

# Лекция 4. Методы получения наночастиц

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

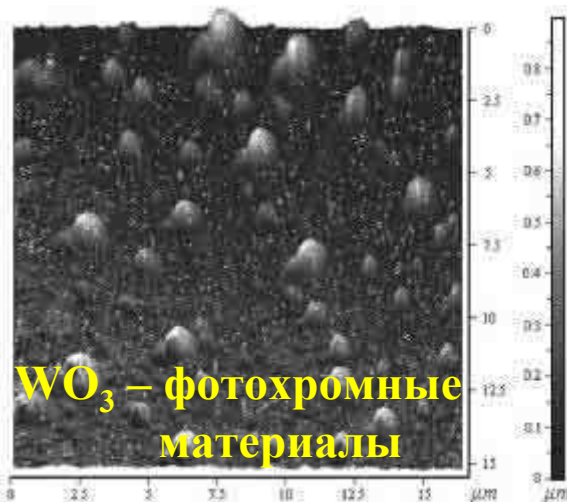
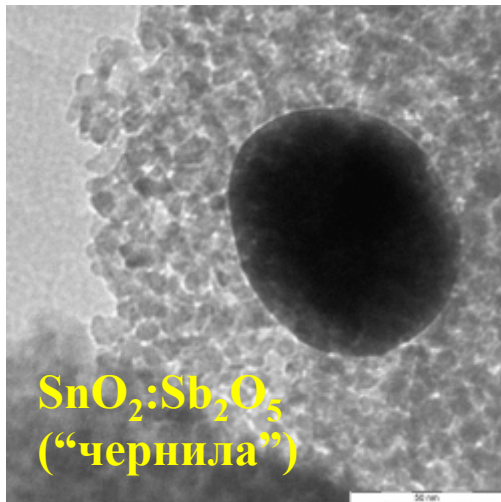
Научно-образовательный  
центр  
по нанотехнологиям МГУ

Вариант предложен  
Е.А.Гудиным (МГУ)

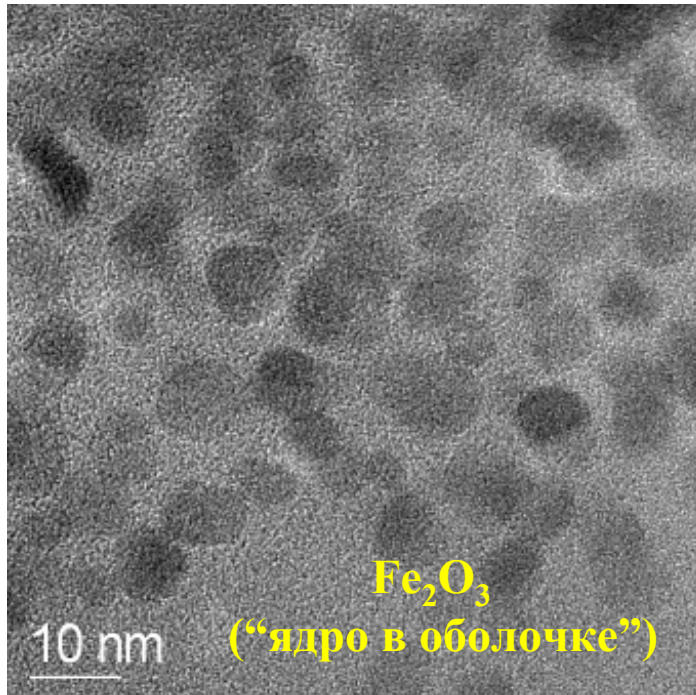
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)  
[www.fnm.msu.ru](http://www.fnm.msu.ru)



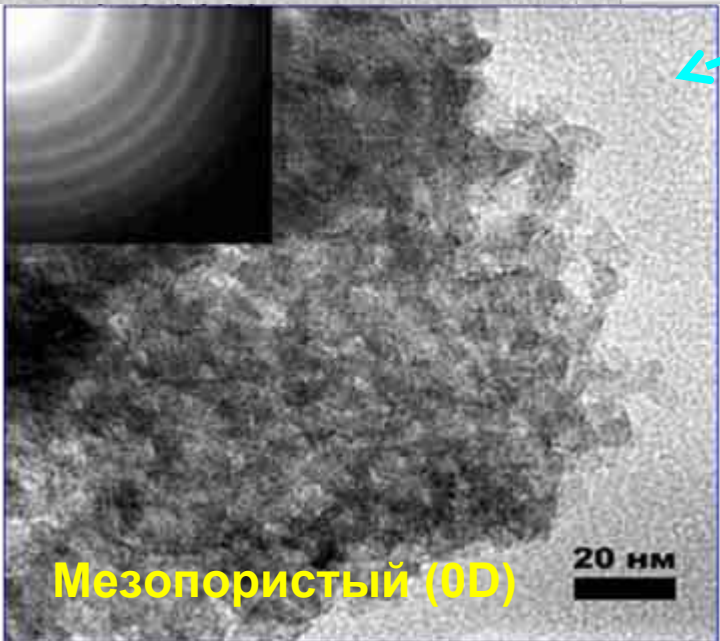
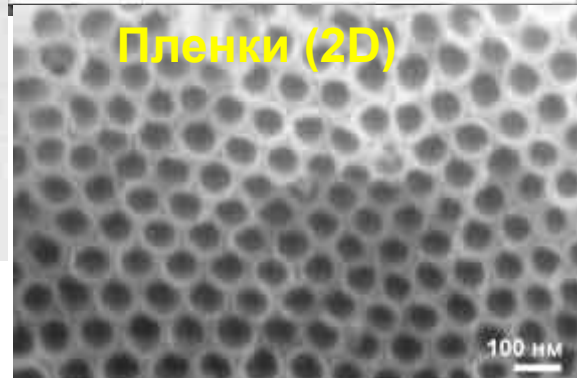
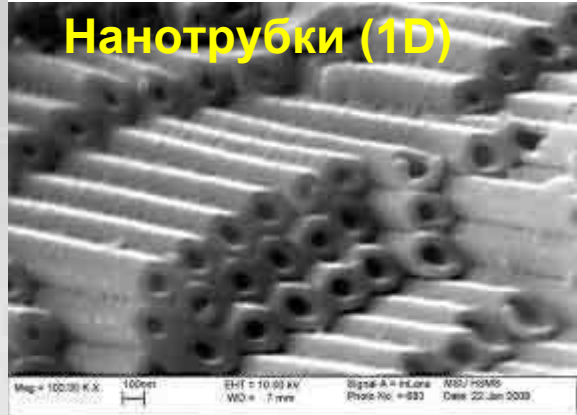
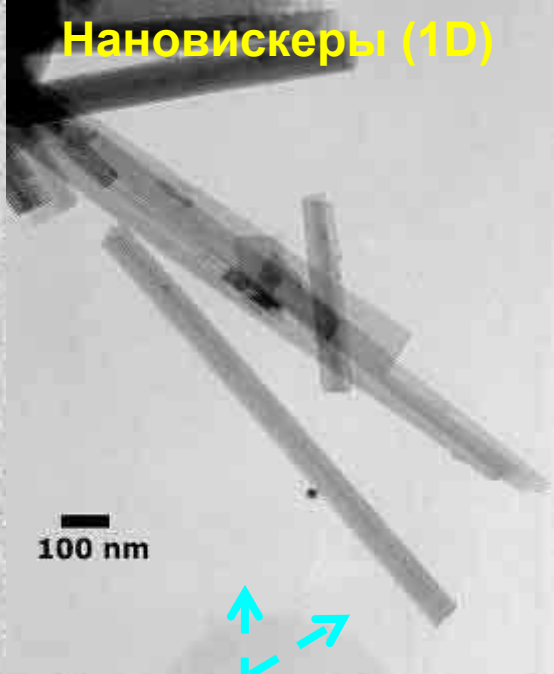
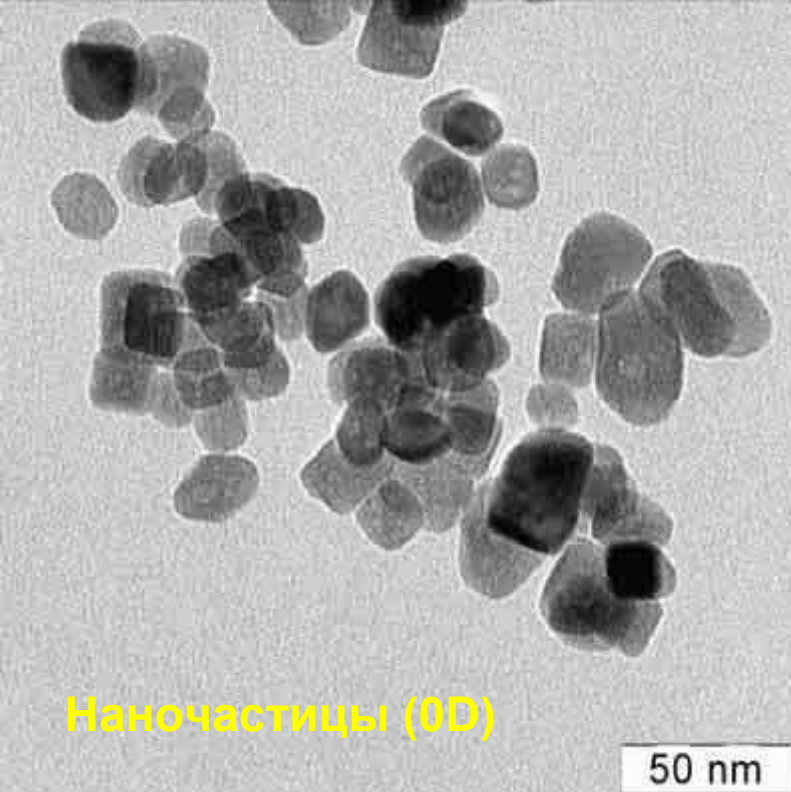
# Наночастицы



$\text{CdSe}$   
("квантовые точки")

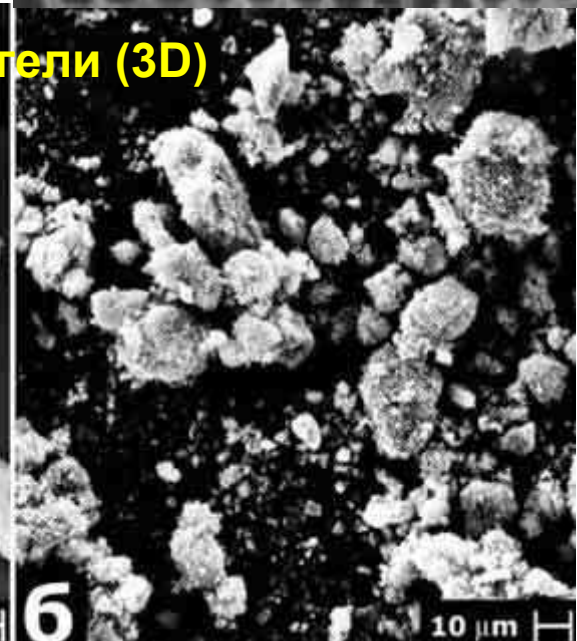
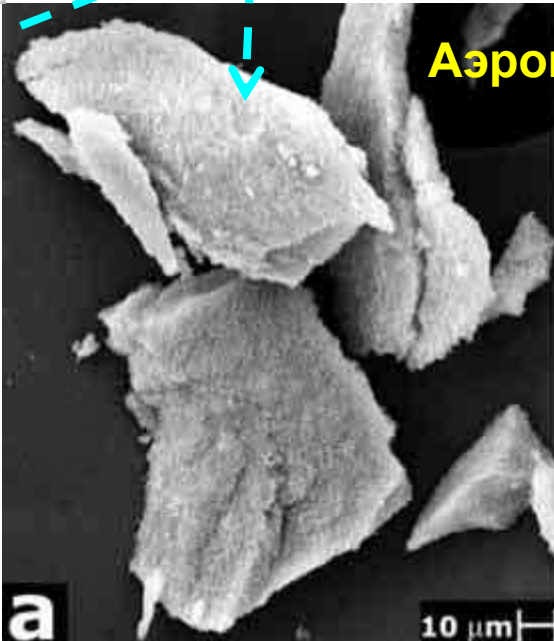


$\text{Fe}_2\text{O}_3$  - ДНК  
("маркеры", «транспорт»)



$\text{TiO}_2$

Four dashed cyan arrows point from the central  $\text{TiO}_2$  text towards the four main images: up to Nanowires, right to Nanotubes, left to Nanoparticles, and down to Aerogels.



# «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)*

# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов



- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

# Помол и диспергирование

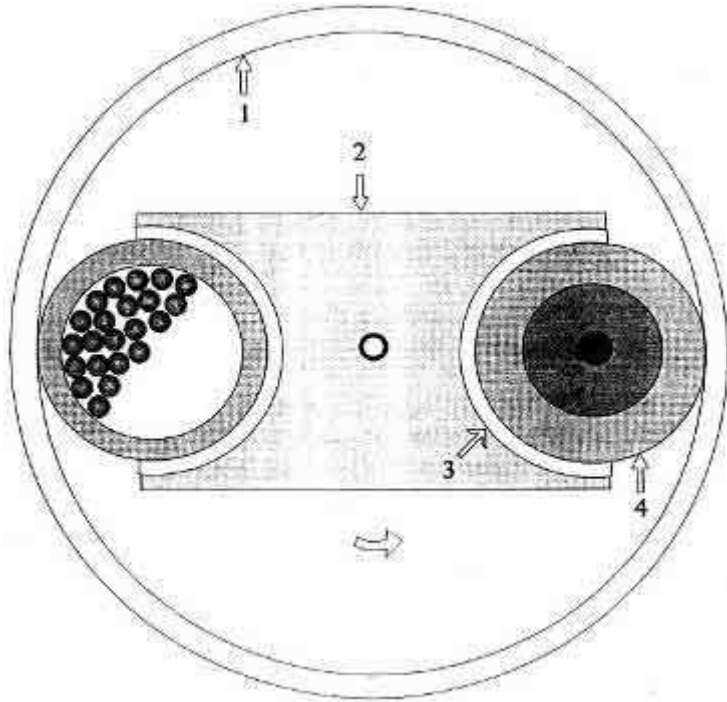
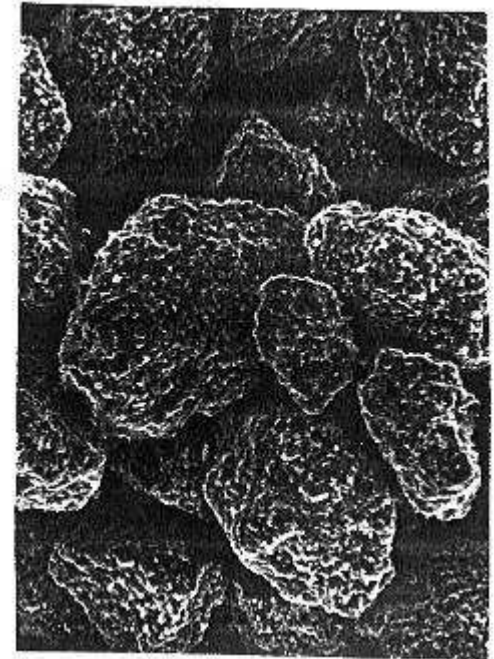
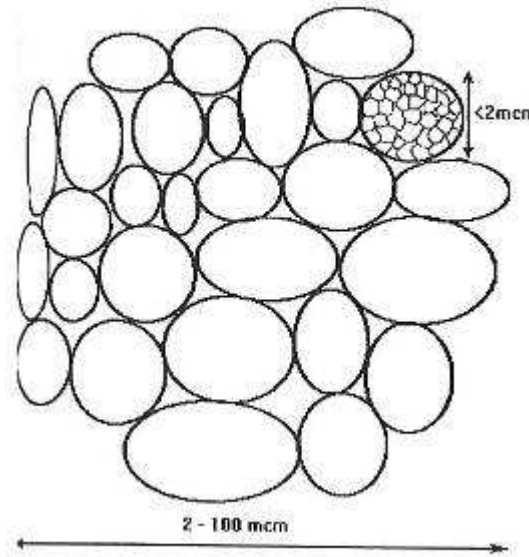


Схема мельницы  
планетарного типа



Структура агрегатов субмикронных частиц  
после помола: деагрегация + активация =  
агрегация

Перемешивание + истирающие / сдвиговые + ударные +  
(термические) + (электрические) воздействия + ...  
(загрязнения материалом барабана)

# Золь-гель метод

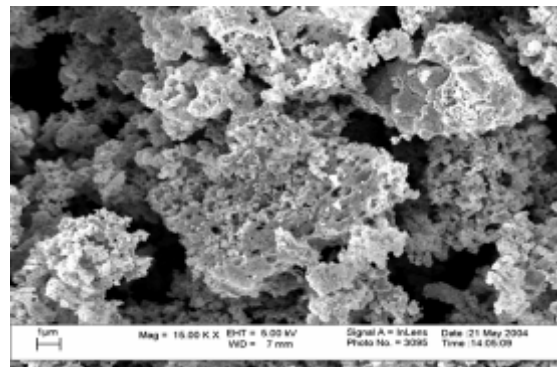
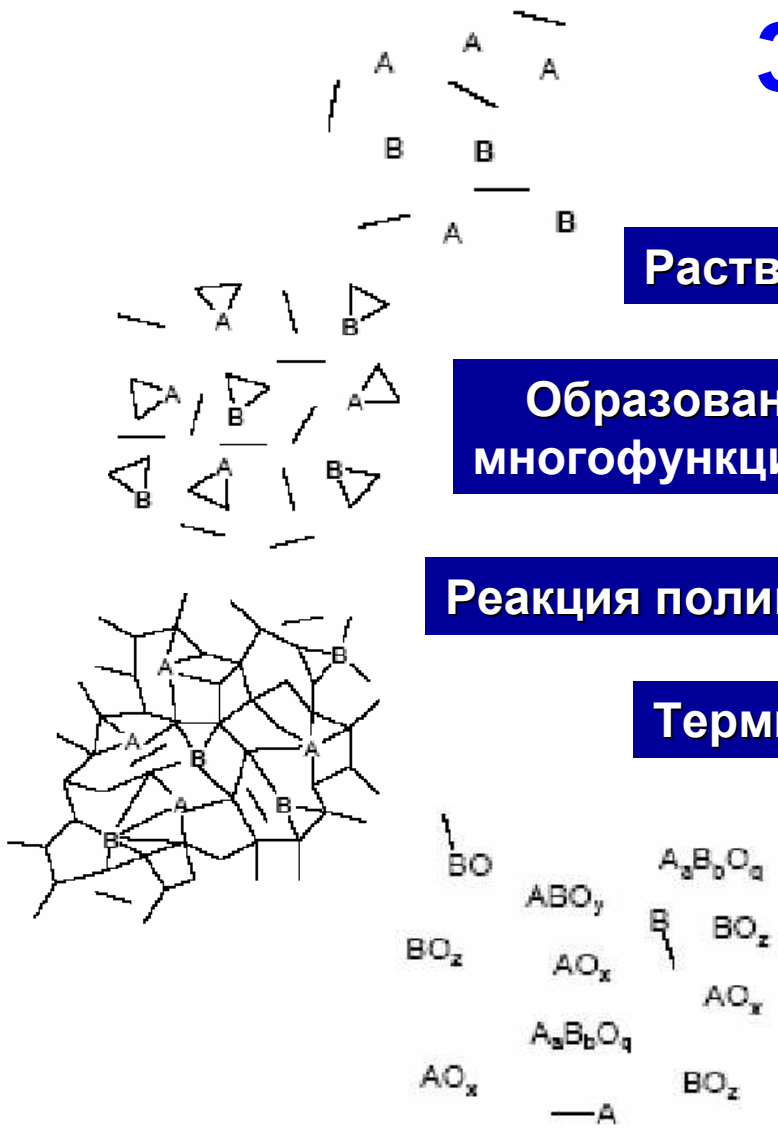
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

Получение материалов



# «Полимеризация» в водном растворе. Ксерогели оксидов ванадия

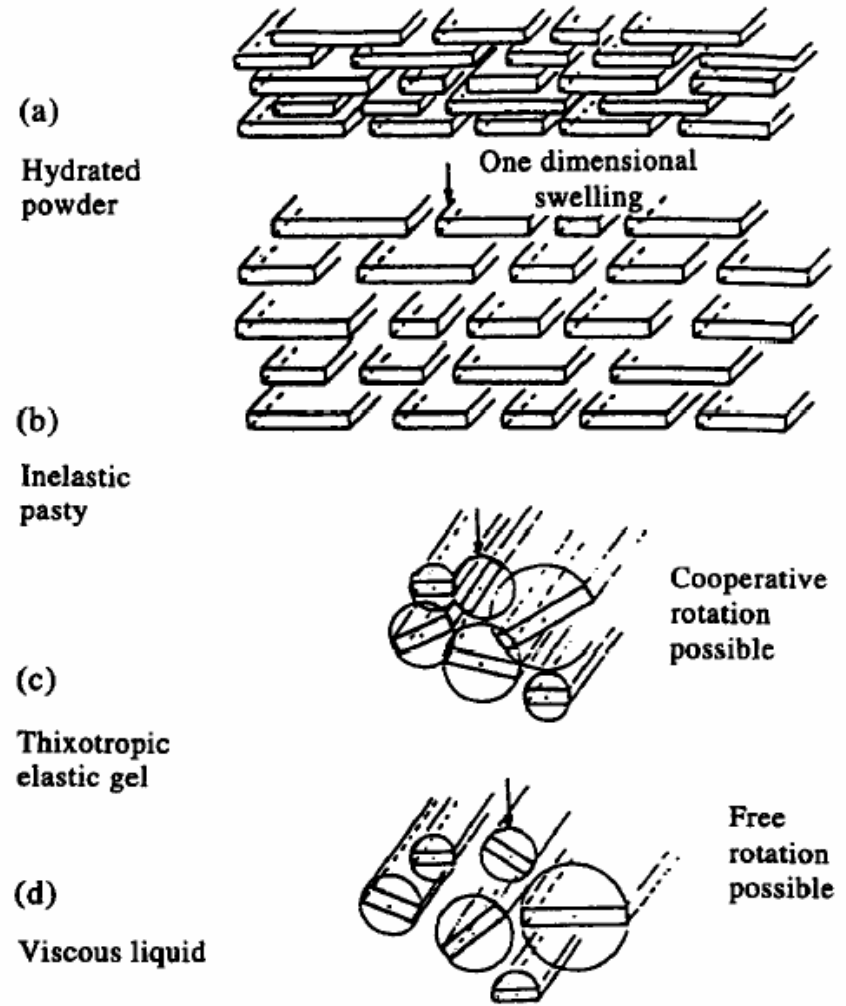
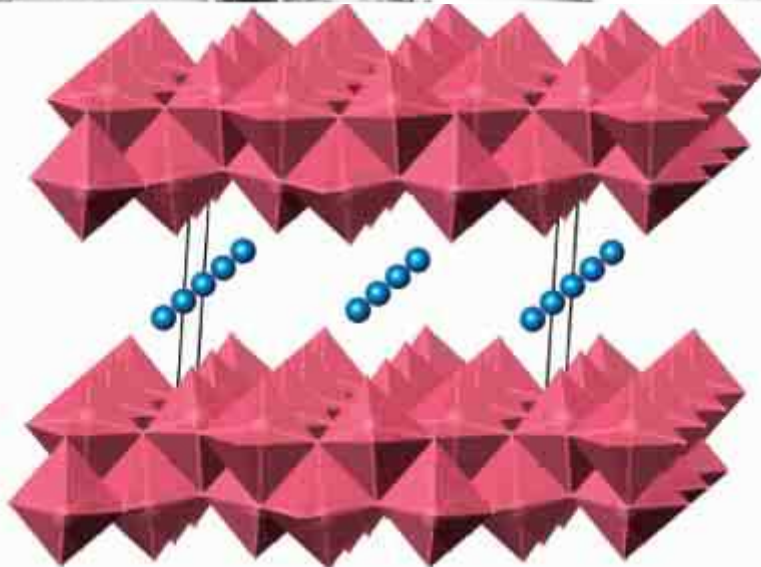
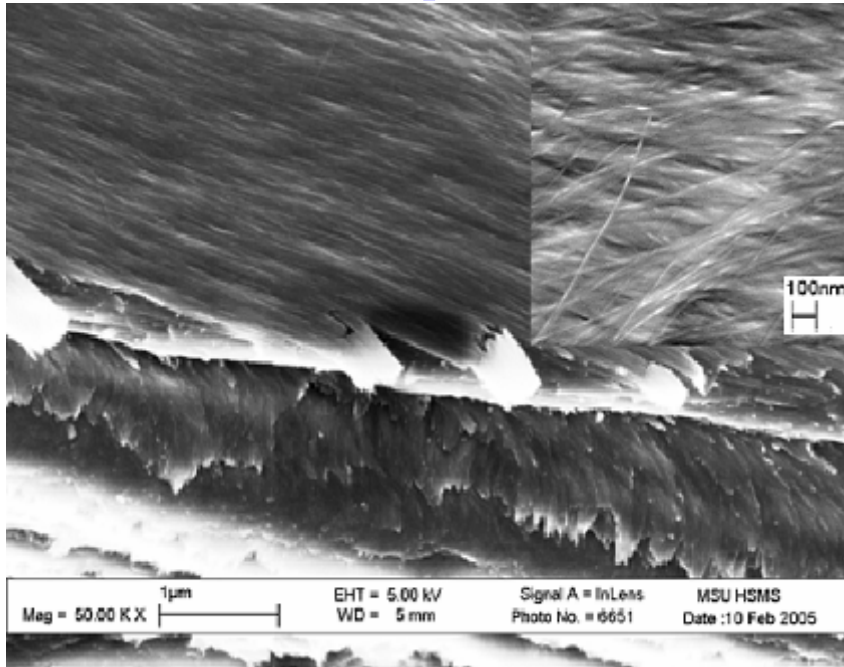
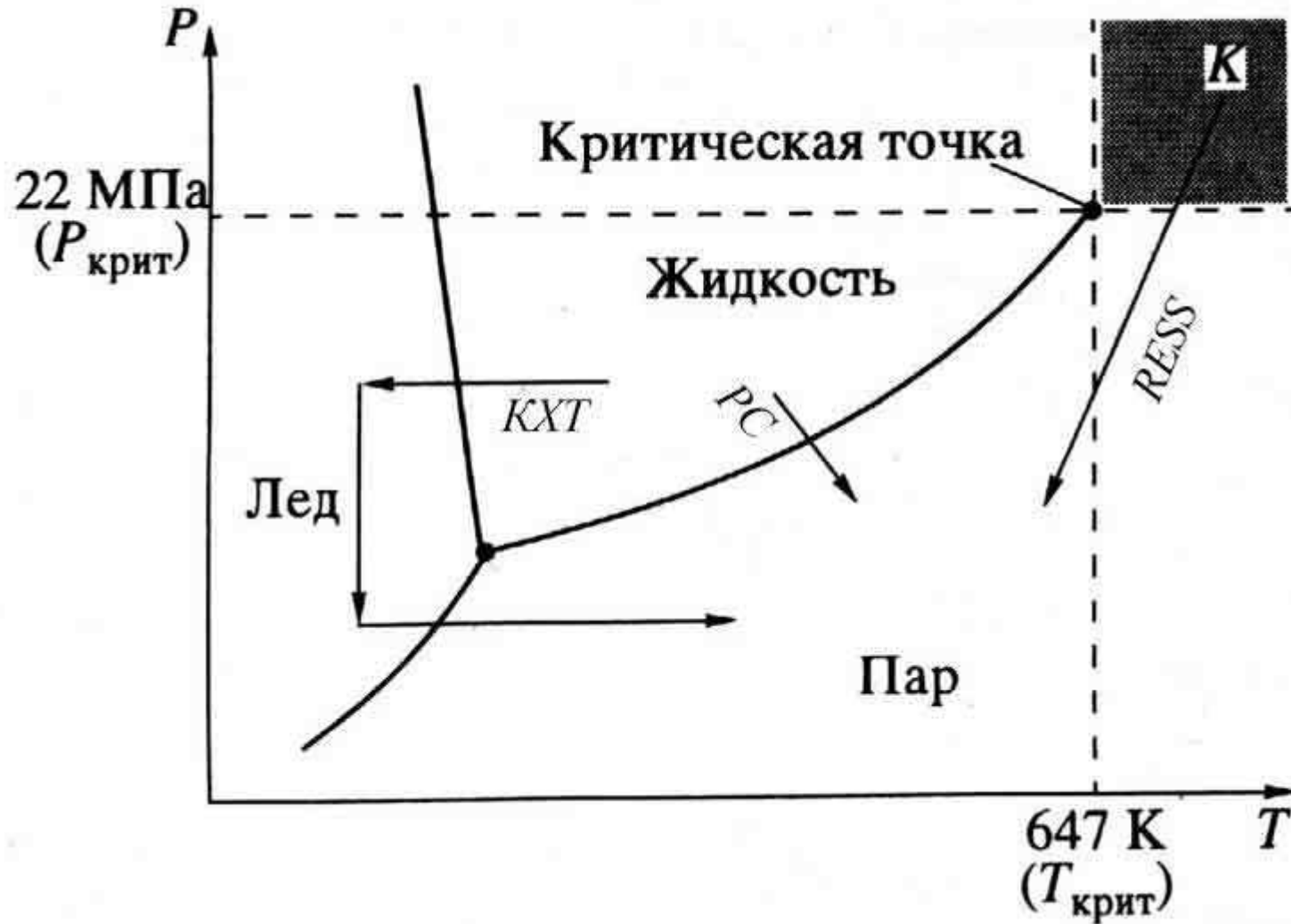


