

## Практическая работа № 1

### Нанотехнология: термины и определения

**Цель работы:** знакомство с терминами и определениями в нанотехнологии.

Основные термины и определения обозначены в ГОСТ 80004-1-Нанотехнология. термины и определения

В настоящем стандарте многие определения терминов сформулированы так, чтобы в дальнейшем с их помощью можно было разработать оптимальную структуру терминологических систем и сами терминологические системы (стандарты серии ISO/TS 80004) в области нанотехнологий с иерархически взаимосвязанными терминами. При этом следует учитывать, что конечный продукт, содержащий наноматериалы, не обязательно сам является наноматериалом.



Рисунок 1 — Пример иерархической взаимосвязи определений терминов «наноматериал», «нанообъект» и «наноструктурированный материал»

Установленные в настоящем стандарте термины расположены в систематизированном порядке, отражающем систему основных понятий в области нанотехнологий.

#### 1. Область применения

Настоящий стандарт предназначен для обеспечения взаимопонимания между организациями и отдельными специалистами, осуществляющими свою деятельность в области нанотехнологий.

#### 2. Термины и определения

2.1. **нанодиапазон:** Диапазон линейных размеров приблизительно от 1 до nanoscale 100 нм.

Примечание — Уникальные свойства нанообъектов проявляются преимущественно в пределах данного диапазона.

2.2. научные основы **нанотехнологий:** Система знаний о материи, в которой nanoscience размерные и структурные свойства и явления проявляются в нанодиапазоне (2.1) и отличаются от тех, которые присущи отдельным атомам, молекулам или объектам размерами, превышающими нанодиапазон.

2.3. **нанотехнология:** Применение научных знаний для изучения, проектирования, производства и управления строением материальных объектов преимущественно в нанодиапазоне с использованием зависящих от размера и структуры свойств этих объектов или присущих им явлений,

которые могут отсутствовать у отдельных атомов и молекул или аналогичных макрообъектов.

Примечание — Производство и управление строением включают в себя синтез материалов.

**2.4. наноматериал:** Твердый или жидкий материал, полностью или частично nanomaterial состоящий из структурных элементов, размеры которых хотя бы по одному измерению находятся в нанодиапазоне (2.1).

Примечания

1. Наноматериал является общим термином для таких понятий как «**совокупность нанообъектов**» (2.5) и «**на неструктурированный материал**» (2.7).

2. См. также термины «**технический наноматериал**» (2.8) и «**побочный наноматериал**» (2.10).

**2.5. нанообъект:** Дискретная часть материала, линейные размеры которой nano-object по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне (2.1).

Примечание — Внешние линейные размеры нанообъекта определяют по трем измерениям.

**Издание официальное**

**2.6. наноструктура:** Композиция из взаимосвязанных составных частей nanopanostructure личных веществ, одна или несколько из которых имеют линейные размеры в нанодиапазоне (2.1).

Примечание — Граница между составными частями определяется границей прекращения свойств.

**2.7. наноструктурированный материал:** Материал, имеющий внутреннюю nanostructured или поверхностную наноструктуру (2.6). material

Примечание — Настоящее определение не исключает наличия у нанообъекта (2.5) внутренней или поверхностной структуры. Рекомендуется применять термин «нанообъект» к элементу на неструктурированного материала, если его линейные размеры по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне.

**2.8. технический наноматериал:** Наноматериал (2.4), изготовленный для engineered конкретного применения или реализации заданной функции. nanomaterial

**2.9. промышленный наноматериал:** Наноматериал (2.4), преднамеренно manufactured изготовленный с заданными свойствами и/или составом. nanomaterial

**2.10. побочный наноматериал:** Наноматериал (2.4), непреднамеренно ob- incidental разеющийся в ходе процесса. nanomaterial

Примечания

1. К понятию «процесс» относят технологические, биотехнологические и иные процессы.

2. См. определение термина «ультрамелкая частица» ISO/TS 27628:2007 (1), статья 2.21).

**2.11. нанотехнологическое производство:** Преднамеренный синтез, изго-

nanomanufacturing товление или управление свойствами наноматериалов (2.4), или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапазоне (2.1) для коммерческих целей.

2.12. процесс нанотехнологического производства: Совокупность меро-panomanufacturing приятий. направленных на преднамеренный синтез, изготовление или управ- process ление свойствами наноматериалов (2.4). или отдельные этапы процесса изготовления в нанодиапаэоне (2.1) для коммерческих целей.

2.13. **наноразмерный эффект**: Эффект, возникающий вследствие наличия panoscale нанообъектов (2.5) или участков размерами в нанодиапазоне (2.1). phenomenon

2.14. **наноразмерное свойство**: Характеристика нанообъекта (2.5) или panoscale участка размерами в нанодиапазоне (2.1). property

2.15. **нанотехнологическая продукция**: Продукция, уникальные эксплуата-pano-enabled циоиные и функциональные характеристики которой получены с применением нанотехнологий (2.3).

2.16. **наноулучшенная продукция**: Продукция, изготовленная с примени-pano-enhanced ем нанотехнологий (2.3). обеспечивающих улучшение заданных эксплуатационных и функциональных характеристик продукции.

#### **Дополнительная информация [1]**

В диапазоне размеров 1 нанометр -100 нанометров ( $1\text{нм} = 10^{-9}\text{м}$  -  $100\text{нм} = 10^{-11}\text{м}$ ) возникает новый мир, в котором меняются физические и химические свойства любых вещества, и где сходятся предметы исследования физических, химических и биологических наук.








**Наномир** - это часть пространства, в котором из атомов, путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое. Важнейшим прикладным значением **наносостояния** является возможность **конвергенции (схождения)** неорганического, органического и биологического мира и создание невиданных ранее в природе новых веществ и существ [1].

#### **Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире [2].**

Нанотехнология объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами. Именно поэтому она представляется весьма перспективной для получения новых конструкционных материалов, полупроводниковых приборов, устройств для записи информации, ценных фармацевтических препаратов.

Верхняя граница нанообласти соответствует минимальным элементам в больших интегральных схемах (БИС), широко применяемым в полупроводниковой и компьютерной технике. С другой стороны, многие вирусы имеют размер 10 нм, а 1 нм почти точно соответствует размеру белковых молекул (в частности, радиус двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм) (табл. 1).

Таблица 1

Увеличение размеров	10 м		Кит	
	1 м		Человек	
	10 см	$10^{-1}$ м	Птичье гнездо	
	1 см	$10^{-2}$ м	Таракан	
	1 мм	$10^{-3}$ м	Муравей; песчинка	
	100 мкм	$10^{-4}$ м	Толщина листа бумаги; яйцеклетка; крупная амеба	
	10 мкм	$10^{-5}$ м	Биоклетка; толщина человеческого волоса	
	1 мкм	$10^{-6}$ м	Эритроцит крови; кишечная палочка	
	100 нм	$10^{-7}$ м	Минимальный размер элементов БИС	
	Уменьшение размеров	10 нм	$10^{-8}$ м	Вирус; углеродная нанотрубка
1 нм		$10^{-9}$ м	Белковая молекула; диаметр спирали ДНК	
1 Å		$10^{-10}$ м	Диаметр атома водорода	

*Источник: Ежемесячное информационное издание Кэйданрэн (февраль, 2000 г.)*

**Наночастицами** считаются образования, состоящие из атомов или молекул с размерами меньшими 100 нанометров. Наночастицы (биологические, органические, металлоорганические) являются некими индивидуальными образованиями, обладающими специфическим строением. В 1999 году были открыты когерентные границы в наночастицах (**кентаврах**). Это означало что «многофазные» наночастицы не имеют стандартных границ раздела. А.И. Русанов показал, что понятие фазового или агрегатного состояния неприменимо к наночастицам [1].

Атомные ассоциаты, содержащие небольшое количество атомов, называют молекулами или **кластерами** (объединениями). Нанокластеры находясь на молекулярном уровне строения вещества в диапазоне 1 нм -100 нм, [1].

Наночастицы, размер которых меньше 10 нм, называют **нанокластерами**. Доля атомов на поверхности кластера быстро уменьшается с ростом размера кластера. Заметное влияние поверхности проявляется при размерах кластеров, меньших 100 нм .

Номенклатура структур (нульмерных) представлена на рис.1 [2].

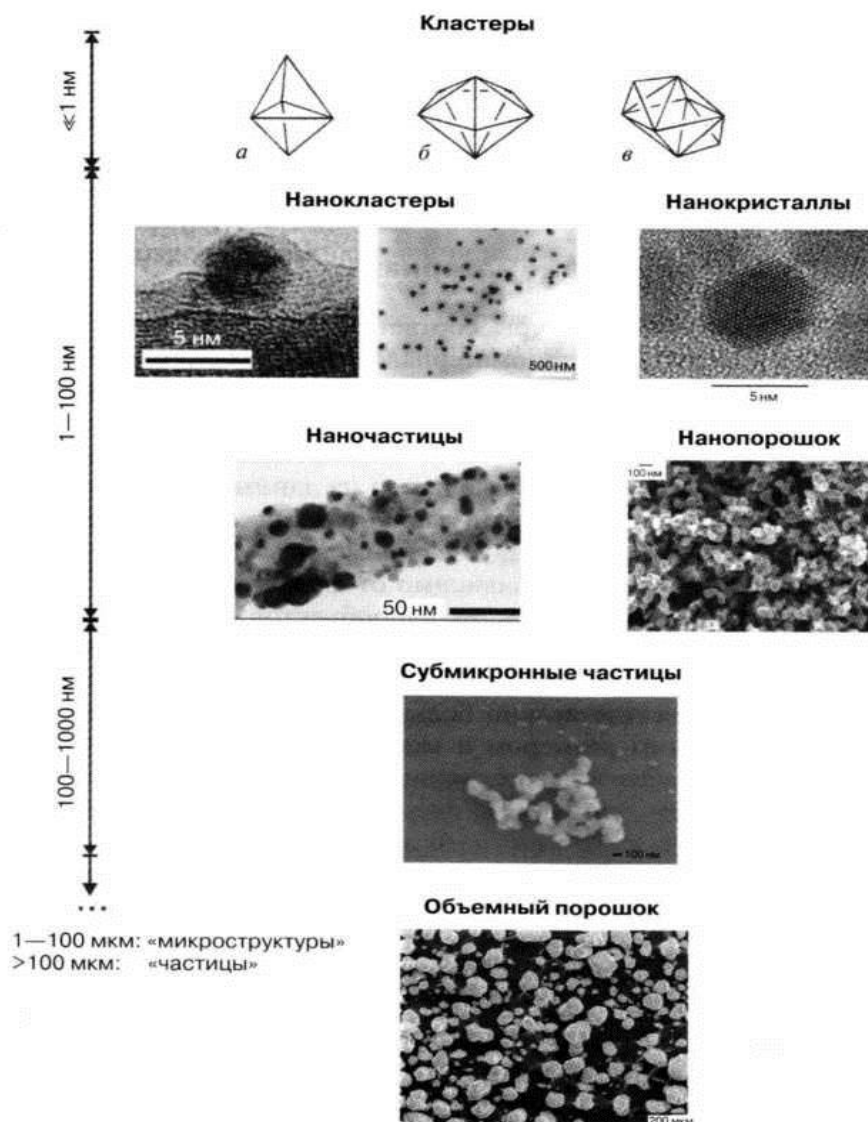


Рис. 1. Номенклатура наноструктур

**Нанокластер подобен молекуле.** Он состоит из атомов на поверхности и атомов внутри кластера. В нанокластере с размером несколько нанометров большая часть атомов находится на его поверхности, для больших нанокластеров - более 10% [1].

Именно нанокластеры являются основными «элементами», из которых строятся различные нанообъекты живущие в наномире. Образуются размерные цепочки нанообъектов из наномира в микромир и далее в макромир:

Изолированные → одиночные → нанокластеры → Наносистемы → Наноструктуры → Наноматериалы → Нанопустройства → Нанотехнологии.

Общепринятой классификации нанокластеров пока не существует. Классификация нанокластеров (по способу получения) предложена Суздаевым И.П. [3]:

1. группа изолированные и слабо взаимодействующие нанокластеры: -молекулярные кластеры,

- газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия, ртути, переходных металлов),
- углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры, коллоидные кластеры.

2. группа нанокластеров и наноструктур содержит:

- твердотельные нанокластеры и наноструктуры,
- матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры,
- кластерные кристаллы и фуллериты,
- компактированные наносистемы и нанокомпозиты,
- нанопленки и нанотрубки.

Классическим примером достижений нанотехнологии стала разработка сканирующих туннельных микроскопов (СТМ). Первый такой микроскоп был создан в лаборатории фирмы IBM Бихи и Роллером для исследования особенностей и неоднородностей поверхности монокристаллов кремния.

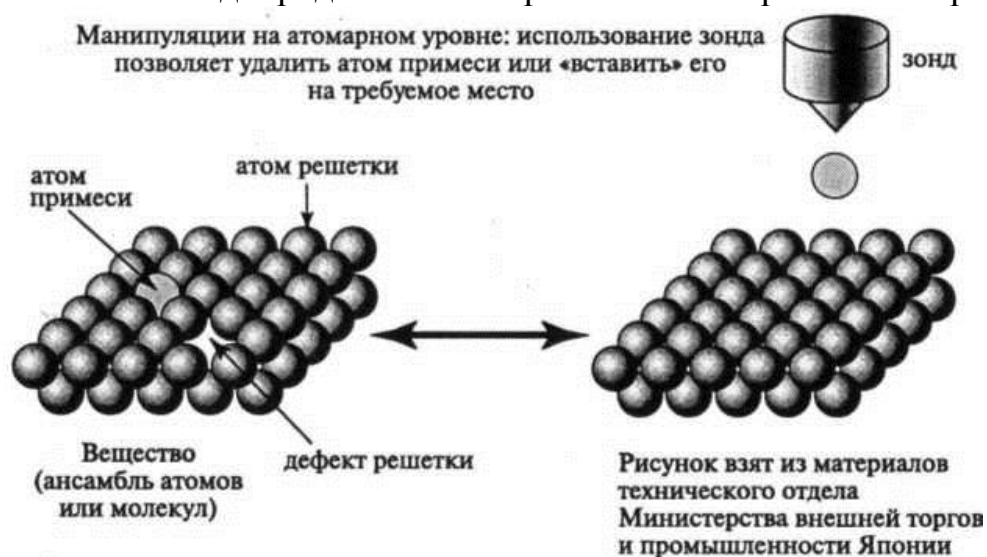


Рис. 2. Пример обработки вещества при помощи сканирующего туннельного микроскопа [2].

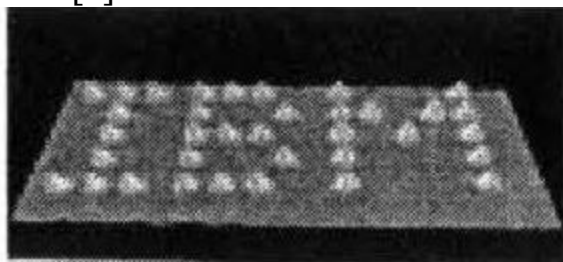


Рис. 3. На фотографии изображены самые маленькие буквы на свете надпись из 35 атомов ксенона образует название фирмы IBM [2].

Общие принципы работы СТМ состоят в следующем: экспериментатор подводит тончайший золотой щуп (зонд) на расстояние около 1 микрона ( $10^{-6}$  м) к поверхности исследуемого образца, в результате чего между зондом и поверхностью возникает электрический ток, обусловленный квантово-механическим «туннельным эффектом», величина которого меняется в зависимости от состояния изучаемой поверхности (например, из-за наличия на поверхности впадин или выступов). Замеряя величину

«туннельного» тока или, наоборот, сохраняя ее постоянной (за счет регулирования потенциала зонда), экспериментатор может «сканировать» поверхность и получать ее прямое «изображение», подобно тому, как электронный луч создает изображение, сканируя поверхность экрана обычного телевизора.



Работая со сканирующим микроскопом, экспериментаторы неожиданно вышли на следующий этап развития, а именно — стали проводить прямые технологические операции на атомарном уровне.

### Литература

1. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С.Кирчанов; Пермский нац. исслед. политех. ун-т. Пермь. Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та 2016.193 с.
2. Попова Л.М. Введение в нанотехнологию: учебное пособие / СПбГТУРП, СПб., 2013. 96 с.: ил. 63.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Изд 2-е -М.: «Либроком» 2009. 592 с.

### Контрольные вопросы

1. Укажите диапазон нанообъектов?
2. Что является предметом изучения нанотехнологии?
3. Что обозначает термин «наноматериал»?
4. Что обозначает термин «нанообъект»?
5. Что обозначает понятие «наноструктура»?
6. Какой материал считается наноструктурированным?
7. Какой наноматериал считается техническим?
8. Какой наноматериал считается промышленным?
9. Какой наноматериал считается побочным?
10. Какое производство считается нанотехнологическим?
11. Какой эффект считается наноразмерным?
12. Какое свойство считается наноразмерным?
13. Какая продукция считается нанотехнологической?
14. Какая продукция считается наноулучшенной?
15. Какое прикладное значение имеет изучение наносостояние?
16. Что понимают под термином «наночастица» и «нанокластер»?
17. Объясните принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.
18. Назовите области практического применения нанотехнологии.

