

Syntéza Nps



Brno, PS 2012

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek E-mail:
sopousek@mail.muni.cz, tel.: 549497138

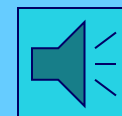
Office: UKB A12/M231

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

Audio test:



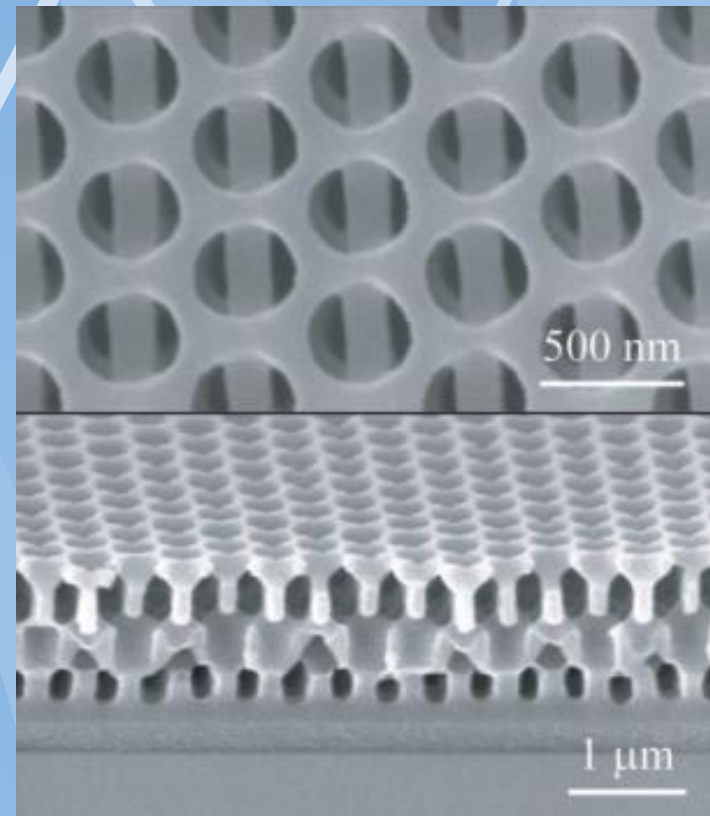
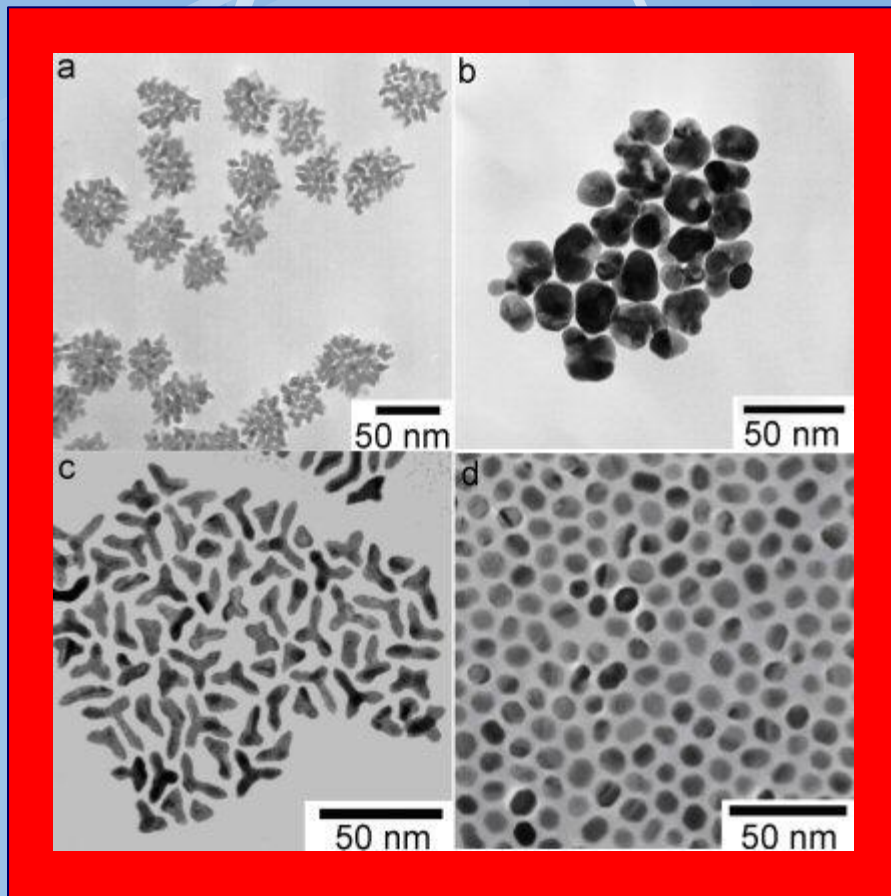
Start



Au-nano

Rozdělení

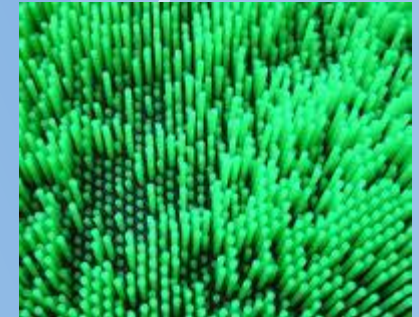
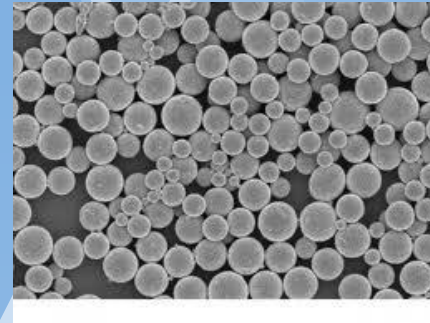
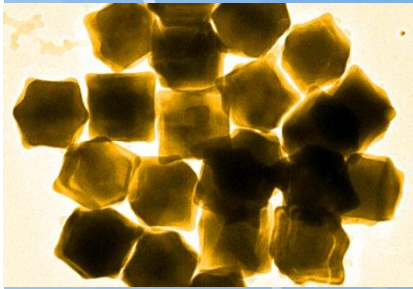
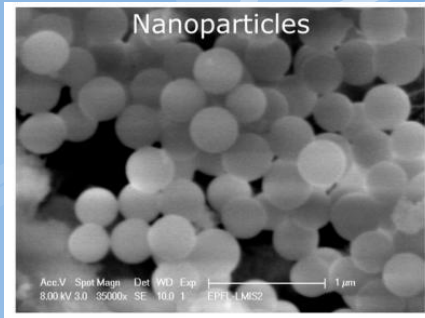
Syntéza nanočástic vs. nanostrukturovaných materiálů



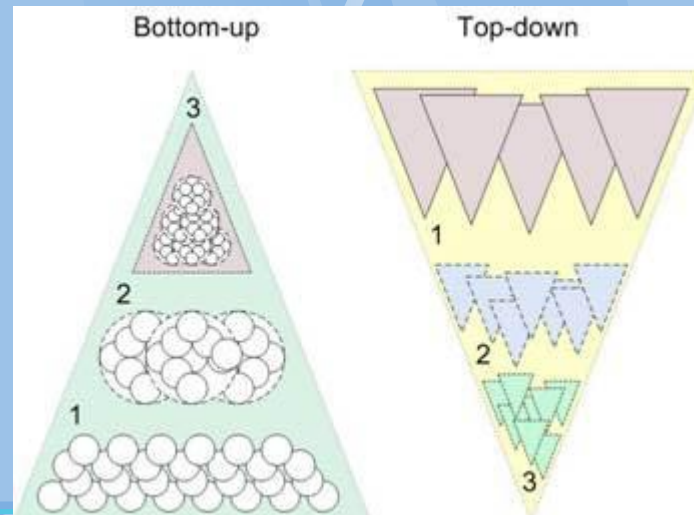
Speciální technologie

Různé dělení

Laboratorní (funkční hledisko) vs. průmyslová (ekonomické hledisko)



Bottom-up vs. Bottom -down



Dělení dle typu převažující přeměny spojené s přípravou NPs

Mechanické

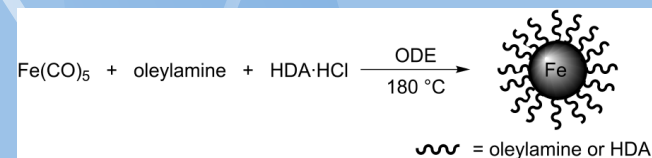
Fázové

Chemické

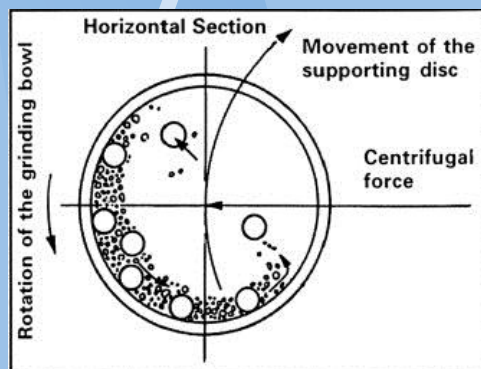
Bottom -down

Bottom -up

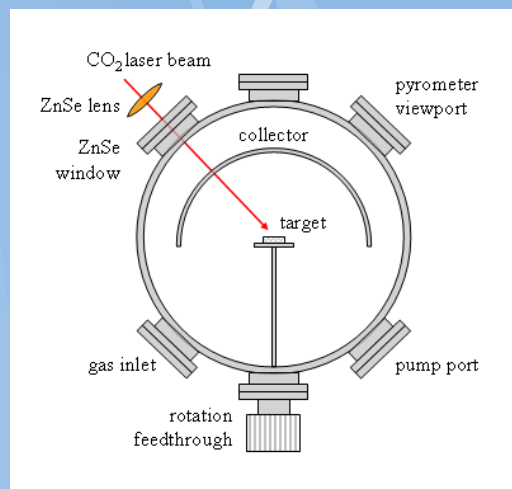
**Využívání znalostí
fázových
diagramů**



**Změna
chemických vazeb**



**Rozrušování
krystalické
mřížky
Mechanická
syntéza**



Laser-Heated Gas-Phase Condensation

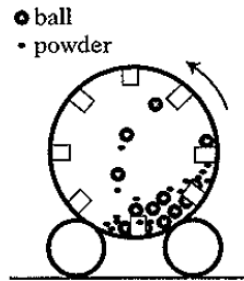
Mechanická syntéza

Mechanické mletí

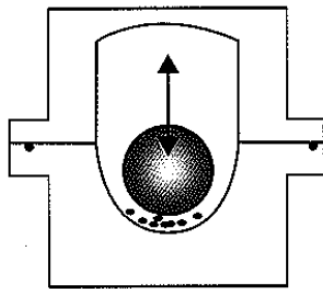
Mlýny:



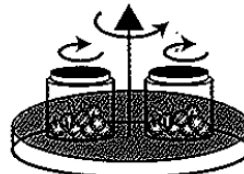
attrition mill



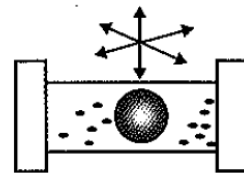
horizontal mill



1D vibratory mill

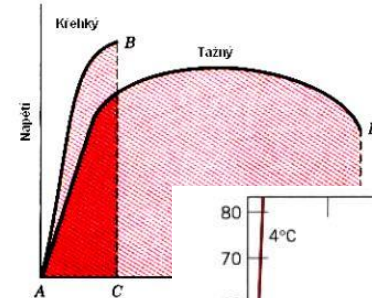


planetary mill

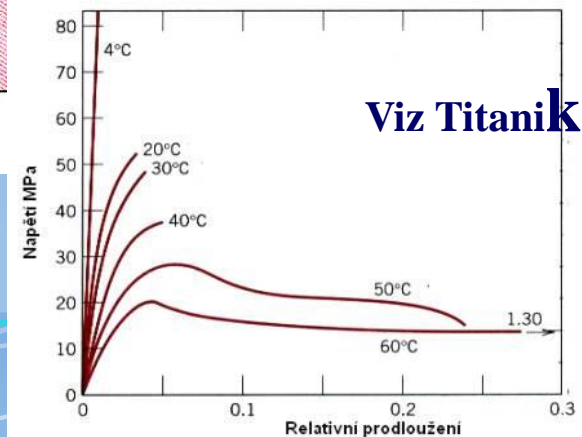


3D vibratory mill

Rozhodují mechanické vlastnosti mlecích koulí (ocel 100C6, WC, ZrC, ...) a zpracovávaného materiálu (vliv teploty – křehký lom)
Poměr hmotnosti mletého materiálu k drtivu 1/5 až 1/50 v lab. Podmínkách.

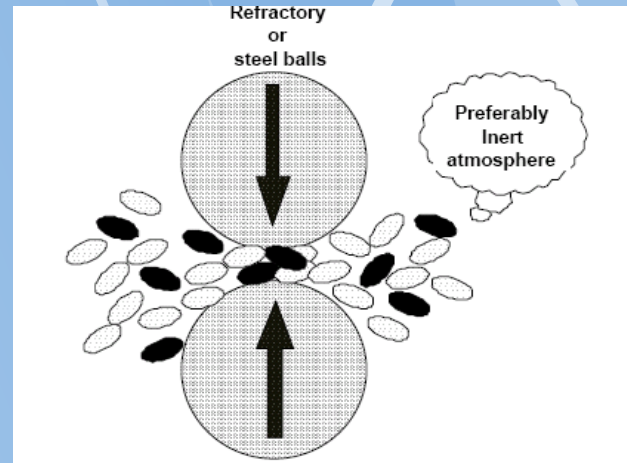


Často se používá k přípravě nanostrukturovaných materiálů (viz prášková metalurgie)

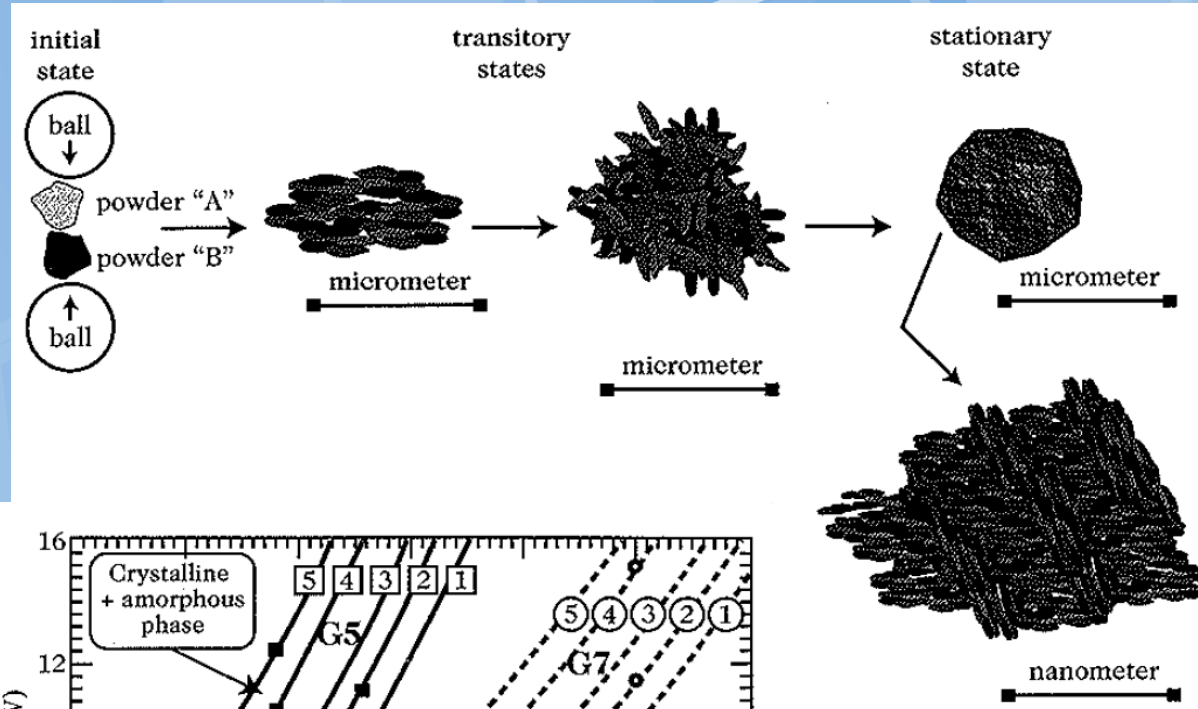


Mechanické mletí

Problém:
Kontaminace
(mechanické
legování), Fe
(až 10%), O₂,
N₂, ...



Prášková metalurgie



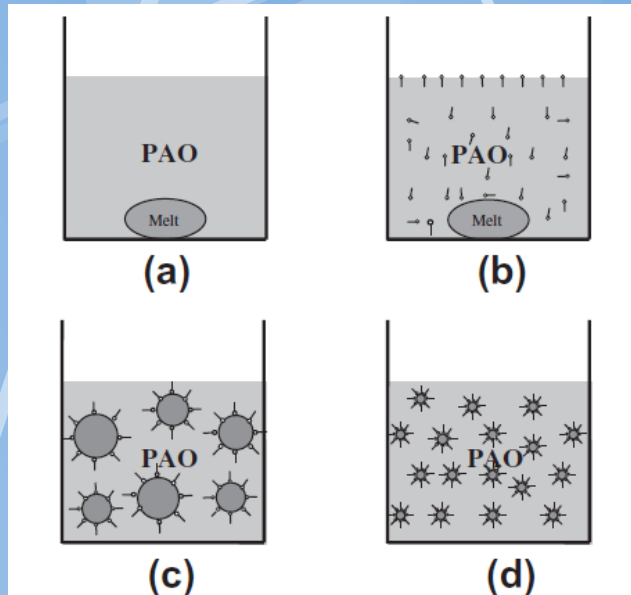
Snižování krystalinity až k amorfním materiálům. Silná závislost na teplotě a deformačních rychlostech

Mechanické legování, nečistoty vnitřní a povrchu, ... předstupeň pro další metody.

Pro kovy a jejich slitiny ale i další materiály je kontaminace podmínkou udržení sypkosti nanoprášku

Příprava NPs za použití ultrazvuku

Nanoemulzní techniky



Fieldova slitina
(eu., 84stC)

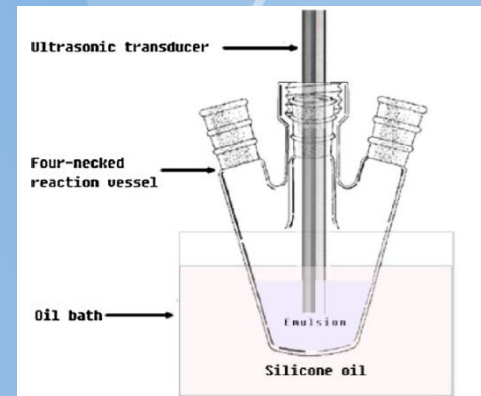
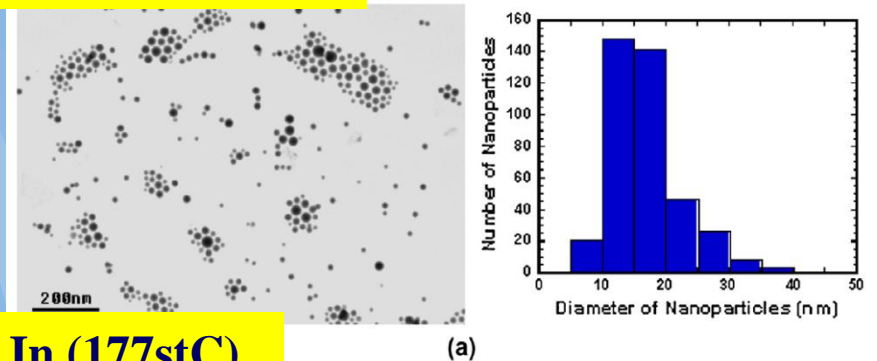
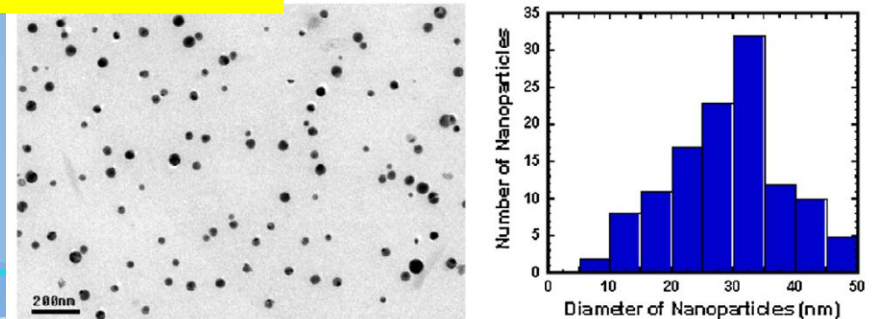
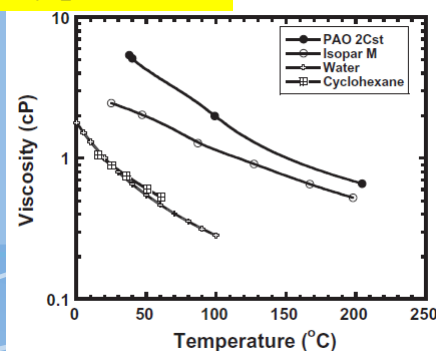


Fig. 2. Experimental setup for preparing low-melting-point metallic nanoparticles.