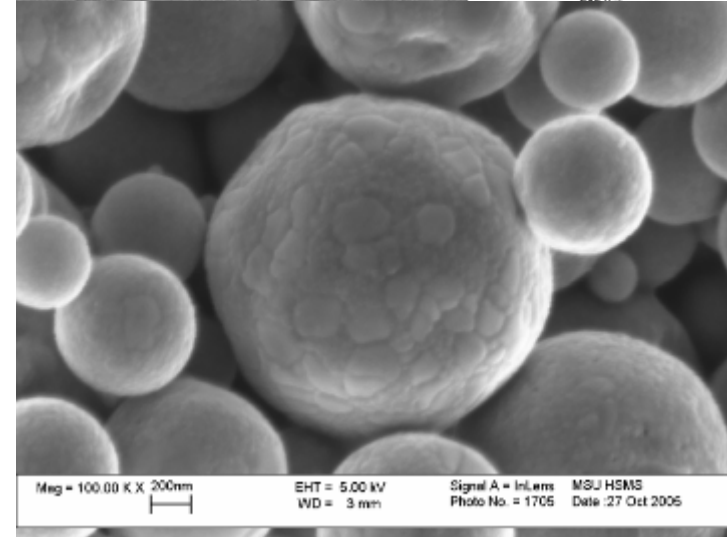
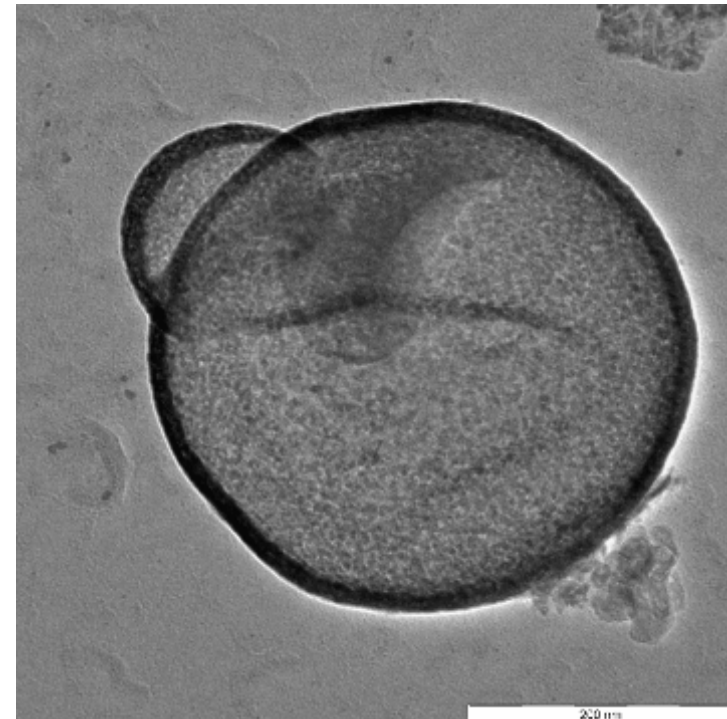
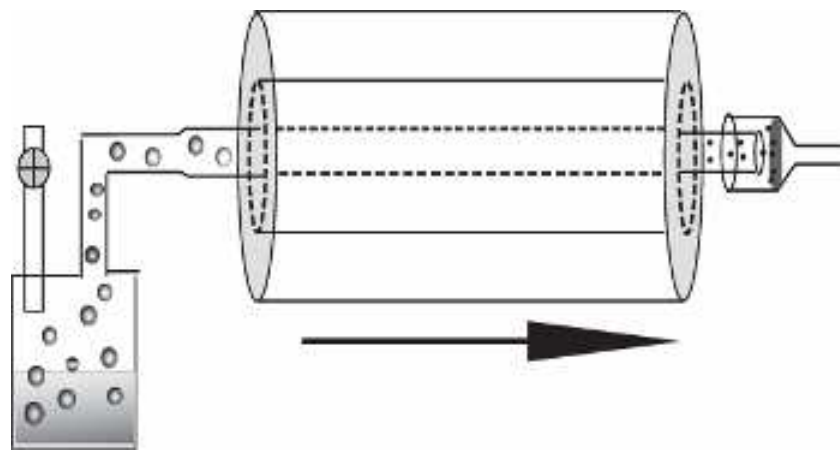
Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.



# Методы химической гомогенизации

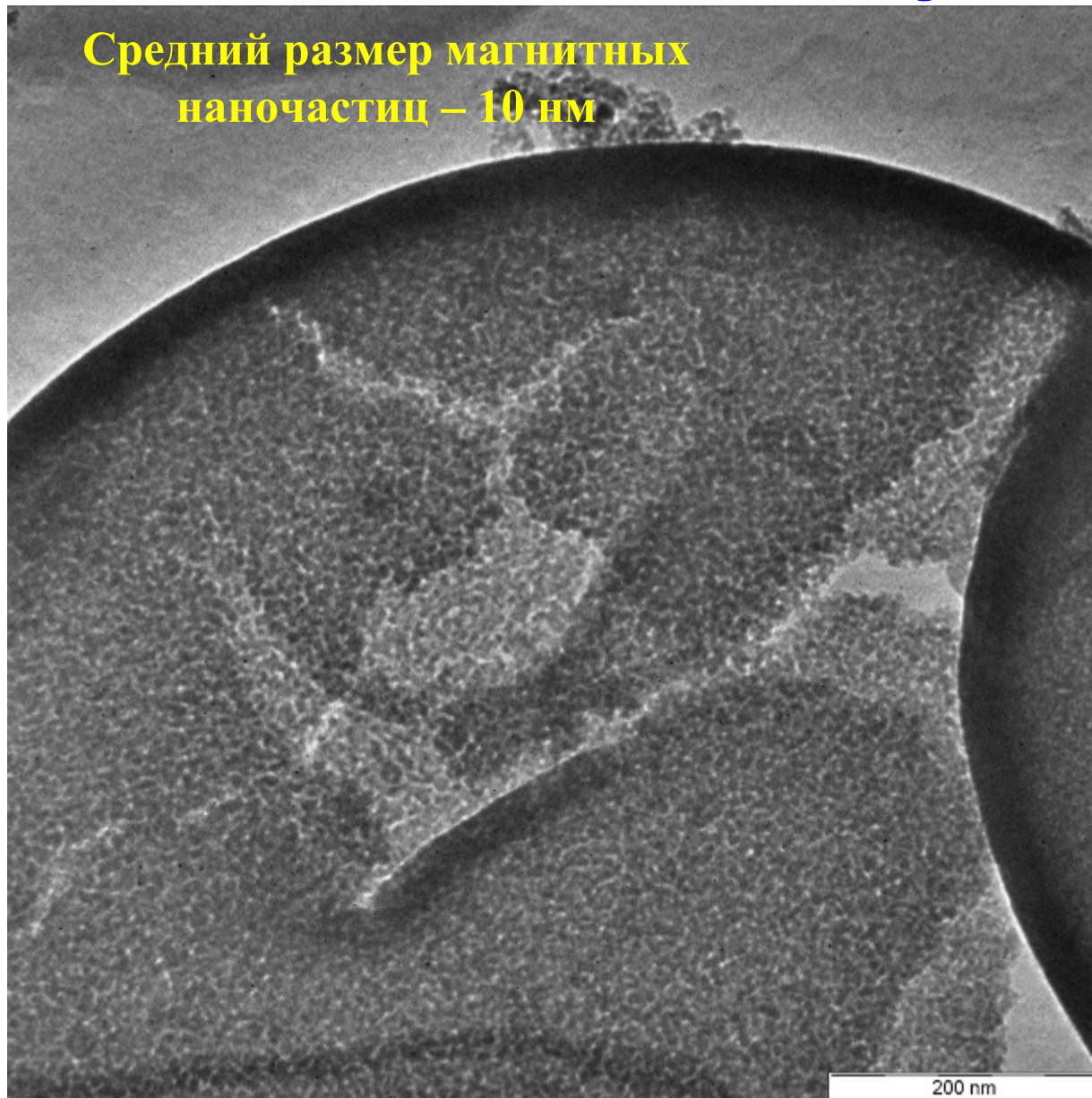


# Пиролиз аэрозолей



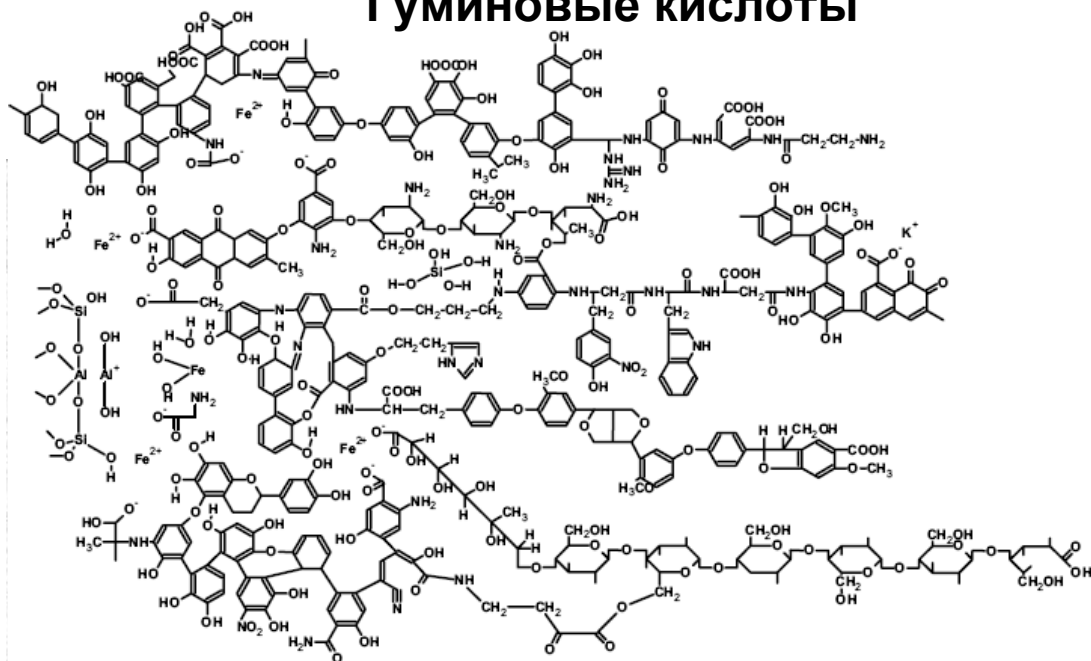
# Наночастицы в капсулах

Средний размер магнитных  
наночастиц – 10 нм

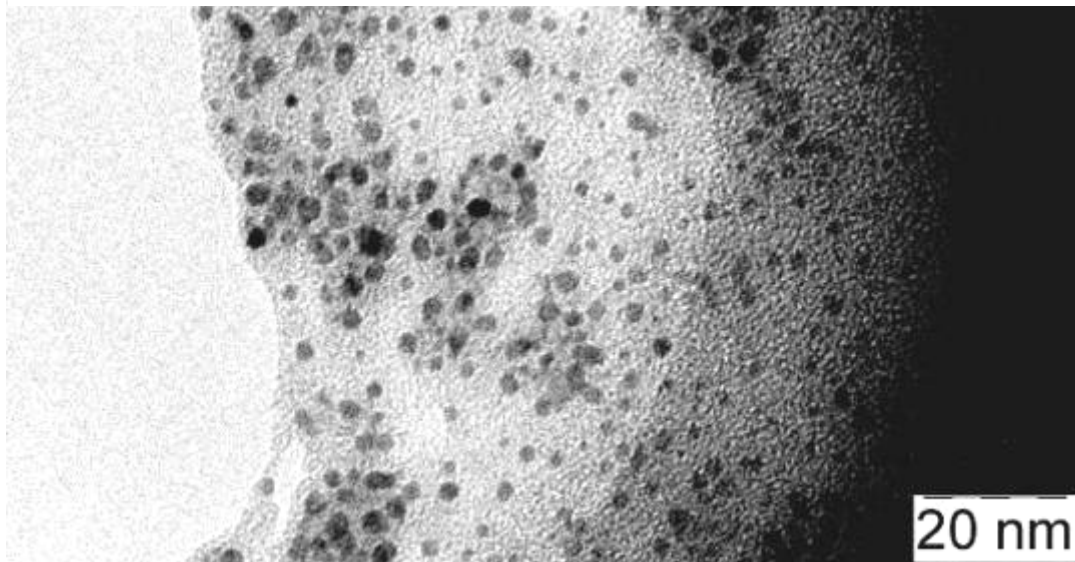
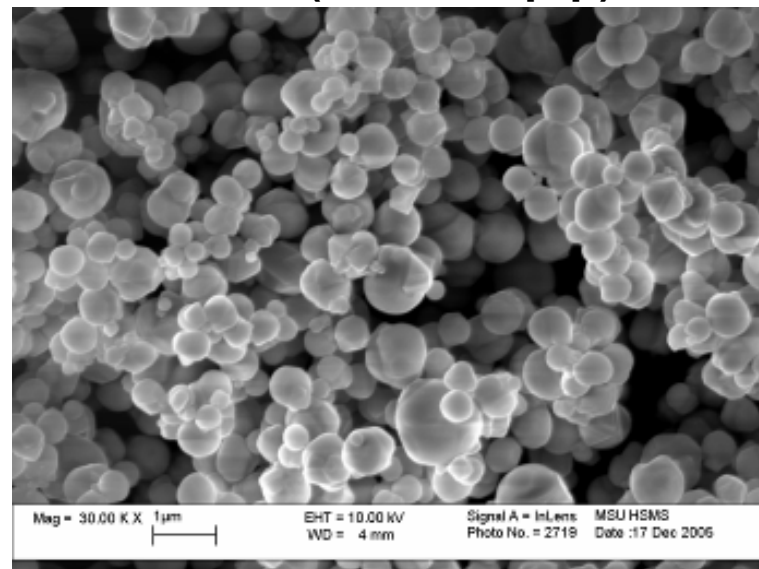


# Магнитоуправляемые наночастицы

## Гуминовые кислоты



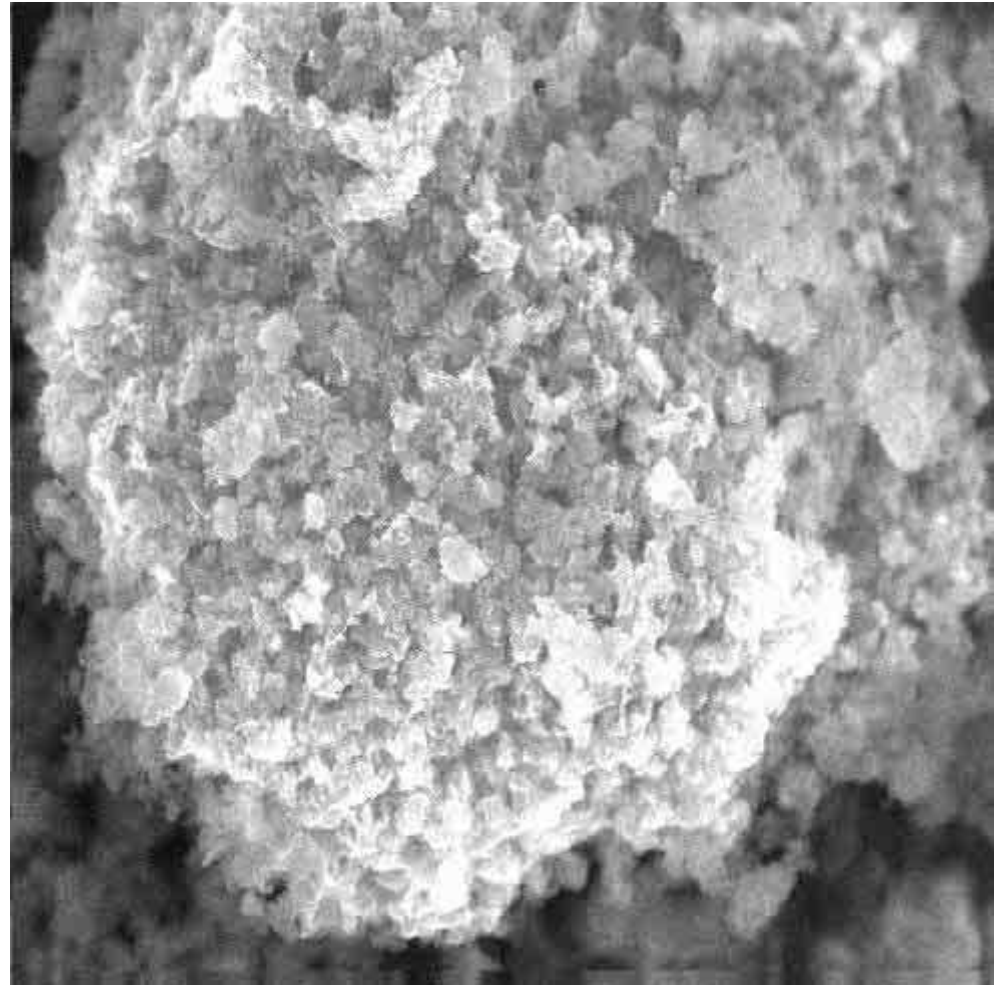
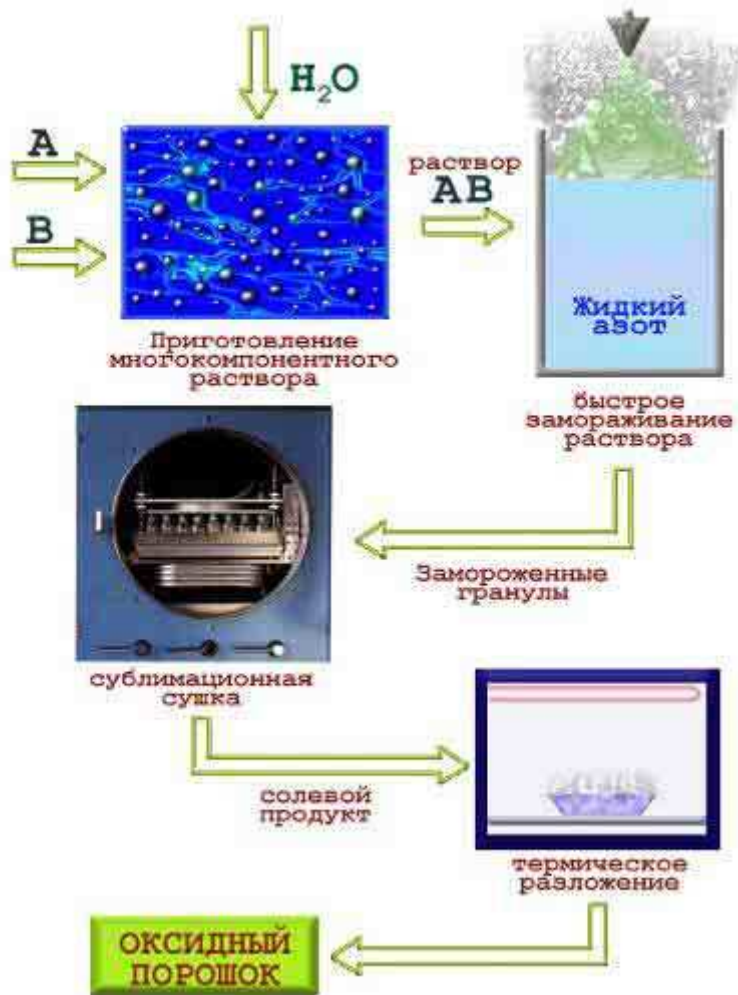
3-10 часов (водный р-р)



Субмикронные микросферы  
 $NaCl : \bullet - Fe_2O_3$

# Сублимационная сушка

## СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

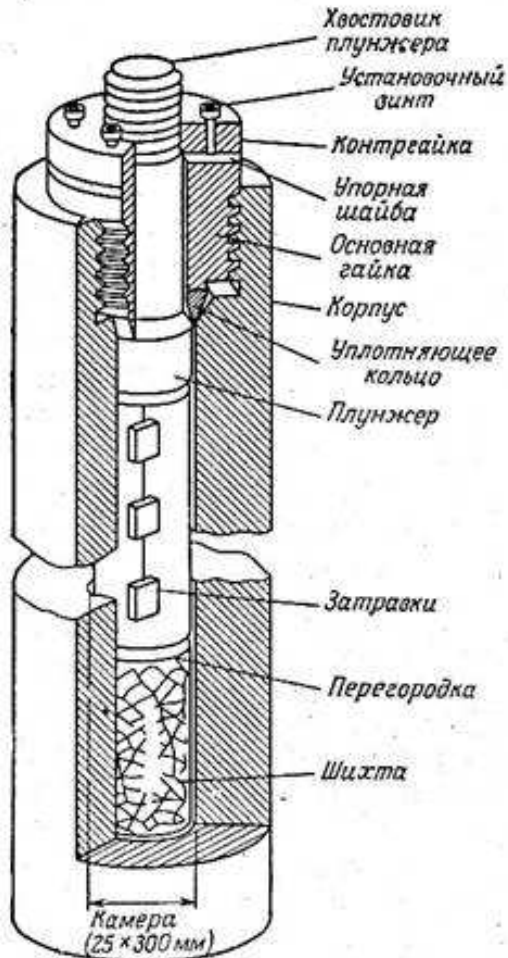


# Гидротермальный метод

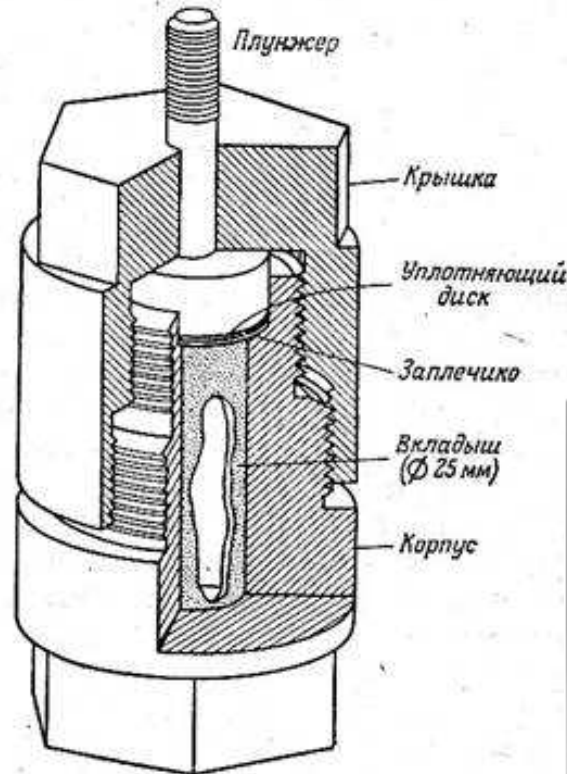
Выращивание  
кристаллов пьезокварца

Получение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  
 $\text{CaMoO}_4$ ...

