Audio test:

Start

Syntéza Nps –

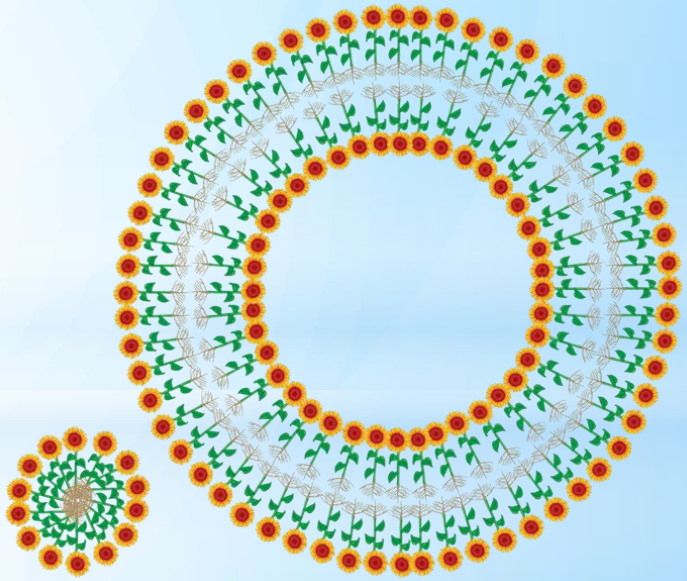
- chemické metody přípravy

Brno, PS 2012

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

Ofice: UKB A12/M231

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

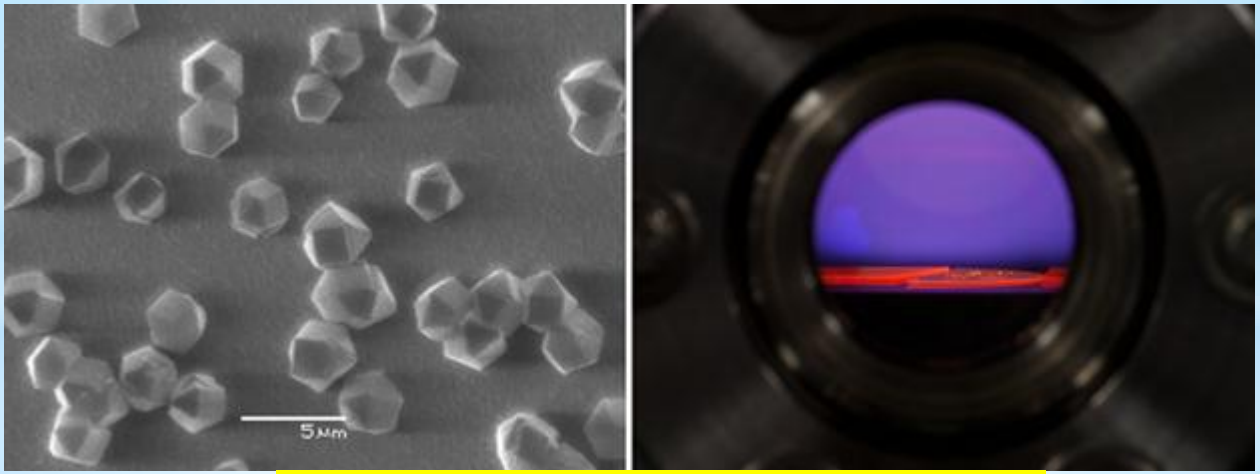


Au-nano

Chemické metody přípravy nanočástic

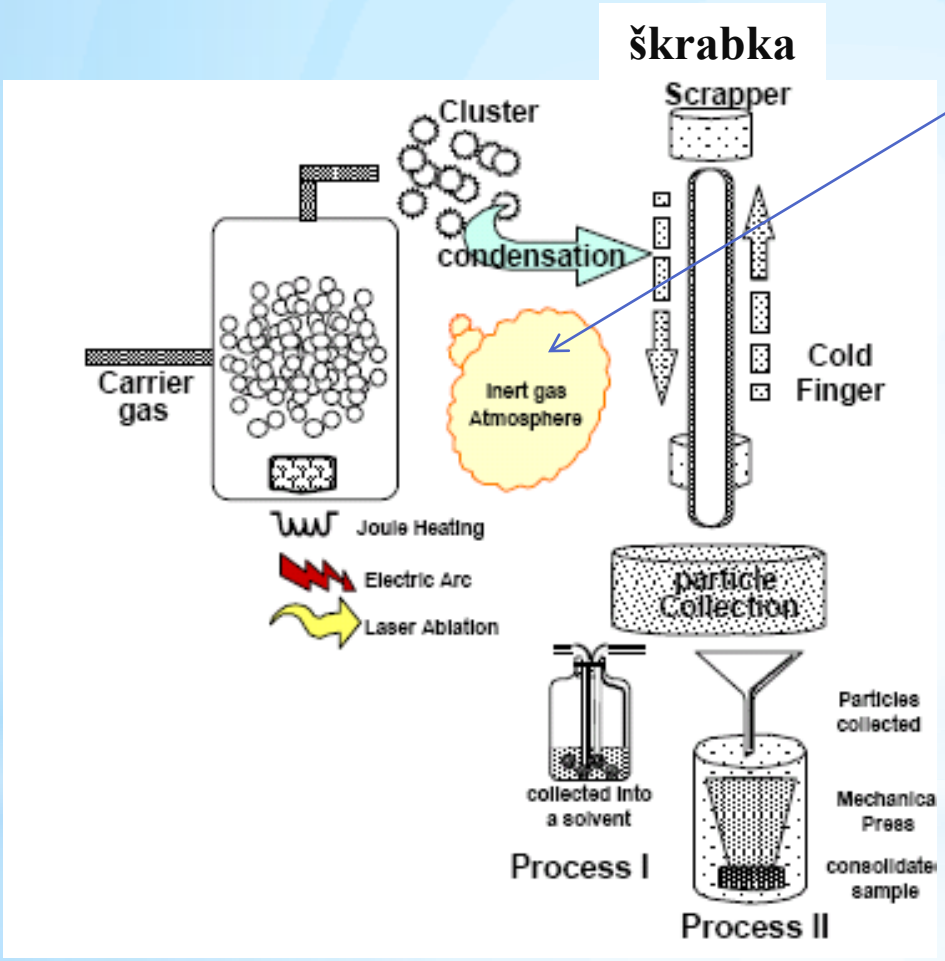
- Chemická syntéza z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD)
- Termický rozpad metastabilních organometalických sloučenin
- Spray pyrolysis
- Koloidní metody
- Sol-gel syntéza
- Srážení
- Z prekurzorů
- Redukční elektrochemické redukce solí kovů
- Combustion synthesis

CVD=PVD + chemická reakce



CVD pěstování diamantů na substrátu

Kondenzace z plynné fáze doprovázená chemickou reakcí CVD



- **Chemická reakce s příměsemi v inertním plynu**

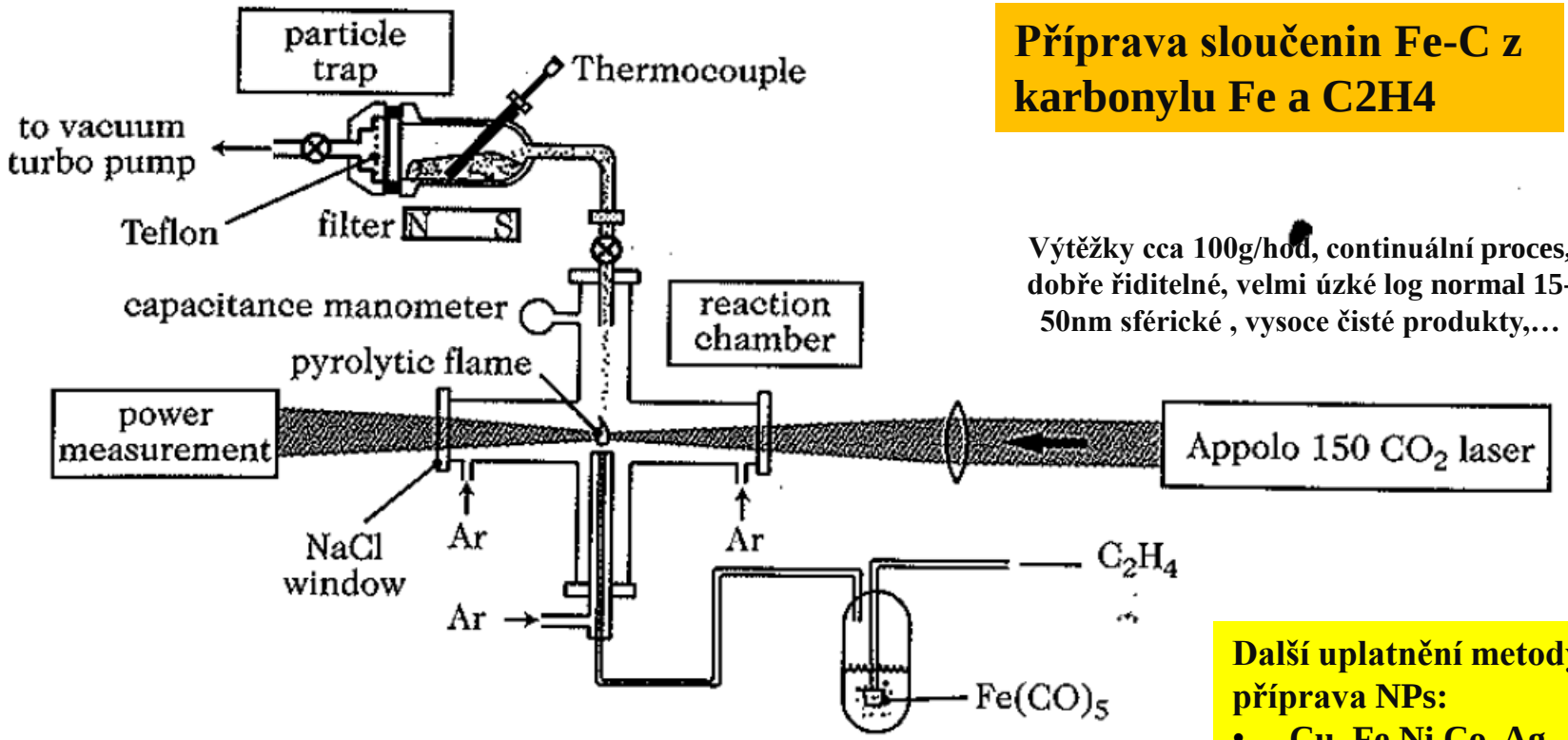
Příklady typů příměsí a produkce NPs:

- **O2…vznik NPs oxidů (Al2O3, ZrO2,**
- **N2… nitridy (Si3N4, …)**
- **C obsakující látky (SiC,**
- **Páry kovů (NPs slitin a intermetalika,**

Přídavek v různé fázi procesu

- **Povlakované NPs,**
- **dual core, …**

Příprava NPs laserovou pyrolýzou



Příprava sloučenin Fe-C z karbonylu Fe a C2H4

Výtěžky cca 100g/hod, continuální proces, dobře řiditelné, velmi úzké log normal 15-50nm sférické , vysoce čisté produkty,…

Snadno rozložitelná látka

Další uplatnění metody příprava NPs:

- **Cu, Fe,Ni,Co, Ag**
- **Mo**
- **FeC, B4C, TiC, WC, TiB2, YrB2,**
- **Al2O3, TiO2, Al2O3,…**

Další alternativy:

Např. využití nestability:

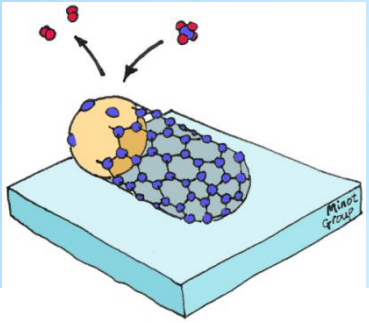
$$SiH_{4(g)} \xrightarrow{h\nu} Si_{(s)} + 2H_{2(g)}$$

$$3SiH_{4(g)} + 4NH_{3(g)} \xrightarrow{h\nu} Si_3N_{4(s)} + 12H_{2(g)} ,$$

$$2SiH_{4(g)} + C_2H_{4(g)} \xrightarrow{h\nu} 2SiC_{(s)} + 6H_{2(g)} ,$$

$$SiH_{4(g)} + CH_{4(g)} \xrightarrow{h\nu} SiC_{(s)} + 4H_{2(g)} ,$$

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

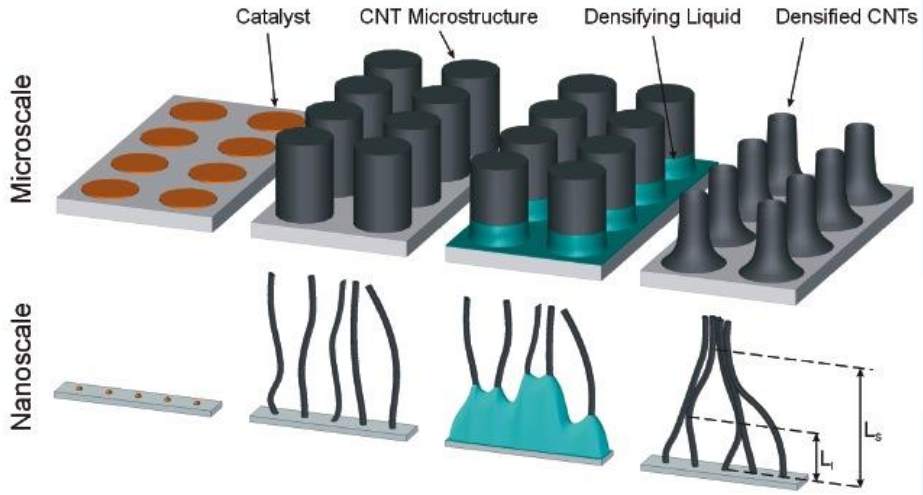


Figure 1. Fabrication of dense CNT micropillars by patterned growth followed by self-directed capillary densification. The densification is initiated by condensation of a solvent onto the substrate.

