

Дәріс 7.

Наноматериалдар мен нанобөлшектерді сулы ортада синтездеу әдістері. Синтездеудің гидро- және сольвотермальды әдістері.

Дәрістің жоспары:

- 1 Наноматериалдарды сулы ортада синтездеу
- 2 Синтездеудің гидро- және сольвотермальды әдістері.
- 3 Синтездеудің оңтайлы технологиялық параметрлері

Гидротермалды синтездеу әдісі деп бейорганикалық қосылыстарды химиялық реакциялар арқылы жабық жүйеде алуды айтамыз. Бұл әдіс сулы ерітінділерде 97 - 100°C, және одан да жоғары температураларда және 1 атм-дан жоғары қысымда жүргізіледі. Бұл әдіс судың жоғары температурасы мен қысымында, (гидротермалды ерітінділерді) тұрақты шарттарда, тіптен ерімейтін бейорганикалық қосылыстарды ерітуге арналған. Мұндай бейорганикалық қосылыстарға оксидтер, силикаттар, фосфаттар, германаттар, сульфидтер жатады. Судан басқа еріткіш ретінде кейбір қышқылдардың, негіздердің және тұздардың су ерітінділері де қолданыла алады. Оларды қосылыстардың ерігіштігін жоғарылататын «минерализаторлар» деп те атайды.

Гидротермалды синтез процесін жүргізу негізгі компоненттердің қоспаларын белгілі температура мен қысымда қыздыру (мысалы, металл гидроксидтерінің отырғызылған қоспалары) болып табылады. Ерітіндіге енген компоненттер бір-бірімен реакцияға түсіп жаңа байланыс түзеді, ол алдыңғыға қарағанда термодинамикалық стабилді болып келеді:

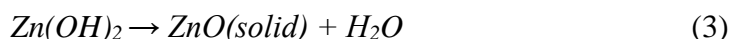


Сонымен қатар, гидротермалдық шарттар кезінде метастабильді өнім пайда болады (М), стабилді фазаға қарағанда тұрақтылығы аз болып келеді. Бұл кезде компоненттердің әрекеттесуі былай жүреді:



Температураны, қысымды, ортаның рН немесе ерітіндіні өзгерту арқылы осы әрекеттесудің параметрлерін тиімді басқарып және соңғы өнімнің сапасына байланысты стабилді немесе метастабильді фаза алуға болады.

Гидротермалды синтездеу әдісі егер алыну қажет материал ерімейтін немесе суда және басқа да еріткіштерде төменгі ерігіштік қасиетке ие болса, онда оны бастапқы заттардан синтездеуге болады. Мысалы, ZnO судағы ерітіндісінен синтездеу үшін мырыштың тұзын алуға болады (нитрат, хлорид, ацетат, т.б). Еріту кезінде мырыш иондары пайда болады, олардың гидроксид-иондармен әрекеттесуі тұрақсыз Zn(OH)₂ пайда болуына әкеледі, ол реакция барысында мырыш оксидіне өтеді:



Ерітіндіде кристалдардың пайда болуын екі этапқа бөлуге болады: кристалдардың нуклеациясы пайда болуы және одан кристалдардың өсіп шығуы. Сондықтан да кристаллиттердің нуклеациясы және өсу температурасы ZnO-нің әр түрлі морфологиялы бөлшектерінің пайда болуына жауапты. Реакция кезіндегі бөлшектер қолданылатын бастапқы заттарға, концентрацияға, рН және температураға тәуелді болып келеді.

Қондырғылары күрделі және жоғары температура талап етілетін бу сұйық кристалл БСК (890°C), газдық фазадан химиялық отырғызу (~ 500°C) және электрохимиялық отырғызу әдістерімен салыстырғанда гидротермалды әдіс арқылы реттелген мырыш оксиді нанобіліктерінің кең көлемде алынуы экономикалық тиімді. Реакция су немесе басқа да ерітінділерде жүргізіледі. Ерітінді ретінде су пайдаланылса, процесс гидротермалды, ал ерітінді ретінде метанол, этанол, жоғары молекулалы спирттер пайдаланылатын болса процесс сольвотермалды деп аталады.

