

Методи отримання та стабілізації
наносистем. Молекулярні будівельні
блоки. Самоорганізація та самозбірка

·
·
·

ІЗНХ НАН України

Огенко В.М. 18.05. 2023 Лек. 2

Професійна підготовка аспірантів

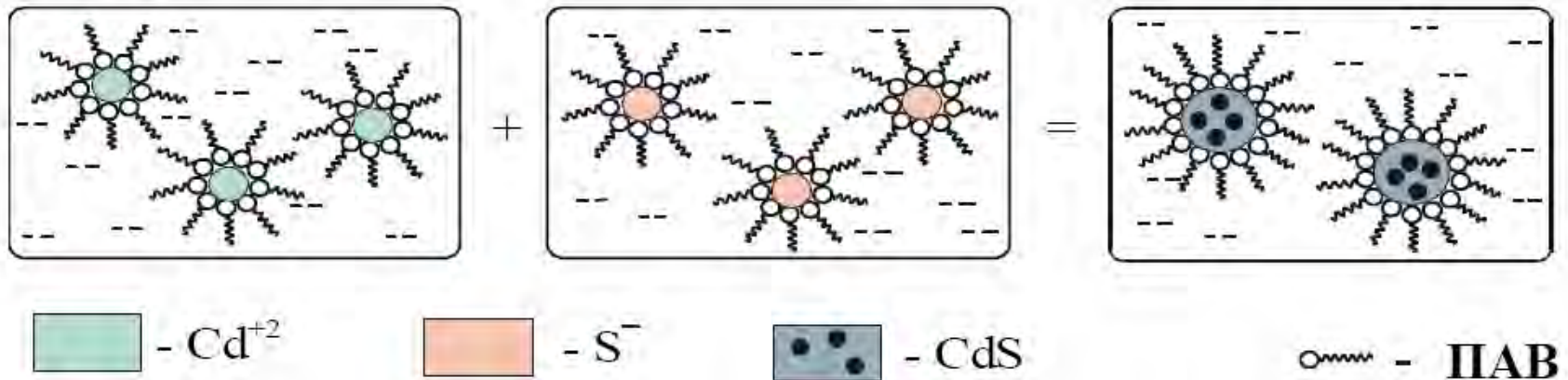
Морфологія- це ... (із Вікіпедії)

- Інтегральна (совокупна) характеристика нанооб'єктів, включаючих в себе їх розмір, форму і просторову організацію (агрегатну структуру). Морфологія наноструктур може суттєвим образом розрізнятися в залежності від складу матеріала, його кристалічної структури і способа синтезу.

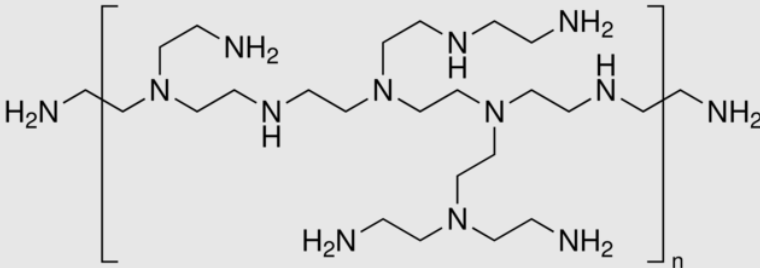
Що визначає морфологію?



Принципи синтезу:
0D- структур
1D- структур
2D- структур

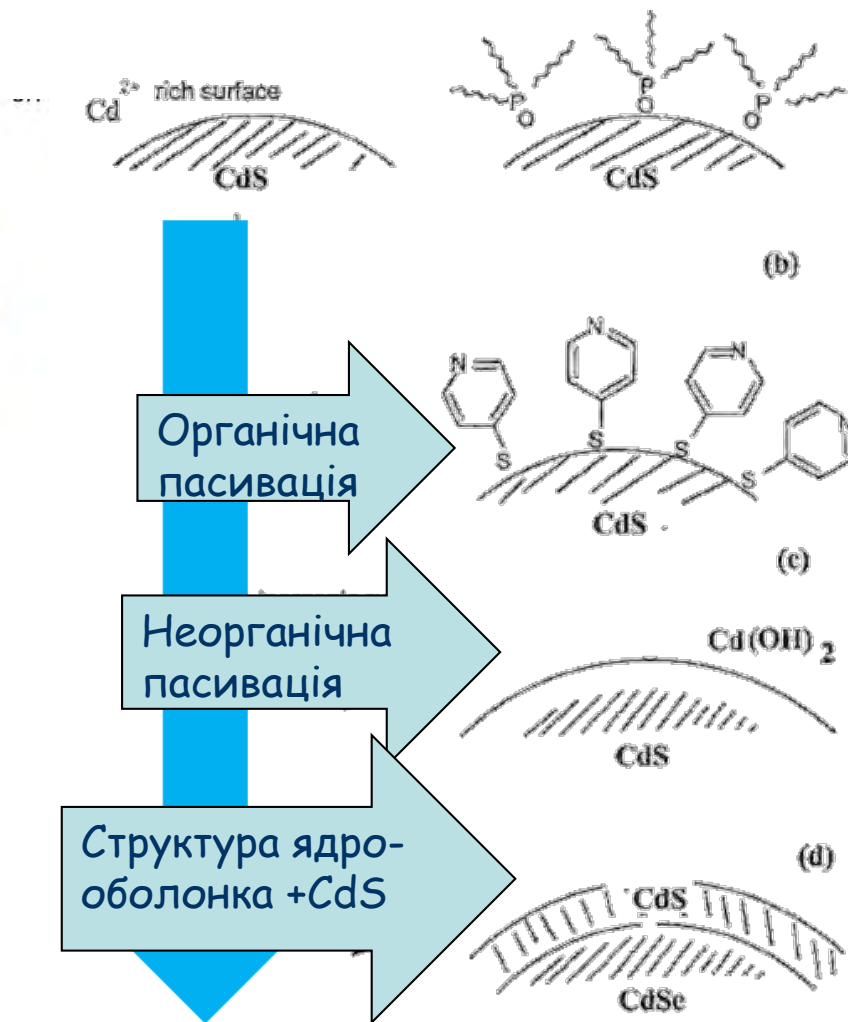
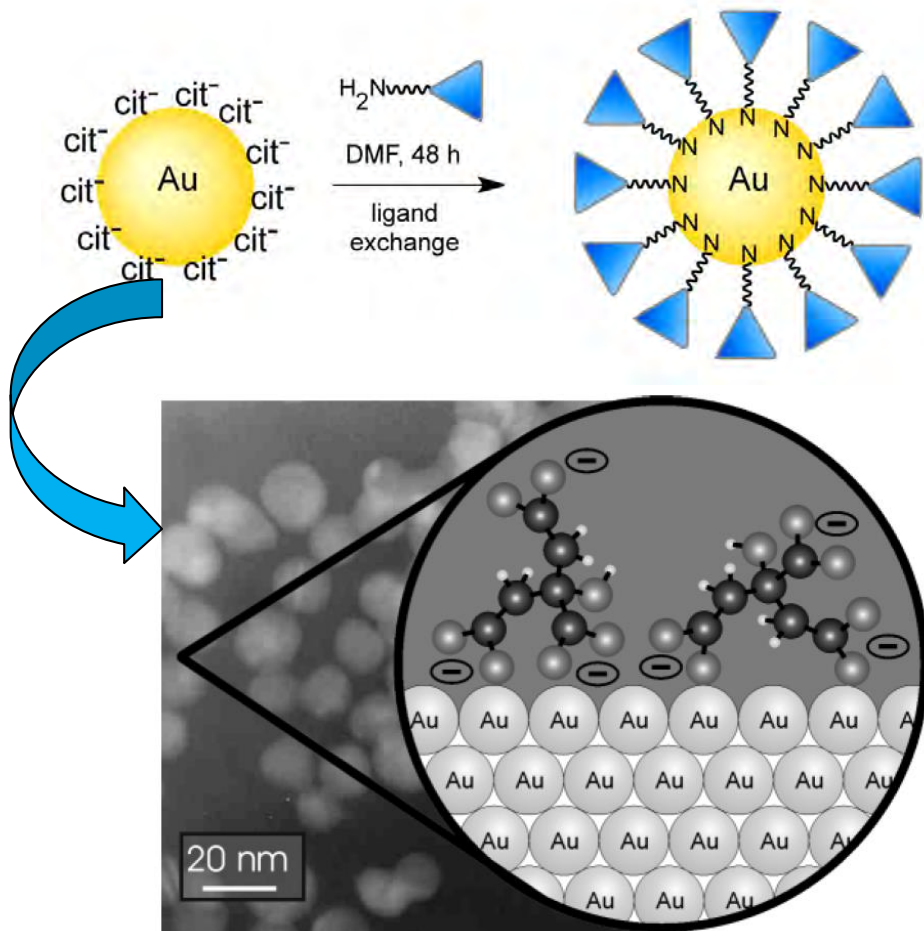


Кеппінг-агенти

Агент	Формула	Zeta Potential pH 7	Розчин- ність
Поліетиленамін		+++	H ₂ O
Силіка	Si-OH	--	Спирт/H ₂ O
Додекантіол	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ SH	n/a	Polar and Nonpolar Organics

Chem. Mater., **2014**, 26 (1), pp 72–83

OD- структури: стабілізація capping - агентами

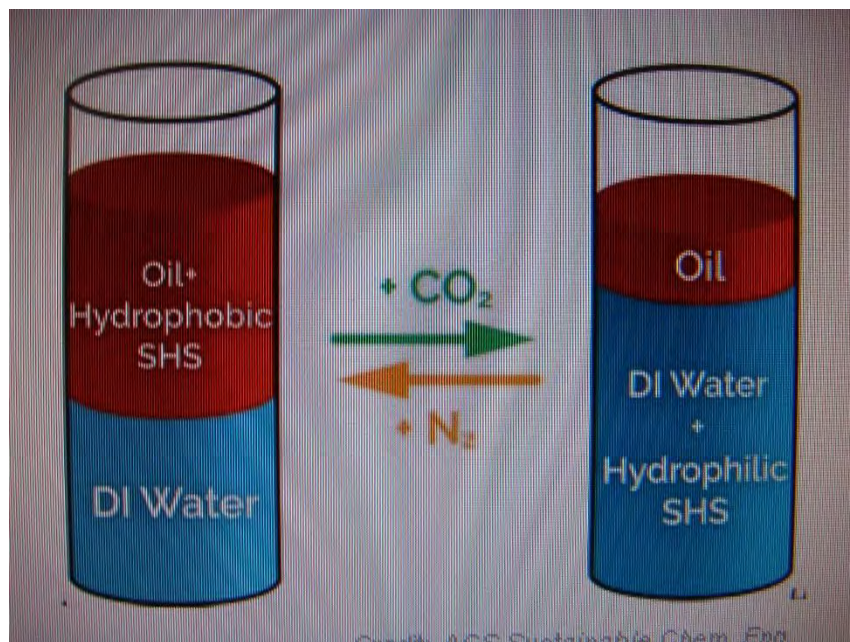


Фракціонування наносистем



Потоки: симетричні та асиметричні, протинаправлені

ACS Sustainable Chem. Eng. 2020,
DOI:[10.1021/acssuschemeng.9b07304](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07304)).



- Змінні розчинники - вони: змішуються з певною речовиною, але потім під дією вуглекислого газу змінюють свій хімічний склад, в результаті чого речовина стає незмішуваною. Це простий спосіб вилучити як речовину, так і розчинник без великих затрат енергії на перегонку, що робить переключасмі розчинники зручним для екологічно чистої хімії

МЕТОДИ СИНТЕЗУ

- Електрозривний В.Ю. Долматов /Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение//Успехи химии (7) 2001 с.687 - 703

Електророзрядний,

- плазмохімічний,
- лазерна абляція,
- механосинтез, кріохімія
- Піроліз, золь–гель, сольвотермальний
- Детонаційний
- **Сольвотермальний синтез**
- Мікрохвильовий;
- Гідроліз у полум'ї
- Ультразвукове диспергування
- Розклад

Механохімічні перетворення

- **Механохімія** вивчає хім. і фіз.-хім. перетворення речовин при мех. впливі. Перетворення, що обумовлені тертям вивчає **трибохімія**, Розділами механохімії є також **хімія ультразвуку** та **хімія ударних хвиль**. Механохім. перетворення. обумовлені переходом р-ни в хімічно активний стан, а також інтенсифікацією масопереносу в результаті поглинання мех. енергії. Одна з причин хім. активації рідин є виникнення кавітації. При захопленні кавітац. пухирців проходить передача енергії молекулам парогазової суміші та її наступна дисоціація. Активність твердих тіл при деформації, тертю визвана виникненням коливальних- та електронно-збуджених станів міжатомних зв'язків, механічно напружених та розірваних зв'язків, в т. ч. віл. радикалів, координаційно ненасич. атомів, різн. структурних дефектів.