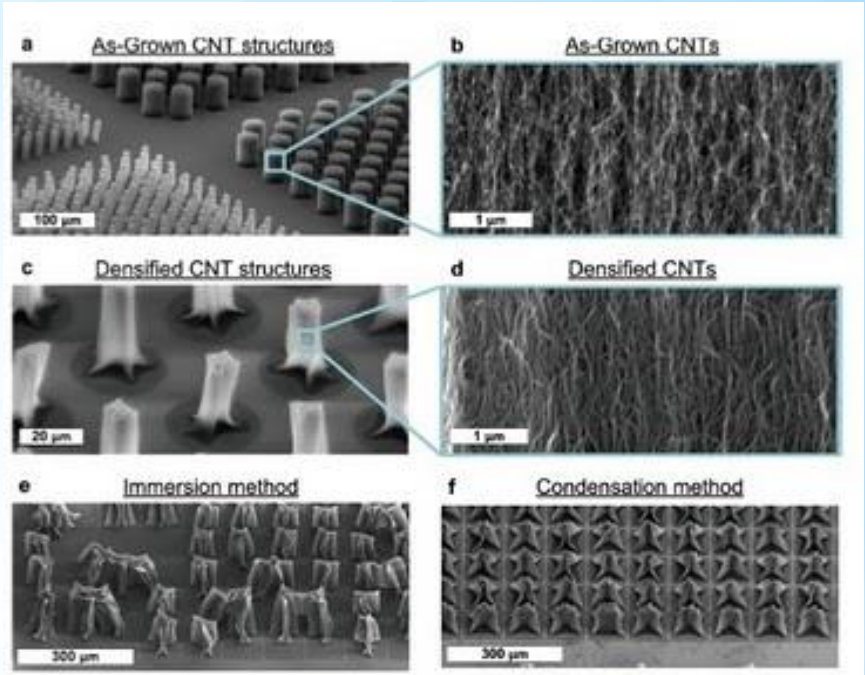
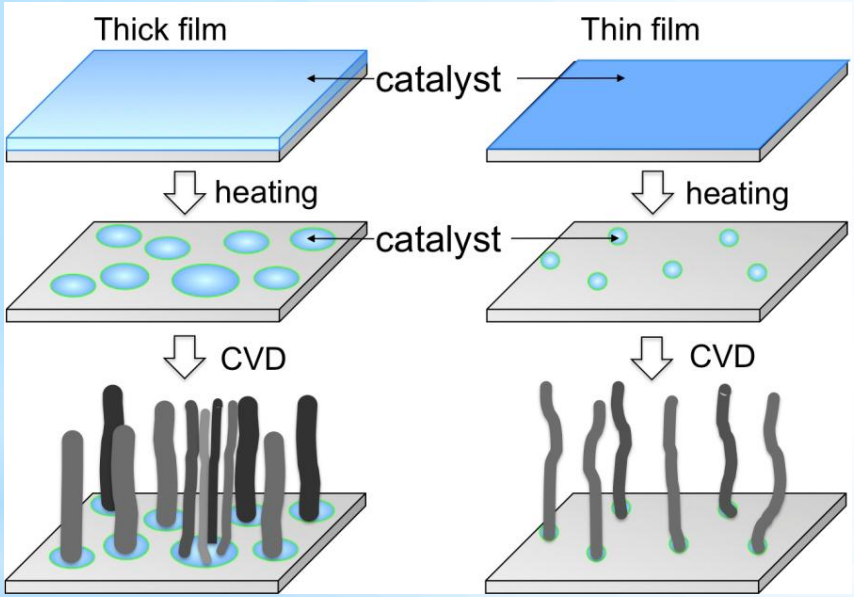


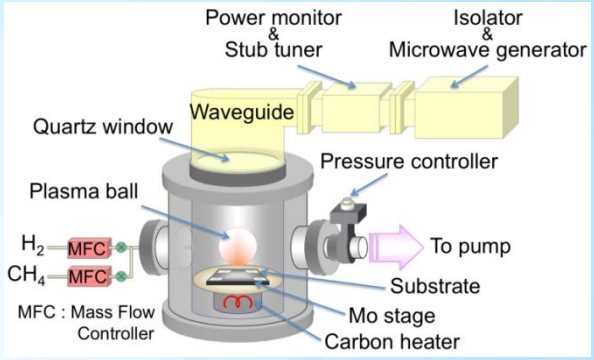
Figure 2. Example SEM images of cylindrical CNT microstructures before (a,b) and after densification (c,d) by the self-directed capillary method. Close-up images (b,d) show the sidewalls of the microstructures, emphasizing the significant increase in CNT density and th maintenance of the aligned topology.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

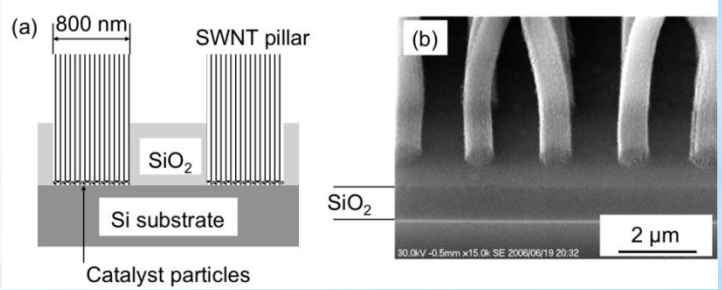
Příprava CNTs

Role katalyzátoru
(velká a malá centra)





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



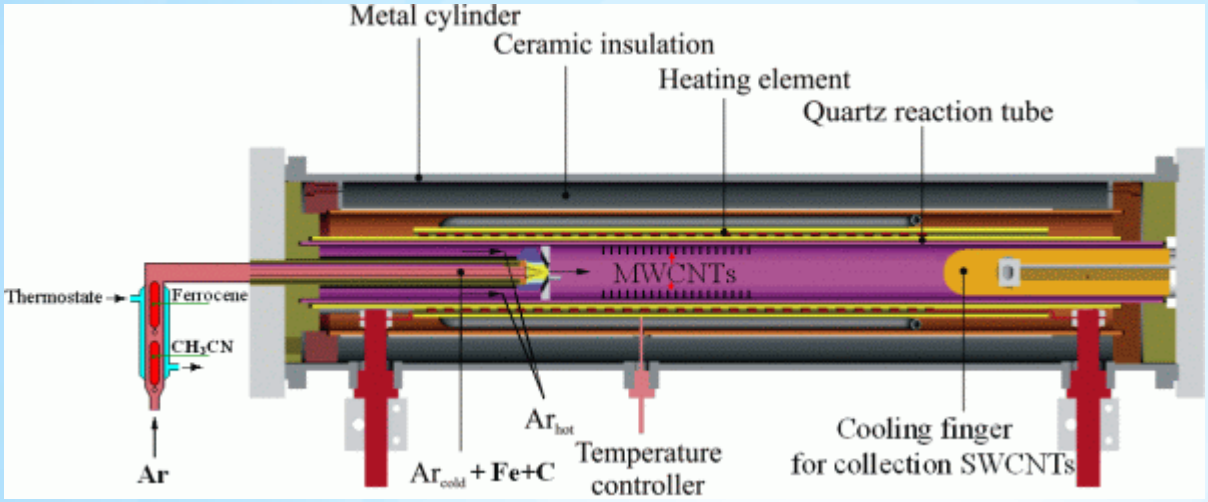
Carbon nanotubes

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

CNTs rostou od spodu

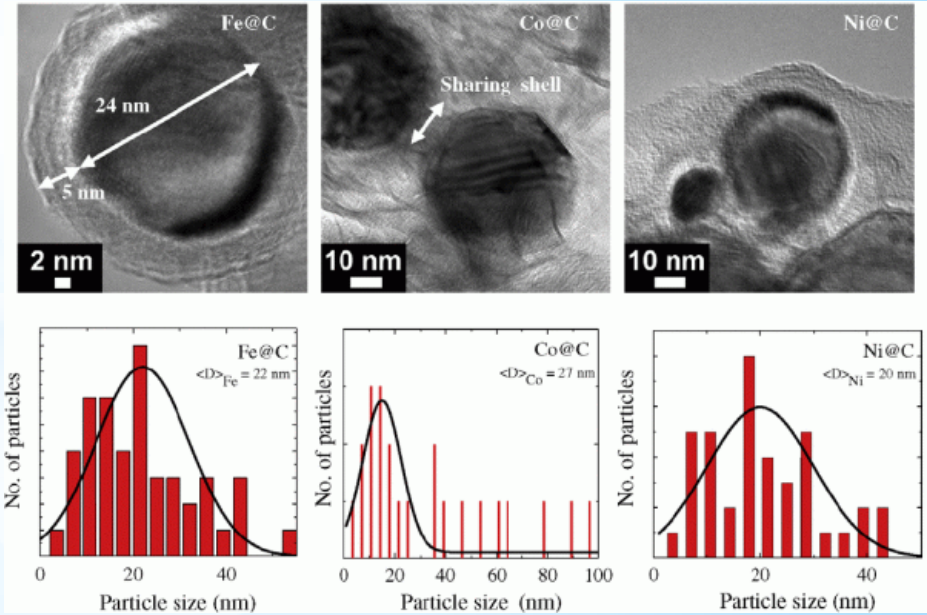
a) Schematic of vertical SWNTs embedded in holes drilled in SiO_2 film on Si substrate. (b) SEM image of SWNT cylindrical pillars of 800 nm in diameter, grown from the bottom of holes drilled in SiO_2 film. (Hiramatsu et al., 2007b) - reproduced with permission from Institute of Pure and Applied Physics