Минерализаторы:  $\text{NaOH}$ ,  
 $\text{KCl}$

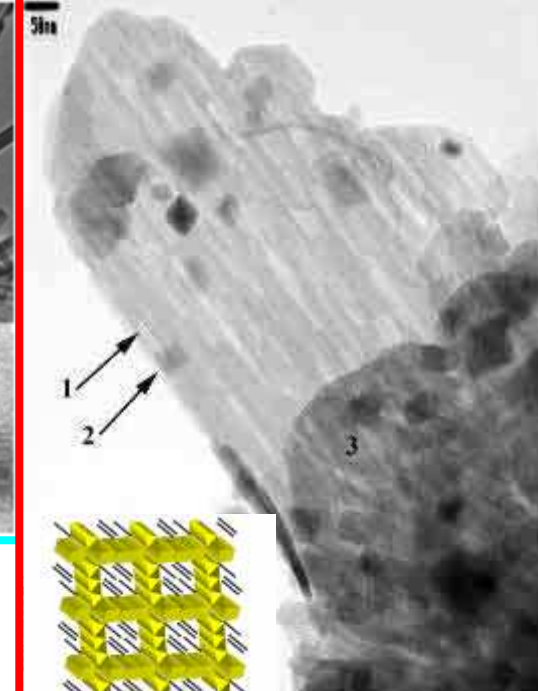
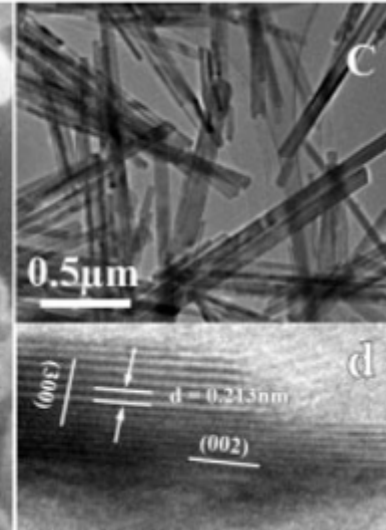
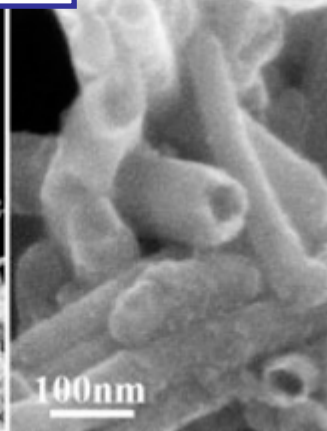
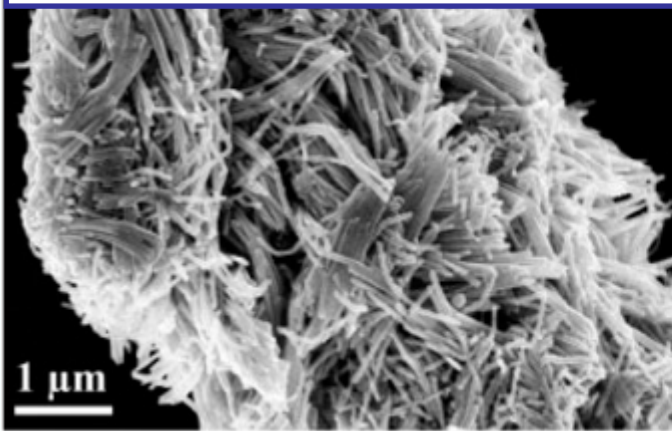
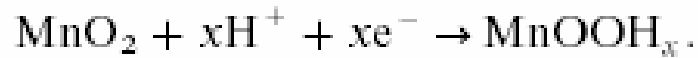


Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

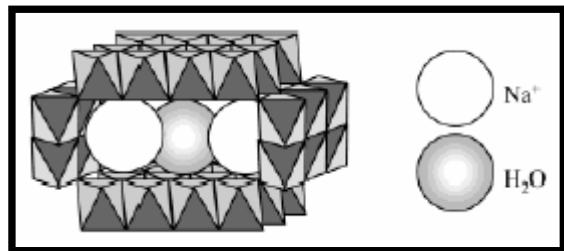


Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

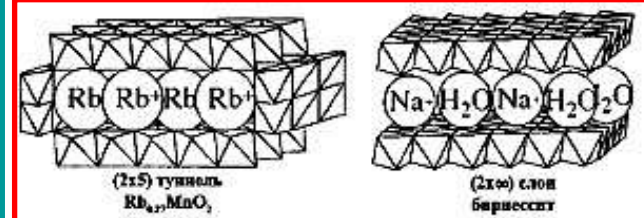
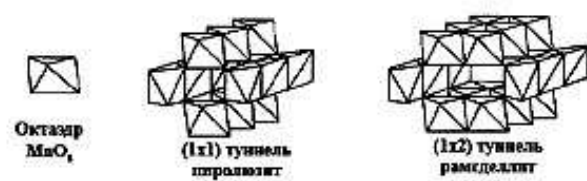




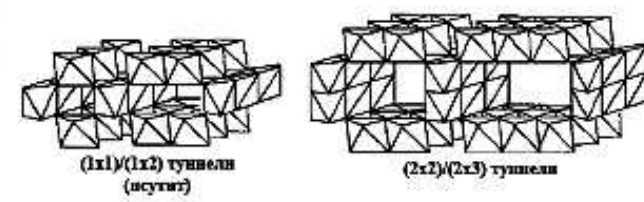
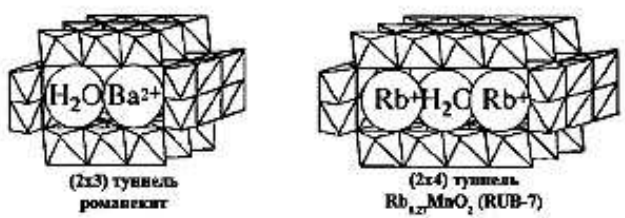
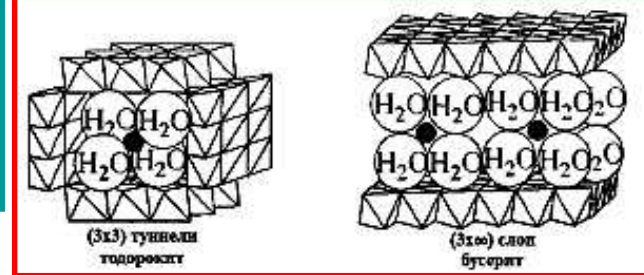
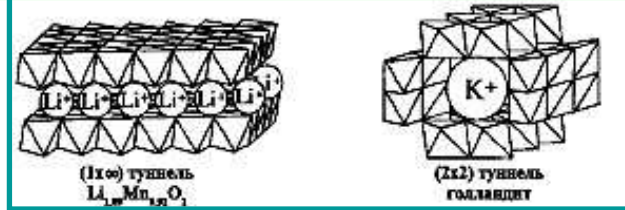
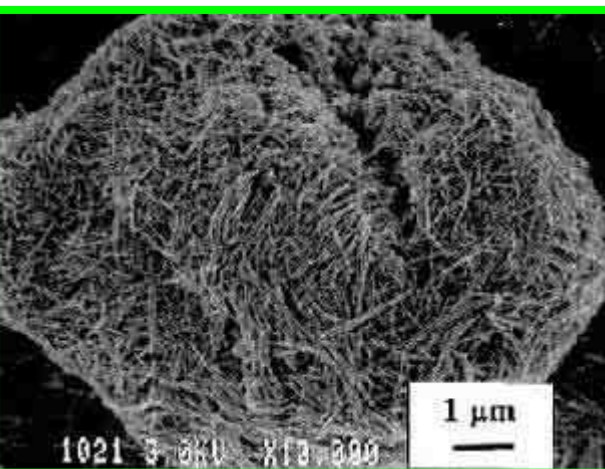
### Катодные материалы



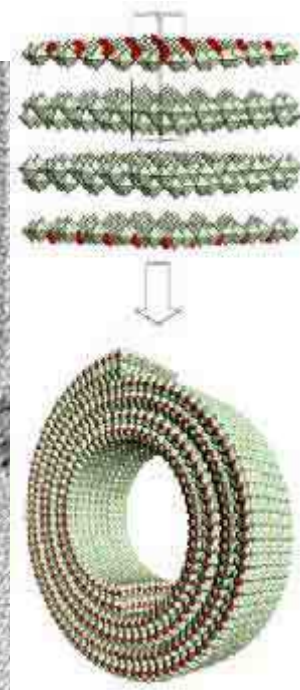
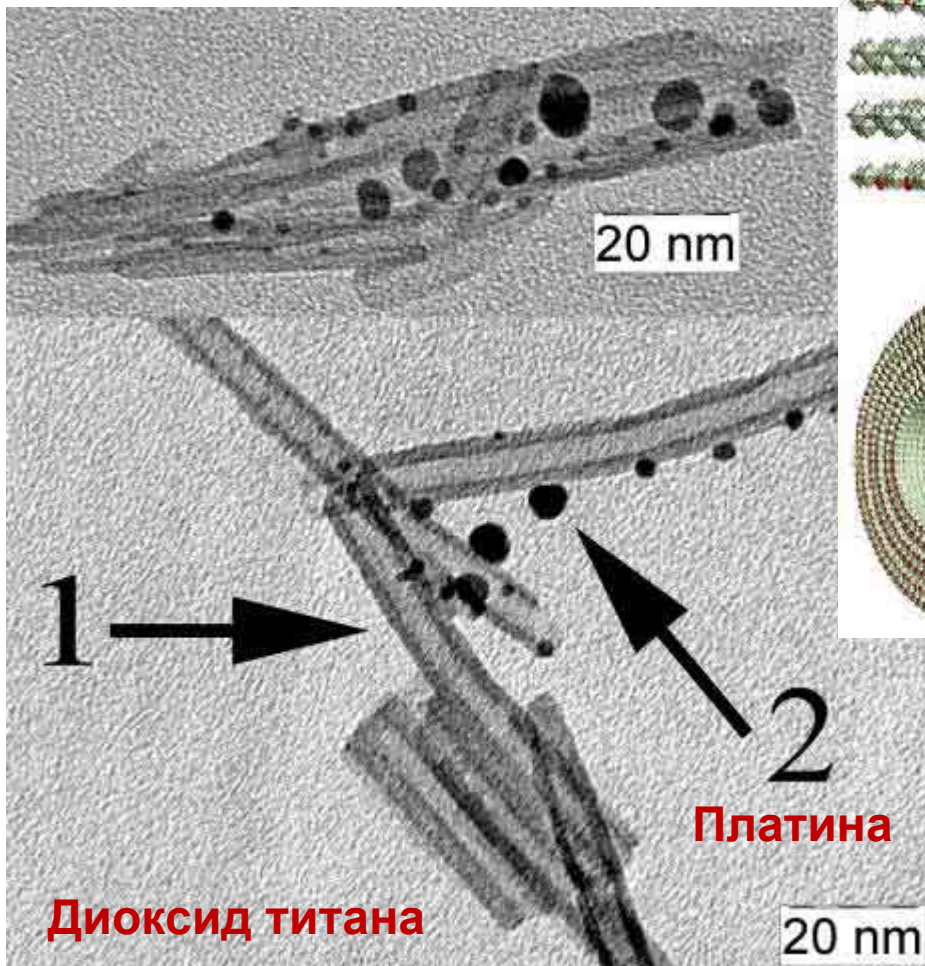
### Молекулярные сита, сорбенты



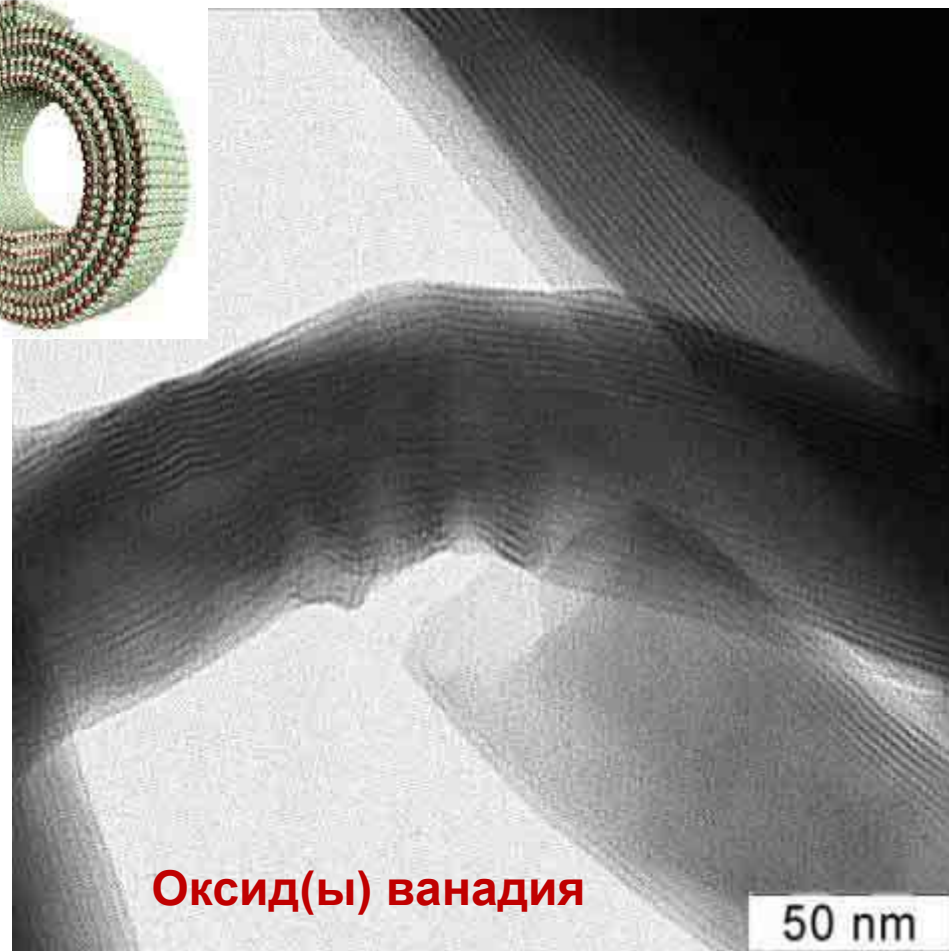
### Катализ



# Неуглеродные нанотрубки



Литий-ионные аккумуляторы, гибкие катоды

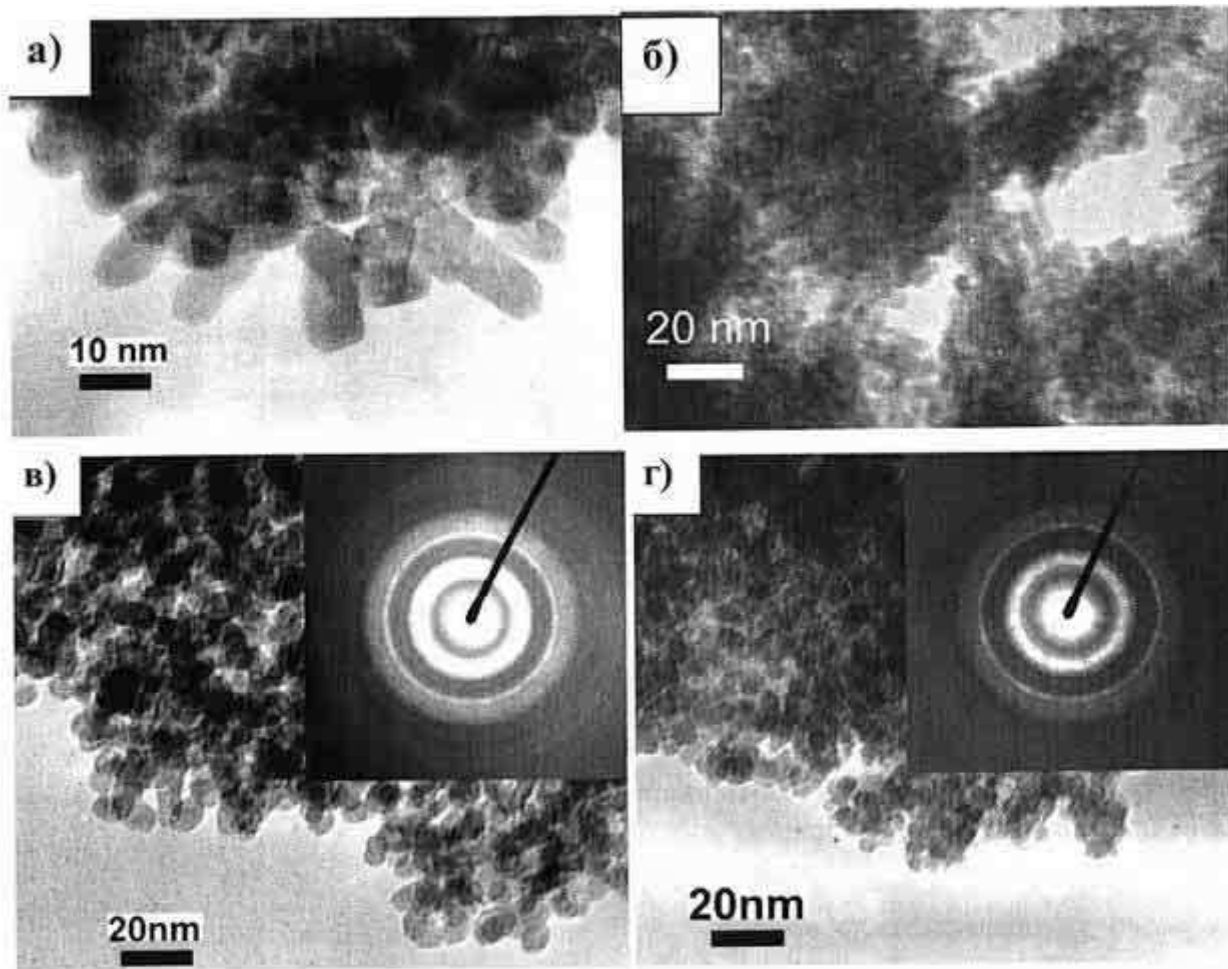


Катализ, дожиг топлива

Оксид(ы) ванадия

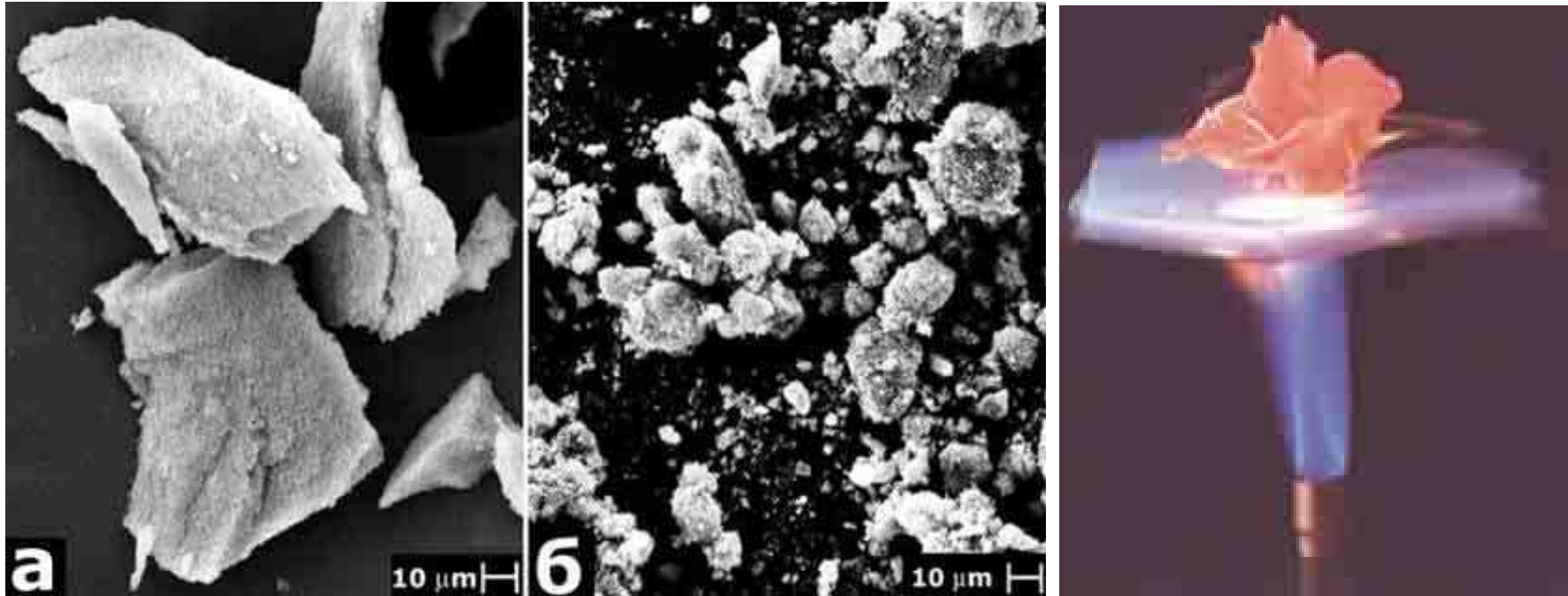


# RESS (расширение сверхкритических растворов)



Электронные микрофотографии (ПЭМ) и данные электронной дифракции (на врезках (б и в) нанокристаллических порошков  $ZrO_2$ , синтезированных из водных растворов нитрата циркония следующими методами: а) высокотемпературным гидролизом 0,25 М раствора ( $T=523$  К,  $\tau=6$  ч); б) высокотемпературным гидролизом 0,25 М раствора ( $T=403$  К,  $\tau=1$  ч); в) RESS-методом ( $T=773$  К,  $P=100$  МПа,  $\tau=6-7$  с, 0,05 М); г) RTDS-методом ( $T=623$  К,  $P=100$  МПа,  $\tau=4-6$  с, 0,05 М).

