

Audio test:



# Syntéza Nps –

- chemické metody přípravy

Start



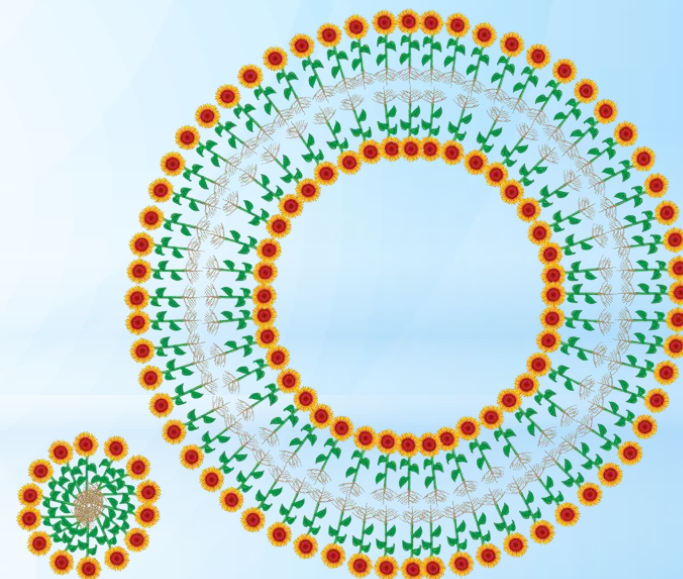
Brno, PS 2012

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek E-mail:

[sopousek@mail.muni.cz](mailto:sopousek@mail.muni.cz), tel.: 549497138

Office: UKB A12/M231

Ústav chemie: <http://ustavchemie.sci.muni.cz/>

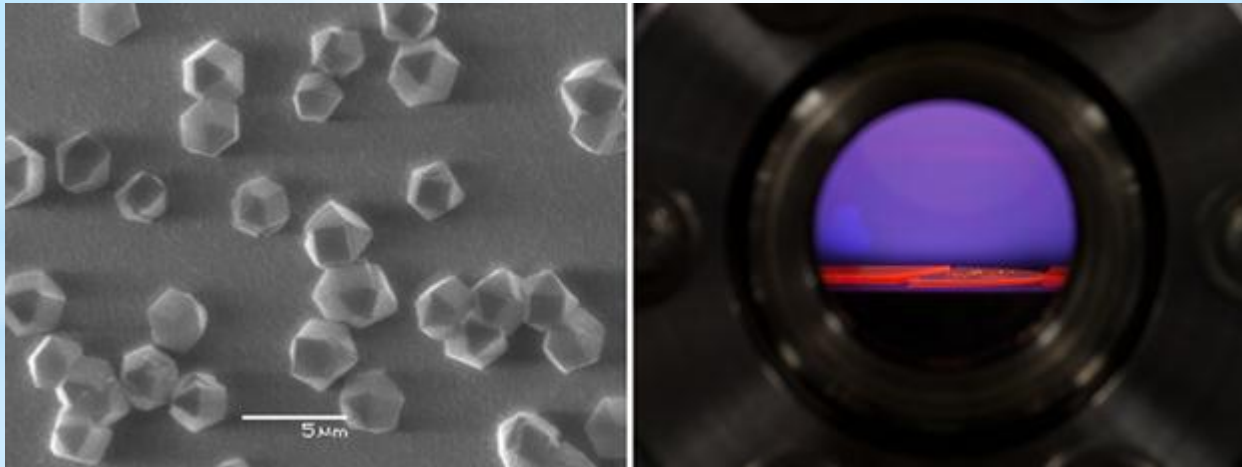


Au-nano

# Chemické metody přípravy nanočástic

- Chemická syntéza z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD)
- Termický rozpad metastabilních organometalických sloučenin
- Spray pyrolysis
- Koloidní metody
- Sol-gel syntéza
- Srážení
- Z prekurzorů
- Redukční elektrochemické redukce solí kovů
- Combustion synthesis

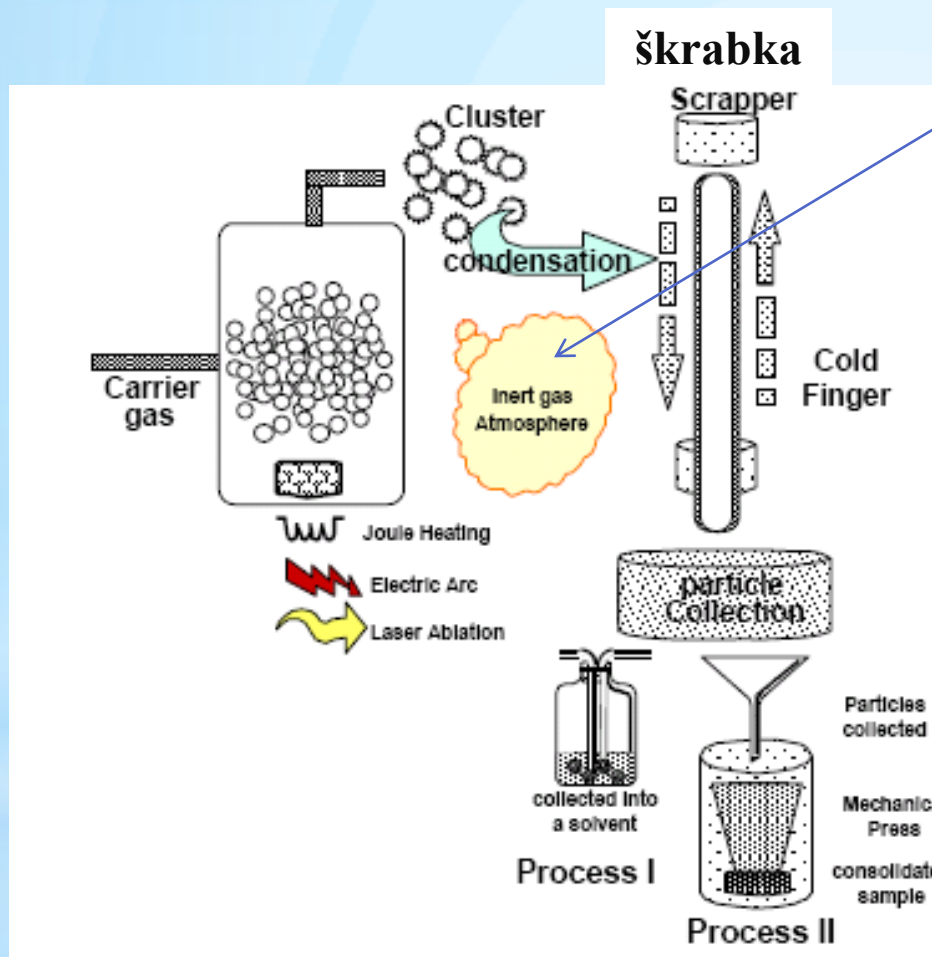
**CVD=PVD +  
chemická reakce**



**CVD pěstování diamantů na substrátu**

# Kondenzace z plynné fáze doprovázená chemickou reakcí CVD

- Chemická reakce s příměsí v inertním plynu



## Příklady typů příměsí a produkce NPs:

- O<sub>2</sub>...vznik NPs oxidů (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>,
- N<sub>2</sub>... nitridy (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ...)
- C obsakující látky (SiC,
- Páry kovů (NPs slitin a intermetalika,

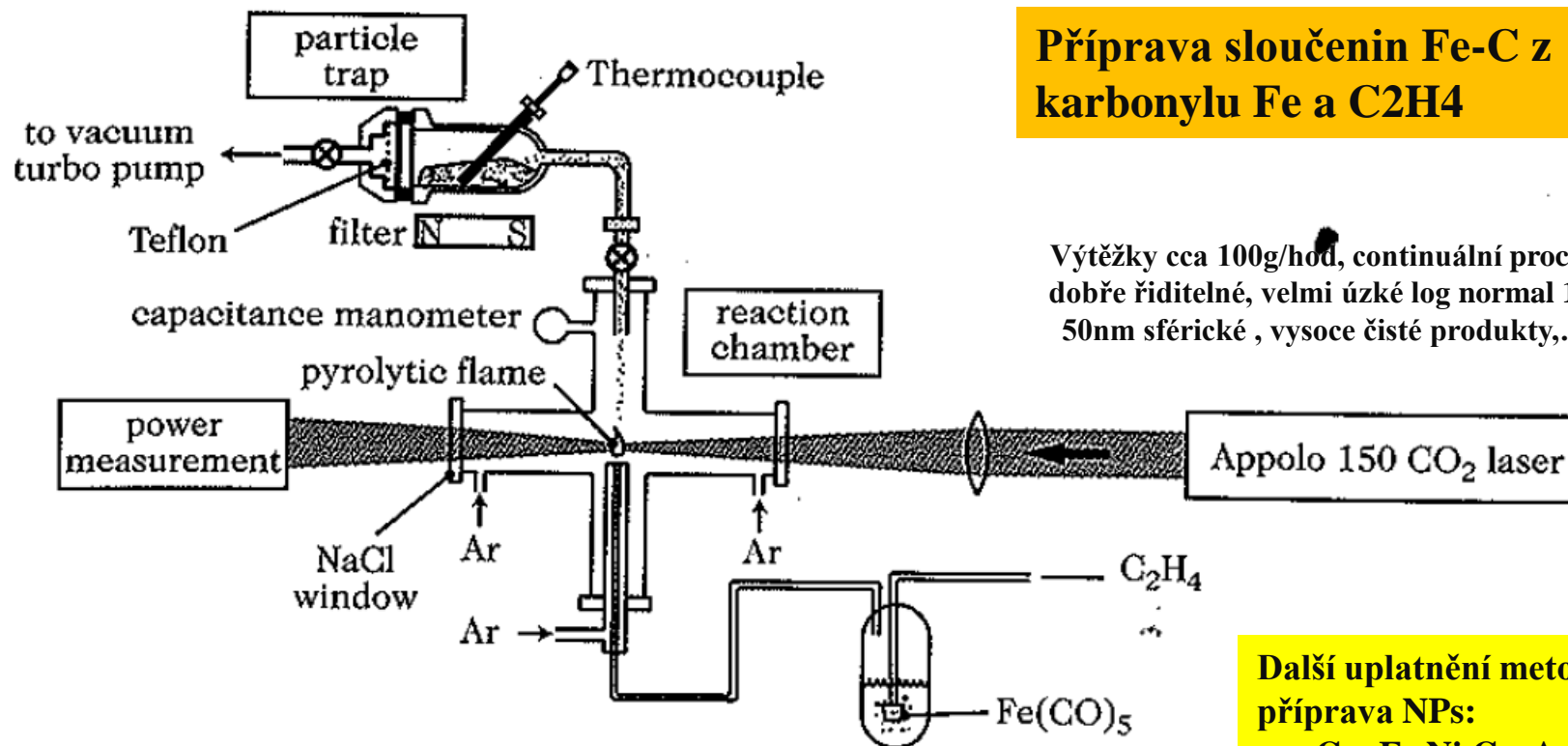
## Přidavek v různé fázi procesu

- Povlakované NPs,
- dual core, ...

# Příprava NPs laserovou pyrolýzou

## Příprava sloučenin Fe-C z karbonylu Fe a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

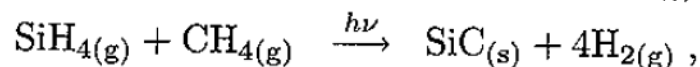
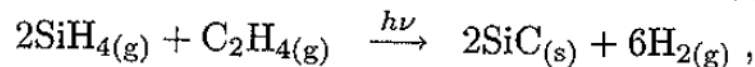
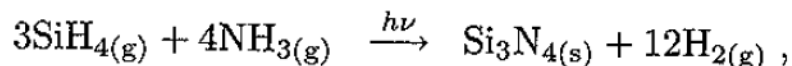
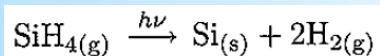
Výtěžky cca 100g/hod, kontinuální proces, dobře říditelné, velmi úzké log normal 15-50nm sférické, vysoce čisté produkty,...



Snadno  
rozložitelná látka

### Další alternativy:

Např. využití nestability:



### Další uplatnění metody příprava NPs:

- Cu, Fe, Ni, Co, Ag
- Mo
- FeC, B<sub>4</sub>C, TiC, WC, TiB<sub>2</sub>, YrB<sub>2</sub>,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...

# Příprava CNTs pomocí CVD

Plyn: process gas (such as [ammonia](#), [nitrogen](#) or [hydrogen](#)) and a carbon containing gas (such as [acetylene](#), [ethylene](#), [ethanol](#) or [methane](#)).

Katalyzátor: Ni, Fe, Co a jejich slitiny

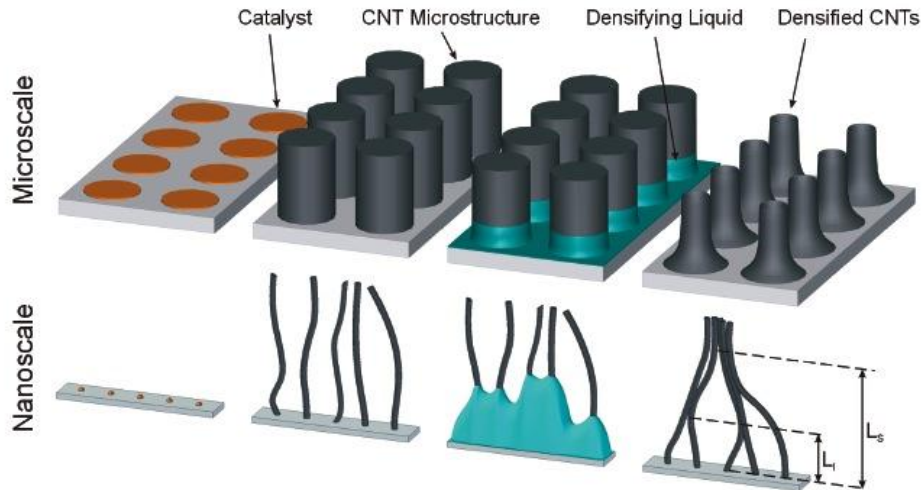
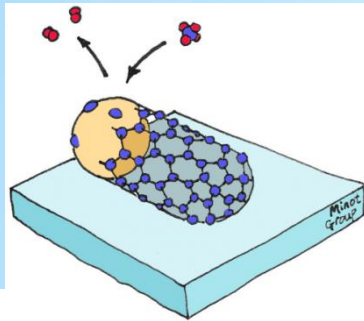


Figure 1. Fabrication of dense CNT micropillars by patterned growth followed by self-directed capillary densification. The densification is initiated by condensation of a solvent onto the substrate.