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

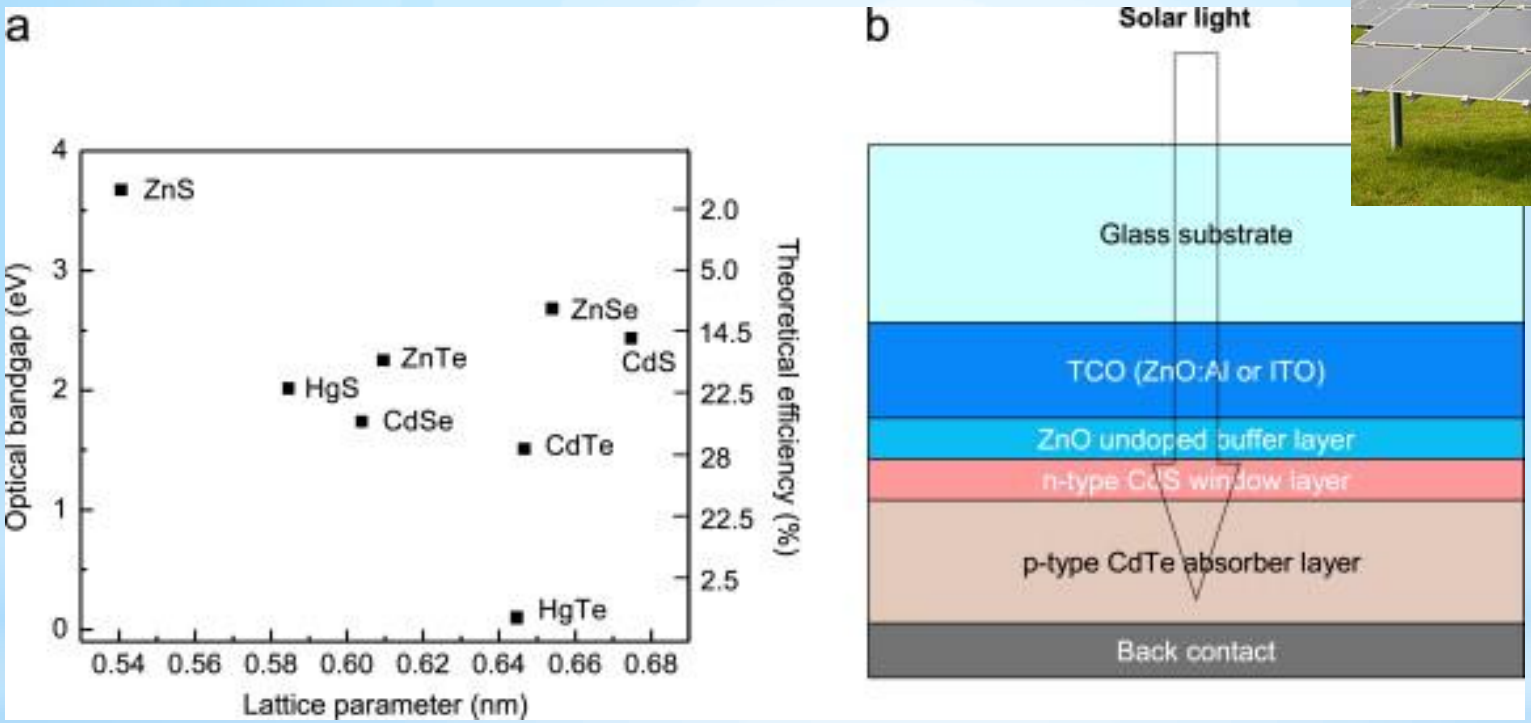


Nanočástice Fe obalená uhlíkem

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

Příprava vrstev pomocí CVD

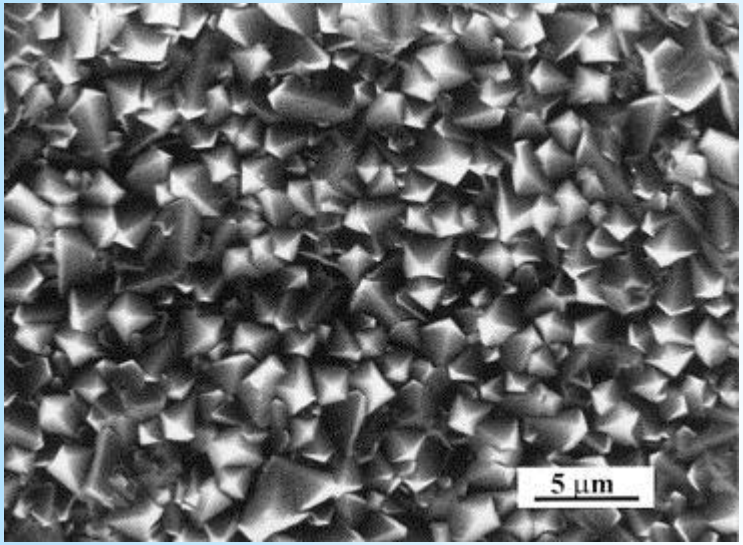
Fotovoltaika – solar cells



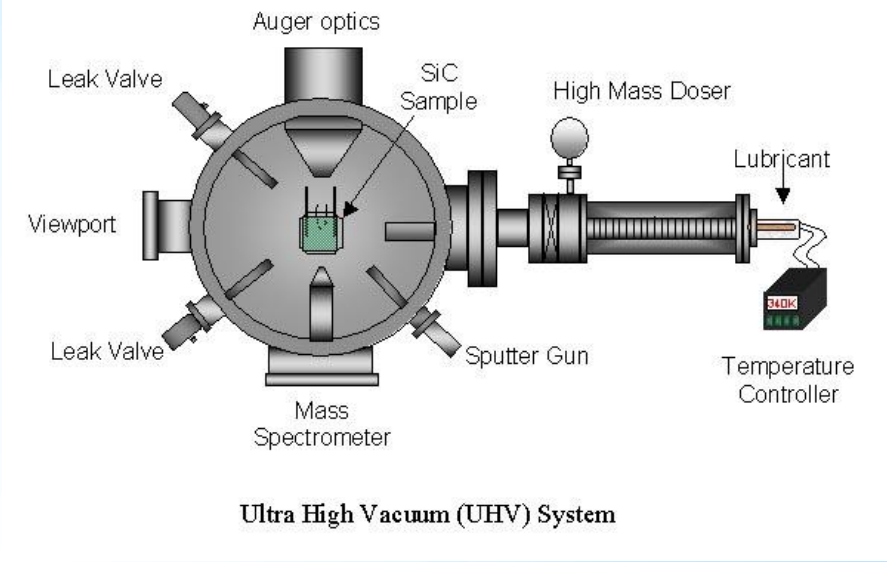
Schematic structure of the Sanyo HIT solarcell. Note that the surface of crystalline Si is textured although not shown in the image.

http://iopscience.iop.org/0268-1242/27/7/074002/article

Příprava vrstev pomocí CVD



Control of microstructure coarsening of a Ti substrate during diamond film deposition using $Ar/H_2/CH_4$gas mixture
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609099007506



http://uhv.cheme.cmu.edu/peopl

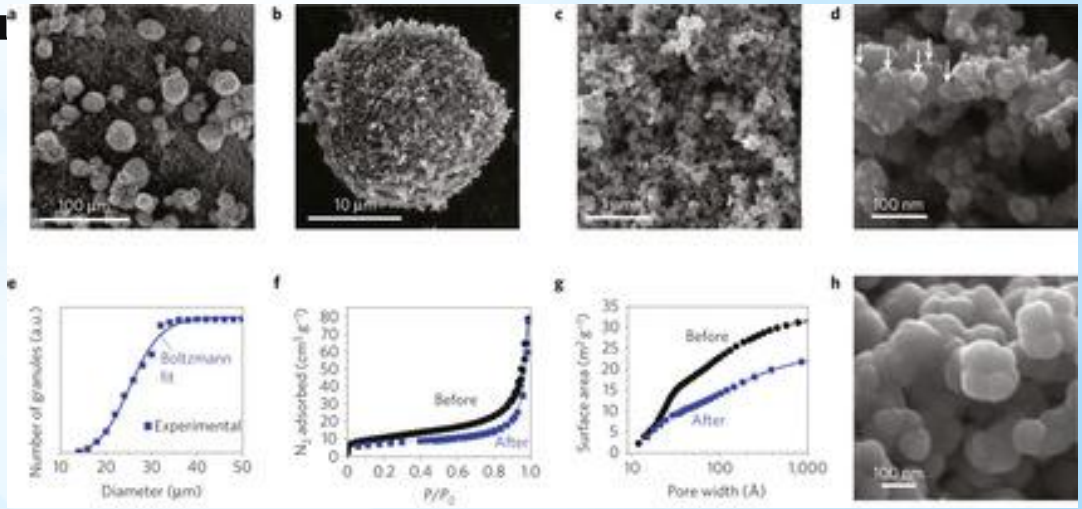
Poznámky k PVD a CVD

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

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

- **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

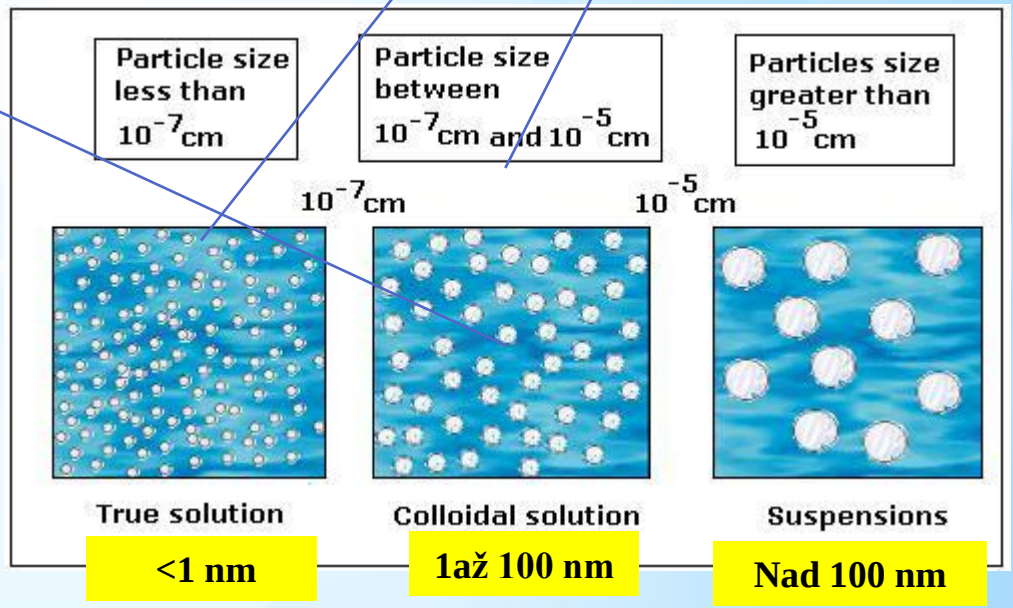
Ovlivnění kinetiky růstu vnějšími podmínkami (tvarem matrice):

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

Disperzní soustavy

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

kapalina + liquid nebo solid particles



http://cs.wikipedia.org/wiki/Koloid#Agregace

Koloidní metody přípravy NPs

Příprava NPs = Renesance koloidní chemie (pod 1um)

Vznik **micely** v polárním rozpouštědle (voda)

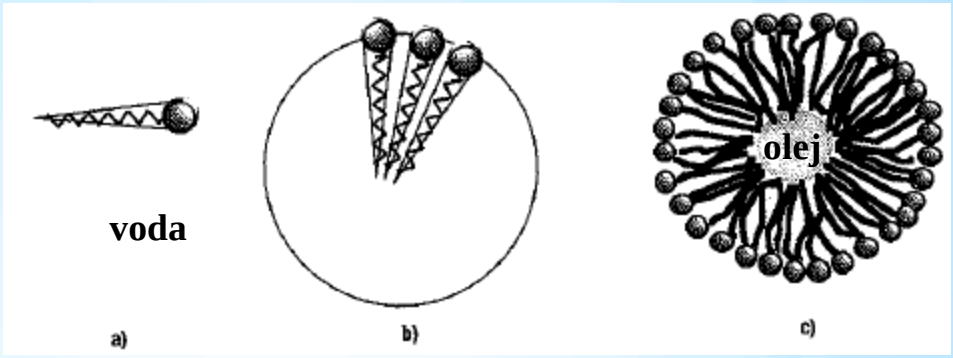


Fig. 18.1. Formation of a micelle. (a) Surfactant with bulky polar head and short chain. (b) Surfactants join together. (c) A micelle forms

Surfaktanty –
látky s hydrofilním a hydrofobním koncem

Vznik **reverzní micely** v nepolárním rozpouštědle (alkany, oleje)

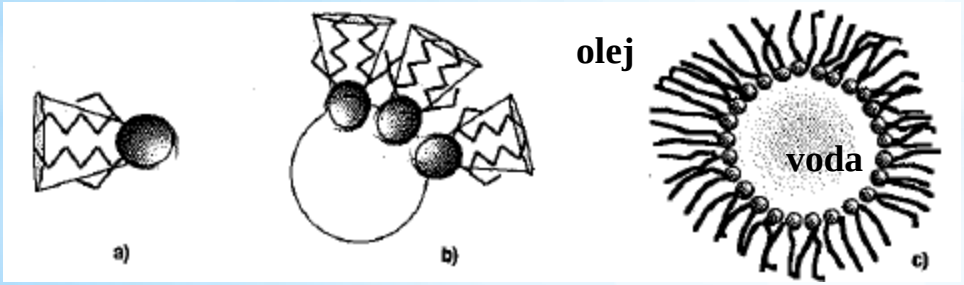


Fig. 18.2. Formation of a reverse micelle. (a) Surfactant with small polar head and ramified chain. (b) Surfactants join together. (c) A reverse micelle forms

Surfaktanty (PAL)

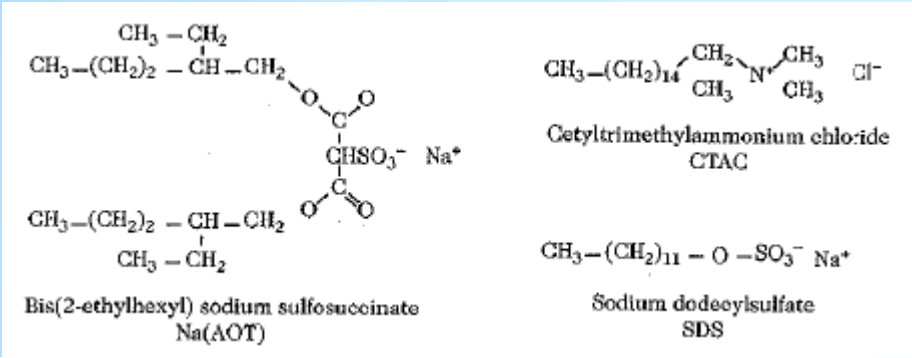
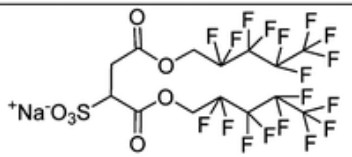
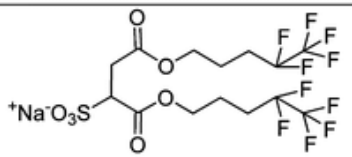
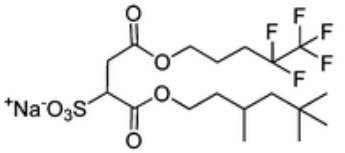
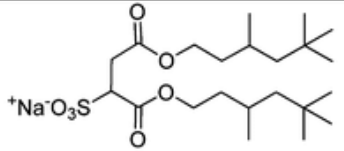
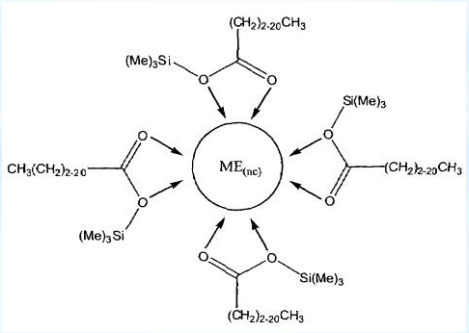


