

Otrzymywanie nanoproszków i nanocząstek ceramicznych

w kontekście kondensacyjnych,
chemicznych metod wytwarzania
koloidów

Norbert Moskała, nmos1@agh.edu.pl

AGH, WMiC, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, 2019 r.

Arbitralna klasyfikacja chemicznych metody wytwarzania nanoproszków / nanocząstek

**Mokre metody
chemiczne**

Synteza w fazie stałej

Synteza w gazie

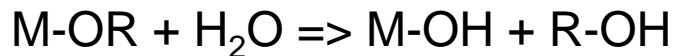
Metoda zol-żel

Metoda szeroko stosowana do wytwarzania nanocząstek tlenków metali i półmetali (SiO_2)

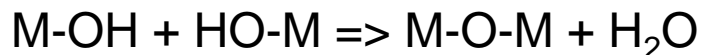
M-OR: np. TEOS
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

M-OR w roztworze alkoholowym

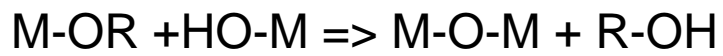
M = Ti, Zr, Si, itp.



HYDROLIZA prekursorów metaloorganicznych



KONDENSACJA z wydzieleniem wody



KONDENSACJA z wydzieleniem alkoholu

zol

Cząsteczki M-O-M łączą się w coraz większe klastry (\downarrow mobilność elem. strukt.)

żel

polimeryzacja / „polimeryzacja”

żel
(bezipostaciowy)

suszenie,
kryształizacja

nanocząstki

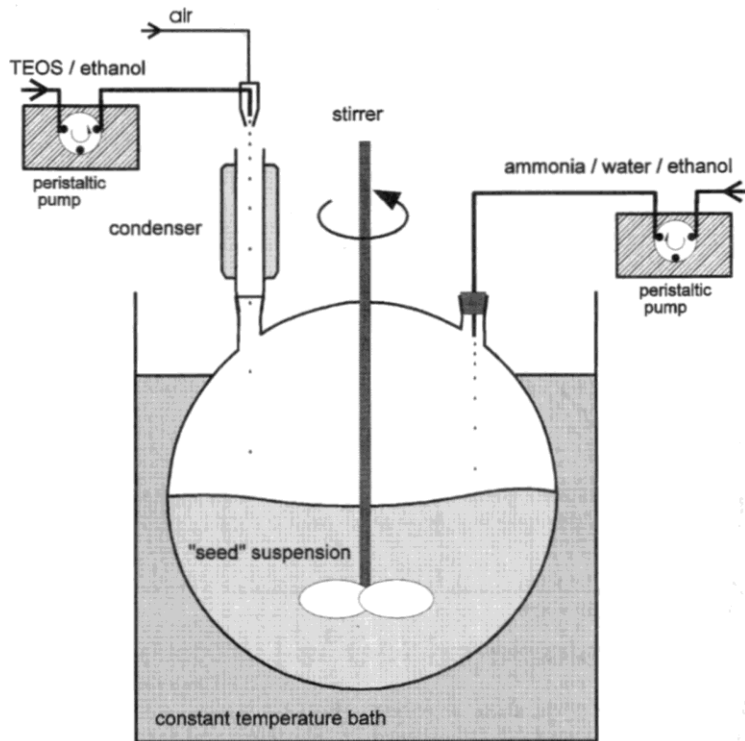
- lite kształtki;
- warstwy;
- aerożele, itp.

W trakcie syntezy proszków wykorzystuje się zasadowe środowisko procesu, przeciwnie jest przypadku otrzymywania litych układów, np. warstw.