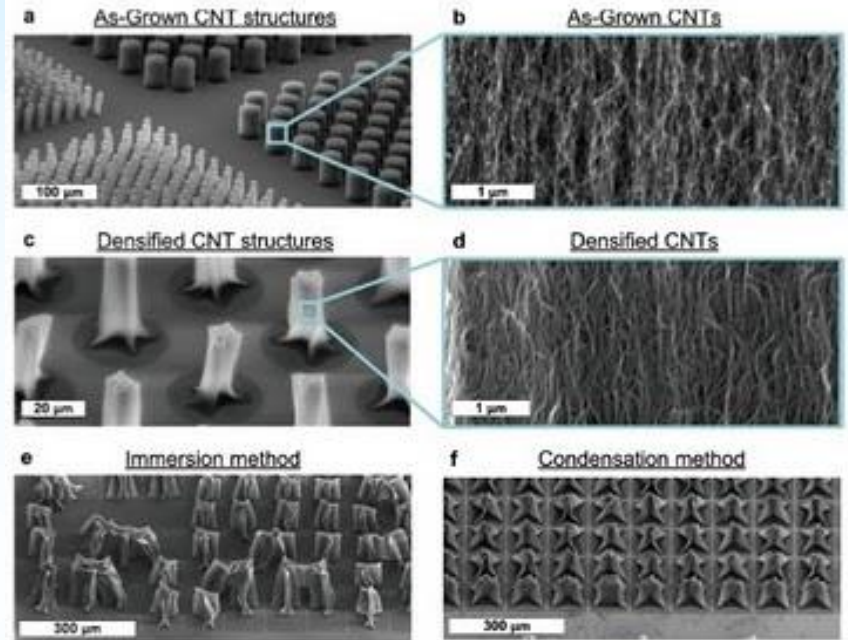


Figure 2. Example SEM images of cylindrical CNT microstructures before (a,b) and after densification (c,d) by the self-directed capillary method. Close-up images (b,d) show the sidewalls of the microstructures, emphasizing the significant increase in CNT density and the maintenance of the aligned topology. Comparison between vapor densification methods (e) : immersion method (f).

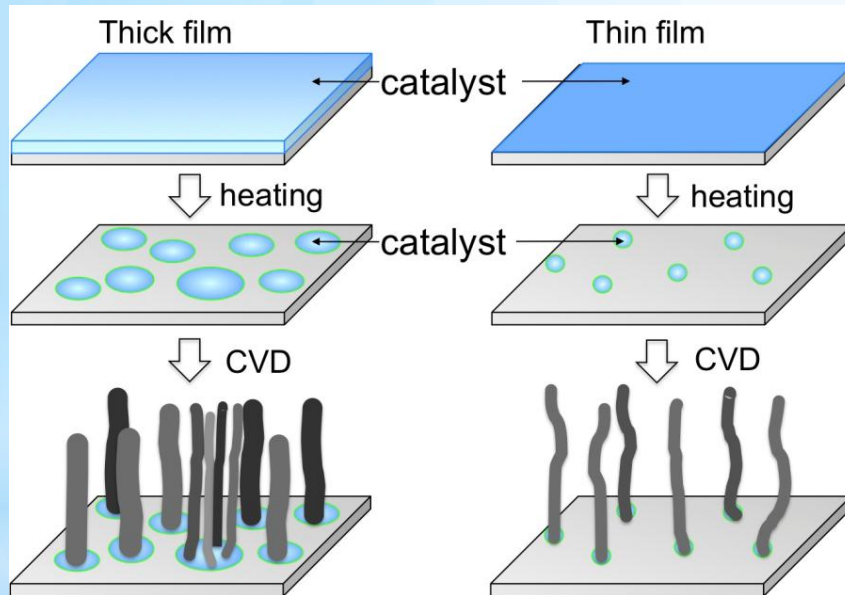
<http://nextbigfuture.com/2010/09/fabrication-and-electrical-integration.html>

<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/aligned-growth-of-single-walled-and-double-walled-carbon-nanotube-films-by-control-of-catalyst-prepa>

<http://www.science.oregonstate.edu/~minote/wiki/doku.php?id=start>

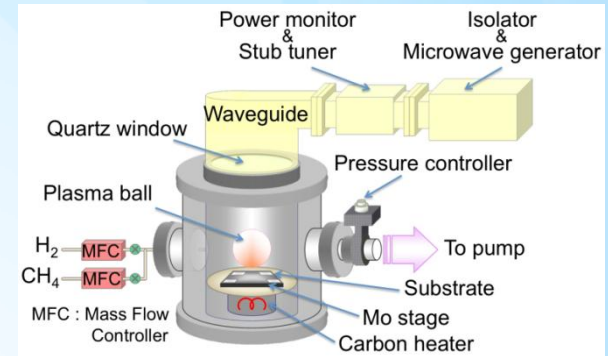
# Příprava CNTs

## Role katalyzátoru (velká a malá centra)

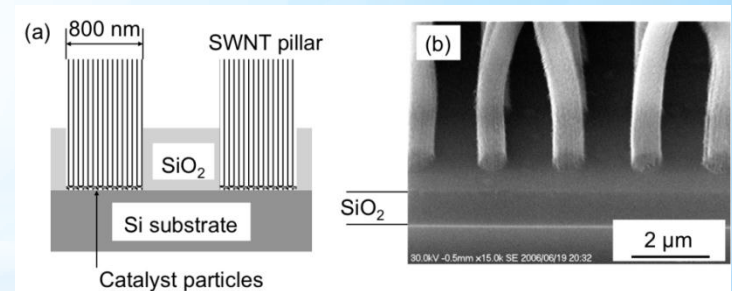


## Carbon nanotubes

<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/aligned-growth-of-single-walled-and-double-walled-carbon-nanotube-films-by-control-of-catalyst-prepa>



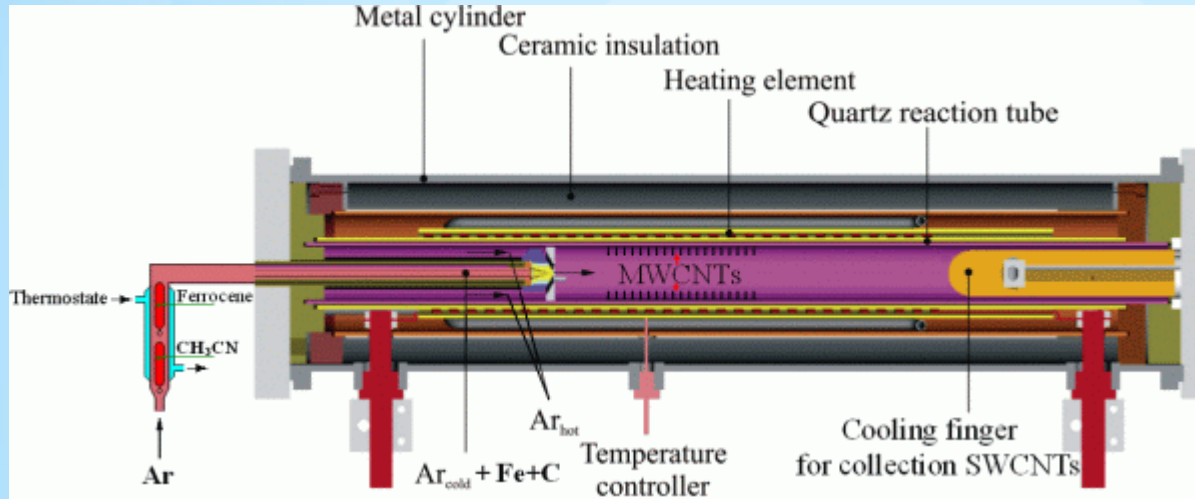
Schematic of microwave plasma-enhanced CVD system used for CNT growth



## CNTs rostou od spodu

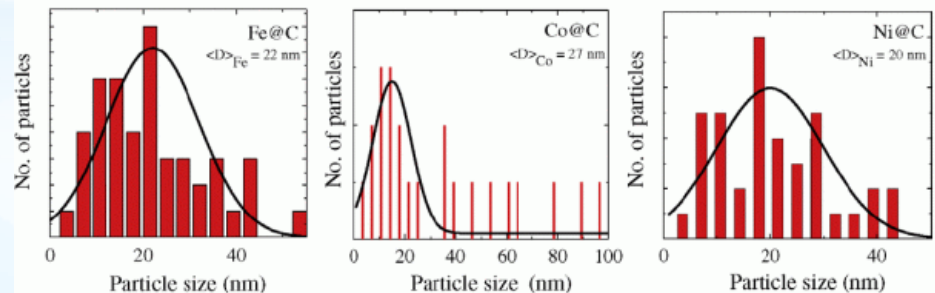
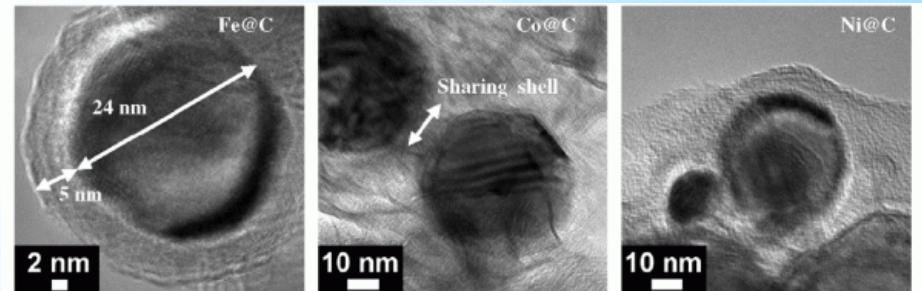
a) Schematic of vertical SWNTs embedded in holes drilled in SiO<sub>2</sub> film on Si substrate. (b) SEM image of SWNT cylindrical pillars of 800 nm in diameter, grown from the bottom of holes drilled in SiO<sub>2</sub> film. (Hiramatsu et al., 2007b) - reproduced with permission from Institute of Pure and Applied Physics

# Pěstování metal NPs encapsulated v CNTs pomocí CVD



**High-pressure CVD reactor developed in IFW-Dresden**  
(Pressure: 1...40 bar;  
Temperature up to 1100 °C)

TEM images and size distribution of Fe@C, Co@C, and Ni@C nanoparticles



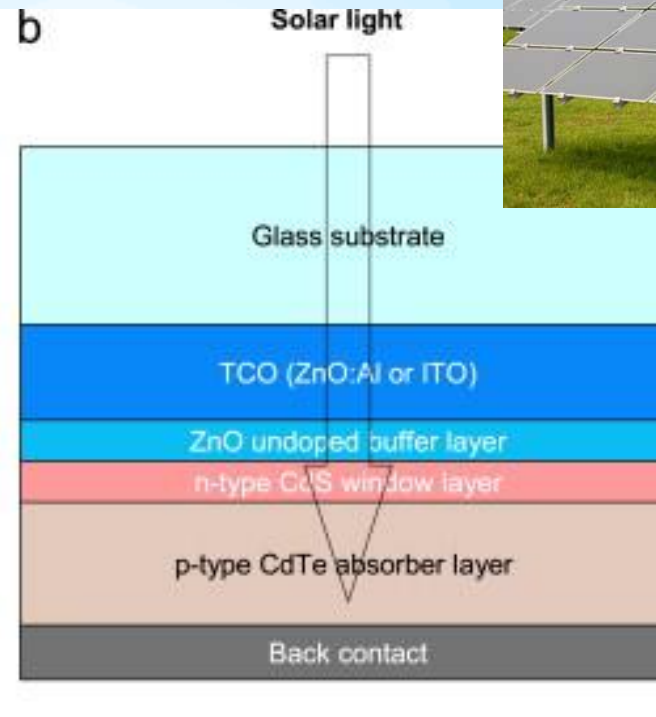
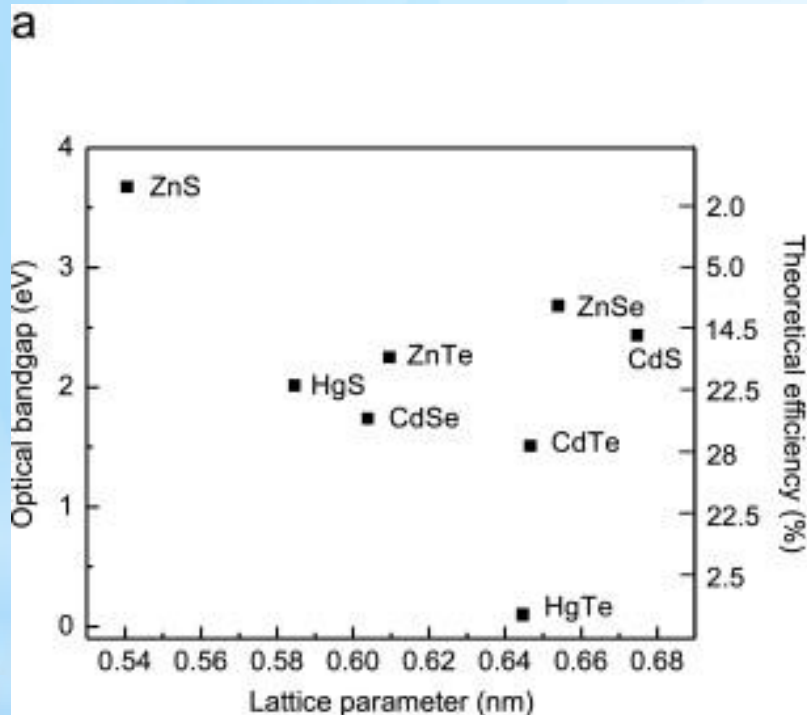
**Nanočástice Fe obalená  
uhlíkem**