Fig. 18.7. Chemical formulas of the most commonly used surfactants

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

Interakce PAL s NPs (lze nahradit jinou PAL s vyšší afinitou k NPs)



Dynamika chování reverzních micel

Vzájemná výměna obsahu v důsledku Brownova pohybu

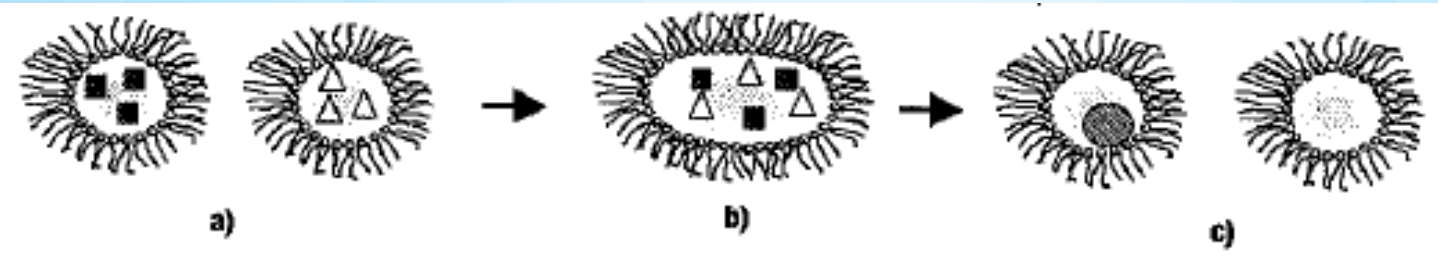


Fig. 18.3. Exchange of aqueous cores. (a) Reverse micelles subject to Browrian motion. (b) Collapsed reverse micelles and mixing of aqueous contents. (c) Formation of two micelles, identical to the initial micelles

Definice obsahu vody v soustavě:

$$w = [H_2O]/[SA]$$

Střední objem reverzních micel závisí často lineárně na w

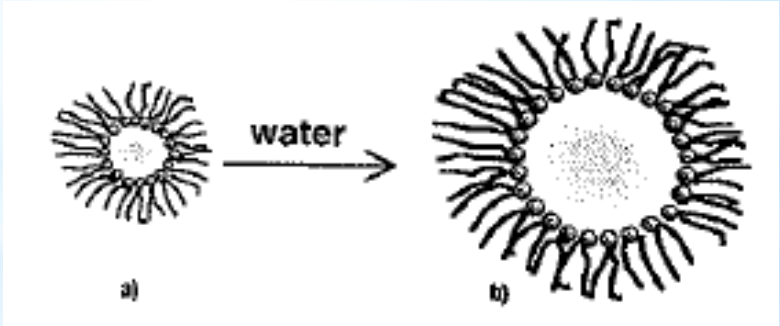
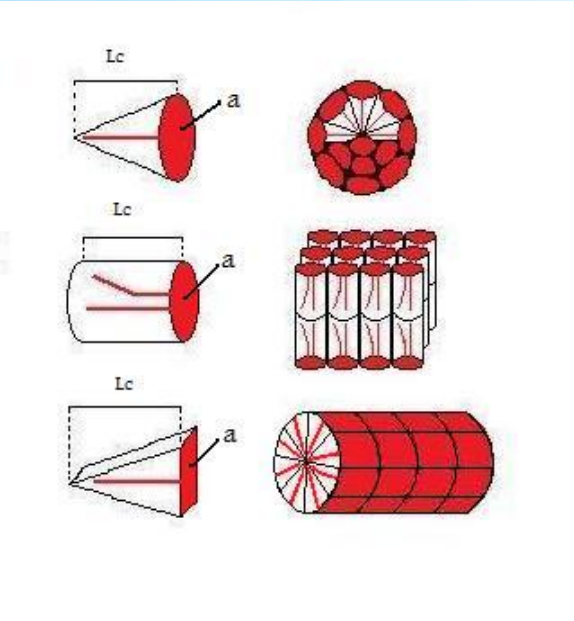


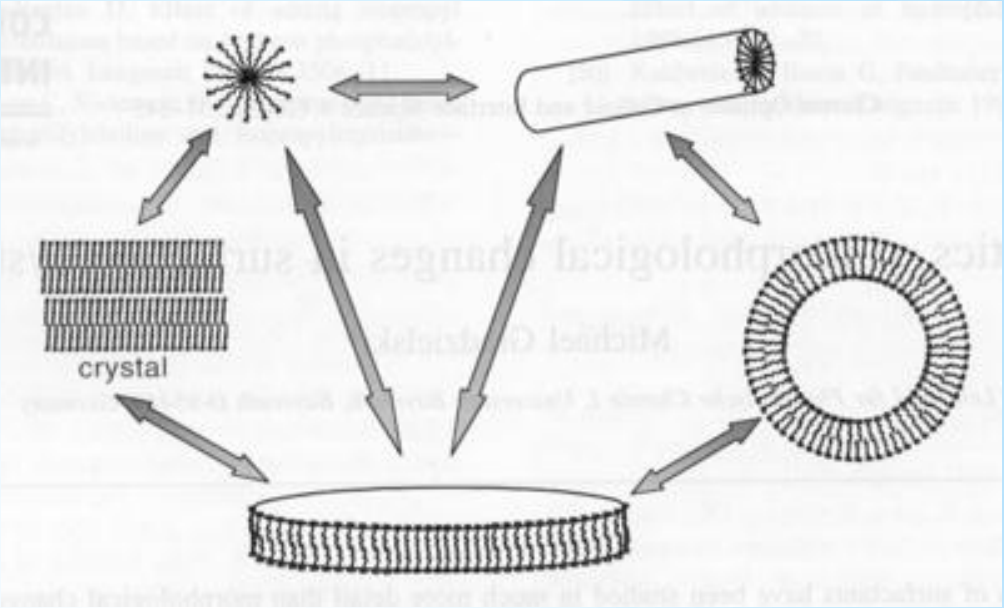
Fig. 18.4. Controlling the size of reverse micelles by water content w. (a) $w = 2$. (b) $w = 20$

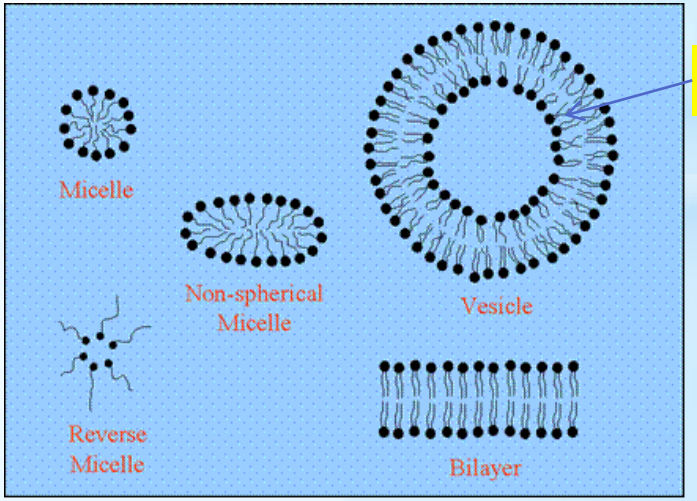
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694603001444

Morfologie micelárních struktur

Ovlivnění tvaru micel tvarem PAL:





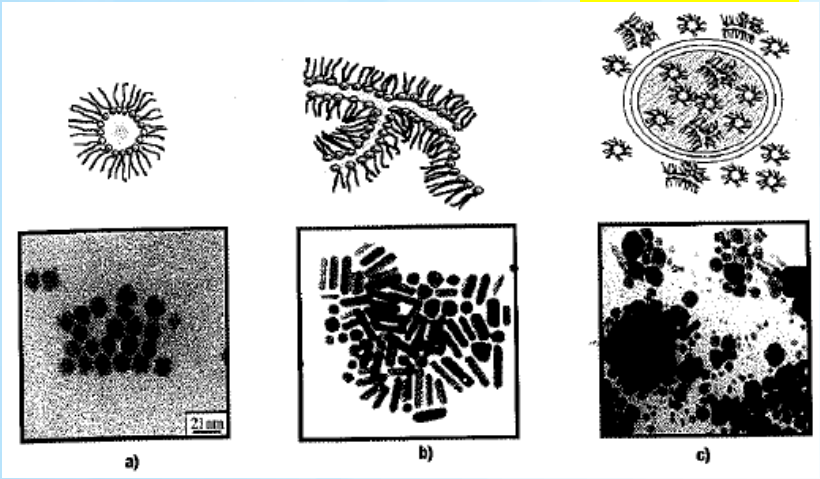


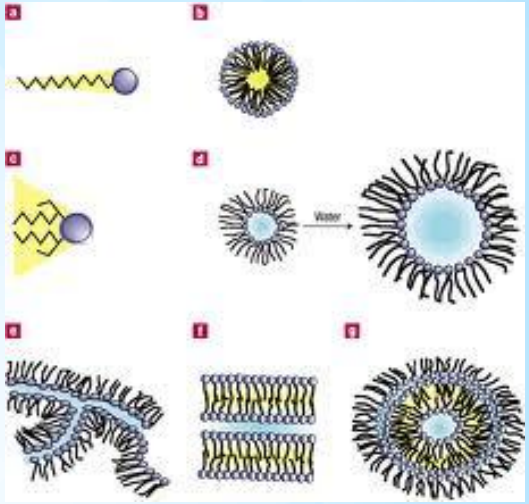
Lipidická struktura

K samostudiu: http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Surfactant_phases

Morfologie reverzních micel

superagregát





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

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

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

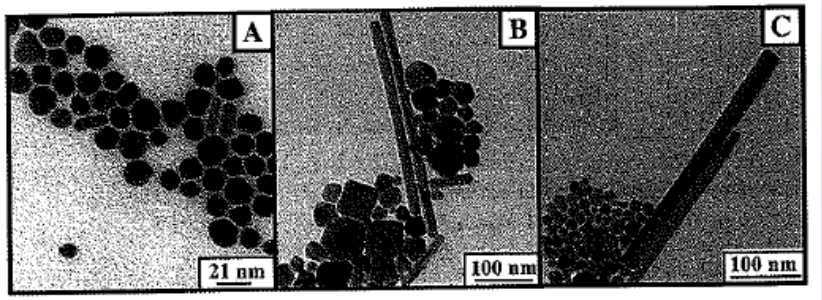
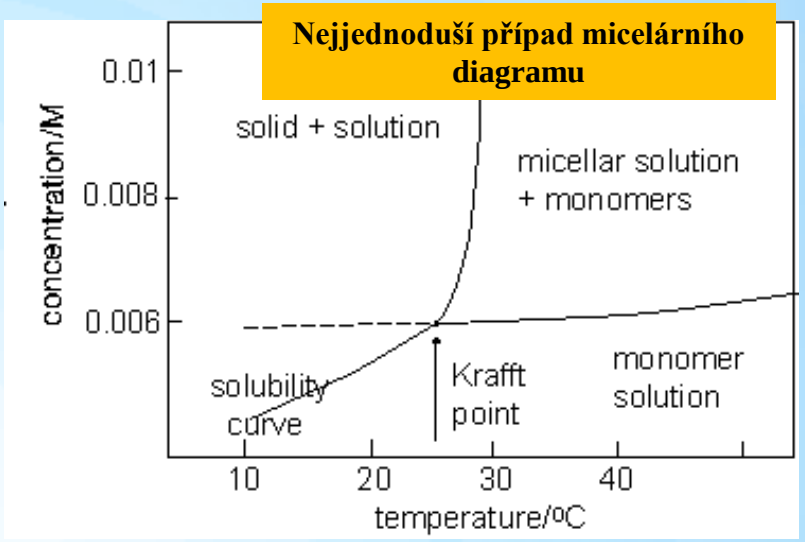


Fig. 18.12. Effect of NaCl concentration on the aspect ratio of copper nanocylinders. (**A**) [NaCl] = 0 M. (**B**) [NaCl] = 5×10^{-4} M. (**C**) [NaCl] = 1.1×10^{-3} M