Диспергування (зверху-вниз)

- Фізичне подрібнення речовин – при деформації твердого тіла на поверхні утворюються тріщини і міцність його різко зменшується; (еф. Ребіндера)
- Хімічне диспергування - вилучення частини речовини в результаті селективного вилучення небажаних домішок (приклад - синтез діоксиду цирконія, стабілізованого оксидом ітрія) Ba_2ZrO_3 (Y_2O_3) /- BaO (HNO_3)

Недоліки методу

Велика енергоємність

Конкурування процесу подрібнення та агрегування частинок

Широкий розподіл частинок по розмірам

Привнесення нових домішок з помольного обладнання

Необхідність використання органічних стабілізаторів и ПАВ

Фізичні конденсаційні методи

- Випарювання атомів та їх конденсація, виникнення зародків нової фази, її ріст та утворення границі розподілу фаз

Розроблено **метод молекулярних пучків**

для нанесення покриттів товщиною 10 нм.

Аерозольний метод здійснюється шляхом випарювання металу в атмосфері інертного газу з наступною конденсацією пару.

Конденсаційні методи (знизу-вверх)

- Осадження із рідкої фази
- Конденсація із газової фази
- Високотемпературні реакції та взаємодії

Головна умова синтезу цими методами-
досягнення пересичення системи
фазоутворюючою речовиною

Самочинне хімічне диспергування слоїстих систем

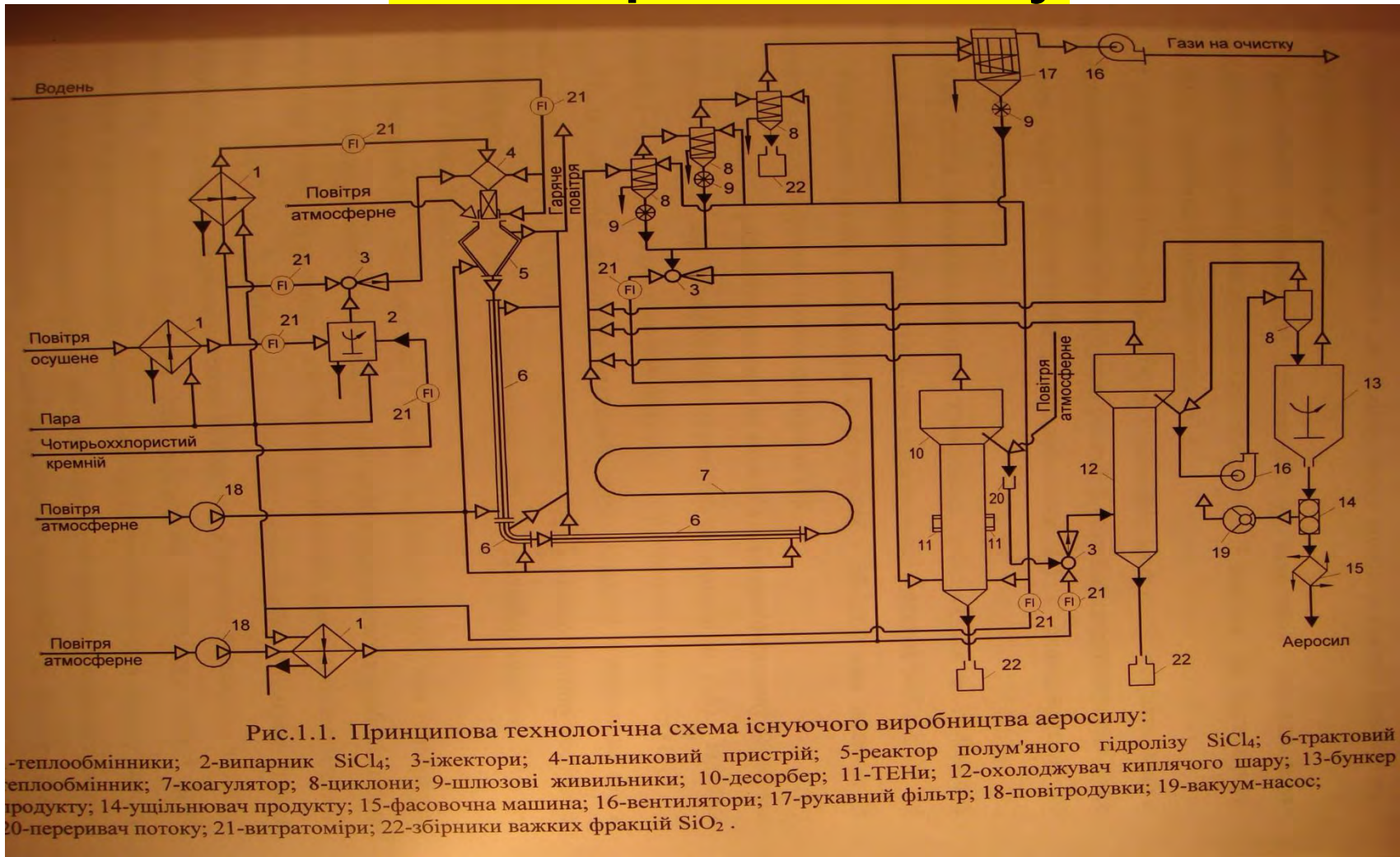
- Встановлено, що дисульфіді молібдену і вольфраму диспергуються в ацетонітрилі з утворенням бішарових частинок нанометрового розміру.

Рідка фаза проникає між слоями, зменшуючи міжмолекулярну взаємодію між слоями так, що стає можливим відокремлення наночастинок від поверхні макрофази.

Осадження із парової фази

- Фазоутворення можливе при конденсації парів оксидів при підвищених температурах прямим випарюванням, окисненням летких сполук
- (хлориди), гідролізом в паровій фазі:
- $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$ (аналогічно для TiO_2)
- $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$
- Можливий змішаний гідроліз хлоридів металів різної дисперсності.

Схема виробництва пірогенного нанокремнезему



Нанодисперсний диоксид титану

- Кристалізується в ромбічній (брукит) та тетрагональній (анатаз та рутил) сингонії
- Рутил має більш щільну упаковку іонів в кристалах, тому перевищує анатаз і брукит по термічній стабільності, густині, показнику заломлення, діелектричній сталій і має пониженої фотоактивність.
- Отримують осадженням геля гідроксида титану з наступною обробкою його, або гідротермальним шляхом з наступною прокалкою на повітрі при підвищених температурах.
- При прожаруванні до 500-550град. спочатку утворюється анатаз. При підвищенні т-ри утворюється рутил. Частишки, отримані золь-гель методом-сферичні. Складаються з аморфних щільно упакованих частинок.

Наявні технології в Україні

- Сірчаноокислий спосіб (ільменит)- обробка концентрата кислотою, очистка розчину, гідроліз розчинів, прокалювання гідроксида титану до диоксида.
- Хлоридний спосіб: $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$. Температура в інтервалі 400-900 градусів Цельсія.

Окиснення киснем

- Більш перспективним є окиснення тетрахлориду титану киснем :
 - $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2$,
 - так як при цьому можливо створити замкнутий цикл по хлору. Ця реакція починається вже при 600 градусів, однак для досягнення технологічно придатних швидкостей процес проводять при 1100-1300 градусів Цельсія.
 - Прогресивним способом є також спалювання TiCl_4 в високочастотному плазмотроні, де кисень повітря попередньо іонізований нагрівом до 2000 градусів.
- Отримані частинки різко охолоджують-, щоб не допустити їх агрегації , спіканню та подальшого росту.

Області застосування титану

- Диоксид титану –хімічно стійкий, має великий показник заломлення, завдяки чому має добрі оптичні властивості, забезпечуючи велику білизну композиційних матеріалів та плівок, гарні фотокаталітичні властивості, УФ фільтри, сенсibilізованих сонячних фотоперетворювачів, газових сенсорів та мембран з регульованою поруватістю.

Діоксид цирконію

- Має унікальні корозійну стійкість, тугоплавкість, міцність, термостійкість.
- Перспективний для створення твердооксидних топливних елементів, газових сенсорів, датчиків кисню, носіїв каталізаторів, захисних покриттів, пігментів, конструкційної кераміки та сорбентів.

Зручний метод отримання наночастинок

- Через термообробку на повітрі ксерогеля гідроксида цирконію.
- В осаді гідроксиду утримується до 90 молекул води. При термообробці і дегідратації утворюються нанокристали оксиду цирконія.
- Із різних вихідних солей цирконію (характеризуються різною термічною стійкістю).

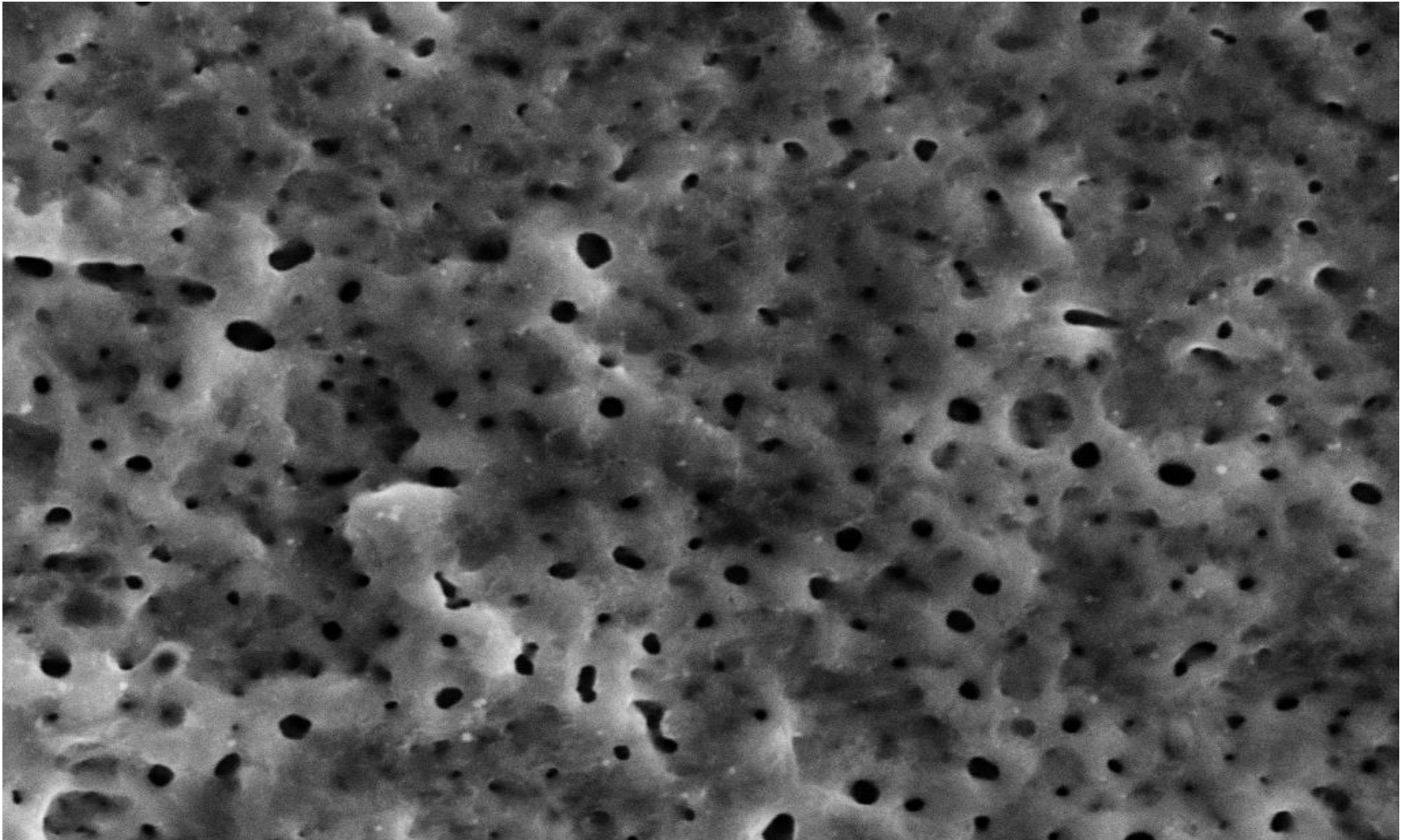
Деякі дані про цирконій

- Діоксид цирконію має три кристалічні модифікації: моноклинну, що стійка до 1170 градусів Ц., тетрагональну (до 2370 градусів Ц.) і кубічну – стійку в інтервалі від 2370 до 2700 градусів Цельсія.
- В області рН менше 7 частинки гідратованого цирконію заряджені позитивно, а більше 7-мають від'ємний заряд. Гідрозолі створюють агрегатно стійкі структури, які не руйнуються навіть при введенні великої кількості електролітів.