<http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/protected-nanoparticles>

Nanočástice PS 2012

# Příprava vrstev pomocí CVD

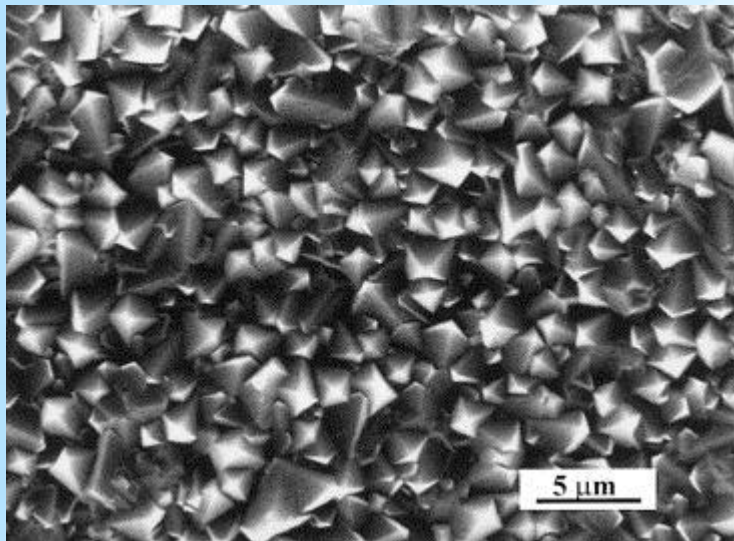
## Fotovoltaika – solar cells



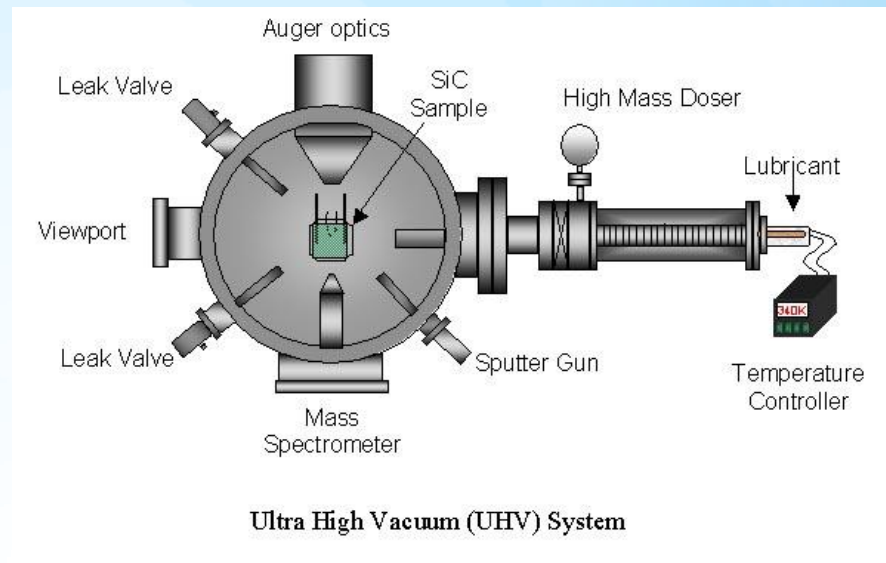
Schematic structure of the Sanyo HIT solar cell. Note that the surface of crystalline Si is textured although not shown in the image.



# Příprava vrstev pomocí CVD



Control of microstructure coarsening of a Ti substrate during diamond film deposition using Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609099007506>



<http://uhv.cheme.cmu.edu/people>



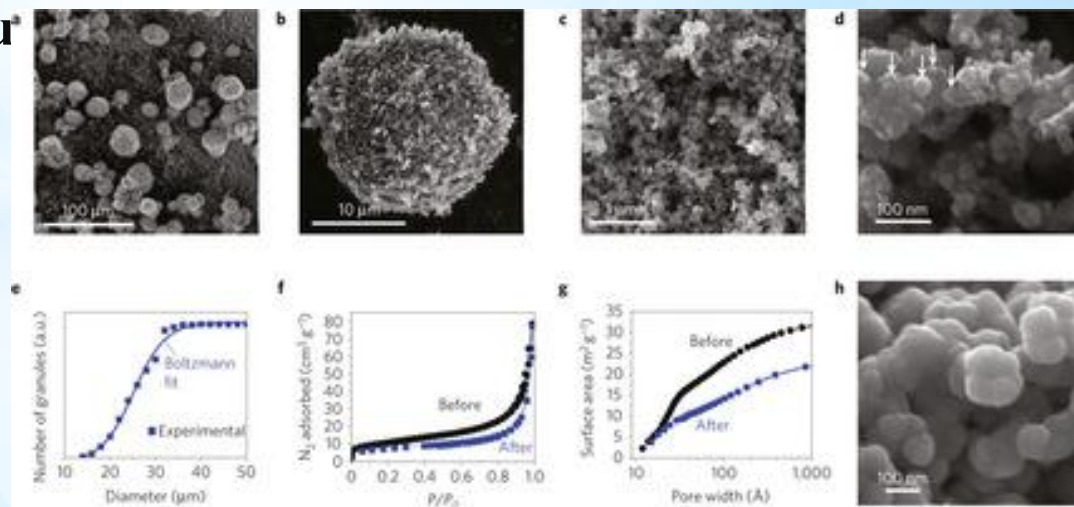
# Poznámky k PVD a CVD

- Nutný vhodný systém k produkce plynné fáze a omezení nežádoucích dějů
- Kondenzací vzniká velké množství malých NPs rozhoduje kritická velikost a rychlost nukleace které jsou funkcí přesycení :

$$x^* = \frac{4\gamma M}{\rho N k_B T \ln(P/P_0)}, \quad J \propto \frac{(P/P_0)^{n+1}}{[\ln(P/P_0)]^2}$$

- Nutná pokondenzační kontrola (teplotní gradient, gradient parciálního tlaku kondenzujících složek).
- Nepříznivé děje: koalescence, nekontrolovaný růst, aggregace, vedlejší produ

**Technologicky drahý proces**

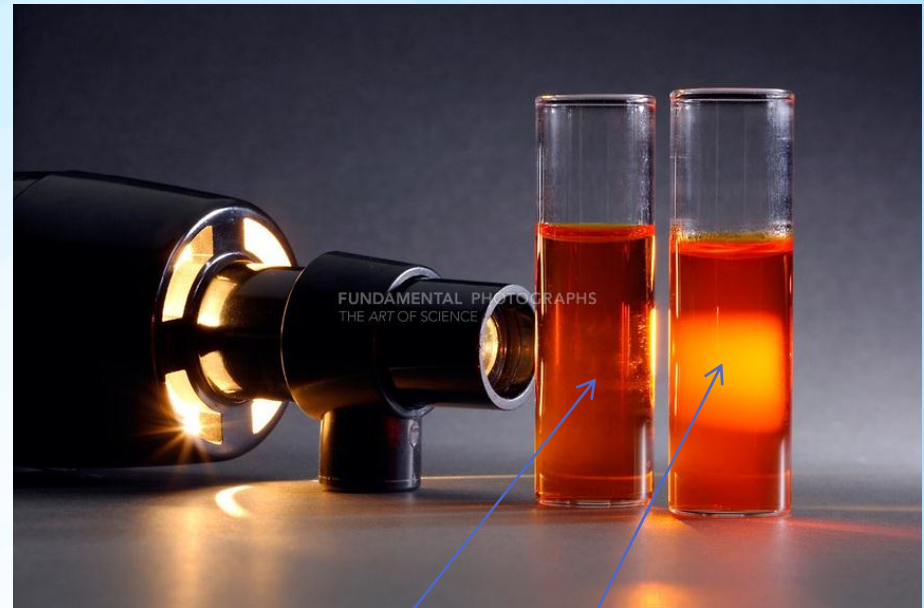


# Syntéza v strukturovaných médiích

Ovlivnění kinetiky růstu vnějšími podmínkami (tvarem matrice):

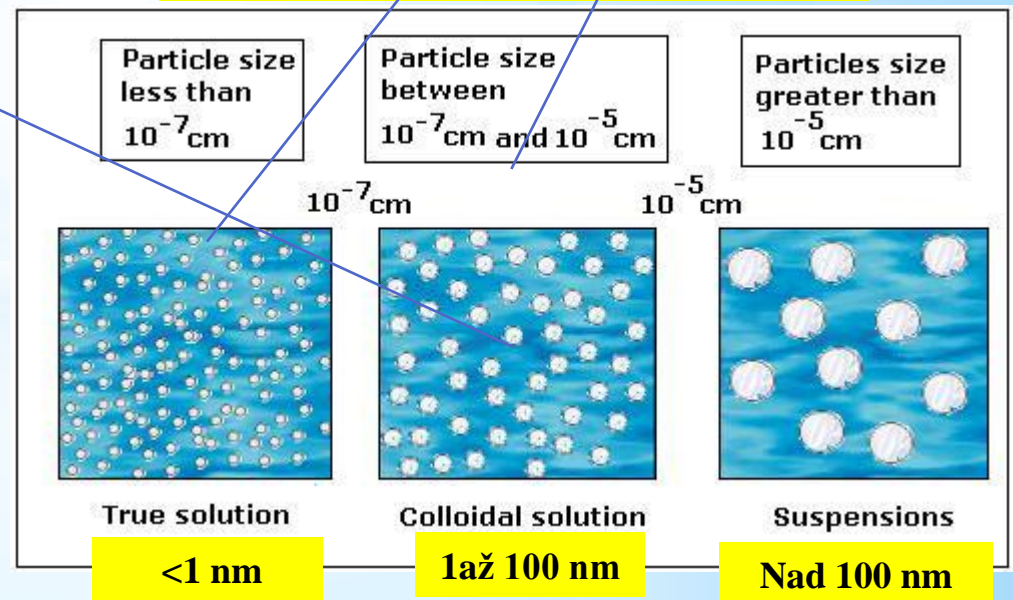
- Micelles/Microemulsions
- V zeolitech
- Na pevných vrstvách
- Molekulární síta
- Gely
- Polymery
- Skla

# Disperzní soustavy



kapalina + liquid nebo solid particles

Disperzní systém	Disperzní podíl		
	Plyn	Kapalina	Pevná látka
Plyn	<b>Netvoří</b> (Plyny jsou mísitelné)	<b>aerosol</b> (mlha) Příklad: <a href="#">mlha</a>	<b>aerosol</b> (dým) Příklad: <a href="#">kouř</a> , <a href="#">mrak</a>
Kapalina	<b>Pěna</b> Příklad: <a href="#">šlehačka</a> , <a href="#">pivní pěna</a>	<b>Emulze</b> Příklad: <a href="#">mléko</a> , <a href="#">majonéza</a> , krémy na ruce	<b>sol</b> Příklad: <a href="#">inkoust</a> , <a href="#">krev</a> , <a href="#">barviva</a>
Pevná látka	<b>Tuhá pěna</b> Příklad: <a href="#">aerogel</a> , <a href="#">pemza</a> , <a href="#">pěnové plasty</a>	<b>Tuhá emulze</b> Příklad: <a href="#">černý fosfor</a>	<b>Tuhý sol</b> Příklad: <a href="#">drahokamy</a> , <a href="#">polodrahokamy</a> , barevná skla



# Koloidní metody přípravy NPs

Příprava NPs =  
Renesance  
koloidní chemie  
(pod 1 $\mu$ m)

Surfaktanty –  
látky s hydrofilním a  
hydrofobním koncem

Vznik micely v polárním rozpouštědle (voda)

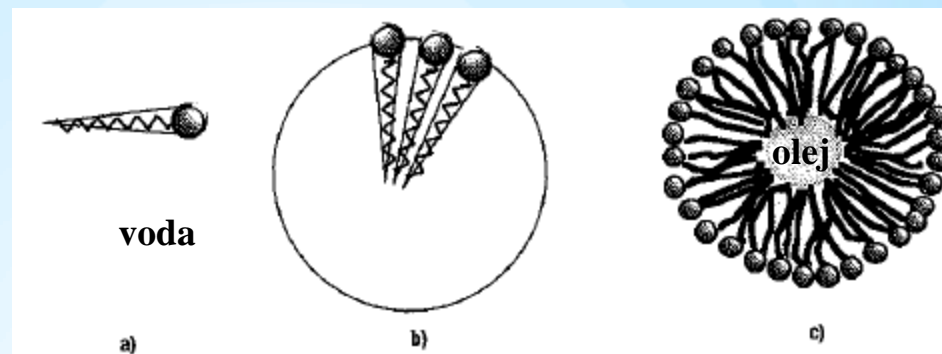


Fig. 18.1. Formation of a micelle. (a) Surfactant with bulky polar head and short chain. (b) Surfactants join together. (c) A micelle forms