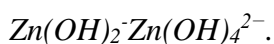
Гидротермалды әдістің артықшылықтары:

- 1) ZnO нанобіліктерінің біртекті қабатымен жабылған үлкен ауданды құру мүмкіншілігі;
- 2) ерітіндіге батыру жолы арқылы ZnO нанобіліктің ұзындығы мен сипаттамалық қатынастарының ұлғаюы;
- 3) алынған нанобіліктердің тығыздығы жоғары;
- 4) экономикалық тұрғыдан алғанда тиімді;
- 5) тыйым салу зонасының енінің кеңдігі.

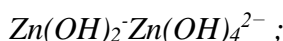
Реакция жылдамдығының төмендігі, жеткіліксіз таза өнімінің алынуы және оның кристалдығының төмен дәрежесі бұл әдістің негізгі кемшіліктеріне жатады. Гидротермалды әдіс көлемі 50-300 мл болатын автоклавтарда жүргізіледі. Өңдеу ұзақтығы 10 минуттан 24 сағатқа дейін созылады. Қысым жоғарылаған кезде қайнау температурасы да жоғарылайды, сондықтан процесті өте жоғары температурада жүргізуге болады. Температураның өсуімен заттардың ерігіштігі де өседі, нәтижесінде өнімді отырғызу реакциясы баяулайды.

Гидротермалды процесс ZnO кристалдық құрылымын алуға қолданылады. Сонымен қатар, бұл әдістің көмегімен өлшемдері бойынша жақын біртекті ZnO бөлшектерін алуға болады.

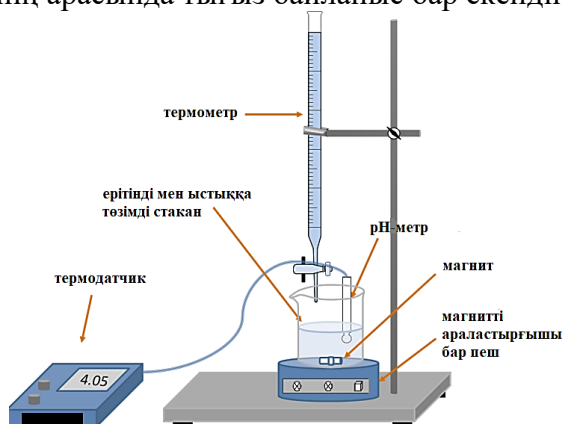
Тәжірибелер нәтижесі алдын ала араластырудан кейін бастапқы зат ретінде реттелген қоспалар болады:



Аморфты қоспалар үшін



Zn(OH)₂ аморфты түрі Zn(OH)₂ еруі және ZnO отырғызу арасында тепе-теңдік құрай алмайды, себебі ол тұрақты Zn(OH)₂ қарағанда оңай ериді. ZnO көп мөлшері ерітіндіні ұстап тұру кезінде бастапқы этаптарында пайда болады, және олар жоғары беттік энергиясына, электростатикалық күштеріне байланысты агрегатталады. Алынған ZnO ұнтақтарының фотокатализі ультракүлгін жарықтың әсерінен су ерітіндісінде деградацияға ұшыраған болады. Нәтижелер бөлшектердің фотокатализдік активтілігі мен морфологиялық өлшемдерінің арасында тығыз байланыс бар екендігін көрсетеді.



Сурет 7.1 – Төмен температурада гидротермалды синтездеу әдісінің тәжірибелік қондырғысы

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Гидротермалды синтездеу әдісін түсіндіріңіз
- 2 Гидротермалды әдістің негізгі артықшылықтарын атаңыз
- 3 Негізгі технологиялық параметрлерді атаңыз

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.