## **Практическая работа №2**

### **Влияние дисперсности компонентов на фазовые и структурные превращения оксидных соединений**

**Цель работы:** знакомство с методами получения и исследования дисперсных систем на примере оксида алюминия.

**Дисперсные системы** – гетерогенные системы. Состоящие из дисперсионной среды – растворителя, и дисперсной фазы – растворенного вещества.

Характерным свойством дисперсной системы является наличие большой **межфазной поверхности**. Поэтому свойства поверхности для нее являются определяющими.

### **Получение и свойства дисперсных систем**

Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две основные группы: диспергирование, конденсация (физическая и химическая). Иногда в отдельную группу выделяют пептизацию (адсорбционная, диссолюционная и химическая), являющуюся, по сути, разновидностью метода диспергирования.

#### **Диспергирование**

*Диспергирование* - это дробление или измельчение вещества (с целью увеличения степени его дисперсности). Диспергирование может происходить под действием механического, ультразвукового или электрического воздействия. В зависимости от агрегатного



состояния диспергируемой фазы процесс диспергирования может называться:

- 1) *истирание* или *измельчение*, если диспергируется твердая фаза;
- 2) *распыление*, если диспергируется жидкость;
- 3) *барботаж*, если диспергируется газовая фаза.

Основной особенностью *диспергационного метода* получения дисперсных систем являются большие затраты энергии, которая в соответствии с *уравнением Ребиндера* (1) расходуется на *деформирование* измельчаемого объекта и *преодоление когезионных сил* при увеличении площади поверхности раздела фаз:

$$W_{\text{дисп}} = W_{\text{деф}} + W_{\text{ког}} \quad (1)$$

Работа деформации пропорциональна объему деформируемого объекта ( $W_{\text{деф}} = kV$ , где  $k$  - работа объемного деформирования единицы объема твердого тела), а работа когезии - площади образующейся поверхности раздела фаз ( $W_{\text{ког}} = 2aS$ ). Таким образом, учитывая, что  $V \sim d^3$ , а  $S \sim d$  ( $d$  - средний диаметр частиц), уравнение Ребиндера можно записать в виде

$$W_{\text{дисп}} = k_1 d^3 + k_2 \sigma C = d^2(k_1 d + k_2 \sigma). \quad (2)$$

При больших размерах измельчаемых частиц главный вклад в работу диспергирования вносит первое слагаемое:

$$W_{\text{дисп}} = k_1 d^3, \quad (3)$$

и работу диспергирования в этом случае (на первом этапе измельчения) называют просто *работой дробления*. При малых размерах частиц преобладает второе слагаемое:

$$W_{\text{дисп}} = k_2 G d^2, \quad (4)$$

и работу в этом случае (на втором этапе измельчения) называют *работой собственно диспергирования*.

Путем диспергирования сложно получить высокодисперсные системы, поскольку с уменьшением размеров частиц их прочность приближается к прочности идеального твердого тела и работа диспергирования резко возрастает. При диспергировании образуется новая поверхность раздела фаз, обладающая огромной площадью ( $S_{\text{уд}}$  увеличивается в  $10^2$ - $10^3$  и более раз), система приобретает большой запас избыточной поверхностной энергии и становится термодинамически неустойчивой. По мере уменьшения своих размеров частицы дисперсной фазы все сильнее и сильнее стремятся к слипанию, чтобы уменьшить  $G_s$ ; для предотвращения этого процесса в систему на стадии диспергирования вводят стабилизаторы.

Для облегчения процесса измельчения твердых тел используют так называемые *понижители твердости (прочности)*. В качестве понижителей прочности выступают:

- жидкие или легкоплавкие металлы (при разрушении, например резании или шлифовке, твердых тугоплавких металлов);

- растворы электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) или просто вода (при измельчении неорганических минералов);

- органические вещества (разрушение органических монокристаллов и материалов).

Облегчение разрушения материалов за счет добавления в систему понизителей прочности основано на *эффекте Ребиндера* (*эффекте адсорбционного понижения прочности* твердых тел), который заключается в том, что вследствие адсорбции понизителей прочности (в роли которых выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ)) на поверхности твердых тел происходит уменьшение их поверхностной энергии ( $G_S = \sigma S$ ); в итоге разрушение твердых тел протекает с меньшими энергетическими затратами. Кроме того, адсорбирующиеся в трещинах и на других дефектах поверхности твердых тел молекулы или ионы ПАВ создают там *расклинивающее давление*, что облегчает деформирование твердых тел на первой стадии измельчения.

Применяющиеся в качестве понизителей твердости вещества также стабилизируют образующиеся дисперсные фазы и предотвращают их налипание на поверхность мелющих устройств.

Таким образом, использование понизителей прочности, во-первых, облегчает измельчение твердых тел (уменьшая энергозатраты на эту операцию), а, во-вторых, позволяет диспергировать их до субмикронных размеров (затрудняя агрегацию частиц, образующихся при измельчении порошков).

### **Конденсация (физическая и химическая)**

При *физической конденсации* пересыщение в системе достигается физическими методами - уменьшением температуры, увеличением давления и т. д. При правильном подборе условий в ходе физической конденсации образуется *ультрамикрогетерогенная система* — гидрозоль,

т. е. система, размер частиц дисперсной фазы которой находится в интервале  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  м.

При *химической конденсации* новая фаза также образуется в пересыщенном растворе, однако пересыщение в данном случае достигается в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления-восстановления (ОВР)), в ходе которой образуется труднорастворимое соединение (или газ). Если при сливании растворов исходные компоненты находятся в стехиометрическом соотношении ( $\text{FeCl}_3 : \text{KOH} = 3 : 1$ ), то образующиеся частицы новой фазы будут выпадать в осадок. Если же один из электролитов взят в избытке, он

будет выполнять роль стабилизатора. В результате адсорбции (концентрирования) ионов электролита-стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы образуется *двойной электрический слой* (ДЭС), строение которого определяется природой самих частиц и присутствующих ионов.

### Пептизация

Под *пептизацией* понимают перевод свежего осадка во взвешенное состояние (в золь). Осадок должен быть свежим, поскольку при его выдерживании в течение некоторого времени образуются более или менее прочные связи между частицами, что препятствует их переводу во взвешенное состояние. Различают три вида пептизации: *адсорбционную, диссолюционную и химическую*.

При *адсорбционной пептизации* к свежему осадку, частицы которого не содержат *двойного электрического слоя* (ДЭС), добавляют электролит, содержащий ионы, которые способны адсорбироваться на незаряженной поверхности твердого тела, формируя на поверхности частицы ДЭС и тем самым стабилизируя ее. Этот электролит называют *электролитом-стабилизатором*, или *пептизатором*.

*Диссолюционная пептизация* осуществляется следующим образом. Свежий осадок, содержащий ДЭС, просто промывают большим количеством воды. При этом происходит размывание *адсорбционного слоя противоионов* (АСПИ), и часть ионов этого слоя переходит в дисперсионную среду, образуя *диффузный слой противоионов* (ДСПИ).

При *химической пептизации* к частицам свежеполученного (свежеобразовавшегося) осадка, не содержащего ДЭС, добавляют электролит, ионы которого сами не способны адсорбироваться на незаряженной поверхности частиц осадка; однако в результате химического взаимодействия электролита-пептизатора с частицами осадка происходит растворение их тонкого поверхностного слоя, вследствие чего в среде образуются ПОИ, способные стабилизировать частицы гидрозоля.

Самопроизвольное диспергирование может происходить при достаточно сильном снижении межфазного поверхностного натяжения, которое должно быть тем больше, чем меньше должен быть размер образующихся при самопроизвольном диспергировании частиц дисперсной фазы.

Понижение межфазного поверхностного натяжения может произойти в результате адсорбции на межфазной поверхности из раствора так называемых поверхностноактивных веществ (ПАВ); именно благодаря адсорбции ПАВ.

При образовании дисперсных систем с частицами нанометрового диапазона необходимо сильное снижение межфазного поверхностного натяжения, иногда до значений порядка  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  мДж/м.

Повышение температуры способствует самопроизвольному диспергированию.

Равновесие в системе может смещаться при изменении концентрации или температуры. Растворам коллоидных ПАВ присуще явление *тиксотропии*, т. е. возможность перехода системы из свободнодисперсного (золь) в связнодисперсное (гель) состояние и обратно.

### Превращения в оксидных соединениях алюминия с различной степенью дисперсности [1]

Последовательность превращений при прокаливании  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , температуры образования промежуточных и равновесной фаз, их дисперсный состав зависят от химического и дисперсного состава исходного гидроксида алюминия, наличие в нём примесей, дефектность структуры.

Формированию равновесной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  предшествует образование ряда промежуточных соединений по схеме (рис. 1):

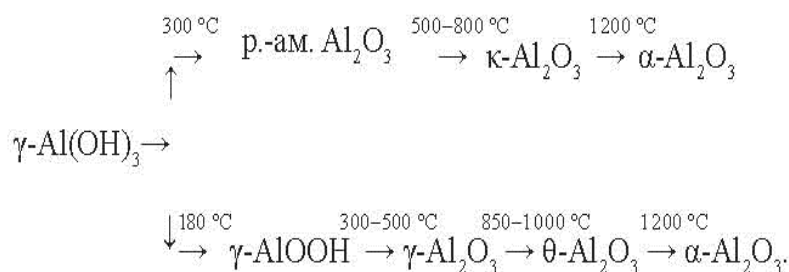


Рис. 1. Фазовые преобразования  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  при прокаливании

Существование двух направлений фазовых превращений (ФП), обусловлено тем, что наряду с фазой  $\gamma\text{-AlOOH}$  (бемит) при термическом разложении  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  на воздухе всегда образуется рентгеноаморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дальнейшие ФП которого реализуются независимо от превращений бемита.

Основной причиной такого сложного характера превращений, на наш взгляд, является полидисперсность прекурсора (в данном случае синтетического, технического гидроксида алюминия, известного в литературе под названием «гидраргиллит» или «гиббсит»). Следствием этого является высокая полидисперсность конечного продукта превращений —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунда), что существенно снижает его механические, физические и химические свойства. Вместе с тем известно, что механохимическая активация гидратированных оксидов способствует формированию более монодисперсных порошков при прокатке.

Целью данного исследования являлось изучение фазовых и структурных превращений синтетического гидроксида алюминия (СГА) в процессе механохимической активации (МХА) и при дальнейшей прокатке на воздухе в интервале 200 - 1300 °С, а также влияние дисперсности СГА на его кристаллическую структуру.

Образцы СГА подвергали механохимической активации в лабораторной

планетарной мельнице в течение 2-10 мин. Исходный  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (образец А) подвергали классификации на ситах с диаметром ячеек 160, 100 и 50 мкм. Это позволило выделить три фракции гиббсита с размером частиц менее 50 мкм (образец Б), от 50 до 100 мкм (образец В), более 160 мкм (образец Г).. Изотермическую прокалку образцов проводили в интервале температур 200-1300 °С в течение 2 ч.

Согласно данным термогравиметрии изменения массы исходного образца СГА протекают в широком интервале 180 – 500 °С. На кривой ДТА фиксируется

три эндо- и один экзотермический эффект при экстремальных температурах 215, 310, 480 и 850 °С соответственно. Для выяснения природы вышеуказанных эффектов проводились рентгенографические исследования образцов, подвергнутых изотермической прокалке на воздухе в течение 2 ч в температурных интервалах каждого из термических эффектов.

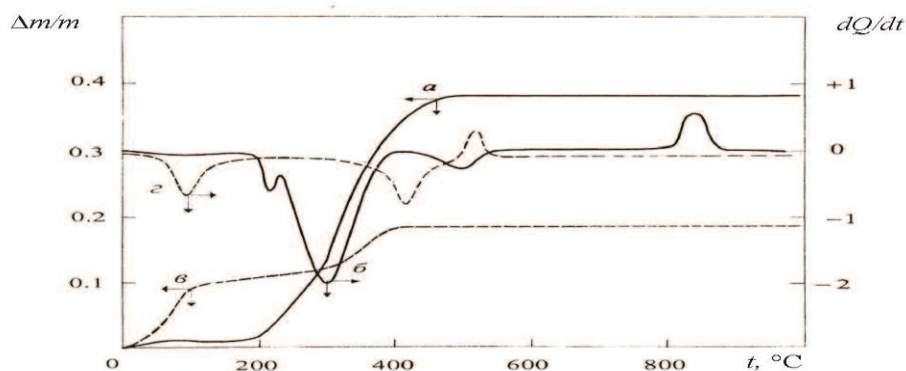


Рис. 2. Термограммы исходного (а, б) и подвергнутого МХА в планетарной мельнице (в,г) образцов СГА: а и в – кривые ТГ; б и г – ДТА

Было установлено, что средний размер d-кристаллов бемита равен ~20 нм, следовательно, превращение  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$  сопровождается диспергированием кристаллов твёрдой фазы.

При повышении температуры вплоть до 450 °С С (область второго эндоэффекта) происходит «катастрофическое» удаление практически всей конституционной воды из СГА и образование рентгеноаморфного оксида алюминия, которое на раннем этапе проявляется в резком уширении всех дифракционных максимумов, а далее в уменьшении вплоть до нуля их относительных интенсивностей (рис. 4, кривая в).

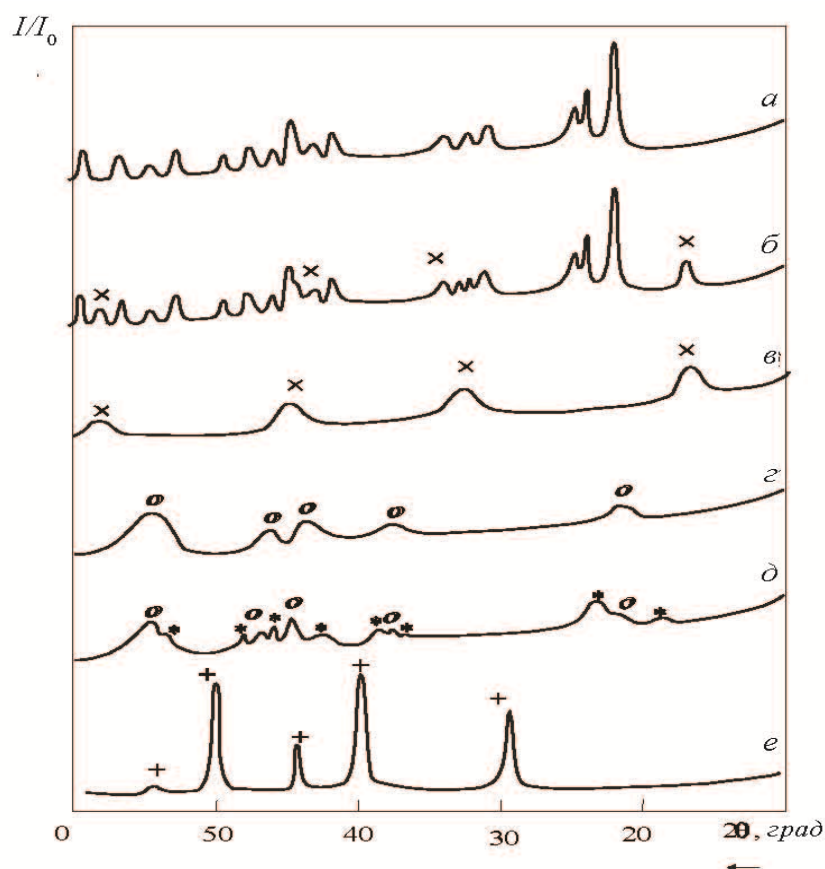


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм исходного СГА (а) и продуктов его прокалки в изотермических условиях на воздухе ( $\tau=2$ ч) при 240 (б), 300 (в), 550 (г), 1000 (д) и 1300°C (е), где

$\times$  — рефлексы фазы  $\gamma$ -AlOOH;  $\circ$  —  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 $*$  —  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $+$  —  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; рефлексы фазы  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> — не отмечены

При дальнейшем повышении температуры в исследуемой системе реализуются следующие процессы (рис. 2): а) в температурном интервале третьего эндоэффекта протекает химическое превращение  $\gamma$ -AlOOH в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, кривая г), сопровождающееся удалением оставшейся конституционной воды ( $p = 0,021$ ); б) кристаллизации рентгеноаморфного оксида алюминия и фазовое превращение  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температурный интервал экзоэффекта при 850 °С) в мелкокристаллический  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $d_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3} \sim 7$  нм); коалесценции  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в температурном интервале 900-1100 °С, что проявляется в уменьшении полуширины рефлексов  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, как следствие, увеличении среднего размера кристаллов до  $\sim 20$  нм; фазового перехода  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое макроскопически проявляется, начиная с температуры 1100 °С и сопровождается существенным (в  $\sim 10$  раз) увеличением среднего размера кристаллов (рис. 2, кривая е).

### Вывод

При механохимической активации исходного СГА экспериментально наблюдалось изменение его структуры и химического состава. При обработке  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> в планетарной мельнице, наряду с сильным

увлажнением образца, уже после 10 мин обработки наблюдалось:

- полное разрушение кристаллической структуры  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ,
- переход части конституционной воды (ОН-группы в гиббсите) из связанного в свободное (адсорбированное) состояние (активированная дегидратация), что предопределяет увлажнение образцов и аморфизацию соединений гидратированного оксида металла в процессе фазовых и химических превращений.