# Аэрогели



Плотность	от 0,03 до 0,30г/см <sup>3</sup>
Пористость	от 80 до 99%
Объём пор	от 4 до 14см <sup>3</sup> /г
Удельная поверхность	от 400 до 900м <sup>2</sup> /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

# Пена и аэрогель гибридного материала на основе $V_2O_5$

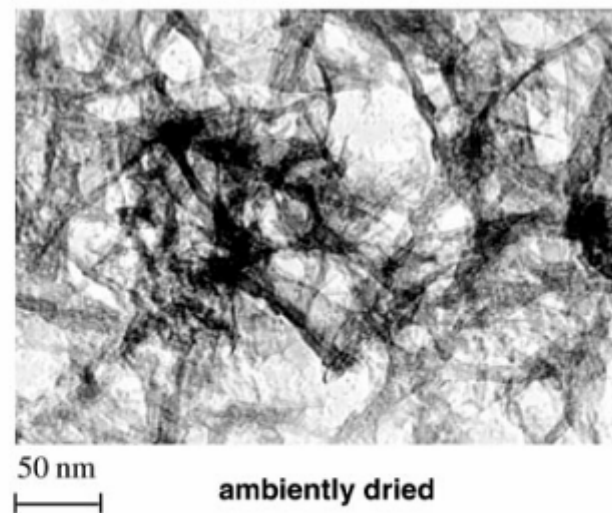
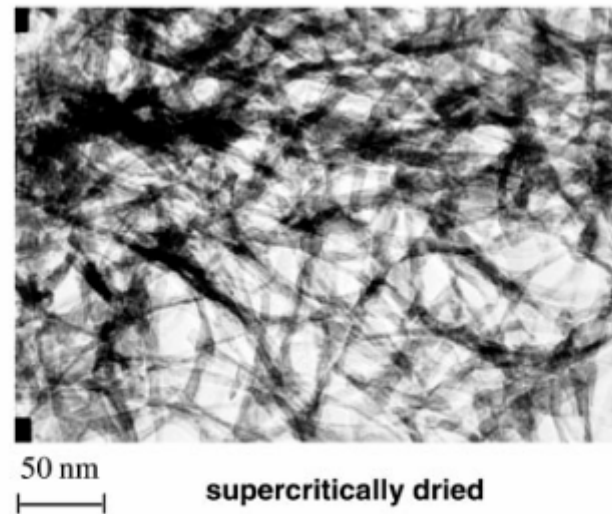
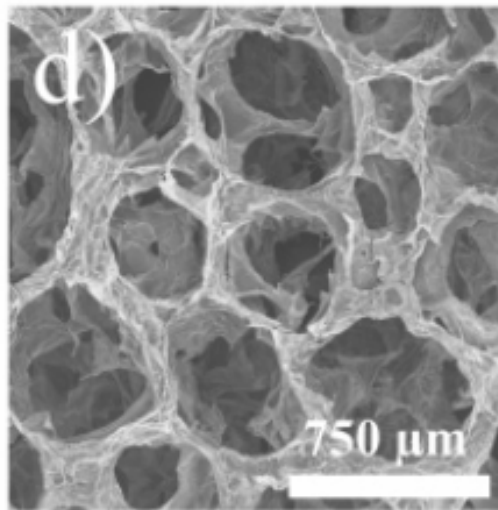
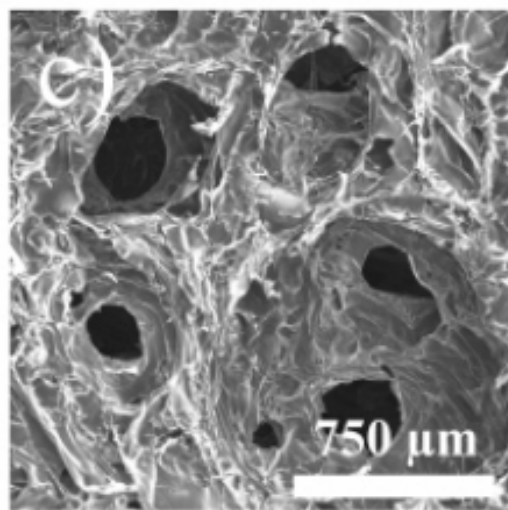
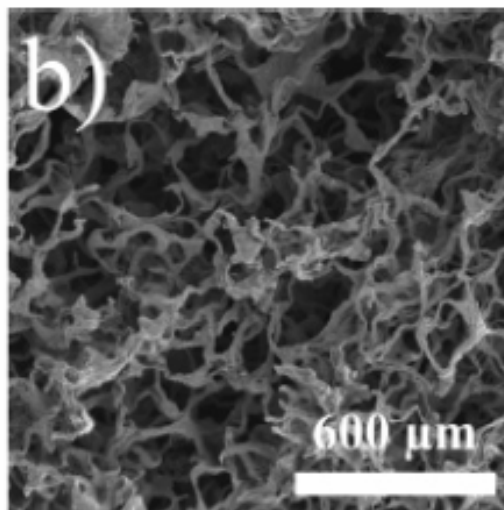
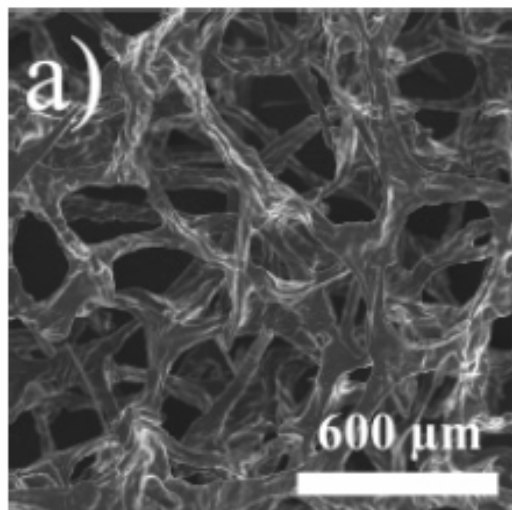
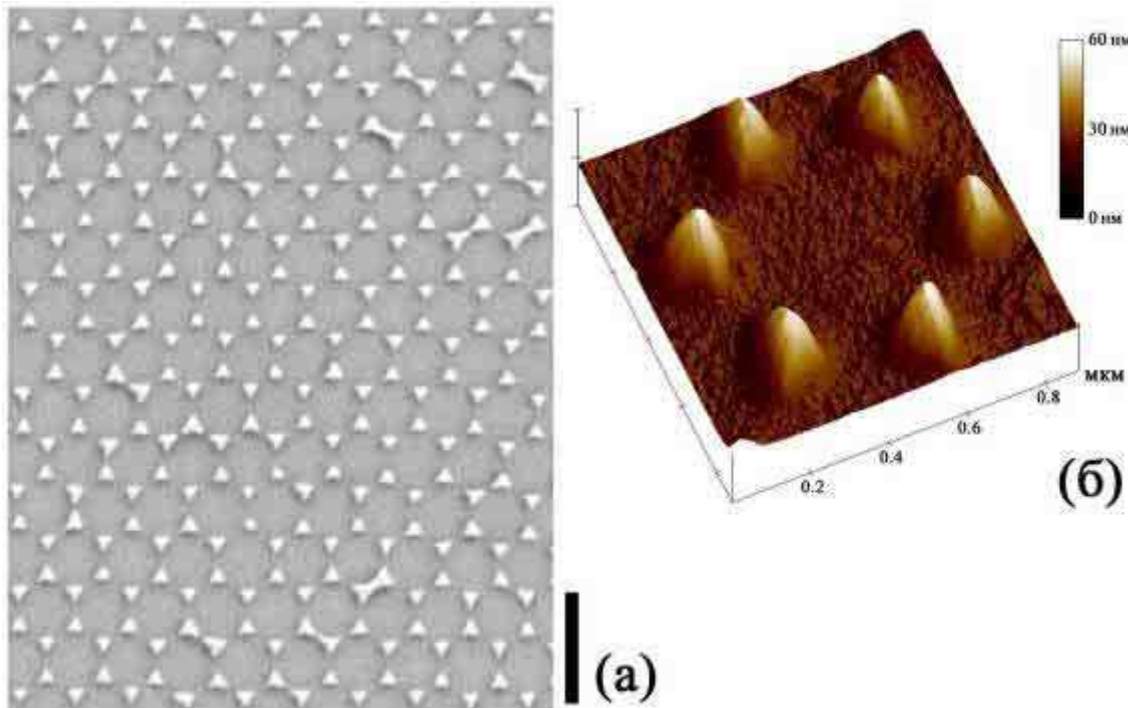
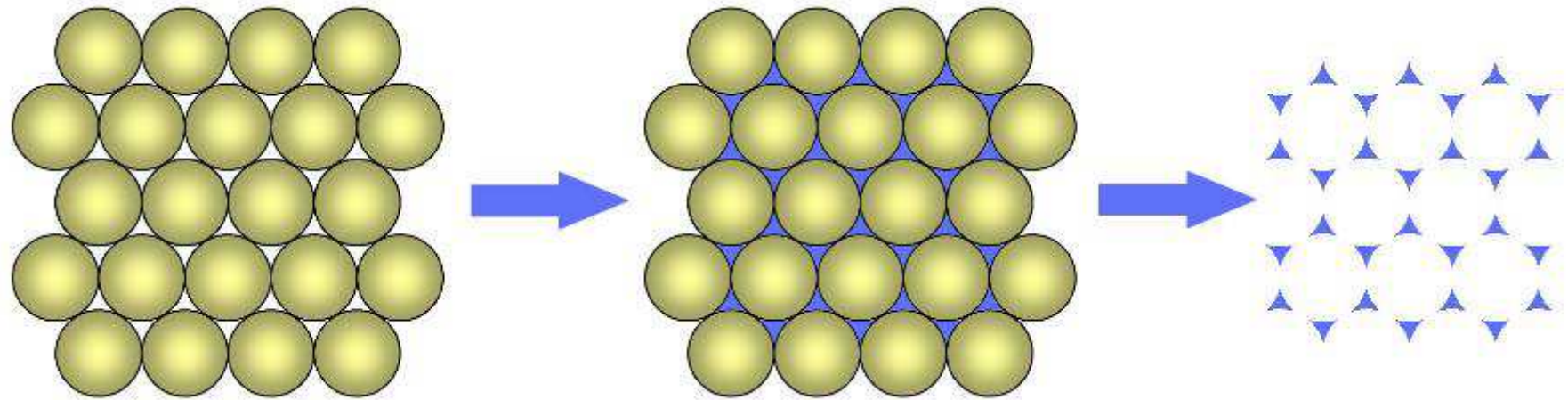


Fig. 7 Transmission electron micrographs comparing vanadium oxide gels dried by (top) supercritical drying from  $\text{CO}_2$  to form an aerogel and (bottom) ambient-pressure evaporation of hexane to form an ambigel.

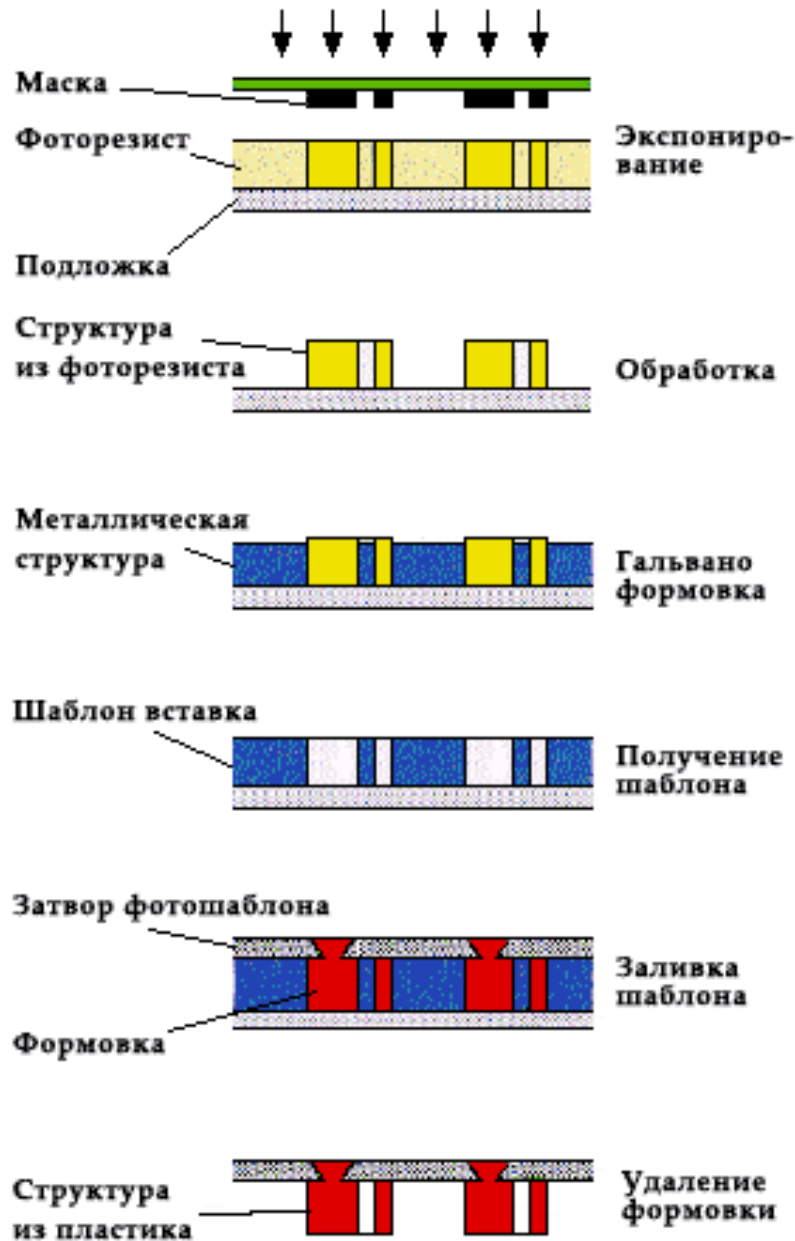
# Микросферная литография



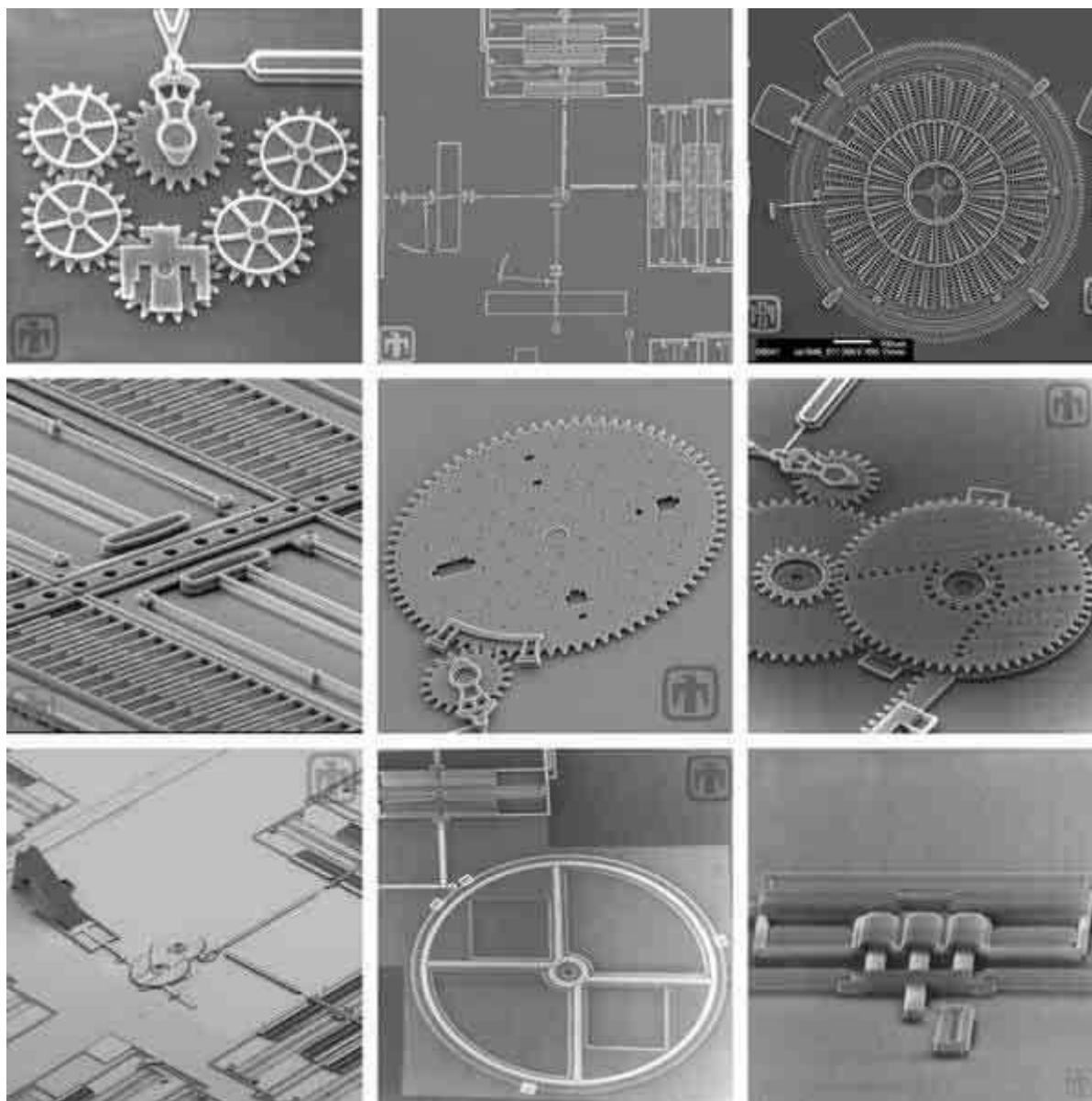
Co



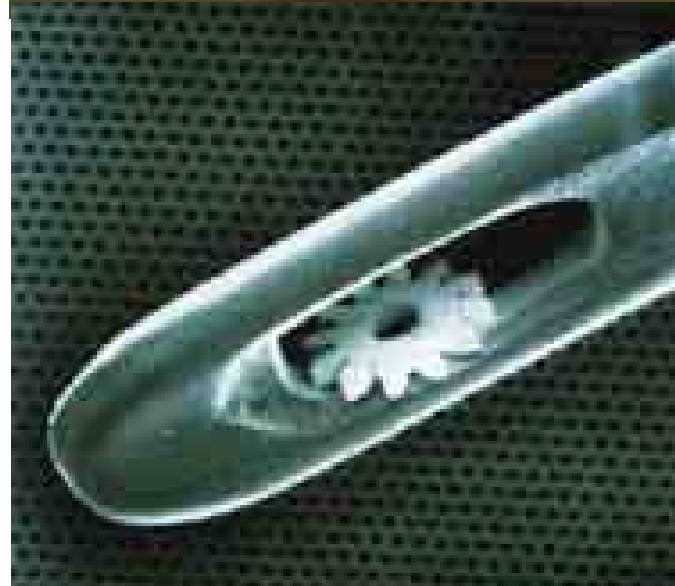
# MicroElectroMechanicSystems



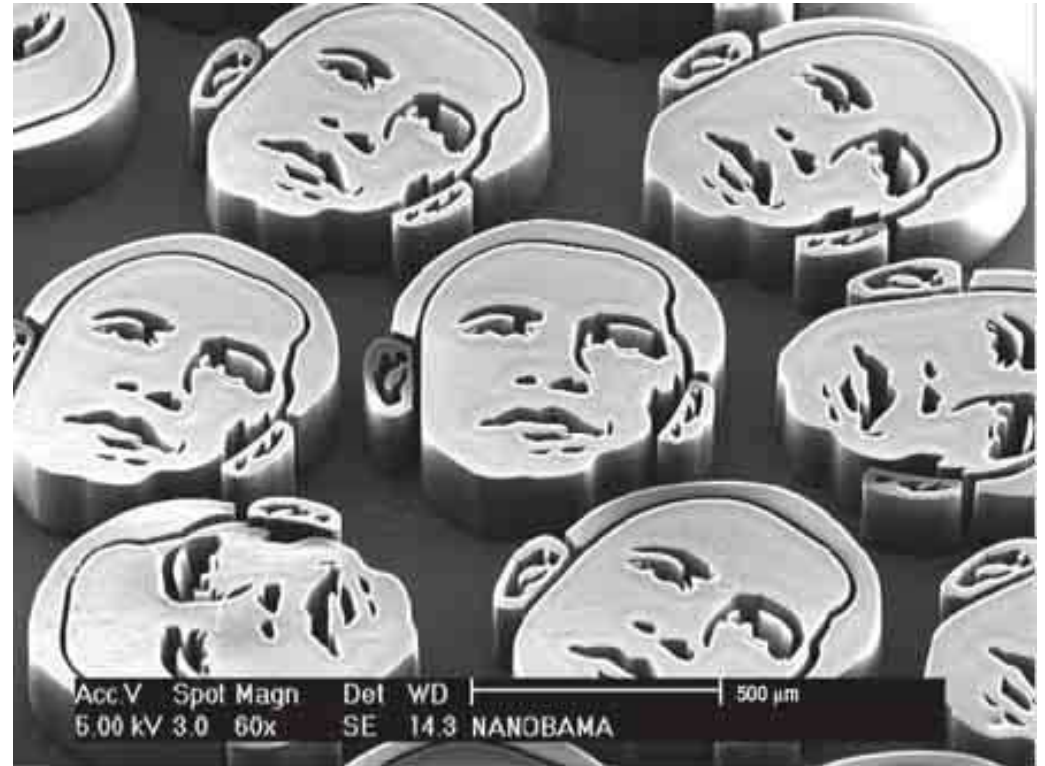
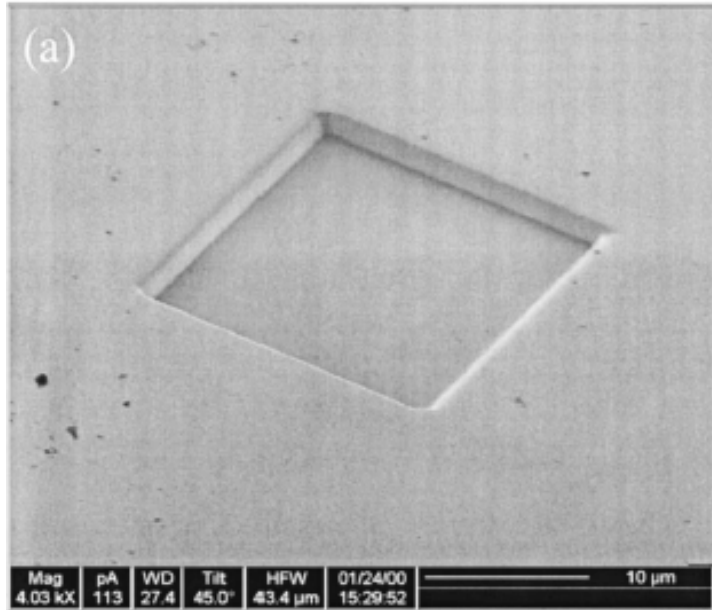
# Микрозажимы, микроманипуляторы



(<http://www.mems.sandia.gov>)



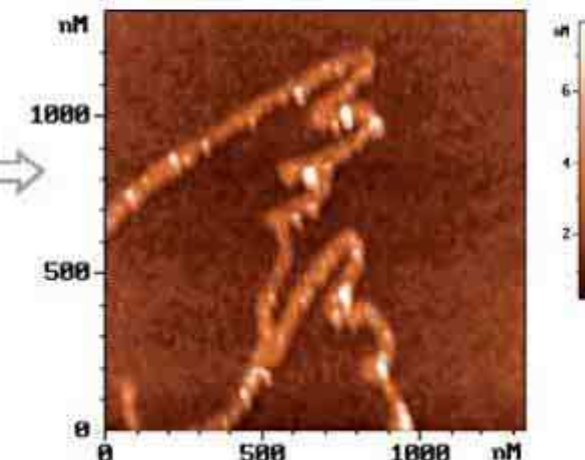
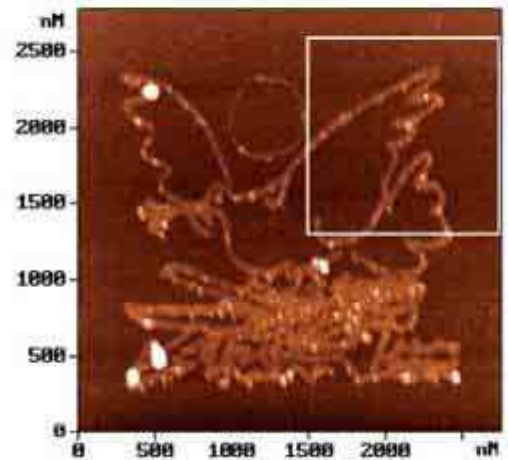
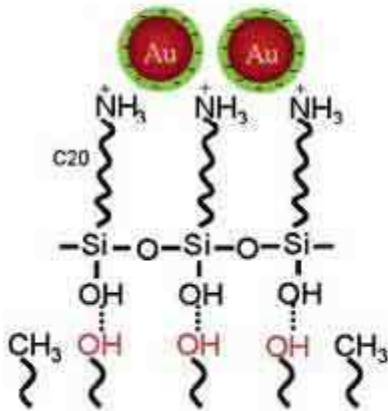
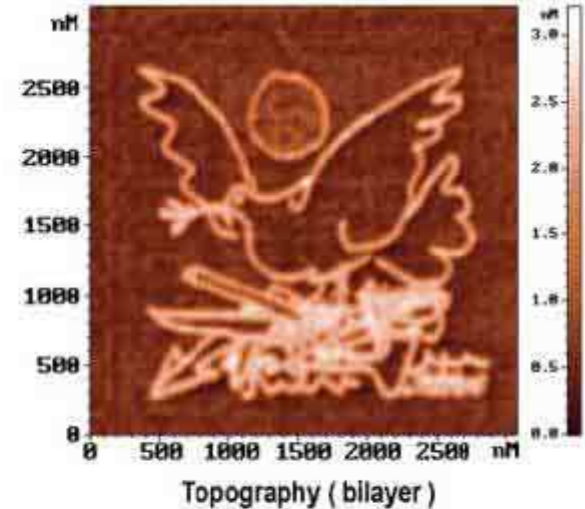
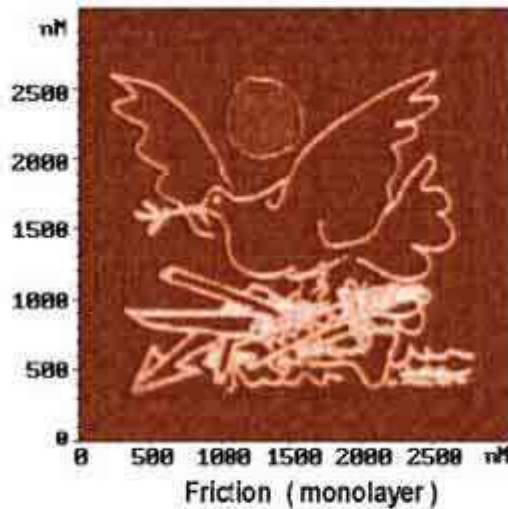
# Литография фокусированным пучком заряженных частиц



**Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного или электронного пучка.**

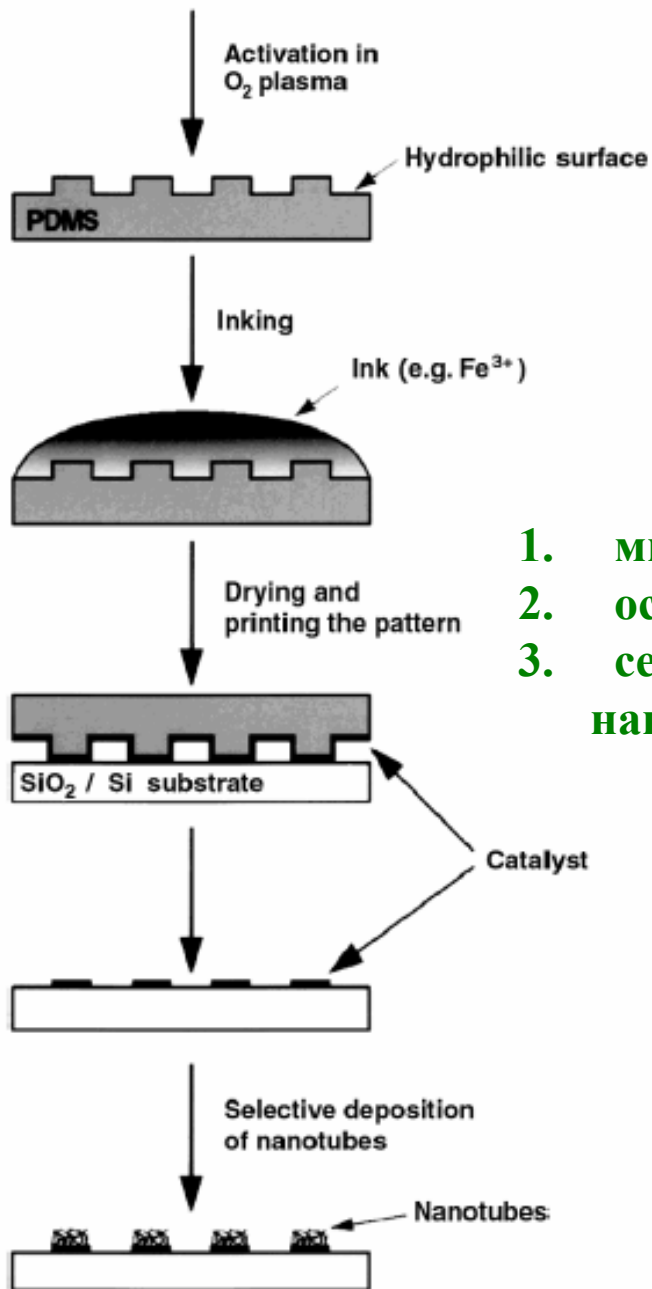
# Нанолитография

World Without Weapons  
P. Picasso, 1962





# «Мягкая» литография



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

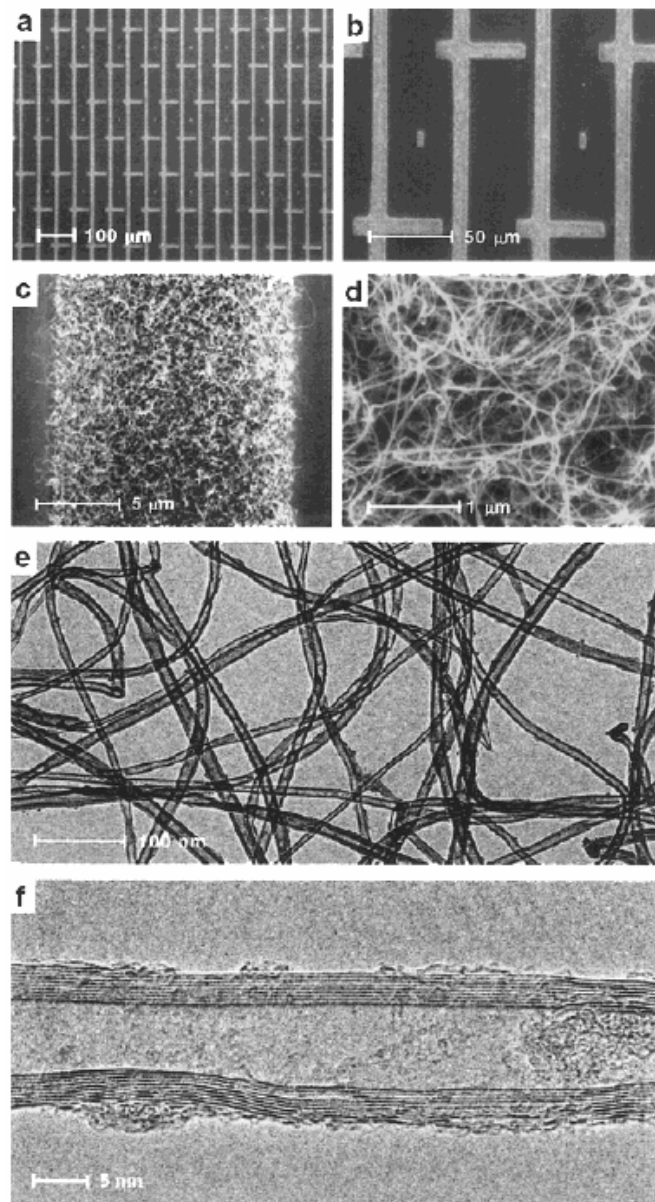
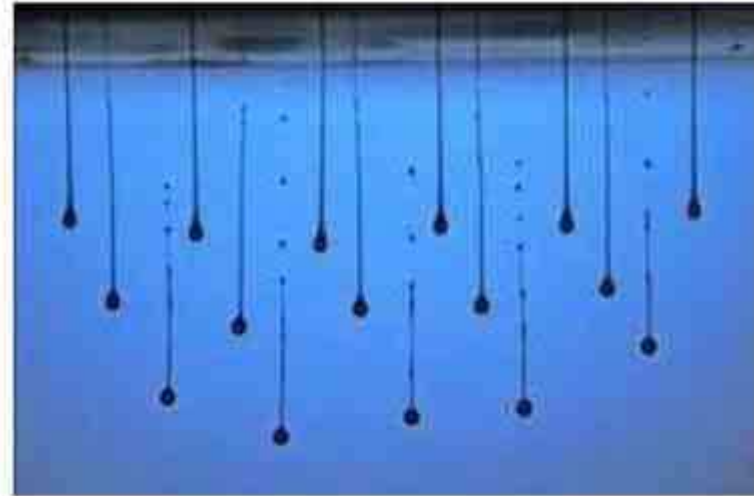


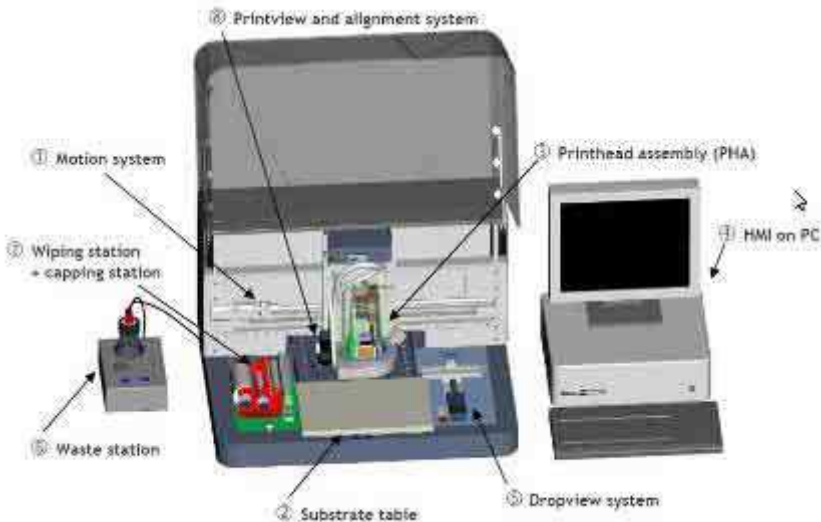
Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a-d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM Fe<sup>3+</sup>.

# Микрочасть



## 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 mm<sup>3</sup>



# Микропечать наночастицами



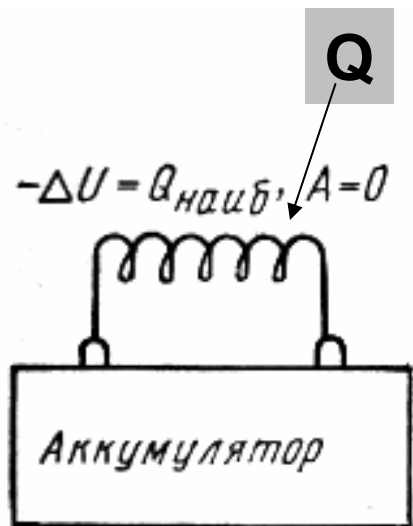
# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов



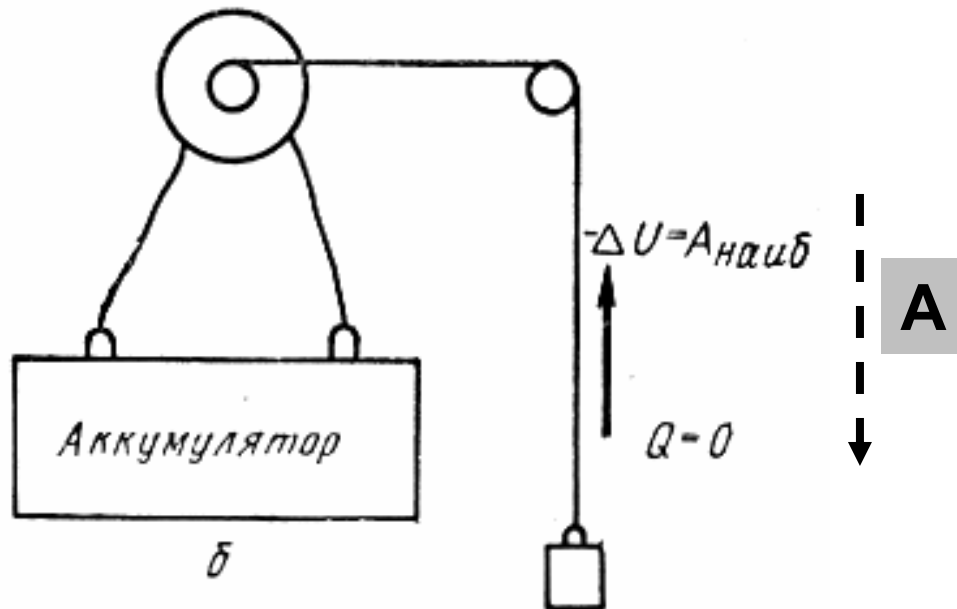
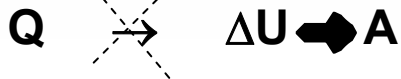
- Получение кластеров («сборка»)
- Осаждение из газовой фазы («физические» и «химические» методы)
- Самосборка
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты
- ...

# «Снизу-вверх».

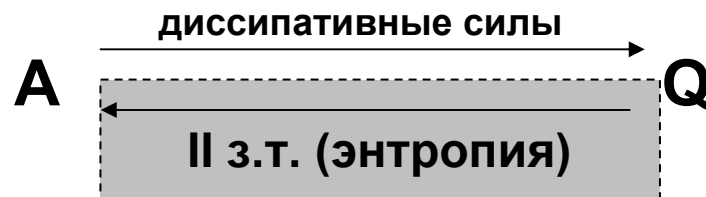
## Немного о работе и теплоте



а



б



# Законы Мерфи

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

## Закон Мэрфи

**Если какая-нибудь неприятность может произойти, она случается**

Следствия:

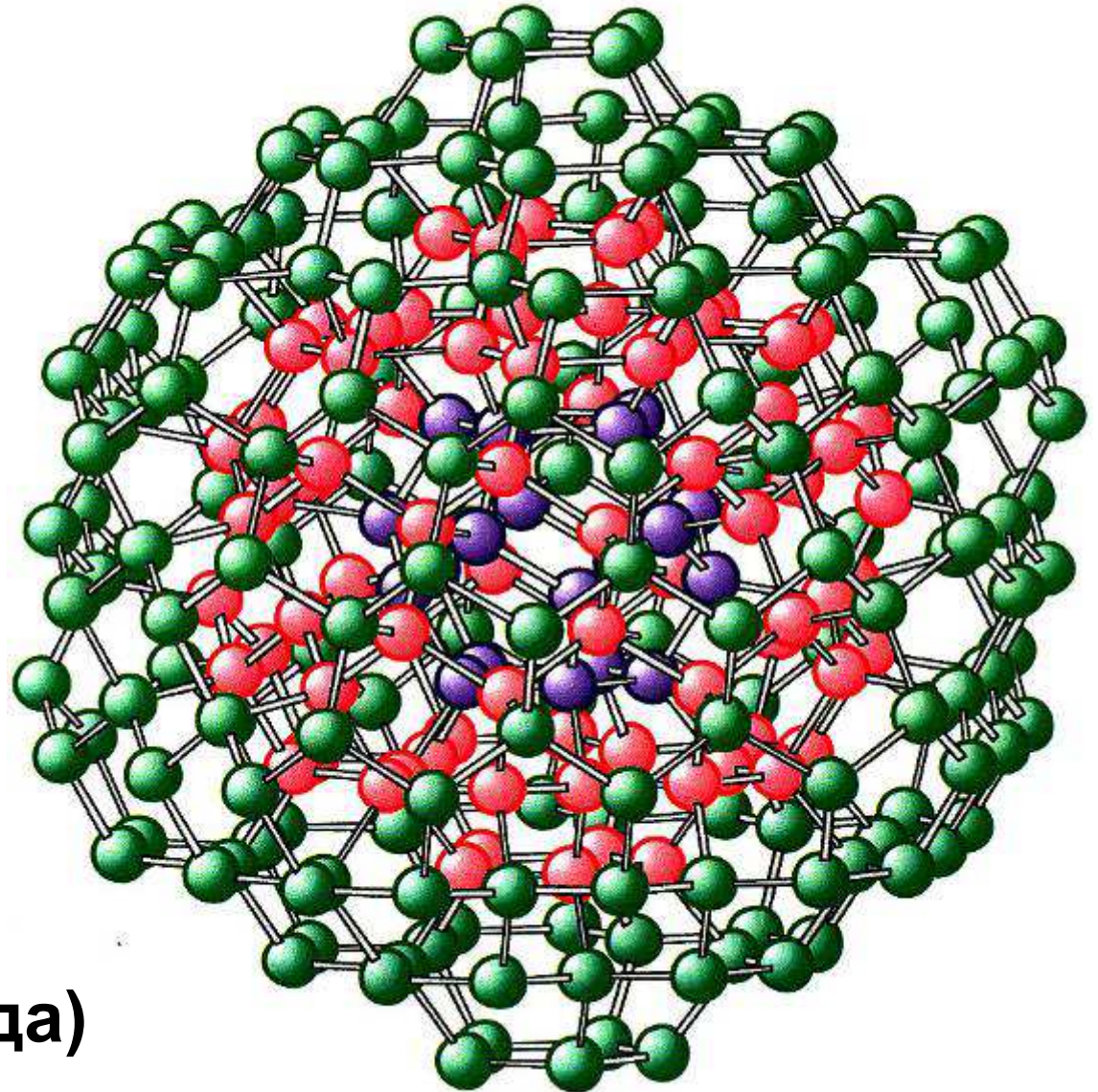
1. Из всех неприятностей произойдет именно та, ущерб от которой больше;
2. Предоставленные сами себе, события имеют тенденцию развиваться от плохого к худшему;
3. Если эксперимент удался, что-то здесь не так (первый закон Финэйгла)

***вероятность удачи < суммы вероятности неудач***

# Демон Максвелла и наноалмаз



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



$\blacktriangle G = \blacktriangle H - T \blacktriangle S = \text{«чудес не бывает»}$

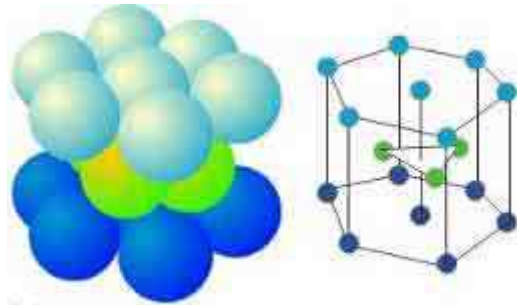
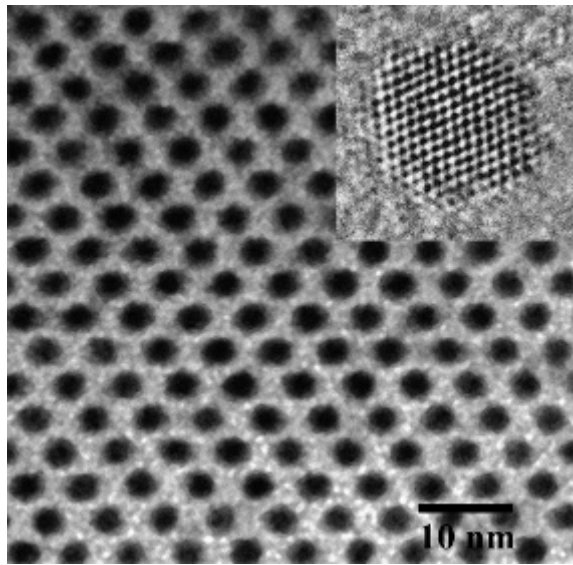


*Самосборка* – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

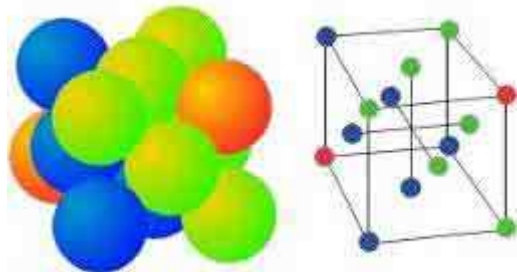
*Самоорганизация* может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют 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.



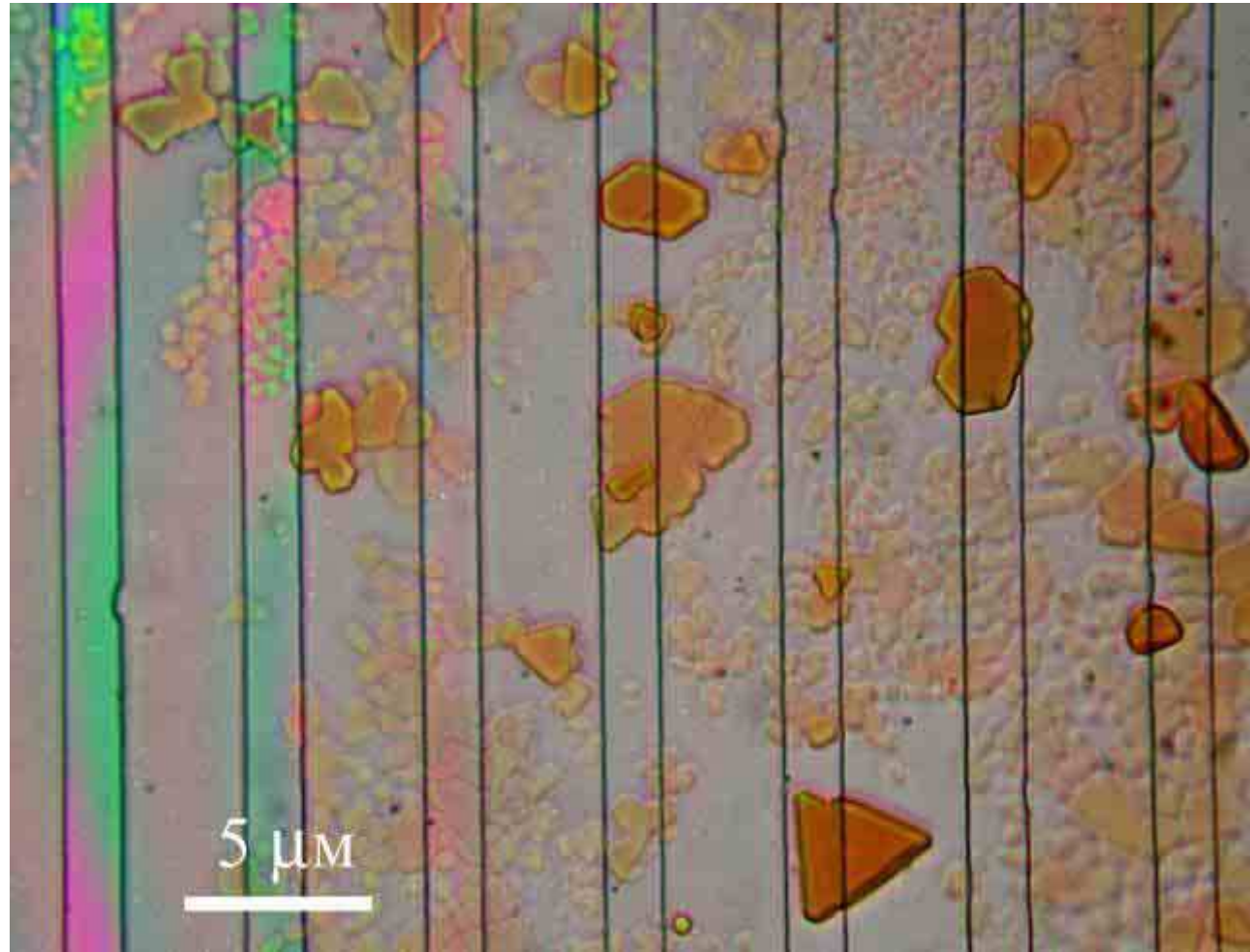
# Коллоидные кристаллы



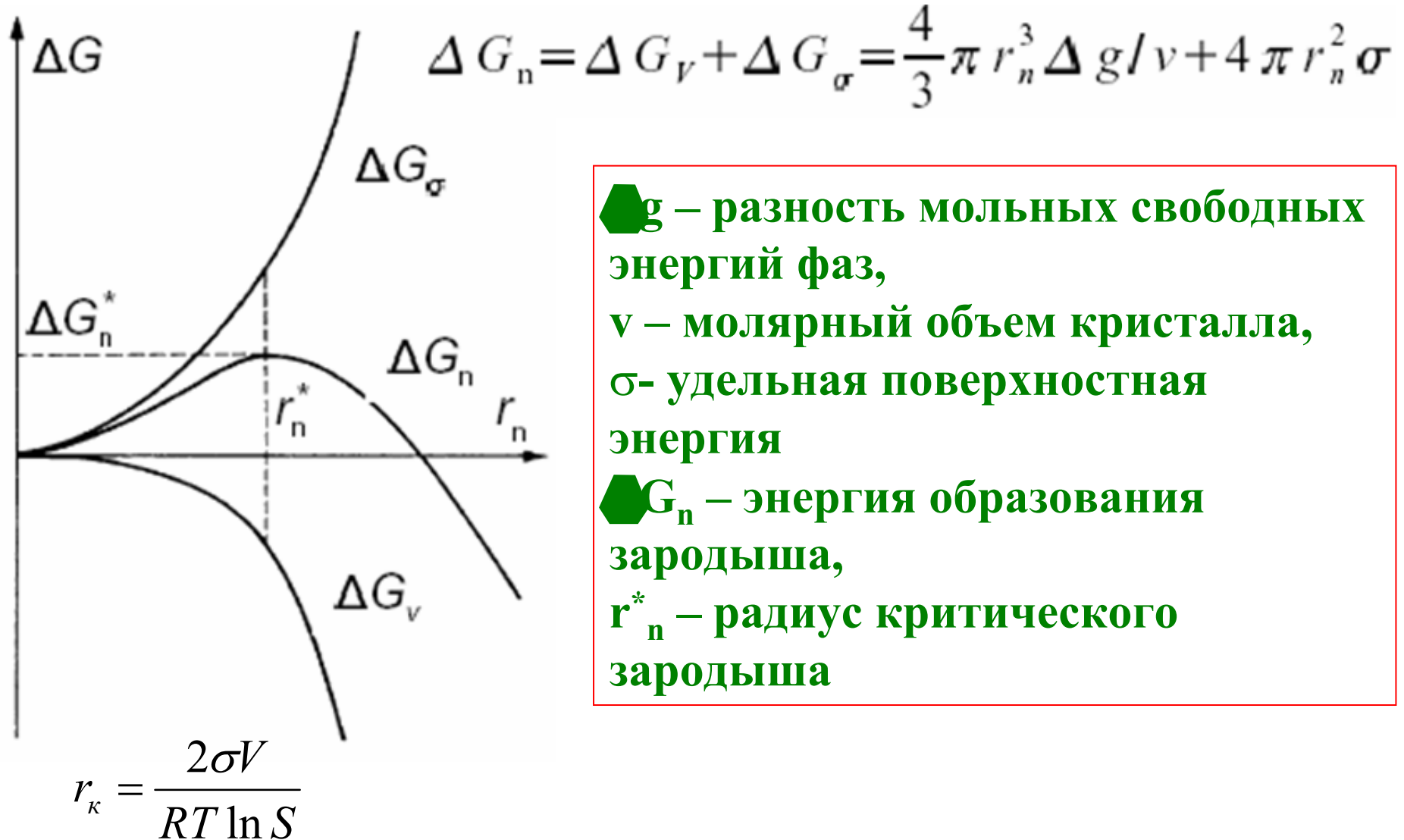
(a)



(b)