In (177stC)

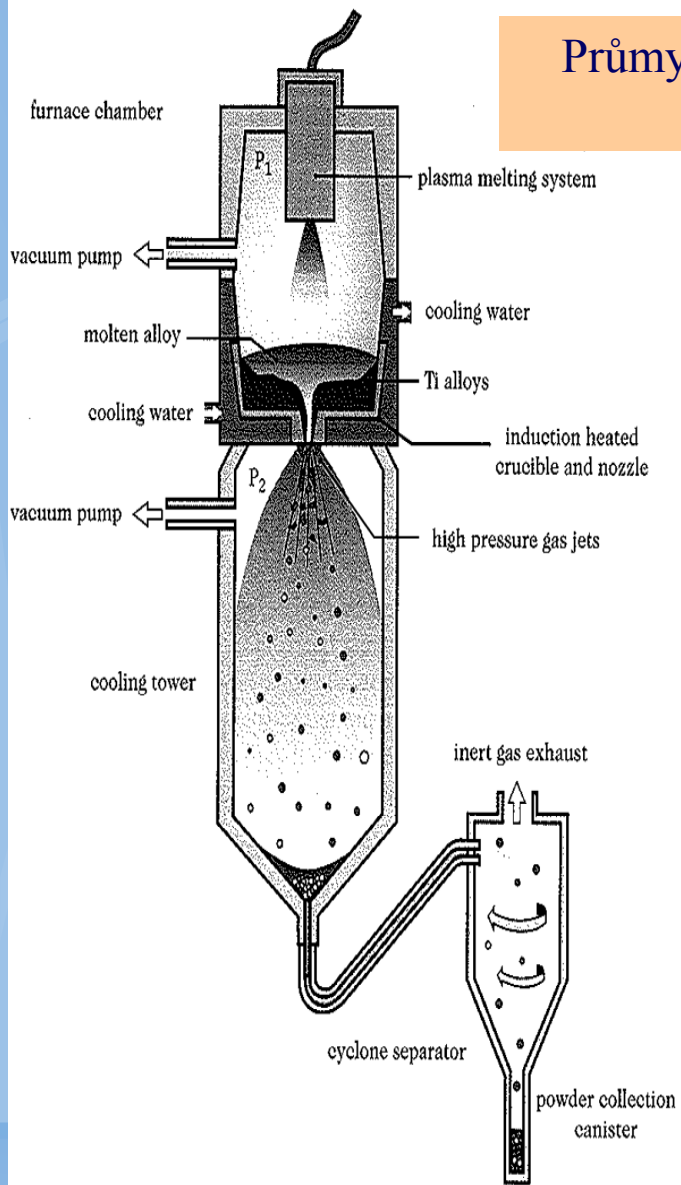
Optimalizace viskozity prostředí



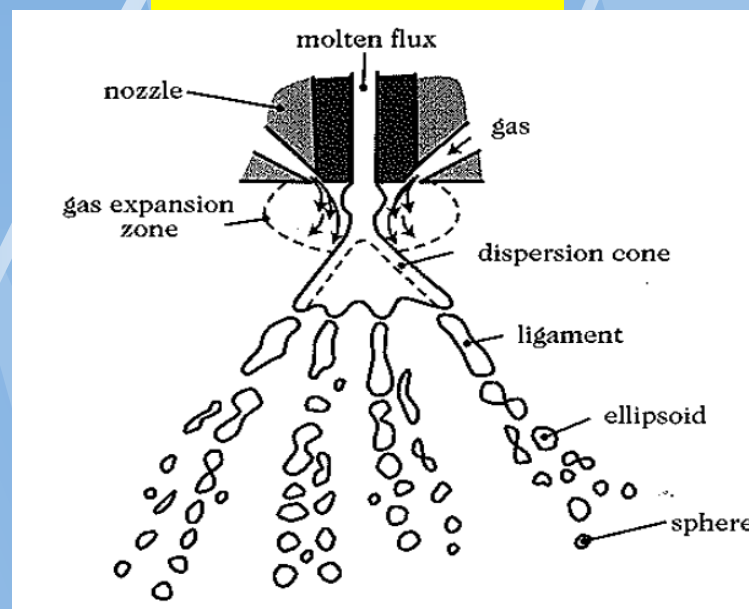
Limity použití práškové metalurgie pro NPs

Průmyslová příprava čistých nanoprášků
„Gas atomisation“

Cu, Fe, Sn, Ti
alloys, slitiny
(ocel),...



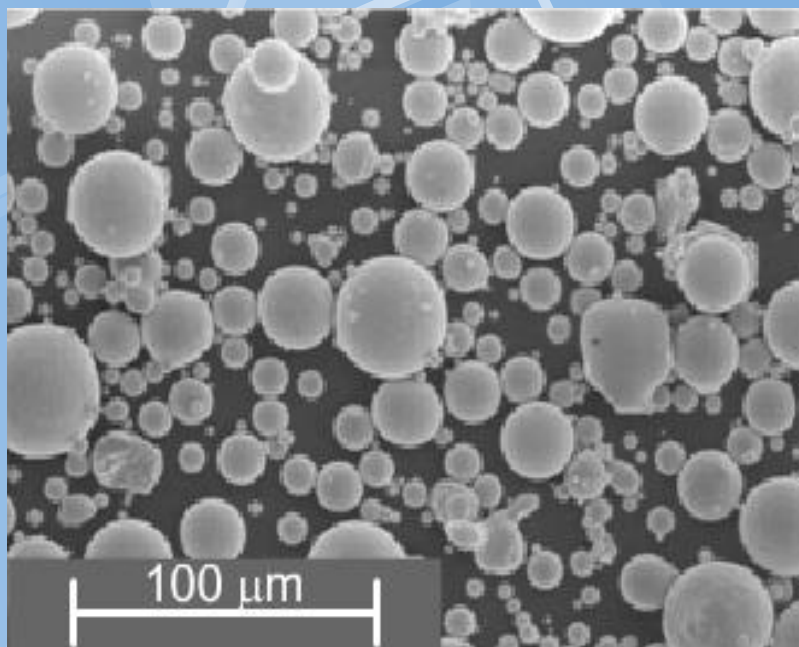
Detail trysky



$$x \approx \frac{C}{V_g} \left(\frac{\gamma}{\rho_m} \right)^{0.22} \left(\frac{\eta_m}{\rho_m} \right)^{0.57}$$

V trysce se překonává
bariera daná povrchovou
energií

Parametry výsledného produktu

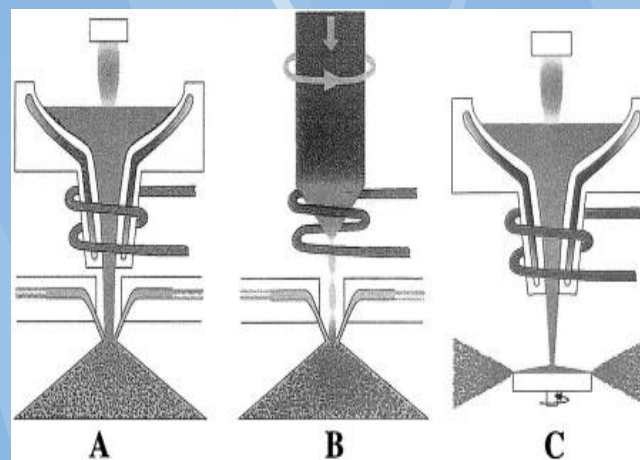


20-1000um !!!!!

$$x \approx 3.5 \times 10^{-7} C$$

$$C > 1$$

Různé varianty:



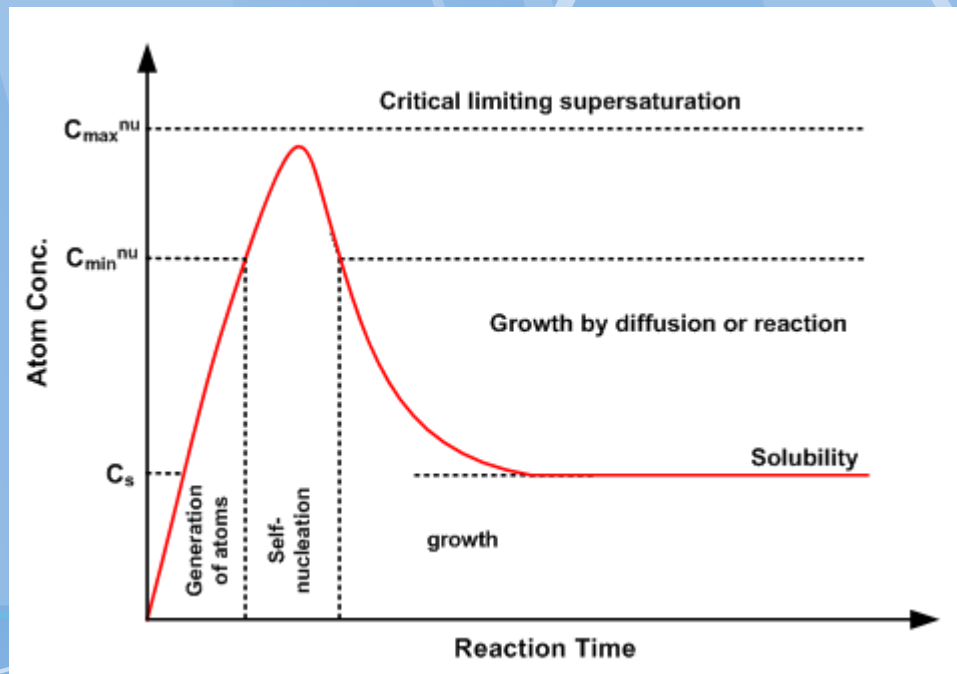
Roztavené, indukční ohřev, rotační varianta.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645402004652>