### Литература

1. Толчев А.В. Фазовые и структурные превращения оксидных соединений алюминия с различной степенью дисперсности. Вестник Челябинского гос. ун-та. 2011. № 39 (254). Физика. Вып. 12. С. 24-29.

### Контрольные вопросы

1. Что понимают под дисперсной системой?
2. Какое характерное свойство дисперсной системы?
3. Какие виды диспергирования бывают?
4. На какие процессы расходуется энергия в процессе получения дисперсии?
5. Какие вещества используют в качестве понизителей твердости?
6. На каком эффекте основано понижение прочности диспергируемого материала и разрушение материала?
7. Что понимают под физической и химической конденсацией?
8. Что такое пептизация?
9. Какие виды пептизации бывают?
10. При каких условиях может произойти самопроизвольное диспергирование?
11. Что понимают под тиксотропией?
12. Чем отличается термограмма механически активированного гиббсита от не активированного?
13. Что показывает рентгенограмма активированного гиббсита при нагревании?
14. Что происходит при интенсивном размоле СГА?

### Практическая работа № 3

#### Получение нанодисперсии механической активацией и ультразвуковым методом.

**Цель работы:** знакомство с методами получения нанодисперсных композиций

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологии, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве [1].

Недостаток механического измельчения связан с загрязнением измельчаемого порошка истирающими материалами, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложно-

сти регулирования состава продукта в процессе измельчения.

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5-15 нм.

При получении наночастиц любым методом проявляется еще одна их особенность - склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. В результате, при определении размеров наночастиц, необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Получаемые нанопорошки имеют низкие технологические характеристики: малую насыпную плотность, очень низкую текучесть, плохую уплотняемость и формуемость.

В ряде случаев характеристики получаемых порошков можно направленно изменять путем применения дополнительных воздействий, таких, например, как микроволновый нагрев, ультразвуковая обработка нанопорошков. Распространенным методом активации является мощное ультразвуковое акустическое воздействие. Предполагалось, что УЗО будет способствовать измельчению крупных агломератов частиц и активации последующих процессов консолидации.

Использование ультразвуковых колебаний для интенсификации технологических процессов и улучшения свойств изделий распространено в различных отраслях промышленности.

В настоящее время весьма успешно разрабатываются методы изготовления конструкционной и технической керамики конструкционной и функциональной керамики. Актуальность проблемы связана с уникальностью свойств керамических материалов, состоящих из зерен порядка 10-1 нм, которые занимают промежуточное положение между молекулами и массивным материалом. Это обуславливает их высокие физические, механические и термодинамические свойства, которые приводят к созданию нового поколения материалов во всех отраслях машиностроения. Для производства нанокерамики применяются нанопорошки соответствующих составов.

Проблема компактирования керамических нанопорошков заключается в обеспечении равномерной плотности прессовок сложной формы из пылевидных частиц, склонных к агломерированию, и в сохранении наноструктуры прессовки, способствующей формированию нанозерен при спекании керамики.

Для решения указанных проблем разработан метод сухого (без применения пластификаторов) компактирование нанопорошков различных керамических составов, основанный на УЗ воздействии различной мощности на порошок в процессе его одноосного прессования.

**Ультразвуковое диспергирование** - это технология получения



**наносупензий** путем тонкого размельчения твердых веществ в жидкой среде, т.е. переход твердых веществ в дисперсное состояние под действием кавитационной эрозии, вызванной акустическими колебаниями. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать высокодисперсные (эквивалентный диаметр частиц - доли микрометра), однородные и химически чистые наносупензии и нанопорошки [2].

В порошковой технологии ультразвук применяется достаточно широко для контроля состояния порошков, прессовок и изделий; получения порошков УЗ-распылением расплавов; кавитационной УЗ-активации химических реакций и структурно-фазовых переходов; для изготовления шликерных масс; диспергирования порошков в жидких супензиях; очистки порошков и финишной обработки изделий

**Ультразвуковые волны**, распространяющиеся в любой среде, вызывают циклы сжатия и разрежения этой среды. Во время циклов разрежения возникают локальные понижения давления и в жидкости, в результате чего молекулы среды отделяются друг от друга, образуя парогазовые полости (пузырьки). При взаимодействии с ультразвуковой волной эти пузырьки будут непрерывно поглощать энергию волны в течение чередующихся циклов сжатия и разрежения. При достижении критических размеров для данной частоты колебаний пузырьки уже не могут эффективно поглощать энергию ультразвука, так как уже нарушаются резонансные свойства системы. Без подвода энергии извне пузырьки не могут существовать, поэтому при очередном цикле сжатия они схлопываются.

При схлопывании пузырьков образуются условия для протекания необычных химических и физических процессов.

Газы и пары внутри пузырьков сжимаются, интенсивно выделяя тепло, за счет которого температура вблизи схлопнувших пузырьков может достигать 3000-5000 °С, а давление - до 300 МПа. Эффективность технологического процесса в жидкостях под действием ультразвука (разрушение поверхностных пленок, ультразвуковое эмульгирование и диспергирование, ультразвуковая очистка и др.) обусловлены, в основном, максимальным давлением и температурой пара и газа в полости (пузырьке) на конечной стадии схлопывания.

Процесс образования и схлопывания парогазовых пузырьков при воздействии ультразвука на жидкую среду принято называть **кавитацией**.

### **Особенности структуры наночастиц, активированных мощным ультразвуковым воздействием [1]**

Фундаментальной особенностью наноструктурного состояния вещества считают сосуществование нескольких полиморфных модификаций в одной наночастице, имеющих когерентную «протяженную» границу. Для подтверждения такой модели были исследованы нанокристаллические порошки  $ZrO_2$ , активированные мощным ультразвуком.

Структура отдельных частиц исследуемых порошков анализировалась методами высокоразрешающей электронной микроскопии (HRTEM) в Korea Advanced Institute of Science and Technology.

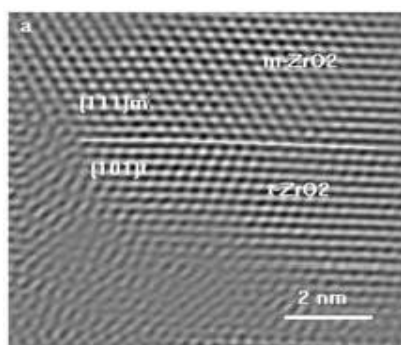


Рис. 1. Область частицы, содержащая две различные пространственные структуры (t и m фаз  $ZrO_2$ )

### **Воздействие ультразвука на распределение элементов в наночастицах**

Методом рентгенофазовой электронной спектроскопии (РФЭС) был исследован элементный состав поверхности сколов циркониевой керамики. Частицы порошка имели форму поликристаллических пластин (чешуйчатая морфология) со средним линейным размером 150 нм; средний.

Анализ рентгеноэлектронных спектров свидетельствует, что на поверхности сколов керамик, кроме основных компонентов, присутствуют углерод и кислород. Воздействие ультразвука при прессовании приводит к их разрушению (дегидратации) с образованием воды.

Определенные режимы УЗ-воздействия при компактировании прессовок влияют на коэффициенты миграции примесных элементов (активируют или пассивируют эти примеси), либо перераспределяют концентрации элементов в объеме прессовок.

### **Спекание нанопорошка с использованием ультразвука (рис. 2)**

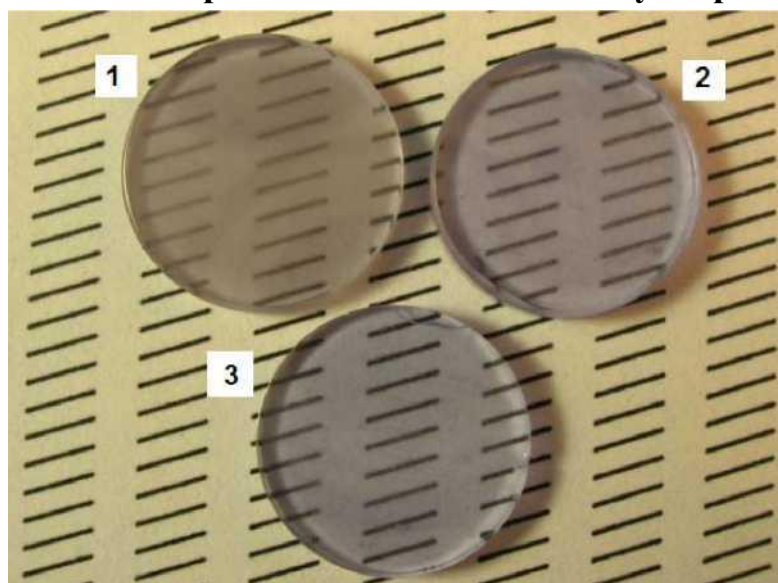


Рис. 2. Образцы спеченной керамики: сверху слева направо: 1 (статическое прессование без УЗВ,  $P=240$  МПа), 2 - (прессование с УЗВ,

$W=3$  кВт,  $P=240$  МПа), внизу - 3 (прессование с УЗВ,  $W=3$  кВт,  $P=480$  МПа)

Образцы, приготовленные из компактов, прессование которых производилось с использованием УЗ воздействия на нанопорошок, более прозрачны. Для установления причин различной прозрачности образцов исследовались их оптические характеристики

Было обнаружено, что воздействие ультразвука в процессе компактирования снижает общее содержание пор. Кроме того, УЗ воздействие приводит к более равномерному их распределению в образце (рис. 3). Видимо, возникшие при этом акустические течения в некоторых участках образца определенным образом упорядочивают поры, выстраивая их, как видно на рисунке 4.

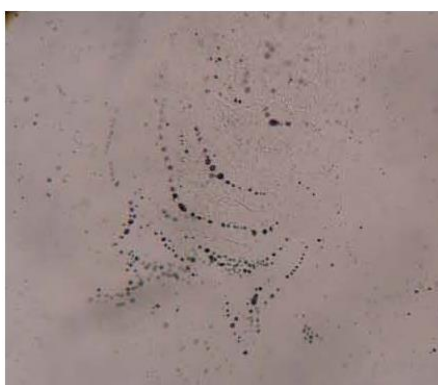


Рис. 3. Распределение пор в образце.

### **Использование ультразвука в жидкой среде [2] Эмульсии и суспензии**

**Суспензия**— жидкая форма, содержащая в качестве дисперсной фазы одно или несколько измельченных порошкообразных веществ, распределенных в жидкой дисперсионной среде. Размер частиц дисперсной фазы в суспензиях может быть в пределах от 0,1 до 1 мкм (в тонких суспензиях) или более 1 мкм (в грубодисперсных суспензиях).

**Эмульсия**— однородная по внешнему виду форма, состоящая из взаимно нерастворимых тонкодиспергированных жидкостей. Эмульсии относятся к микрогетерогенным системам, состоящим из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

При получении водных эмульсий и суспензий ультразвуковыми технологиями вода под действием кавитации расщепляется на высокорекреационноспособные атомы водорода (H) и радикалы гидроксида (OH). На быстрой стадии охлаждения атомы водорода и радикалы гидроксида рекомбинируются с образованием перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) и молекулярного водорода ( $H_2$ ).

Дисперсии, предназначенные для длительного хранения, должны обладать высокой гомогенностью и дисперсностью состава и быть устойчивыми к

расслоению компонентов. Устойчивостью к расслоению обладают только высокодисперсные обратные наноэмульсии.

Эмульсии с такими свойствами можно получить, используя ультразвуковые эмульгаторы и диспергаторы. Так, получение наноэмульсий достигается технологией ультразвукового эмульгирования, которая обеспечивает переход одной из взаимно нерастворимых жидкостей в дисперсное состояние в среде другой под действием акустических течений и кавитации.

**Ультразвуковой способ эмульгирования позволяет получить высококачественную, устойчивую, практически монодисперсную наноэмульсию. Дисперсность такой эмульсии может достигать 100 и менее нанометров.**

### Литература

1. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.149 с.

2. Лузгин В.И., Шестовских А.Е., Петров А.Ю., Коптяков А. С. Ультразвуковые резонансные излучатели для технологий получения нанодисперсных эмульсий и суспензий. ФГАОУ ВПО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия. Актуальные проблемы энергосберегающих электротехнологий (АПЭЭТ-2014). Екатеринбург. 2014. С. 71-78.

### Контрольные вопросы

1. В каких установках проводят механическую активацию и диспергирование материала?
2. В чем положительная сторона механического диспергирования?
3. С чем связан недостаток механического диспергирования?
4. Какие процессы связаны с механическим диспергированием?
5. В чем проявляется особенность нанопорошков в процессе их получения диспергированием?
6. Какими методами можно направленно изменить характеристики нанопорошков?
7. Какое воздействие оказывает ультразвук на материал?
8. В чем основная проблема компактирования нанопорошка?
9. На чем основан метод сухого компактирования порошков?
10. Что понимают под ультразвуковым диспергированием?
11. В каких областях техники применяют ультразвук?
12. Какие процессы в структуре материала вызывают ультразвуковые волны?
13. Какой процесс называют кавитацией?
14. Какой особенностью обладает наноструктурное состояние?

15. Какие эффекты в нанопорошках при компактировании вызывают ультразвуковые волны УВ?
16. Какие формы дисперсий вызывают УВ в жидкой среде?
17. Что понимают под суспензией и эмульсией?

### Практическая работа № 4 Строение, свойства и получение наночастиц Нульмерные наноматериалы

**Цель работы:** знакомство со строением, свойствами и методами получения нульмерных наноматериалов.

Термин «наночастицы» рекомендуется применять для обозначения всех нульмерных независимо от формы и размера, если он укладывается в нанодиапазон, а также нанообъектов, которые аморфны и обладают неправильной формой (нульмерные объекты более 10 нм с дисперсией по размеру  $> 15\%$ ). Для объектов с меньшим размером и меньшей дисперсией больше подходит название «нанокластеры». По аналогии с объемными материалами, агрегат некристаллических наноразмерных субъединиц следует называть «нанопорошком» [1].

Важно знать разницу между наночастицами (нанокластерами) и традиционными коллоидами (табл.1). Он применяется к суспензиям жидких и твердых тел (молоко, краски, масло, дым, туман и т.д.). Хотя в обоих случаях размеры частиц оказываются в нанодиапазоне, основная разница между нано- и коллоидными частицами состоит в том, что размер и состав наночастиц и нанокластеров в отличие от коллоидов можно контролировать.

Таблица 1

Сравнение нульмерных наноструктур и традиционных коллоидных систем

Наночастицы, нанокластеры	Коллоиды
Размер 1-100 нм (нанокластеры 1-10)	Размер обычно превышает 10 нм
Гомогенный химический состав	Состав, как правило, определяется
Дисперсия распределения по размеру не более 15% (для нанокластеров меньше, чем	Дисперсия больше 15%
Воспроизводимый синтез (контроль размера, формы и состава)	Низкая воспроизводимость, особенно формы и размера частиц
Воспроизводимые физические свойства	Свойства практически невозможны
Растворимы в полярных (или неполярных) растворителях (в зависимости от растворителя)	Как правило, растворимы только в полярных растворителях
Наружные поверхности не содержат сорбированных молекул	Содержат поверхностные активные группы

Предложенная номенклатура относится к аморфным нульмерным наноструктурам. По аналогии с объемными материалами, любой кристаллический наноматериал следует считать нанокристаллическим. Этот термин уместно относить лишь к монокристаллическим материалам, если часть его все же аморфна, уместнее, в зависимости от размеров, пользоваться термином «наночастица» или «нанокластер». Для определения кристалличности наноматериалов используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), особенно в сочетании с электронной дифракцией (рис. 1, [1]).

Особым случаем нанокристаллов полупроводников являются «квантовые точки» (рис. 2, [1]). Обычно размер этих нанобъектов составляет 1-30 нм, в зависимости от состава. Квантовые точки находят применение в качестве сенсоров, а также рабочих тел лазеров и светоизлучающих устройств.

