональных групп (тиолы, сульфаты, гидроксиды, амины и пр.) на подложке – Изменение свойств поверхности - Контроль ориентации осаждающихся кристаллитов неорганических солей

Лэнгмюр-Блоджетт

амфифильная молекула:
 | гидрофобная часть
 ○ гидрофильная часть

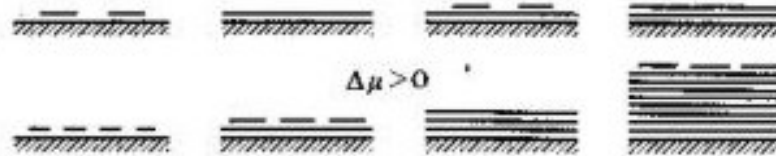


«Самоорганизация» КТ



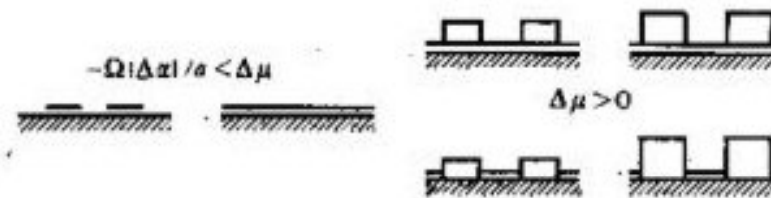
Франк — ван-дер-Мерве
(сильная адгезия, полное смачивание)

$$-\Omega|\Delta\epsilon|/a < \Delta\mu < 0$$

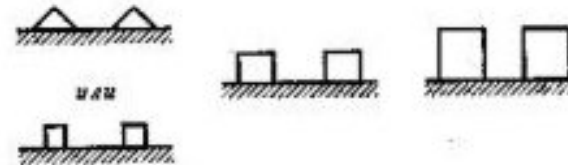


Странский — Крастанов

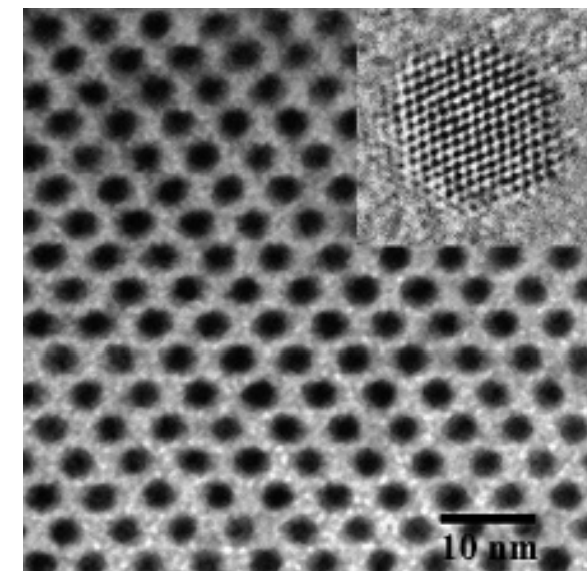
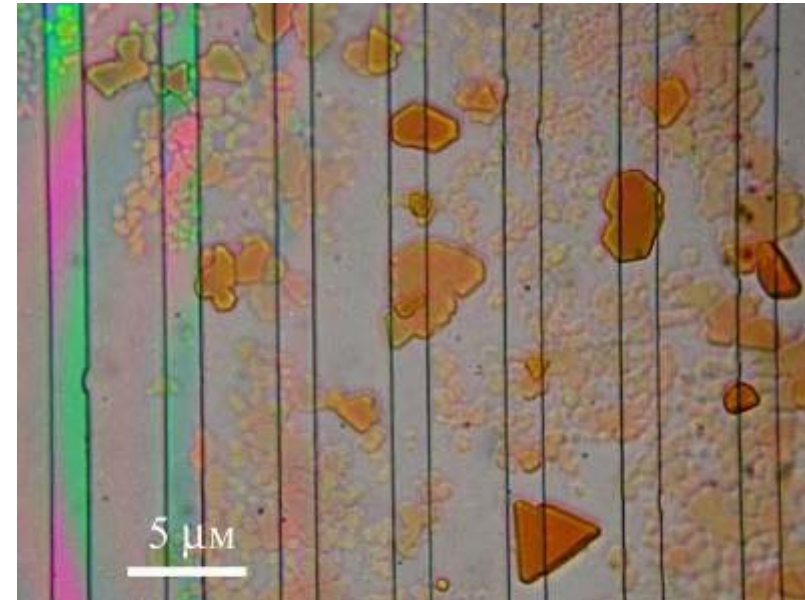
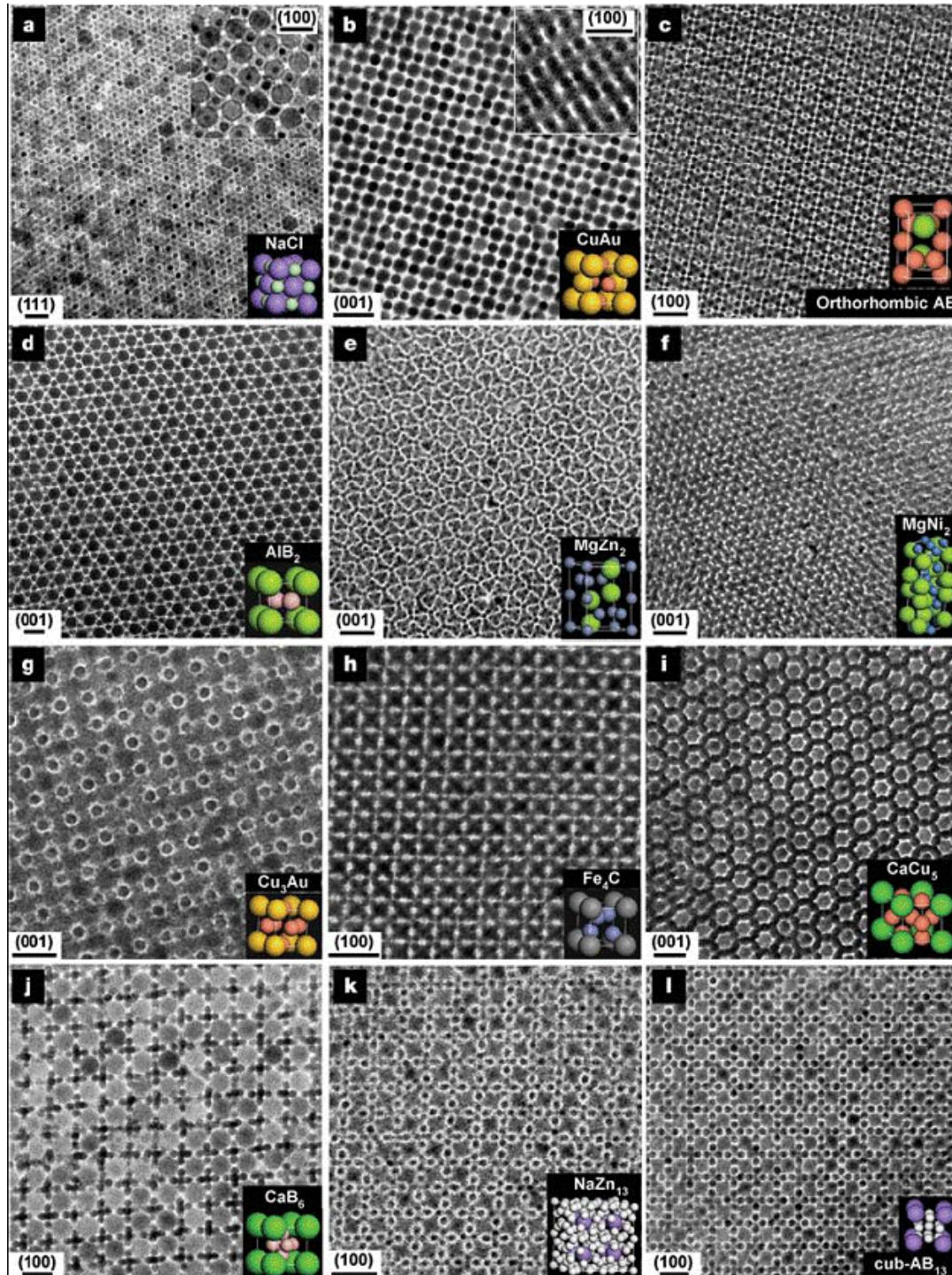
$$-\Omega|\Delta\epsilon|/a < \Delta\mu$$



Фольмер — Вебер
(слабая адгезия)

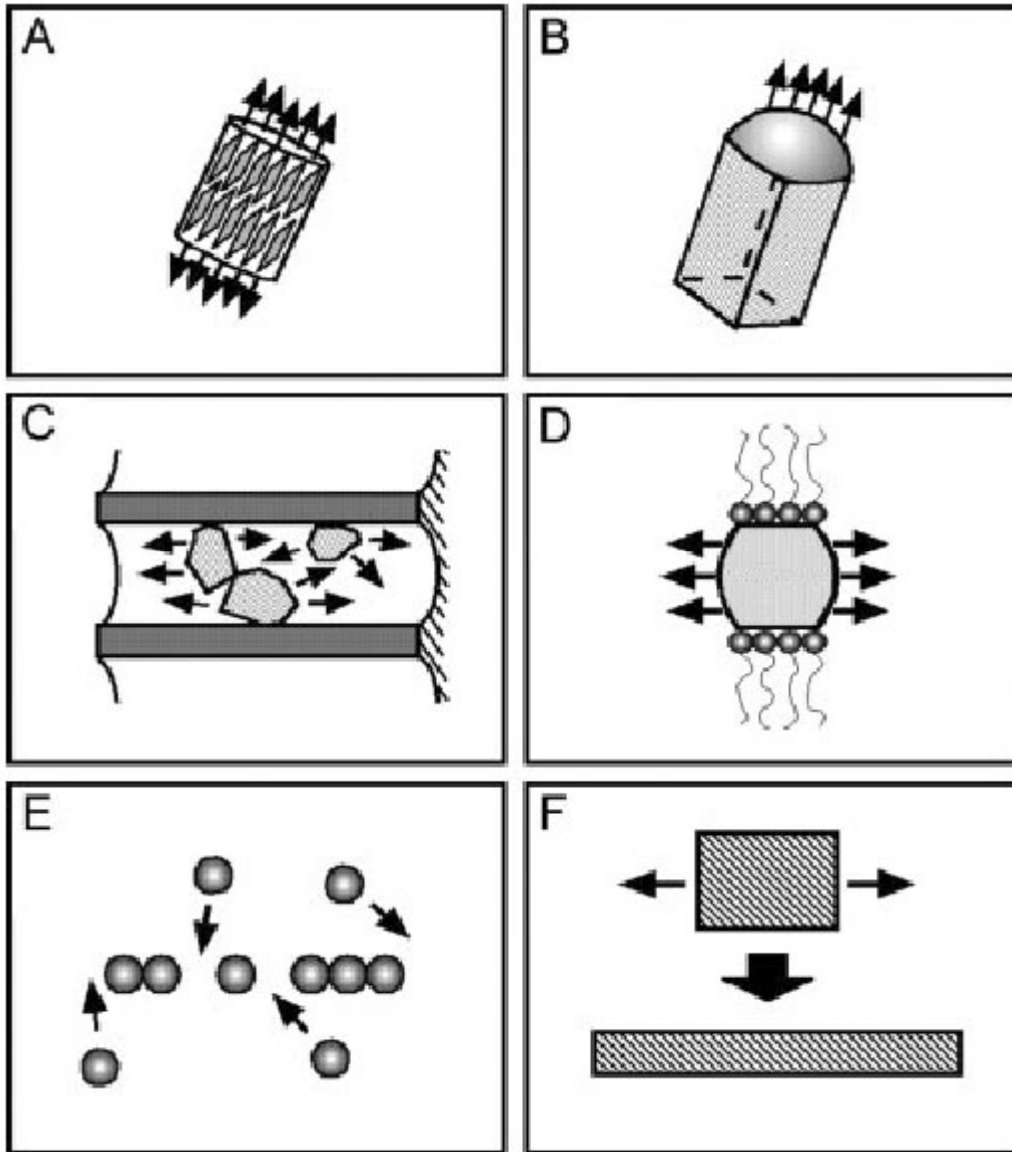


Самосборка наноструктур



Коллоидный кристалл из квантовых точек (ФНМ МГУ)

Одномерные структуры



А – влияние анизотропии кристаллической структуры твердого тела

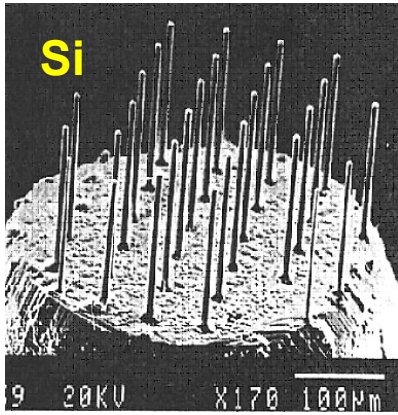
В – капля жидкости («Пар-Жидкость-Кристалл»)

С – геометрические ограничения роста («шаблон»)

Д – кинетический контроль (блокирование роста граней)

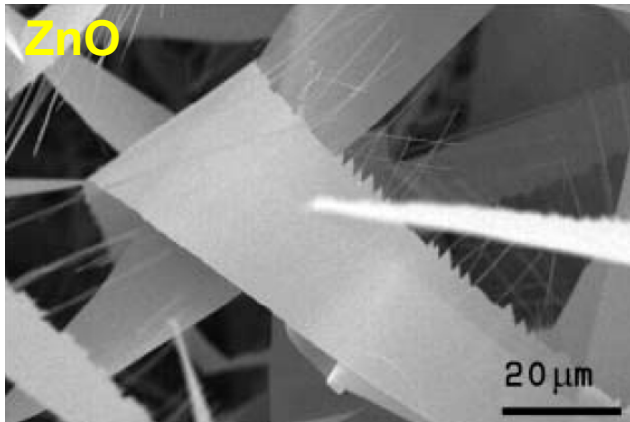
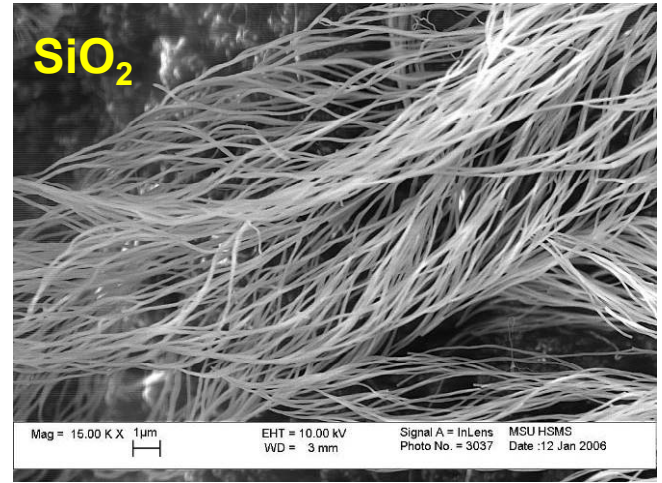
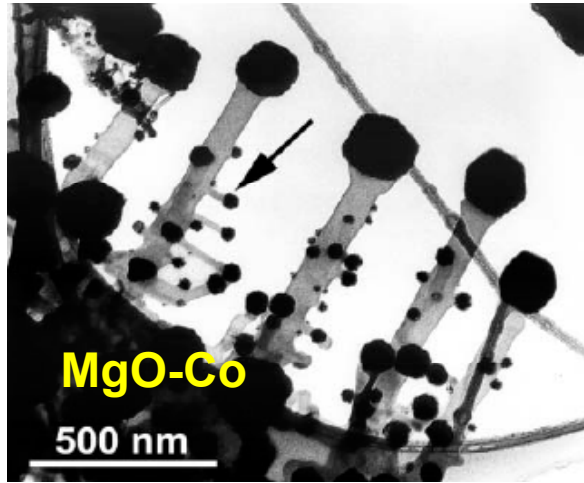
Е – самоупорядочение 0D (и 2D!) структур

Ф – уменьшение размера 1D структур



ACM

«КВАНТОВЫЕ
НИТИ»



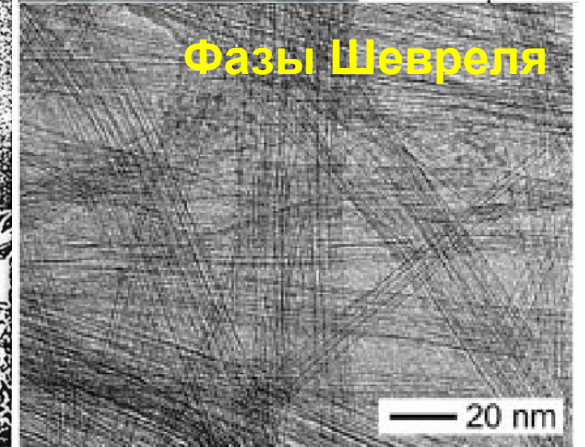
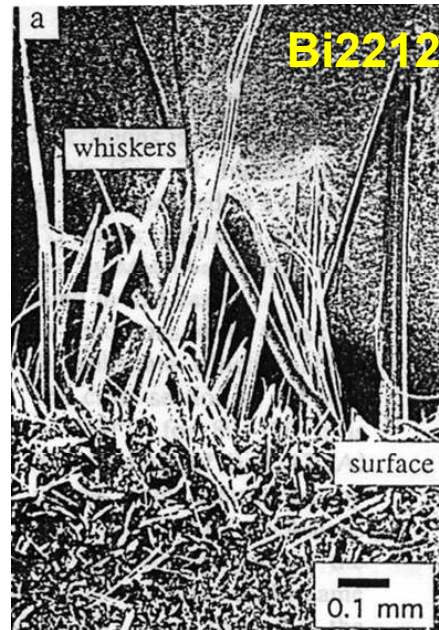
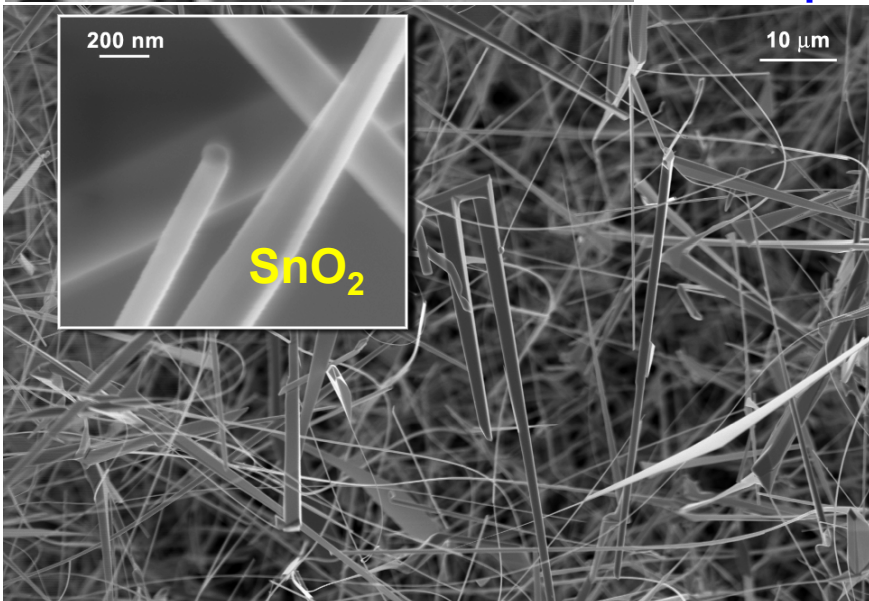
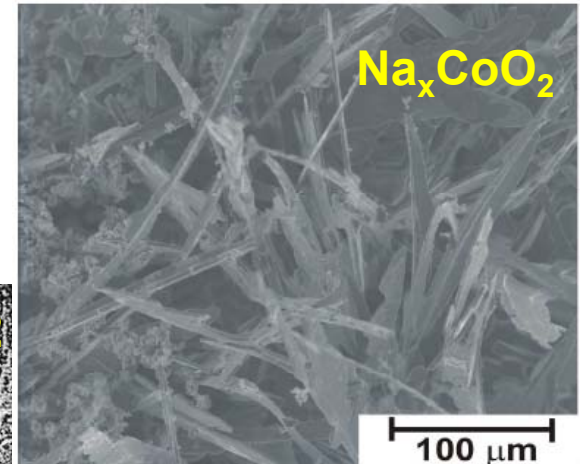
ПОЛУПРОВОДНИКИ