Продовження про цирконій

- Цирконій має координаційне число 8, завдяки чому має тенденцію до утворення поліядерних гідрокомплексів з великою молекулярною масою (до декількох десятків тисяч), що вже лежить в діапазоні розмірів наночастинок з діаметром в декілька нм. Так , в розчинах 0.1 М -0.3 М ZrOCl_2 виявлені агрегати в вигляді прутків з розмірами 3-5 нм.
- Збільшення рН , або температури суспензій приводить до отримання наночастинок .

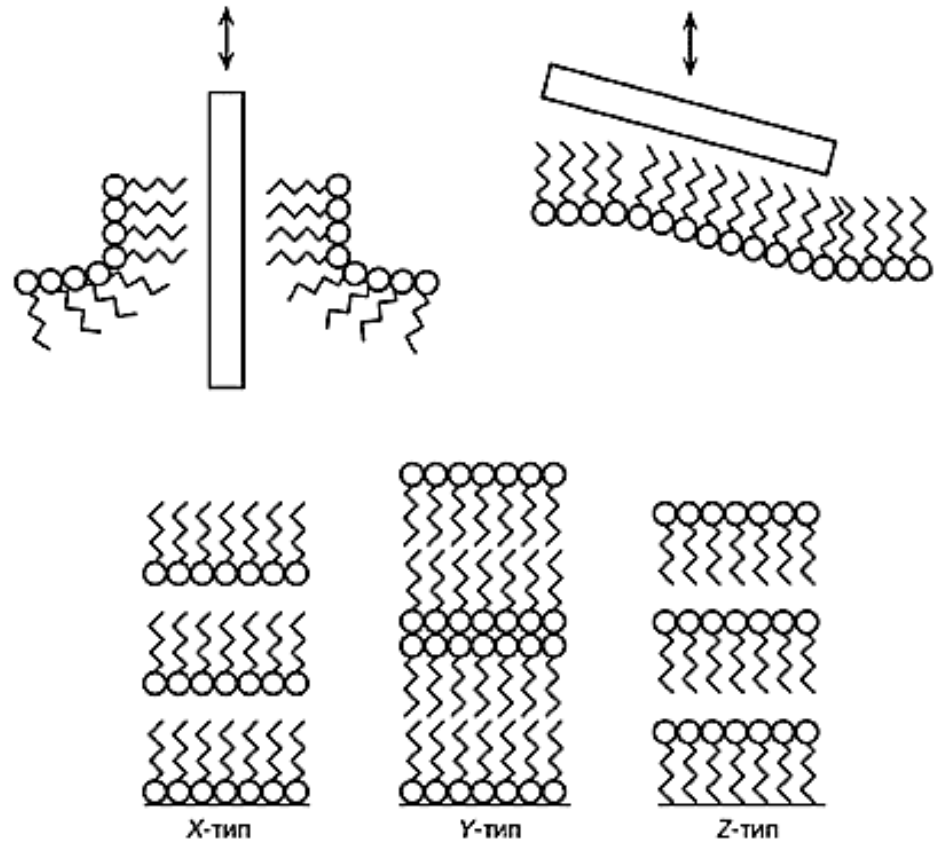
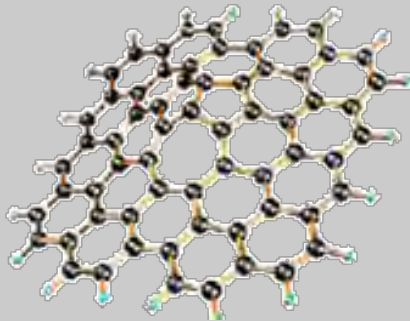
Аноднооксидована поверхня вентильних металів (Al, Ti)



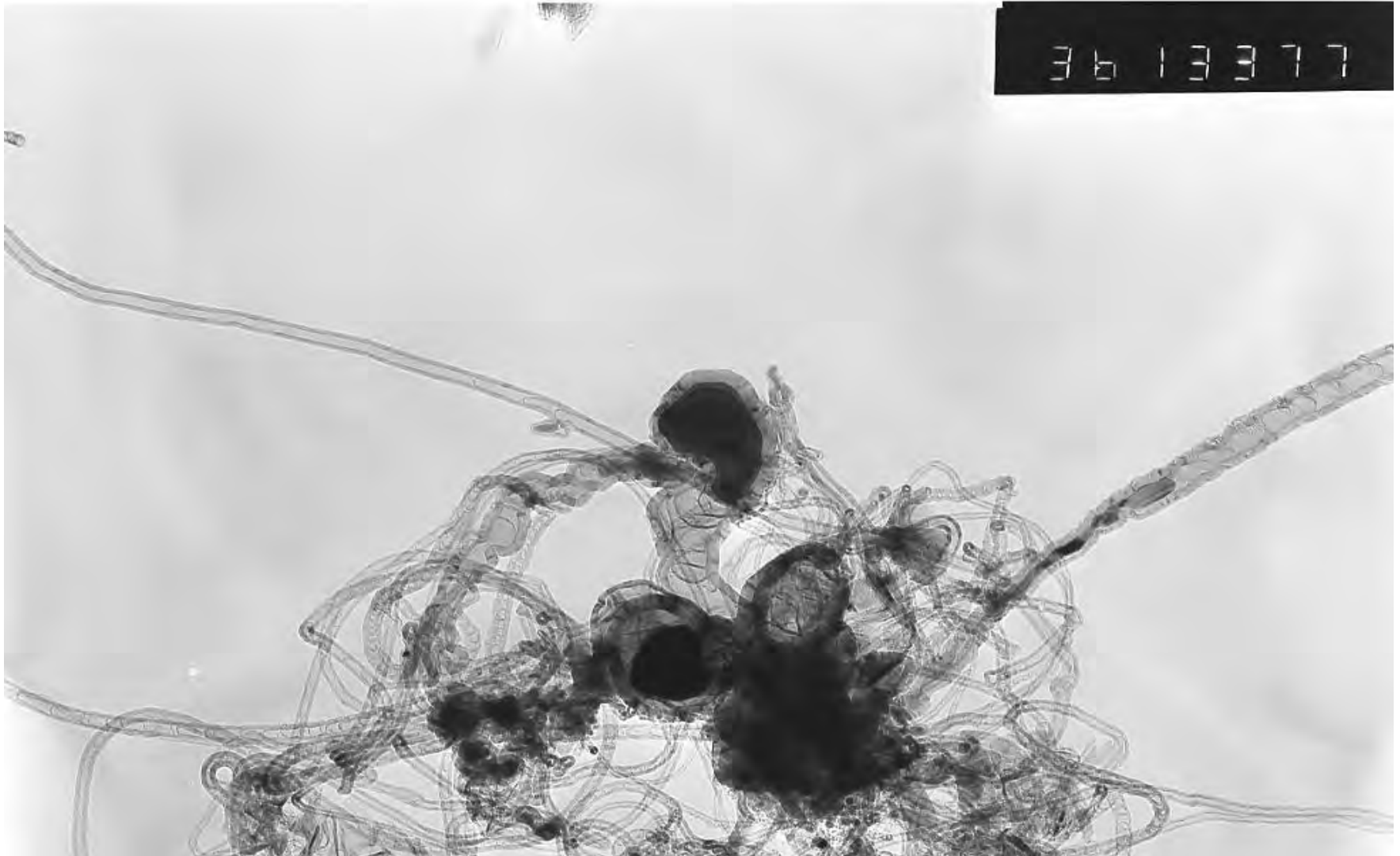
-Плівки Ленгмюра-Блоджет

Двовимірні (2D):

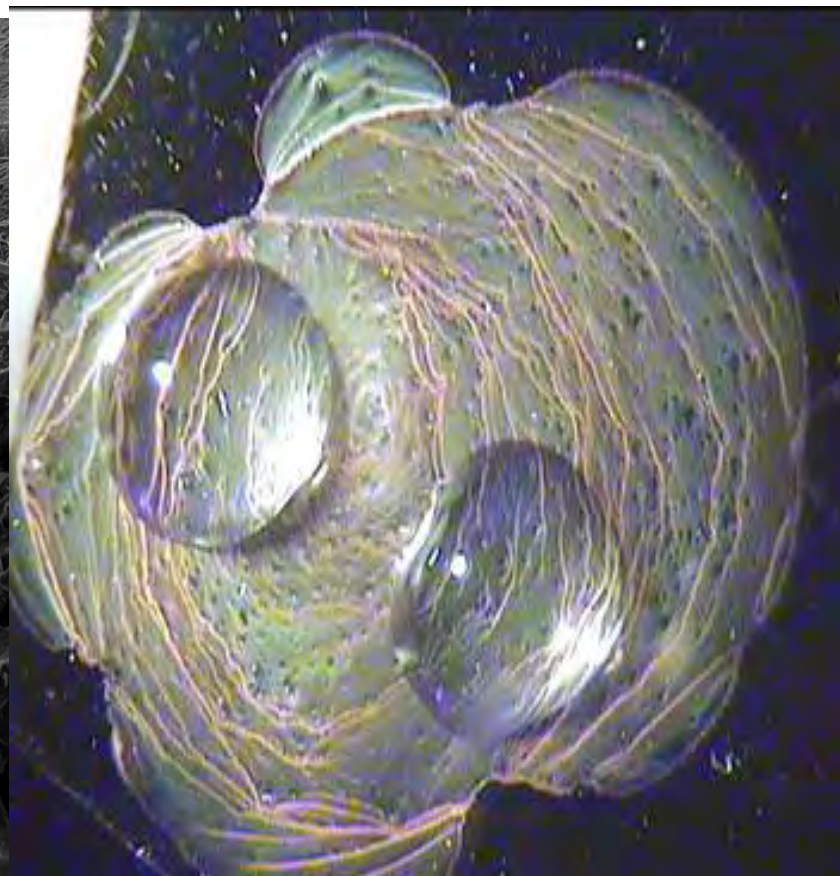
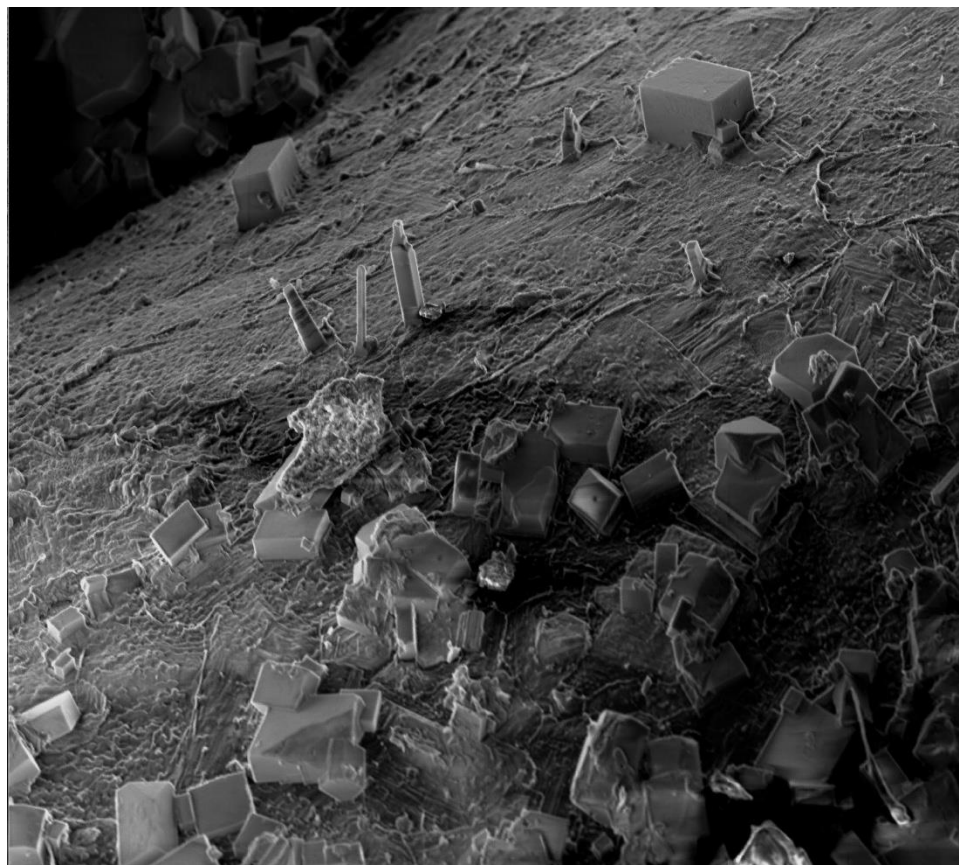
- Тонкі плівки
- Самоорганізовані шари
- Нанопластины
- графен