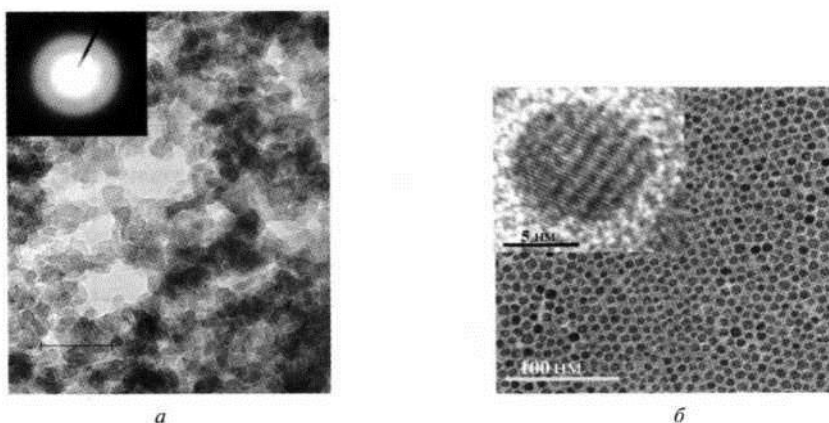
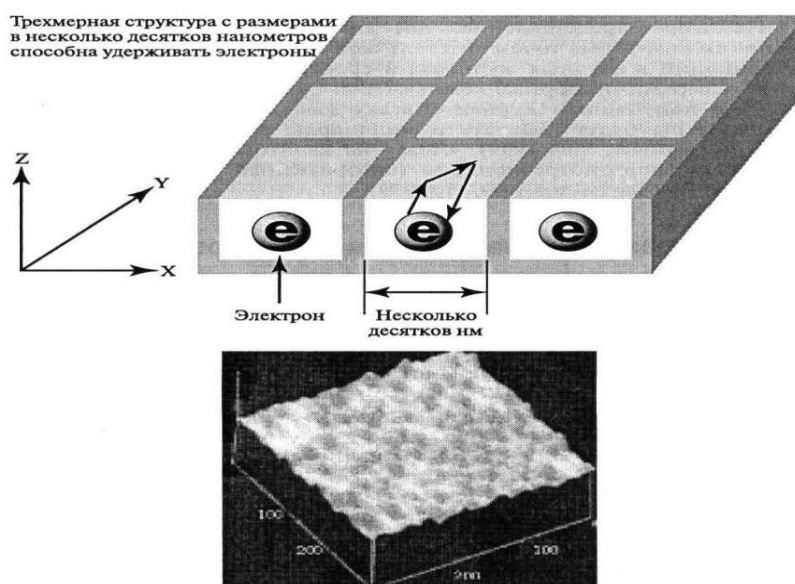


Рис. 1. Изображения аморфных нанокластеров (а) и нанокристаллов (б) в просвечивающем электронном микроскопе



Самосборка квантовой точки размером около 10 нм из соединения InAs на поверхности кристалла арсенида галлия (микрофотография получена на атомно-силовом микроскопе): [http://www.kuee.kyotou.ac.jp/~lab05/Quantum\\_Dots.html](http://www.kuee.kyotou.ac.jp/~lab05/Quantum_Dots.html)

Рис. 2. Квантовые точки

Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную ажурную структуру из **кремнийкислородных и алюмокислородных тетраэдров**, и позволяют получать организованные наноструктуры [2].

**Супрамолекулярные** (комплексные) **структуры на основе полимеров** и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число ноструктур и супрамолекулярных структур. Это **молекулярные нанокомпозиты**,

### Примеры наночастиц и способов их получения

#### Первые сложные нульмерные структуры: фуллерены

Современная «нанотехнологическая революция» в середине 1980-х годов получила дополнительное ускорение в связи с открытием углеродных нанокластеров, названных **фуллеренами** (рис. 3).

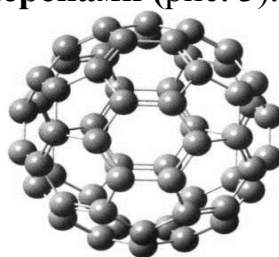


Рис. 3. Молекулярная структура, содержащая конденсированные пяти- и шестичленные циклы из  $sp^2$ -гибридных атомов углерода

#### Получение фуллеренов.

1. Метод Хоффмана и Кречмера заключался в горении электрической дуги между графитовыми электродами в атмосфере гелия под давлением около 10 МПа (100 атм) (рис.4). Позже были разработаны и другие методики, например, высокотемпературное сгорание бензола и графитово-дуговой процесс.

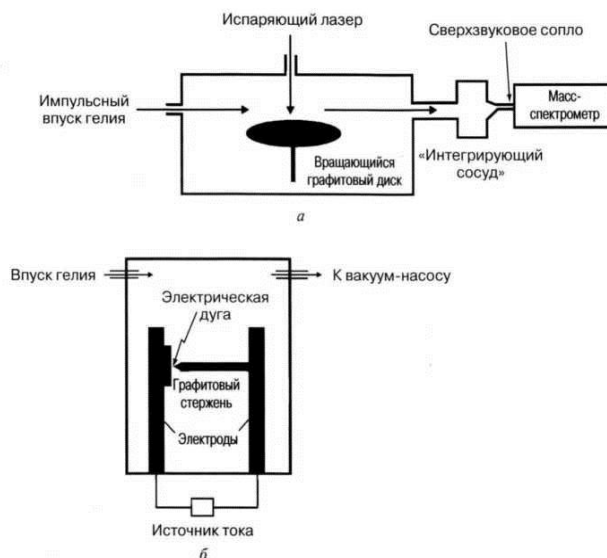


Рис. 4. Схематическое изображение первых установок по получению фуллеренов: *а*-система ультразвукового лазерного испарения Смоли-Керла; *б* – электродуговая установка Хаффмана-Кречмера

2. Получены более устойчивые азофуллерены. Структура фуллерена может служить затравкой для роста следующих графитоподобных слоев и образования многослойных фуллеренов (рис.5).

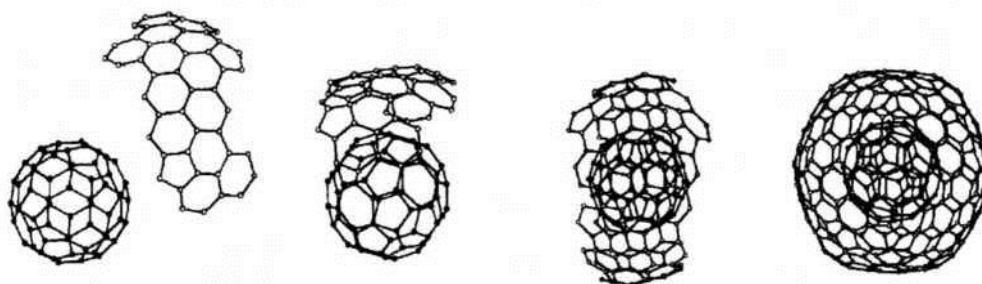


Рис. 5. Предложенный механизм образования «луковичного» фуллерена.

### Получение наночастиц металлов

(использование шаблонов для получения наночастиц)

3. Используют дендример с совершенной структурой, например, поли(амидоаминов) (РАМАМ) как стабилизирующий шаблон роста нанокластеров (рис. 6,7).

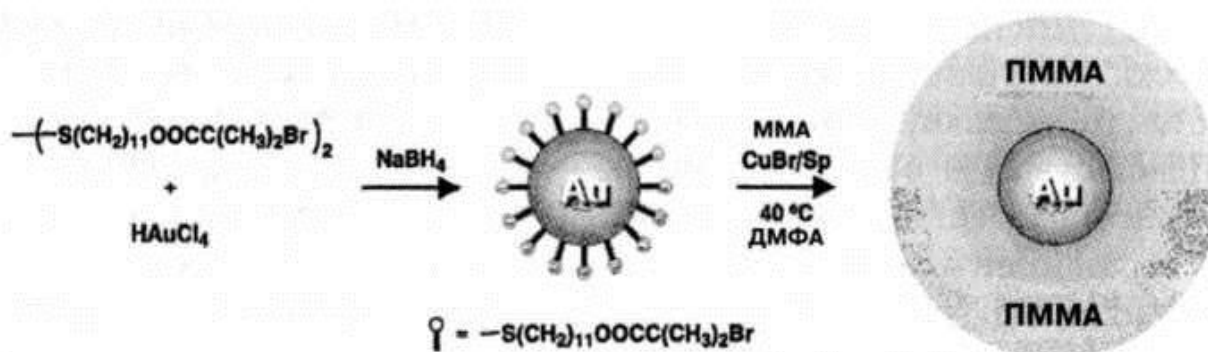


Рис. 6. Схема процесса образования наночастиц золота, покрытых инициаторами свободно-радикальной полимеризации

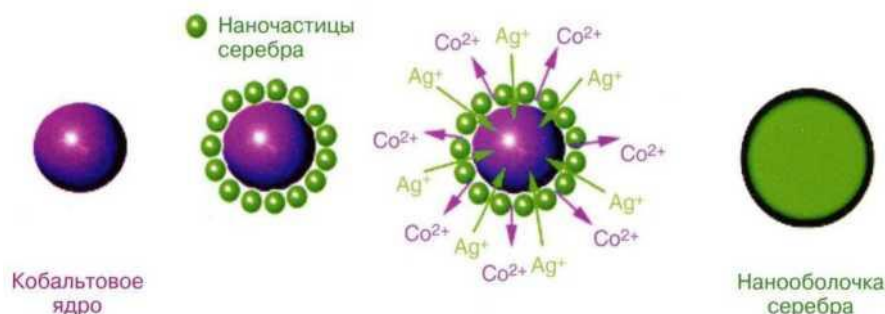


Рис. 7. Схема образования нанооболочек серебра на шаблоне наночастиц кобальта.

4. Самосборка нульмерных наноструктур в упорядоченные массивы (рис. 8).



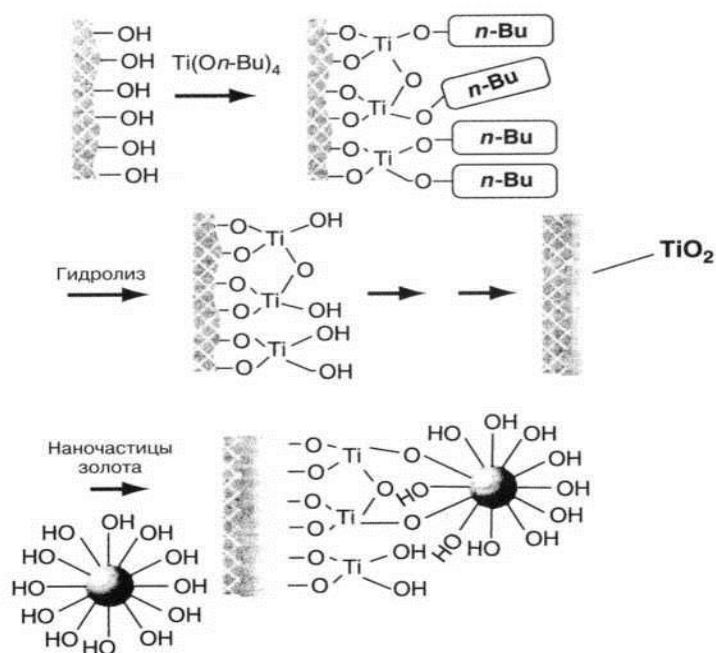


Рис. 8. Схема процесса хемосорбции наноструктур на поверхности  $\text{TiO}_2$ , модифицированную гидроксильными группами. Гидроксигруппы на поверхности наночастиц способствуют адсорбции и образованию кислородных мостиков.

Для предотвращения слипания наночастиц используются стабилизаторы.

### Одномерные наноструктуры

Вторая многочисленная группа наноразмерных строительных блоков называется одномерными - это материалы, два размера которых находятся в нанобласти, в отличие от третьего, которое гораздо больше.

Существуют нанотрубка, нановолокно, нанопроволока, наностержень. Все эти структуры объединяет одна особенность: их диаметр располагается в диапазоне 1-100 нм, в то время как длина может достигать нескольких микрон.

**Нанотрубка** - это одномерная структура, полая внутри; остальные наноструктуры не содержат внутренней полости. Термин «нановолокно» применяют для аморфных (и как правило, непроводящих) одномерных наноструктур, например, полимеров и др. неграфитизированных углеродистых нанообъектов. Напротив, термин «**нанопроволока**» означает, что нанообъект является кристаллическим и обладает проводящими или полупроводящими свойствами. **Наностержень** – одномерная наноструктура, длина которой сопоставима по порядку величины с шириной (то есть все размеры которой находятся в области 1-100 нм) – **нанокристалл**.

Нанотрубки, нановолокно и нанопроволоки обычно получают в виде спутанных клубков, наностержни не обнаруживают отклонения от линейности (рис. 9).

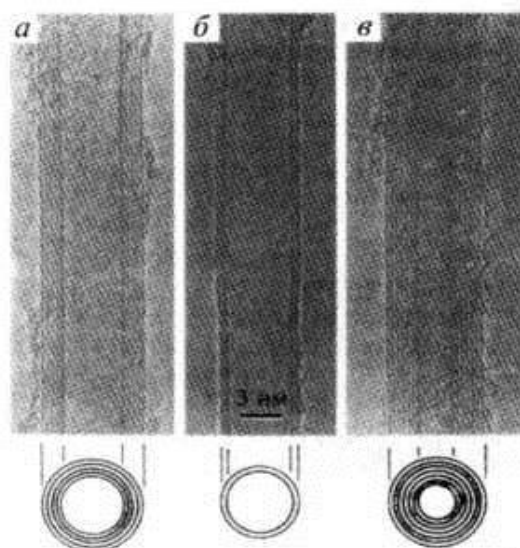


Рис. 9. Изображение многостенных (*a* - пятистенных, *б* - двухстенных, *в* - семистенных) нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе.

Электропроводящие свойства одностенных нанотрубок могут изменяться от металлических до полупроводниковых в зависимости от способа сворачивания **графена** - двумерный атомный кристалл, состоящий из атомов углерода, выстроенных в гексагональную решетку (рис. 10).[1, 2].

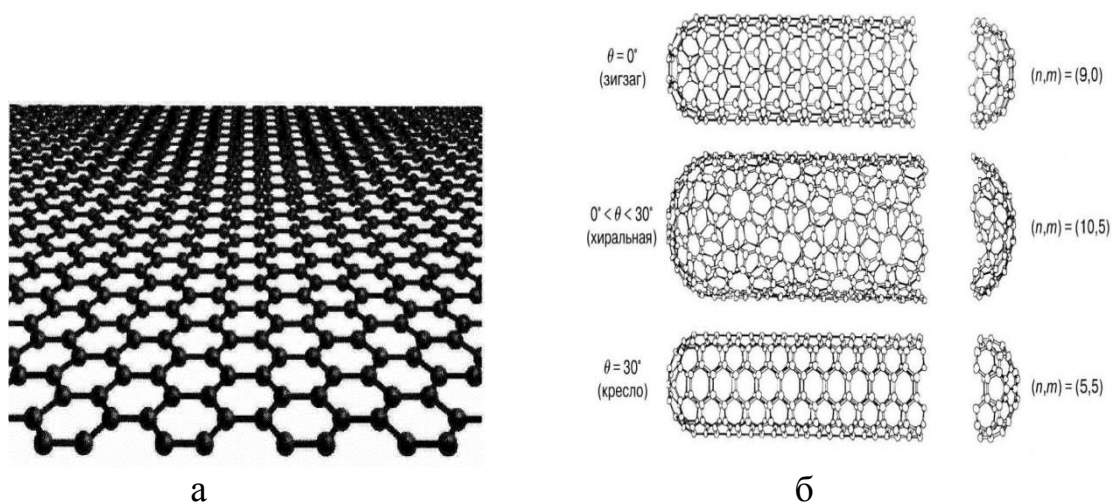


Рис. 10. Графен (*a*) и графеновые сетки нанотрубок (*б*).

Роль соединительных проводов в будущем будут играть нанотрубки или другие полупроводниковые одномерные наноструктуры, например, нанопроволоки.

### Свойства наночастиц

Нанотрубки обладают очень высокой теплопроводностью, электропроводностью, это самые прочные и жесткие материалы, обладают способностью к необычным деформациям (рис. 11, таблица 2) [1].

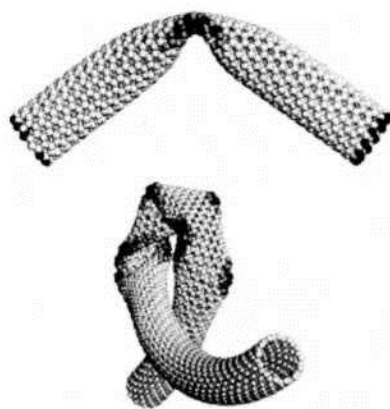


Рис. 11. Деформации одностенных нанотрубок, обуславливающие высокую упругость. Такое поведение, вероятно, является следствием гибкости графитовых слоев и легкости регибридизации атомов углерода.

Удельная прочность на разрыв различных наноматериалов Таблица 2

Материал	Прочность на разрыв	Плотность	Удельная прочность	Длина разрыва
Цемент	10	2,30	4,34	0,44
Резина	15	0,92	16,3	1,66
Латунь	580	8,55	67,8	6,91
Нейлон	75	1,15	97,3	9,92
Полипропилен	80	0,90	88,9	9,06
Алюминий	600	2,70	222	22,7
Сталь	2,000	7,86	254	25,9
Титан	1,300	4,51	288	29,4
Карбид	3,440	3,16	1,088	ПО
Стекловолокно	3,400	2,60	1,307	133
Графит	4,300	1,75	2,457	250
Кевлар	3,620	1,44	5,246	534
Углеродные нанотрубки	62,000	1,34	46,268	4,716

### Объёмные наноструктурированные материалы

Объемные наноструктурированные материалы - это твердые тела с наноразмерной микроструктурой.

Тонкие **наноструктурированные пленки** это организованные наносистемы, в которых наноразмер проявляется только в одном измерении, а два других могут обладать макроразмерами [2].

Получают:

1. Метод *эпитаксии*: на ориентированную поверхность монокристалла наносят лазерным испарением или молекулярным пучком требуемое вещество.

2. Метод CVD (*химическое парофазное осаждение веществ*). Исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку.

### Литература

1. Попова Л.М. Введение в нанотехнологию: учебное пособие / СПбГТУРП, СПб., 2013. 96 с.: ил. 63.

2. Кирчанов В.С. В.С.Кирчанов; Пермский нац. исслед. политех. ун-т. - Пермь. Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та 2016. 193 с.