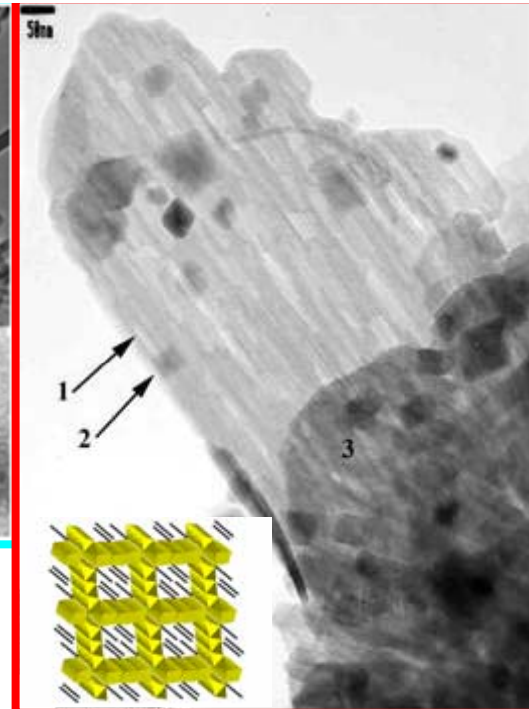
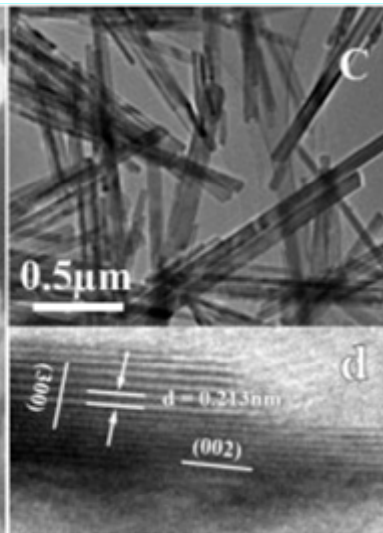
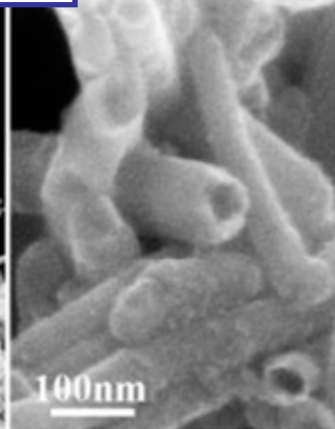
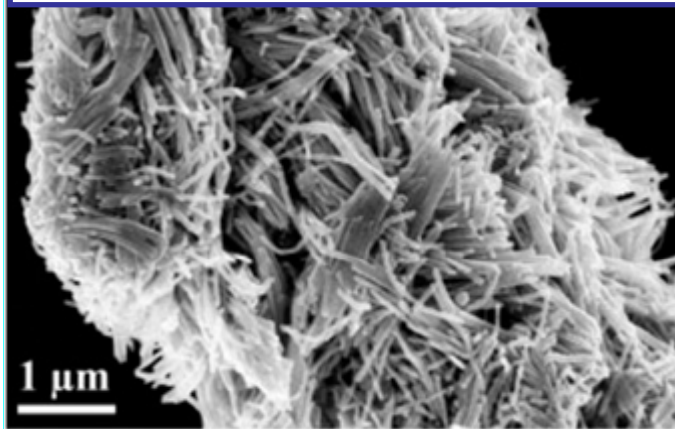
сенсоры

конструкционные материалы

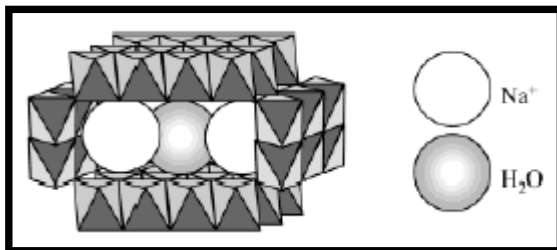
Вискеры

сверхпроводники

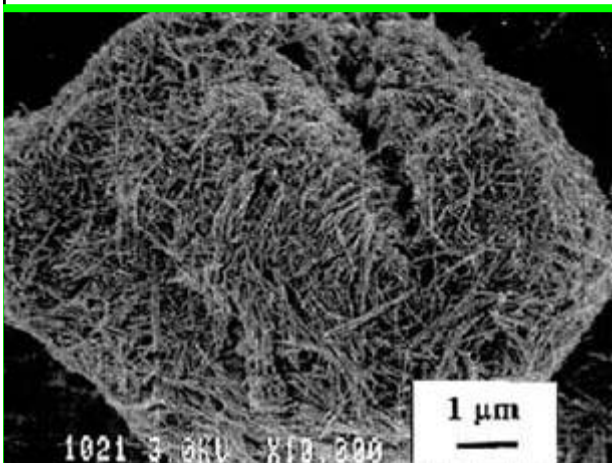




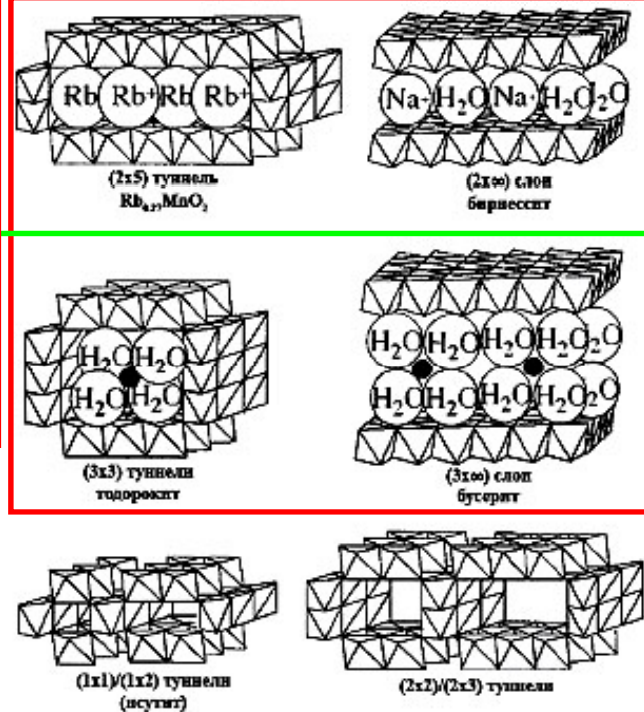
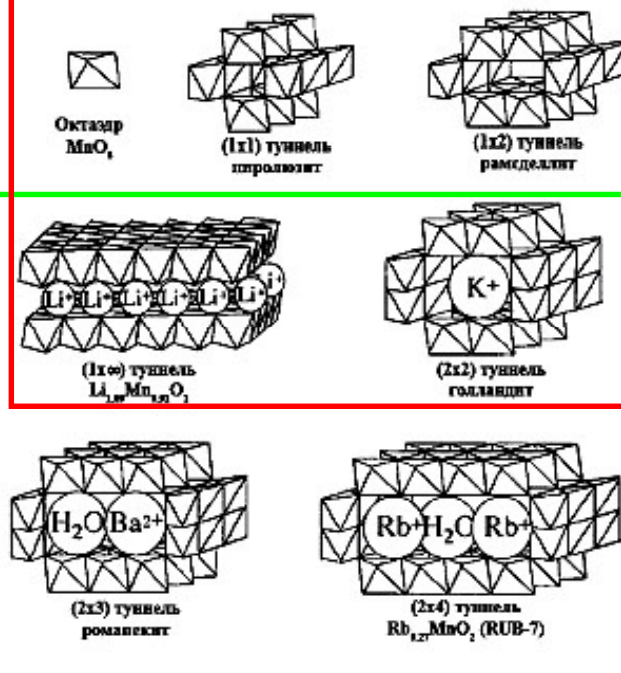
Катодные материалы



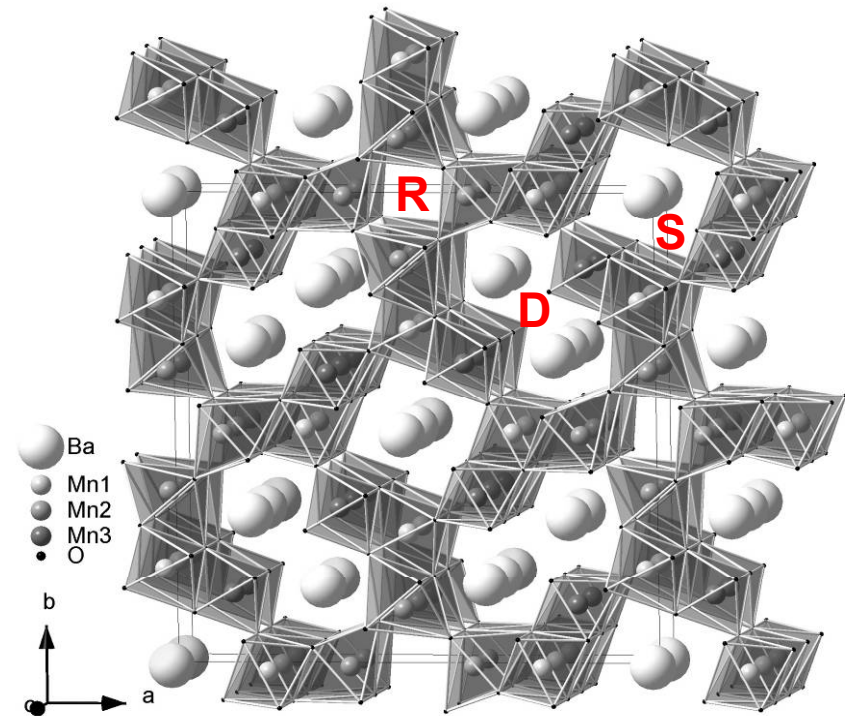
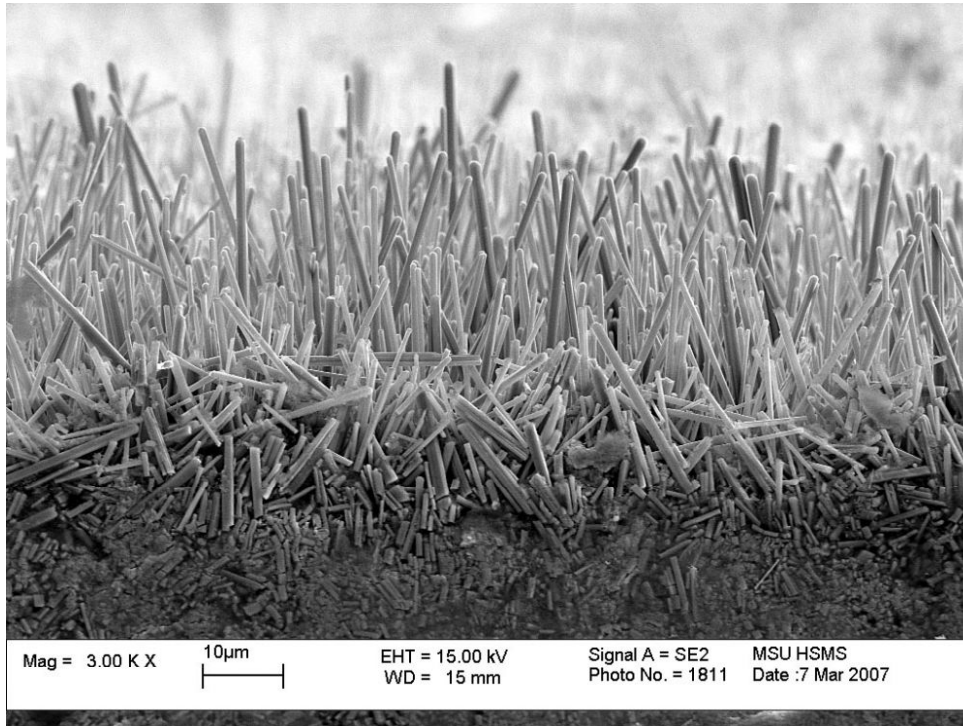
Катализ



Молекулярные сита, сорбенты



Композитная туннельная структура



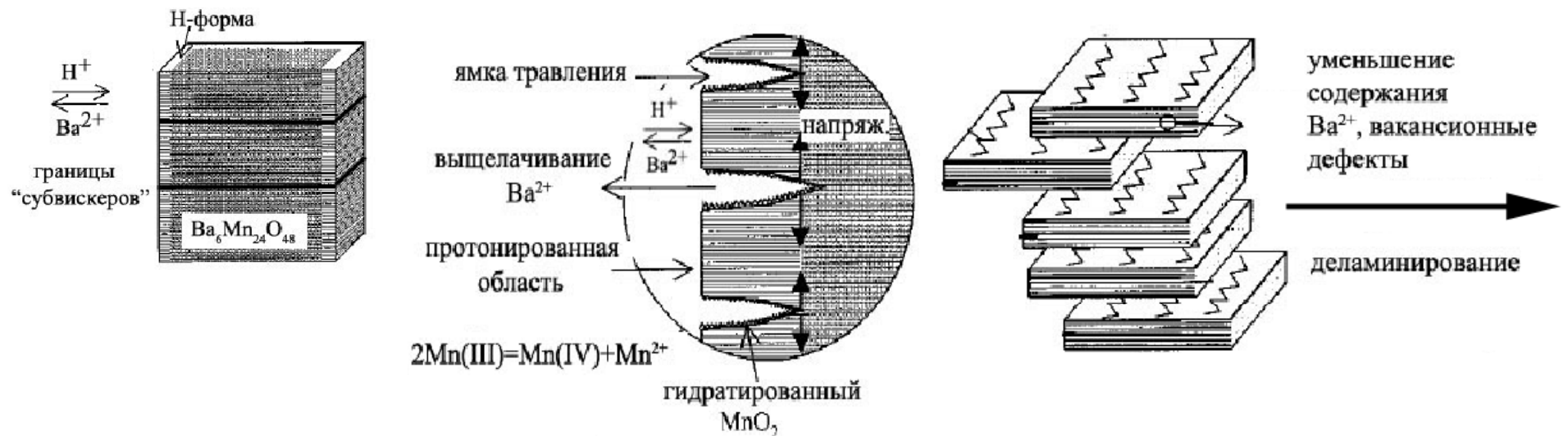
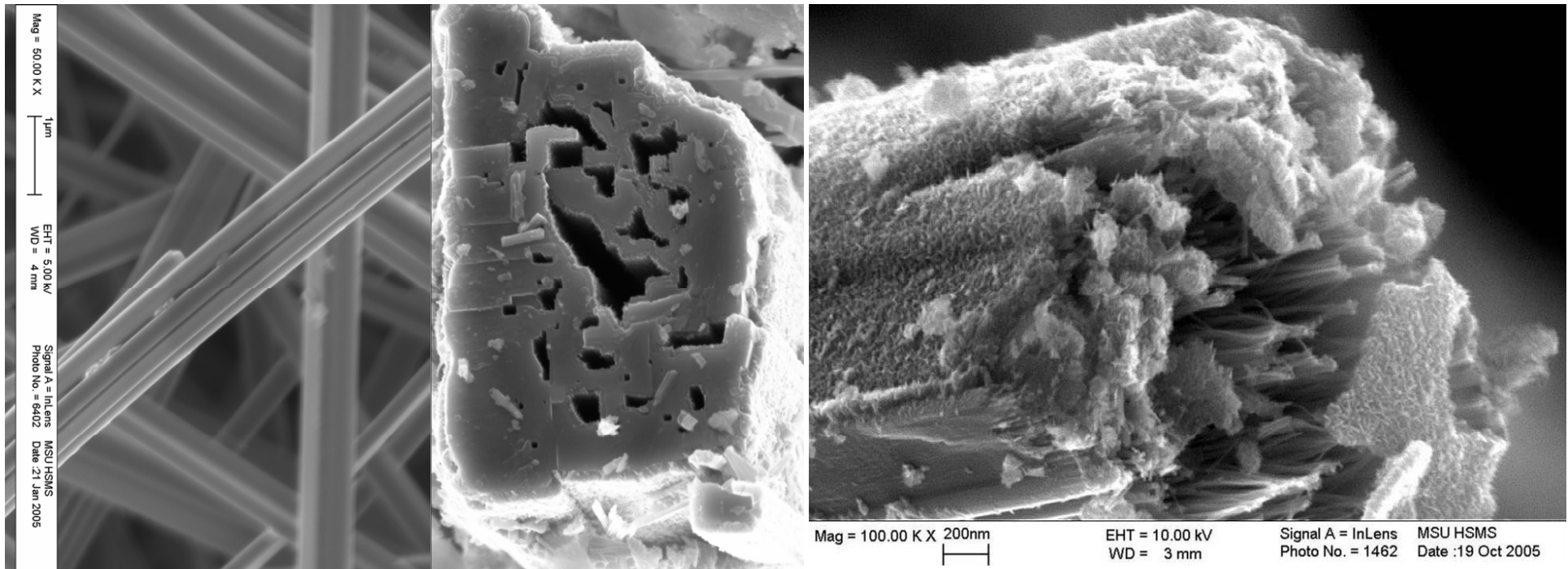
R – незаполненные каналы / рутил
S – «одиночные» каналы / голландит
D – «двойные» каналы