Vznik reverzní micely v nepolárním rozpouštědle (alkany, oleje)

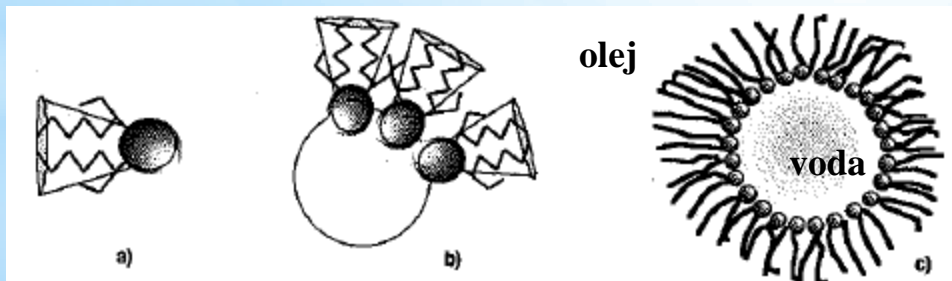
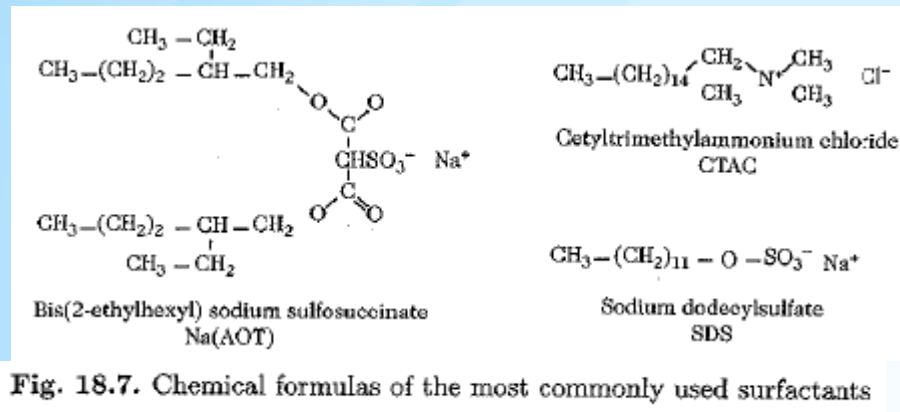


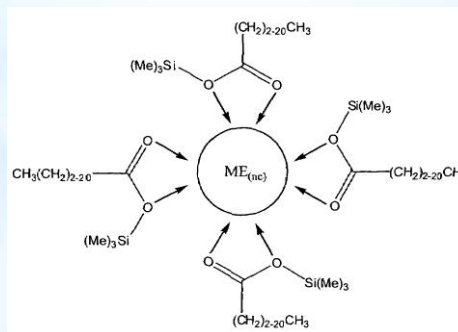
Fig. 18.2. Formation of a reverse micelle. (a) Surfactant with small polar head and ramified chain. (b) Surfactants join together. (c) A reverse micelle forms

# Surfaktanty (PAL)



	Surfactant Structure	Chemical Name
di-CF4		sodium bis(1H,1H-perfluoropentyl)-2-sulfosuccinate
di-CF2		sodium bis(4H,4H,5H,5H,5H-pentafluoropentyl)-2-sulfosuccinate
hybrid CF2/AOT4		sodium (4H,4H,5H,5H,5H-pentafluoropentyl)-3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-2-sulfosuccinate
AOT4		sodium bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-2-sulfosuccinate

**Interakce PAL s NPs (Ize nahradit jinou PAL s vyšší afinitou k NPs)**



# Dynamika chování reverzních micel

## Vzájemná výměna obsahu v důsledku Brownova pohybu

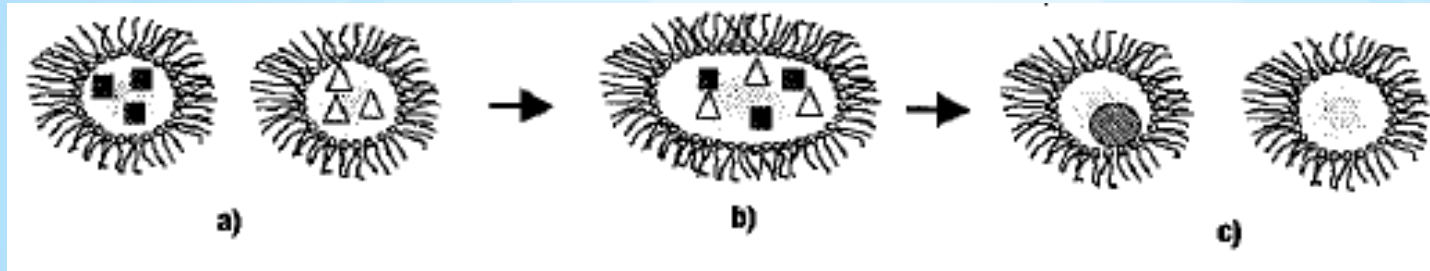


Fig. 18.3. Exchange of aqueous cores. (a) Reverse micelles subject to Brownian motion. (b) Collapsed reverse micelles and mixing of aqueous contents. (c) Formation of two micelles, identical to the initial micelles

Definice obsahu vody v soustavě:

$$w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SA}]$$

**Střední objem reverzních micel závisí často lineárně na  $w$**

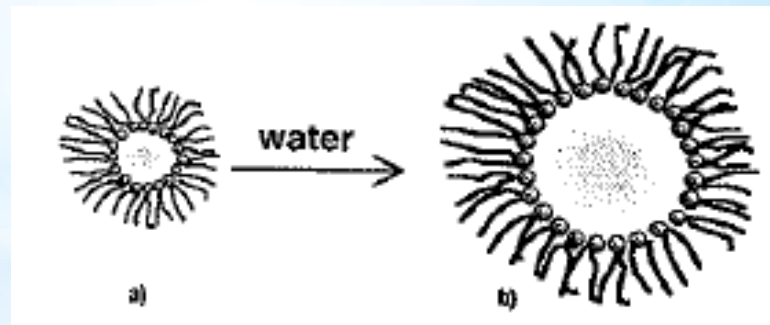
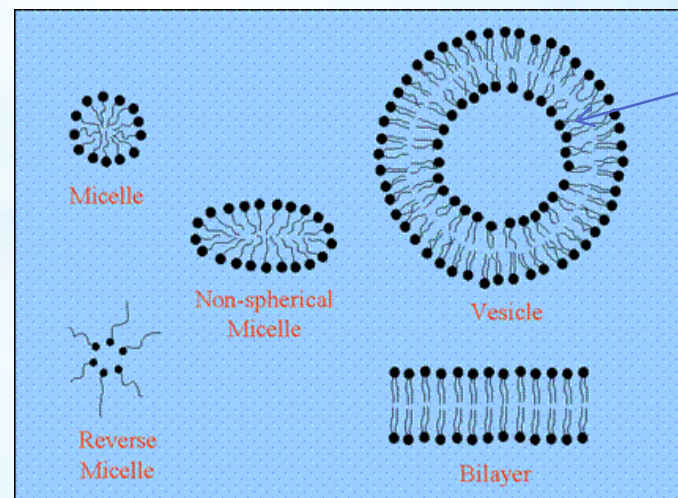
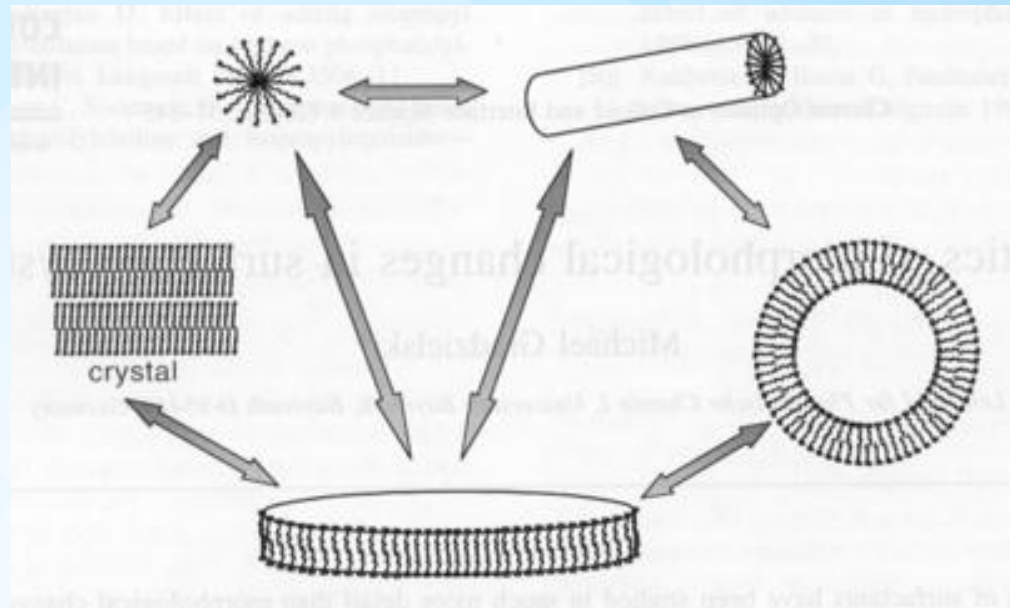
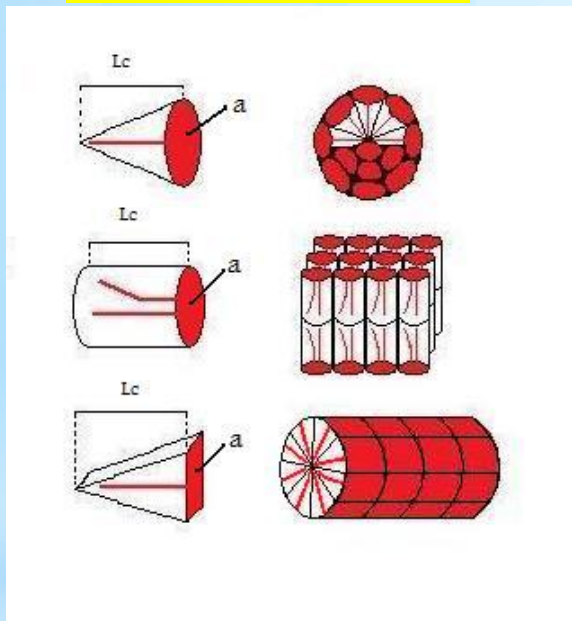


Fig. 18.4. Controlling the size of reverse micelles by water content  $w$ . (a)  $w = 2$ . (b)  $w = 20$

# Morfologie micelárních struktur

Ovlivnění tvaru micel tvarem PAL:



Lipidická struktura

**K samostudiu:** [http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Surfactant\\_phases](http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Surfactant_phases)



# Morfologie reverzních micel

superagregát

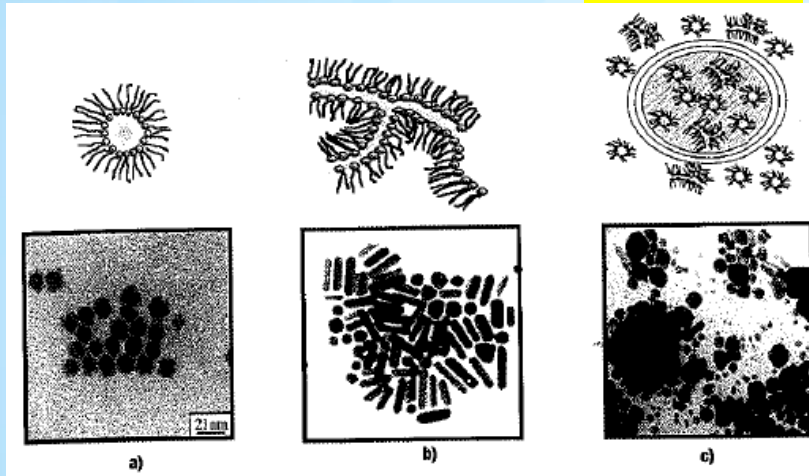
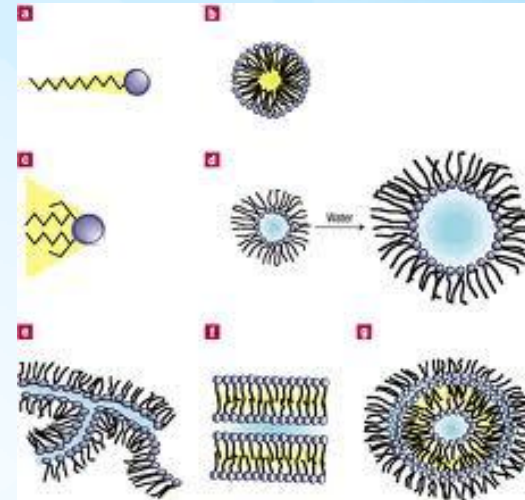


Fig. 18.11. Copper nanocrystals synthesised in different phases of the water/surfactant/oil system. (a) Spherical nanocrystals synthesised in reverse micelles. (b) Spherical and cylindrical nanocrystals synthesised in the interconnected cylinder phase. (c) Mixture of nanocrystals of different shapes synthesised in superaggregates



superagregát

Na tvar micel usuzujeme z tvaru NPs, které v nich vznikají

Vliv tvaru reverzních micel na výsledný produkt (NPs mědi).