### Контрольные вопросы

1. Какие наноматериалы относятся к нульмерным?
2. Чем отличаются наночастицы от коллоидов?
3. Чем можно определить кристалличность наноматериалов?
4. Что понимают под квантовой точкой?
5. Почему из цеолитов можно получить наноструктуру?
6. Что представляет собой фуллерен?
7. В чем заключается принцип получения фуллерена?
8. Почему азофуллерен более устойчив?
9. В чем заключается принцип получения наночастиц металлов?
10. В чем сущность технологии самосборки при получении наночастиц?
11. В чем особенность одномерных наноструктур?
12. Приведите примеры одномерных наноструктур.
13. Нанотрубки – виды, их структура и свойства.
14. Нанопроволока – структура и свойства.
15. Наностержень – структура и свойства.
16. Нанокристалл - структура и свойства.
17. Графен – понятие, структура и свойства.
18. Пример объемного наноструктурированного материала.
19. Нанопленки – методы получения.

## Практические работы № 5

### Получение, свойства и применение нанокompозитов.

#### Наноструктурные материалы [1-3]

**Цель работы:** знакомство с параметрами некоторых нанокompозитов (классификация, способы получения, примеры материалов)

Основными характеристиками **наноматериалов** являются *дисперсность* (размер наночастиц) и *морфология* (форма наночастиц), которые зависят от таких параметров как размерность, форма, степень анизотропии, общая удельная поверхность [1].

Материалы, в основе которых лежат различные **наноразмерные структуры** обладают комплексом свойств отличающихся от объемных материалов того же химического состава. Основной причиной изменения свойств является возникновение многочисленных межфазных границ. Для получения материала с новыми свойствами его необходимо наноструктурировать.

По составу наноматериалы делятся на неорганические (керамика, металлы и сплавы) и органические (полимерные и биологические наноструктуры) и органо-неорганические (металлорганические и металлополимерные).

Вещества, в которых кристаллические зерна разделены аморфными прослойками либо дефектами решетки (дислокациями), называют **нанокристаллическими** веществами.

По фазовому состоянию они делятся на:

-однофазные (нанокристаллиты, разделенные межкристалльными границами, кристаллы с наноразмерными дефектами (порами, островковые пленки);

-двухфазные однокомпонентные системы (аморфно-кристаллические, микродоменные сополимерные структуры).

Большинство наноструктурированных материалов включает два или более компонента, и называются **нанокompозитами**.

Нанокompозиты состоят из сплошной твердой матрицы (металлической, углеродной, полимерной, керамической), наполненной твердыми наночастицами с различным составом, размерами и формой.

Нанокompозиты классифицируются по фазовой структуре как

-двухфазные бикомпонентные системы (например, металл-окисел ( $Fe / Fe_2O_3$ ) и полупроводник- окисел ( $Si / SiO_2$ ));

-многофазные системы (многослойные нанотолщинные пленки; сплавы, полученные холодной сваркой).

#### ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ВИДОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ [2]

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей:

- 1) консолидированные наноматериалы;
- 2) нанополупроводники;

- 3) нанополимеры;
- 4) нанобиоматериалы;
- 5) фуллерены и тубулярные наноструктуры;
- 6) катализаторы;
- 7) нанопористые материалы;
- 8) супрамолекулярные структуры

К *консолидированным* наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий. Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов находятся не в изолированном (т. е. в виде отдельных образований) или слабосвязанном (например, наночастицы с защитными полимерными оболочками) виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзеренных прослоек в консолидированных наноматериалах довольно высока.

*Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы* могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

*Фуллерены и тубулярные* наноструктуры стали предметом многочисленных исследований начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода - кластеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Н. Крото, Р. Керлу и Р. Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С. Ишима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

*Нанопористые* материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

*Катализаторы* - один из примеров давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов.

*Супрамолекулярные* структуры - это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (ван-дерваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

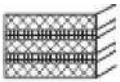



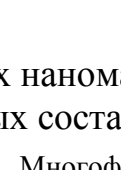

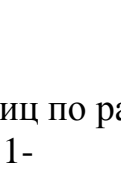
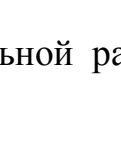
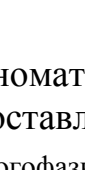

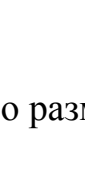
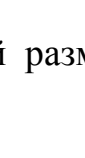
Перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объ-

единяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуру и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет 0,1-1,0 нм, т. е. по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер - 100 нм установлен условно.

Свойства наноматериалов, в том числе характеристики эксплуатационных свойств, определяются их структурой; изучение последней является одной из важных задач наноструктурного материаловедения. Воспользуемся классификацией Г. Глейтера, чтобы охарактеризовать основные типы структур неполимерных наноматериалов (табл. 1) [ 2].

**Таблица 1**

Классификация консолидированных наноматериалов по составу фаз, распределению и форме структурных составляющих

Форма структуры	Однофазный состав	Многофазный состав структуры		Матричное распределение
		Статическое распределение Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Учитывая классификацию наночастиц по размерности дисперсной фазы:

- 0D -мерные: нанокластеры  $r = 1-10$  нм

- 1D -мерные: наностержни, нанотрубки

- 2D -мерные: нанопленки, островковые наноструктуры.  $r = 10-1000$  нм

- 3D -мерные: объемные наноструктуры на поверхности или в объеме матрицы  $r = 10-1000$  нм.

Существуют наночастицы с фрактальной размерностью. Когда размер  $r$  - нецелое  $D$ .

Существует классификация Третьякова наноматериалов, включая морфологию (табл. 2) [1].

Таблица 2

Классификация наноматериалов с учетом морфологии

	Материал	Способ получения
3D	Объёмные наноструктурированные наноматериалы 1. Металлы и сплавы ультрамикрозернистой структурой, спиноидальный распад в стеклообразных материалах или твердых	Формируемые 1. термическими и механическими воздействиями 2. Спекание компактируемых наночастиц
2D	Наноструктурированные планарные материалы	Нанопечатная литография Самособирающиеся слои
1D	Наноструктурированные материалы Нанотрубки, нановолокна. Наноагрегаты. нанопроволоки	1. Формируемые из пересыщенных пара, раствора, или 2. Электрохимических и
0D	Нанодисперсные материалы Нанокристаллы, квантовые точки Нанокластеры	1. Механическое измельчение объёмных объектов кристаллизации пересыщенных систем (из пара жидких фаз - (не)водных растворов или расплавов.
	Нанокompозиты состоящие из мезопористой матрицы с 1D-каналами или 2D-слоями заполненными нанофазой, или нановискеров, нанотрубок и наночастиц в	
	1. Супрамолекулярные (комплексные) материалы для создания наноустройств и наномашин 2. Нанопористые структуры	Формируются из простых молекул имитацией биопроцессов в молекулярных машинах живых организмов, процессы самосборки

\*) Вестник РАН, №7, т.80, 2010.



## ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ [2]

1. Порошковые технологии, высокоэнергетическое измельчение.
2. Плазмохимический синтез. Электрический взрыв проволок.
3. Методы консолидации ультрадисперсных наноструктур.

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны. Условно их можно разделить на химические и физические, основные из которых с указанием наиболее характерных ультрадисперсных порошков приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные методы получения порошков для изготовления наноматериалов

Метод	Вариант метода	Материалы
<i>Физические методы</i>		
<b>Испарение и конденсация</b>	<b>В вакууме или инертном газе</b>	<b>Zn, C<sup>^</sup> Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC</b>
	<b>В реакционном газе</b>	<b>TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub></b>
<b>Высокоэнергетическое разрушение</b>	<b>Измельчение</b>	<b>Fe - Cr, Be, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NiAl, TiAl, AlN</b>
	<b>Детонационная обработка</b>	<b>BN, SiC, TiC, Fe, алмаз</b>
	<b>Электрический взрыв</b>	<b>Al, Cd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub></b>
<i>Химические методы</i>		
<b>Синтез</b>	<b>Плазмохимический</b>	<b>TiC, TiN, Ti (C, N), VN, AlN, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, W</b>
	<b>Лазерный</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC</b>
	<b>Термический</b>	<b>Fe, Си, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC - Co</b>
	<b>Самораспространяющийся</b>	<b>SiC, MoSi<sub>2</sub>, AlN, TaC</b>
	<b>Механохимический</b>	<b>TiC, TiN, NiAl, Pb<sub>2</sub>, Fe - Си, W - Cu</b>
	<b>Электрохимический</b>	<b>WC, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WB<sub>4</sub></b>
	<b>Растворный</b>	<b>Mo<sub>2</sub>C, BN, TiB<sub>2</sub>, SiC</b>
	<b>Криохимический</b>	<b>Ag, Pb, Mg, Cd</b>

Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN, AlN, ZrO <sub>2</sub> , NiN
	Газообразные	TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , BN

Основные технологические методы получения консолидированных наноматериалов перечислены в табл. 4 [2].

Таблица 4

Основные методы получения консолидированных наноматериалов

Метод	Вариант метода	Объекты
Порошковая технология	Газофазное осаждение и компактирование (метод Глейтера). Обычное прессование и спекание. Электроразрядное спекание. Горячая обработка	Металлы, сплавы, соединения
Интенсивная пластическая деформация	Деформация кручением при высоких давлениях. Равноканальное угловое прессование. Обработка давлением многослойных	Металлы и сплавы
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Кристаллизация при обычном давлении. Кристаллизация при повышенном давлении	Аморфные вещества
Технология пленок и покрытий	Химическое осаждение из газовой фазы. Физическое осаждение из газовой фазы. Электроосаждение.	Металлы, сплавы, соединения

#### Примеры наноматериалов и их свойств [1]

Фуллериты - полимерные твердотельные структуры образованные на основе фуллеренов. В водном растворе образуются фуллереноподобные мицеллы, сферические агрегаты из звездоподобных иономеров.

При формировании твердотельных кристаллических структур фуллеритов из фуллеренов, определяющими параметрами выступают давление и температура.

С увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа плотность растет до 3.5 г/см<sup>3</sup>, что сопровождается ростом твердости до 300 ГПА = 30 \* 10 кг/мм<sup>2</sup>, что в два раза превосходит твердость алмаза.

**Изделия на основе нанотрубок:** диоды, транзисторы, холодные катоды.

**Графен** и материалы на его основе.

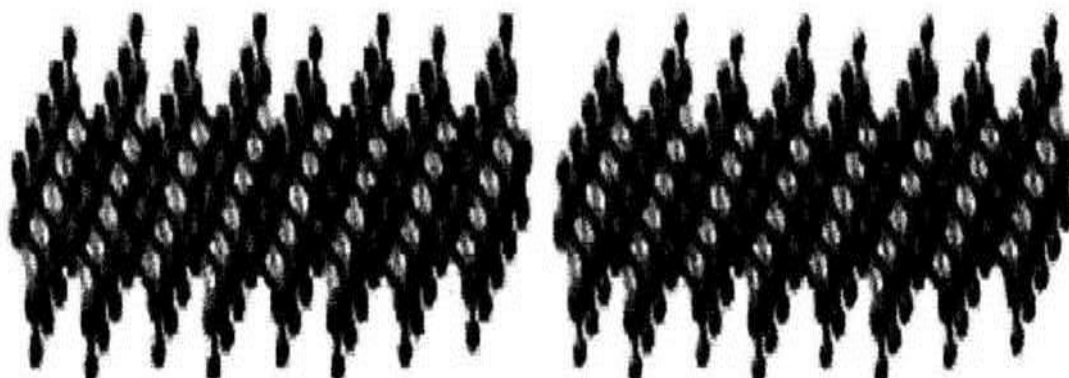
К настоящему времени получены две кристаллически упорядоченные химические модификации графена:

*графан* - к каждому атому углерода присоединен один атом водорода (CH);

*фторграфен* - к каждому атому углерода присоединен один атом фтора (CF).

Оба кристаллических материала являются изоляторами с широкой запрещенной зоной, устойчивы к при комнатной температуре. Они открывают новый класс

материалов - двумерных атомных кристаллов. см рис. 1.



две

добавлены атомы водорода или фтора (светлые шарики).

**Гетероструктуры на основе двумерных материалов**

*Двухслойный графен является полуметаллом с параболическими зонами.*

*Изделия из графена:* графеновые прозрачные проводящие покрытия, графеновые полевые транзисторы, *графеновые интегральные микросхемы, графеновые композитные материалы.*

**Металлические нанокластеры в оптических стеклах**

Размер наночастиц золота *Li* влияет на оптический спектр поглощения кварцевого стекла (окиси кремния  $SiO_2$ ) в видимом диапазоне.

Старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит

в добавлении металлических частиц к расплаву. Новый метод *ионная имплантация*, когда стекло обрабатывается ионным пучком, состоящим из атомов имплантируемого металла.

**Пористый кремний** (рис. 2).

При электрохимическом травлении кремниевой пластины образу

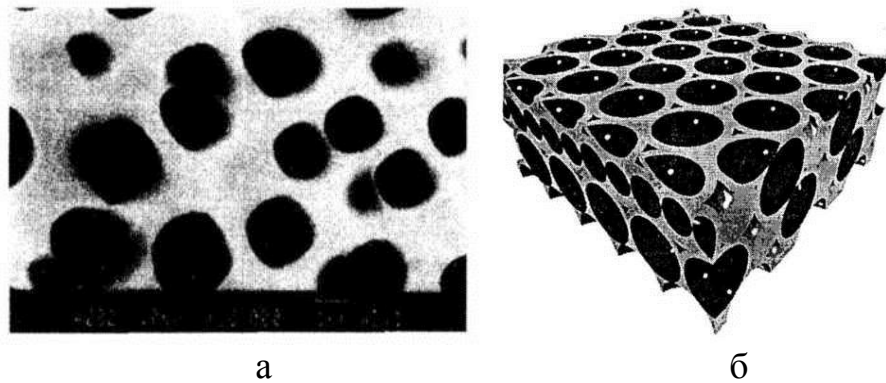


Рис. 2. Изображение плоскости (100) кремния полученное на сканирующем туннельном микроскопе после травления (а), сечение нанокристалла, образованного после фильтрации кремния (б)

Пористый кремний демонстрирует также катодолюминесценцию при облучении электронами и электролюминесценцию.

### **Объёмные наноструктурированные материалы для фотоники.**

**Фотонные кристаллы** являются искусственно созданными структурами, состоящими из высокоупорядоченных, одно - двух или трехмерных пространственно выровненных объектов. Эти объекты характеризуются периодической модуляцией диэлектрической проницаемости по длине, сравнимой с длиной рабочих электромагнитных волн.

Фотонные кристаллы образуются из нанокластеров с размерами сравнимыми с размером длиной волны света. Они имеют периодически меняющийся коэффициент отражения, что позволяет изменять оптические свойства материала.

Одномерные кластерные структуры исполняют роль квантовых проволок.

Перспективна методика создания **квантовых проволок на основе нанопористого анодированного оксида алюминия** (рис. 3).

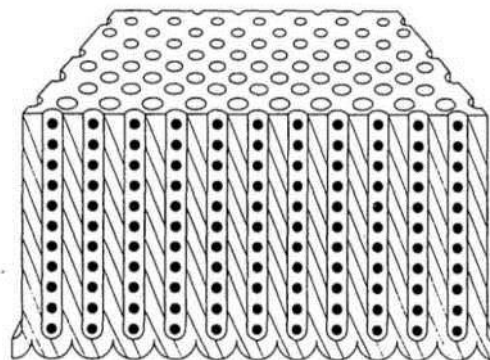


Рис. 3. Модельное изображение идеально заполненной нанокластерами мембраны оксида алюминия.

**Нанокристаллические ферромагнетики** являются магнитомягкими материалами, т.е. имеют высокие значения магнитной проницаемостью.

Уменьшение размера зерна ферромагнетика до значений 1-10 нм способствует формированию магнитомягких свойств.

Нанокластерные металлические материалы с **гигантским магнетосопротивлением** ГМС получают растворением нанокластеров железа  $Fe$  или кобальта  $Co$  в матрице другого металла с хорошей проводимостью медь  $Cu$  или серебро  $Ag$ , причем компоненты должны плохо растворяться друг в друге (рис. 4).

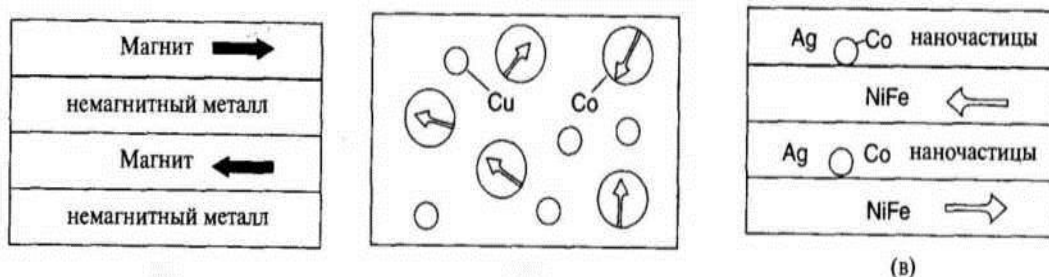


Рис. 4. Три структуры, в которых наблюдается гигантское магнетосопротивление.[1].

Явление гигантского магнетосопротивления служит чувствительным детектором магнитного поля и служит основой для создания высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков.