вискеры $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

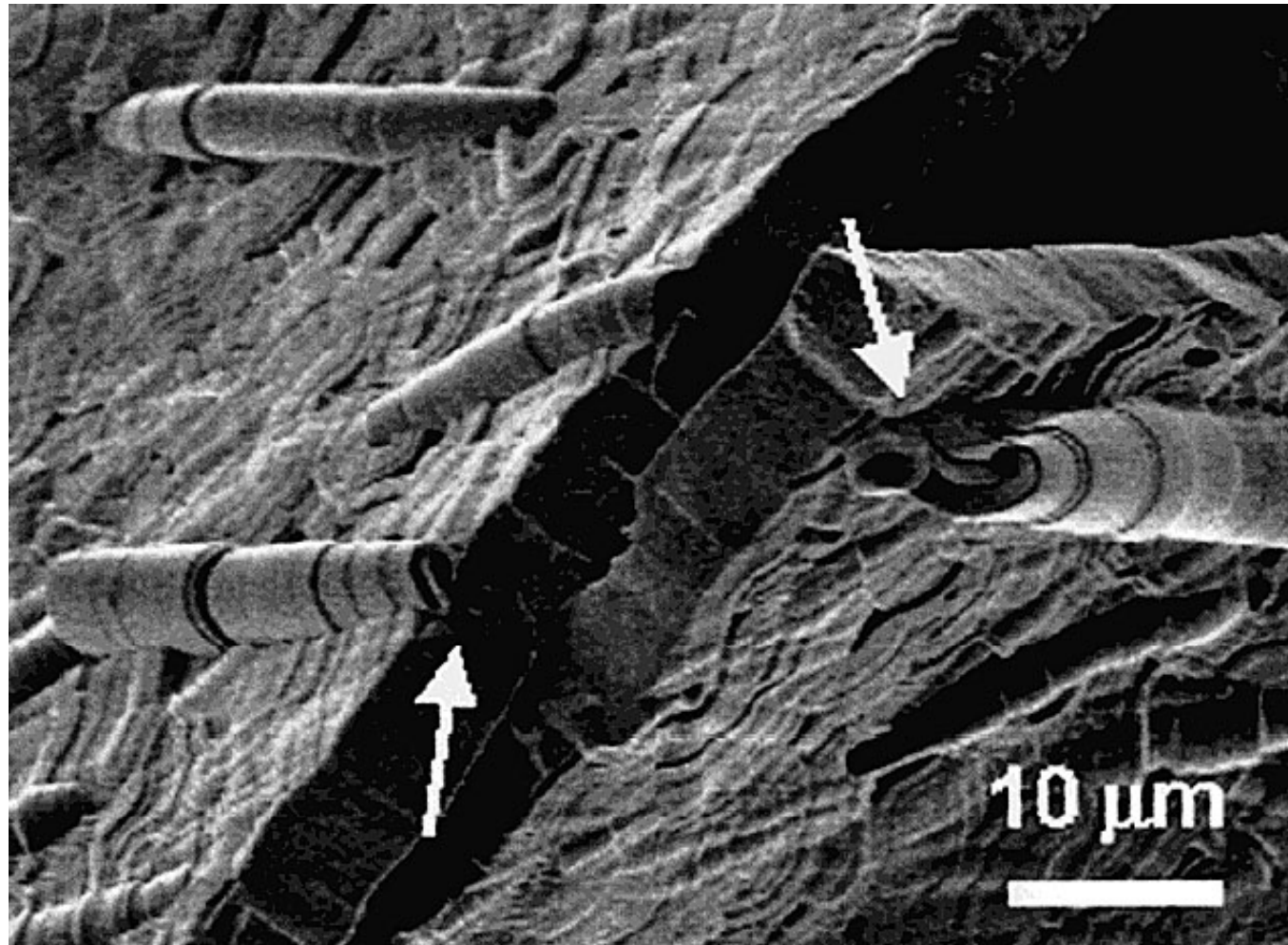
0.1-5 мкм * 0.1-5 мм

Уникальный объект исследования : сочетание уникальной структуры (срастание туннелей различного размера) и уникальной формы (вискеры)

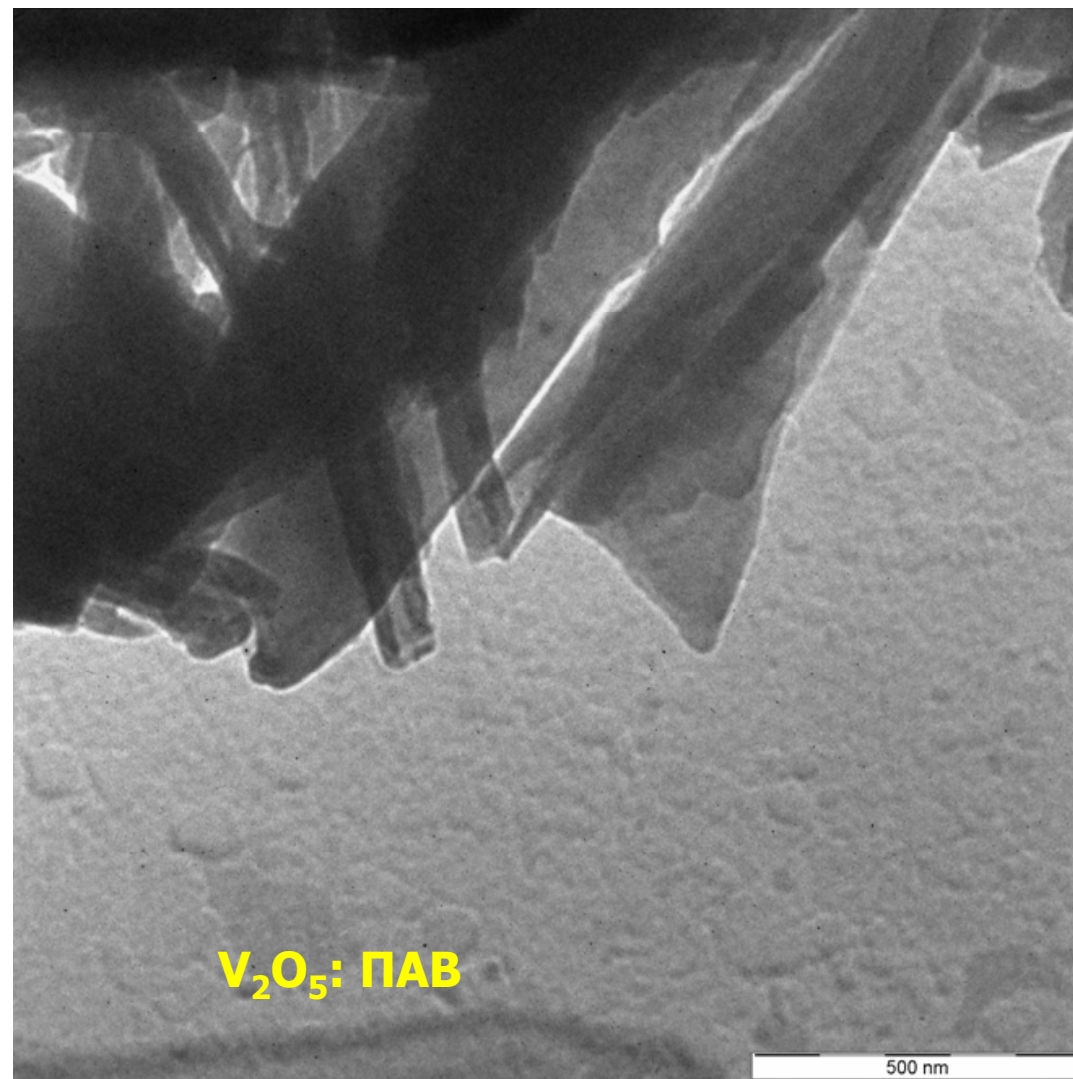
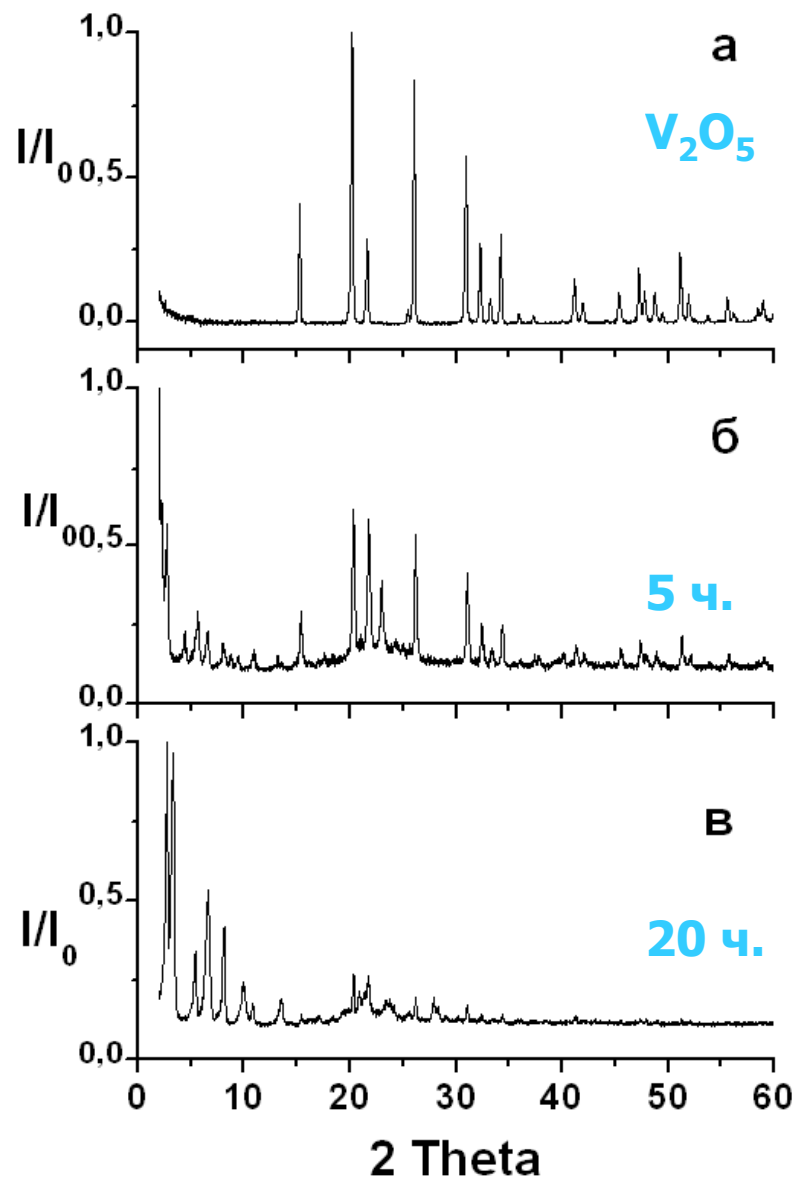
Протонирование вискеров



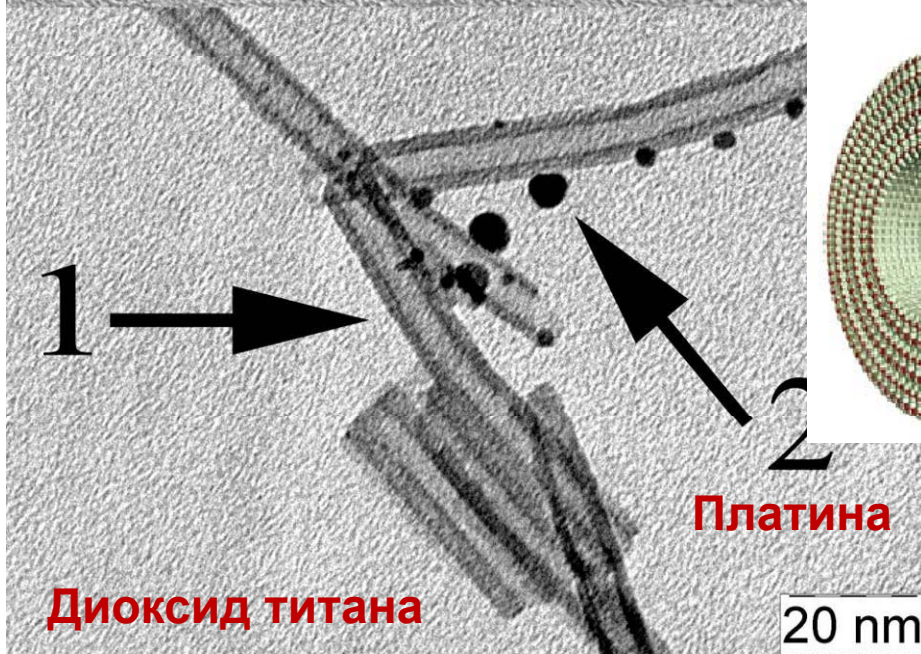
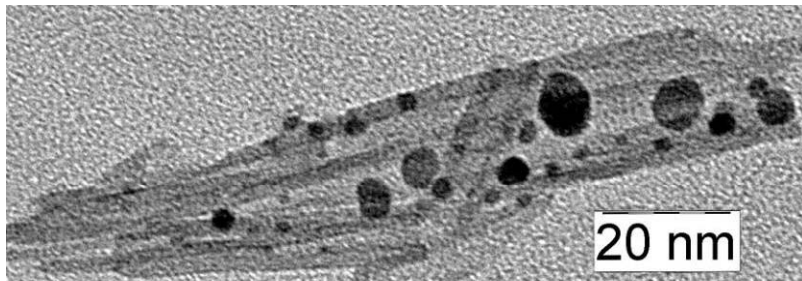
Тубулярные структуры