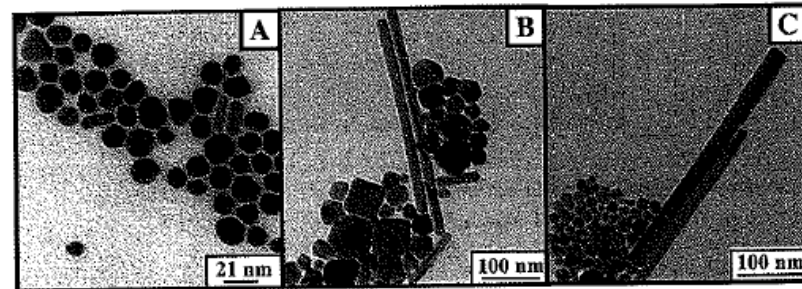


Fig. 18.12. Effect of NaCl concentration on the aspect ratio of copper nanocylinders. (A) [NaCl] = 0 M. (B) [NaCl] =  $5 \times 10^{-4}$  M. (C) [NaCl] =  $1.1 \times 10^{-3}$  M

# Rovnovážný stav micelárního roztoku

V daném micelárním roztoku se ustaluje určitá velikost (lze napomoci např. ultrazvukem) a tvar micel (minimalizace energie)

Syntéza Ag v micelách

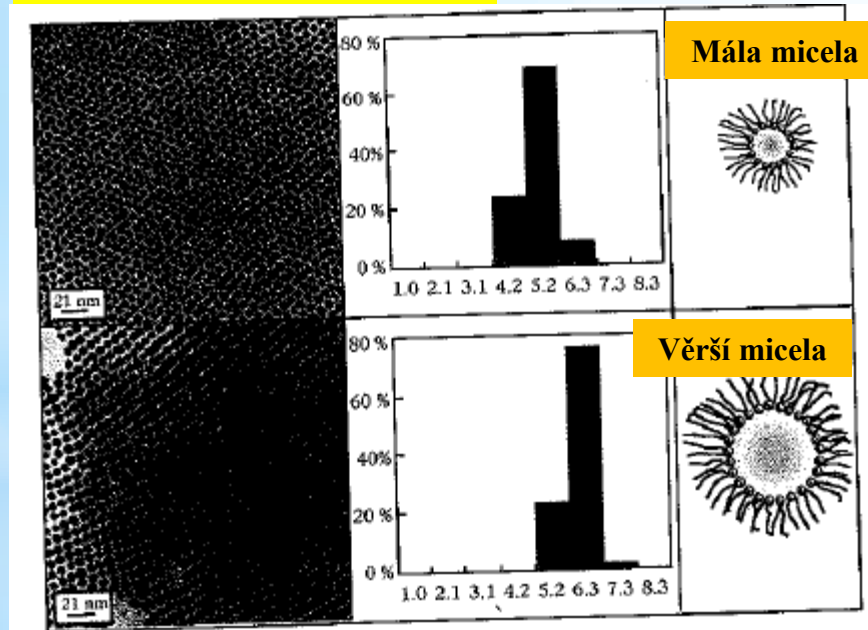
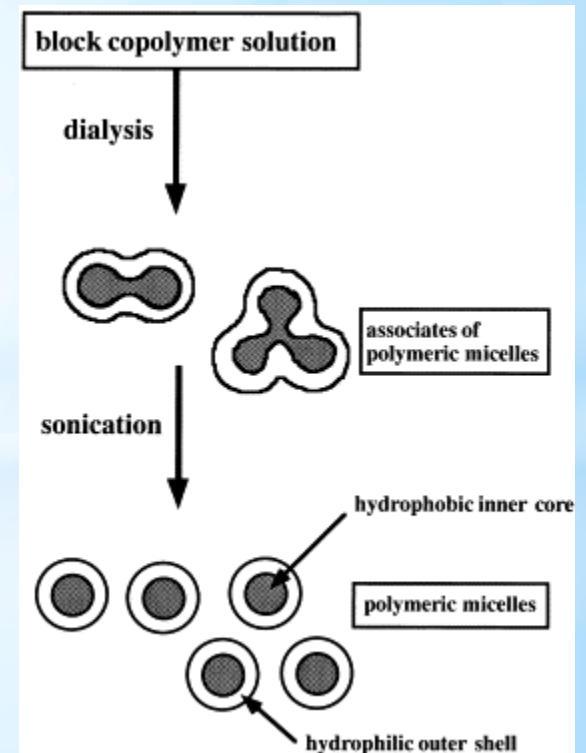
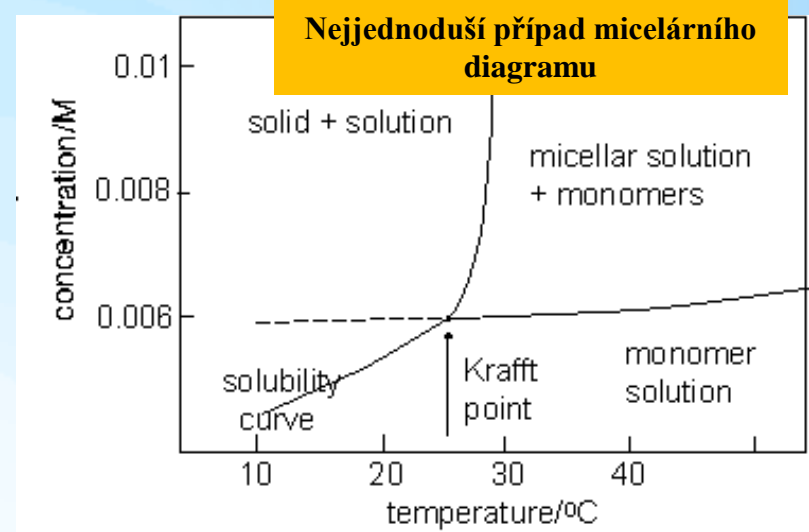
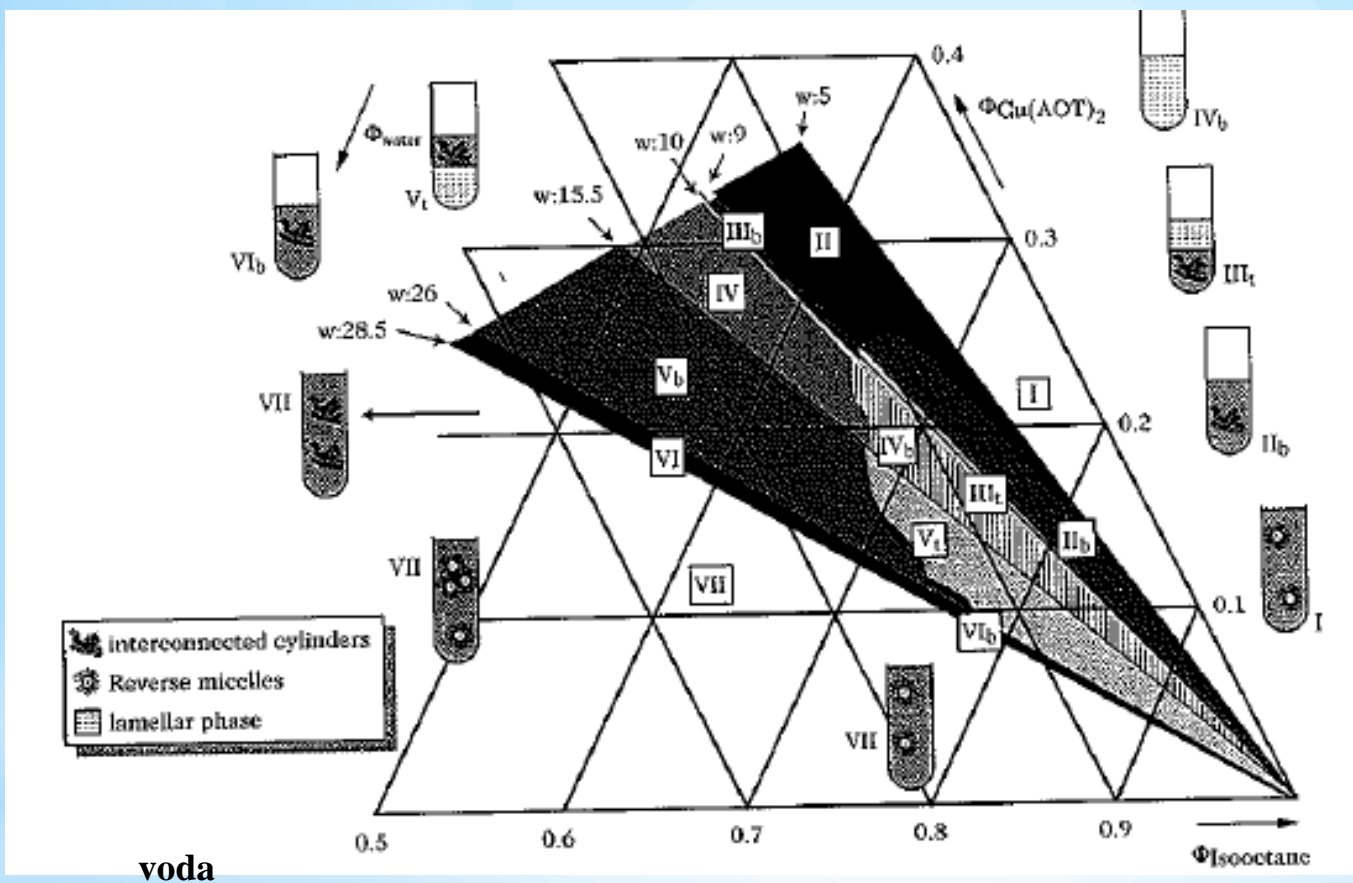


Fig. 18.8. Controlling the size of silver nanocrystals via the size of the nanoreactor. Nanocrystals with average diameter (a) 5.2 nm and (b) 6.3 nm, together with the corresponding size histograms



# Fázový diagram soustav polární-nepolární-surfaktant



**Funkcionalizovaný surfaktant: surfaktant je svázán s prekurzorem nanočástice.**

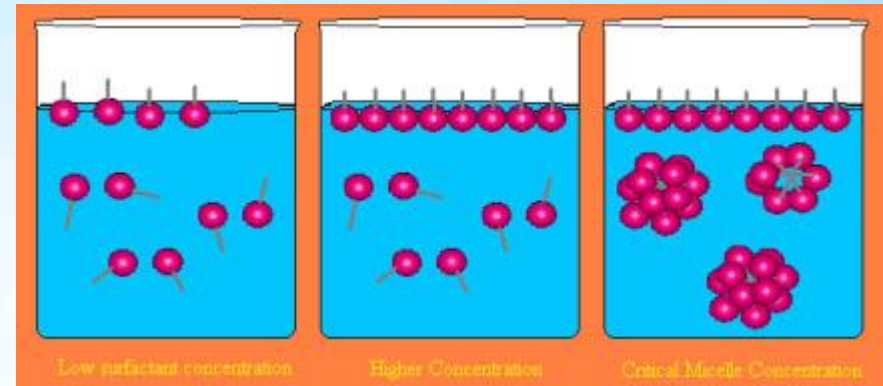
**Reaktant ve formě protiiontu:**

**Cu(AOT)<sub>2</sub> nebo Ag(AOT)  
Připravený ve vodném prostředí smícháním Na(AOT) s CuSO<sub>4</sub> či AgNO<sub>3</sub>**

**Fig. 18.6.** Phase diagram of the water/Cu(AOT)<sub>2</sub>/isooctane ternary system. By gradually increasing the amount of water in a solution of Cu(AOT)<sub>2</sub> in isooctane, seven regions appear in the phase diagram. Each corresponds to a different association of phases. The boundaries of each region appear along a line of constant  $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{SA}]$ , i.e., a line of constant water content. These transitions correspond to discontinuities in the level of surfactant hydration in the complex fluid. They are numbered from I to VII, with two- and three-phase systems indicated by b or t, respectively

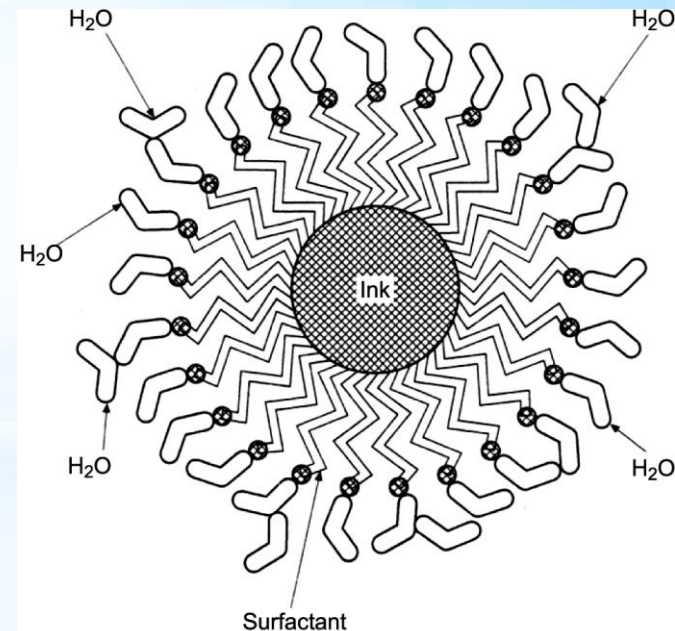
# Transport hmoty v micelárním roztoku

Reorganizace micelárních struktur (výměnné reakce s disperzním prostředím)



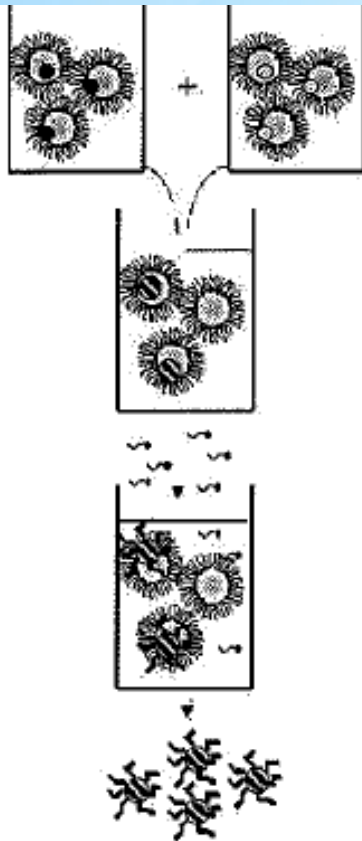
Složení micelární vrstvy (zbytková voda, adsorbční vrstvy)