Rovnovážný stav micelárního roztoku

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

Nejjednoduší případ micelárního diagramu



Syntéza Ag v micelách

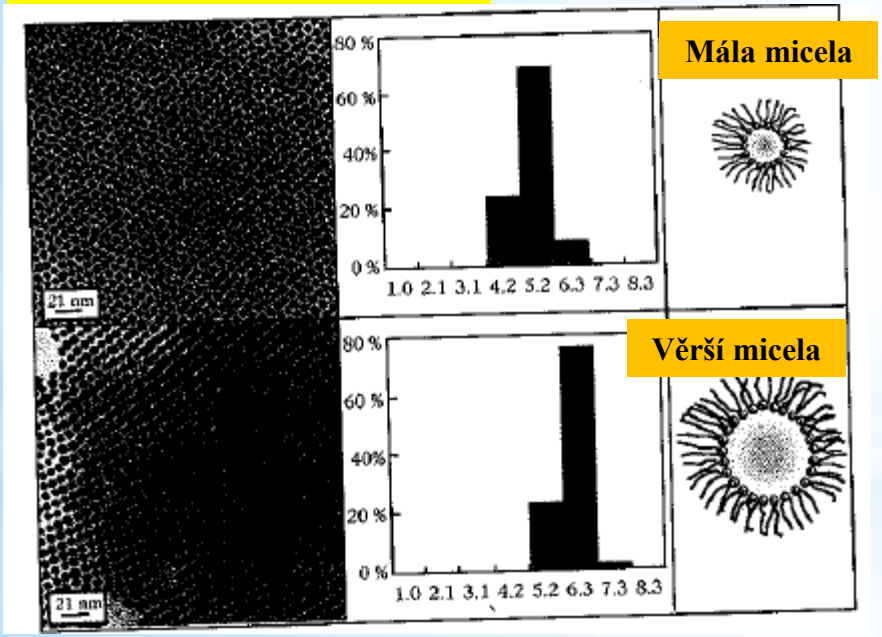
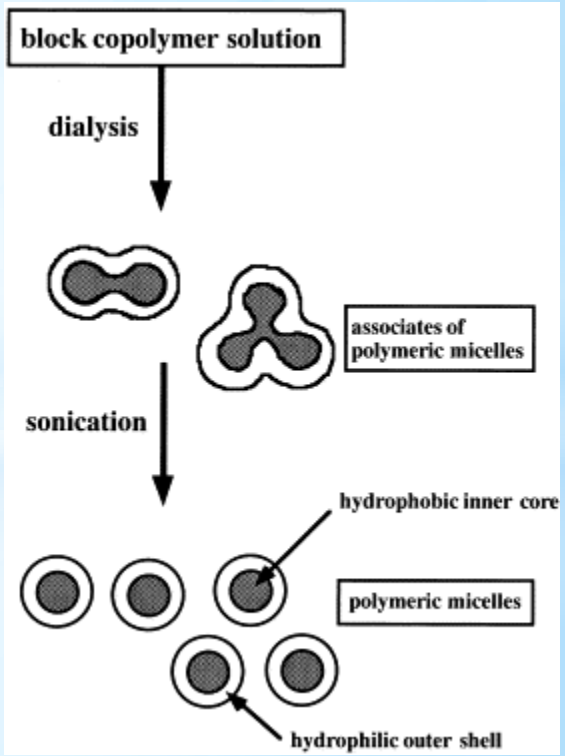
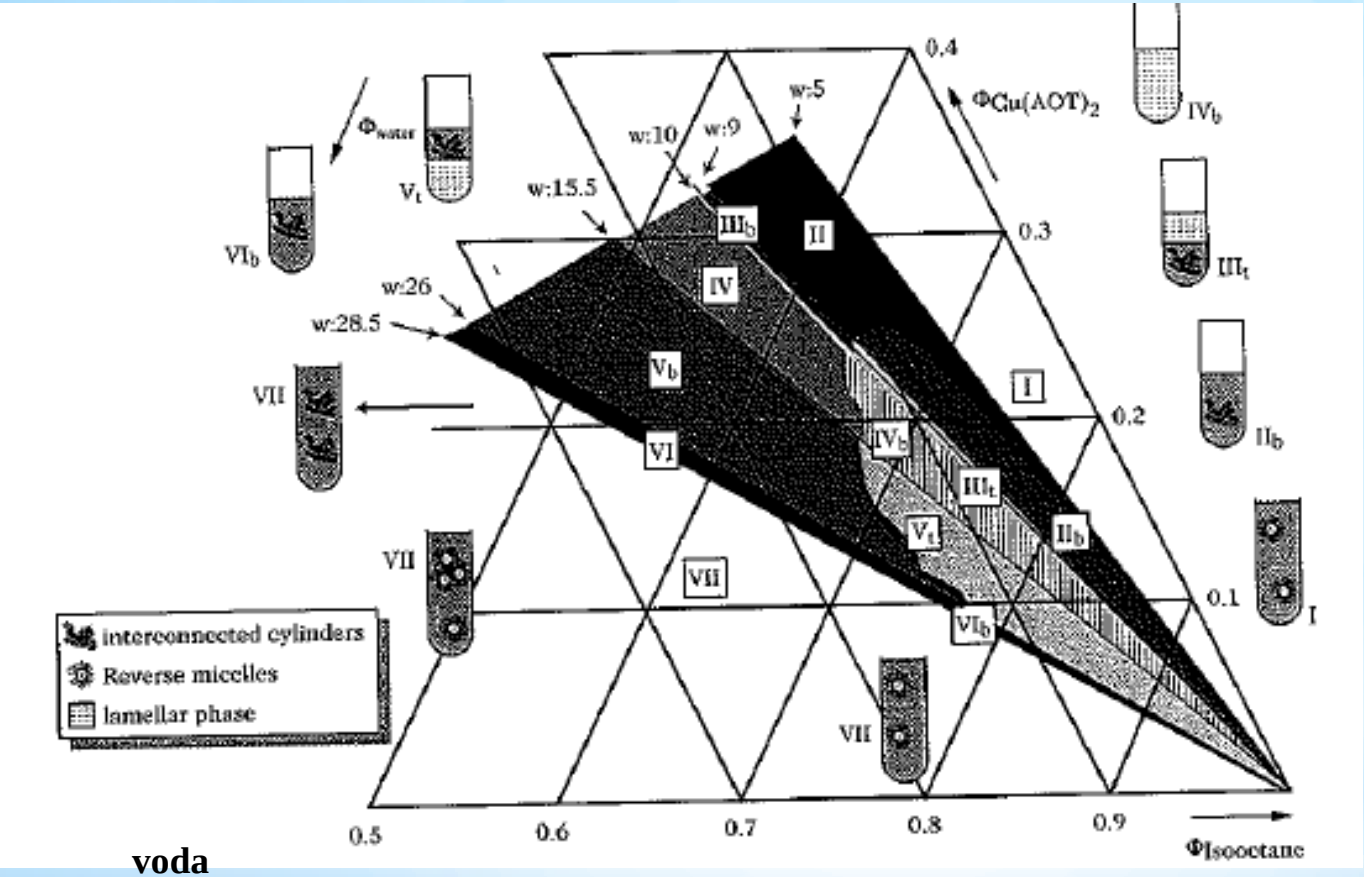


Fig. 18.8. Controlling the size of silver nanocrystals via the size of the nanoreactor. Nanocrystals with average diameter (a) 5.2 nm and (b) 6.3 nm, together with the corresponding size histograms



Fázový diagram soustav polární-nepolární-surfaktant



voda

Fig. 18.6. Phase diagram of the water/$Cu(AOT)_2$/isooctane ternary system. By gradually increasing the amount of water in a solution of $Cu(AOT)_2$ 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 $w = [H_2O]/[SA]$, 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

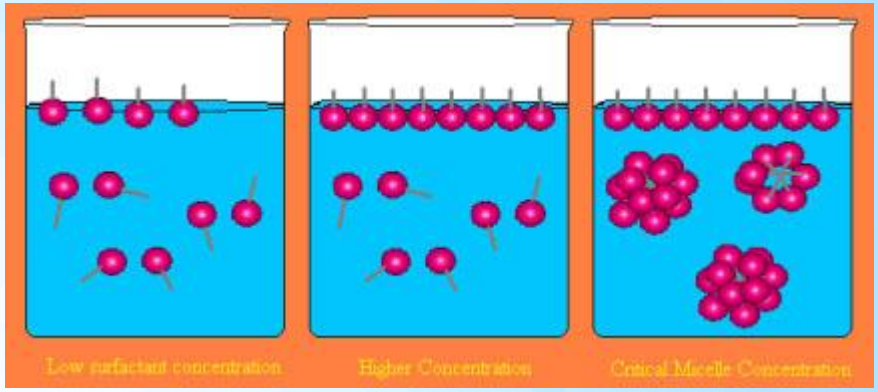
Funkcionalizovaný surfaktant: surfaktant je svázán s prekurzorem nanočástice.

Reaktant ve formě protiiontu:

Cu(AOT)2 nebo Ag(AOT) Připravený ve vodném prostředí smícháním Na(AOT) s CuSO4 či AgNO3

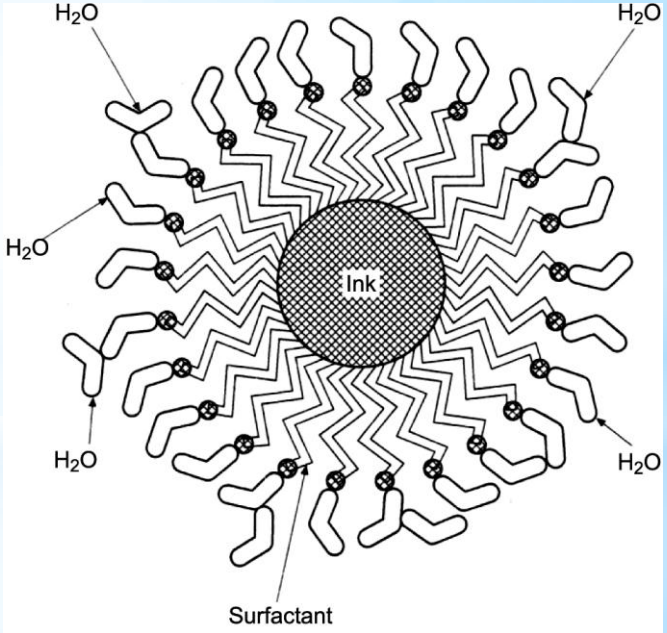
Transport hmoty v micelárním roztoku

Reorganizace micelárních struktur (výměnné reakce s disperzním prostředím)



Složení micelární vrstvy (zbytková voda, adsorbční vrstvy)

Transport látek přes micelární membrán (O2, CO2, 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 (1-5000nm3)

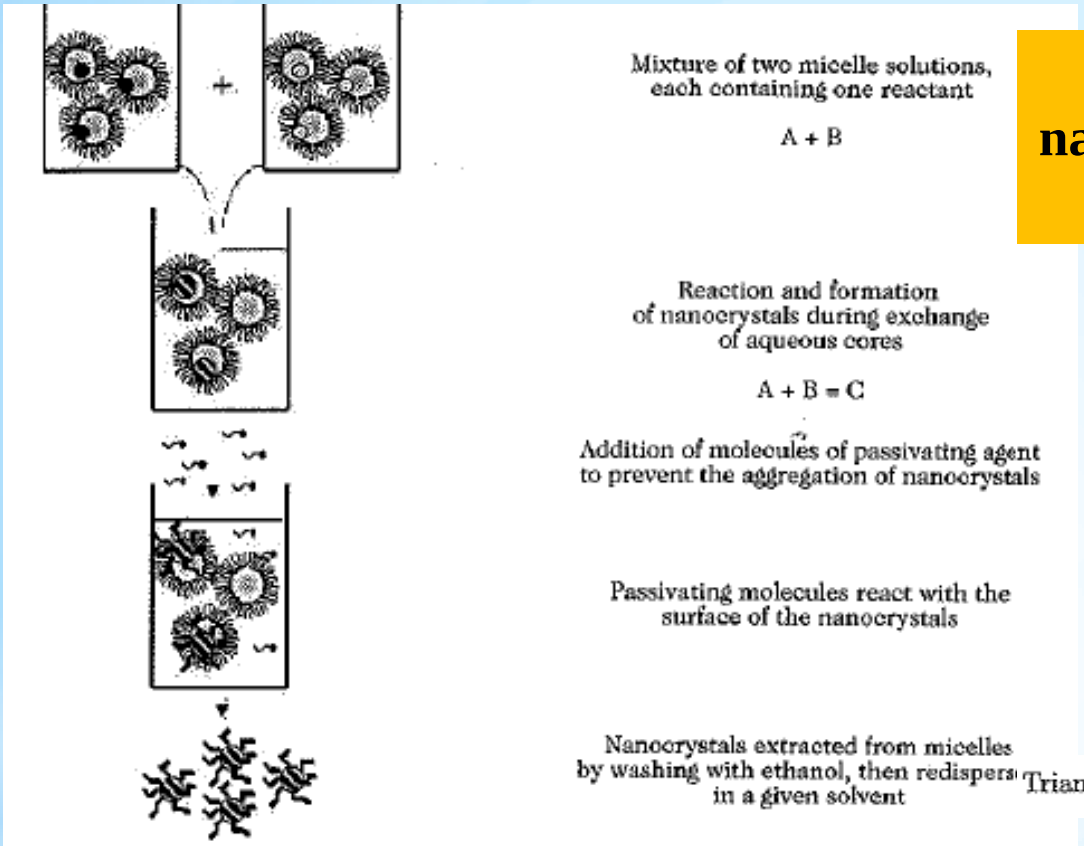
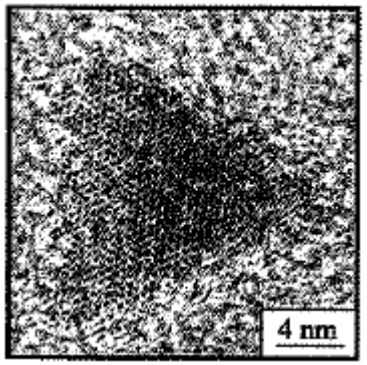