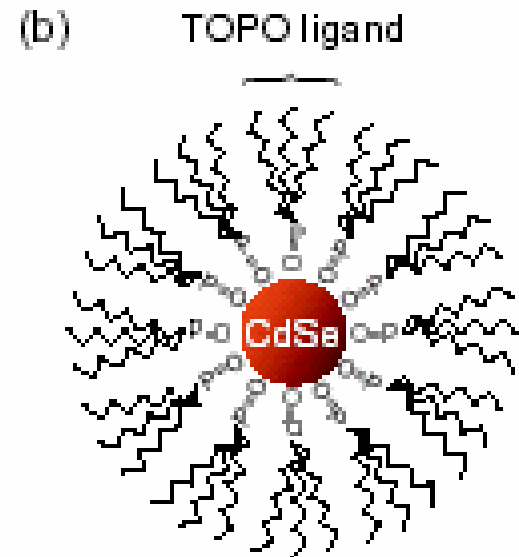
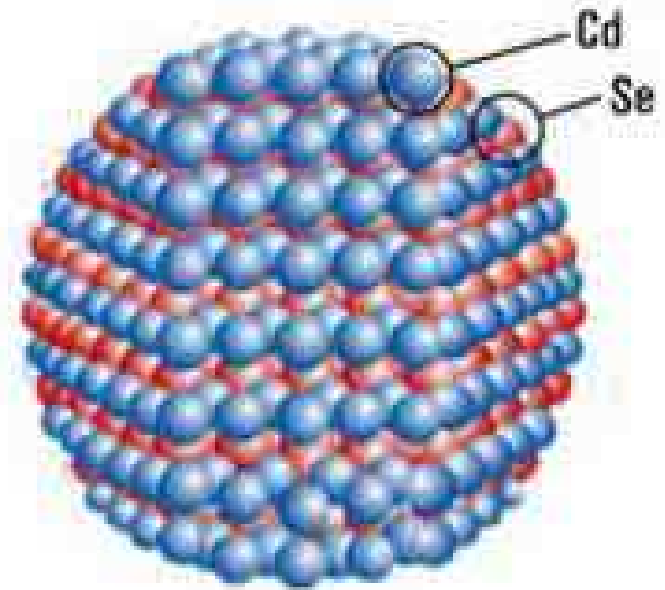


# Гомогенное зародышеобразование

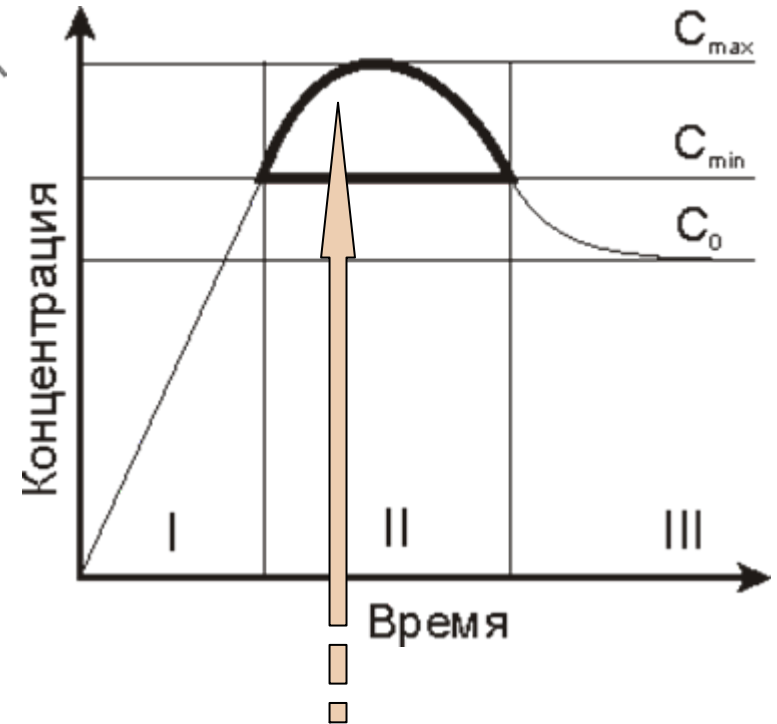
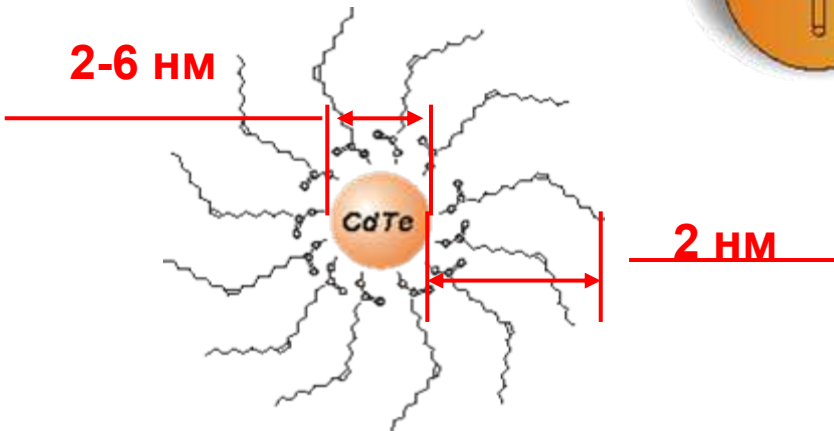
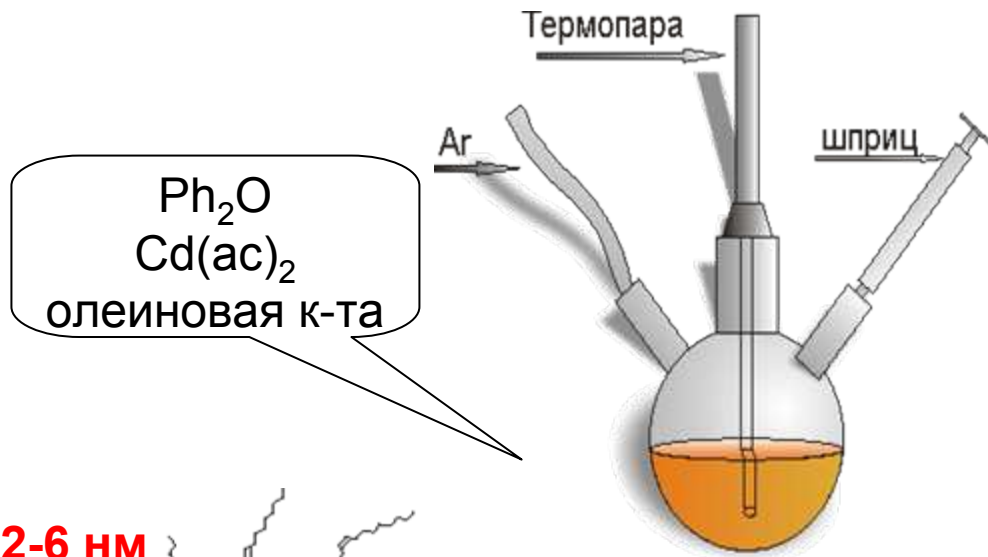


# Коллоидные квантовые точки

- 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 в режиме пересыщения (II)

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

# Квантовые точки

Обычное освещение

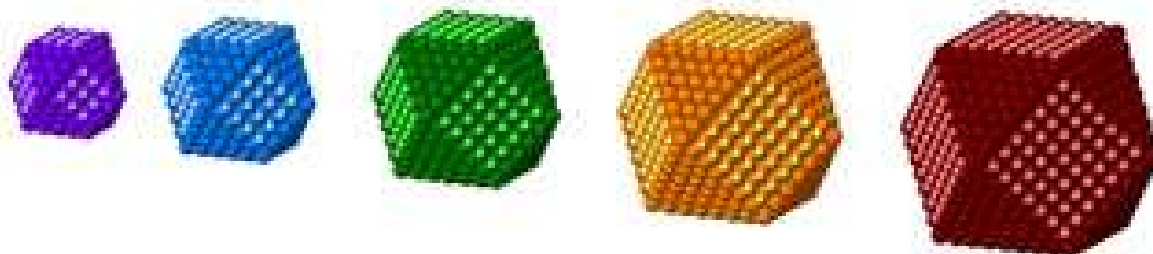
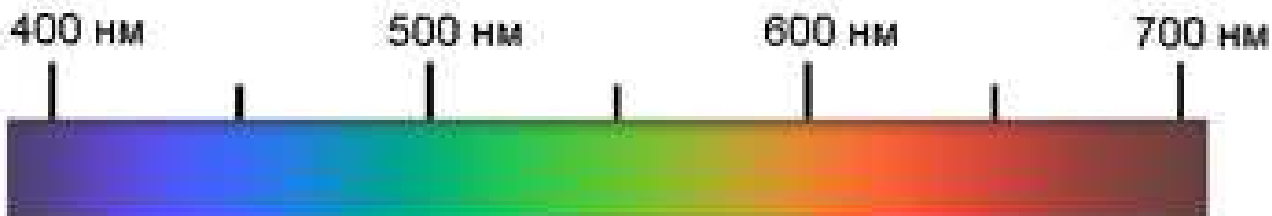
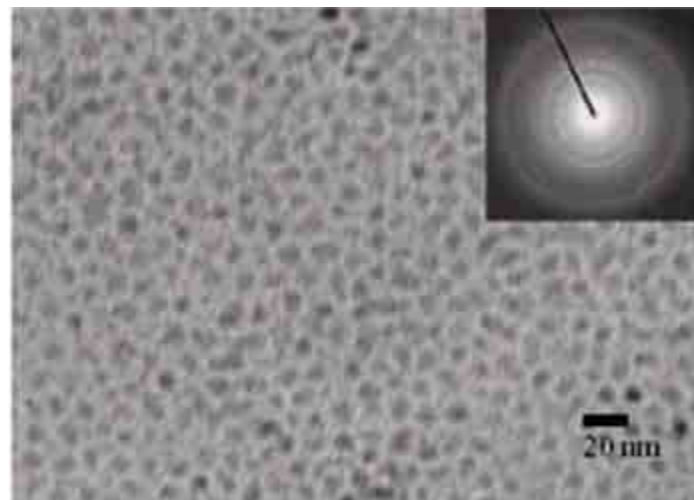


УФ



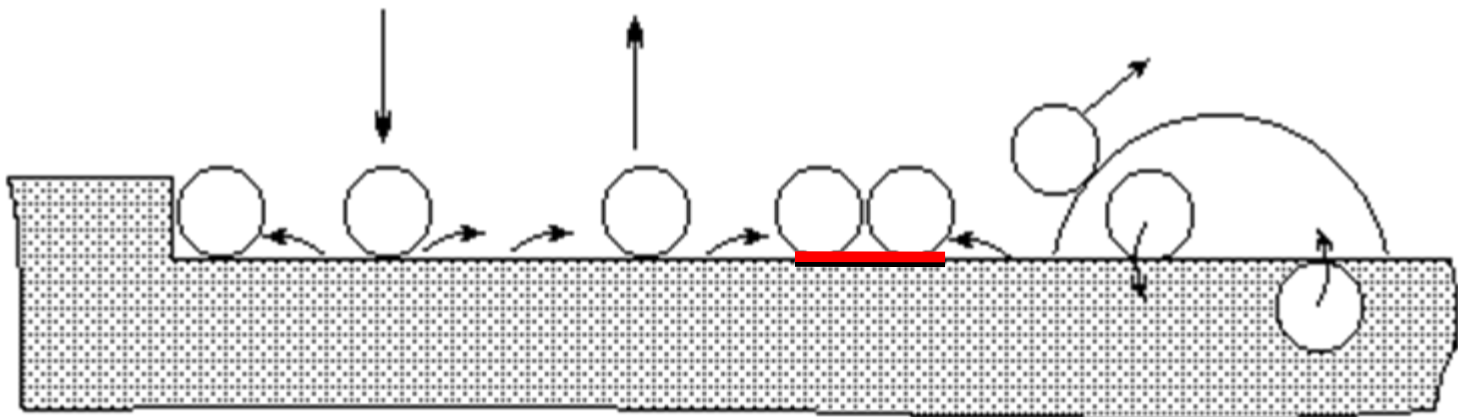
Photo by Roman Vasiliev

13/03/2006



# Гетерогенное зародышеобразование. Осаждение из газовой фазы

Реакция в газовой фазе,  
адсорбция / десорбция



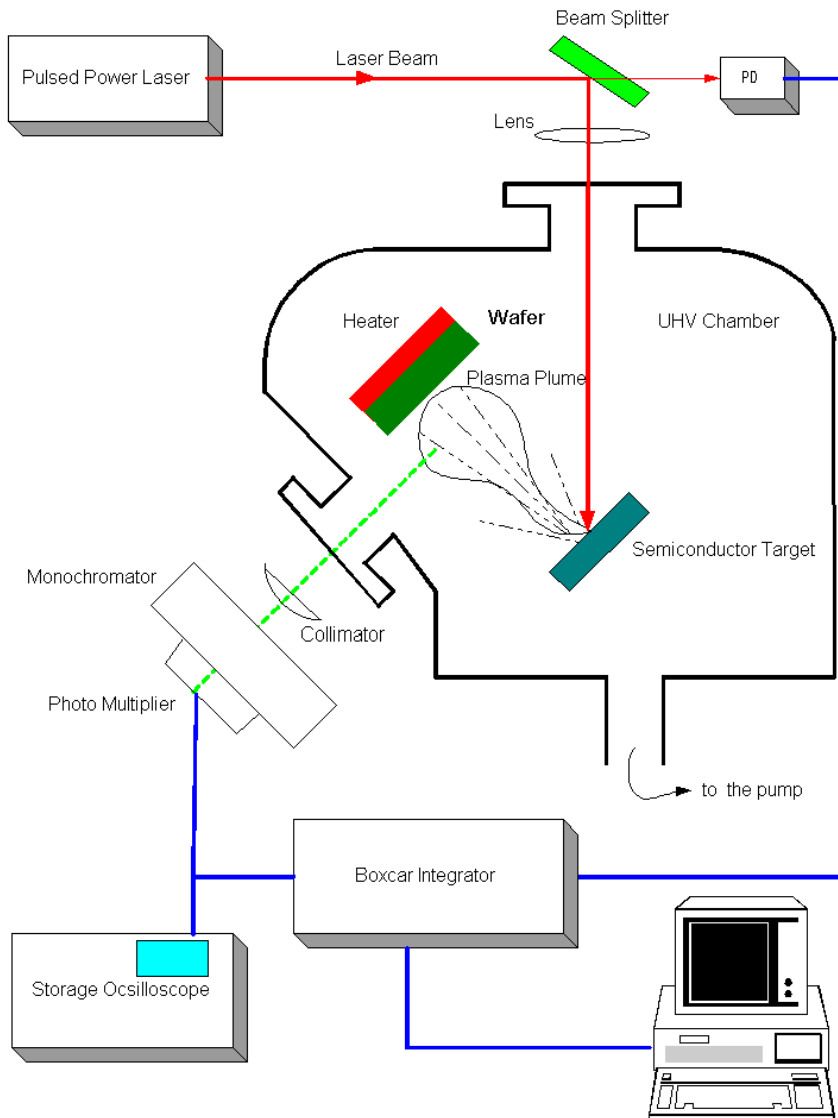
Взаимодей-  
-ствие с  
дефектами  
подложки

Поверхност-  
ная диффузия

Химическое  
связывание,  
зародыше-  
образование

Объемная  
диффузия

# Физические методы осаждения



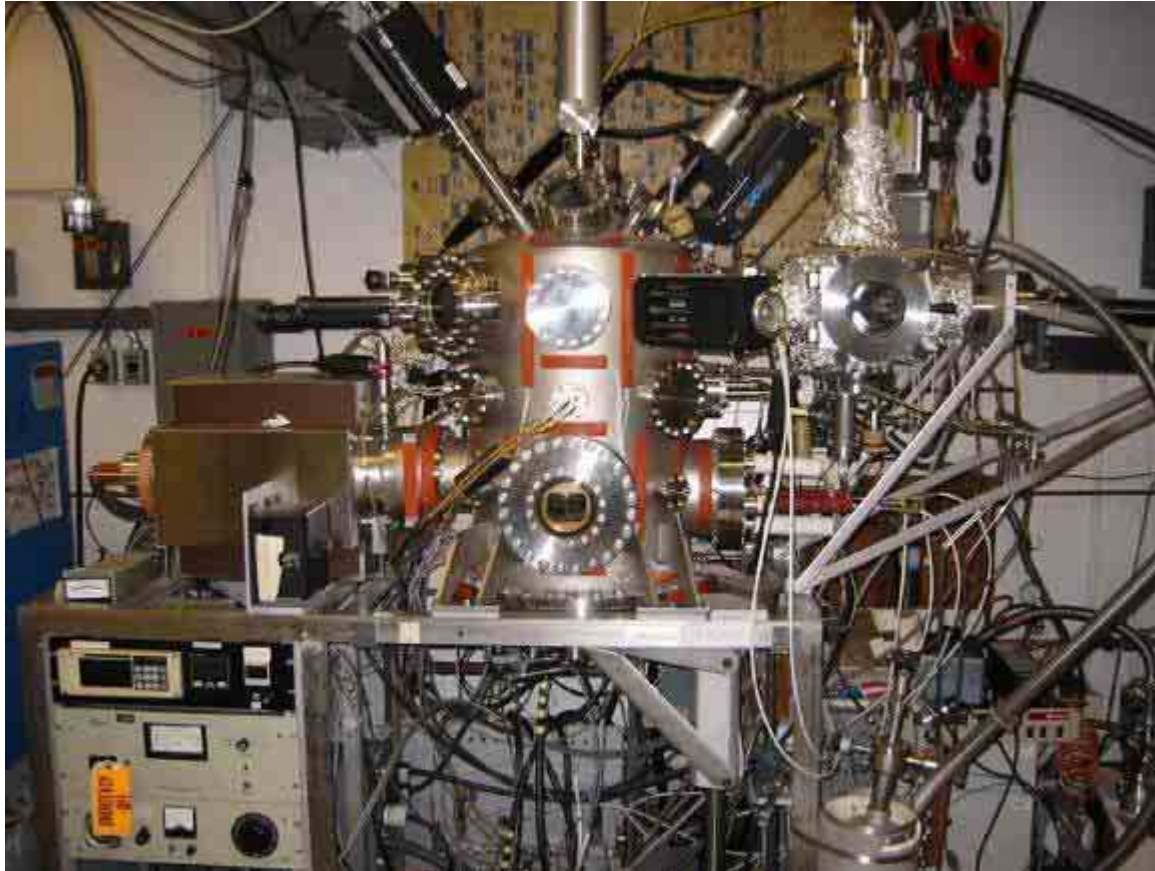
- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

## Требования:

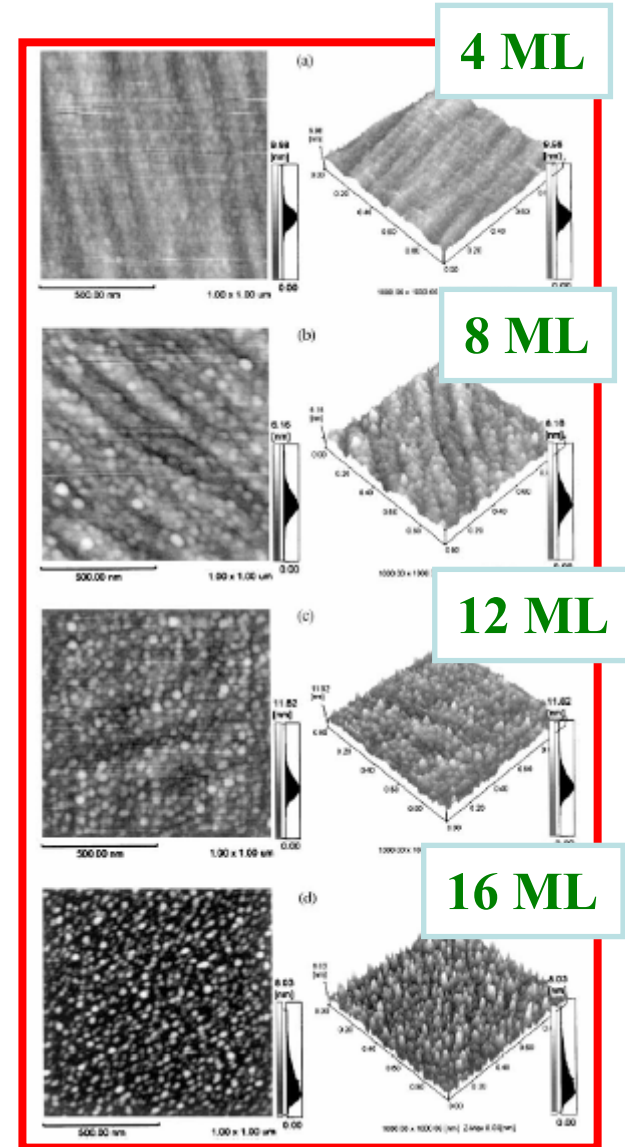
- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

*послойная сборка  
(гетеро)структур, структурный  
дизайн*

# Физическое оборудование для синтеза наноструктур

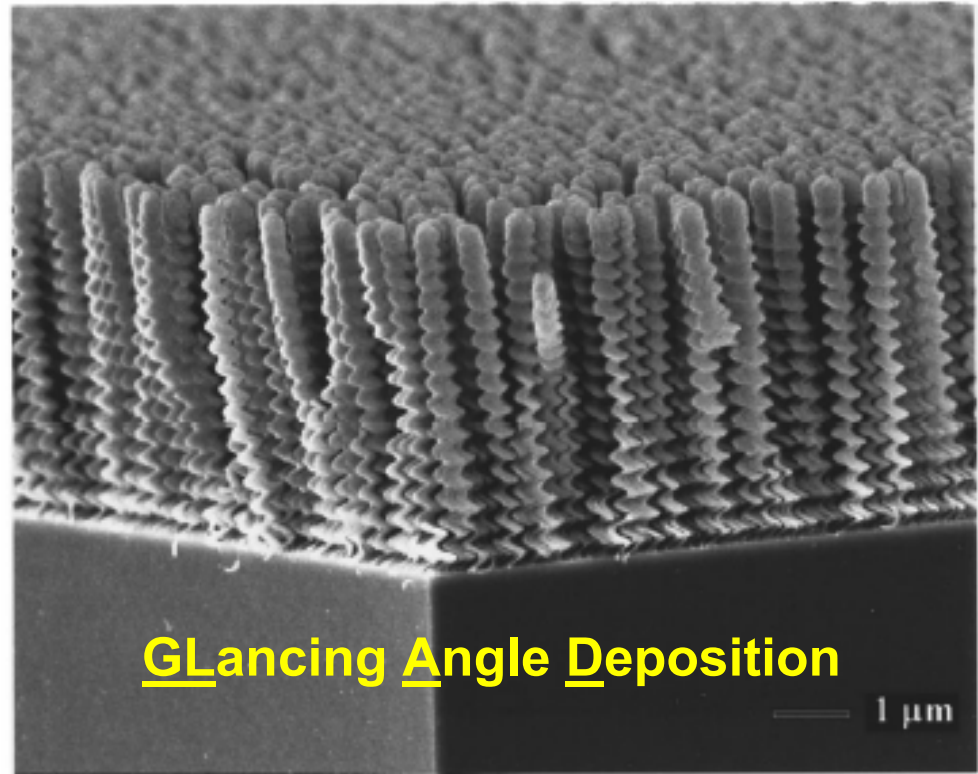
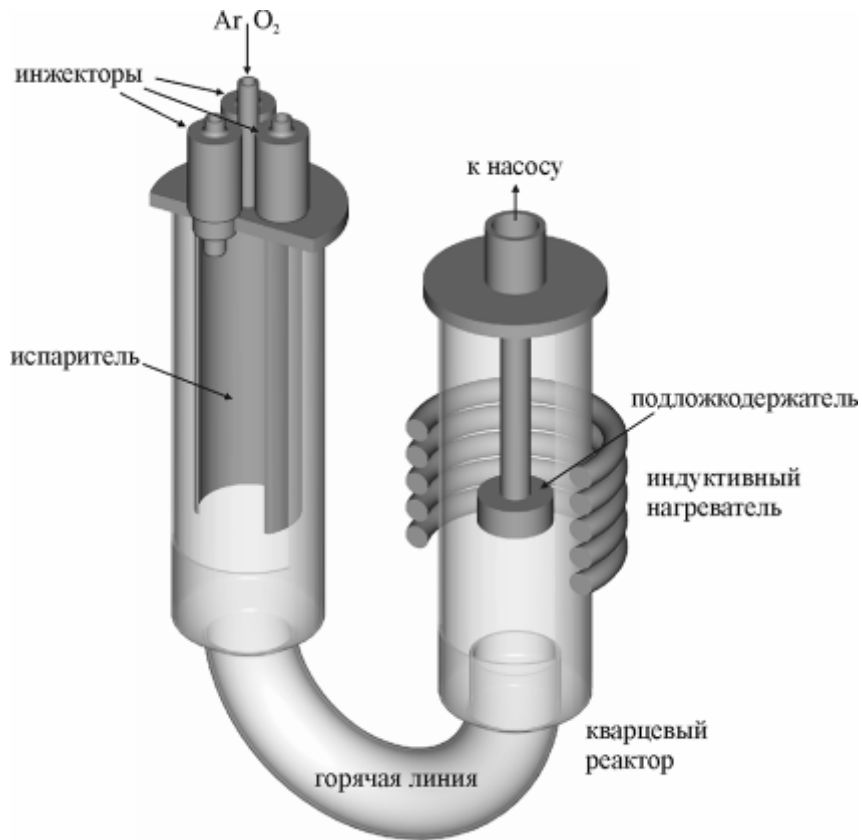


- Молекулярно - лучевая эпитаксия

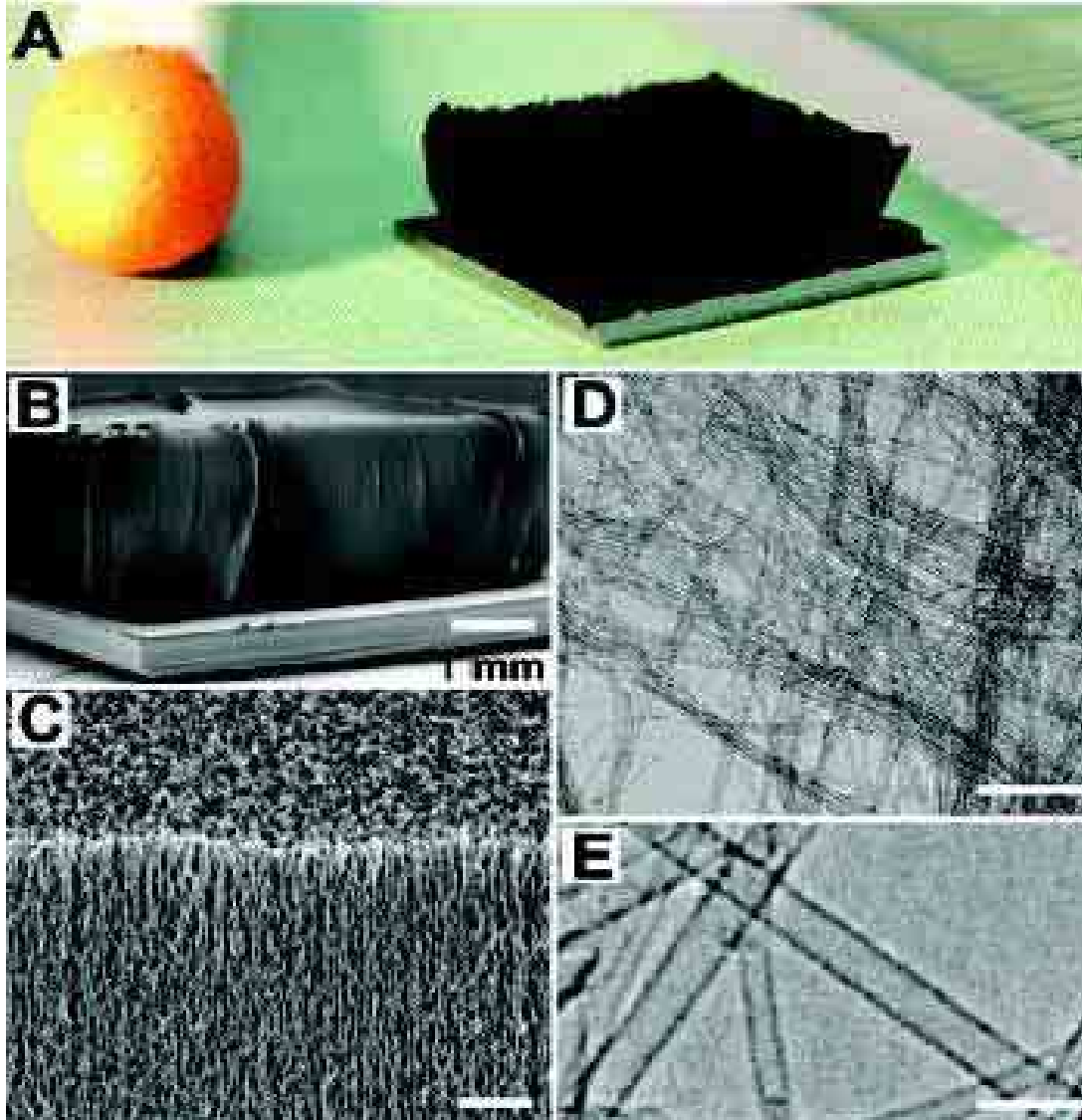




# Химическое осаждение (CVD)



**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)



Одностенные углеродные нанотрубки (99.98%), «водно-ускоряемый» CVD.