Transport látek přes micelární membrán (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, jednoduché látky)



**Note:** The polar end of the surfactant molecule attaches to water, the non-polar end attaches to the ink particle. An emulsion is formed of the two components

# Nanoreaktory (1-5000nm<sup>3</sup>)



Mixture of two micelle solutions,  
each containing one reactant

$A + B$

Reaction and formation  
of nanocrystals during exchange  
of aqueous cores

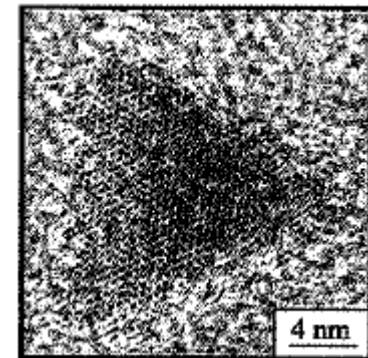
$A + B = C$

Addition of molecules of passivating agent  
to prevent the aggregation of nanocrystals

Passivating molecules react with the  
surface of the nanocrystals

Nanocrystals extracted from micelles  
by washing with ethanol, then redisperses  
in a given solvent

**Reverzibilní micela =  
nanoreaktor = template (forma)  
pro syntézu NPs**



Triangular CdS nanocrystal obtained using a reverse micelle system

Fig. 18.9. Synthesis and extraction of nanocrystals

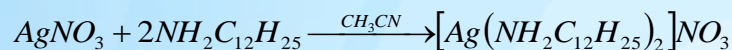
**Nanoreaktory jsou velmi účinné**

- **Kontrola velikosti, distribuce, „tvaru“  
(synergie s preferencí krystalových  
rovin),..NPs**

- **Je možno připravovat NPs citlivé na běžné  
lab. prostředí (Metal NPs)**

# Příklad použití nanoreaktoru - příprava Ag NPs na ÚCh

- **1 KROK: Příprava dusičnanu (bis) dodecylamin stříbrného v acetonitrilu**



3hod míchání, filtrace, sušení

Acetonitril rozpouští AgNO<sub>3</sub> i surfaktant, komplex s dodecylaminem je funkcionalizovaný surfaktant, rozpustnost i disociace v acetonitrilu je potlačena.

- **2 KROK: Solvotermální rozklad dusičnanu bis(dodecylamin) stříbrného**

„10 g dusičnanu bis(dodecylamin) stříbrného s 20 g dodecylaminu a 0,25 ml ethanolu“



„Při teplotě okolo 170°C se objevuje charakteristické modré zrcátko na hladině směsi a po stěnách reakční baňky. Reakční směs je poté 15 min udržována v rozmezí teplot 190-200 °C.“

Jedná se o reverzní micelární nanoreaktor v němž probíhá redukce Ag<sup>+</sup> za vzniku nanokrystalu Ag NPs.

Jaká je role NO<sub>3</sub><sup>-</sup> při růstu nanokrystalu ?

Jaký je tvar micely ? (zřejmě koule)

Co se oxiduje ? (NH<sub>2</sub> skupina na N?, nebo alkohol?)

Co brání agregaci ? Mají být AgNPs modré či hnědé?

Jsou Ag NPs modré či hnědé?

- **3 KROK: Proplachování a převod do jiného rozpouštědla( toluenu)**

Jaké děje probíhají při promývání a převodu do toluenu ?

V kterém kroku se odstraňuje přebytečný dodecylamin?

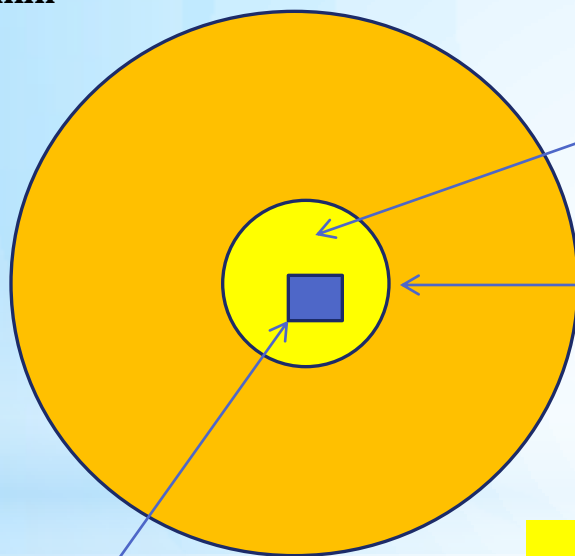
„Pro stanovení metodou DLS byla 3krát promyta hexanem, odstředěna a dekantována. Výsledná sraženina byla roztřepána v toluenu a ponořena do ultrazvukové lázně po dobu asi 20 sekund. „

„Pro nízkoteplotní sintraci byla reakční směs 3krát promývána acetonem, odstředována a výsledná sraženina roztřepána v toluenu. „

# Příklad použití reverzní micelární syntézy: Příprava Ag NPs na ÚCh



Dodecylamin

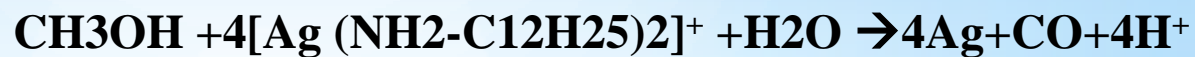


Metanol + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

+Ag (NH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>

Redukce Ag<sup>+</sup> (t=190-200stC)

Růst Ag krystalu (krystalové roviny ovlivněny NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



# Velikost syntetizovaných Ag NPs + info z literatury

## Results

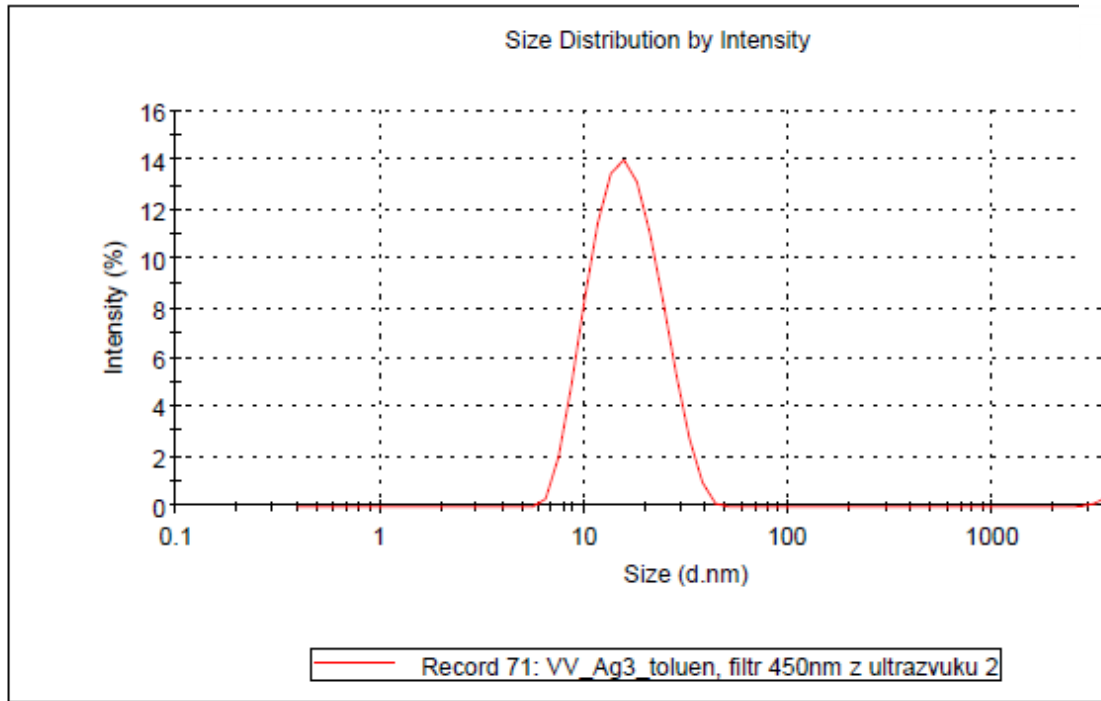
Z-Average (d.nm): 16,02

Pdl: 0,224

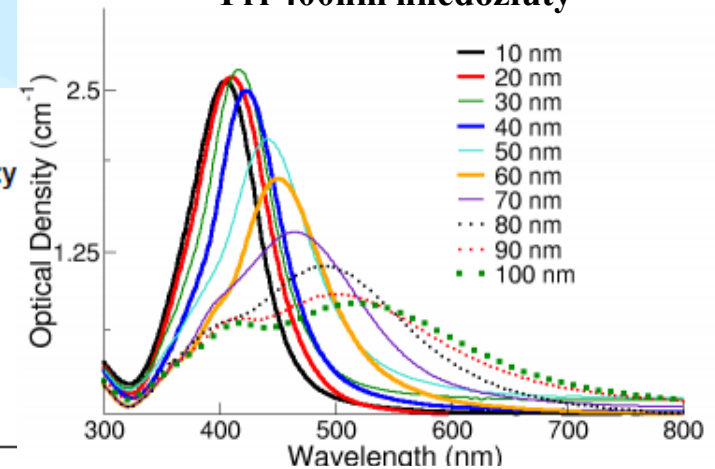
Intercept: 0,775

Result quality **Good**

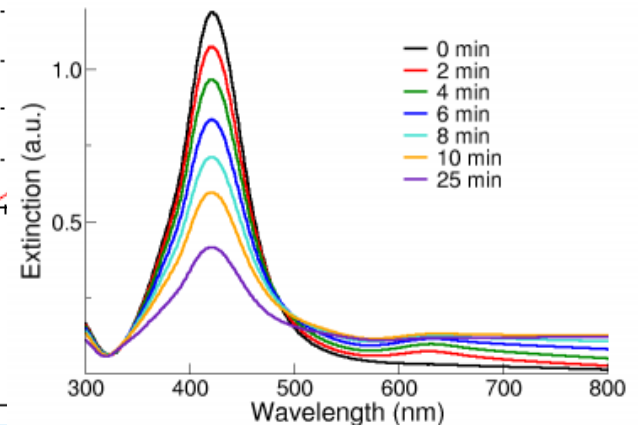
	Size (d.nm...)	% Intensity
Peak 1:	17,00	96,3
Peak 2:	4754	3,7
Peak 3:	0,000	0,0



Vzorek adsorbující při 600nm se jeví modrý  
Při 400nm hnědožlutý



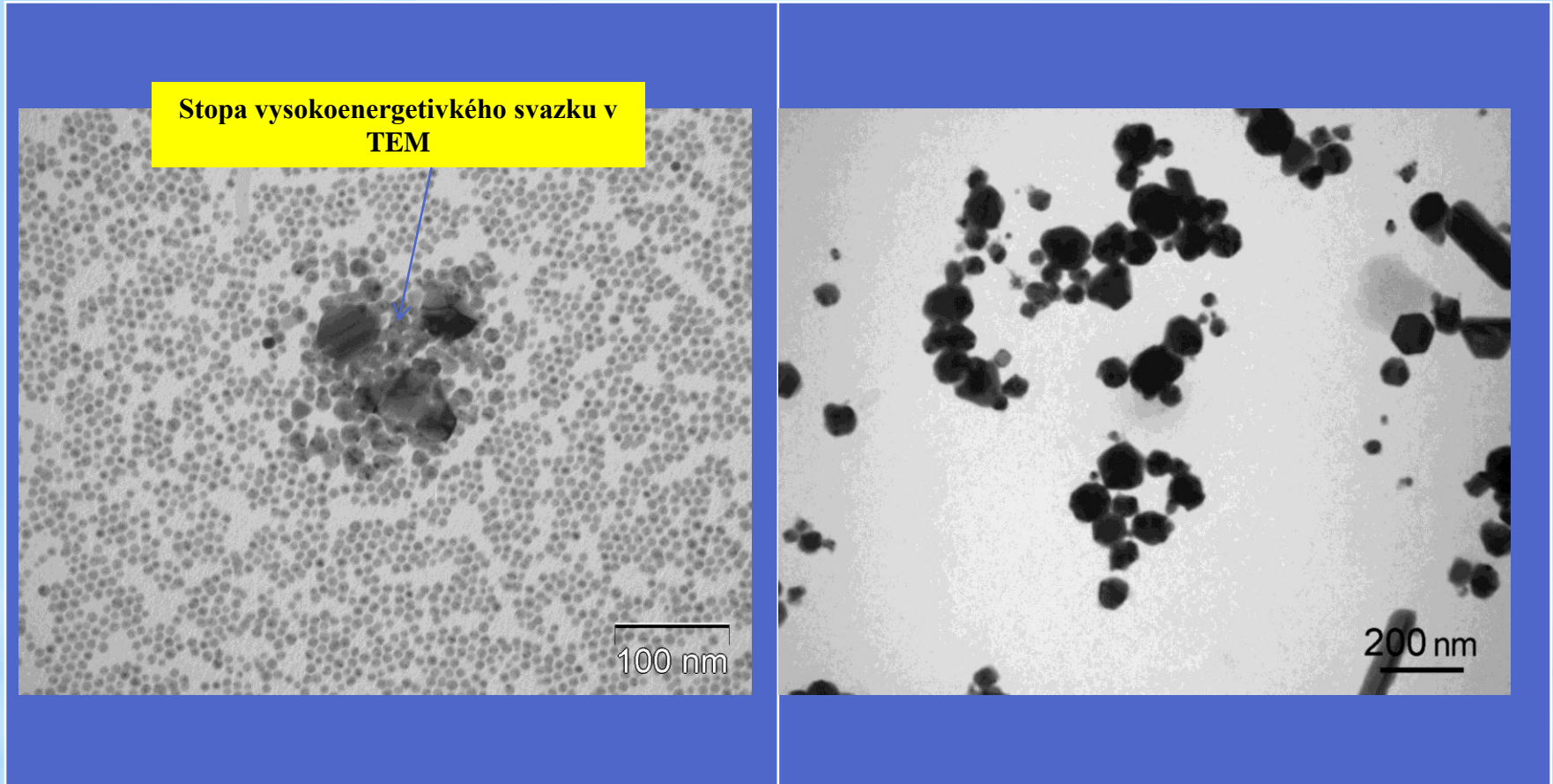
Extinction (the sum of scattering and absorption) spectra of NanoXact silver nanoparticles with diameters ranging from 10 - 100 nm at mass concentrations of 0.02 mg/mL. BioPure nanoparticles have optical densities that are 50-times larger.)