*Структура нанокристаллического металла после деформации* (рис. 5) [2]

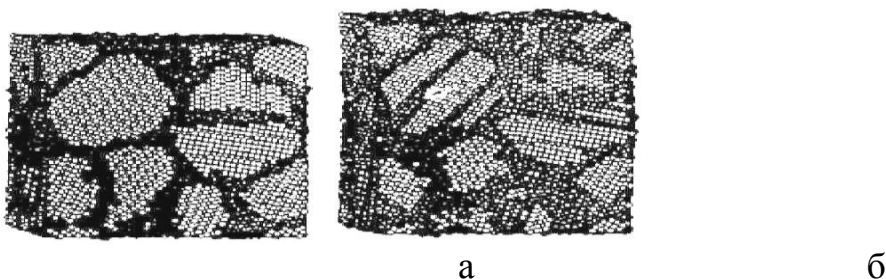


Рис. 5. Расчетная модель структуры нанокристаллической меди (а) и после (б) деформации.

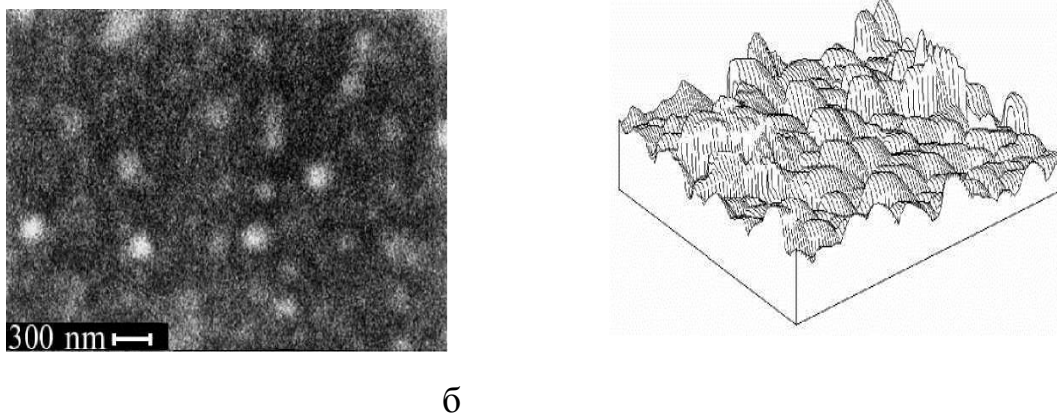


Рис. 6. Структура поверхности пленки с покрытием CdT (а) и покрытия из золота на кремневой подложке (б) [3]

**Ферромагнитные жидкости** – это коллоиды, состоящие из магнитных частиц размером 10 нм покрытых поверхностно-активным веществом, для предотвращения их слипания, и взвешенных керосине или трансформаторном масле.

С помощью ферромагнитной жидкости можно создавать настраиваемые магнитным поле дифракционные решетки. Ферромагнитные жидкости используются как уплотнители между вращающимся валиком и втулкой в виде постоянного цилиндрического магнита.

*Супрамолекулярные (комплексные)* наноструктуры представляют собой следующую за полимерами область наноматериалов, которая основана на молекулярном взаимодействии отдельных блоков за счет водородных, вандерваальсовых взаимодействиях.

### **Литература**

1. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С.Кирчанов; Пермский нац. Исслед. Политех. Ун-т. – Пермь. Изд-во Перм. Нац. Иссл. Политех. Ун-та 2016. 193 с.

2. Машков Ю.К. Материалы и методы нанотехнологии : конспект лекций / Ю. К. Машков, О. В. Малий ; Минобрнауки России, ОмГТУ. –Омск : Изд-во ОмГТУ, 2014. 136 с.

3. Балоян Б.М.. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие /Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов; Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша».Москва. Изд-во ун-та. 2007. 139 с.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие характеристики у наноматериалов основные?
2. Ч то лежит в основе особых свойств наноматериалов?
3. Как по составу отличаются наноматериалы?
4. Как по составу делятся наноматериалы?
5. Какой вид материала матрицы может быть у наноматериалов?
6. Какие разновидности наноматериалов бывают?
7. Какие формы структур встречаются у консолидированных наноматериалов?
8. Какие виды технологий получения наноматериалов бывают?
9. Назовите основные методы получения наноматериалов.
10. Какие методы получения консолидированных наноматериалов бывают?
11. Какие материалы называют фуллеритами?
12. Какие виды модифицированно графена известны?
13. Приведите пример объемного наноструктурированного материала.
14. Что такое нанокластерный металлический материал?
15. В чем особенность наномодифицированной поверхности нанопленок?
16. Что такое ферромагнитная жидкость?

## Практические работы № 6

### Получение, свойства и применение наноматериалов.

#### Примеры технологии получения некоторых наноструктурных материалов.

**Цель работы:** знакомство с технологиями получения наноструктурированных наноматериалов..

Основные технологии получения наноматериалов по технологическим особенностям показано на рис. 1.

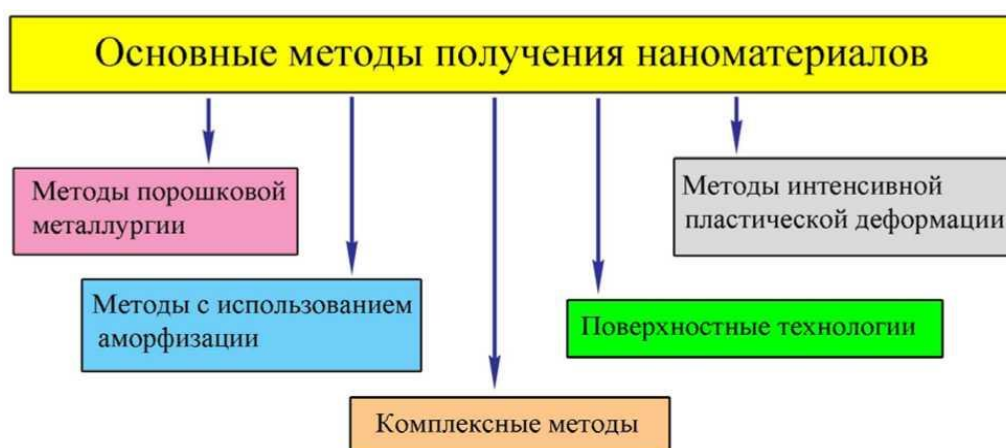


Рис. 1. Основные методы получения наноматериалов

#### 1. Методы порошковой металлургии

Общие подходы, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков [1]:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Общей особенностью наночастиц порошков, полученных любым методом, является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений.

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 4.2). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй - на физических процессах.

#### Технологии химического осаждения из паровой фазы

Данная группа технологий основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. При этом эти

соединения в определенной зоне реакционной камеры термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде нанопорошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции также с образованием порошка и газообразных веществ.

По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм

### **Технологии высокоэнергетического синтеза**

Данная группа технологий основана на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков нашли применение два метода - детонационный и плазмохимический.

Получены по детонационному механизму нанопорошки различных морфологических форм углерода и оксидов Al, Mg, Zr, Zn, алмазный.

По плазмохимическому методу получены порошки фуллеренов.

### **Технологии осаждения из растворов**

После приготовления растворов солей металлов создают подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель и проводят осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида.

*Золь-гель процесс* был разработан специально для получения оксидной керамики.

*Метод жидкофазного восстановления* из растворов используется для получения только нанопорошков металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель).

*Метод гидротермального синтеза* использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (100-370 °С) и давлениях (до 100 МПа). *Микроэмульсионный и Криохимический методы*

### **Технология разложения нестабильных соединений**

**Термическое разложение** азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов, алкоголятов, а также **радиационное разложение, метод водородного восстановления соединений металлов, химико-металлургический метод,**

### **Методы физического осаждения из паровой фазы**

**Термическое испарение (рис. 2,3).**

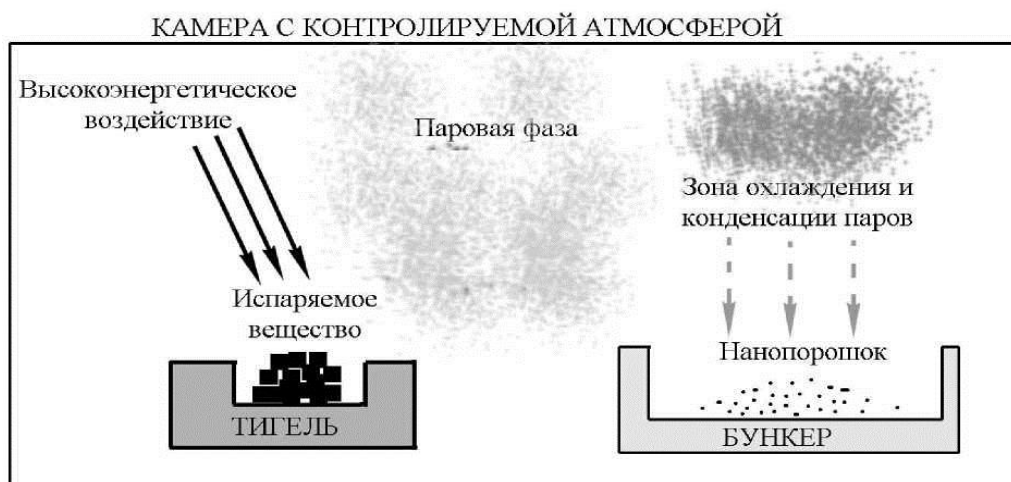




Рис.2. Схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

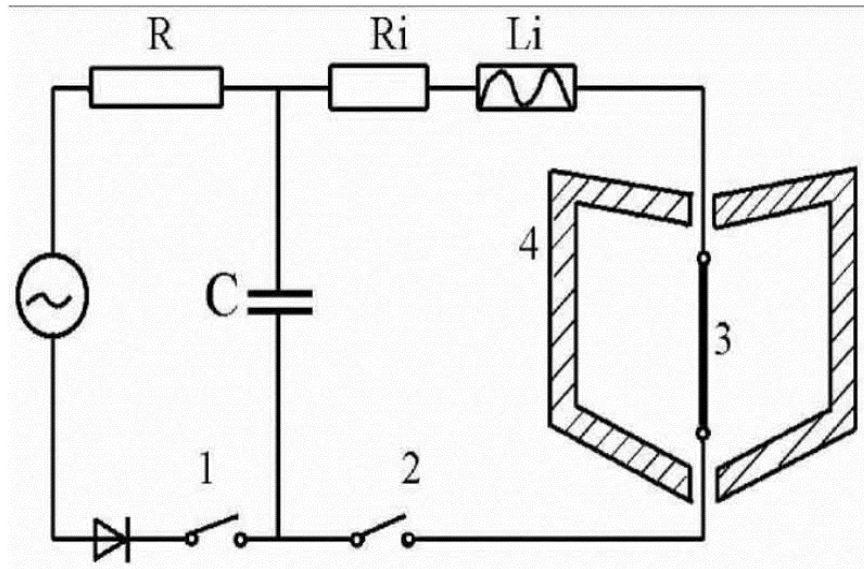


Рис.3. С хема получения порошка из проволоки взрывным испарением:  
 1- зарядный контур, 2 - разрядный контур, 3- взрывающаяся проволока. 4-камера с инертным газом  
 Развивается метод испарения в потоке инертного газа

### Распыление расплава

Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала



Рис. 4. Принципиальная схема распыления порошка из расплава при помощи водоохлаждаемого барабана (а) и электродинамического распыления (б).

### Механическое размельчение

Используют методы размельчения с использованием мельниц и противоточного размола в псевдооживленном слое (рис. 5).

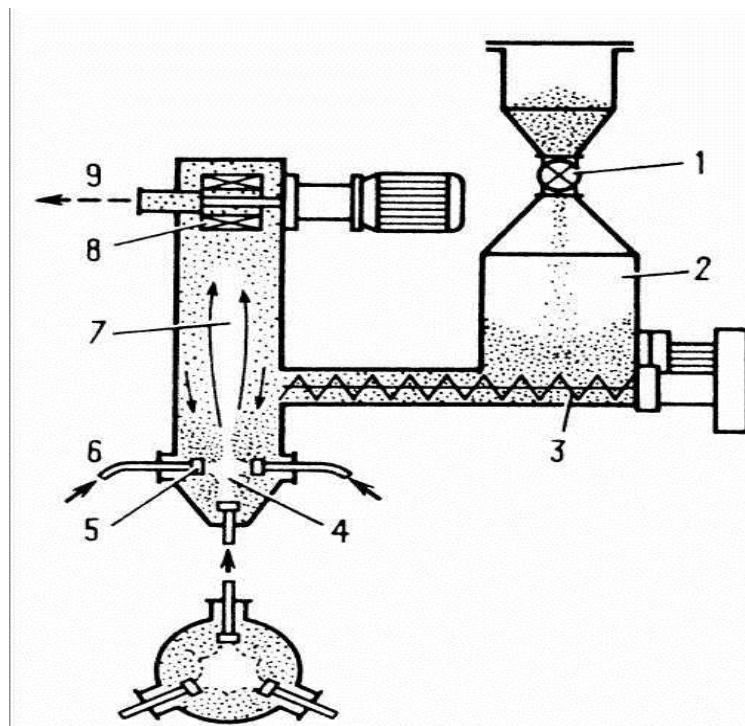


Рис. 5. Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое: 1- питающее устройство, 2- бункер с исходными частицами вещества, 3- система подачи частиц в камеру размола, 4- псевдооживленный слой, 5- сопла подачи газа, 6- трубопровод подачи газа высокого давления, 7- камера для размола, 8- сепаратор, 9- выходной коллектор газа с мелкими частицами [1]

### **Методы формования изделий из нанопорошков.**

Компактирование является технологическим процессом в результате которого из порошка получают готовую деталь. Процесс обычно проводят в две стадии: *формовка* и *спекание*.

Различают : одностороннее, изостатическое, гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое прессование.

Спекание формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры.

Методы спекания: **микроволновой нагрев, ступенчатое, плазмоактивированное, в вакууме и восстановительных средах.**

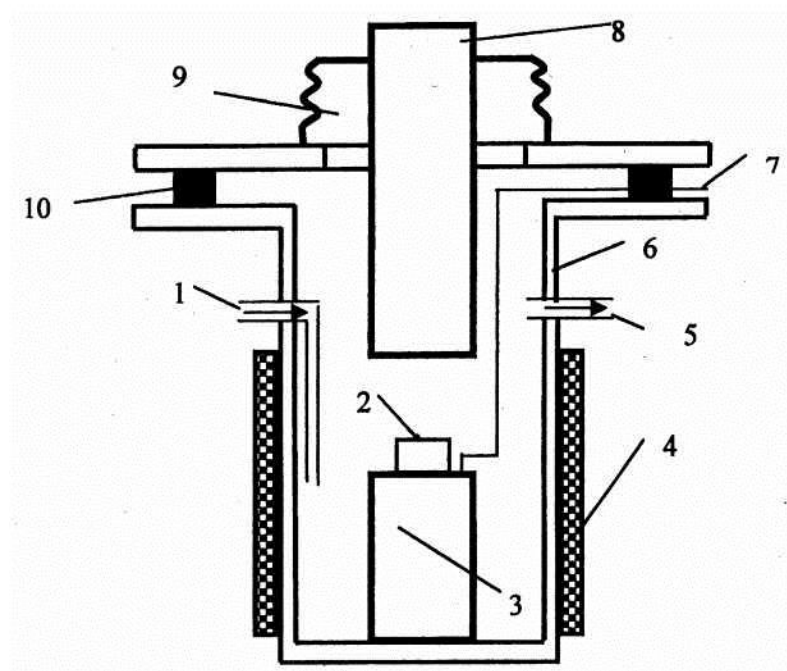


Рис. 6. Схема установки для спекания нанопорошков под давлением: 1- вход инертного или реакционного газа, 2- формовка, 3- наковальня, 4- нагревательный элемент, 5- вывод газа, 6- рабочая камера, 7- термопара, 8- пуансон, 9- сиффон, 10- герметизирующая прокладка [1].

Разработаны прогрессивные методы совмещения процессов формовки и спекания является **горячее изостатическое прессование, метод высокотемпературной газовой экструзии, метод эжекционного литья.**

#### **Методы с использованием аморфизации [1]**

Аморфные металлические сплавы являются новым перспективным классом материалов. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния (рис. 7)

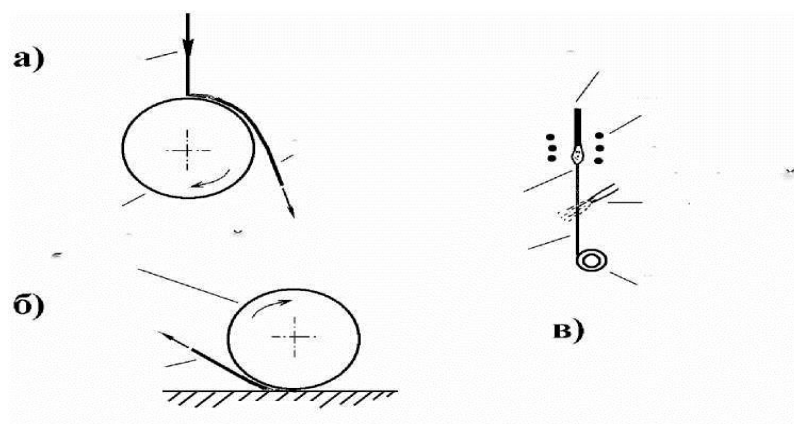


Рис. 7. Принципиальные схемы получения аморфных лент и проволок методом быстрого охлаждения: а) закалка на вращающемся барабане, б)

экстракция расплава вращающимся барабаном, в) охлаждение тонкой струи расплава жидкостью.