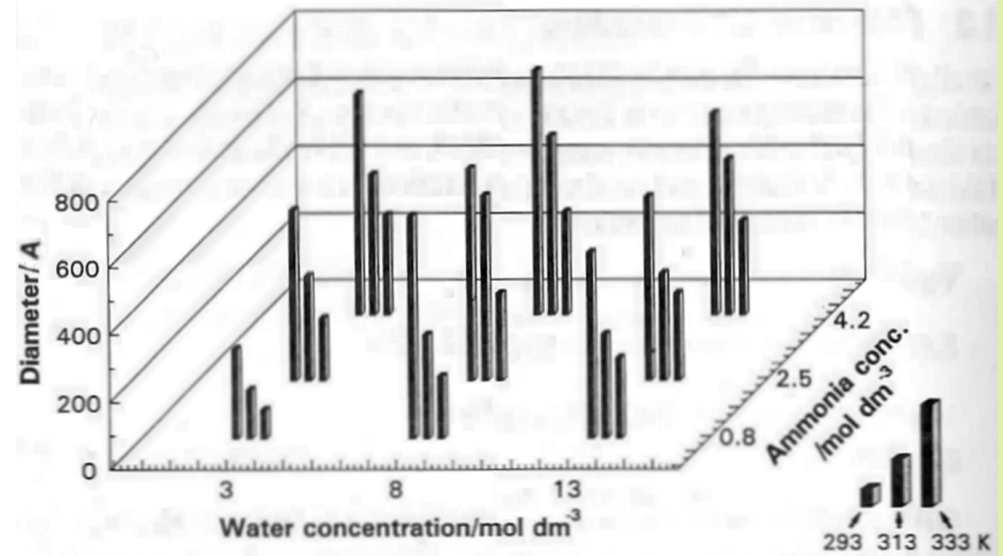
Metoda zol-żel

Wzajemne proporcje szybkości reakcji hydrolizy i kondensacji są odpowiedzialne za wielkość finalnych cząstek.

Typowym jest, że im wolniejszy i bardziej kontrolowany jest etap hydrolizy tym finalne nanocząstki mają mniejsze wymiary.



Poprzez kontrolę stężenia wody można kontrolować szybkość hydrolizy, a przez to wielkość cząstek.