Povrchové napětí (energie) je nepřekovatelnou bariérou pro Gas atomisation

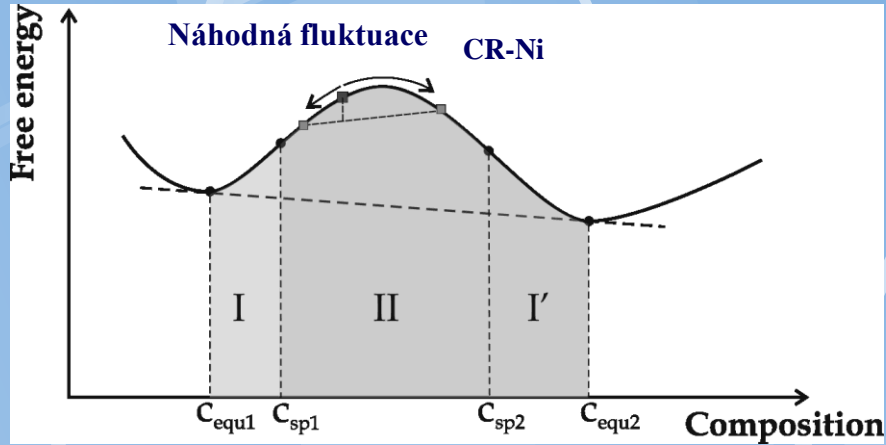
Specifické rysy přípravy nanočástic (bottom –up)

1. Přítomnost hnací síly k fázové či chemické přeměně (spinodální rozpad, přesycení, samovolná reakce...)
2. Trigering (řízené spouštění)
3. Nukleace a růst
4. Kontrola velikosti
5. Separace velikostních frakcí a funkcionalizace

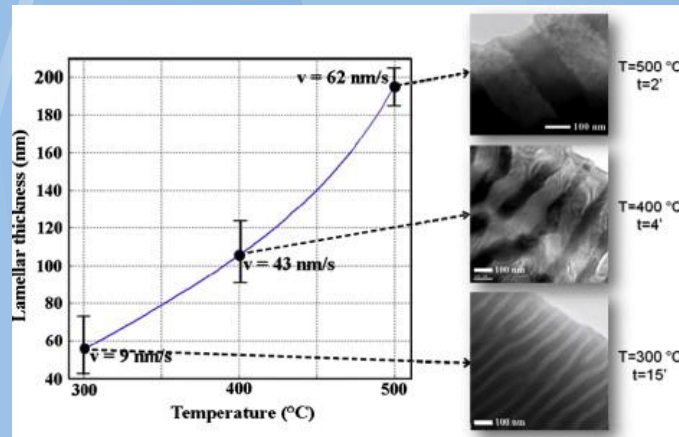
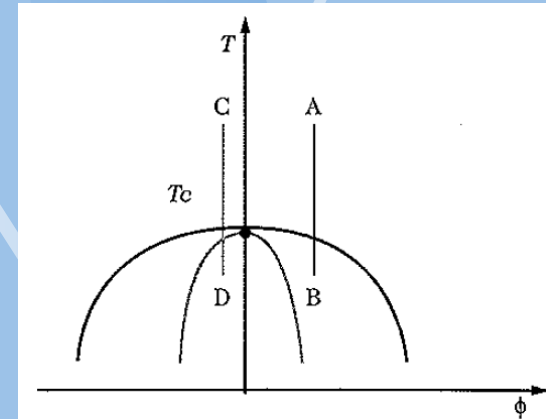


1. Hnací síla přeměny

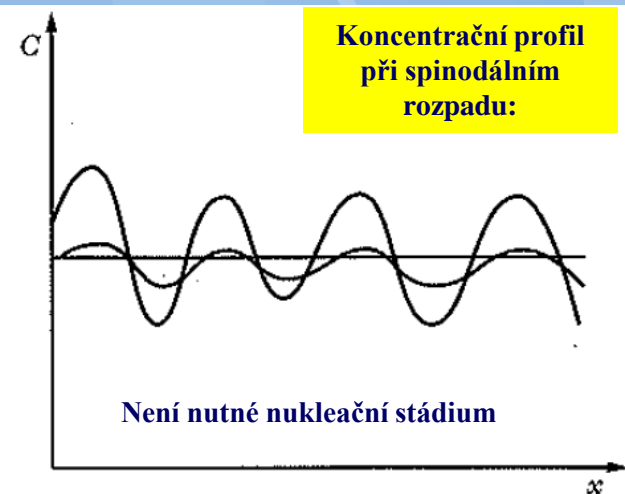
Spinodální rozpad (fázová přeměna)



Motiv ve FD:



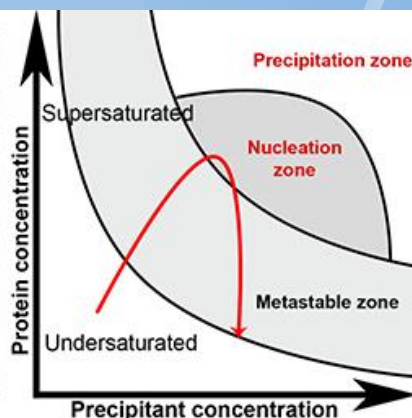
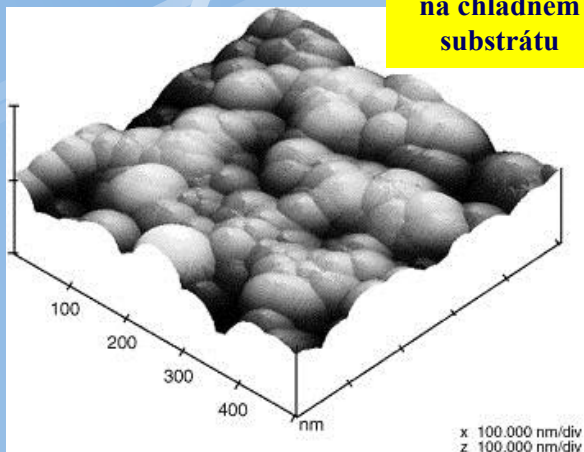
Koncentrační profil
při spinodálním
rozpadu:



Není nutné nukleační stádium

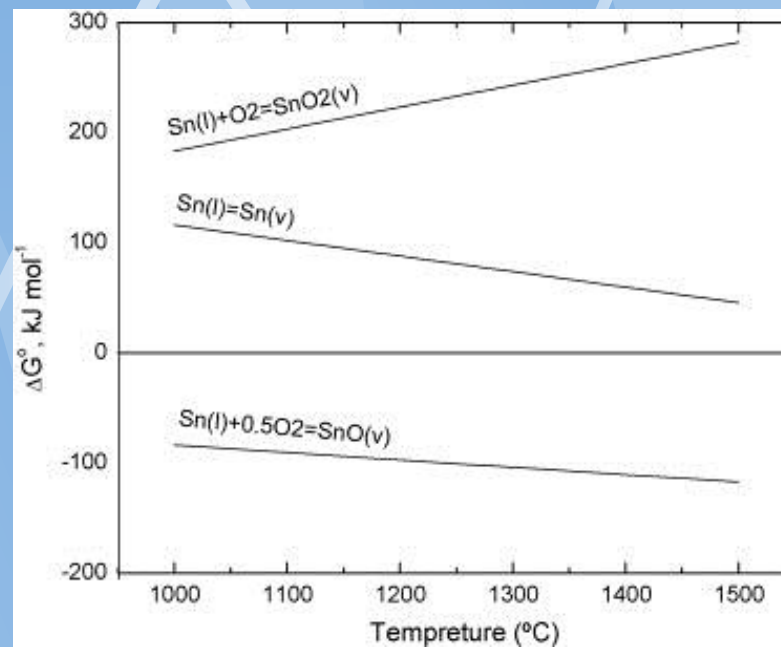
Přesycení (fázová přeměna)

Kondenzace
na chladném
substrátu



Reakční energie (chemická reakce)

Změna reakční Gibbsovy
energie



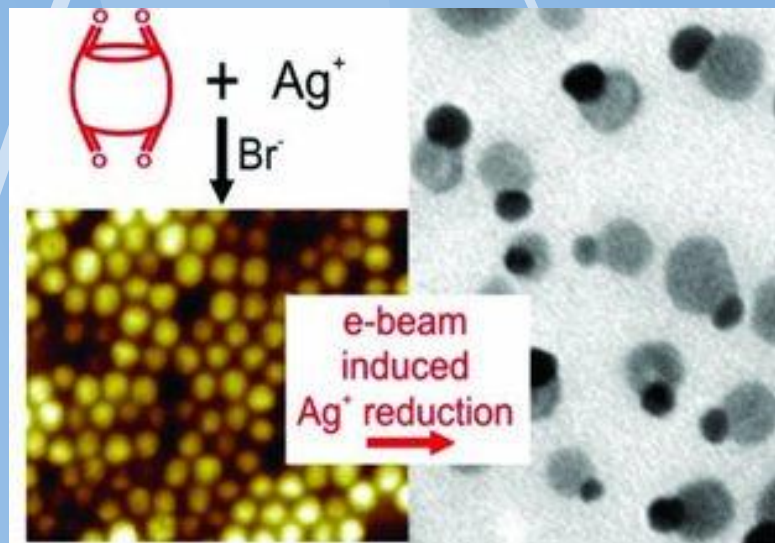
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808002934>

2. Triggering (spouštění)

Jednoduché: změna t , p , přidavek reakční látky.

Změna podmínek (pH, ...)