## Интенсивная пластическая деформация

Метод кручения под высоким давлением (рис. 8).

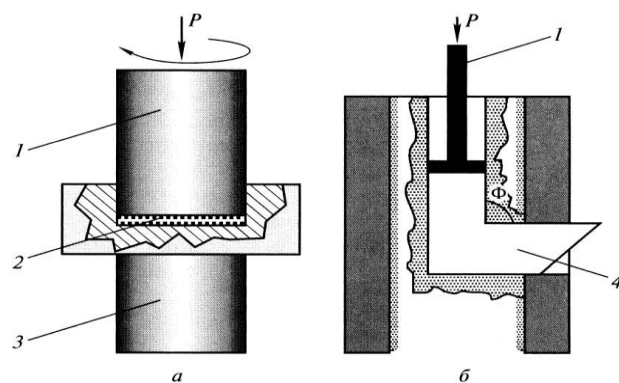


Рис. 8. Схема методов интенсивной пластической деформации: а- метод кручения под высоким давлением, б- метод равноканального углового прессования, 1- пуансон, 2- образец, 3- суппорт, 4- заготовка [1].

**Методы с использованием технологий обработки поверхности**  
**Методы физического осаждения из паровой фазы, термическое испарение (рис.9).**

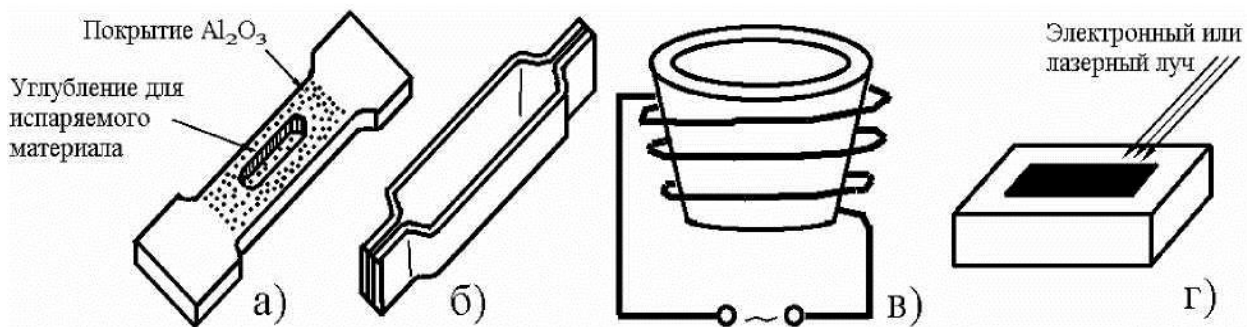


Рис. 9. Некоторые варианты метода термического испарения: а) испаритель из металлического листа с защитным покрытием, б) металлический испаритель в виде лодочки, в) керамический тигель с внешним нагревательным элементом, г) испарение лазерным или электронным лучом.

**Катодное, магнетронное, ионно-лучевое распыление, ионная имплантация, ионное плакирование, ионно-лучевое перемешивание, лазерные методы**

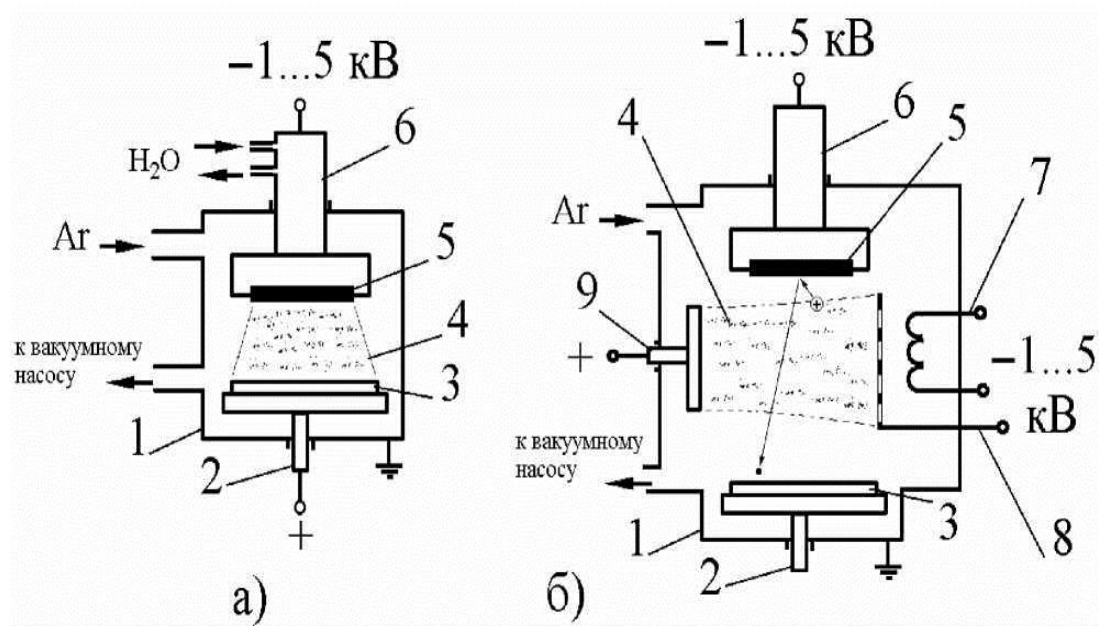


Рис. 10. Основные принципиальные схемы катодного распыления: а) двухэлектродный метод, б) четырехэлектродный метод, 1- вакуумная камера, 2- держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3- подложка, 4- зона плазмы тлеющего разряда, 5- мишень (распыляемый материал), 6-основной катод, 7- тепловой катод, 8- стабилизирующий электрод, 9- анод.

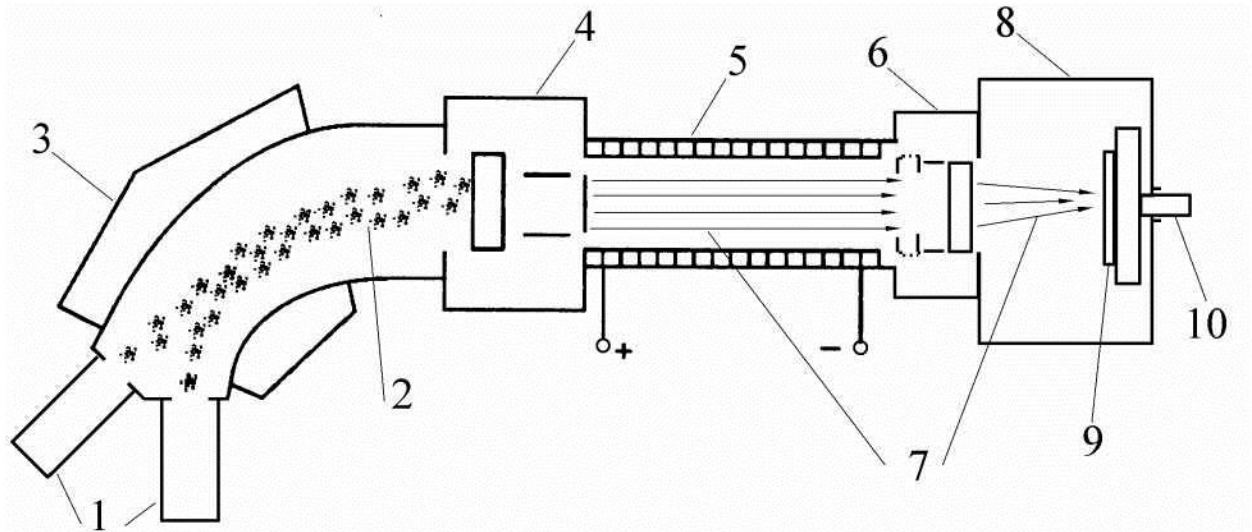


Рис. 11. Схема метода ионной имплантации: 1- источники ионов, 2- поток ионов, 3- систему анализа и сепарации ионов, 4- система фокусировки, 5- ускоритель ионов, 6- система стабилизации и сканирования ионного луча, 7- ионный луч, 8- вакуумная камера, 9- модифицируемый материал, 10- держатель модифицируемого материала (образцов).

**Используются технологии, основанные на химических процессах.  
Это химическое осаждение из паровой фазы (CVD)**

Данная группа методов основана на осаждении пленок на поверхность

нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии.

Разработаны и используются методы **осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда**, ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы.

### **Основные области применения наноматериалов и возможные ограничения [1]**



### **Литература**

1. Балоян Б.М.. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие /Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов; Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша».Москва. Изд-во ун-та. 2007. 139 с.

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите основные методы получения наноматериалов.
2. Назовите методы получения нанопорошков.
3. На каком процессе основаны методы химического осаждения из паровой фазы?
4. На каком процессе основана технология осаждения из раствора?
5. Какой метод используется для получения оксидов металлов для керамики?
6. Какой метод используется для получения нанопорошков металлов?
7. Опишите метод термического испарения и осаждения из паровой фазы.
8. На каком процессе основан метод распыления расплава?
9. Опишите метод противоточного размолла в псевдооживленном слое .
10. На каких процессах основан метод компактирования?
11. Что представляют собой аморфные металлические сплавы и как их получают?
12. Опишите метод интенсивной пластической деформации.

13. Приведите примеры методов с использованием технологии обработки поверхности.
14. Объясните принцип работы установки метода катодного распыления.
15. Перечислите основные области применения наноматериалов.

## **Практическая работа № 7**

### **Анализ удельной поверхности порошковых и пористых материалов адсорбционным методом БЭТ [1-3]**

**Цель работы :** знакомство с адсорбционным методом БЭТ-методом анализа поверхности высокодисперсных материалов.

#### **1. Теория адсорбции**

Многие процессы, в которых участвуют твердые тела, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях.

Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой твердые тела с большой удельной поверхностью; их эффективность определяется величиной поверхности, доступной для молекул реагентов в условиях лабораторного или промышленного проведения процессов.

Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре.

Применение адсорбционного метода имеет значение для определения удельной поверхности высокодисперсных, в том числе наноразмерных, материалов, и пористых твердых тел, а также распределения в них пор по размерам.

Для определения удельной поверхности твердых тел используется метод Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ) - теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.

#### **Физическая адсорбция**

Термин *адсорбция*, первоначально означал конденсацию газов на открытых поверхностях (в отличие от *абсорбции*, в результате которой молекулы газа проникают в массу абсорбирующего твердого тела).

**Адсорбция** (более конкретно, физическая адсорбция) в настоящее время принята как международный термин, означающий обогащение (т. е. положительную адсорбцию, или просто адсорбцию) или обеднение (т. е. отрицательную адсорбцию) одного или более компонентов в межфазном слое.

Вещество, адсорбированное твердым телом (**адсорбентом**), называют *адсорбатом*, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, получило название *адсорбтив*.

Величину адсорбции можно определить непосредственно по увеличению массы твердого тела, если в эксперименте используются пружинные весы. Так производят определение весовым методом.

## Адсорбционные силы

Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения, а также короткодействующие силы отталкивания. Кроме того, если твердое тело или газ имеет полярную природу, может сказываться воздействие электростатических (кулоновских) сил, вызывающих ориентационное и индукционное взаимодействие.

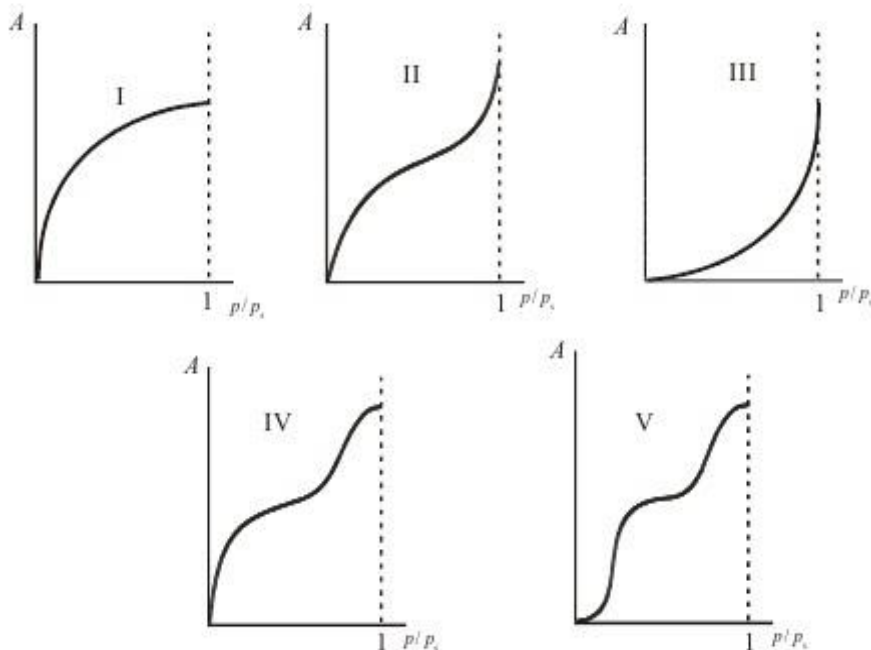
### Изотерма адсорбции

$$a = f(p)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (1)$$

$$a = f(p/p_0)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (2)$$

где  $p_0$  - давление насыщенных паров адсорбата,  $p/p_0$  - относительное давление пара.

Уравнения (1) и (2) являются уравнениями *изотерм адсорбции*, выражающих соотношение между количеством адсорбированного газа или пара и давлением или относительным давлением при постоянной температуре.



Основные типы изотерм адсорбции

Рис. 1. Виды Изотерм адсорбции.

Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае II взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае III - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем,



что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения  $p_s$ . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на не пористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле.

Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции “БЭТ”, названной так по начальным буквам фамилий ее авторов Брунауэра, Эммета, Теллера.

Адсорбция газа твердым телом есть результат действия сил притяжения между отдельными молекулами газа и атомами, ионами или молекулами твердого тела. Эти силы делятся на два главных типа - физические и химические, и они вызывают физическую адсорбцию и хемосорбцию соответственно.

Пористые и непористые твердые тела с большой удельной поверхностью

Методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры лишь высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью.

Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц:

$$S_{уд} = 6/pd, \quad (3)$$

где  $p$  — плотность твердого тела. Если, например,  $p = 3 \text{ г/см}^3$  и  $d = 1 \text{ мкм}$ , удельная поверхность  $S_{уд} = 2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для реальных порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, это соотношение, конечно, имеет более сложный вид.

Обычно частицы высокодисперсного порошка — *первичные* частицы под действием поверхностных сил слипаются в более или менее плотные *вторичные частицы*. Если контакты между соседними частицами слабые, эти ансамбли, называемые в этом случае *агрегатами*, могут снова разрушаться. При повышенных температурах или при прессовании под давлением первичные частицы соединяются в более прочные вторичные частицы — так называемые *агломераты*.

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных частиц и промежутки между вторичными частицами образуют пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров первичных и вторичных частиц.

#### **Классификация пор по размерам**

Существует много типов пористых систем. Официальная классификация, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (ШРАС) (см. табл. 1).

Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку она зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива.

Таблица 1

Классификация пор по размерам

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	<2
Мезопоры (переходные поры)	2 - 50
Макропоры	>50

### Определение удельной поверхности твердых тел.

Можно определить емкость монослоя образца, которую можно использовать для вычисления его удельной поверхности  $S_{yd}$ . Емкость монослоя – это количество адсорбата, которое может разместиться в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в 1 молекулу - *монослое* – на поверхности единицы массы (1г) твердого тела. Из емкости монослоя  $a_m$  выраженной в молях адсорбата в расчете на грамм адсорбента, удельная поверхность как поверхность 1 г твердого тела  $S_{yd}$  вычисляется по простому уравнению

$$S_{yd} = a_m \omega N_A \quad (4)$$

Где  $\omega$  - средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое,  $N_A$  - число Авогадро.

### Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Теория БЭТ основана на модели адсорбционного процесса, выдвинутой Ленгмюром, который использовал представление об адсорбции как о квазихимической реакции между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента.

В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически; адсорбция, как правило, не является строго локализованной; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра.

Еще самим Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах будет выражена следующим уравнением:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{p}{a_{\infty}} \quad (5)$$

где  $K$  - константа адсорбционного равновесия,  $a$  – величина адсорбции,  $a_{\infty}$  – емкость адсорбционного монослоя (зависимость см. рис. 2).

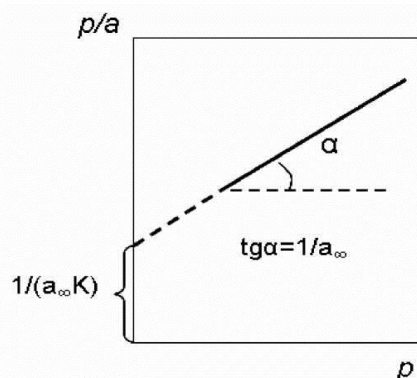


Рис.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лангмюра.

### Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Уравнение Лангмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической (в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента), а также при адсорбции из растворов.