Конденсовані вуглецеві трубки



Конденсовані кристали NaCl та плівки C60



Молекулярні будівельні блоки для наноархітектури

За матеріалами D.G. Allis, J.T. Spencer
розділу 16 довідника «Handbook of
nanoscience, engineering, and
technology»/ed. W.A.Goddard ,et al./, 2003

Регульовані структури з порами й каналами

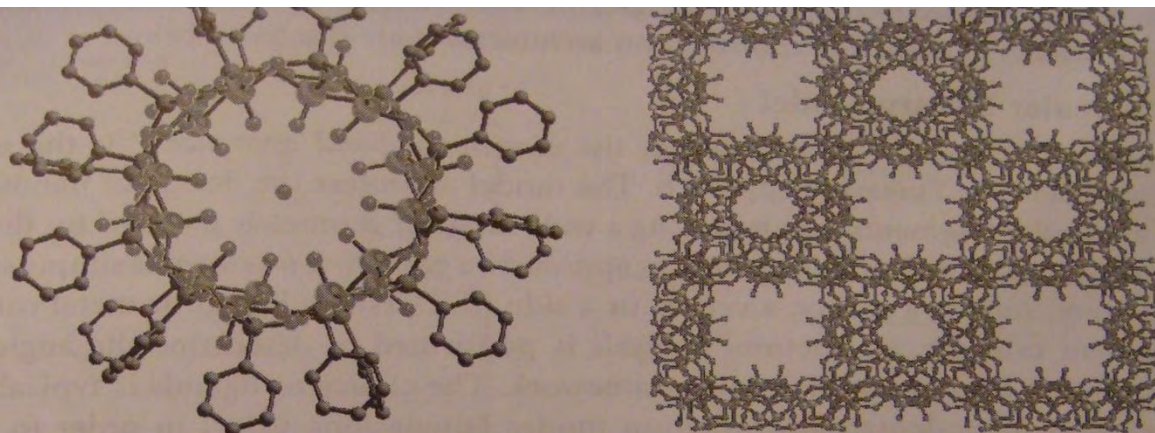


FIGURE 16.30 Structures with metal–ligand coordination cavities and channels.

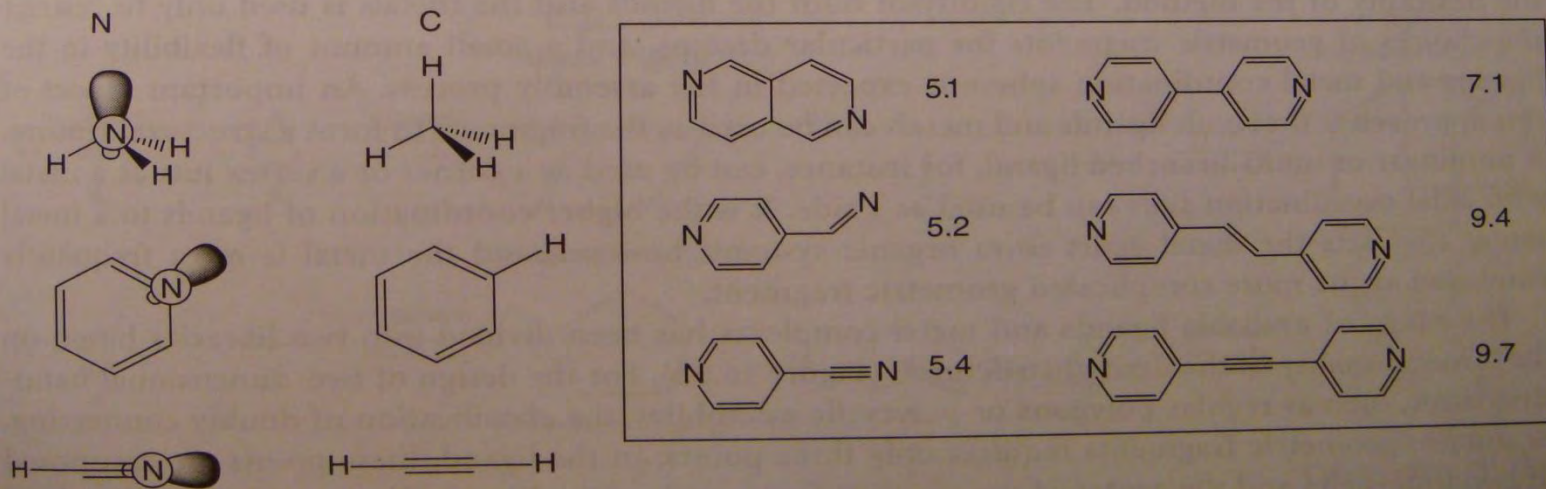
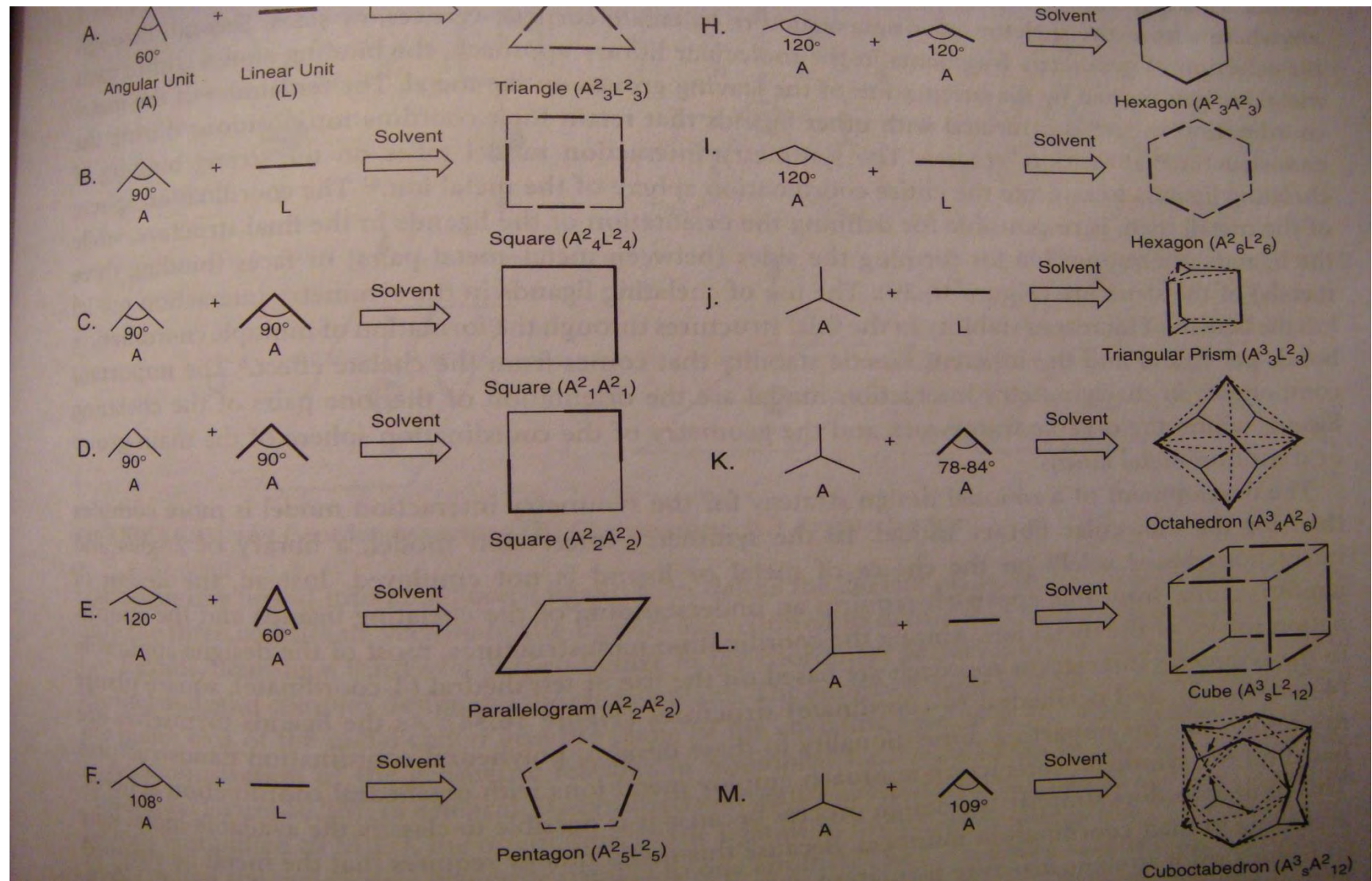


FIGURE 16.31 The inclusion of nitrogen (left) lone-pair donors into simple organic frameworks and a selection of N–N distances (in Angstroms) in common organic ligands.