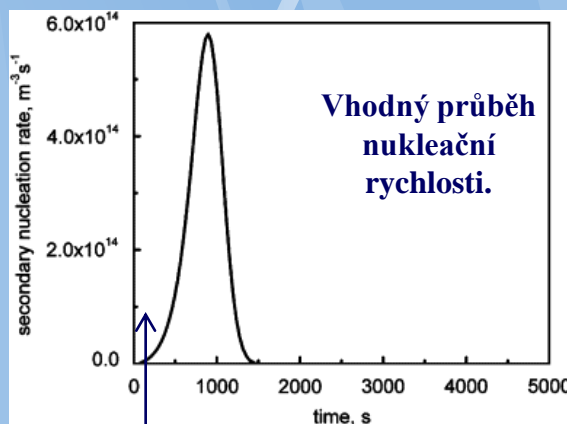
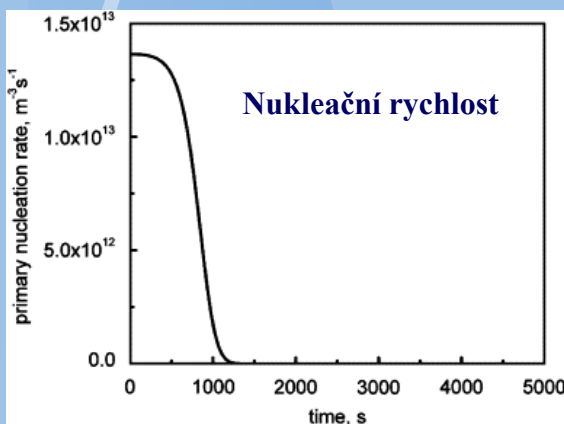
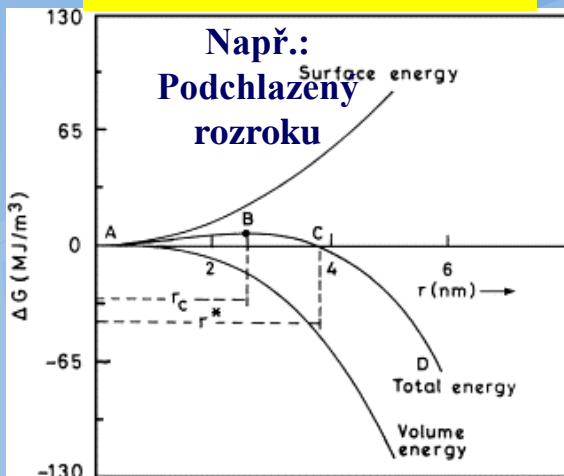
Katalytické (radikály, iniciátory, přidavek surfaktantu, ..)



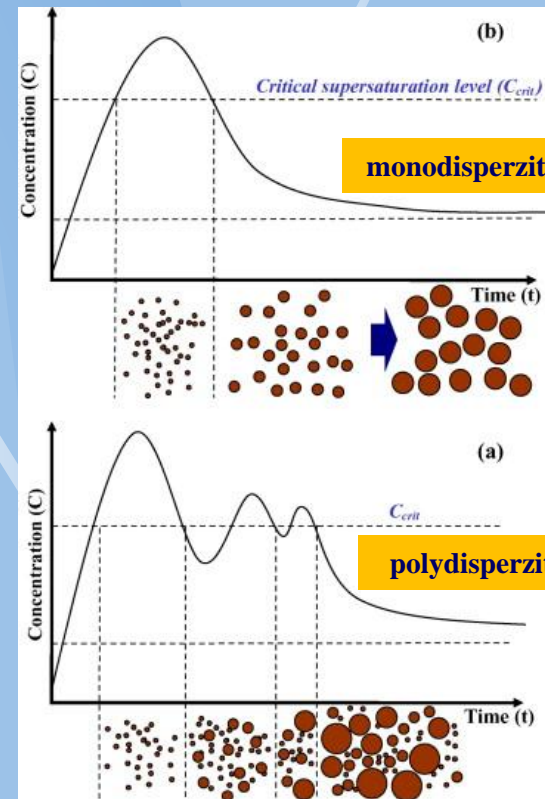
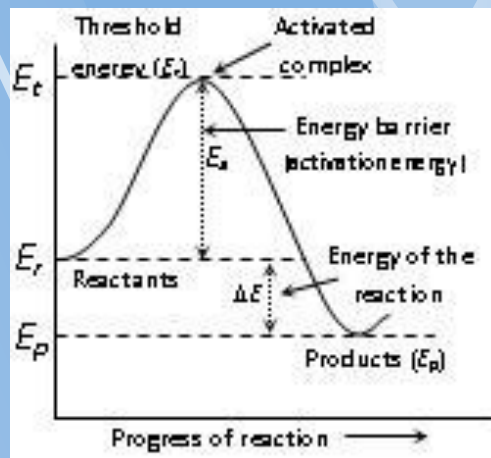
The straight-forward synthesis of Janus nanoparticles composed of Ag and AgBr is reported. For their formation, cucurbit[n]uril (CB)-stabilized AgBr nanoparticles are first generated in water by precipitation. Subsequent irradiation with an electron beam transforms a fraction of each AgBr nanoparticle into Ag^0 , leading to well-defined Janus particles, stabilized by the binding of CB to the surface of both AgBr and Ag^0 . With the formation being triggered by the electron beam, the process can be monitored directly with a transmission electron microscope.

3. Nukleace a růst

Fázové přeměny



Chemické reakce

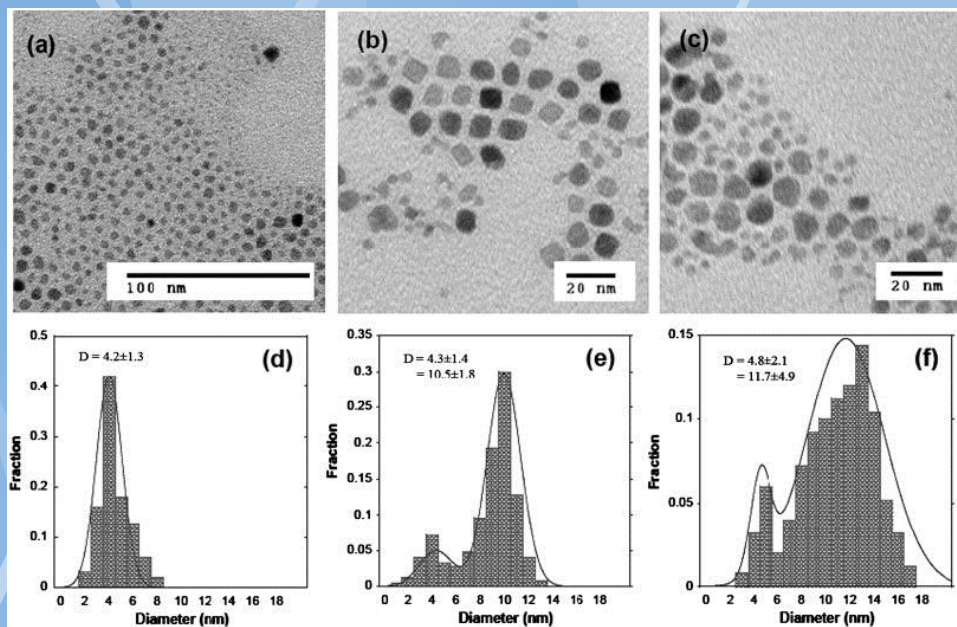
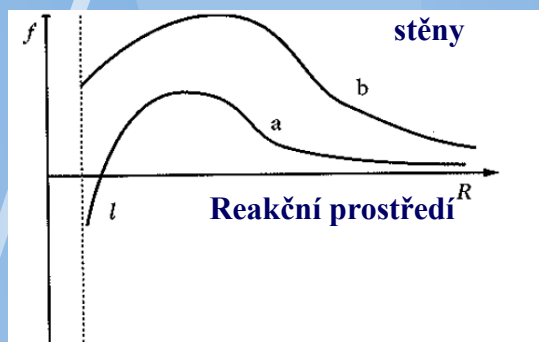


Schematic illustration of nucleation and growth mechanisms Cu based on LaMer's model: (a) mechanism for polydisperse particles and (b) mechanism for monodisperse particles.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707003207>

Kontrola distribuce, tvaru a velikosti NPs

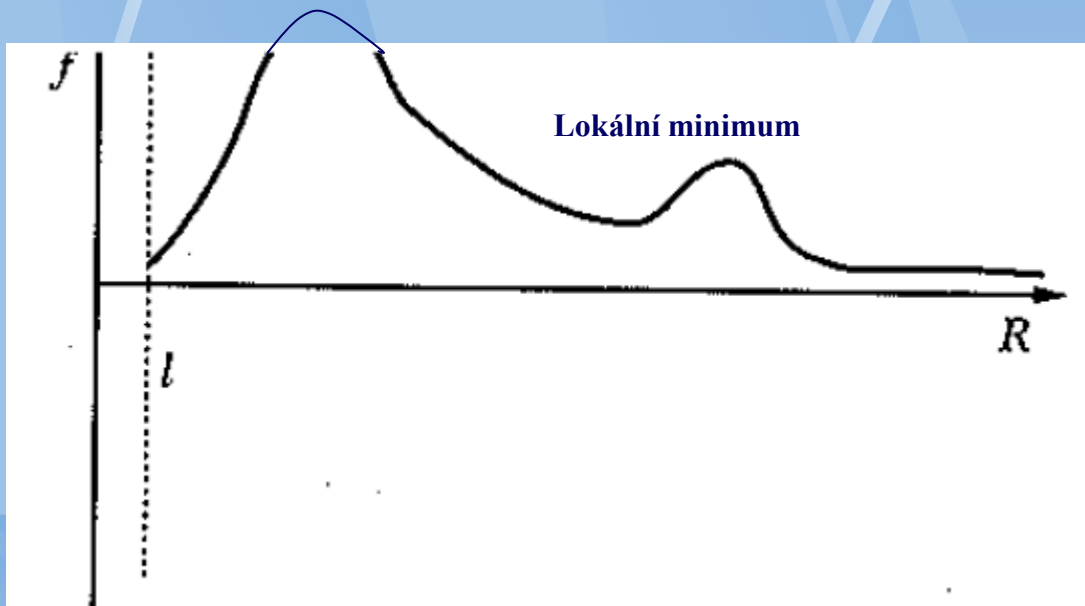
! Omezení paralelních syntetických cest (potlačení nežádoucích nukleačních mechanismů).



Za stabilních podmínek syntézy s jednou nukleační cestou:

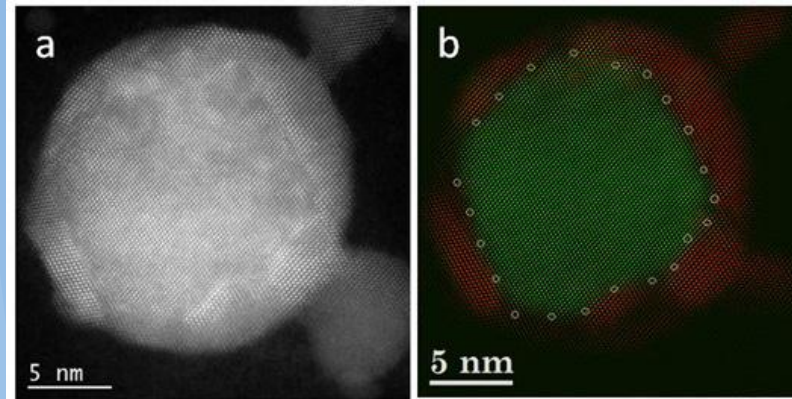
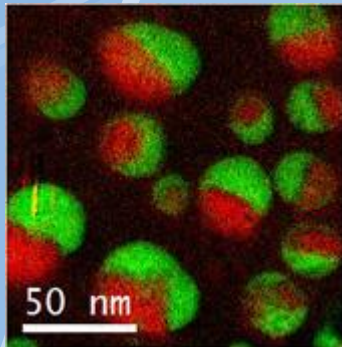
Doběh syntézy do rovnováhy (zánik hnací síly)

Existence dodatečné bariéry (formování nové bariéry růstu NPs):



Diskuse

● Janusovy nanočástice



Janusovy CuAg NPs: <http://www.mpq.univ-paris-diderot.fr/spip.php?rubrique203&lang=en>

Figure : a) HAADF-STEM image. b) same image after Fourier filtering, highlighting the interface dislocation network between the copper core (green) and the silver shell (red).