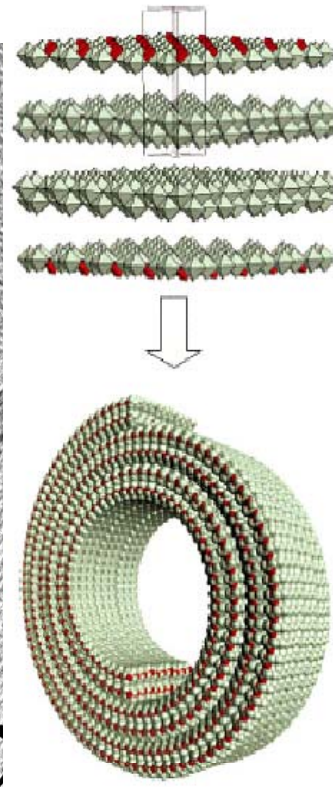
Прекурсоры нанотрубуленов



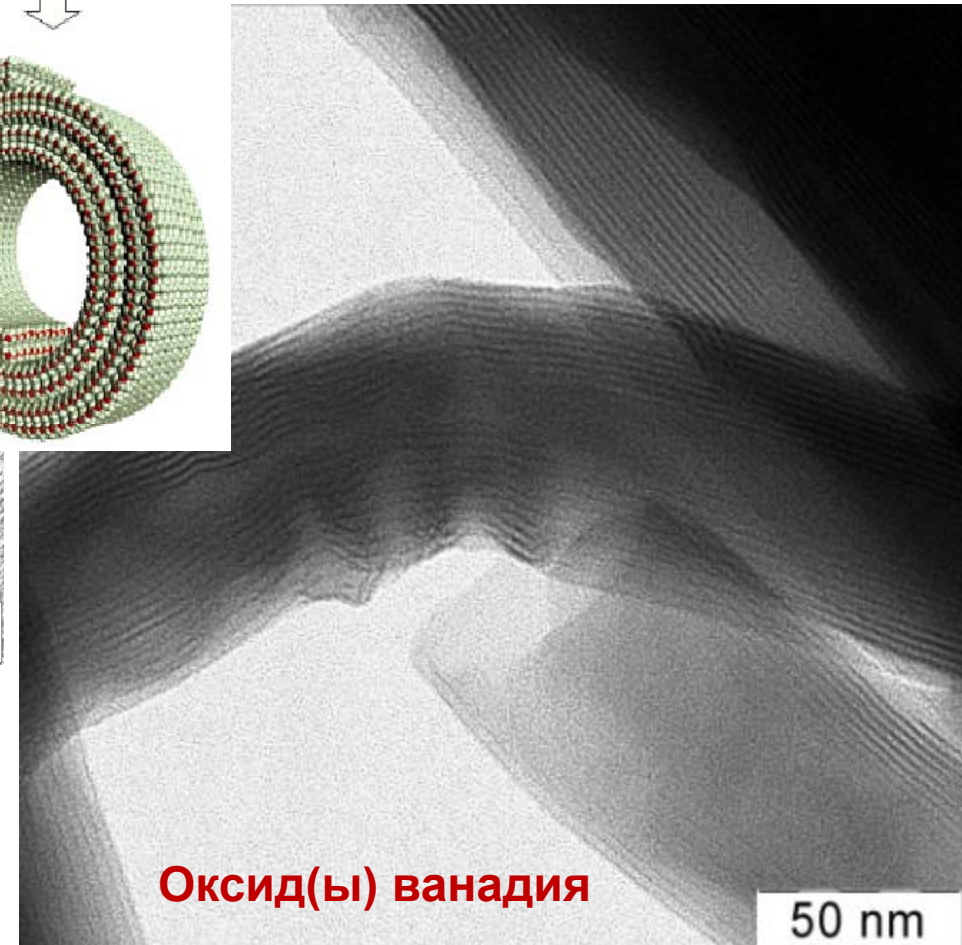
Неуглеродные нанотрубки



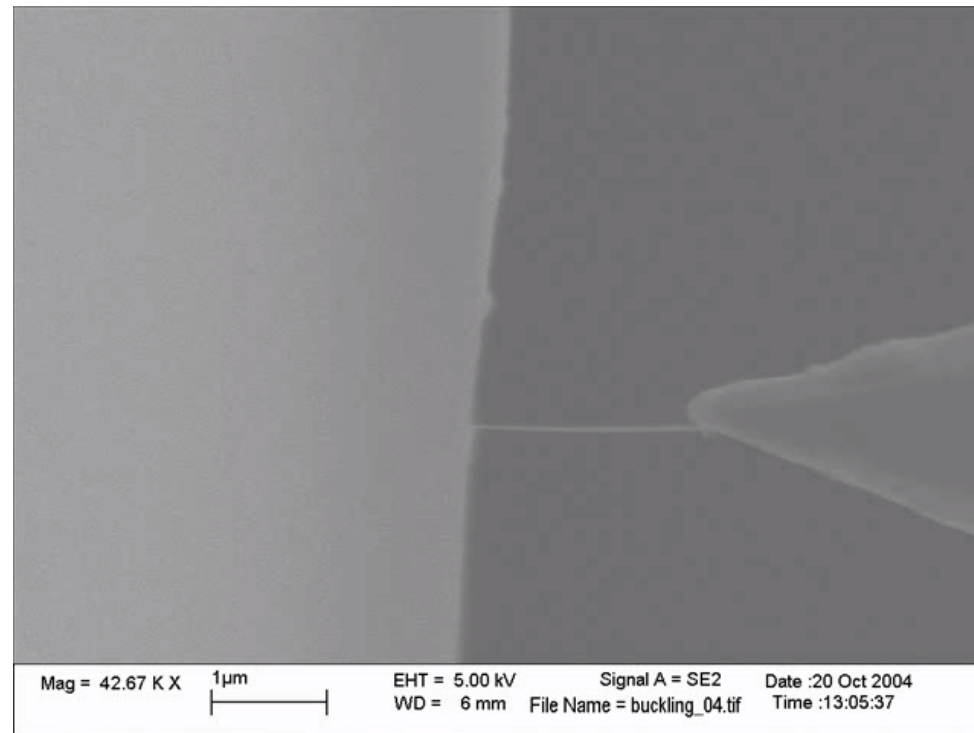
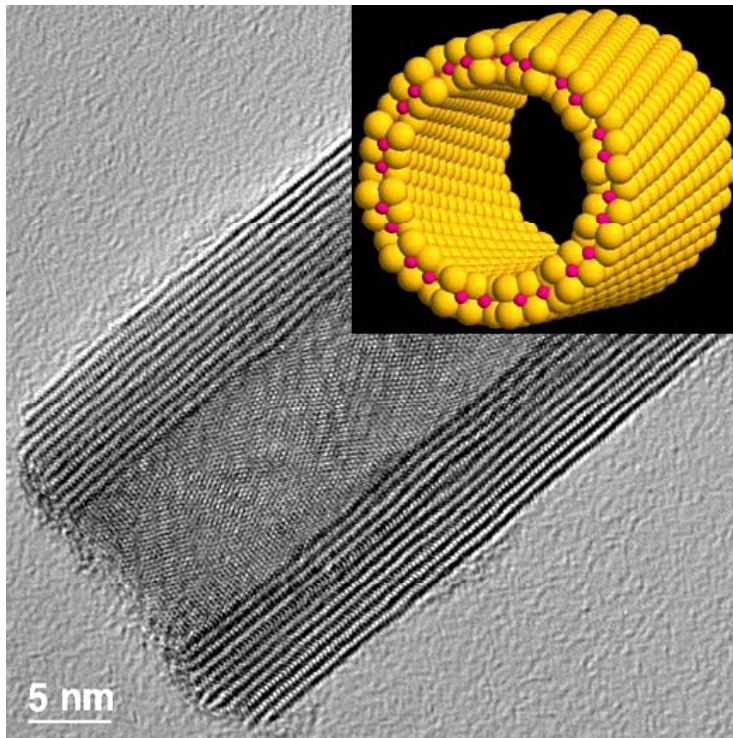
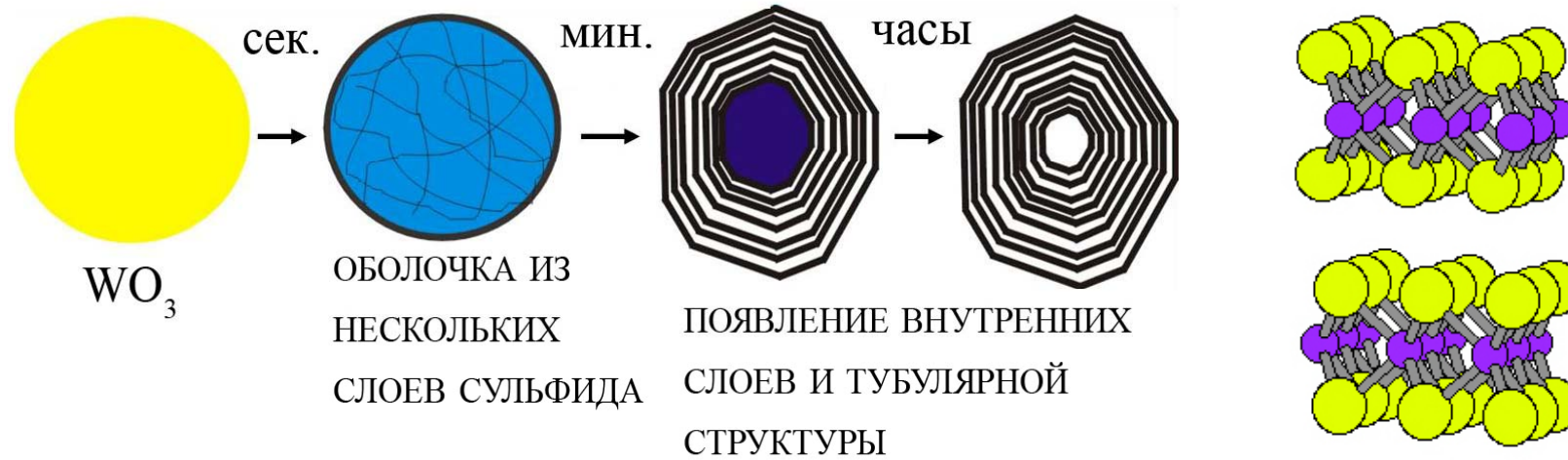
Катализ, дожиг топлива



Литий-ионные аккумуляторы, гибкие катоды

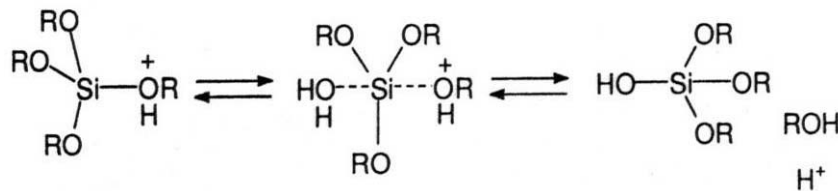
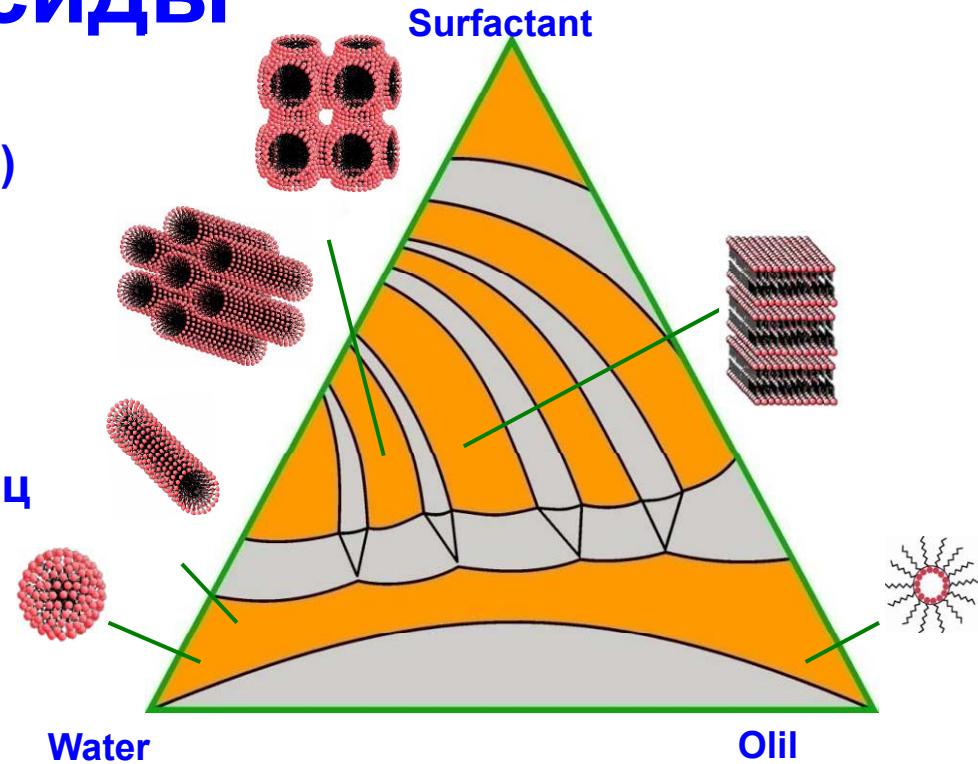


Реакция в газовой фазе. Дисульфиды молибдена/ вольфрама



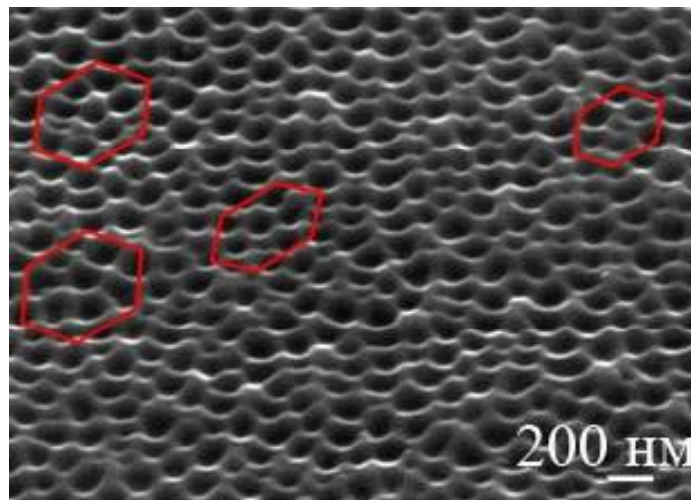
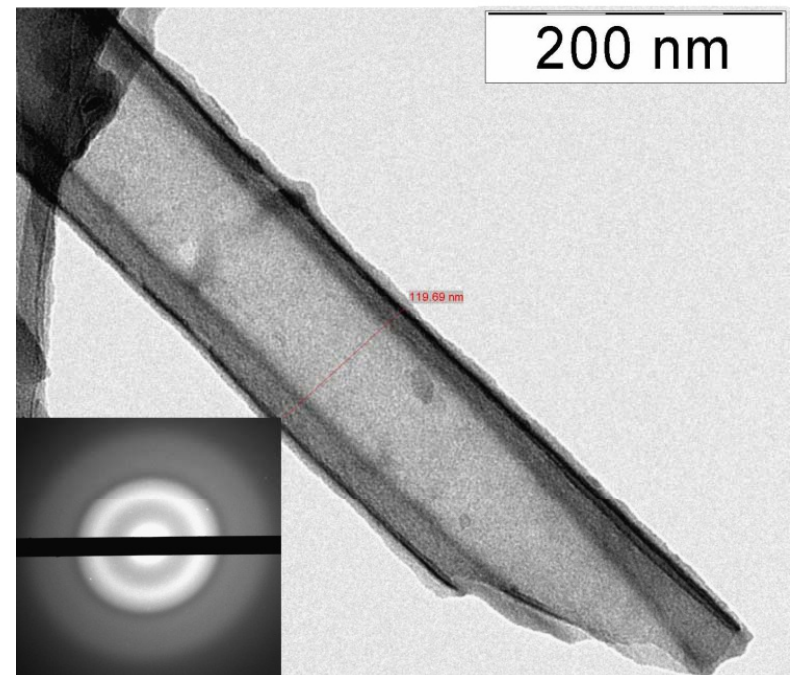
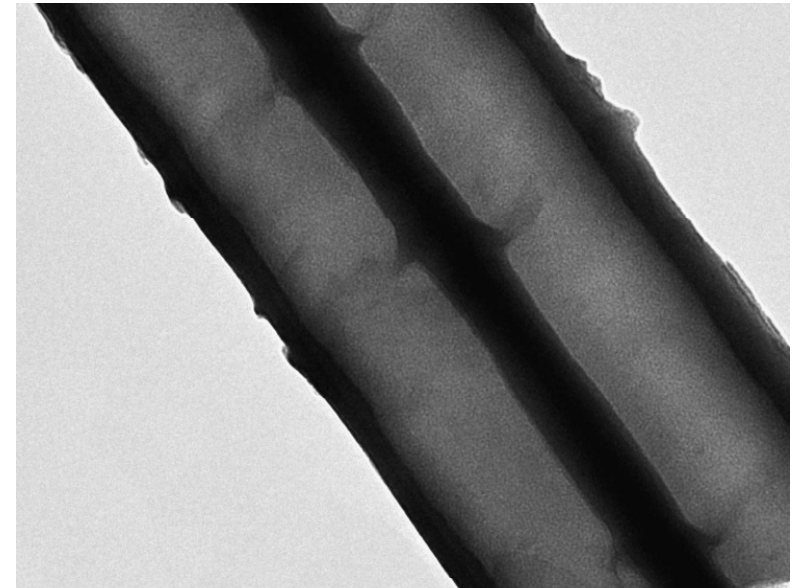
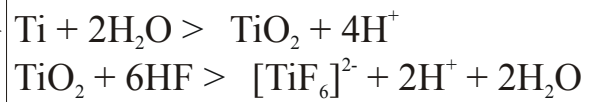
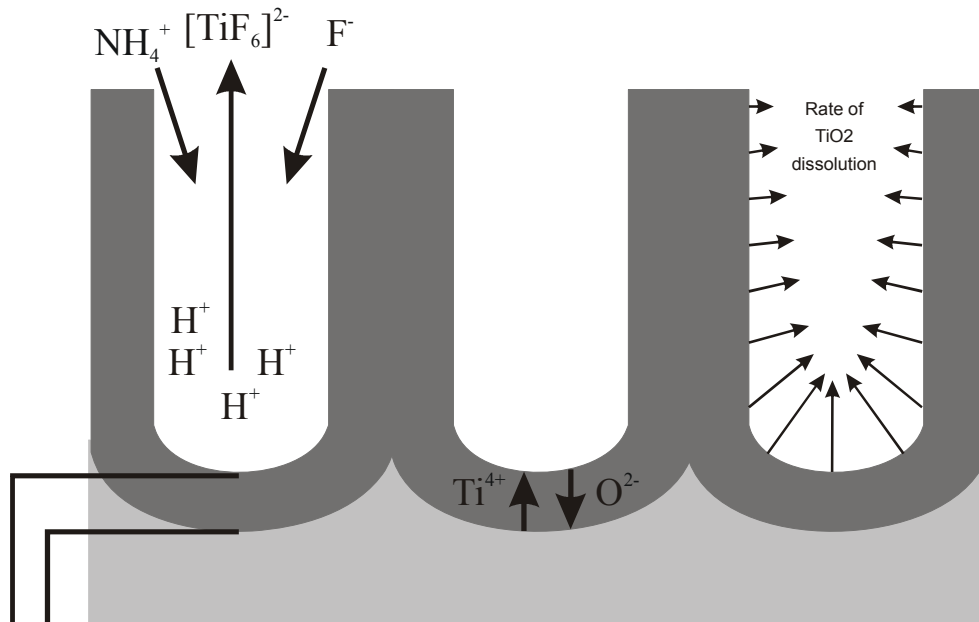
Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц

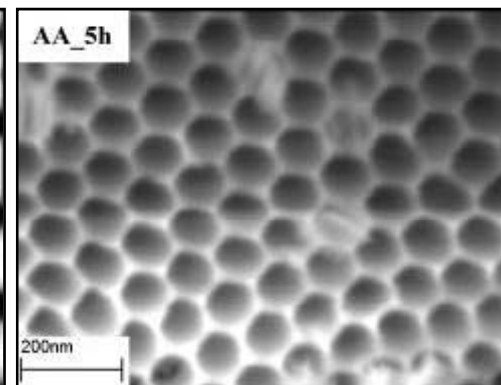
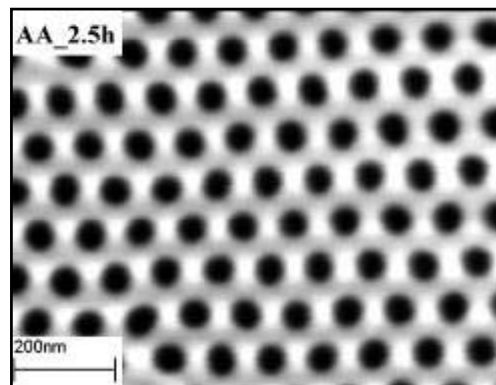
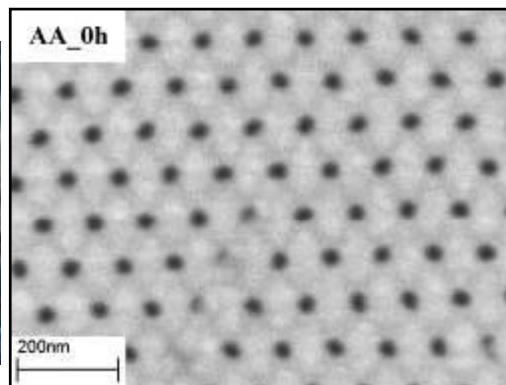