(A) Вид ОСНТ на 7x7-mm SiO<sub>2</sub> пластине. Слева для сравнения головка спички.

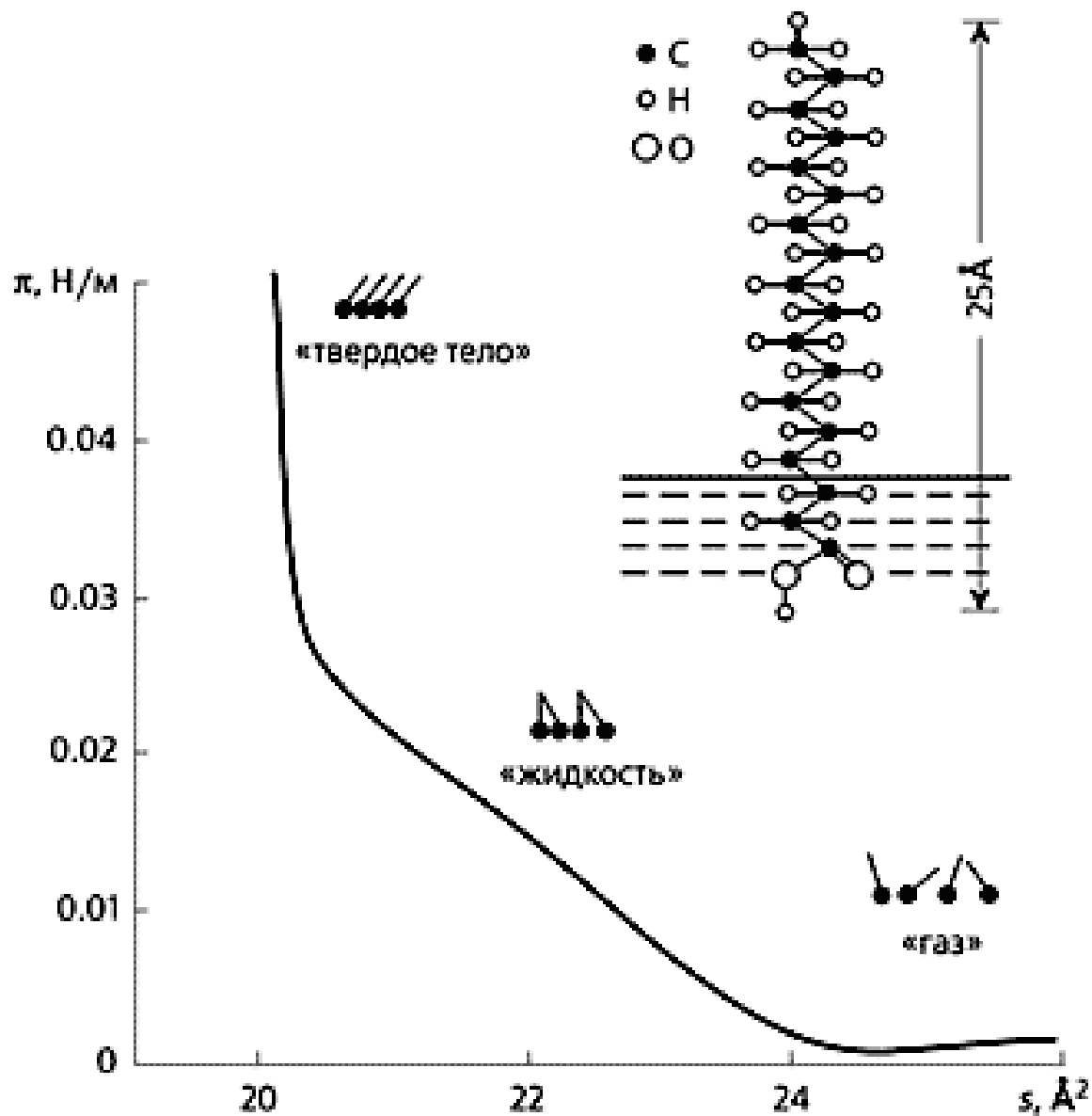
(B) SEM изображение того же леса. Масштаб, 1 mm.

(C) край ОСНТ леса Масштаб, 1 mm.

(D) TEM изображение нанотруб. Масштаб, 100 nm.

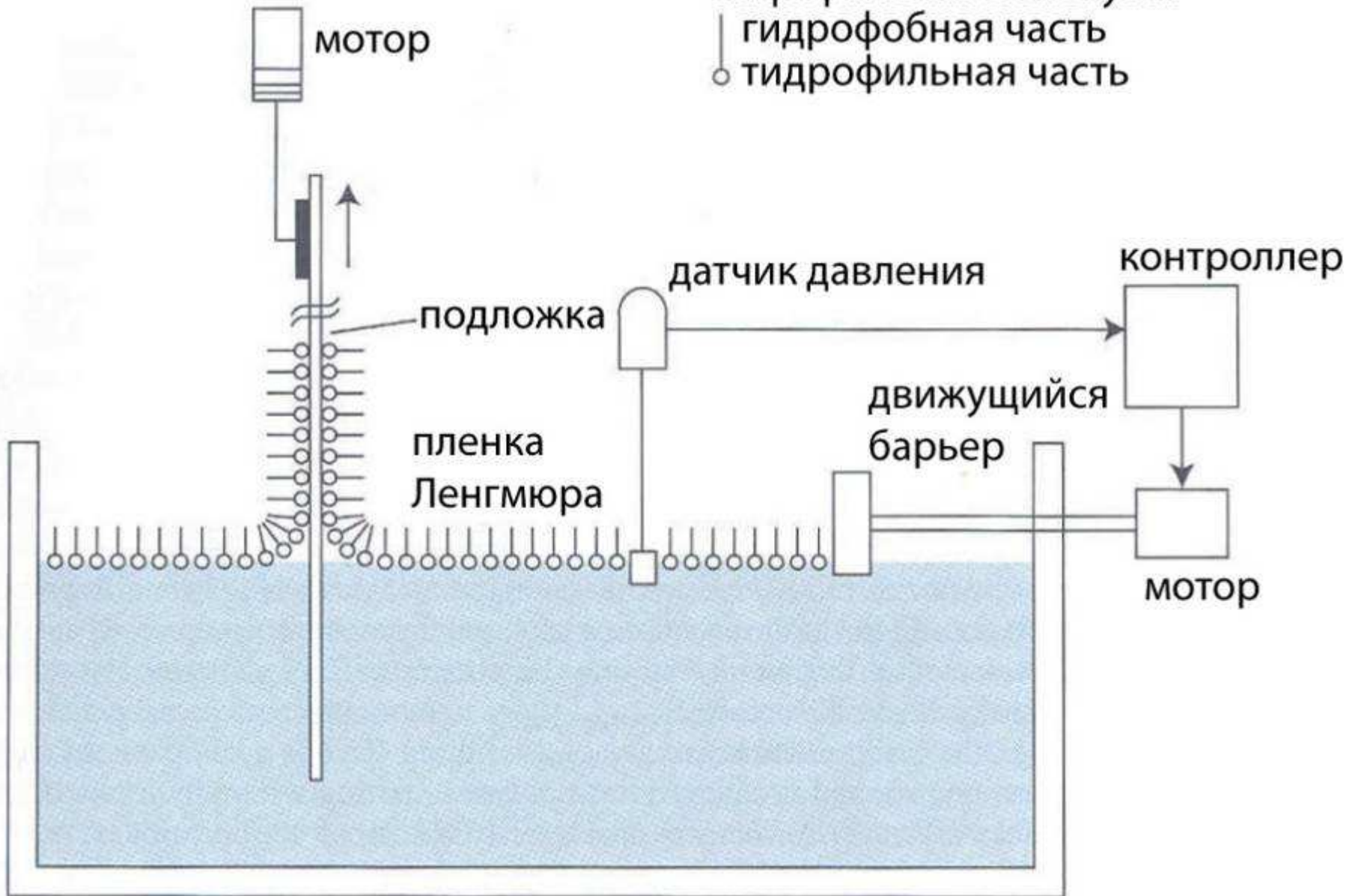
(E) ВРЭМ изображение ОСНТ. Масштаб, 5 nm.

# Лэнгмюр-Блоджетт

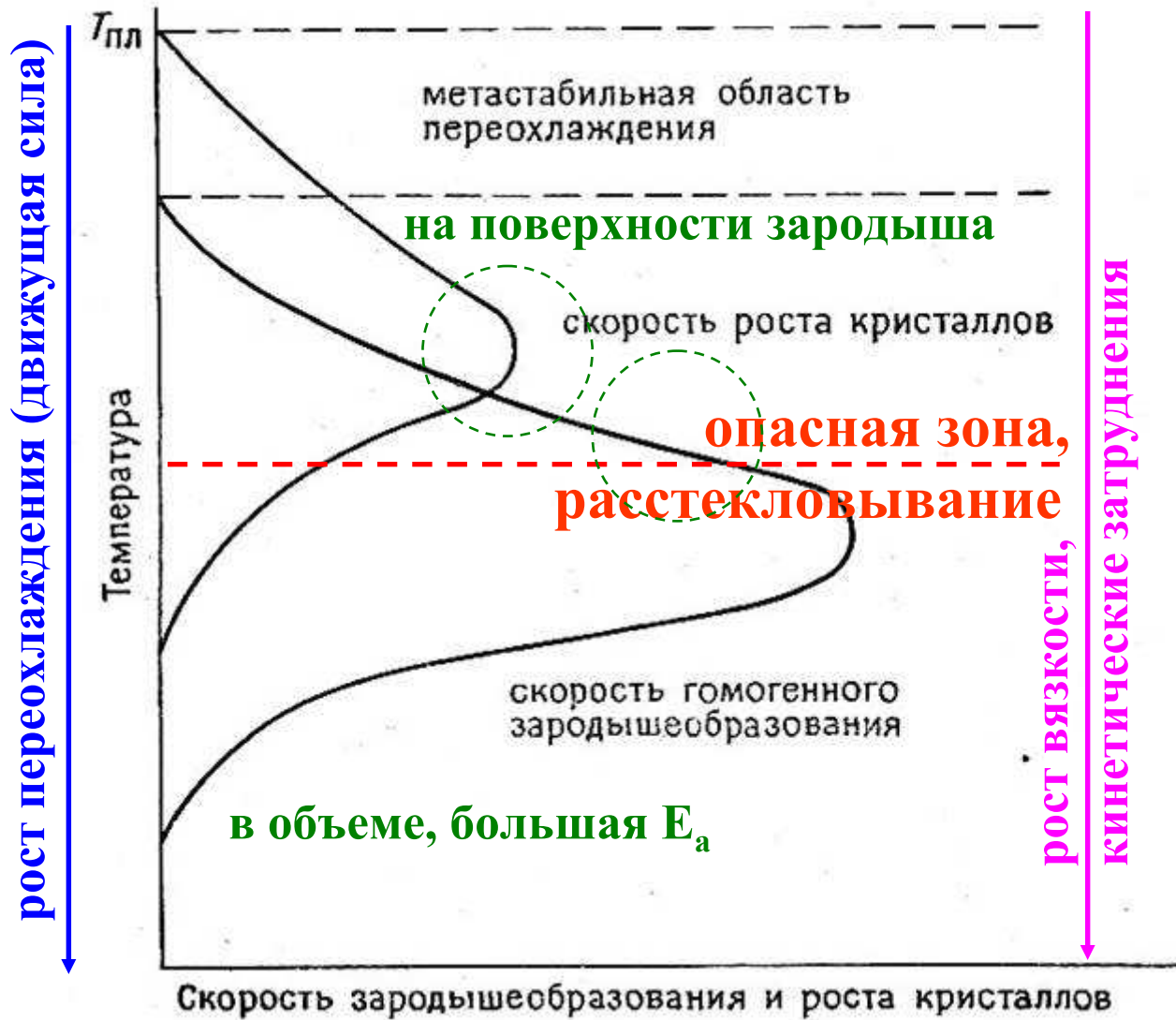


# Лэнгмюр-Блоджетт

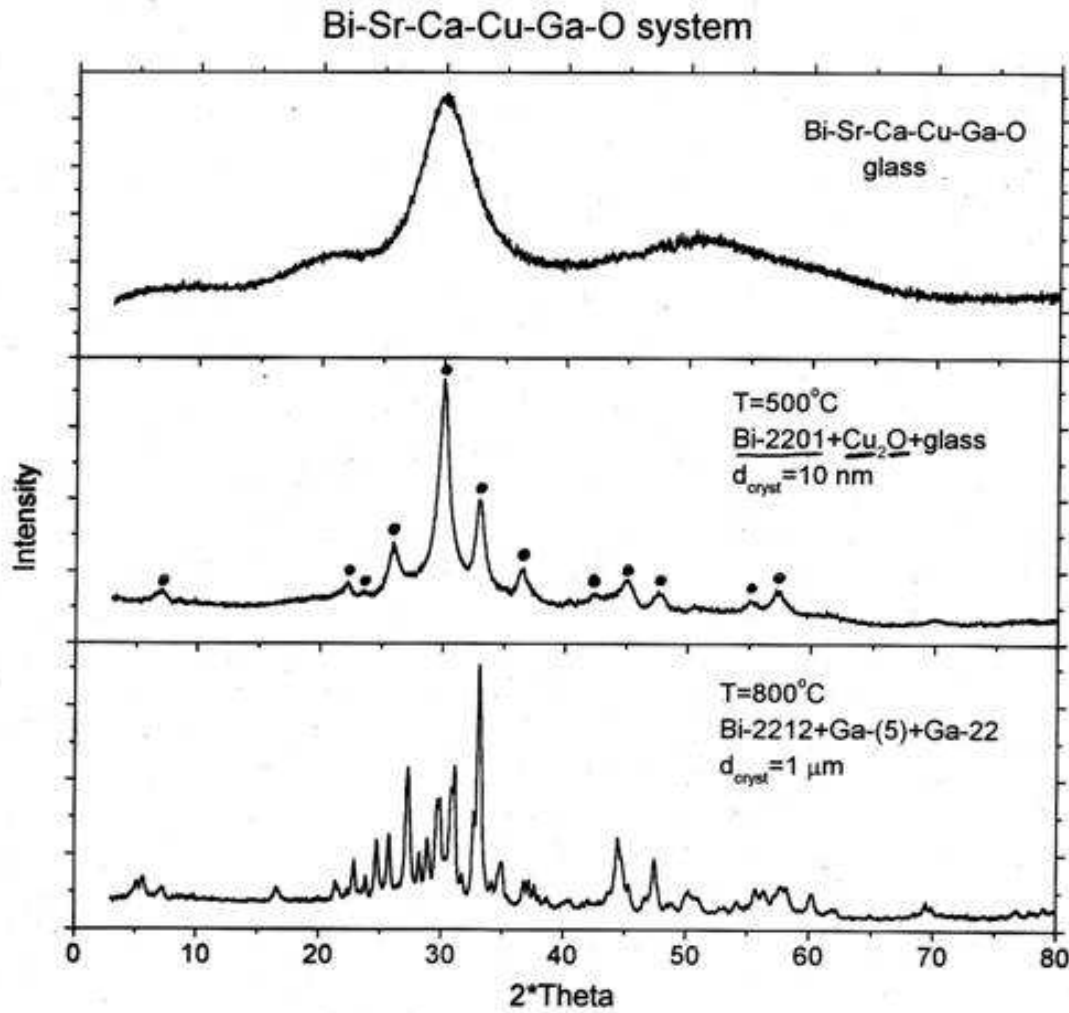
амфифильная молекула:  
| гидрофобная часть  
○ гидрофильная часть



# Кристаллизация в аморфной фазе



# Стеклообразные прекурсоры



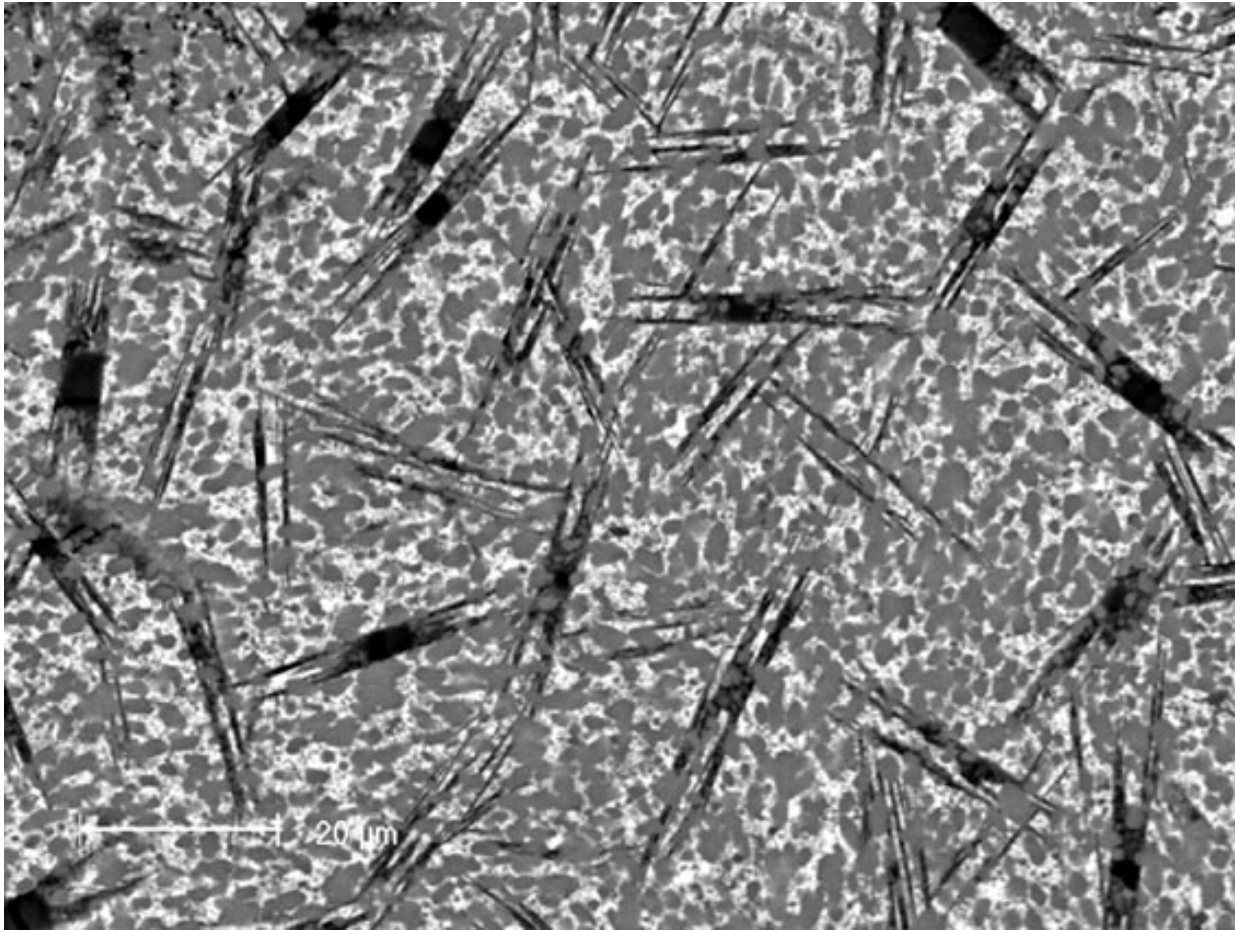
-Формирование высокодисперсных (рентгено-аморфных) частиц реагентов, находящихся в тесном контакте: увеличение **скорости** и **полноты** превращения,