Комплекси металів та класифікація лігандів для 2 і 3 мірних наноструктур



H-звязки в формуванні дендримерів

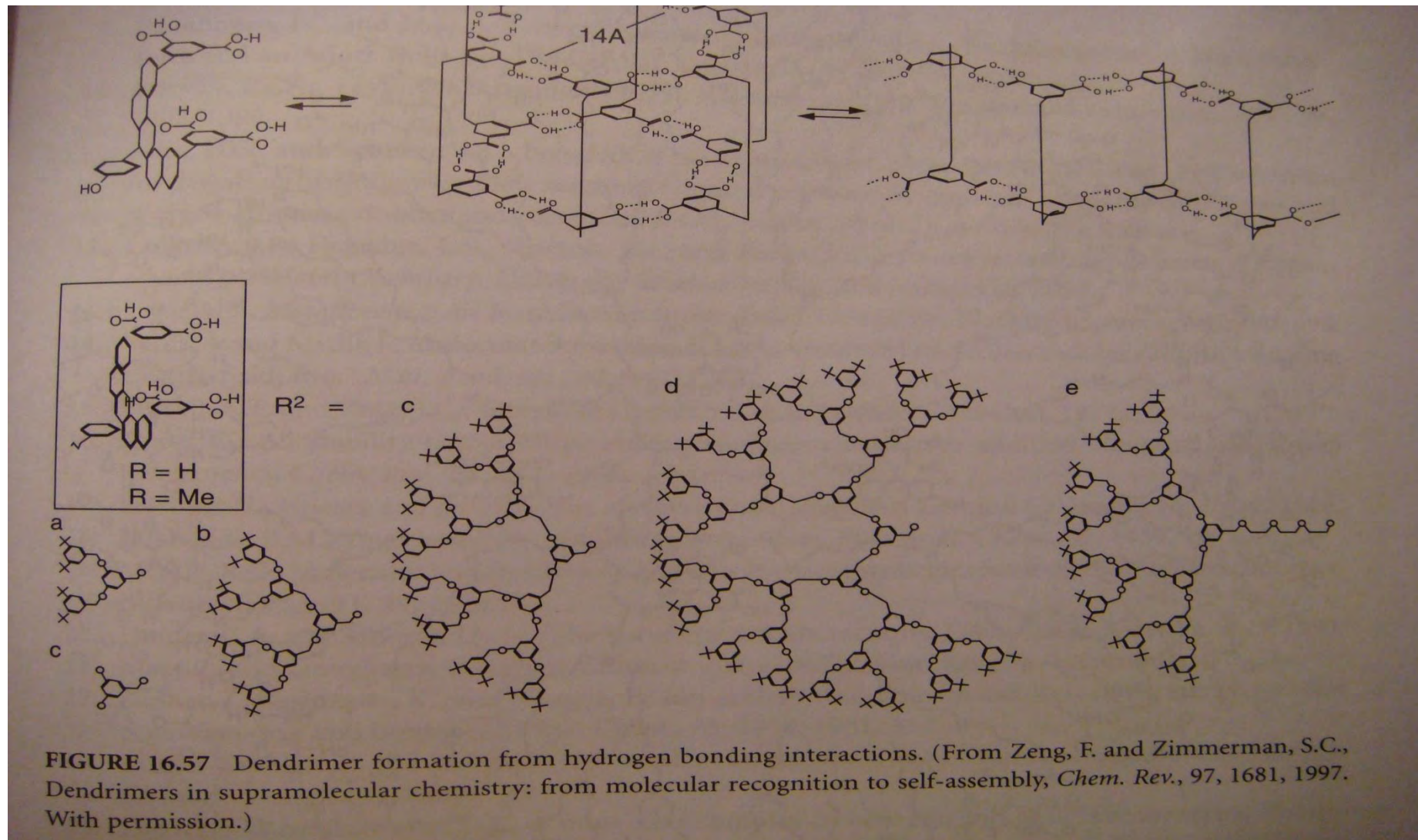


FIGURE 16.57 Dendrimer formation from hydrogen bonding interactions. (From Zeng, F. and Zimmerman, S.C., *Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly*, *Chem. Rev.*, 97, 1681, 1997. With permission.)

ПАР, що використовуються для самозборки впорядкованих наноструктур

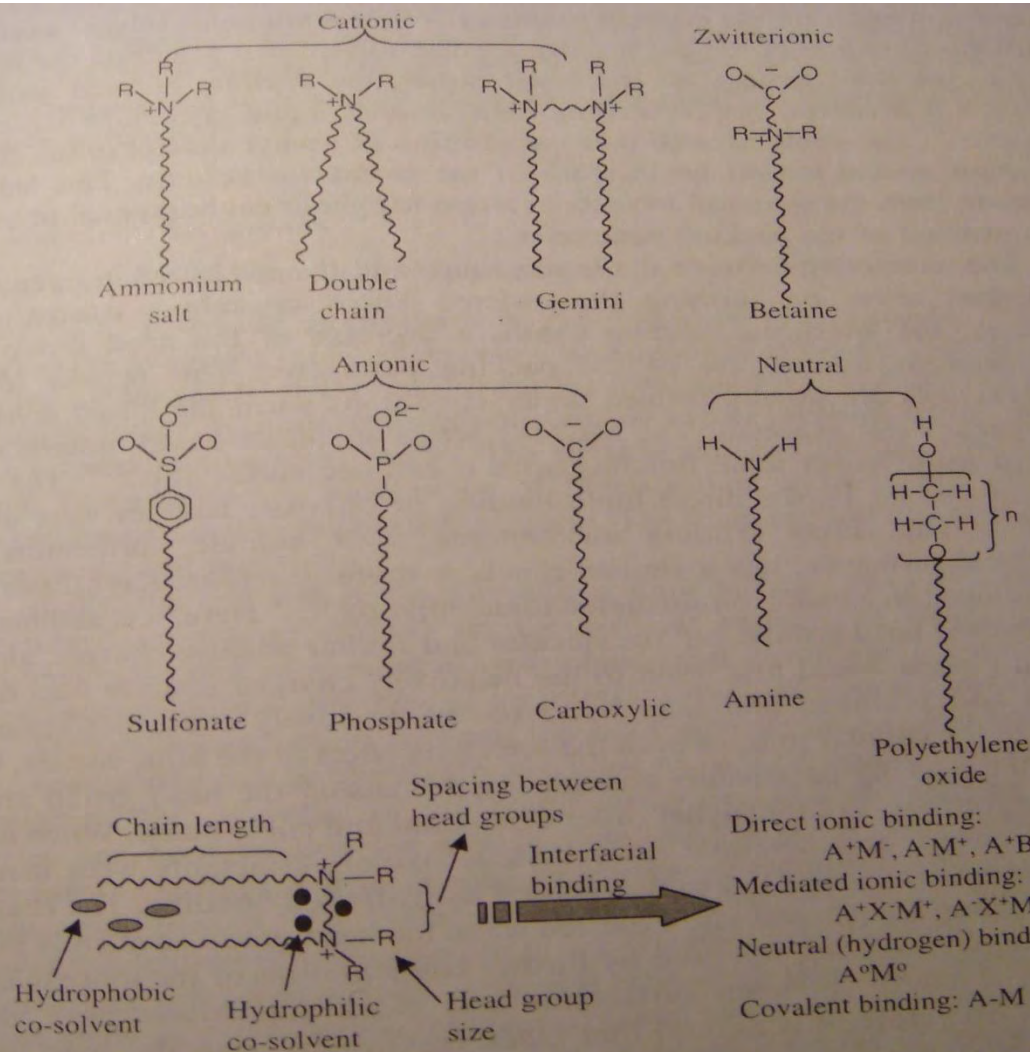


FIGURE 2.13. Different surfactants that have been used for the self-assembly of ordered nanostructured ceramics, and the factors that can influence the packing geometry of the micelles. A is the metal oxide precursor, and X is the

Сполучення та водневі зв'язки в ДНК

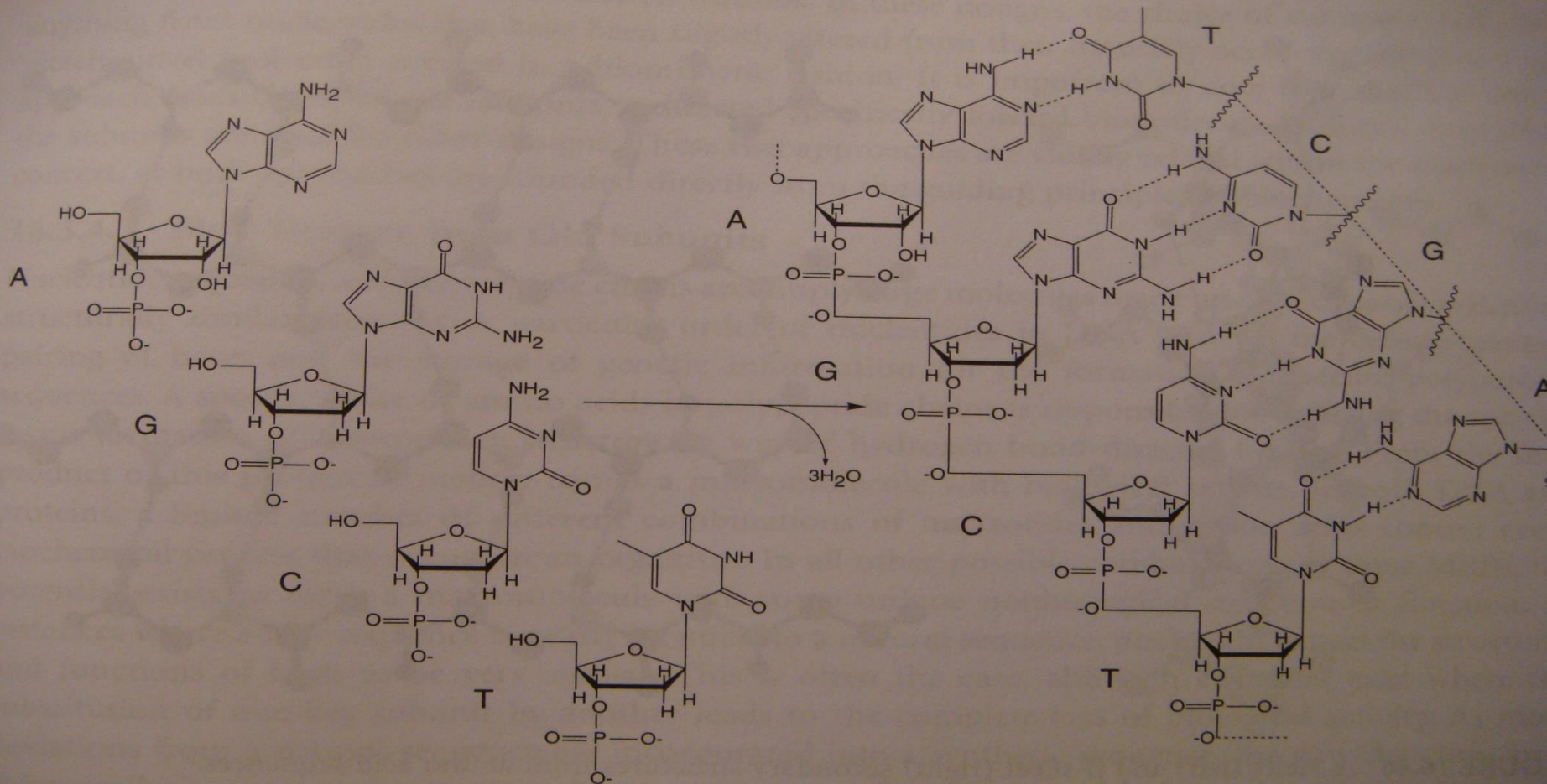
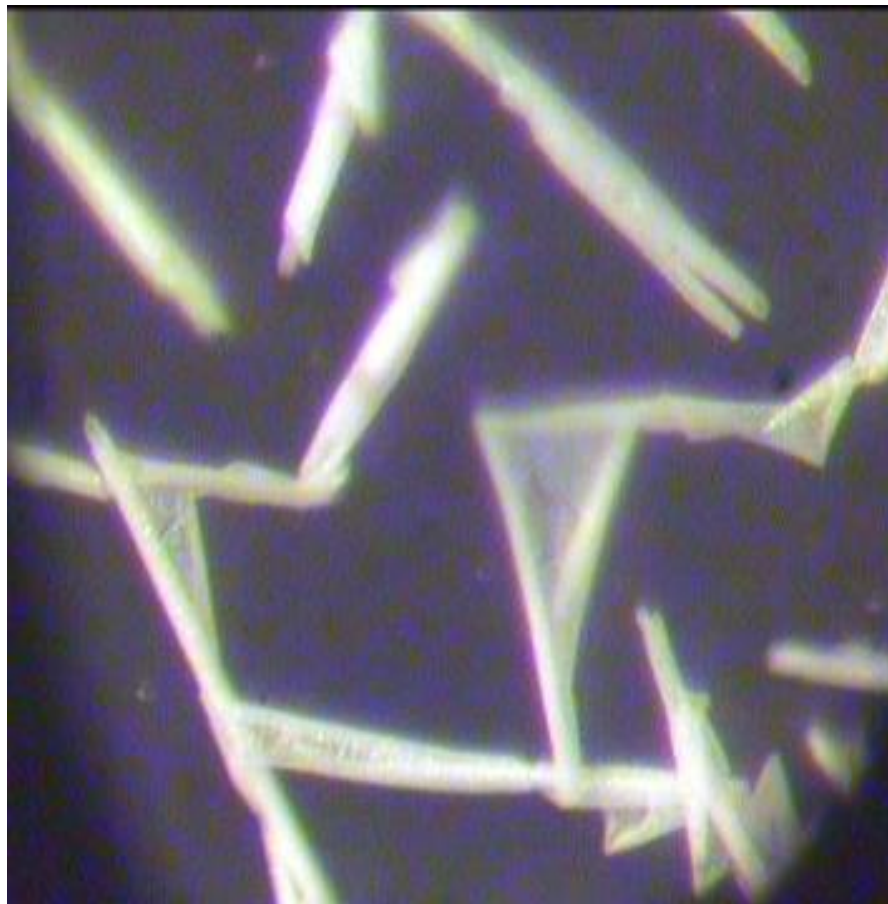
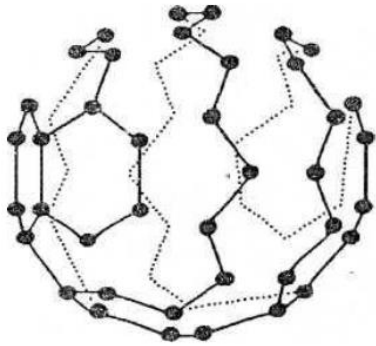


FIGURE 16.44 Connectivity and hydrogen bonding among nucleotide sequences in DNA.