Одномерные реакторы
 ↓ карбонил железа, ...
Магнитный нанокompозит

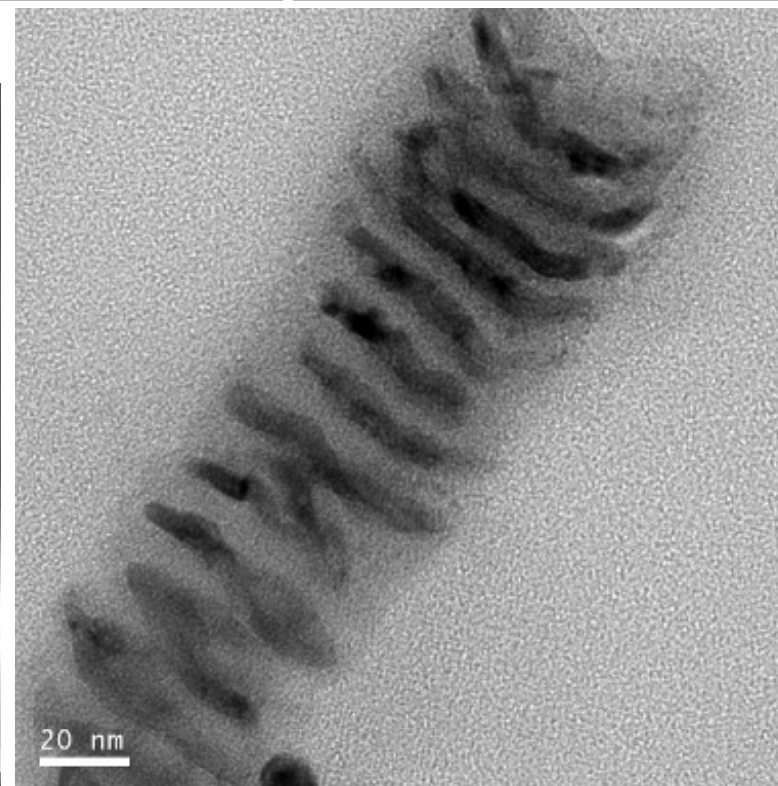
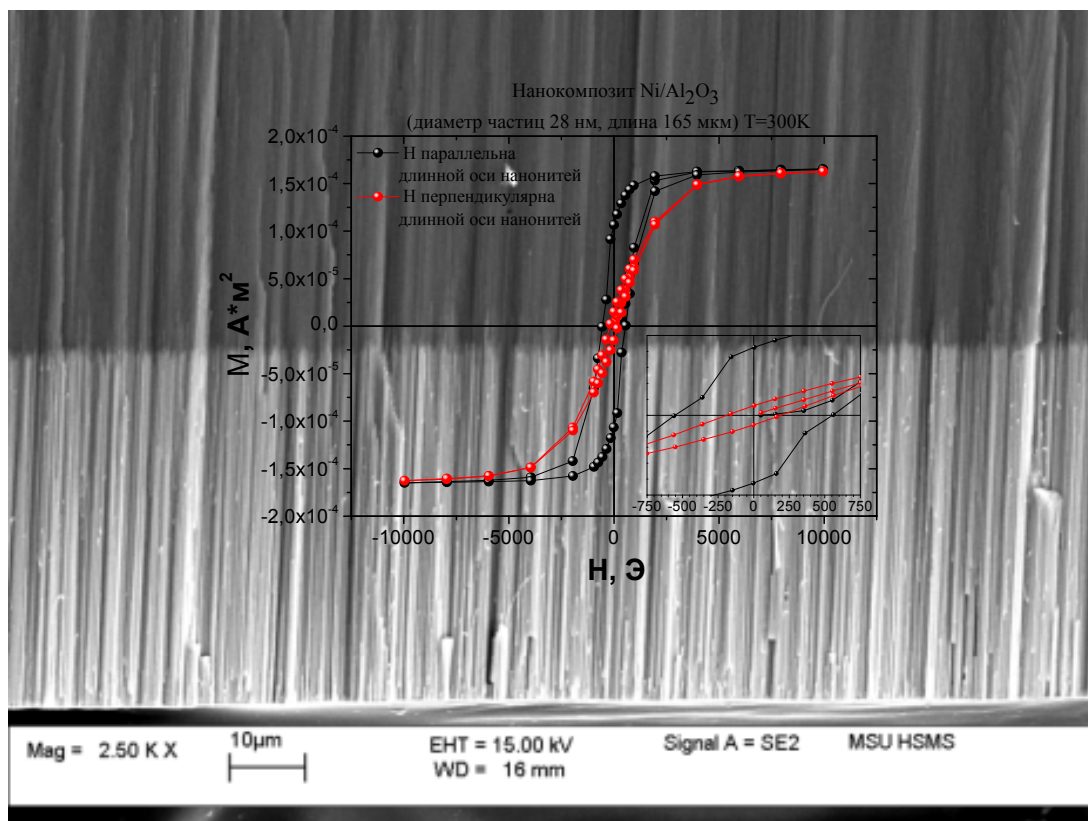
Пористые пленки диоксида титана



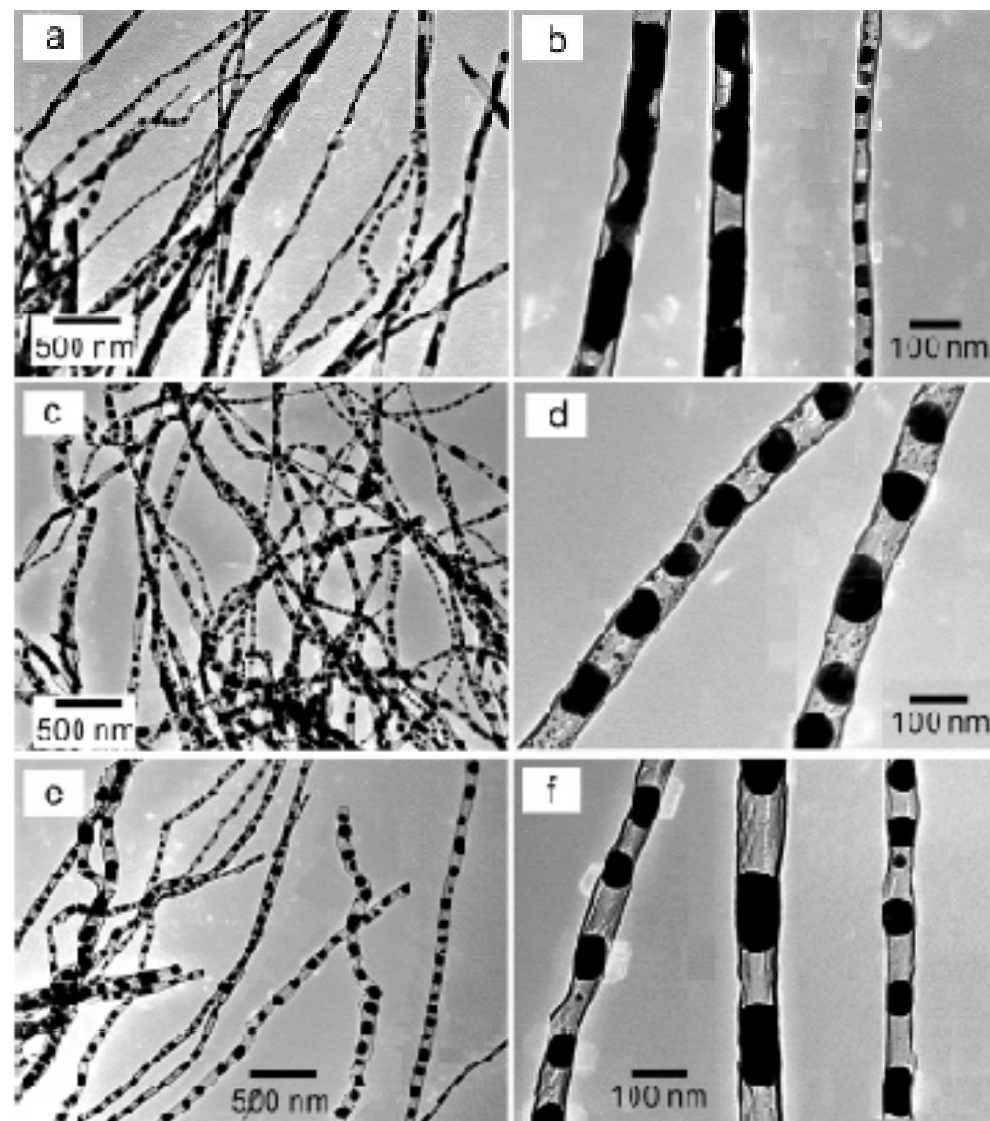
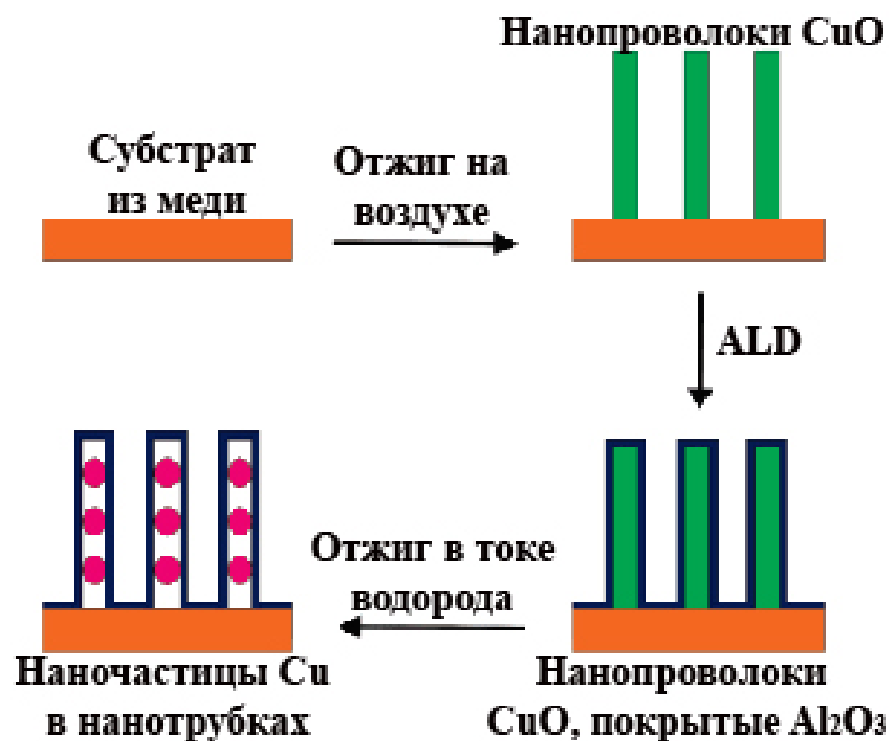
Пористый оксид алюминия



Ph.D. student K.Napolskiy

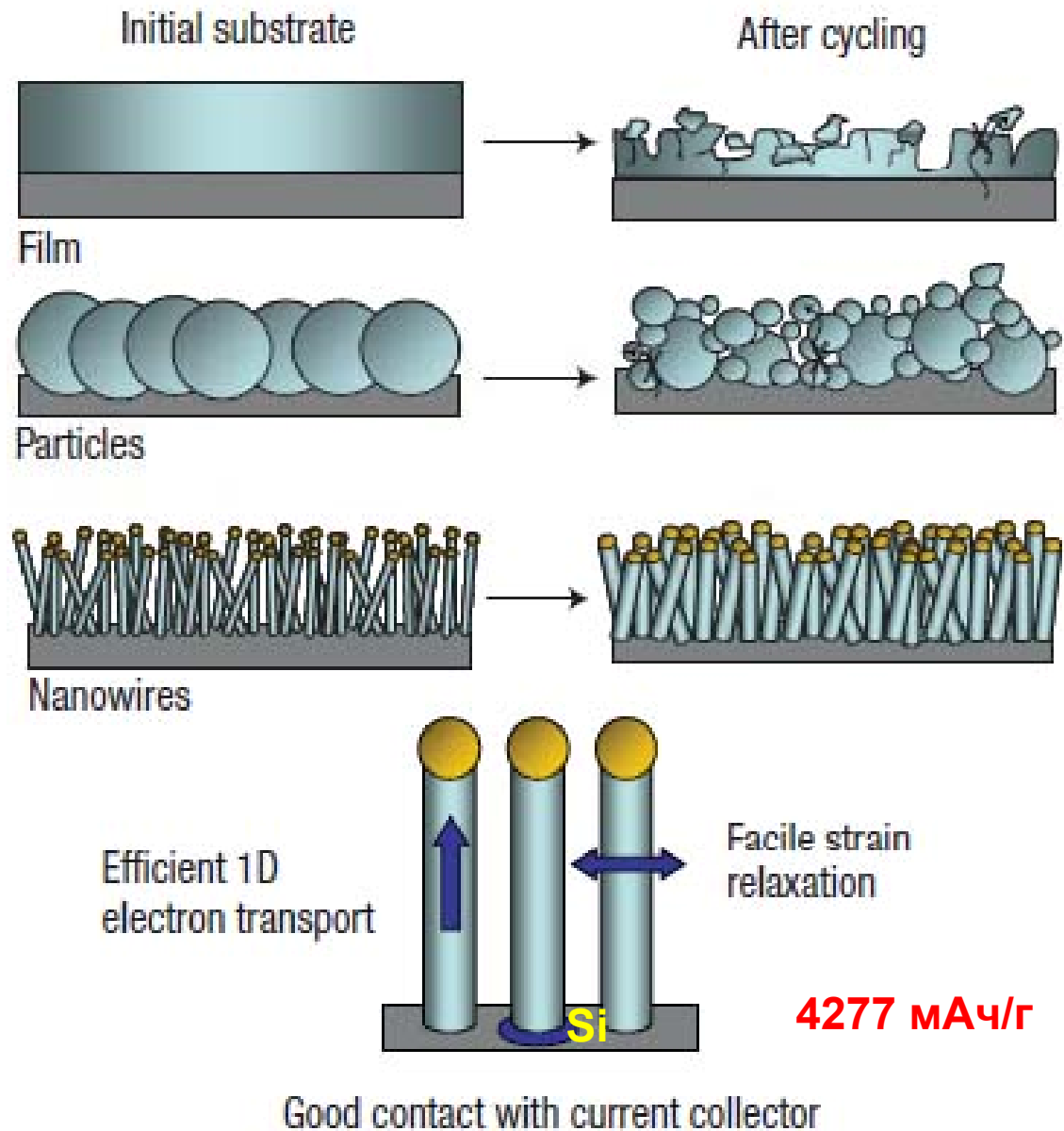
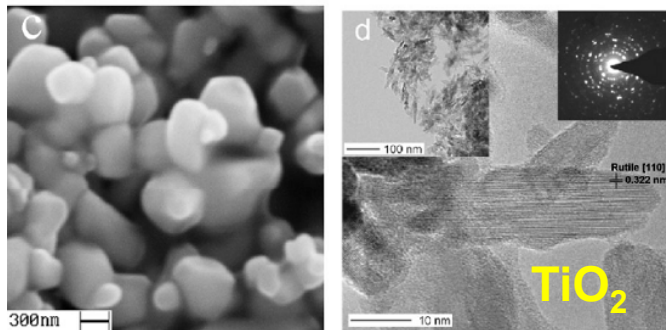
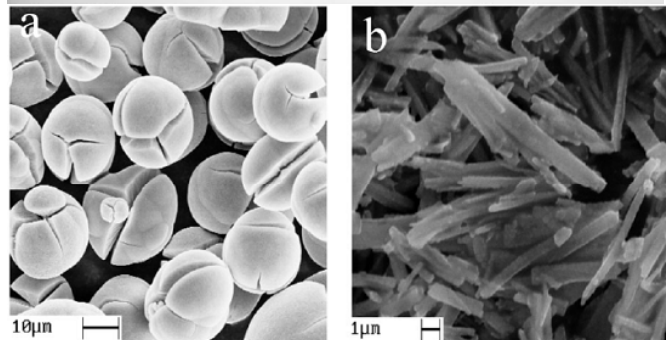
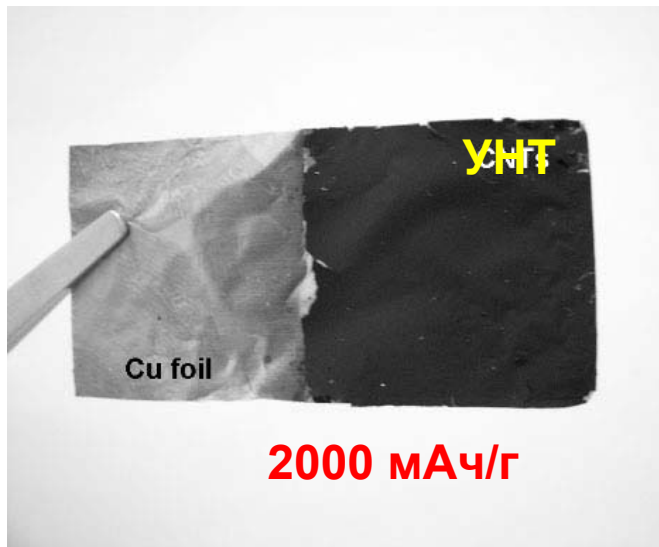