Příprava nanočástic

Syntéza z plynné fáze

- **Kondenzačními metodami**
- **Gas-phase condensation**
- **Physical Vapor Deposition – PVD)**

Chemické metody

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

Speciální

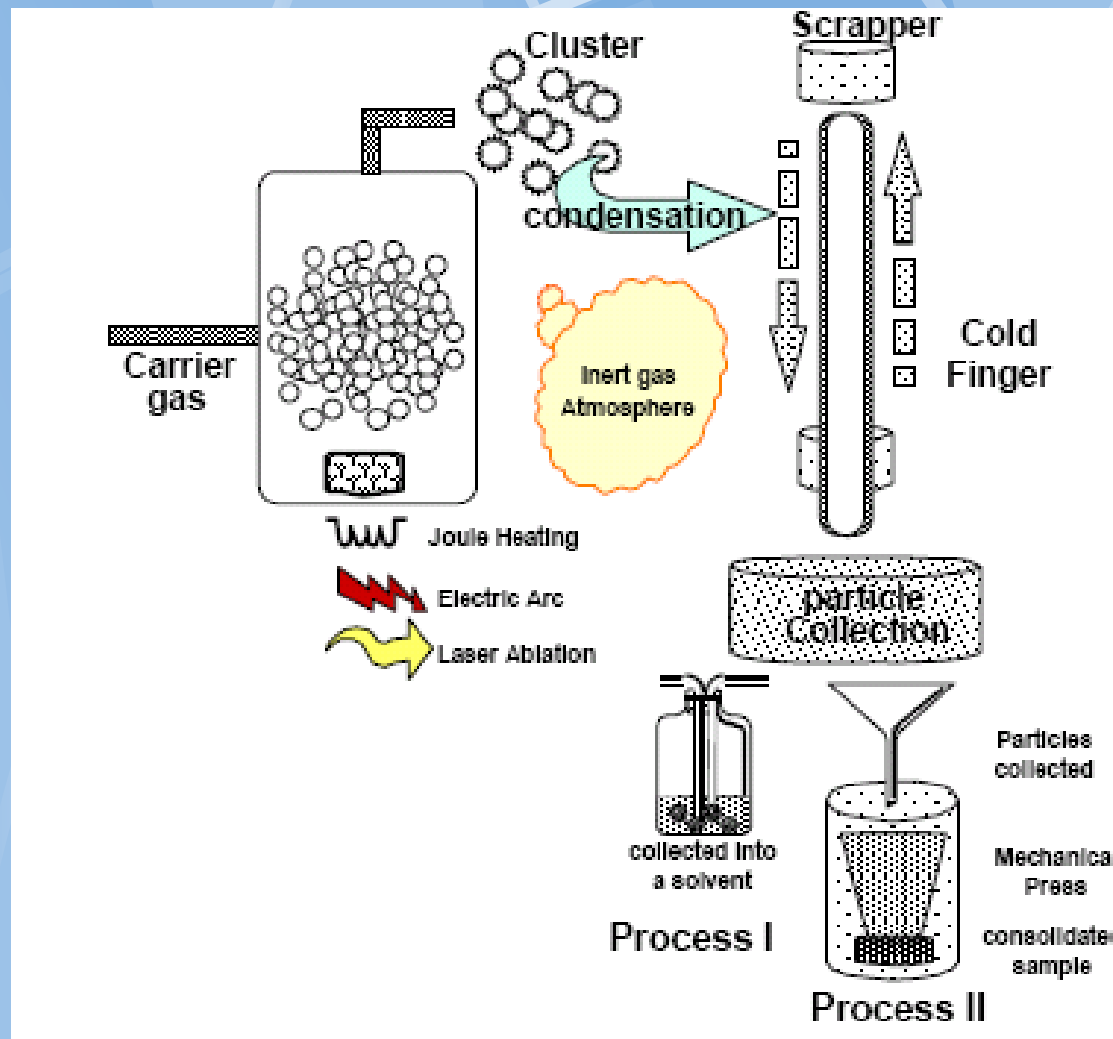
- **Laserová ablace**
- **Sonochemické přípravy**
- **Litografické metody (Nanoscale lithography)**
- **Solution-based methods:**
- **Reverse-micelle**

Homogeneous precipitation

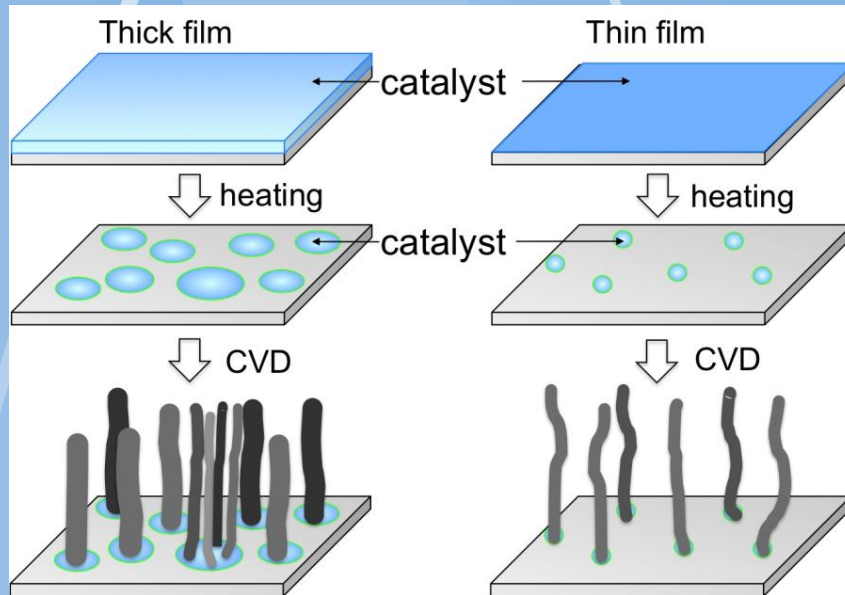
Sol-gel

Electrochemical deposition on template surfaces and films

Kondenzace z plynné fáze

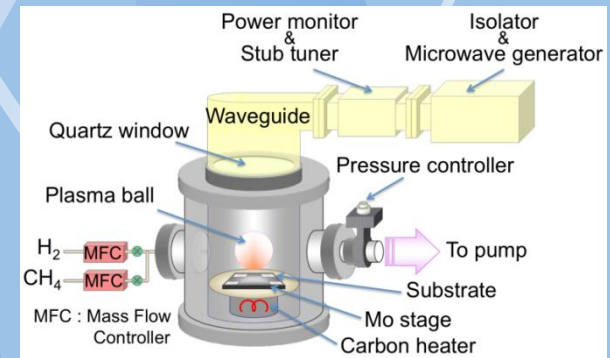


Příprava CNTs

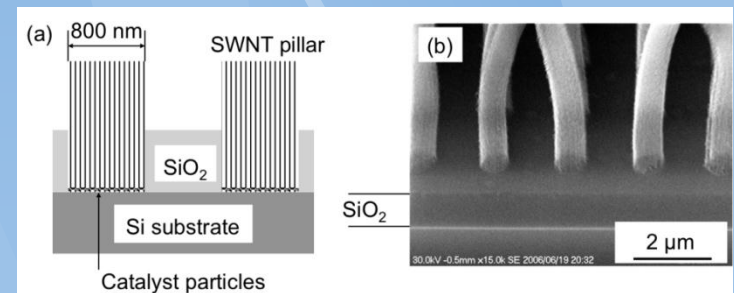


Carbon nanotubes

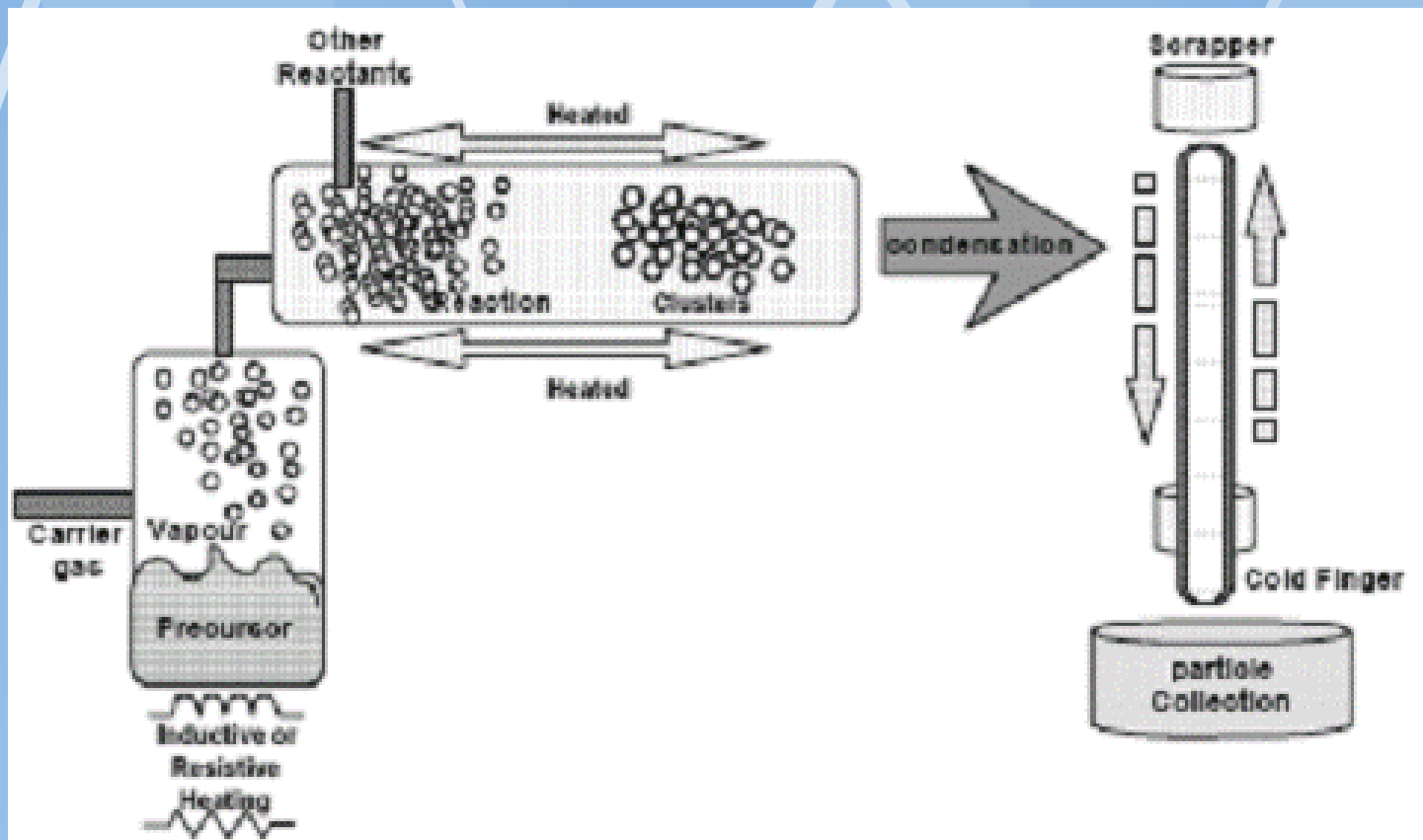
<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/aligned-growth-of-single-walled-and-double-walled-carbon-nanotube-films-by-control-of-catalyst-prepa>