Fig. 18.9. Synthesis and extraction of nanocrystals

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



Triangular CdS nanocrystal obtained using a reverse micelle system

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***

$$AgNO_3 + 2NH_2C_{12}H_{25} \xrightarrow{CH_3CN} [Ag(NH_2C_{12}H_{25})_2]NO_3$$

3hod míchání, filtrace, sušení

Acetonitril rozpouští AgNO3 i surfaktant, komplex s dodecylaminem je funkcionalizovaný surfaktant, rozpustnost i disociace v acetonitrylu 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“

$$[Ag(NH_2C_{12}H_{25})_2]NO_3 \xrightarrow{\Delta t}$$ **Ag nano**

„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+ za vzniku nanokrystalu Ag NPs.
Jaká je role NO3- při růstu nanokrystalu ?
Jaký je tvar micely ? (zřejmě koule)
Co se oxiduje ? (NH2 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)**

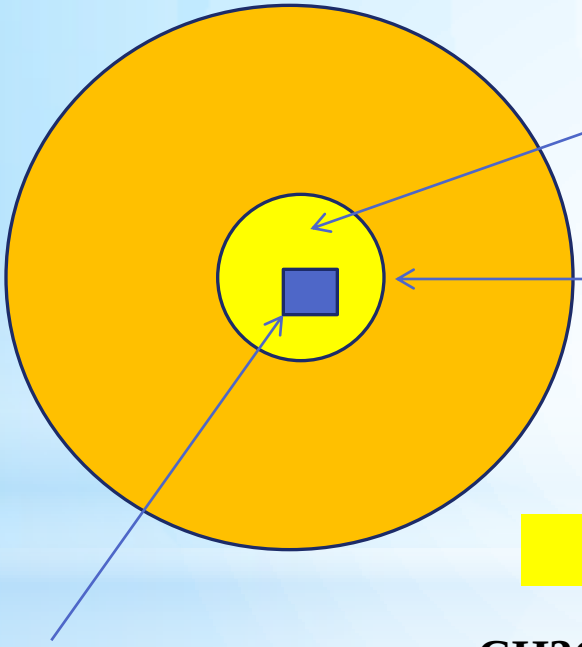
Jaké děje probíhají při promývání a převodu do toluenu ?
V kterém kroku se odstraňuje přebytečný dodecylamin?

„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, odstřeďována a výsledná sraženina roztřepána v toluenu. „

Příklad použití reverzní micelární syntézy:
Příprava Ag NPs na ÚCh

Dodecylamin



Metanol + $NO3^-$

$^+Ag\ (NH2\text{-}C12H25)2$

Redukce Ag+ (t=190-200stC)

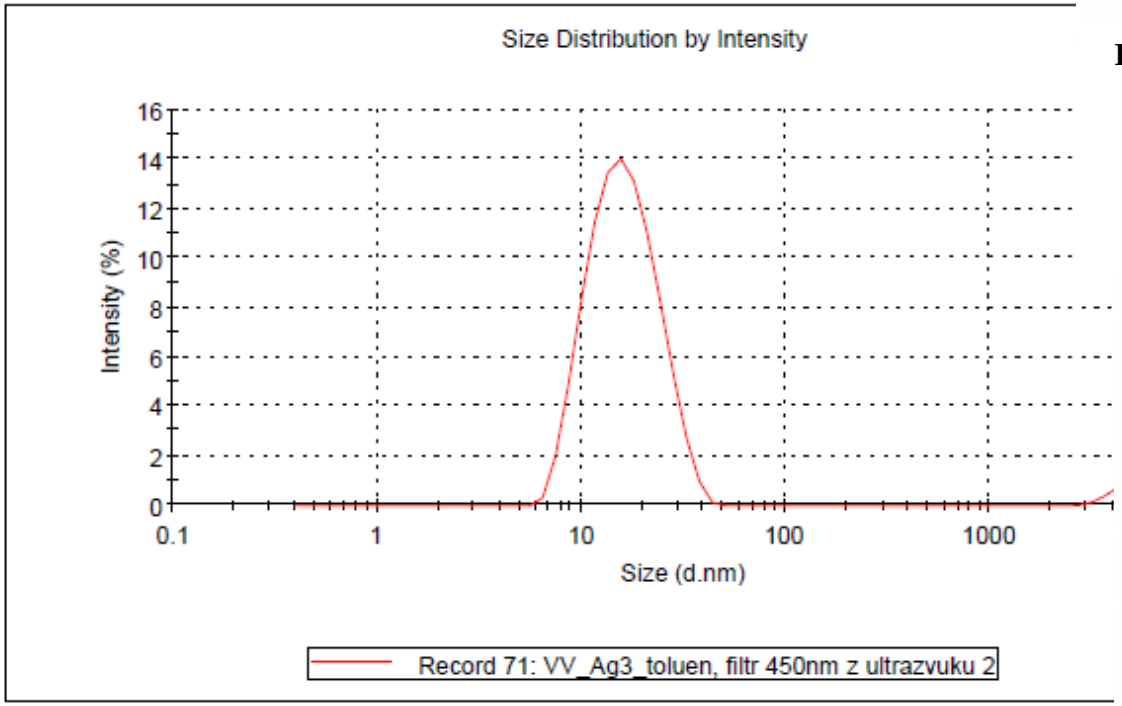
$CH3OH + 4[Ag\ (NH2\text{-}C12H25)2]^+ + H2O \rightarrow 4Ag + CO + 4H^+$

Růst Ag krystalu (krystalové roviny ovlivněny NO3-).

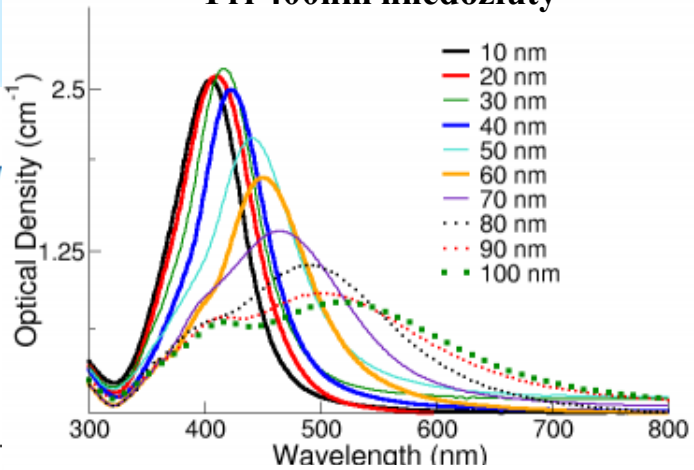
Velikost syntetizovaných Ag NPs + info z literatury

Results

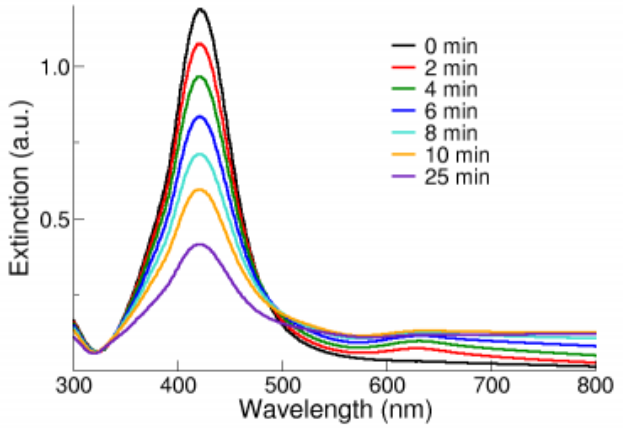
			Size (d.nm...	% Intensity
Z-Average (d.nm):	16,02	Peak 1:	17,00	96,3
PdI:	0,224	Peak 2:	4754	3,7
Intercept:	0,775	Peak 3:	0,000	0,0
Result quality	Good			



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



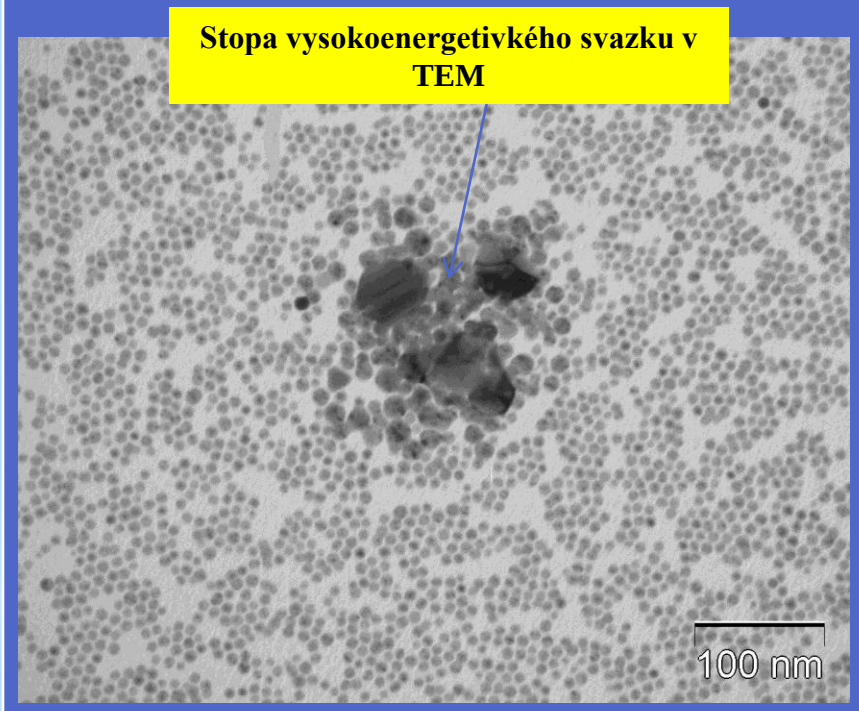
Extinction (the sum of scattering and absorption) spectra of NanoXact silver nanoparticles with diameters ranging from 10 - 100 nm at mass concentrations of 0.02 mg/mL. BioPure nanoparticles have optical densities that are 50-times larger.)

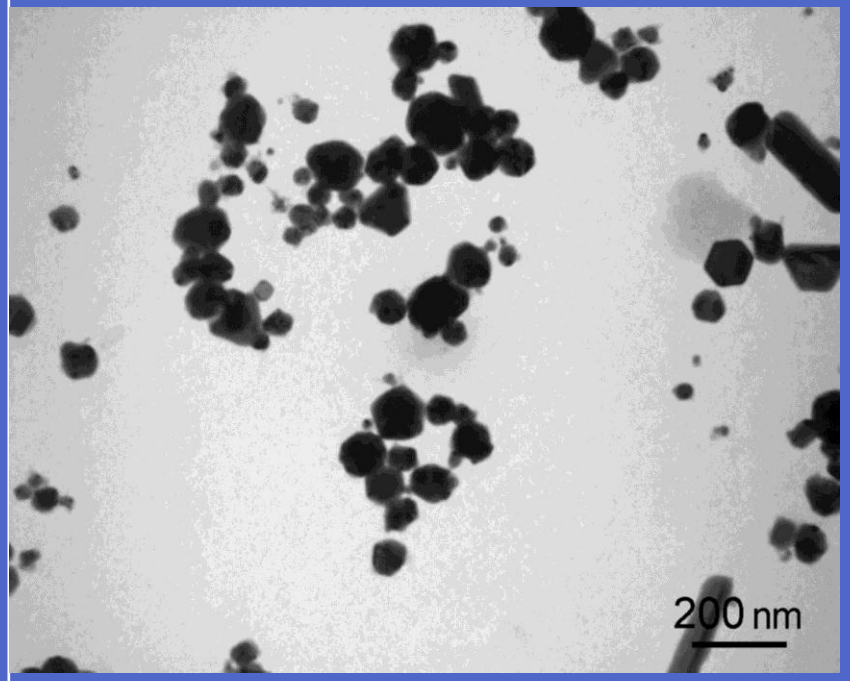


Extinction spectrum of 50 nm NanoXact silver nanoparticles undergoing aggregation.