Наноконпозиты

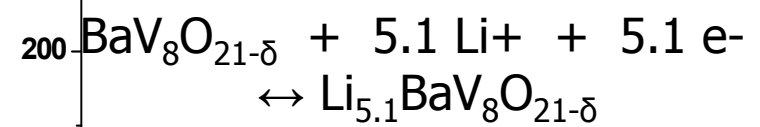
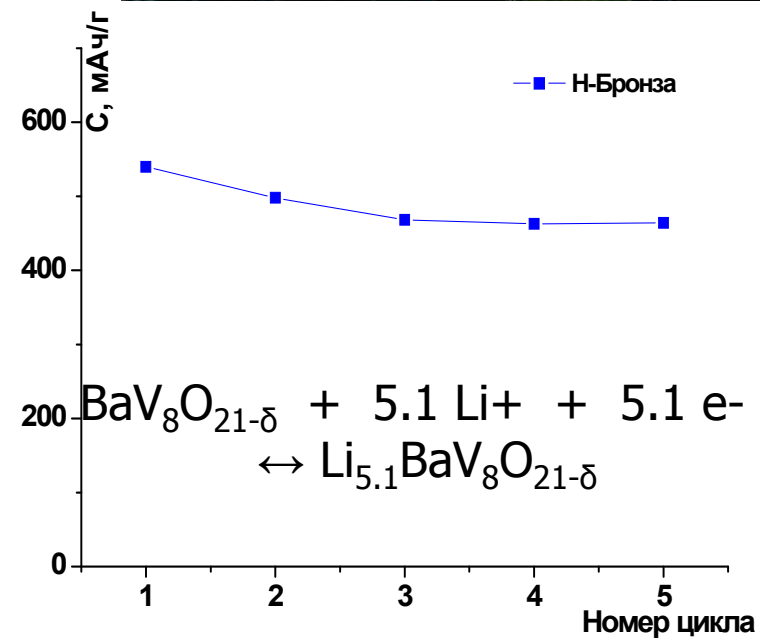
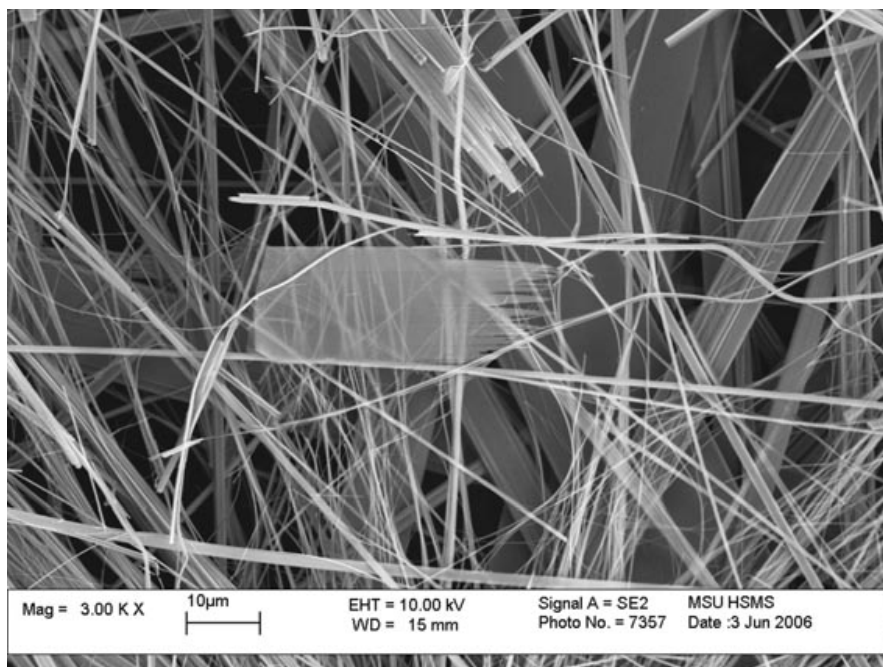
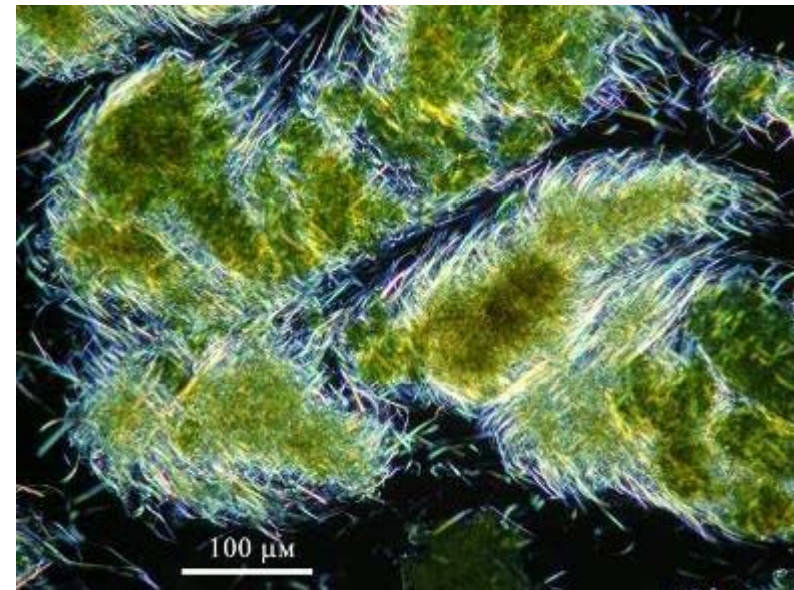
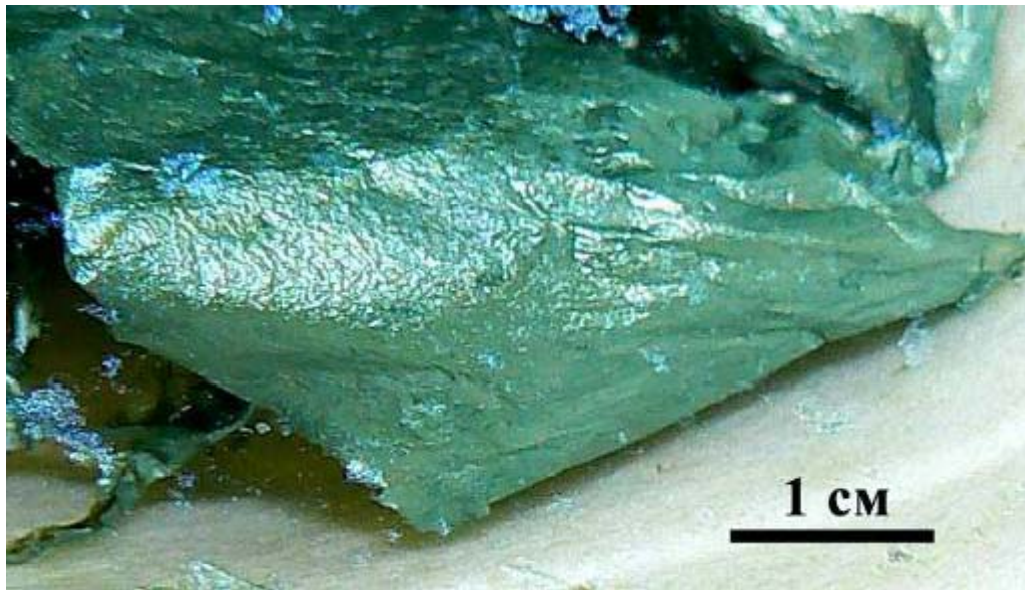


Микрофотографии (ПЭМ) цепей наночастиц меди, инкапсулированных в нанотрубки оксида алюминия, полученных путем отжига в токе водорода.

Анодные материалы Li ХИТ



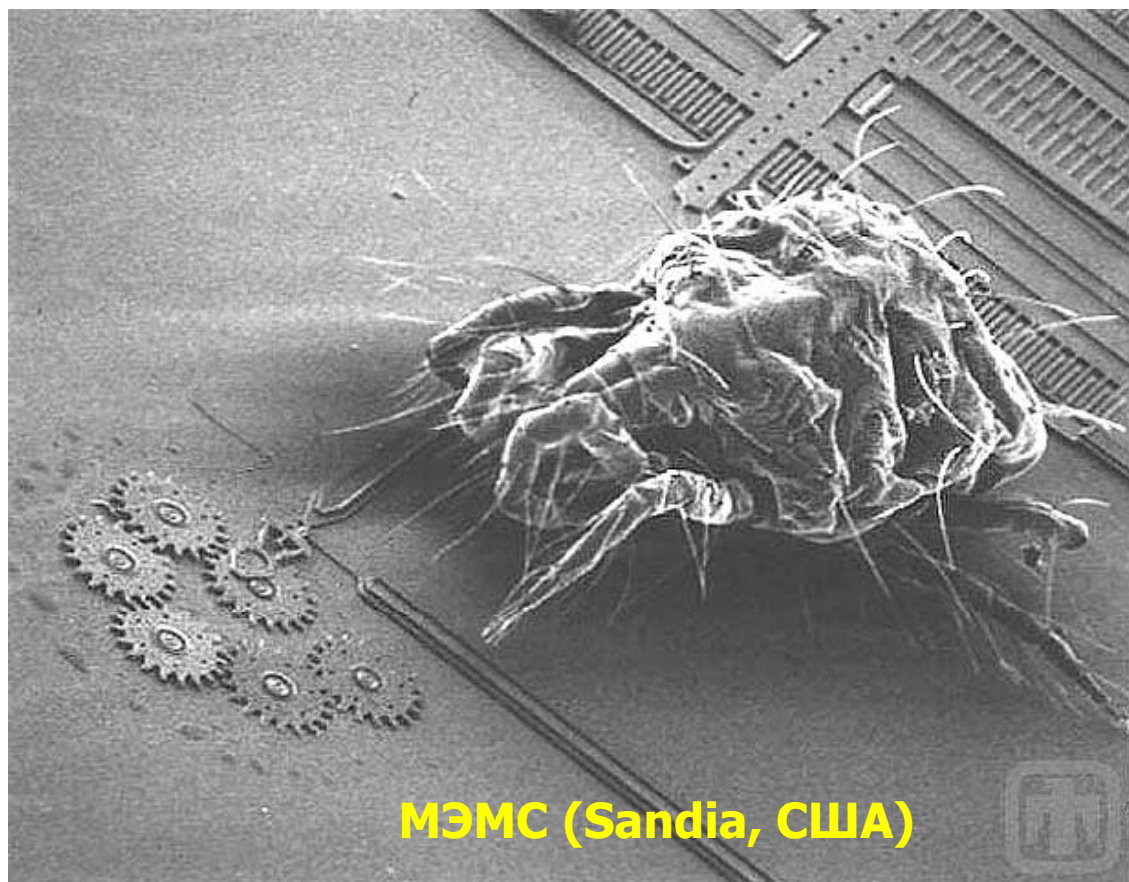
Наноионика



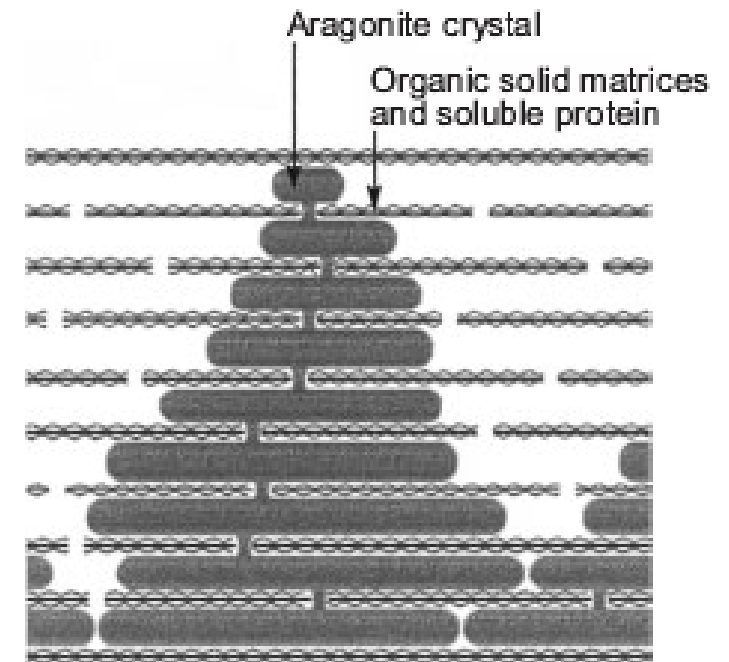
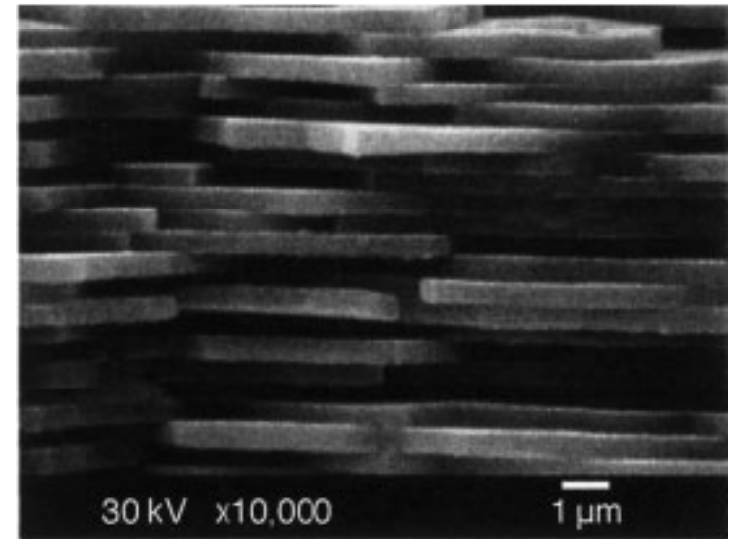
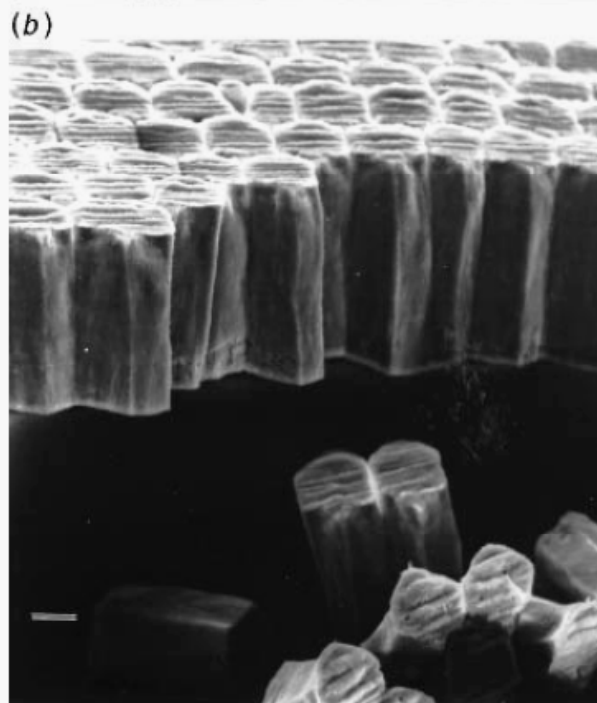
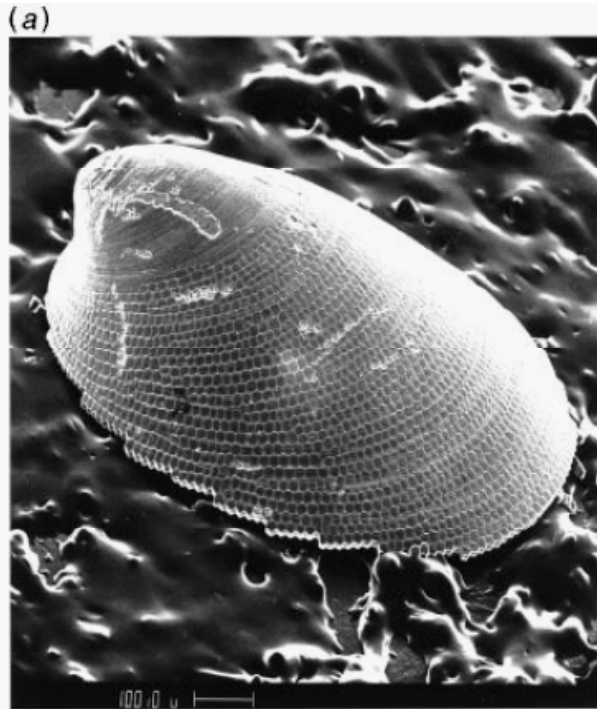
Международный форум по нанотехнологиям РОСНАНО