Extinction spectrum of 50 nm NanoXact silver nanoparticles undergoing aggregation.

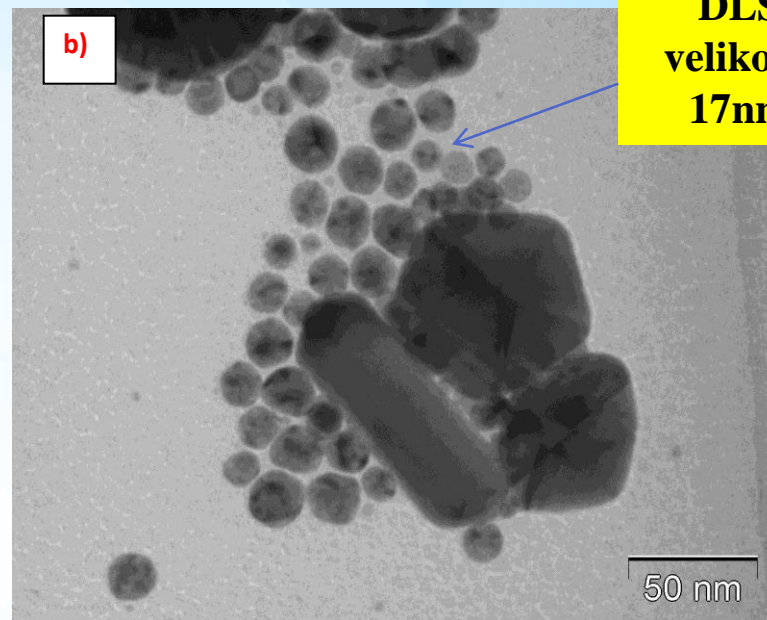
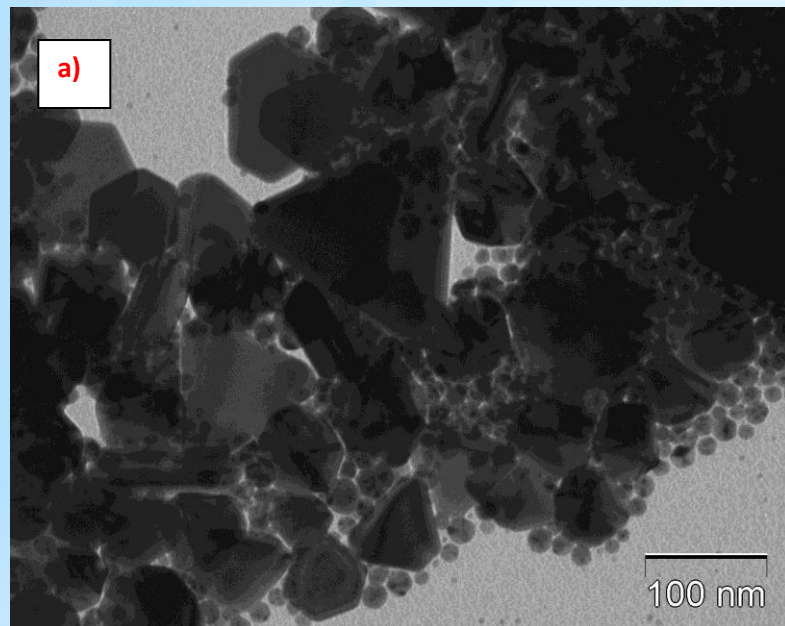


# Mikroskopie „správných“ Ag NPs na ÚCh



Obr. 1. Bimodální distribuce Ag-nanočástic po syntéze (vlevo) a po 250 dnech skladování v toluenu (v pravo). TEM.

# Mikroskopie „neoptimálních“ Ag NPs na ÚCh



Vyhovuje  
DLS  
velikosti  
17nm

**Obr.3.: Ag-nanočástic po neoptimální syntéze.**

**Bimodální distribuce (v levo). Zakázaná symetrie dodecaedru fcc Ag (s pětičetnou osou symetrie) na obrázku uprostřed (v pravo). TEM.**

**Problém: jak zajistit optimální množství zbývajícího surfaktantu**

# Vliv jiných látek a PAL na přípravu NPs

Anionty ovlivňující povrchovou energii kryst. rovin

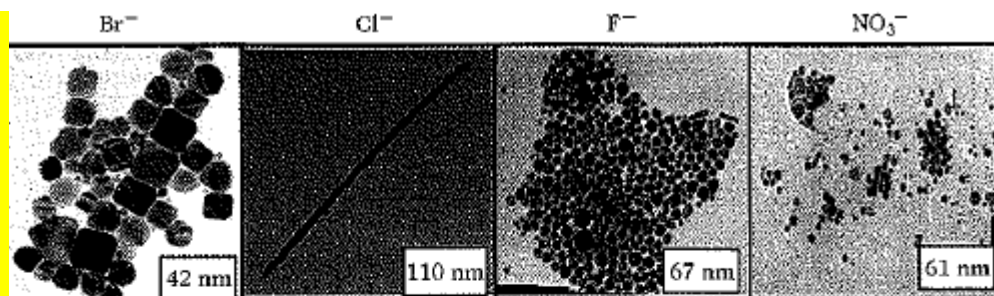


Fig. 18.13. Effect of different anions on the shape of copper nanocrystals

PAL podporující vznik nanodisků různé velikosti

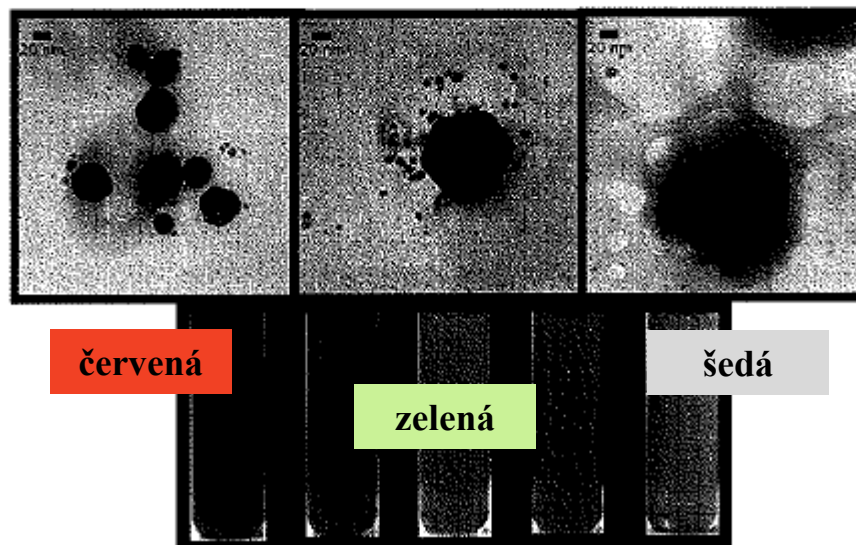
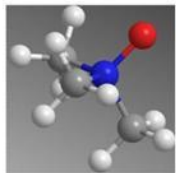


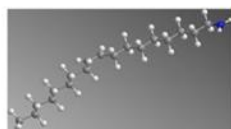
Fig. 18.14. Controlling the size of silver nanodisks by the amount of reducing agent. Solutions of silver nanodisks of different sizes. See also the colour plate

# Využití nanoreaktorů při syntéze $WO_{3-x}$ nanotyček

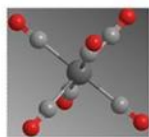


TANO

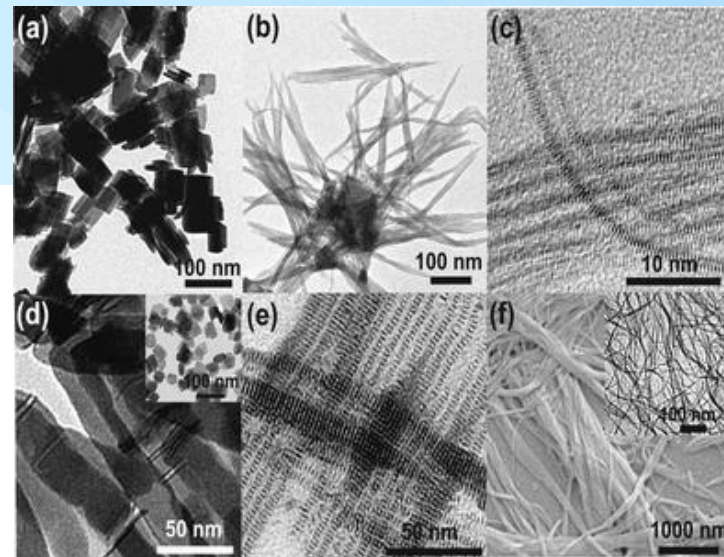
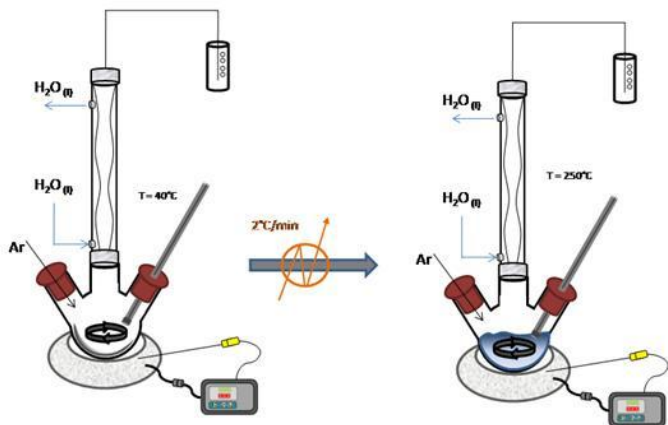
$Me_3NO \cdot 2H_2O$   
(Trimethylamine *N*-oxide)



Oleylamine

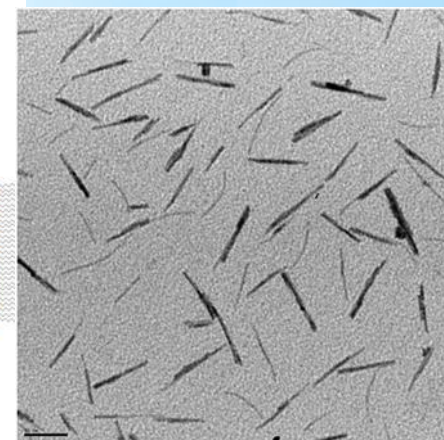
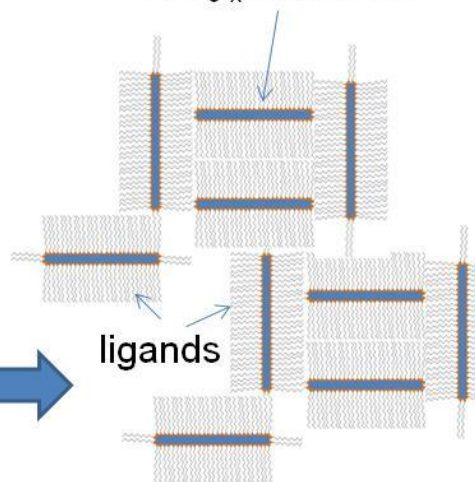