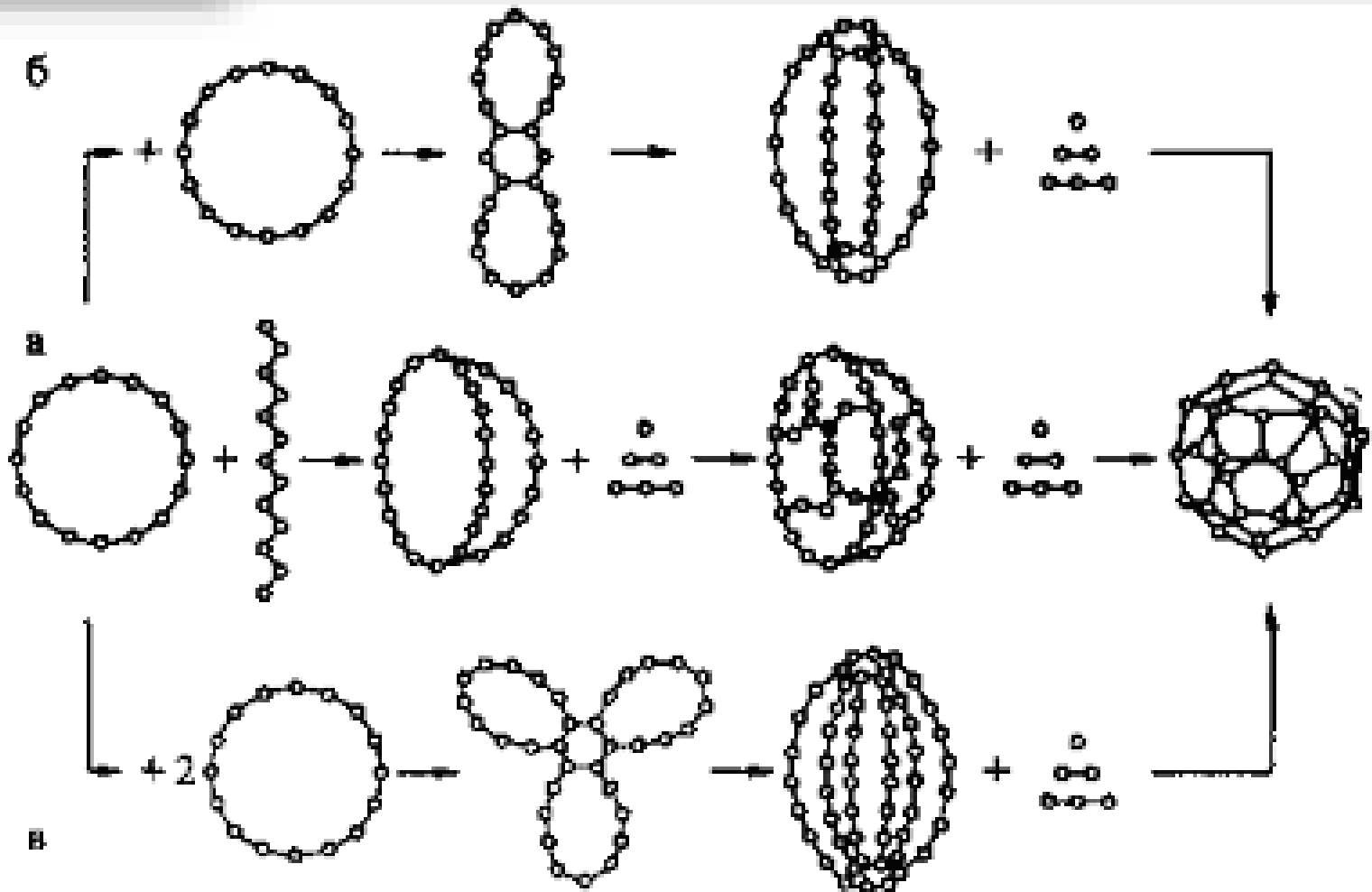
Із плівок- трубки свитки



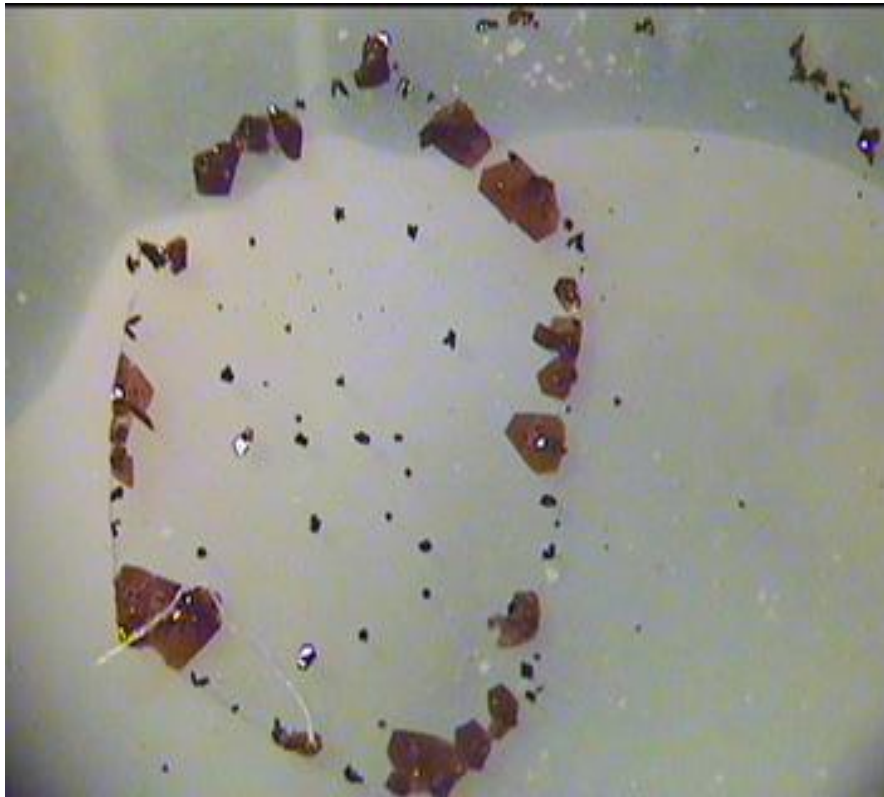


Варіанти збірки фулерена

з атомних ланцюгів



Кристаллы C60 на лінії 3-фазного



Фулерит

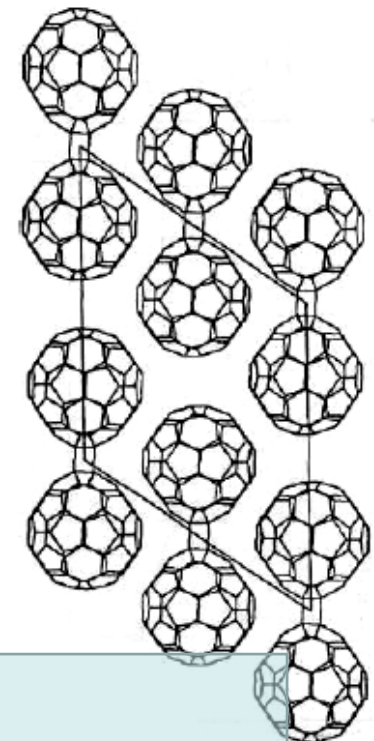
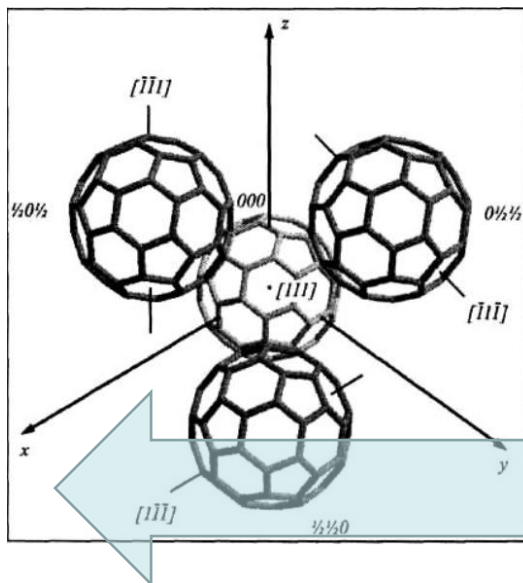
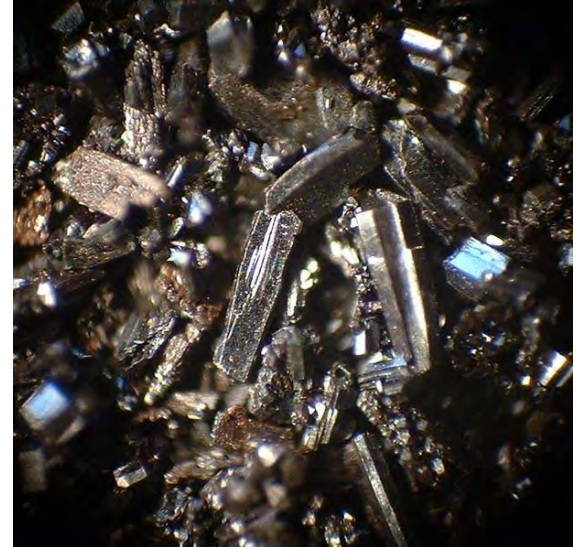
Визначальні фактори формування:

Тиск та температура

298К: гратка КГЦ: $a = 1,417 \text{ нм}$; $\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$

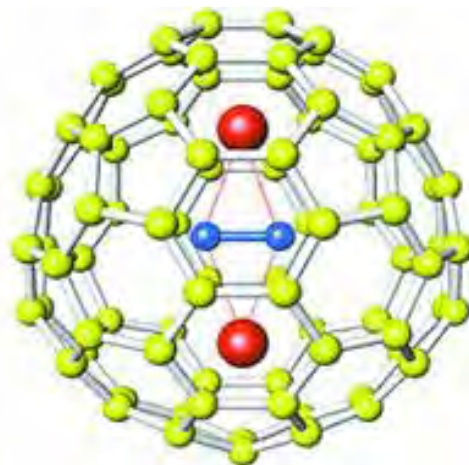
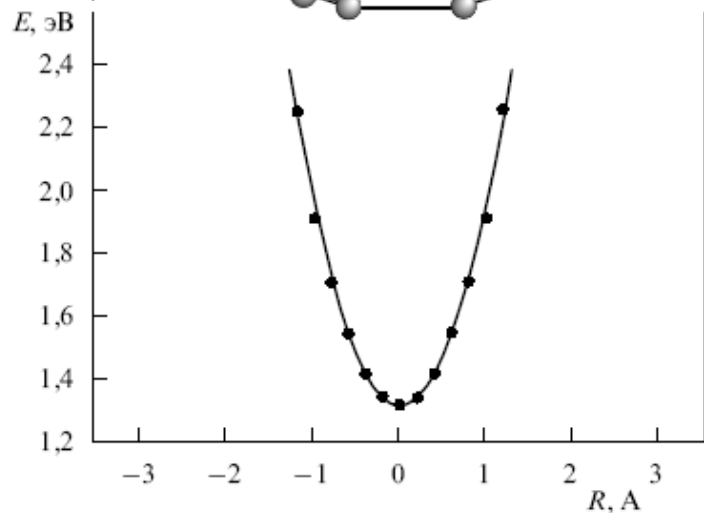
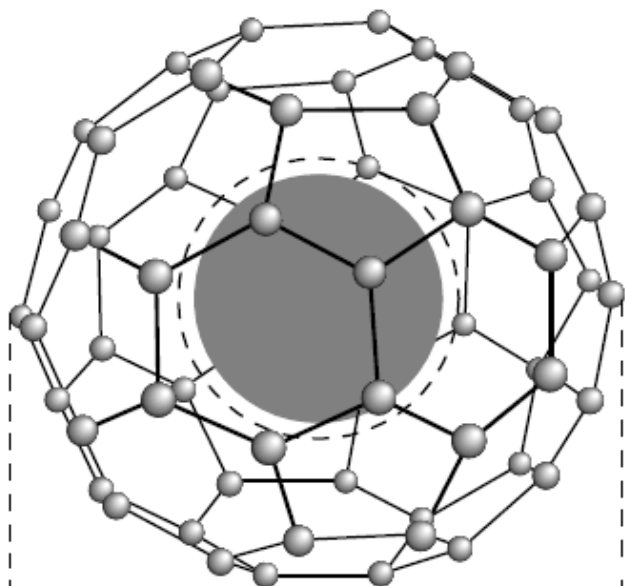
Особливості:

- Орієнтаційна розупорядкованість;
- Фазові переходи при зміні температури;
- Перехід у надтвердий стан при 13 Гпа
- Явище фотополімеризації

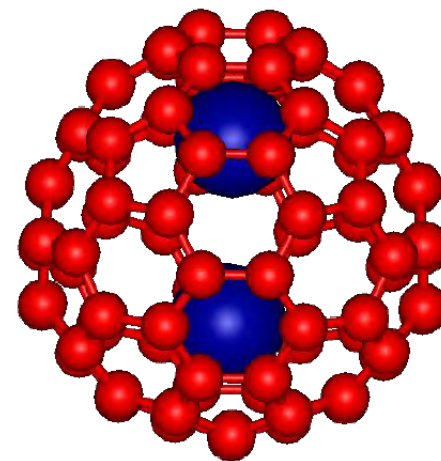


Пониження температури

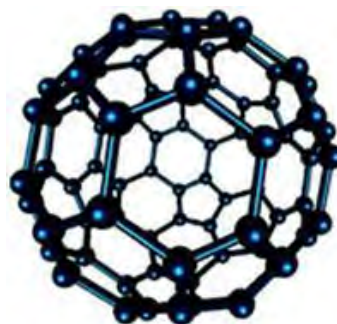
ЕНДОФУЛЕРЕНИ $M_m@C_n$



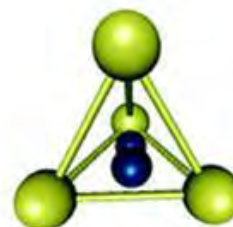
$Sc_2C_2@C_{84}$



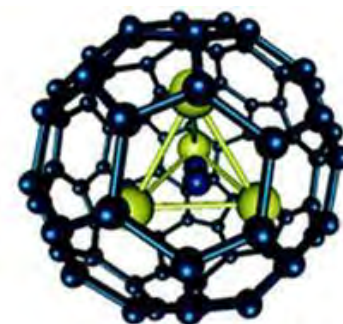
$Gd_2@C_{92}$



C_{80}



$C_2@Sc_4$

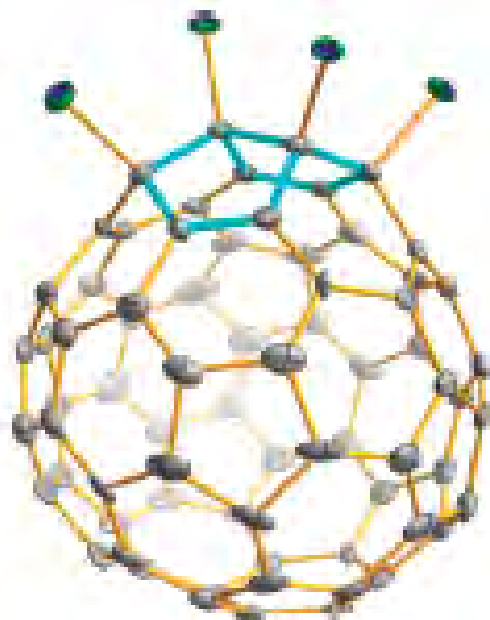
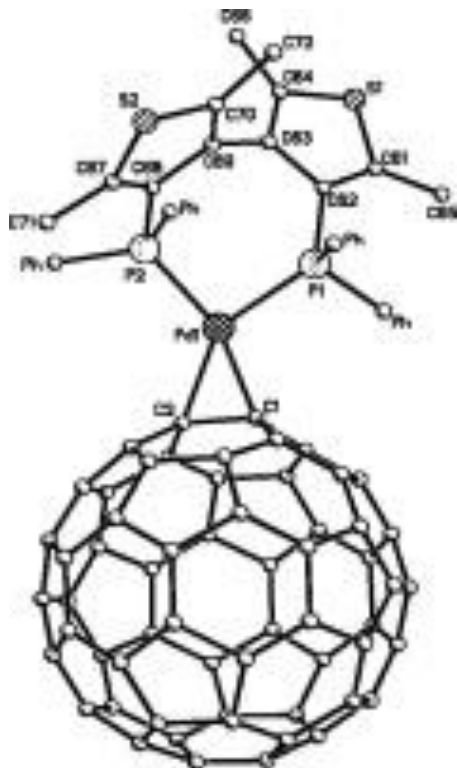


$C_2@Sc_4@C_{80}$

Екзофулерени

Унікальні можливості шляхом введення функціональних груп:

- Хімічна активність;
- Вплив на розчинність;
- Формування супрамолекулярних комплексів різної природи.



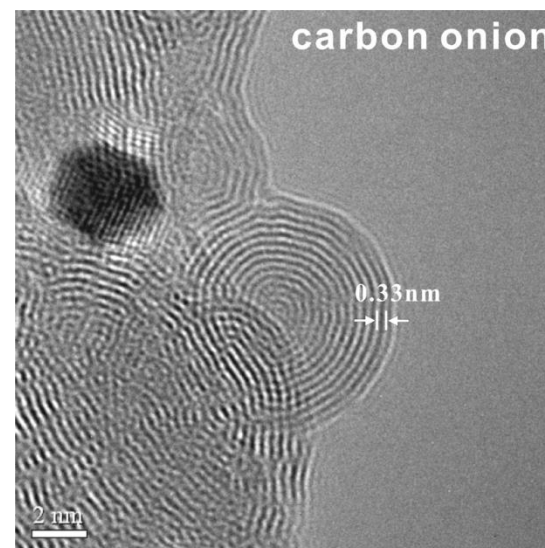
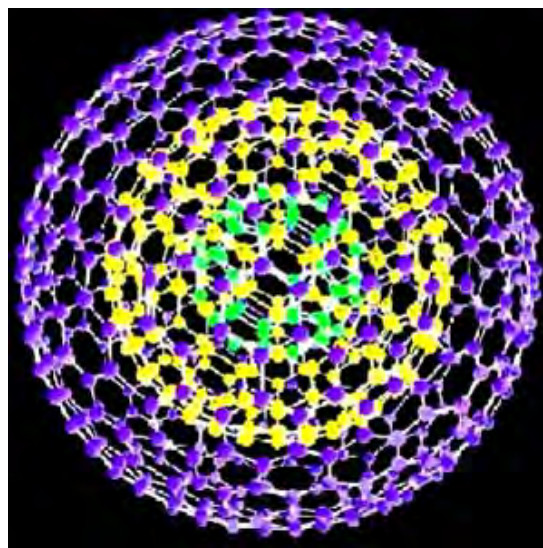
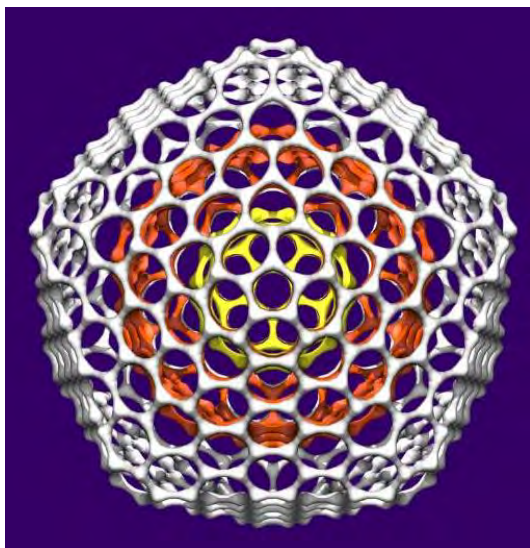
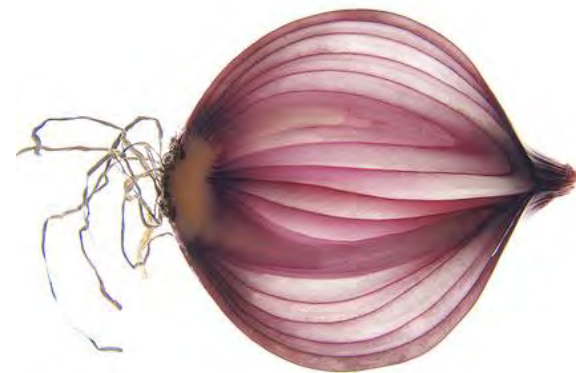
Хлорфулерен $C_{72}Cl_4$:
два суміжні
пентагони!!!

*K. Ziegler et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 17099 (2010).*

Оніоноподібні

Термін запропановано у 1992 році Д.Угарте

- Одержано шляхом відпалу "фулеренової сажі"
- Внутрішній шар з діаметром 0,7- 1,0 нм
- Відстань між сусідніми оболонками 0,34 нм



Модель багатогранників

Модель з залученням семикутників



ISSN 1977-4028

research^{eu}

RESULTS MAGAZINE

N°70
MARCH 2018

SPECIAL FEATURE

THE DAWN OF THE GRAPHENE AGE



AGRICULTURE AND FORESTRY
NOVEL METHODS AND PRODUCTS
FOR BETTER GLOBAL MONITORING
OF AGRICULTURE

» PAGE 28



SPACE
TAKING ADDITIVE
MANUFACTURING INTO
THE SPACE AGE

» PAGE 39

Чому графен має таке велике майбутнє?

Міцність: у 200 разів міцніша за сталь за вагою

Мобільність заряду електроніки в 100 разів більше, ніж у кремнію (супермікропроцесор, гнучкий екран)

Безпека:(бронезилети, броня)

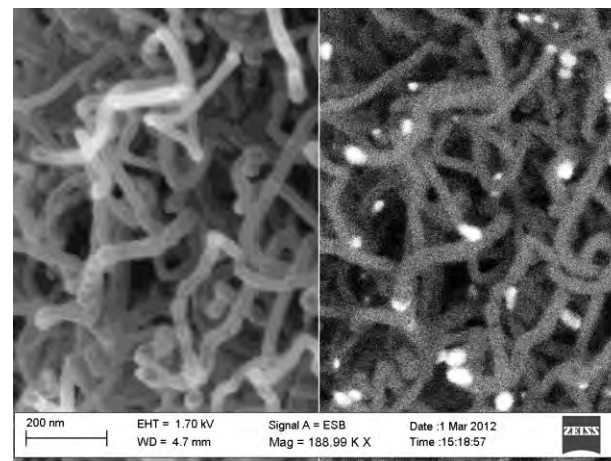
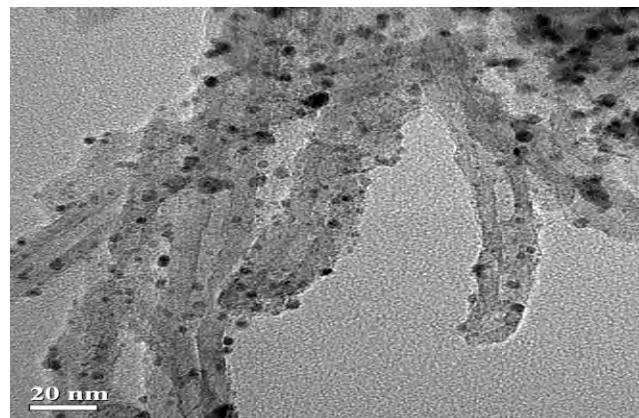
Потужність : передають більше енергії, оскільки графен має менший опір, ніж мідь

Електрика : щільність струму (у багато разів більша, ніж у міді) при кімнатній температурі

Механіка: найміцніший матеріал у світі, безумовно, багато механічних деталей потребують, щоб надати їм більше міцності та забезпечити їх більш витривалу роботу в часі

Нанотехнологія: графен замінить мідь у наношвах, оскільки електричний опір у нанострічках епітаксійного графена шириною 40 нанометрів змінюється дискретними шагами. Провідність стрічок перевищує прогнози в 10 разів. Стрічки можуть діяти більше як оптичні хвилеводи або квантові точки, дозволяючи електронам плавно протікти по краях стрічки. У міді опір зростає пропорційно довжині при зіткненні електронів з домішками.