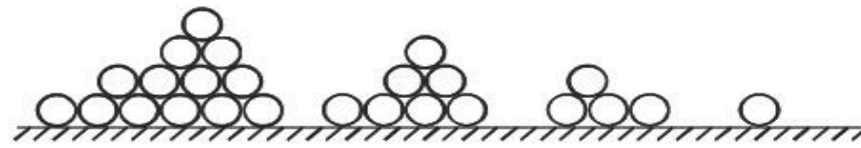
В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической. В этом случае образуются полимолекулярные слои вещества на поверхности адсорбента.

Это решает теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент-адсорбат. Каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может, в свою очередь, являться центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. Так формируются вторая и последующие сорбционные слои.

Теплота адсорбции в первом слое  $q_1$  определяется взаимодействием адсорбат - адсорбент, во всех последующих слоях - взаимодействием адсорбат - адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации  $\lambda$ . Второй и последующие адсорбционные слои могут начинать

образовываться и при незавершенном первом слое, как это показано на рисунке (см. рис. 3).



Формирование адсорбционных слоев согласно теории БЭТ

Рис. 3. Адсорбционные слои по теории БЭТ

Если обозначить через  $S_0, S_1, S_2 \dots$  площади поверхности адсорбента, покрытые 0, 1, 2 ... слоями адсорбированных молекул, то вся площадь адсорбента будет равна сумме площадей с разным числом слоев:  $S_{\text{общ}} = \sum S_i$ .

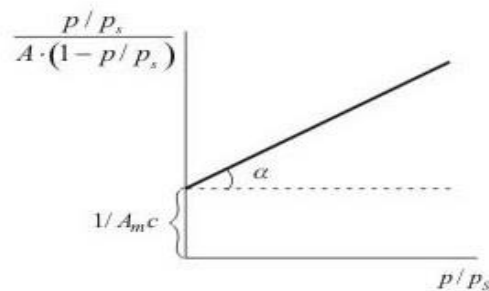
Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории БЭТ получили уравнение для полислоистой адсорбции:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_M C} + \frac{c-1}{A_M c} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (6)$$

В приведенном уравнении  $A_M$  - емкость монослоя,  $C$  - константа, равная  $e^{(q_1 - \lambda) / RT}$ . При малых относительных давлениях, когда  $p \ll p_s$ , уравнение преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I) может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ. В случаях, когда  $q_1 > \lambda$ , т.е. энергия взаимодействия адсорбент - адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат, изотерма адсорбции выпукла и относится к типу II или IV. Если же энергия взаимодействия адсорбат - адсорбат больше теплоты адсорбции ( $\lambda > q_1$ ), то изотерма адсорбции вогнута и относится к типу III или V.

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ широко используется для определения величины удельной поверхности адсорбентов. Изотерма адсорбции выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $1 / A_M C$ , а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен  $(C - 1) / A_M C$ .



Изотерма адсорбции БЭТ

Рис. 4. Изотерма адсорбции

Уравнение 6 позволяет графически определить оба постоянных параметра  $a_{21}$  и  $C$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции зависимости, представленной на рис. 6, равен  $1/a_x C$ , а  $tga = C - 1/a_x C$ .

Из этих значений можно найти величину  $A_{M,a}$  зная ее, рассчитать по уравнению удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае  $w_0 = 0.162 \text{ нм}^2$ .

## 2. Построение кривой адсорбции азота на гидроксированном кремнеземе и оценка удельной поверхности кремнезема.

Построить стандартную кривую адсорбции азота на гидроксированном кремнеземе по данным таблицы 2.

Таблица 2

Стандартные данные для адсорбции азота при 77К на непористом гидроксированном кремнеземе

$P/P_0$	Адсорбция на единицу поверхности, мкмоль/м <sup>2</sup>	$a_s = G/G_0$	$P/P_0$	Адсорбция на единицу поверхности, мкмоль/м <sup>2</sup>	$a_s = a/a_0$
0.001	4.0	0.26	0.28	13.6	0.88
0.005	5.4	0.35	0.30	13.9	0.90
0.01	6.2	0.40	0.32	14.2	0.92
0.02	7.7	0.50	0.34	14.5	0.94
0.03	8.5	0.55	0.36	14.8	0.9
0.04	9.0	0.58	0.38	15.1	60.98
0.05	9.3	0.60	0.40	15.5	1.00
0.06	9.4	0.61	0.42	15.6	1.01
0.07	9.7	0.63	0.44	16.1	1.04
0.08	10.0	0.65	0.46	16.4	1.06
0.09	10.2	0.66	0.50	17.0	1.10
0.10	10.5	0.68	0.55	17.8	1.14
0.12	10.8	0.70	0.60	18.9	1.22
0.14	11.3	0.73	0.65	19.9	1.29
0.16	11.6	0.75	0.70	21.3	1.38
0.18	11.9	0.77	0.75	22.7	1.47
0.20	12.4	0.80	0.80	25.0	1.62
0.22	12.7	0.82	0.85	28.0	1.81
0.24	13.0	0.84	0.90	37.0	2.40
0.26	13.3	0.86			

### Задание

По данным таблицы построить кривую адсорбции и рассчитать  $a_{ст}$  и  $C$ , ответить на контрольные вопросы.

### Контрольные вопросы

1. Какую информацию можно получить, используя метод БЭТ?
2. Что обозначают термины «адсорбция, абсорбция и адсорбтив»?
3. Что включает понятие адсорбционные силы?
4. Какие виды адсорбции бывают?
5. Что показывает изотерма адсорбции?
6. Какие виды пор бывают?
7. Какой вид адсорбции описывает теория Лангмюра и БЭТ ?

### Литература

1. Адамова Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: Учеб. пособ. Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького. Екатеринбург. 2008. 62 с.
2. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волынец Н.Ф. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ: Учеб. пособие. – СПб: СЗТУ, 2004. – 68 с.
3. Кукушкина И.И., Митрофанов А.Ю. Коллоидная химия, Кемерово:2009 - 185 с.

### Практическая работа № 8

#### Методы исследования наночастиц и наноматериалов. Нанотехнологии. Рентгеновский структурный анализ (РОД) [1, 2]

**Цель работы:** знакомство с методом исследования наночастиц и наноматериалов РОД

*Рентгеновский структурный анализ* - методы исследования атомного строения вещества по распределению в пространстве интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Для кристаллических материалов РСА позволяет устанавливать координаты атомов с точностью 0,1 - 0,01 нм.

Большинство наноматериалов имеет кристаллическую структуру. Для нанокристаллов важны кубические ячейки и гексагональные. Для определения расстояния между атомами используют дифракцию рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Пучок направляют под углом на кристалл и вращают кристалл в большом диапазоне углов [1].

Используется условие Вульфа-Брегга для дифракционных максимумов.

$$2d \sin \theta = nk$$

На рис. 1. показана рентгенограмма дифракции на нанокристаллическом нитриде титана  $TiN$  с размером зерна  $\square$  2-15 нм. Длина волны  $k = 0,07093$  нм. Это К - линия излучения молибдена. Нитрид титана кристаллизуется в

гранцентрированную решетку типа  $NaCl$  с постоянной решетки  $a = 0,42417$  нм [1].

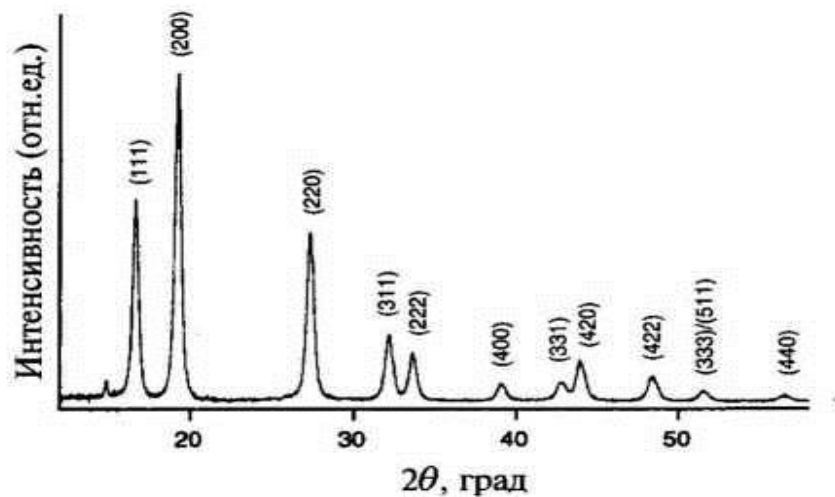
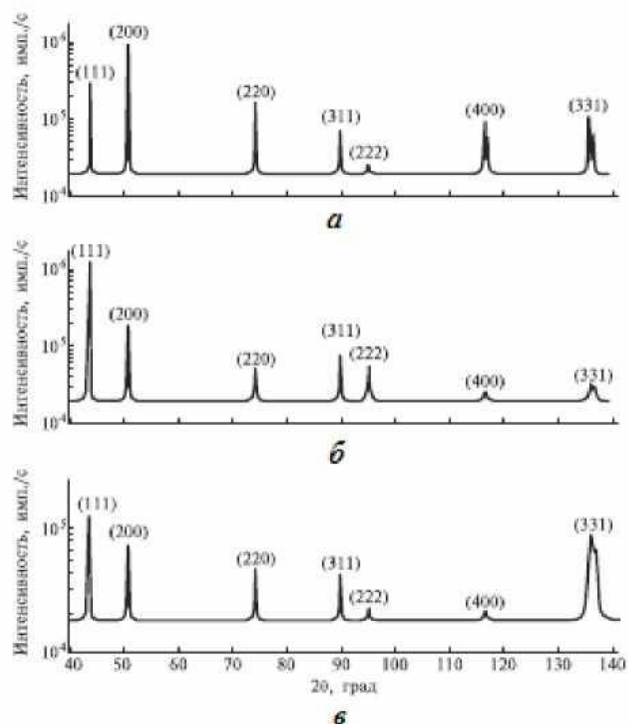
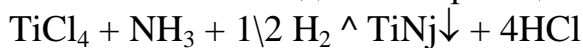


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции на нанокристаллическом нитриде титана  $TiN$  с размером зерна 2-15 нм.

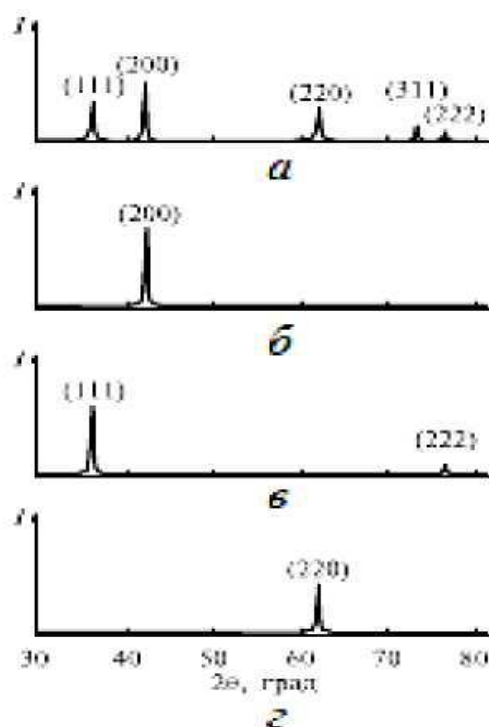
Исключив инструментальные факторы и влияние микроискажений, измеряя ширину пиков, получают сведения о размере кристаллитов в наноматериалах. Обычно для однофазных систем такой метод дает информацию о размерах кристаллов вплоть до 2-3 нм. Для различных кристаллографических направлений размер зерен может быть неодинаковым, что отражает роль текстуры, т. е. преимущественно ориентированного расположения зерен [2].

Это особенно часто наблюдается при интенсивной пластической деформации (например, на рис. 2 б, показана текстура  $\langle 111 \rangle$ ), а также при получении пленок.

На рис. 3 приведены рентгенограммы пленок  $TiN$ , полученных методом химического осаждения по реакции:



**Рис. 2.** Рентгенограммы меди: *а* - исходное крупнокристаллическое состояние; *б, в* - после интенсивной пластической деформации соответственно кручением при высоком давлении



**Рис. 3.** Рентгенограммы порошка нитрида титана TiN (*а*) и пленок TiN, полученных химическим осаждением при соотношении исходных компонентов  $M(\text{TiCl}_4)/M(\text{NH}_3) = 0,87$  (*б, в*),  $0,17$  (*г*) и температуре осаждения  $T = 1100$  (*б*),  $1200$  (*в*)

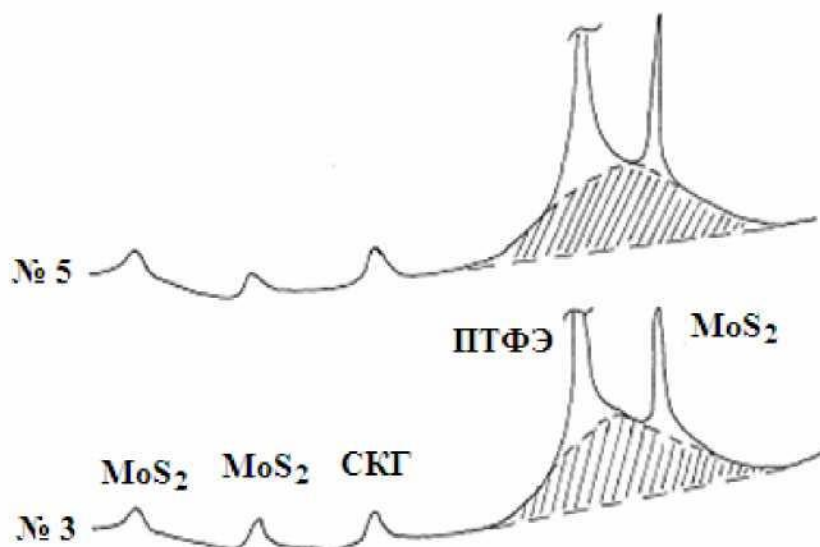
Видны изменения преимущественной ориентации пленочных кристаллитов в зависимости от температуры осаждения и соотношения исходных компонентов реакции [2].

### **Практическая часть**

Для исследования механизма структурообразования были изготовлены в различных технологических режимах, согласно плану эксперимента, образцы ПКМ одного состава: УВ - 4,5 %; СКГ - 8 %;  $\text{MS}_2$  - 1 %; остальное - ПТФЭ (проценты массовые). Рентгенографический анализ проводили на установке ДРОН-3М в Си-фильтрованном излучении ( $\lambda = 0,154$  нм). Рентгенограммы исходных поверхностей отражали одинаковое структурно-фазовое состояние композиционного материала на основе ПТФЭ: они содержали рефлексы и



аморфное гало соответственно от кристаллических и аморфных областей матрицы ПТФЭ, а также дифракционные максимумы от наполнителей. На рис. 4 представлены фрагменты рентгенограмм для образцов № 3 и 5, структура которых формировалась при двух различных режимах технологических операций (табл. 1).



**Рис. 4.** Рентгенограммы композитов многокомпонентной системы ПТФЭ + УВ + СКГ + MoS<sub>2</sub>, полученные при разных технологических режимах

Расчитанные из рентгенограмм значения параметров надмолекулярной структуры ПКМ приведены в табл.1. Полученные результаты показывают, что параметры кристаллической ячейки *a* и *c* не изменяются. При этом образец

№ 2 имеет самое большое значение **степени кристалличности исходной структуры ( $\chi$ )**, а **образец № 4 - наименьшее ее значение**. Величина среднего межслоевого расстояния  $C_{ам}$  изменяется от образца к образцу незначительно.

Таблица 1

Параметры технологических режимов и надмолекулярной структуры ПТФЭ

№ образца	Параметры надмолекулярной структуры				Параметры технологических режимов*		
	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	$C_{ам}$ , нм	$\chi$ , %	$X_1$ , ч	$X_2$ , мин	$X_3$ , кгс
1	0,57	1,46	1,63	45,1	1	6	0
2	0,57	1,46	1,63	50,2	4	6	6,5

<b>3</b>	<b>0,57</b>	<b>1,46</b>	<b>1,60</b>	<b>43,1</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>6,5</b>
<b>4</b>	<b>0,57</b>	<b>1,46</b>	<b>1,63</b>	<b>42,4</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>0</b>
<b>5</b>	<b>0,57</b>	<b>1,47</b>	<b>1,60</b>	<b>48,2</b>	<b>2,5</b>	<b>8</b>	<b>3,25</b>

\* $X_1$  - продолжительность охлаждения,  $X_2$  - продолжительность измельчения,  
 $X_3$  - нагрузка при спекании.

### Задание

1. Проанализировать рентгенограммы и данные таблицы 1.
2. Построить график зависимости степени кристалличности и от продолжительности охлаждения и измельчения.
3. Сделать вывод по работе.

### Контрольные вопросы.

1. Что определяют методом рентгеновского структурного анализа?
2. По какой формуле рассчитываются параметры кристаллической решетки?
3. Какие факторы определяют ширину рентгеновских линий?
4. По виду рентгенограмм можно ли сделать вывод о особенностях технологии получения материала?

### Литература

1. Кукушкина И.И., Митрофанов А.Ю. Коллоидная химия, Кемерово:2009 . 185 с.
2. Машков Ю.К. Материалы и методы нанотехнологии : конспект лекций / Ю. К. Машков, О. В. Малий ; Минобрнауки России, ОмГТУ. Омск : Изд-во ОмГТУ,2014. 136 с.