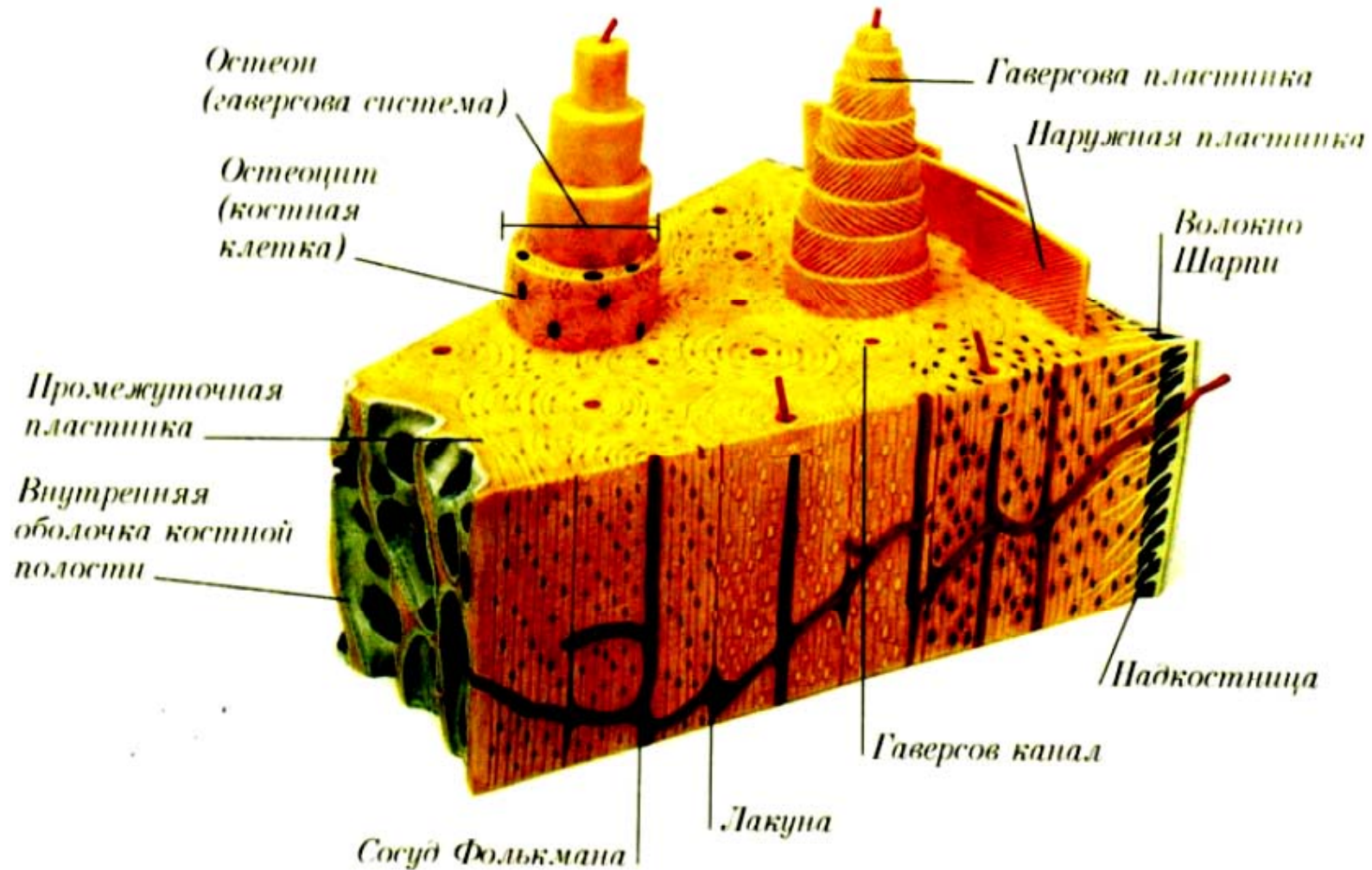
Сложные структуры



Биомиметика

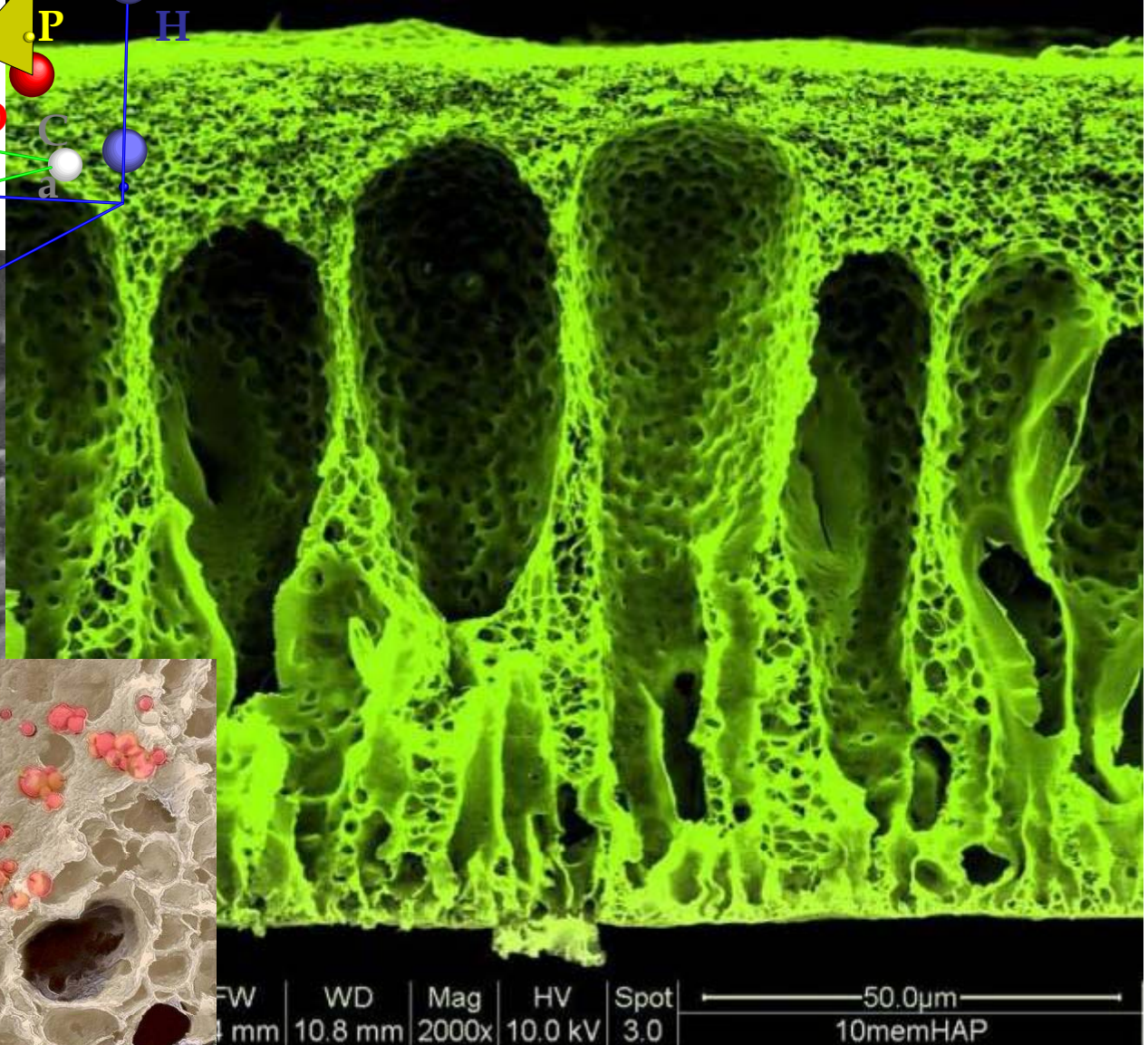
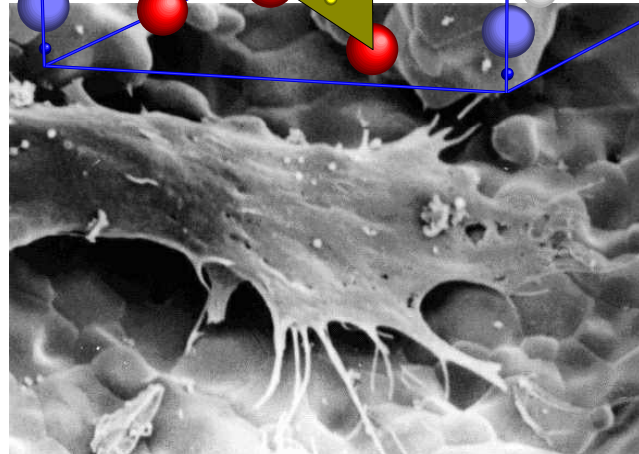
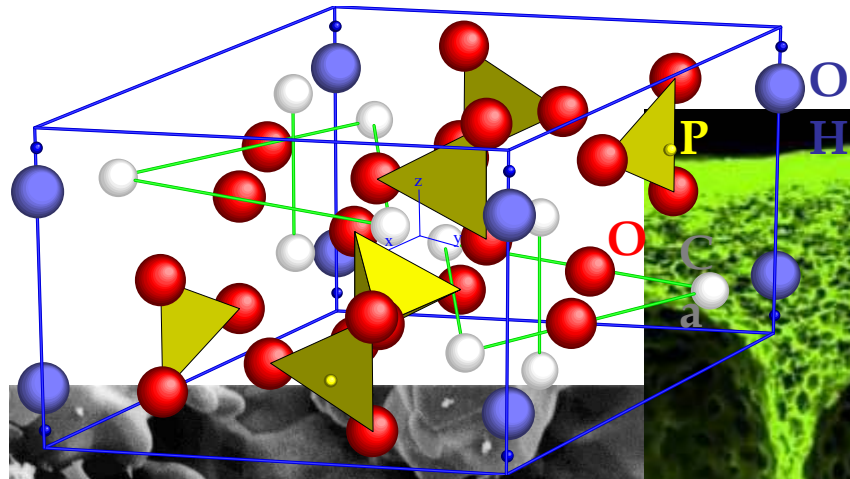


Строение кости

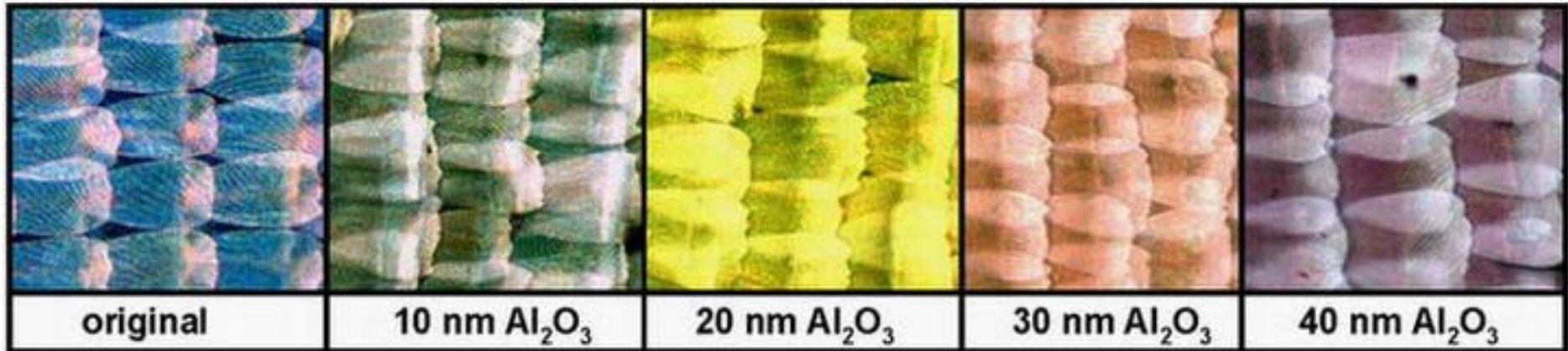


Коллаген (20 масс%), фосфаты кальция (69 масс%) – 50*30*5 нм, вода (9 масс%) + белки, полисахариды, липиды

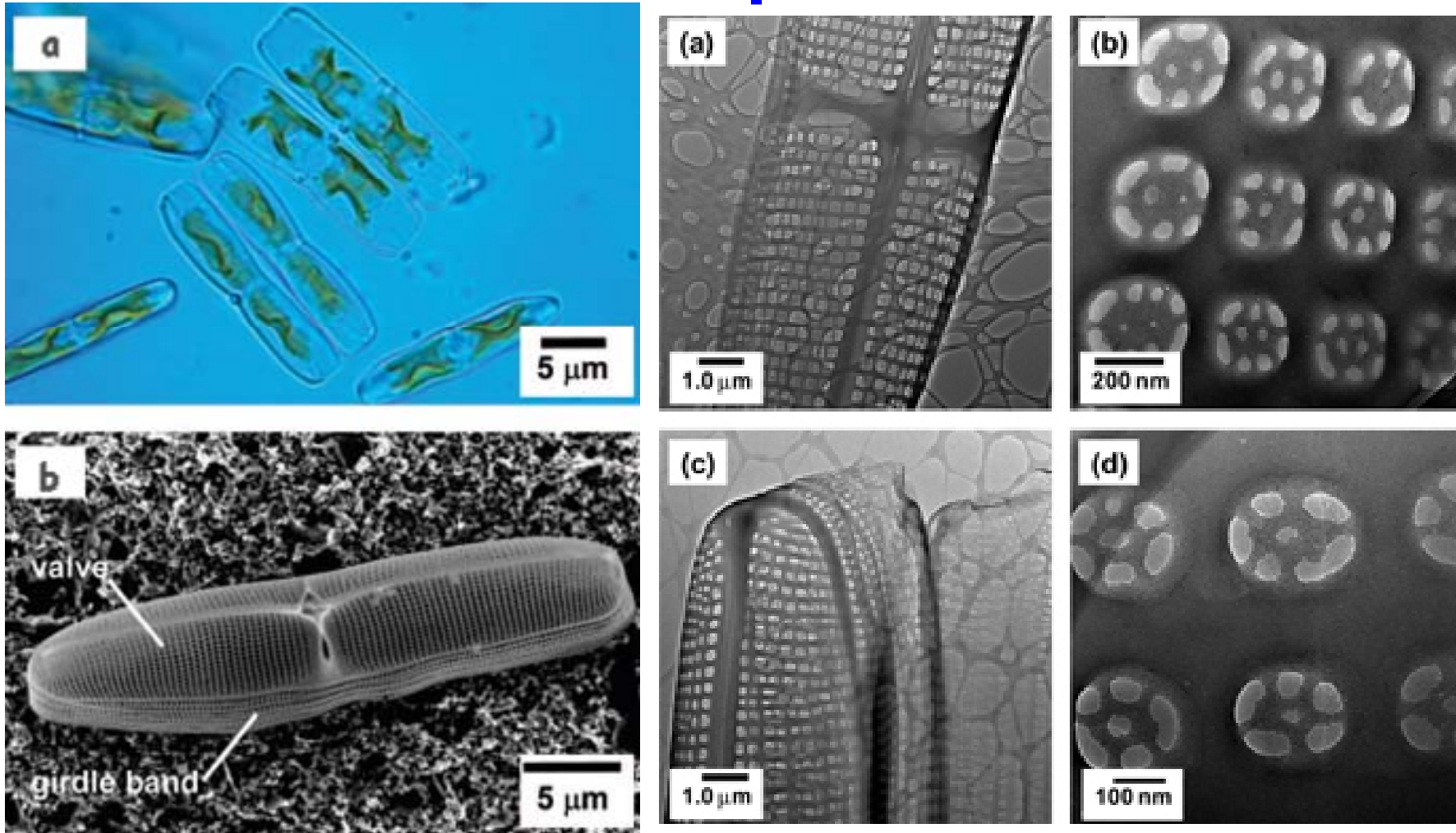
Биокерамика



Крылья бабочки - шаблон

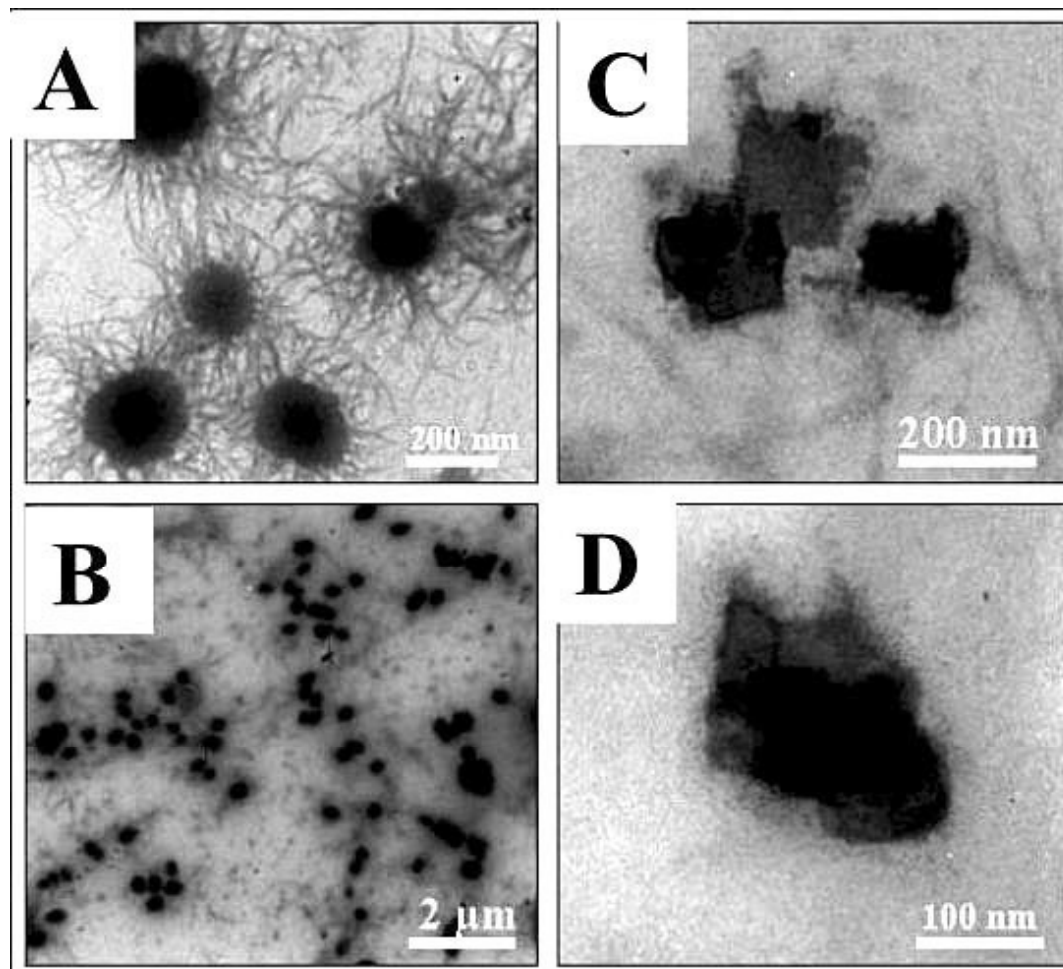


Водоросли



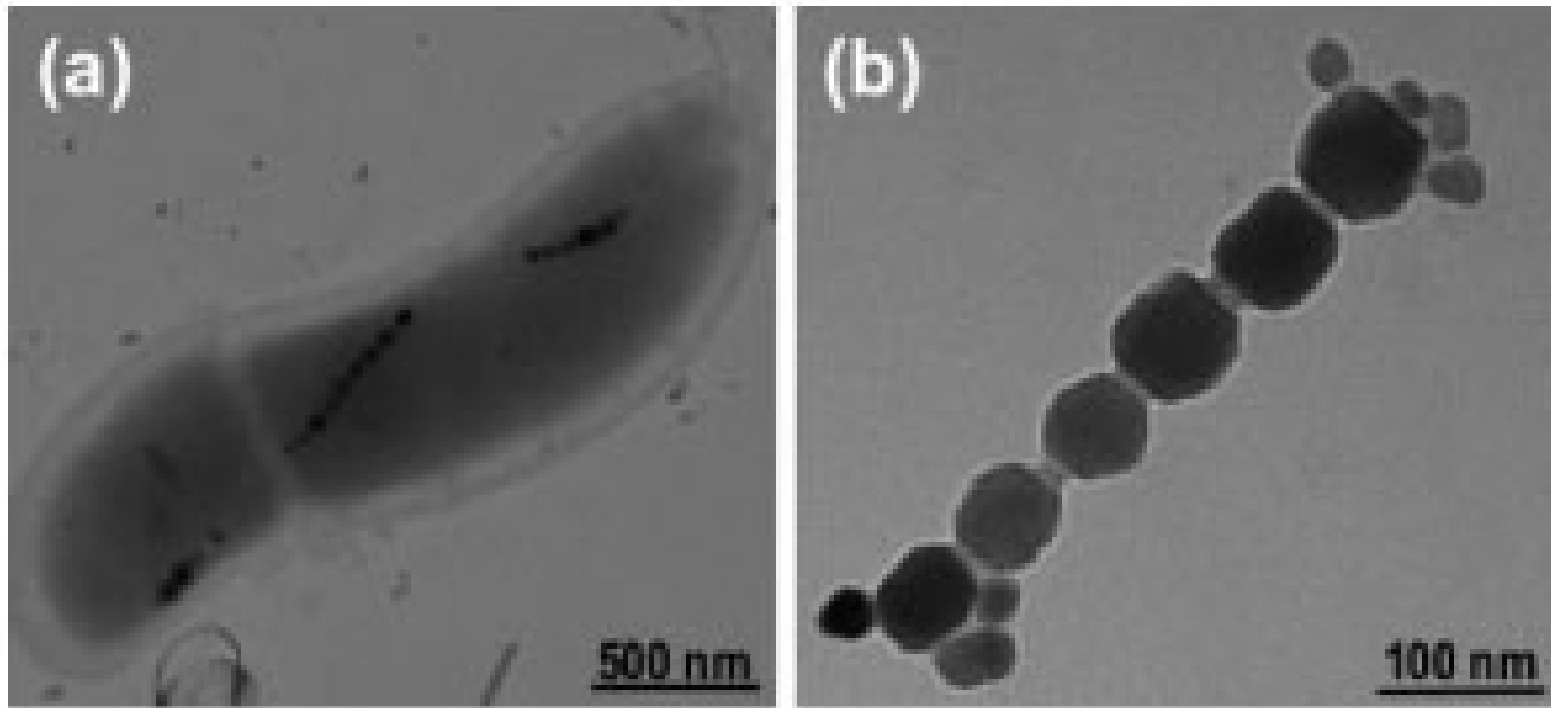
- Изображения панциря одноклеточной водоросли *Pinnularia* sp. из группы диатомовых водорослей : (a,b) контрольные клетки, выращенные в отсутствие титана; (c,d) панцири клеток, содержащие биогенный диоксид титана.