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

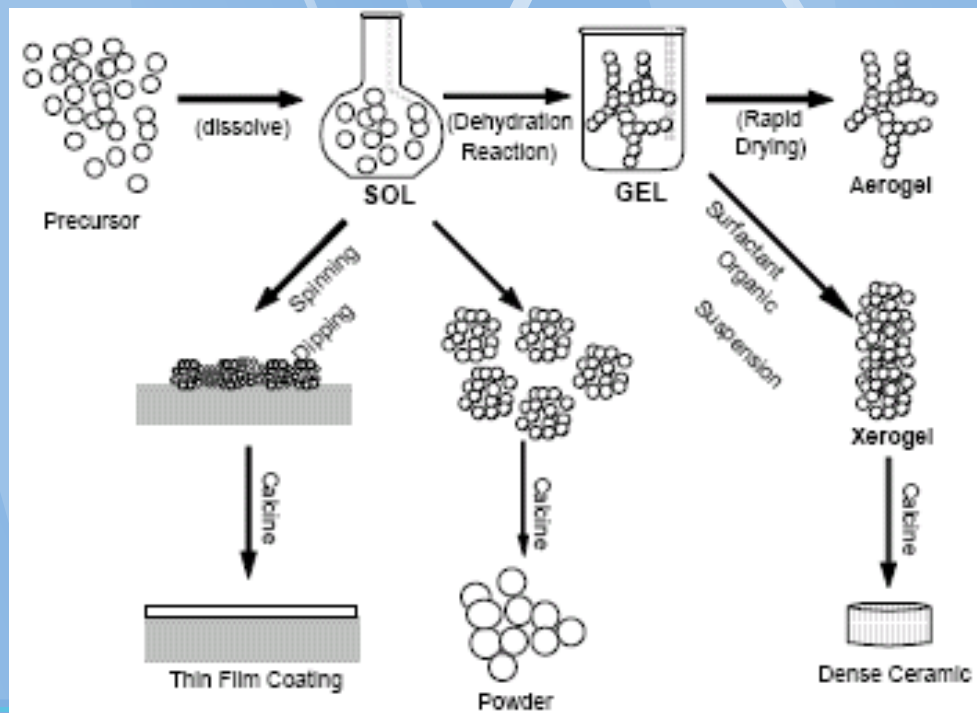


a) Schematic of vertical SWNTs embedded in holes drilled in SiO₂ film on Si substrate. (b) SEM image of SWNT cylindrical pillars of 800 nm in diameter, grown from the bottom of holes drilled in SiO₂ film. (Hiramatsu et al., 2007b) - reproduced with permission from Institute of Pure and Applied Physics



Wet Chemical Synthesis of nanomaterials (Sol-gel process)

Použití:
Příprava
oxidů

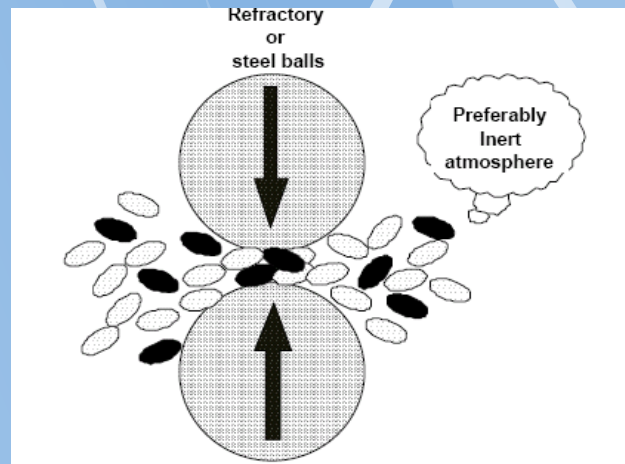


Reakce Liquid → solid

Ultrafine particles are produced by precipitation from a solution, the process being dependent on the presence of the desired nuclei. For example, TiO_2 powders have been produced with particle sizes in the range 70-300 nm from titanium tetraisopropoxide. The ZnS powders were produced by reaction of aqueous zinc salt solutions with thioacetamide (TAA). Precursor zinc salts were chloride, nitric acid solutions, or zinc salts with noncommon associated ligands (i.e., acetylacetonate, trifluorocarbonsulfonate, and dithiocarbamate). The 0.05 M cation solutions were heated in a thermal bath maintained at 70° or 80 °C in batches of 100 or 250 ml. Acid was added dropwise to bring it to a pH of 2. The reaction was started by adding the TAA to the zinc salt solution, with the molar ratio of TAA and zinc ions being set to an initial value of either 4 or 8. In intervals, aliquots were collected from the reacting solution.

Mechanické mletí

Problém:
Kontaminace
(mechanické
legování), Fe
(až 10%), O₂,
N₂, ...



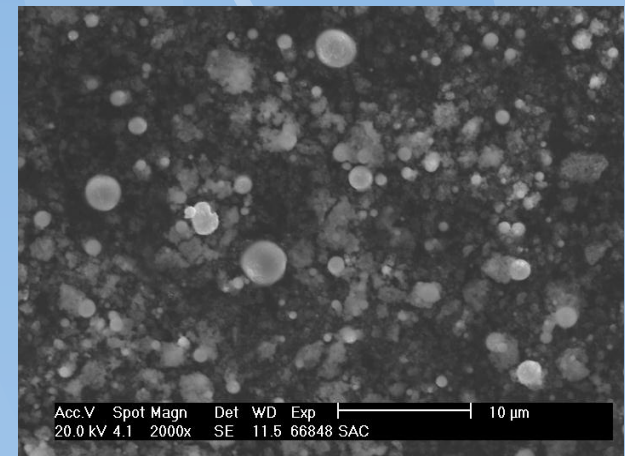
Vybrané metody přípravy nanočástic (kovů a jejich slitin)

Příprava nanočástic (Top-down a Bottom-up metody)

- Tvorba aerosolu nanočástic z taveniny
- Chemické reakce v plynné fázi
- Kondenzace z plynné fáze (isobarické chlazení, isothermická komprese)
- Mechanická příprava mletím
- Příprava nanokompozitů
- Mokrý syntéza z prekursorů (redukce, surfaktanty,...)- na ÚCh používáno
- sonochemická příprava (nečistoty, oxidace)
- Koloidní metody (nanoreaktory)

Ablační metody: pro problémy a nezdary na Ústavu chemie opuštěno.

Problémy: agregace, široká distribuce částic, povrchové děje (oxidace, adsorpce). Kritická velikost nukleátu, Mechanické znečištění.

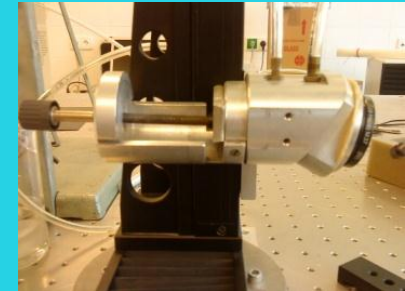


Ablace mosazi na ÚCh

Laserová ablace Úch



a)



b)



Schéma aparátu určeného pro laserovou ablaci. (a) ablační komora (b) laser

Příprava nanočástic na Ústavu chemie

Fyzikální metody

- Laserová ablace (Vaculovič, Pešina VUT)
- Nano mosaz

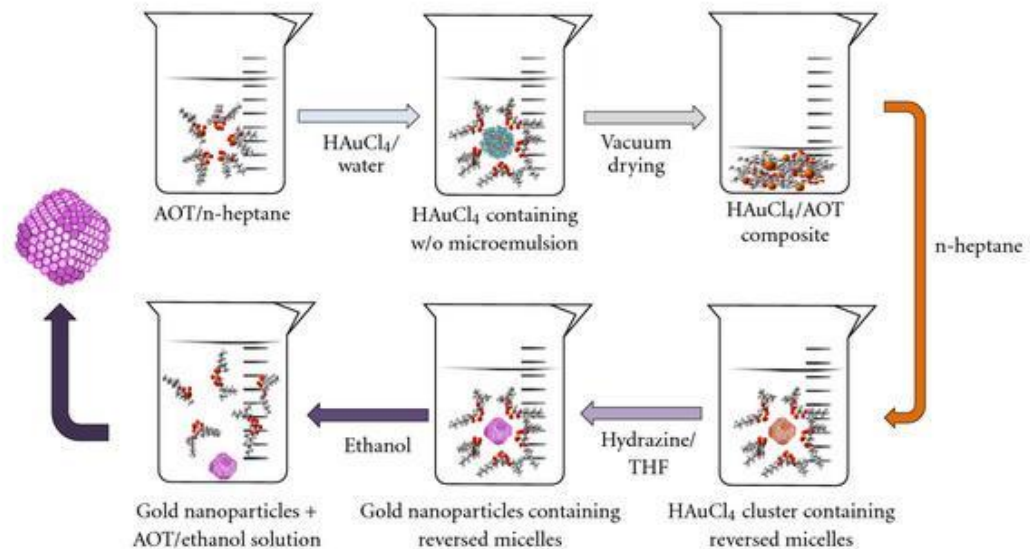
Syntéza v roztoku (organické prekursory kovů, redukční metody, NaBH_4)