http://nanocomposix.com/kb/silver/optical-properties

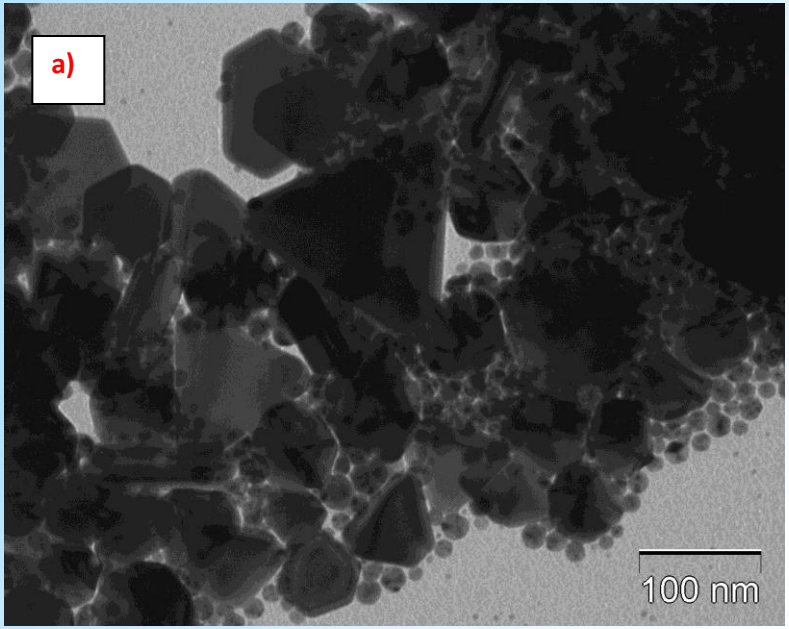
Mikroskopie „správných“ Ag NPs na ÚCh

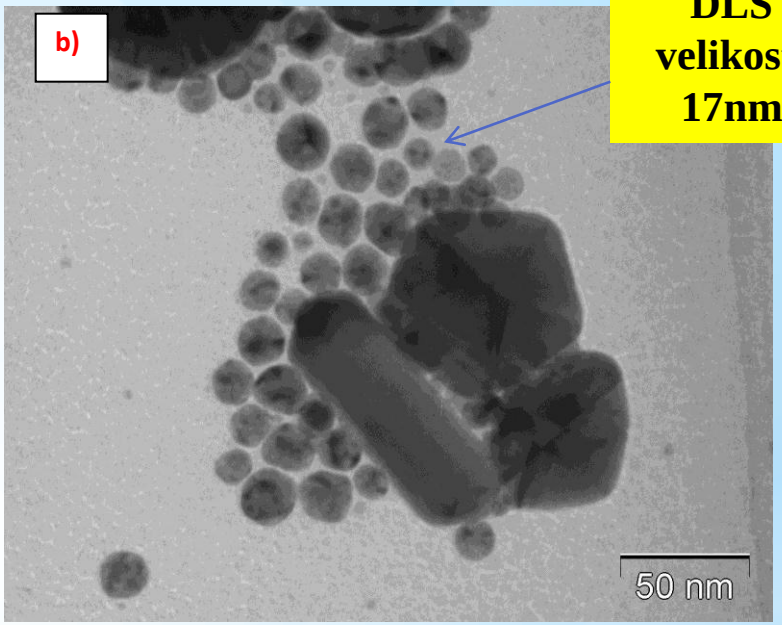




Obr.1. Bimodální distribuce Ag-nanočástic po syntéze (vlevo) a po 250 dnech skladování v toluenu (v pravo). TEM.

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 surfaktamtu

Vliv jiných látek a PAL na přípravu NPs

Anionty ovlivňující povrchovou energii kryst. rovin

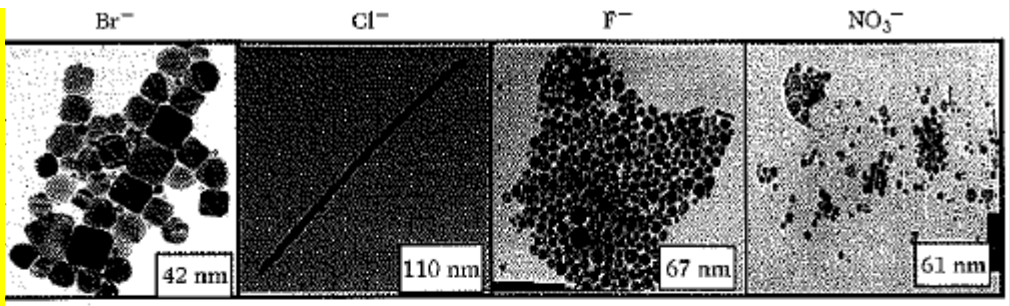


Fig. 18.13. Effect of different anions on the shape of copper nanocrystals

PAL podporující vznik nanodisků různé velikosti

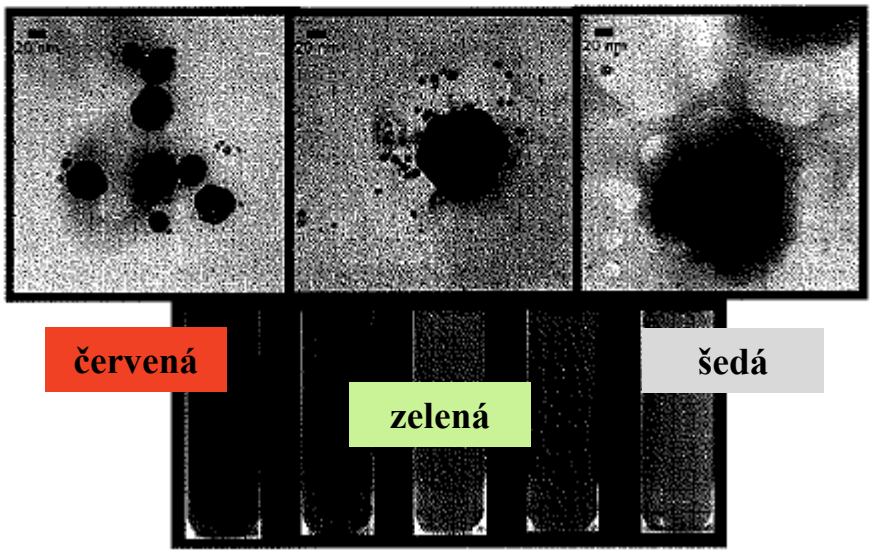
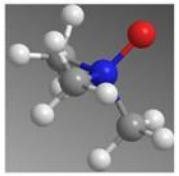


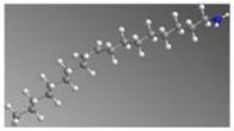
Fig. 18.14. Controlling the size of silver nanodisks by the amount of reducing agent. Solutions of silver nanodisks of different sizes. See also the colour plate

Využití nanoreaktorů při syntéze WO(3-x) nanotyček

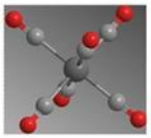


TANO

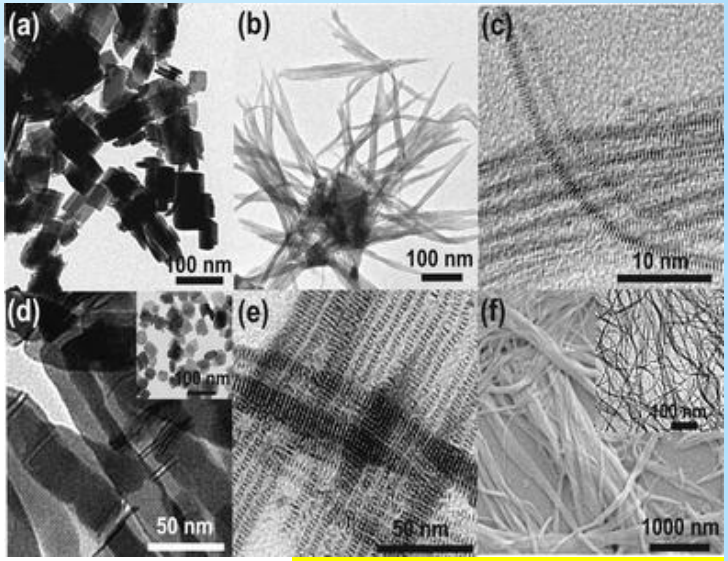
$Me_3NO{\cdot}2H_2O$ (Trimethylamine *N*-oxide)