Зроблено в ІЗНХ

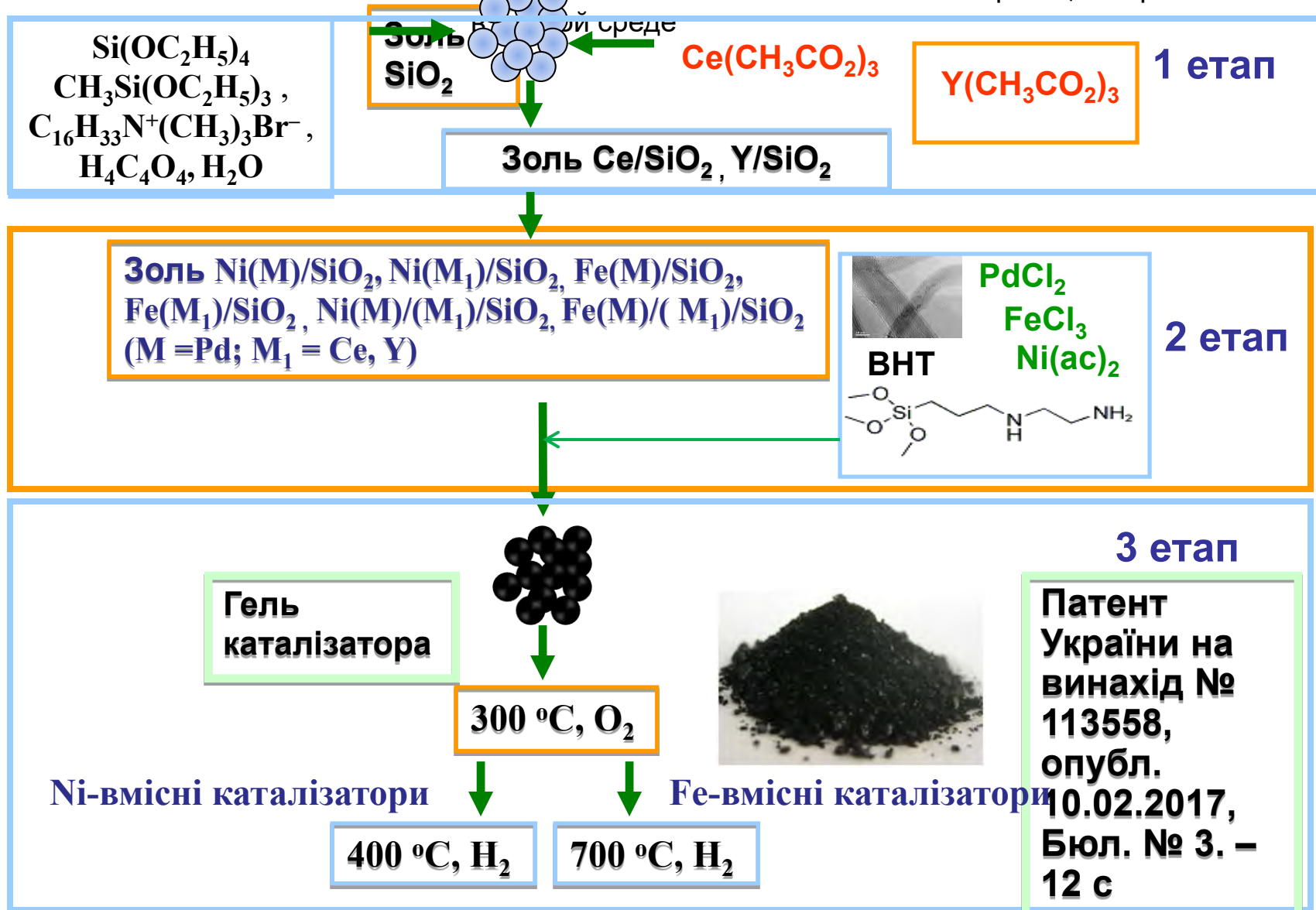


Ринок графена – не сировина, а технології на його основі та патенти



Метод синтезу:

Доповіді Національної академії наук України, 2013, № 7, 131-137 Л.
 Ф. Шаранда, Н. А. Бумагин, Н. Е. Голанцов, М. В. Ливанцов, В. М. Огенко, С.В. Волков, Высокоэффективные наноразмерные каталитические системы Pd/C/Al₂O₃ в реакциях кросс-сочетания



СИНТЕЗ ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ КАРБОНІЗАЦІЄЮ ПОЛІМЕРІВ В МАТРИЦЯХ З SiO_2 В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ КОБАЛЬТУ І НІКЕЛЮ

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА V. 17, № 2 (2016) P. 241-246 DOI: 10.15330/pcss.17.2.241-24



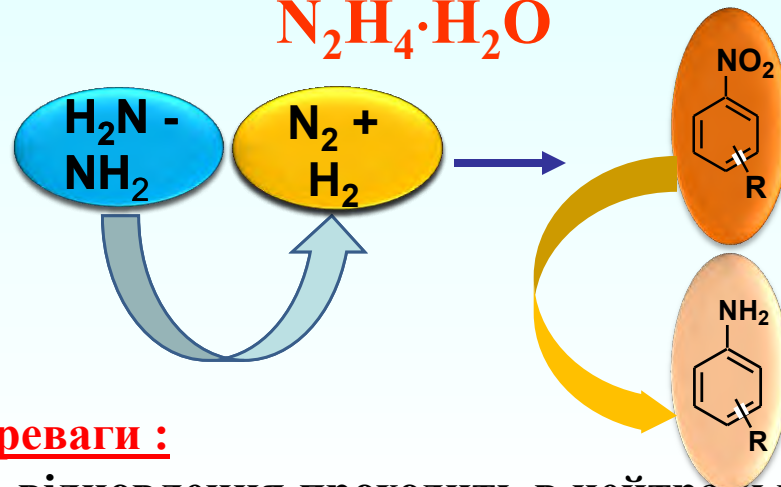
Патент України на винахід № 111964, опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13. – 10 с. Гібридний кремнезем–вуглецевий паладієвий каталізатор на основі вуглецевих нанотрубок, спосіб його синтезу та застосування в реакціях крос–сполучення

Каталітичне гідрування нітросполук



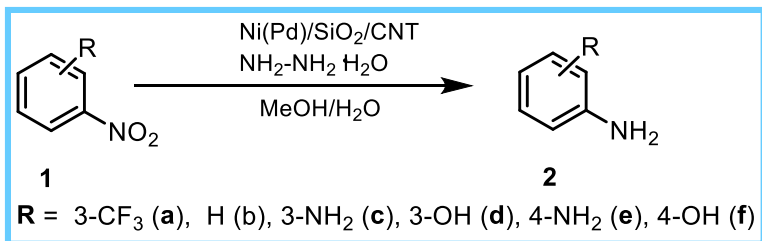
недоліки:

- процеси проводяться при високих температурах та тисках;
- необхідність введення великого надлишку водню;
- утворення побічних продуктів реакції;
- каталізатори Ni-Ренея після першого його використання деактивуються, мають низьку селективність та є пірофорними.



переваги :

- відновлення проходить в нейтральних, м'яких умовах, (можливість відновлення нестійких, кислото- та основочутливих сполук;
- можливість селективного відновлення одної нітро групи в полінітроаренах;
- дешеві та екологічно безпечні розчинники для реакційного середовища – нижчі спирти, вода.



Встановлено, що розроблені каталітичні системи є придатними для ефективного відновлення широкого ряду ароматичних нітросполук **1** до відповідних амінів **2** (схема 2).

Таблиця 3 – Результати випробування Pd-Ni/BHT/SiO₂ каталізатора в реакціях відновлення нітросполук гідразин гідратом

№ п/п	Нітросполуки	Час реакції, год.	Конверсія, %
1	3-трифлуорометилнітробензол (1а)	1	99
2	Нітробензол (1а)	1	99
3	3-нітроанілін (1б)	2	97
4	3-нітрофенол (1в)	2	97
5	4-нітроанілін (1г)	1.5	95
6	4-нітрофенол (1д)	1.5	96

Виходи відповідних анілінів 1а–1д близькі до кількісних, що вказує на високу ефективність розроблених каталізаторів в реакціях відновлення нітробензолів гідразин гідратом, в т.ч в присутності функціональних груп таких як аміно (NH₂), гідрокси (ОН), флуорометил (CF₃): є ефективним для відновлення нітросполук як з електродонорними так і електроноакцепторними замісниками в бензольному ядрі, тобто каталітична активність має загальний характер.

Висновки

Розроблено нанорозмірні Fe та Ni-вмісні каталітичні матеріали, функціоналізовані N-3-аміноетиламінопропилтриметоксисиланом та доповані вуглецевими нанотрубками та з послідуєчим інкорпоруванням (Pd, Y, Ce) металів з використанням золь-гель технології.

Встановлено, що синтезовані матеріали є нанорозмірними, мають біпористу (мікро– та мезопористою) структуру, вуглецеві нанотрубки в кремнеземній матриці знаходяться в високодиспергованому стані, металічні частинки проявляють магнітні властивості і не окиснюються при зберіганні їх на повітрі.

Показано, що розроблені матеріали проявляють високу каталітичну активність (вихід 95-100%), а їх ефективність практично не знижується при 5-кратному використанні (вихід продуктів 90-99%) в реакціях відновлення ароматичних нітросполук гідразин гідратом.

Виявлено, що каталітичні системи є ефективним для відновлення нітросполук як з електронодонорними, так і електроноакцепторними замісниками в бензольному ядрі, тобто каталітична активність має загальний характер.

L.F. Sharanda, P.P.Onys'ko, Ya.Ya.Khomutnyk, L S. Lysyuk, V.M. Ogenko, S.V. Volkov. Novel effective eco-friendly nanosized heterogeneous catalyst system for reduction of nitrobenzenes with hydrazine hydrate. / "Environmental protection: from sorbents to membranes". Ed: N.Kabay, Yu. Dzyazko, M. Arda, K. Kazdobin. Kyiv 2016. P. 12-17.

Патент України. Шаранда Л.Ф., Хомутник Я.Я., Рассукана Ю.В. Лисюк Л.С, Огенко В.М., Волков С.В., Онисько П.П. Спосіб синтезу каталізатора для відновлення ароматичних нітросполук // Патент України, заявл. 03.04.2015, реєстраційний номер заявки а 2015 03097, за результатами кваліфікаційної експертизи від 26.09.2016 р. прийнято позитивне рішення

Література

1. [Сепарация\Microreactor enables rapid testing of green solvents.html](#)
2. В.А. Новикова, С.В. Варжель РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ВОЛОКОННОЙ ОПТИКЕ Санкт-Петербург 2019
- 3.. De Trizio, . L. Manna // Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions // Chem.Rev. 2016.
4. А. Д. Помогайло. Металлополимерные наноконпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 64-74.
- 5.. А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, Е.А. Померанцева Функциональные свойства одномерных систем // М: 2007, 68с.
- 6 .Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Б. Саркисов. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига – 2006 - 309с.
7. Методы получения наноразмерных материалов. Учеб. Пособие. – Екатеринбург – 2007.

Мрія -Буран