$W(CO)_6$

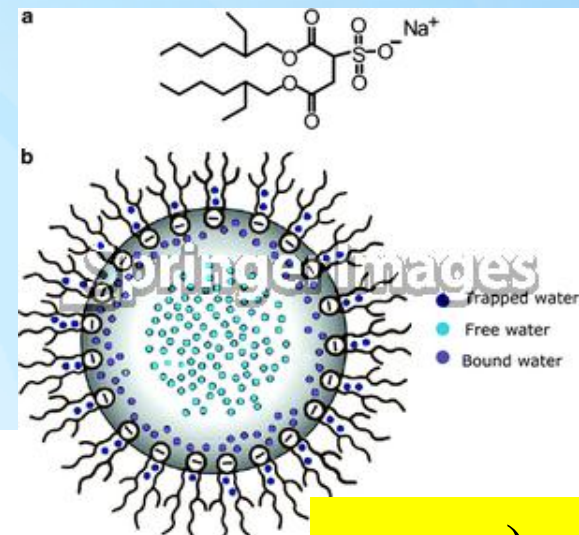


**W oxid NPs – různé formy**  
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2008/dt/b711529f>

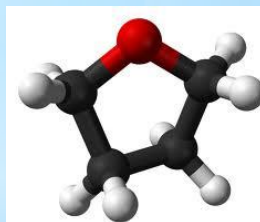
$WO_{3-x}$  Nanorods



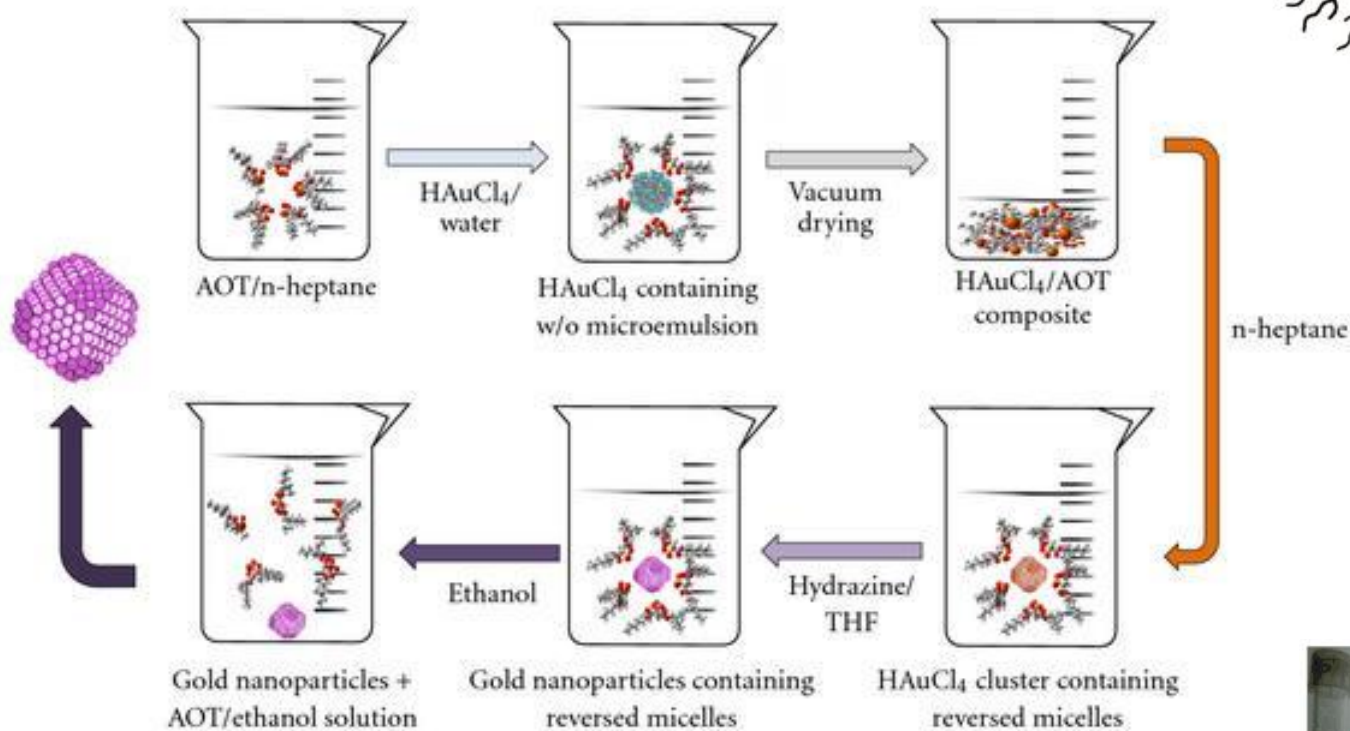
# Redukční příprava Au Hydrazinem v reverzních micelách



**Na(AOT),  
obsahuje  
zbytkovou vodu**



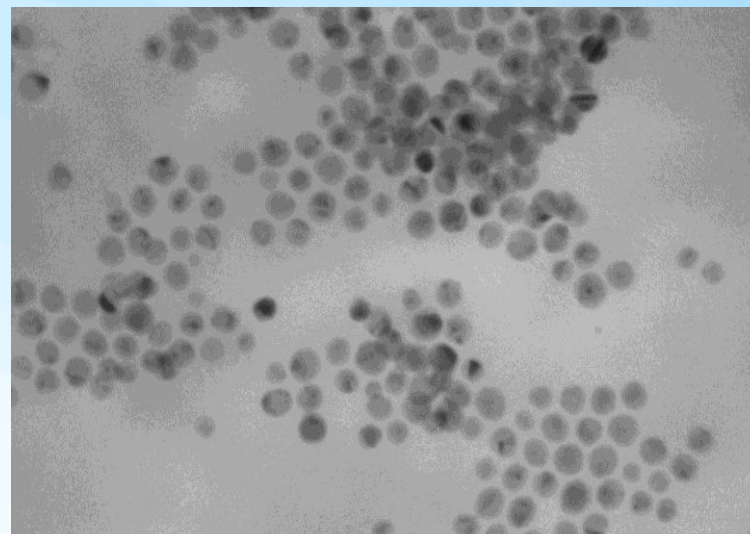
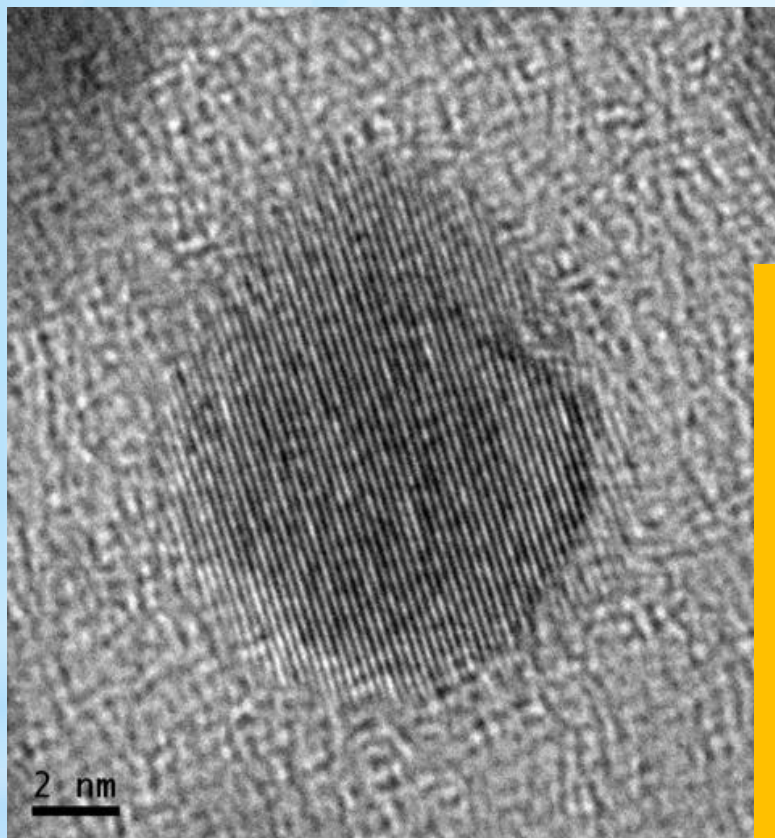
**THF: Tetrahydrofuran**



**Au NPs:**

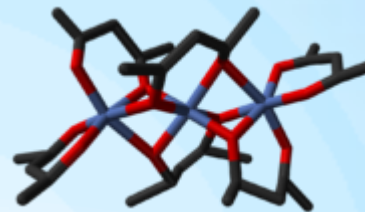
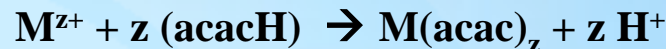
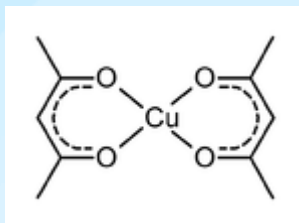
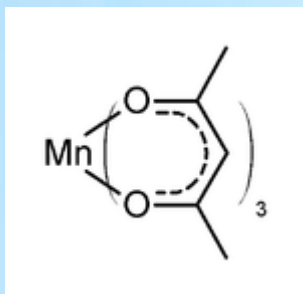


# A co CuNi NPs?



The Cu-Ni alloy nanoparticles were prepared by solvothermal reaction from nickel acetylacetonate  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  and copper acetylacetonate  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  precursors in a particular stoichiometric ratio under an inert atmosphere of nitrogen [08Zha]. The molecular precursors were dissolved in oleylamine and this solution was injected into a hot solvent composed of 1-octadecene and oleylamine at 230 °C. As a heating bath, Sn-Pb solder was used. In the reaction mixture, the precursor metal cations were reduced at this temperature and formed the Cu-Ni nanoalloy colloid. The product was precipitated with methanol and washed with hexane several times and separated by centrifugation for 20 min on a Heraeus Labofuge 400 at 3000 rpm. The powders were washed to remove organic-soluble residues by three cycles of resuspending them in hexane or light petroleum and subsequent centrifugations. Thus the colloidal solution of the Cu-Ni NPs in hexane was prepared.

## Syntéza ?



[Ni(acac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

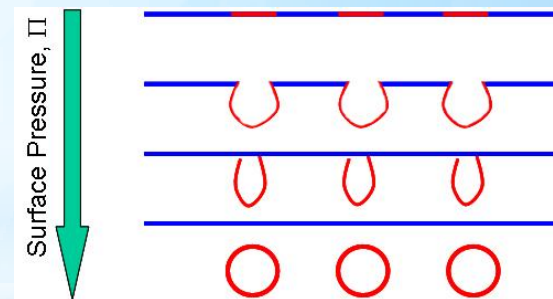
Metal acetylacetonates viz:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Metal\\_acetylacetonates](http://en.wikipedia.org/wiki/Metal_acetylacetonates)

The molecular precursors were dissolved in oleylamine and this solution was injected into a hot solvent composed of 1-octadecen and oleylamine at 230 °C. As a heating bath, Sn-Pb solder was used.

Vznik micel (vstříknutí, míchání)?  
Redukce směsi  $M(\text{acac})_z$ ?  
Jak je to s redox potenciálem Cu a Ni z prekurzorů?

1-octadecen



•Ag-nano, SnAg-nano, SnAgZn-nano, CuNi

# Syntéza Me NPs v roztoku reverzních micel:

## Organické prekursorovy kovů:

- Komplexy kovů (Me(AcAc)<sub>z</sub>,
- Funkcionalizované surfaktanty (viz Ag NPs)

## Ovlivnění tvaru:

- Molekulární adsorbce během růstu
- Rozpouštědlo v rev. Micele (podpora různých typů micel)

## Stabilizace:

-PAL

## Redukční činidla:

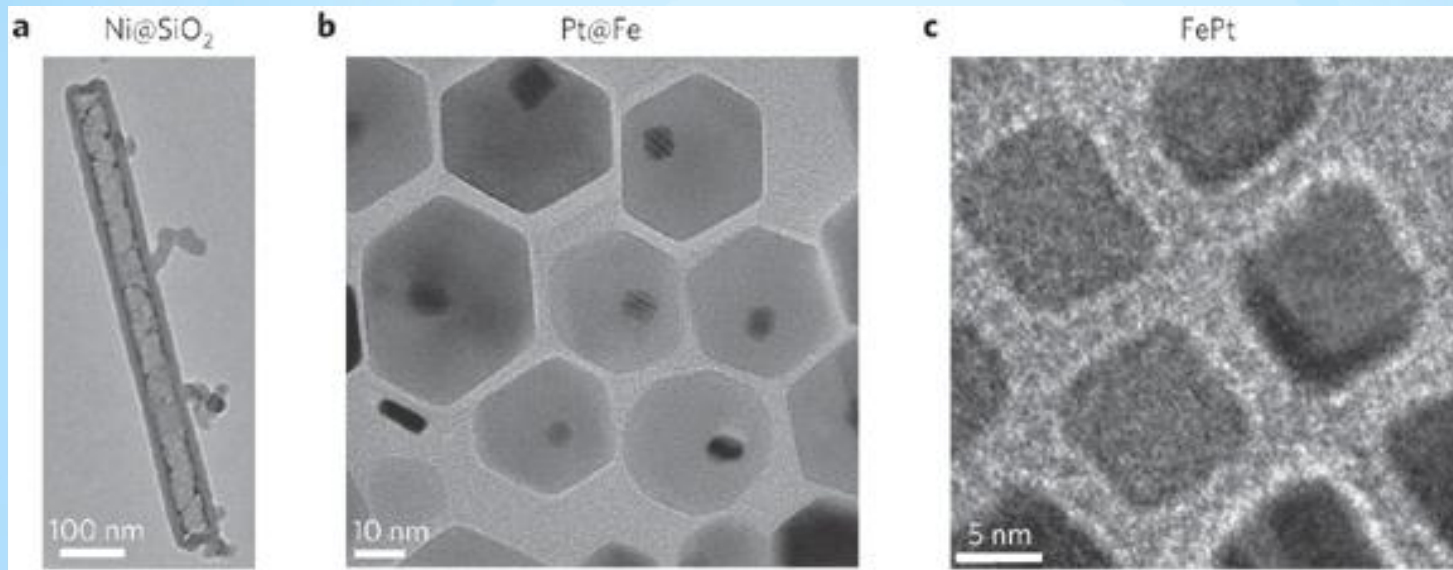
- Organické alkoholy (CH<sub>3</sub>OH, polymerní: PVA,...
- Silná anorganika: NaBH<sub>4</sub>, Hydrazin,..
- Jiné organické látky

## Promývání rozpouštědly:

- Dle vlastností
- Vymývání primárního rozpouštědla
- Srážení před odstředěním..



# Diskuse



**a, Size-controlled Ni nanorods coated with SiO<sub>2</sub>. b, Pt nanoparticles embedded in hexagonally shaped Fe nanoparticles. c, Self-assembled cubic FePt nanoparticles with their (100) planes parallel to the substrate.**

Syntéza MeO NPs: <http://cnx.org/content/m23038/latest/>

[http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n2/fig\\_tab/nmat2363\\_F1.html](http://www.nature.com/nmat/journal/v8/n2/fig_tab/nmat2363_F1.html)