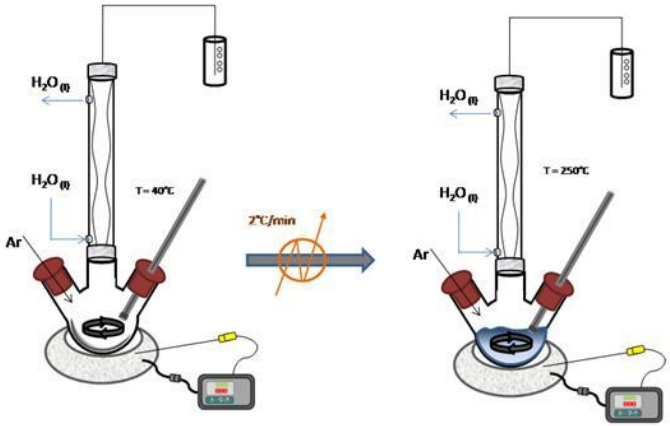
Oleylamine

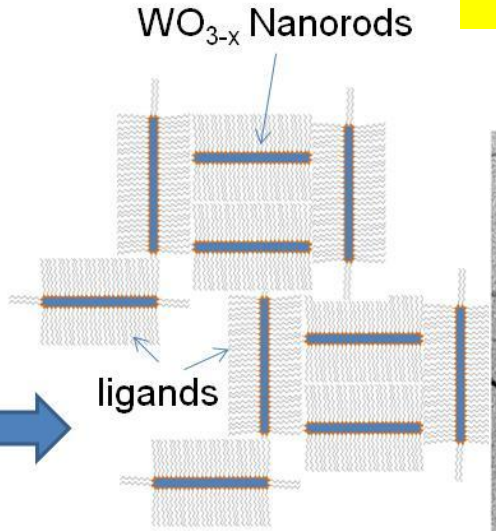


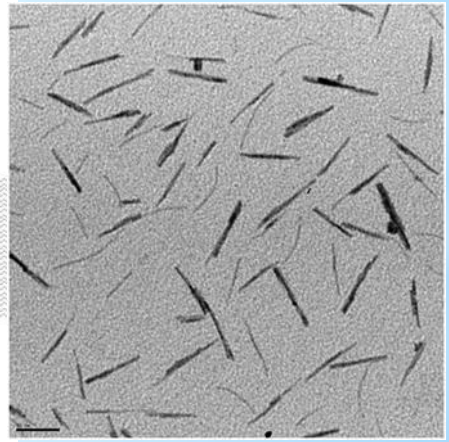
$W(CO)_6$



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

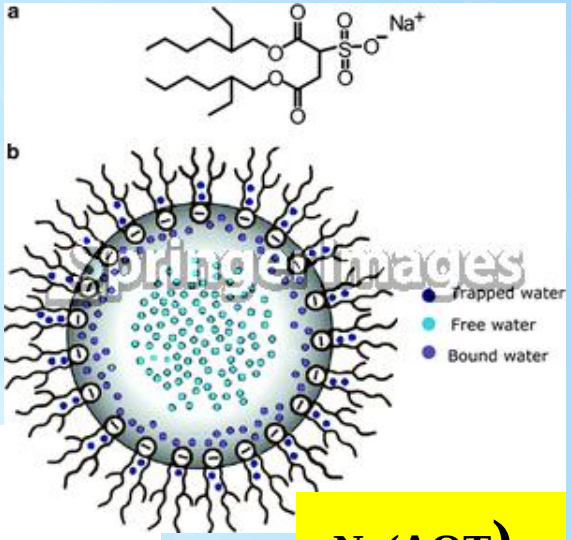




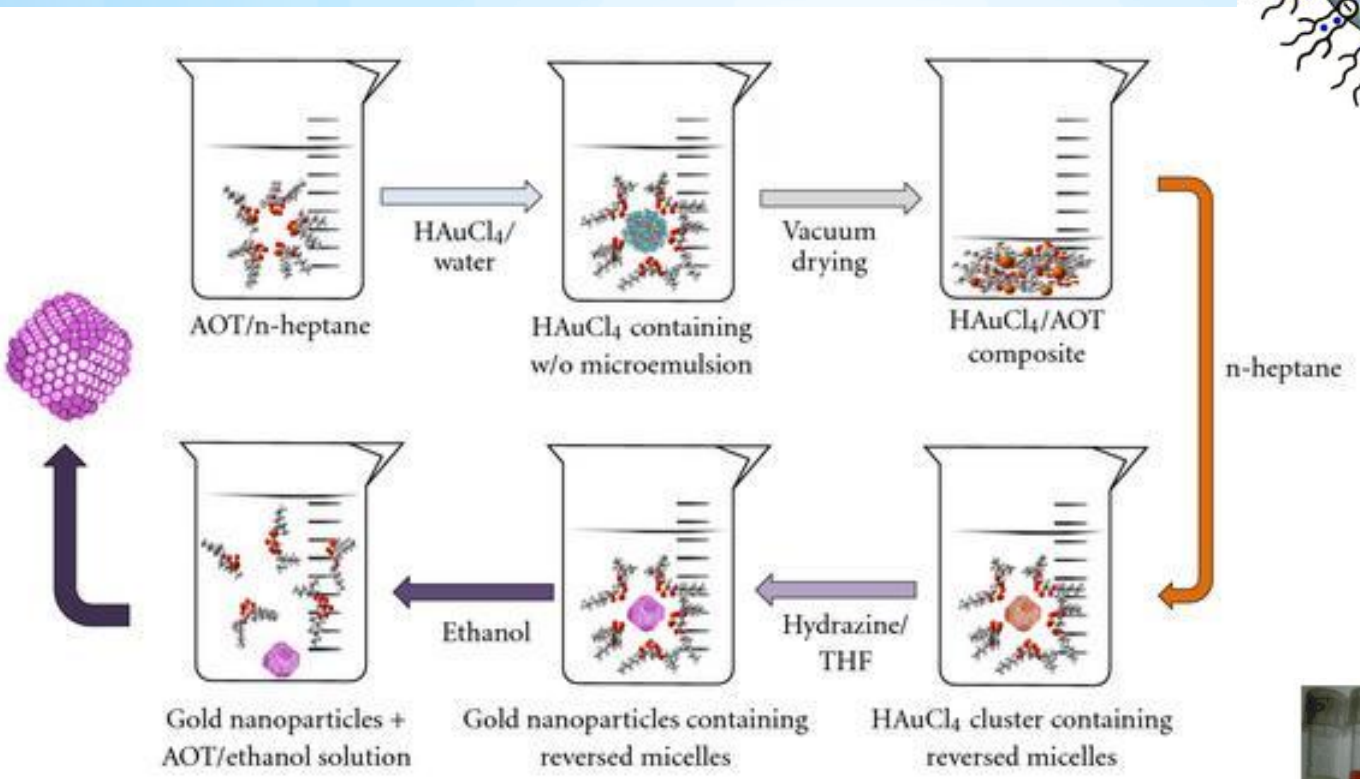


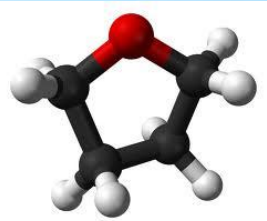
http://cnx.org/content/m23038/latest/

Redukční příprava Au Hydrazinem v reverzních micelách



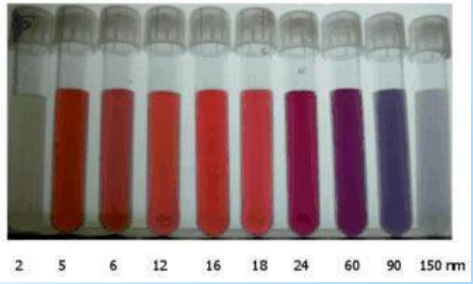
Na(AOT), obsahuje zbytkovou vodu



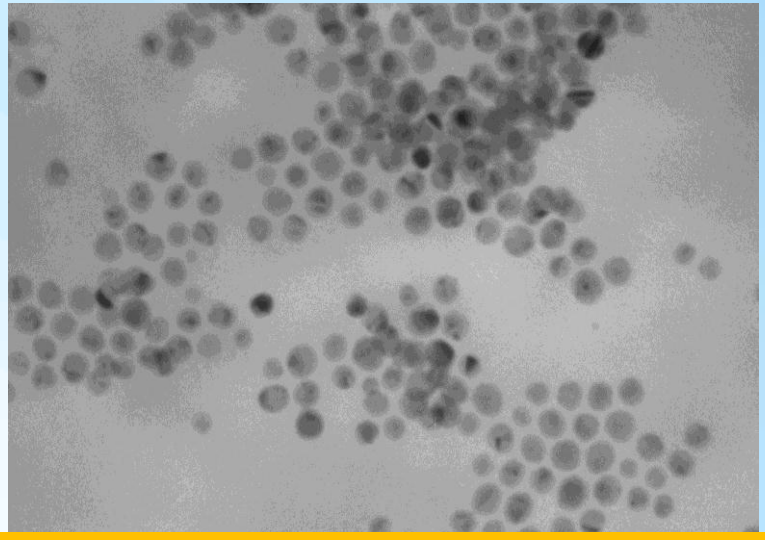


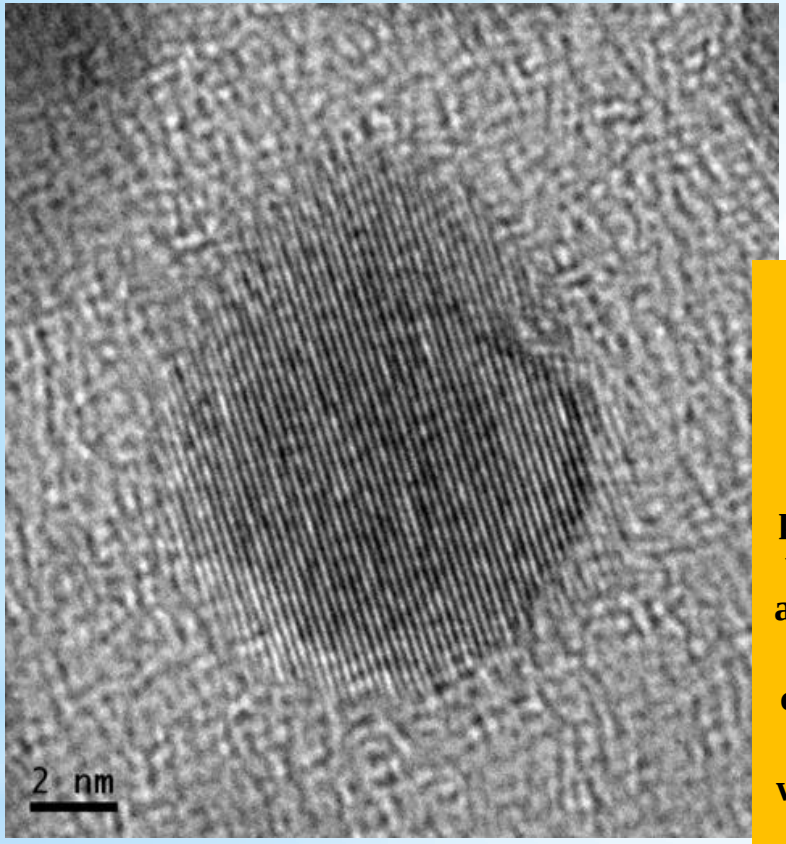
THF: Tetrahydrofuran

Au NPs:



A co CuNi NPs?

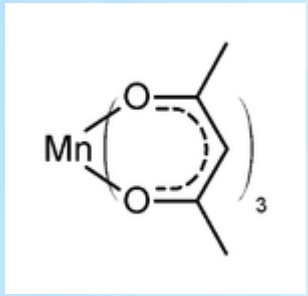


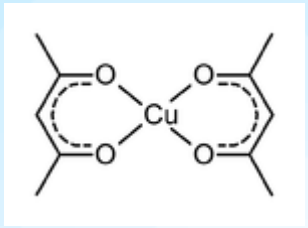


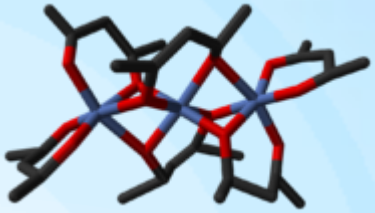
The Cu-Ni alloy nanoparticles were prepared by solvothermal reaction from nickel acetylacetonate $Ni(acac)_2$ and copper acetylacetonate $Cu(acac)_2$ precursors in a particular stoichiometric ratio under an inert atmosphere of nitrogen [08Zha]. The molecular precursors were dissolved in oleylamine and this solution was injected into a hot solvent composed of 1-octadecen 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 ?

$M^{z+} + z\ (acacH) \rightarrow M(acac)_z + z\ H^+$





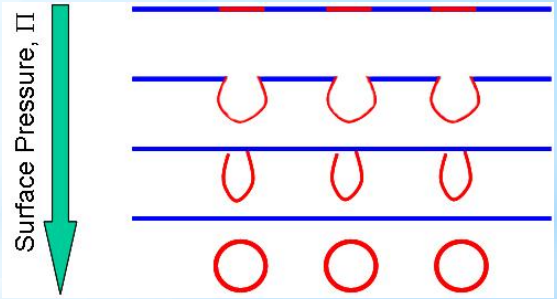


$[Ni(acac)_2]_3$

Metal acetylacetonates viz:
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 $M(acac)_z$?
Jak je to s redox potenciálen Cu a Ni z prekurzorů?



1-octadecen

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

Syntéza Me NPs v roztoku reverzních micel:

Organické prekursory kovů:

- Komplexy kovů (Me(AcAc)z,
- Funkcionalizované surfaktanty (viz Ag NPs)

Ovlivnění tvaru:

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

Stabilizace:

-PAL

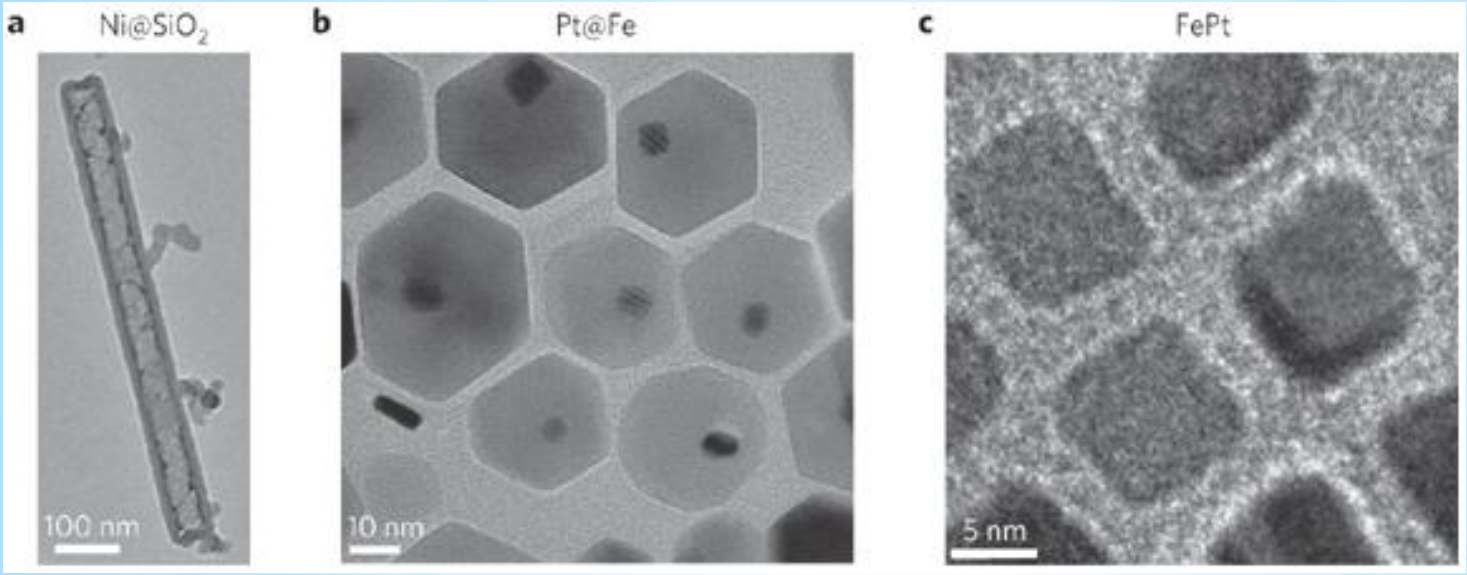
Redukční činidla:

- Organické alkoholy (CH3OH, polymerní: PVA,…
- Silná anorganika: $NaBH_4$, Hydrazin,..
- Jiné organické látky

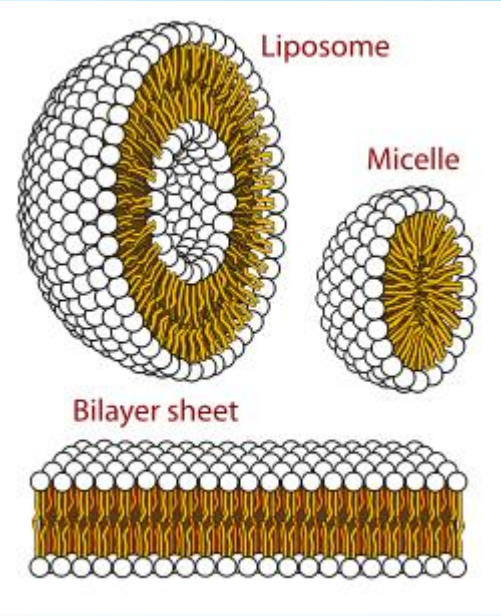
Promývání rozpouštědly:

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

Diskuse



a, Size-controlled Ni nanorods coated with SiO_2. 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