- Ag-nano (nizkoteplotní sintrace, VUT)
- SnAg-nano (fázové diagramy nanoslitin)
- SnAgZn-nano (termodynamika)

• CuNi (FD)

• Sonochemie (ultrazvukem)

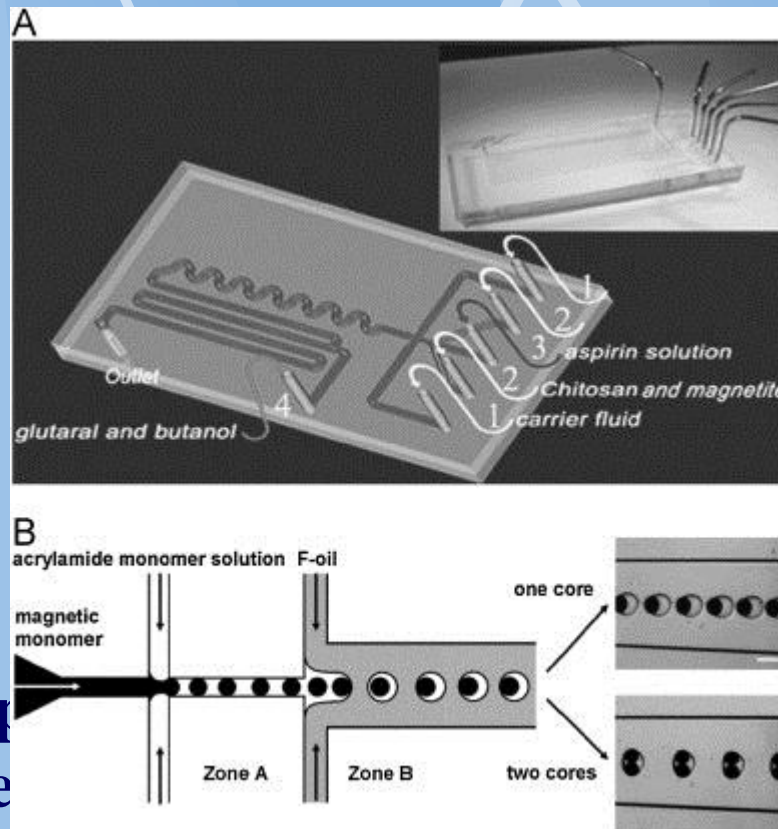
• oxidy



D. Škoda, V.
Vykoukal, A.
Stýskalík, K.
Suchánková

**Synatéza nukleace NPs:
http://www.zeepeedia.com/read.php?synthesis_of_materials_based_on_solubility_principle_synthetic_strategies_in_chemistry&b=132&c=4**

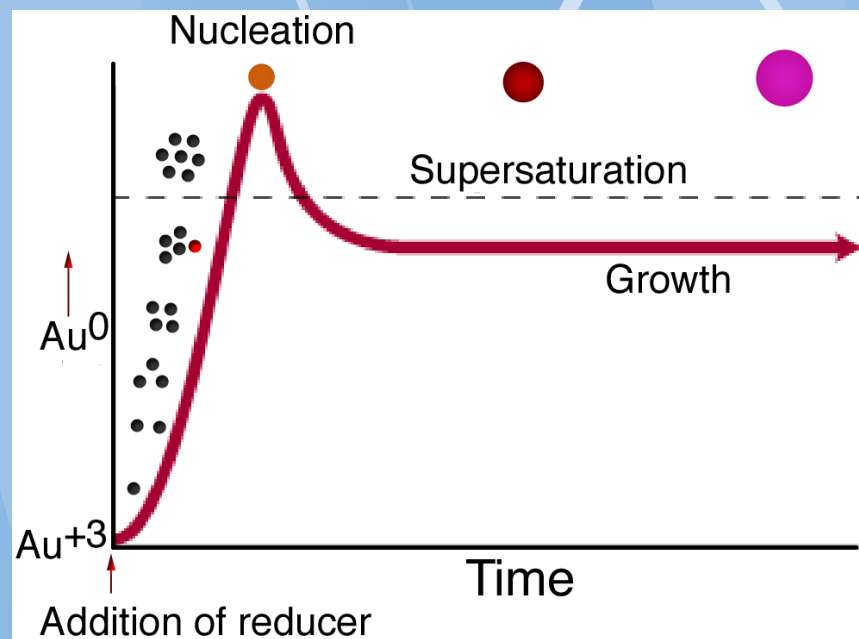
Nanoparticlesynthesis in microreactors



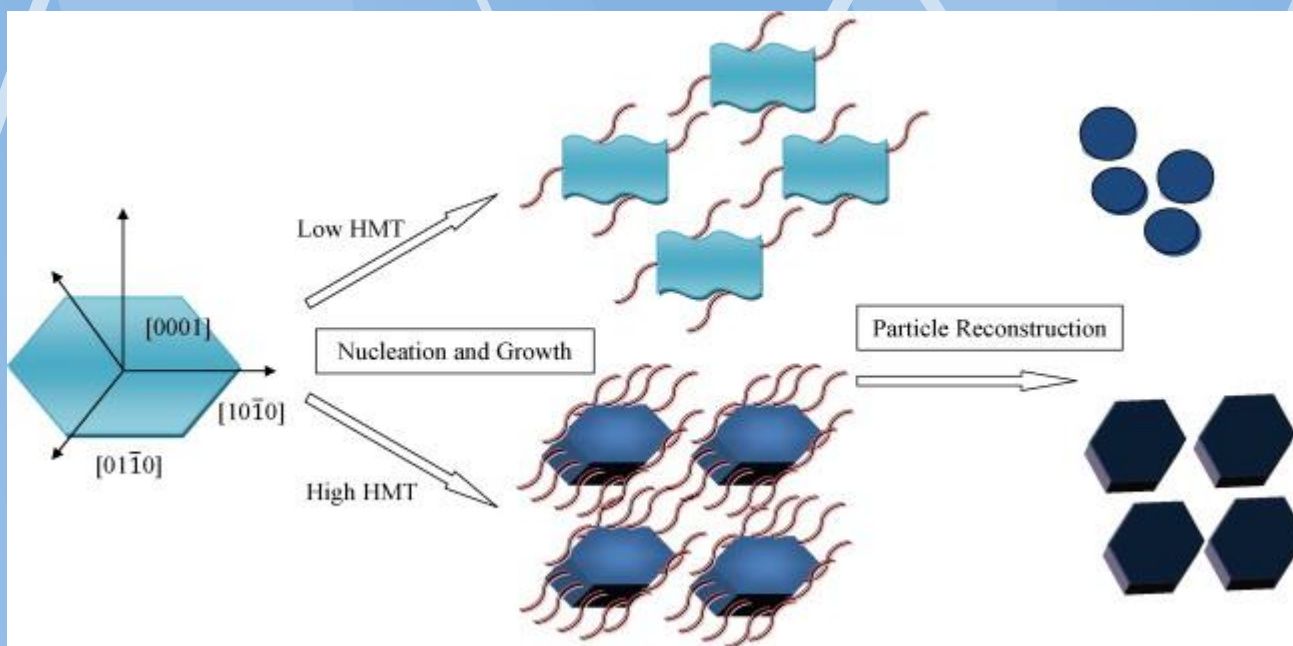
http
nce

ie
4

2



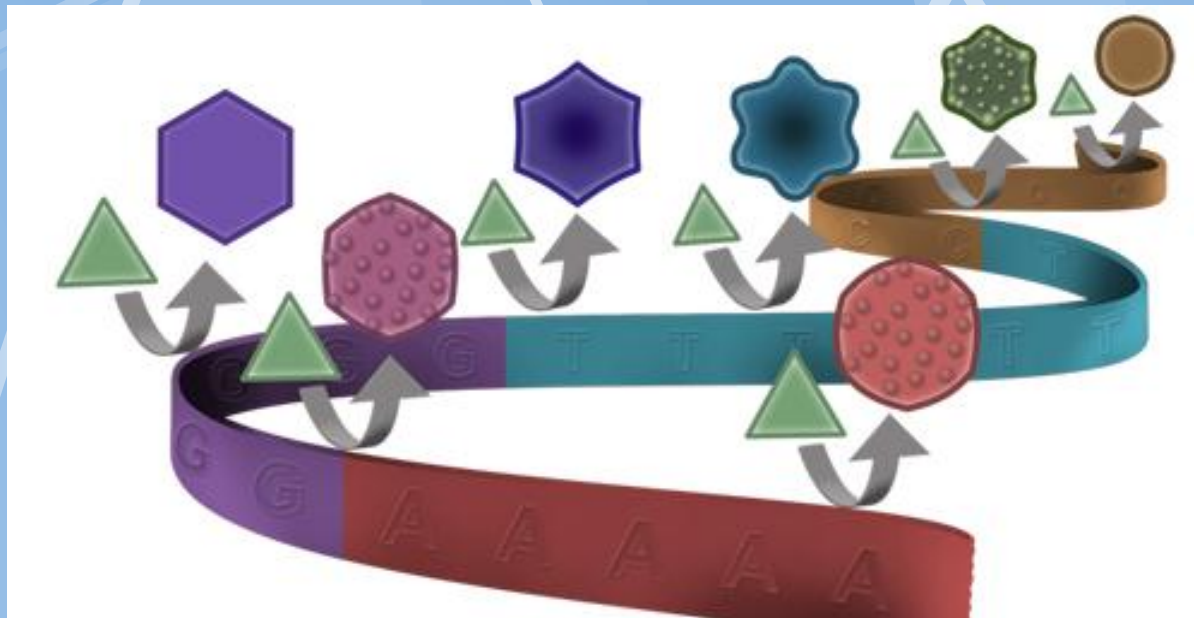
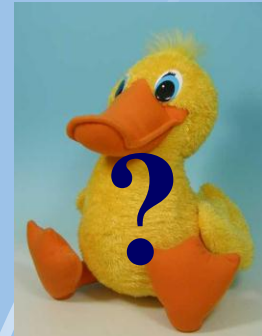
ZnO



<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710003098>

Diskuse

- DNA kontrola tvaru Au-nano ??????



<http://nextbigfuture.com/2012/08/dna-can-shape-gold-nanoparticle-growth.html>