-Включение **нанодисперсных частиц** в основную матрицу,

-Воспроизведение формы изделия (**литье** в форму),

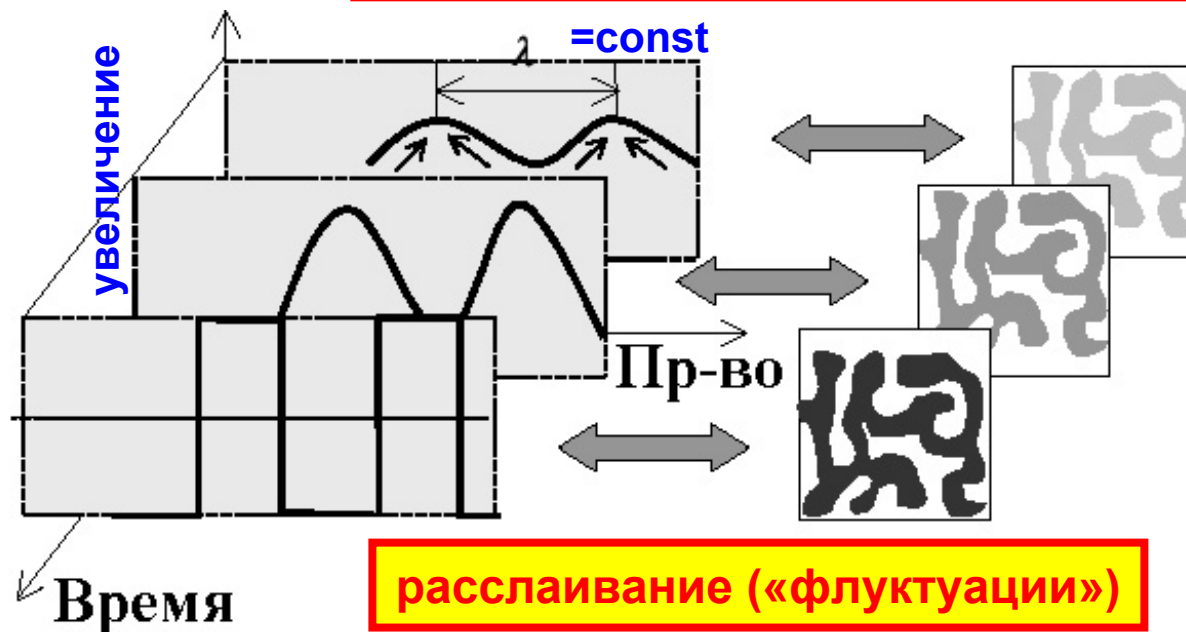
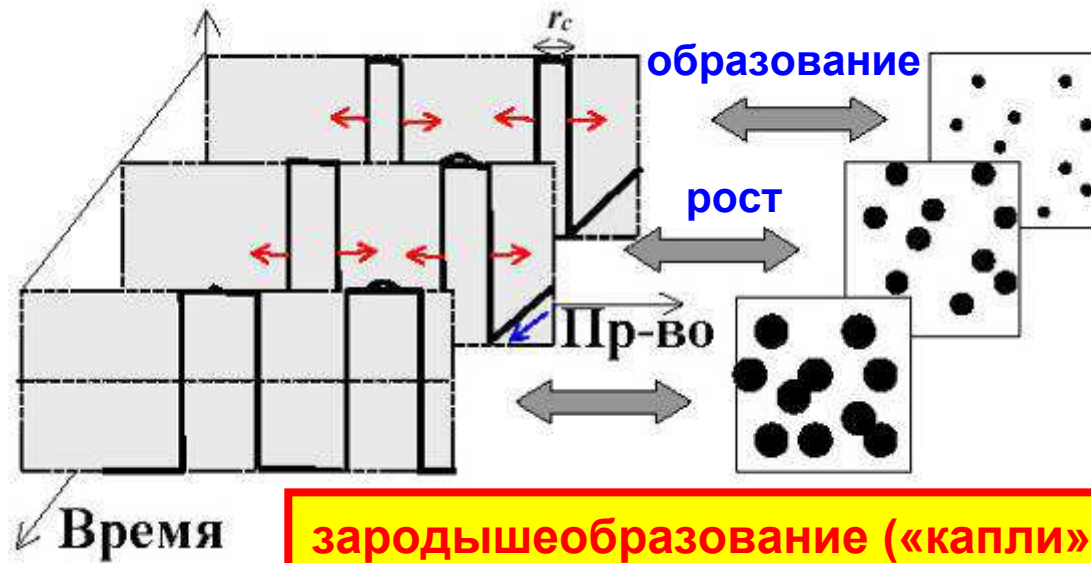
-Расслаивание стекла и рост нитевидных кристаллов (**вискеров**)

# Магнитные наночастицы



**Магнитный субмикрокомпозит на основе гексаферрита стронция. Получен из стекла системы  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  при его термической обработке. Характеризуется высокими значениями коэрцитивной силы, перспективен для изготовления постоянных магнитов.**

# Зародышеобразование и расслаивание

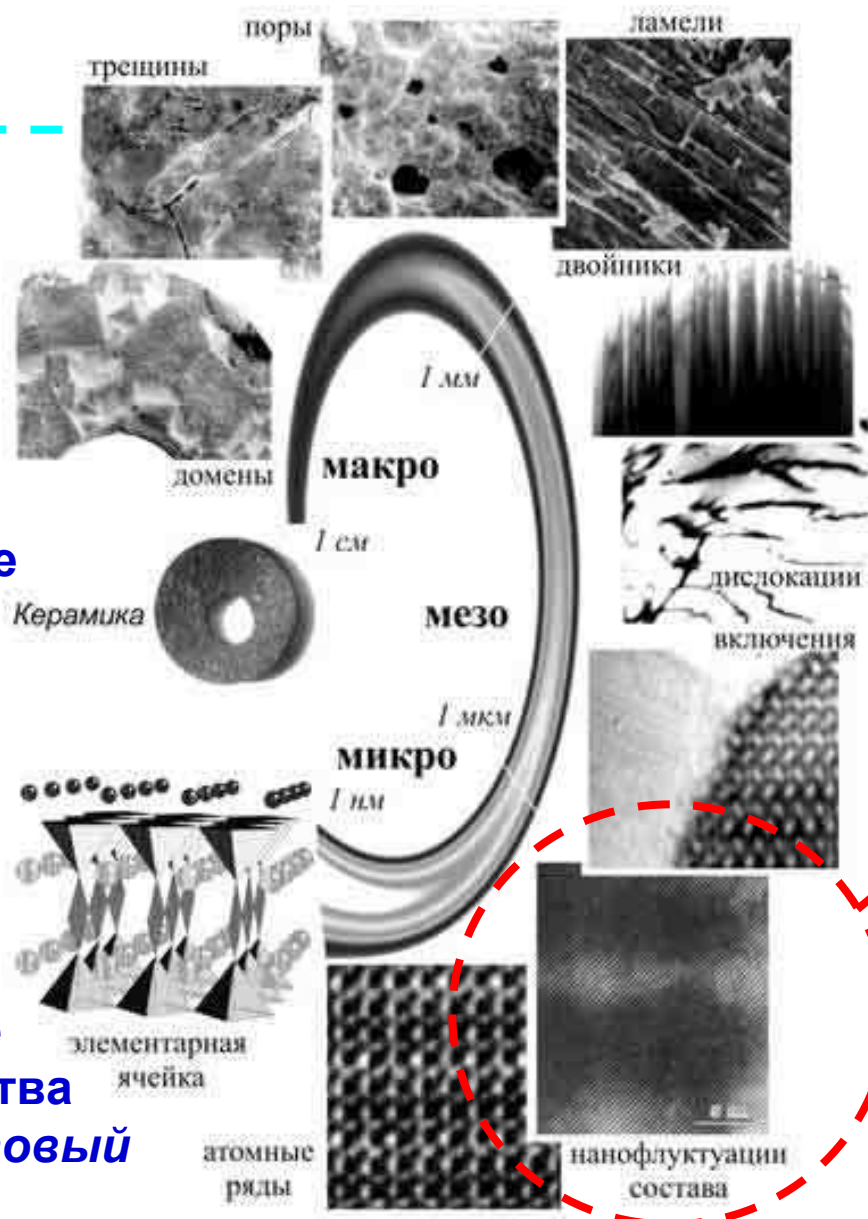




Механические свойства ←

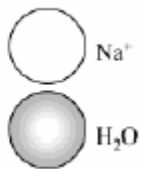
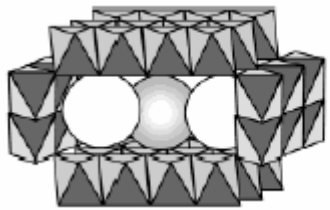
Сверхпроводящее изделие ←

Фундаментальные физические свойства (химический и фазовый состав)  $T_c$  ←



→ Величина критического тока  $J_c$

Наноуровень структуры определяет интенсивность магнитной левитации – важнейшего функционального свойства

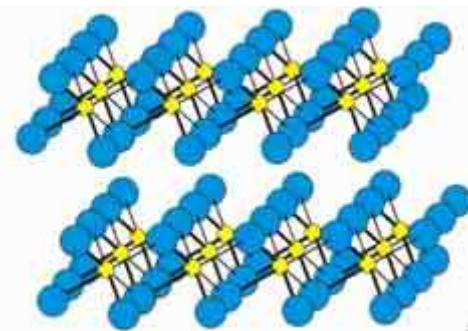


**ПЖК**

**Каркасные манганиты**

**Наноструктурированные  
ион-проводящие композиты  
Катализаторы  
Сорбенты**

**Соосаждение  
Ионный обмен**



**Слоистые двойные  
гидроксиды Mg / Al**

**Люминесцентные  
материалы  
Магнитные  
нанокомпозиты**



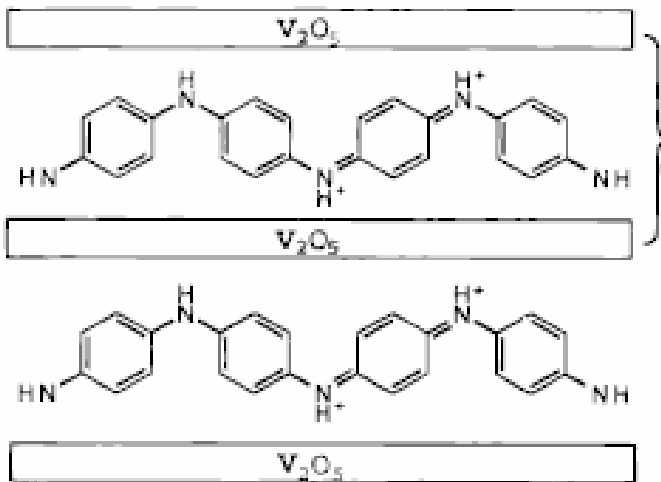
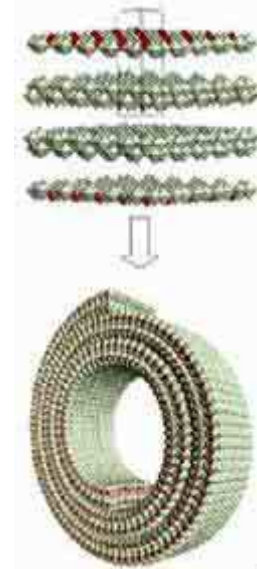
**Молекулярный  
темплат**

**ПАВ**

**Ксерогели V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

**Гибридные  
материалы**

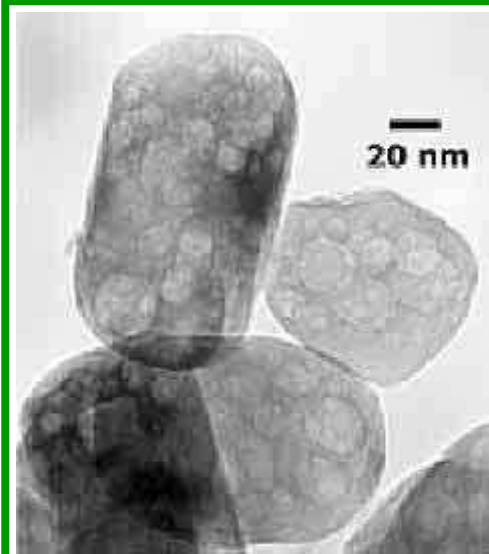
**Нанотрубки**



**Полимеризация  
Лиофильные ЖК**

**Гидротермальный  
синтез**

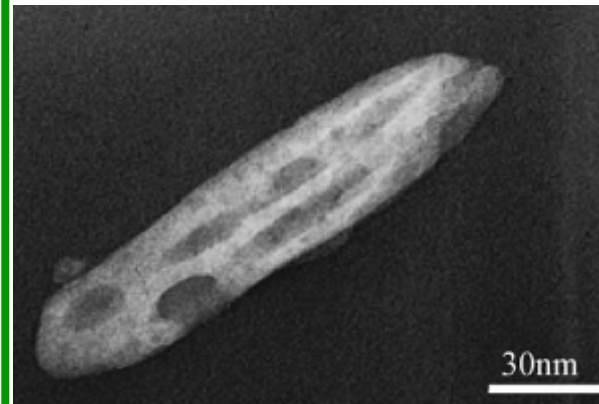
**Катодные материалы  
Сенсоры**



**TiO<sub>2</sub>:**  
Фотокатализ,  
фотодиализ,  
водородная  
энергетика,  
фотодеградация  
отходов

**Мезопористые наночастицы  
TiO<sub>2</sub> и ферритов**

Гидротермальный синтез  
(синергизм УЗ и МВ  
воздействий)  
Микроэмульсии



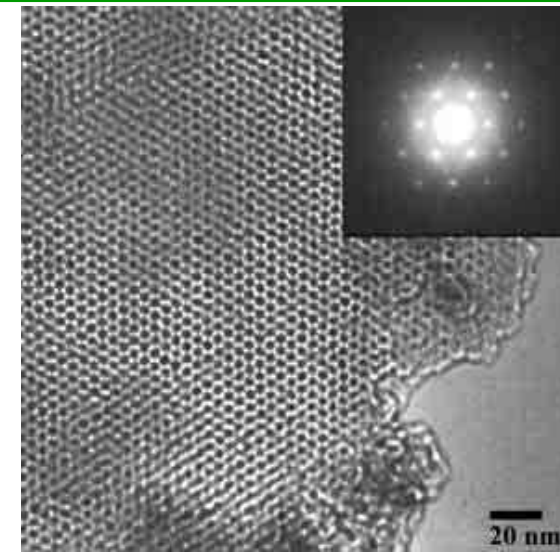
**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**  
Гипертермия  
транспорт  
лекарств

**Мицеллярный  
темплат**

**Лиофильные  
жидкие кристаллы**

**Гидролиз**

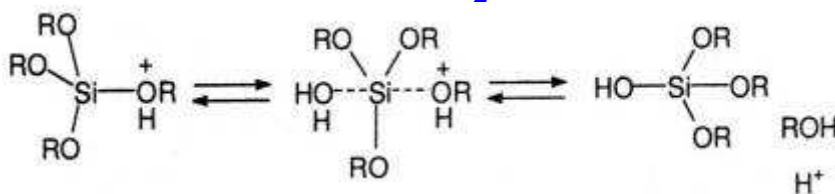
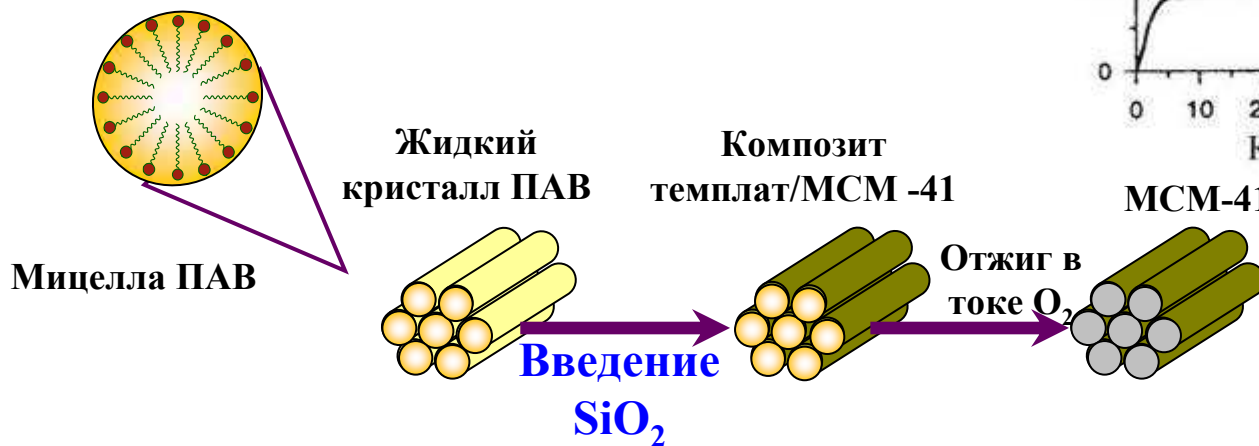
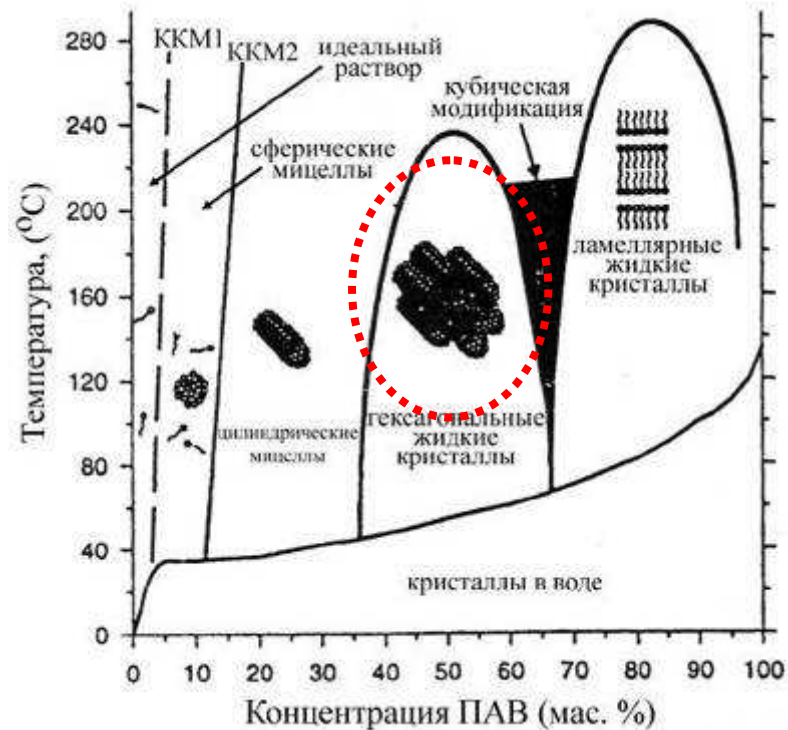
**Магнитная запись  
Мезопористые сита  
Катализаторы**



**Упорядоченные  
мезопористые  
матрицы SiO<sub>2</sub>**

# 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

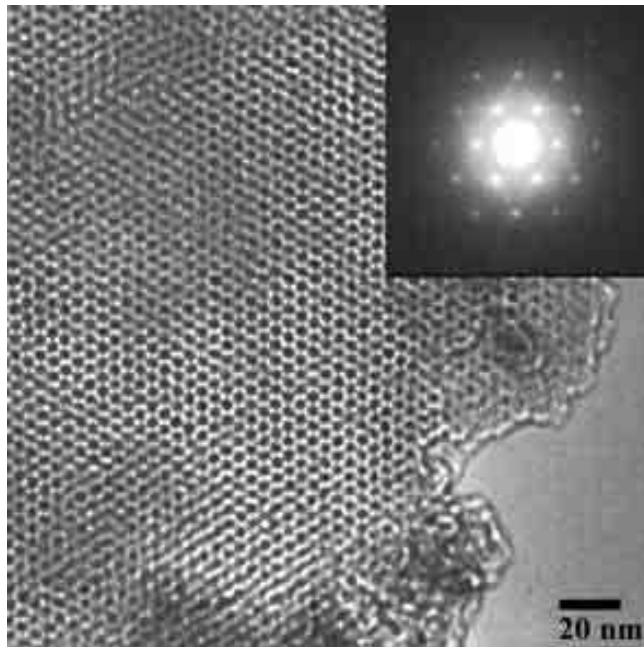


Одномерные реакторы

↓  
карбонил железа, ...

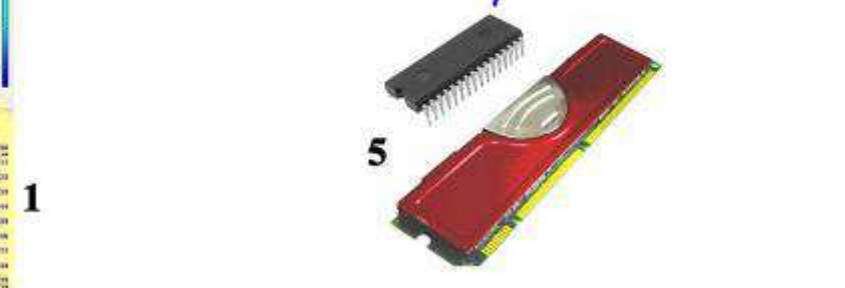
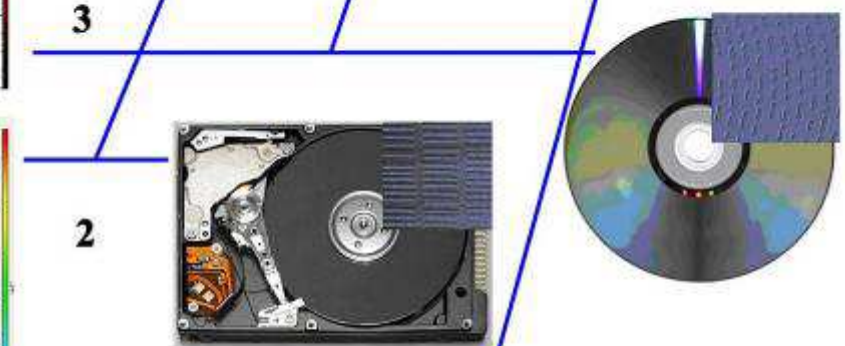
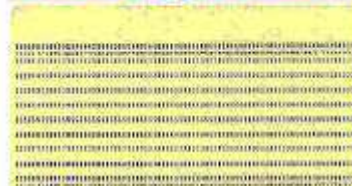
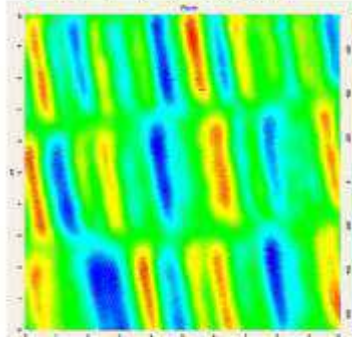
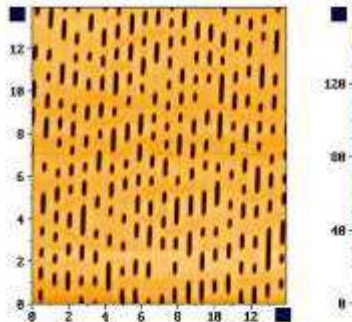
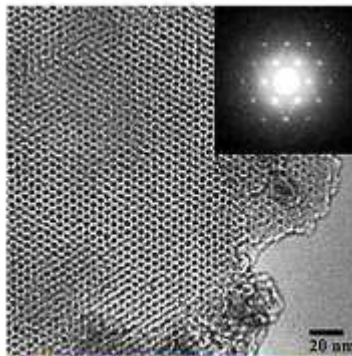
Магнитный нанокompозит

# Запись информации



Нанопроволока Fe в мезопористом SiO<sub>2</sub>

Сверхвысокая плотность записи информации (1-10 Тбит/кв.дюйм)



1

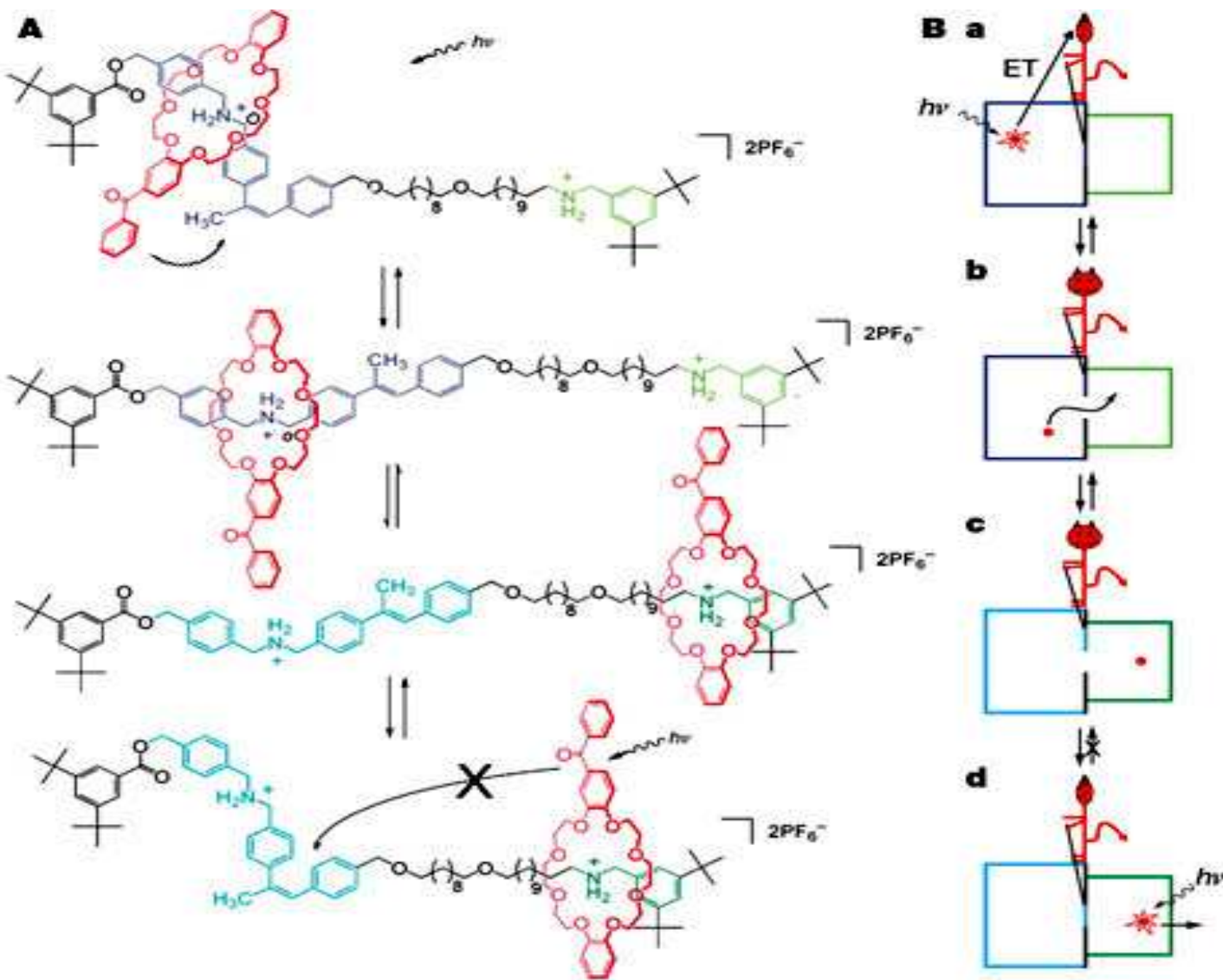
2

3

4

5

# Вместо заключения: фотопробежка ротаксана



# Благодарности

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.