Грибы



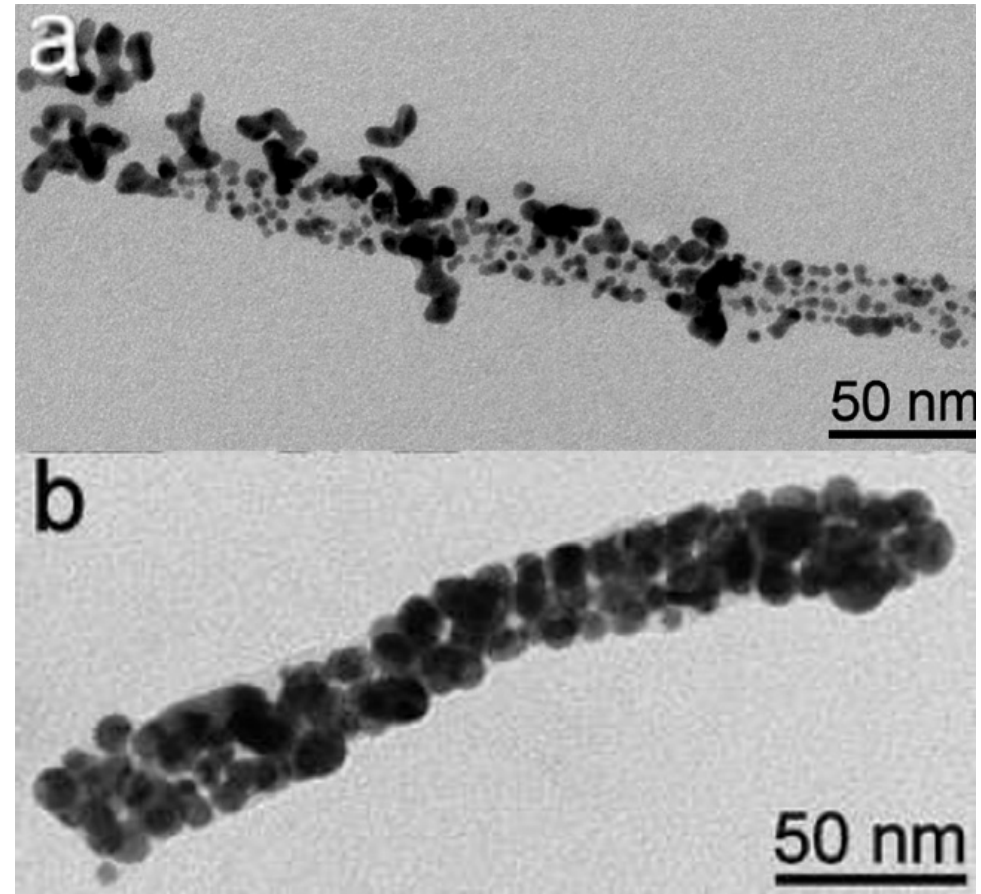
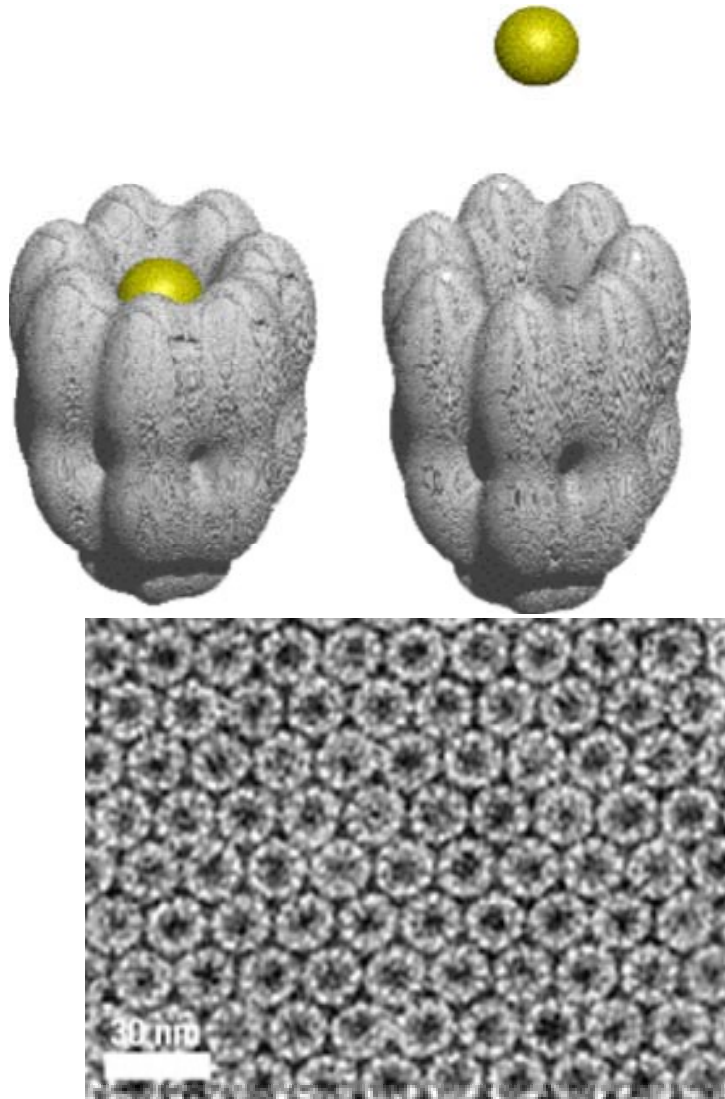
- Синтез с участием биомассы грибов BiMnO_3 . Для проведения «биопомола» грибы культивировали в течение 4 суток при температуре 50°C при pH 9 (слабощелочная среда), после чего они были выделены и суспензированы в водной суспензии BiMnO_3 .

Бактерии



- (a) *Magnetospirillum magneticum* с цепочками магнитосом внутри; (b) нанокристаллы магнетита, соединенные фосфолипидной мембраной.

Вирусы



- Изображение ПЭМ нанопроводов, полученных из вируса табачной мозаики и золотых наночастиц: (a) при одностадийном процессе форма и размеры золотых частиц весьма разнообразны; (b) при использовании улучшенной методики после пяти циклов восстановления образуются нанопровода с плотно прилегающими друг к другу и к вириону одинаковыми наночастицами золота.
- Молекулярные шаперонины – большие белковые комплексы, у которых имеется внутренняя полость, в определенных условиях они способны формировать ленты и двумерные массивы с высокой степенью упорядоченности.

Яичный белок

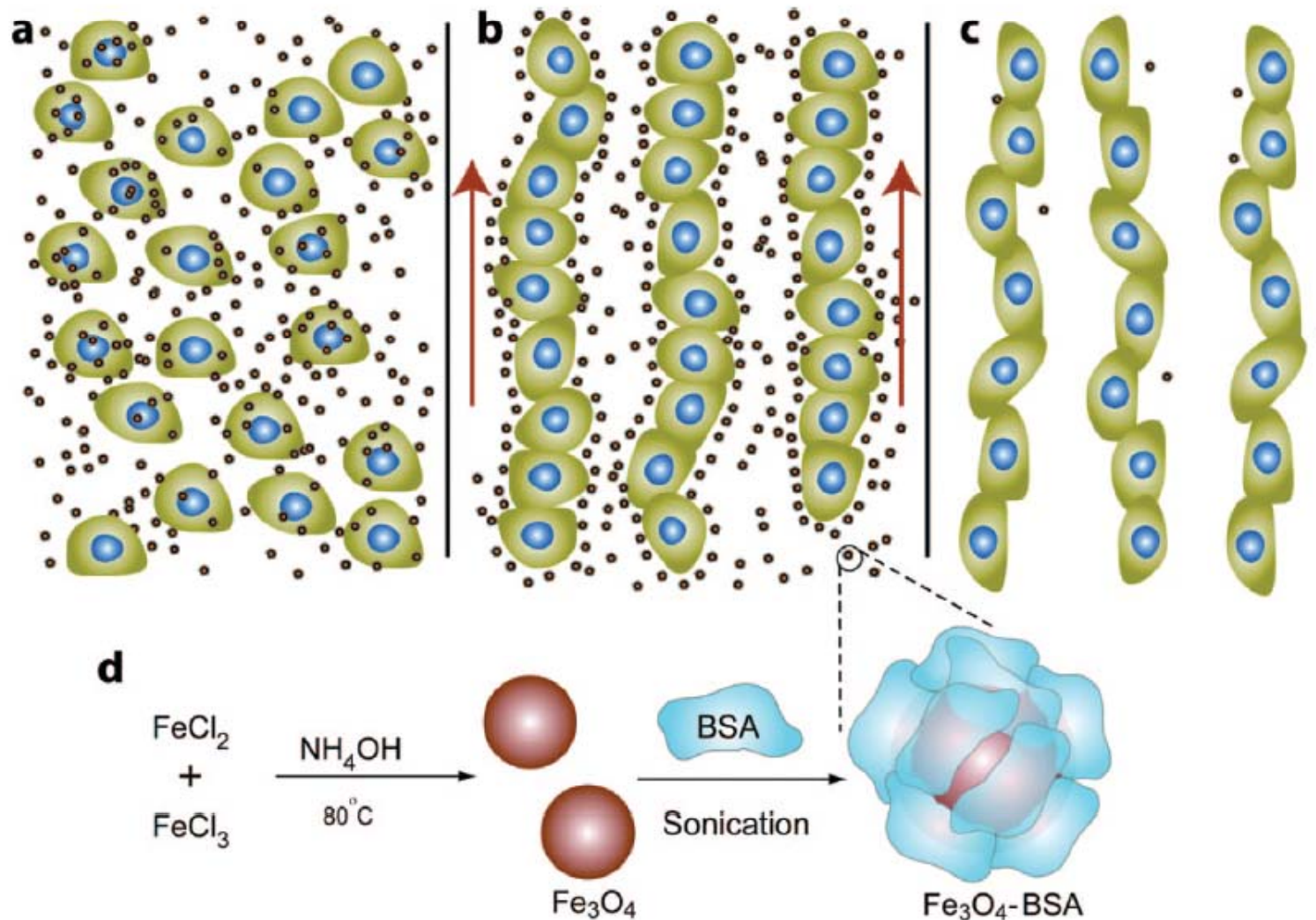
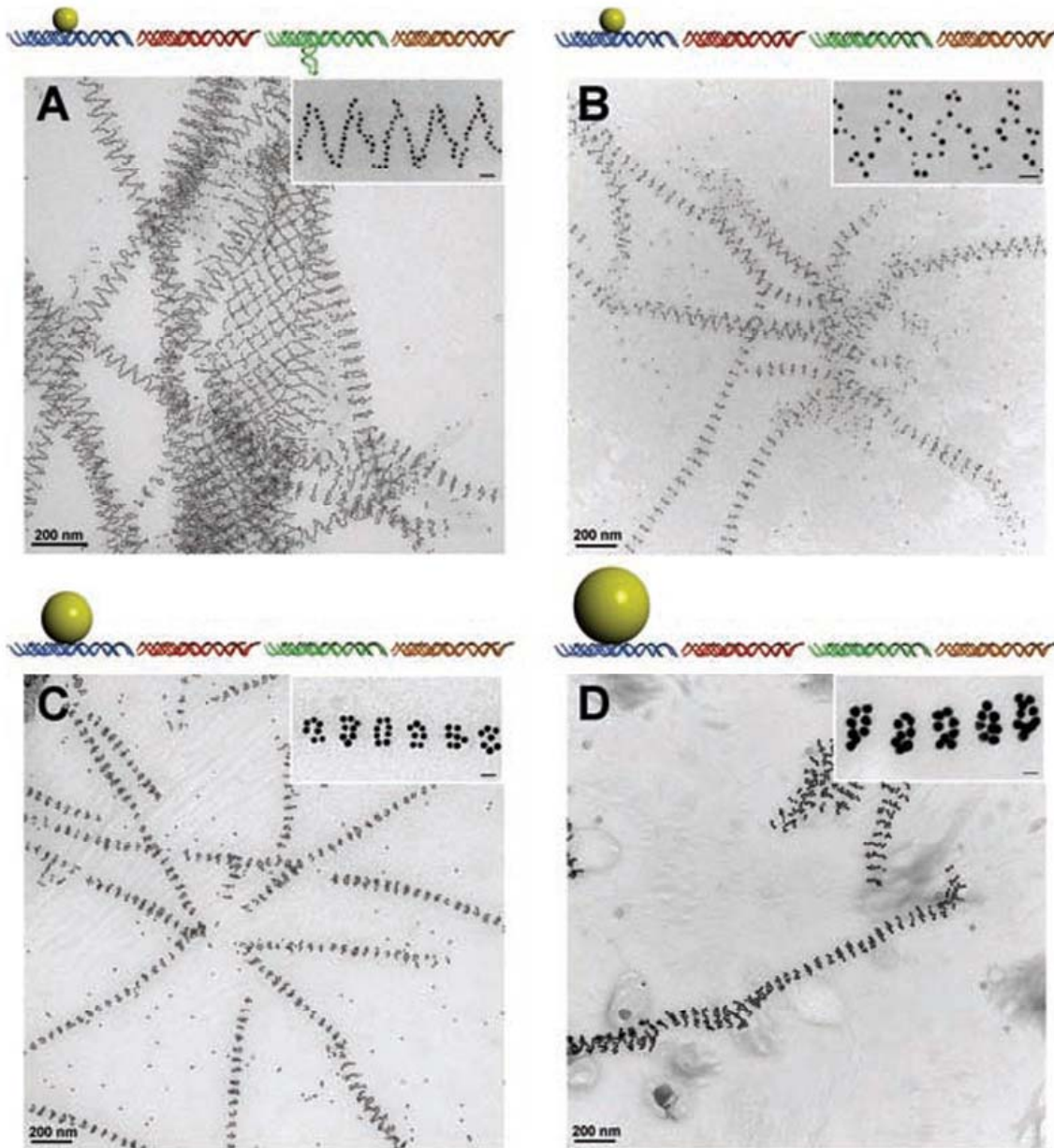


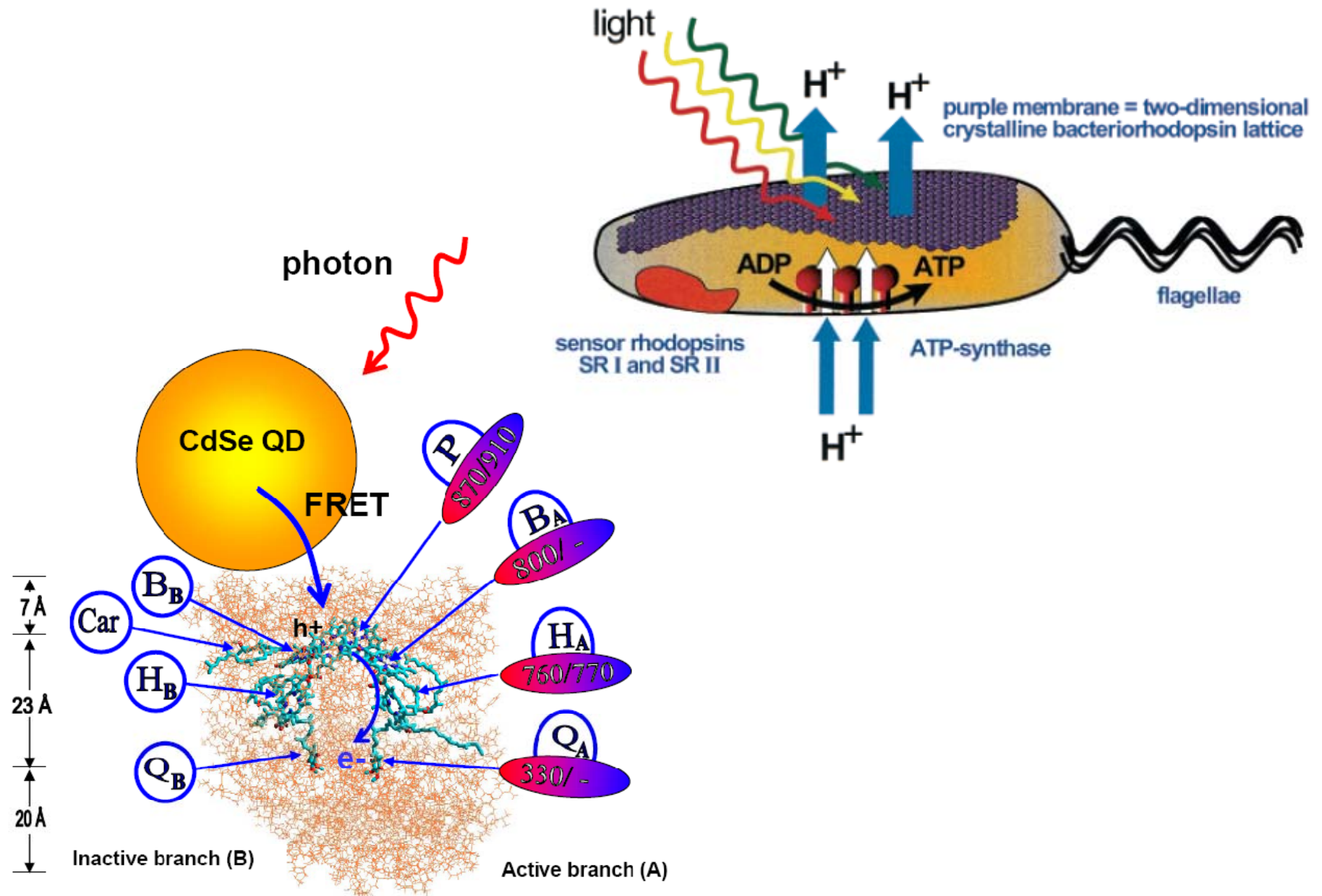
Схема формирования клеточных цепочек. Под действием внешнего магнитного поля клетки выстраиваются в линейные цепочки (b), которые сохраняют свою структуру и после удаления внешнего поля и магнитных частиц (c).

ДНК



- Влияние размеров наночастиц и структуры мономерных блоков на итоговый вид нанотрубки (ПЭМ).

Нанобиоконъюгаты





**Более 1400
населенных
пунктов**



Победители 3 интернет олимпиады 2009
МГУ им.М.В.Ломоносова



© Ignat "Dyor" Solovey 2009 | vkontakte.ru/id21327768

Всего поступило заявок: 5932
Допущено к участию: 5866
Девушек: 2382, Юношей: 3484

Основные положения

- Основные характеристики наночастиц – не только размер, но также состав, форма, состояние поверхности, что определяет **в совокупности** их основные функциональные характеристики.
- Для достижения требуемых функциональных характеристик существует большое количество разнообразных синтетических приемов. Выбор *оптимальной* методики получения наночастиц обычно обусловлен **конкретной целью** их конечного использования и может быть вариативен.
- Наночастицы – не только «предшественники» других материалов, но и сами могут иметь важное практическое значение («as is», «как есть»). Необходимый объем производства наночастиц может варьироваться от граммов до сотен тонн, при этом важнейшим параметром является не объем, а функциональные свойства наночастиц как высокотехнологичной продукции.

Основная литература

- А.Вест. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988, т.1,2.
- Ю.Д.Третьяков, Х.Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
- О.Уайэтт, Д.Дью-Хьюз, Металлы. Керамики. Полимеры., М.: Атомиздат, 1979
- У.Д.Кингери. Введение в керамику. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1967, 494 с.

В лекции использованы результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах и ФНМ МГУ (А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Р.Б.Васильев, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, А.Е.Чеканова, К.С.Напольский, Д.А.Семенов), Weizmann Institute (Проф. Р.Тенне, Израиль), Rice University (США, А.С.Синицкий), <http://www.mems.sandia.gov> и др.

www.nanometer.ru