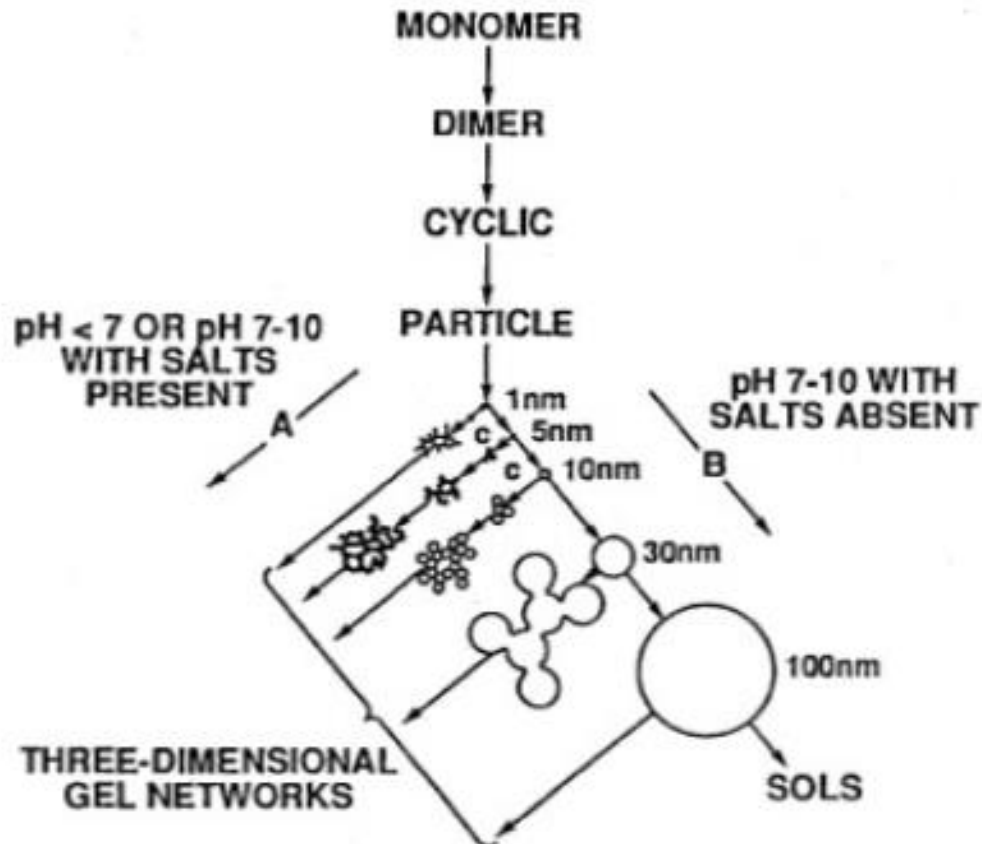


Wielkość cząstek SiO₂ w zależności od warunków procesu zol-żel

H. Giesche, J.Eur.Ceram.Soc 14, 189-204, 1994

Metoda zol-żel

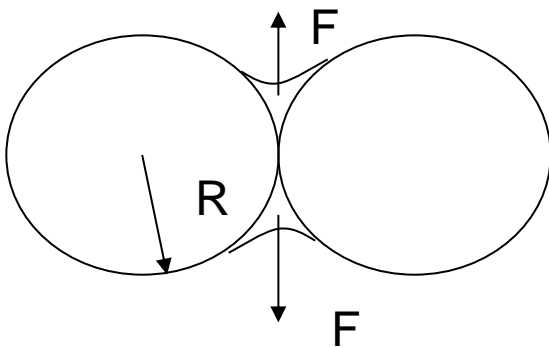
Dodatkowo, poprzez **zmianę temperatury, pH i dodatek soli** (substancji o charakterze soli) też można wpływać na etapy polimeryzacji i wytwarzania się nanocząstek, ich wzrostu oraz łączenia się w łańcuchy. Tym samym kontrolować wielkość nanocząstek i morfologię proszku.



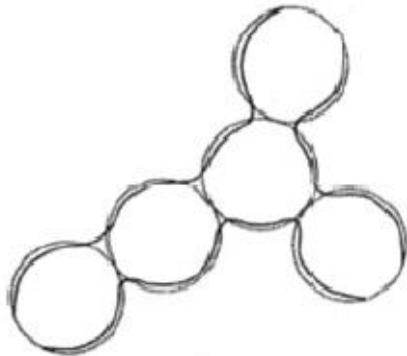
Metoda żel-żel

Suszenie

W ostatnich etapach suszenia występuje zjawisko agregacji cząstek. Ziarna proszku zbliżane są do siebie poprzez siły kapilarne tworzone przez meniski resztkowej cieczy.



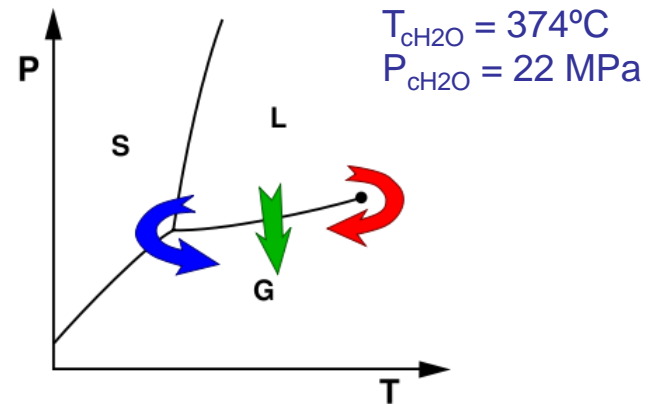
$$F \propto \gamma \cdot \frac{1}{R}$$



Metoda zaradcza:

Suszenie kriogeniczne – liofilizacja

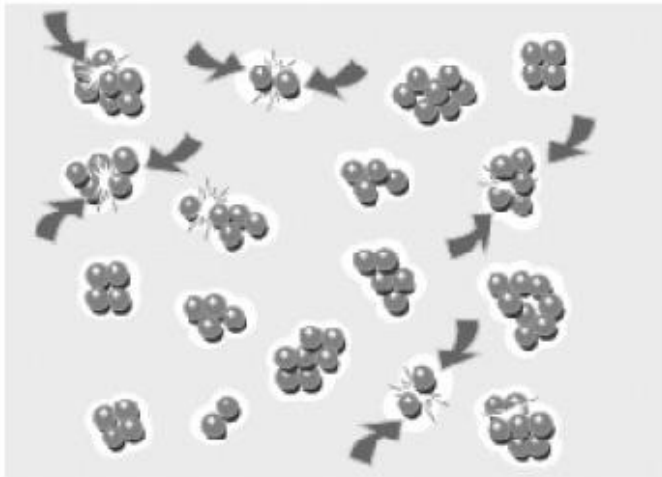
Suszenie nadkrytyczne



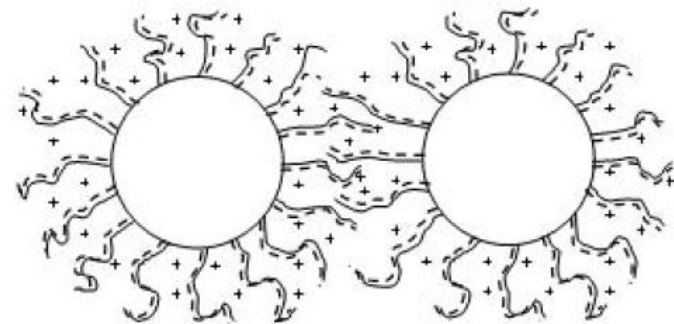
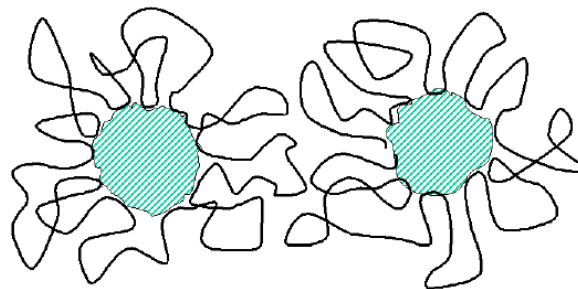
Metoda zol-żel

Suszenie

Agregacji sprzyjają oddziaływania typu van der Waalsa pomiędzy nanocząstkami.



Dodatek polarnego polimeru, adsorbującego się na powierzchni nanocząstek wprowadza oddziaływania odpychające, przeciwdziałające przyciąganiu van der Waalsa – efekt steryczny i/lub elektrostatyczny.



Metoda zol-żel

Krystalizacja

Wygrzewanie w temperaturach rzędu kilkuset stopni Celsjusza.

Krystalizacja hydrotermalna w autoklawie, temp. do ok. 250°C, ciśnienie autogeniczne pary wodnej

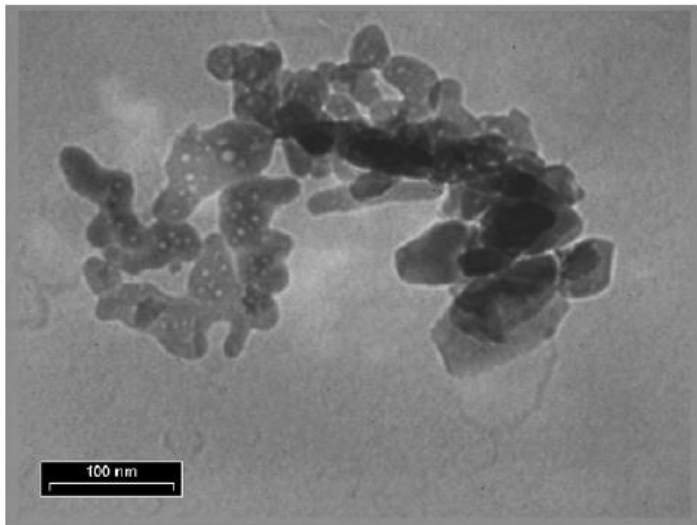
Metoda zol-żel

Krystalizacja

Wyrzewanie w temperaturach rzędu kilkuset stopni Celsjusza.

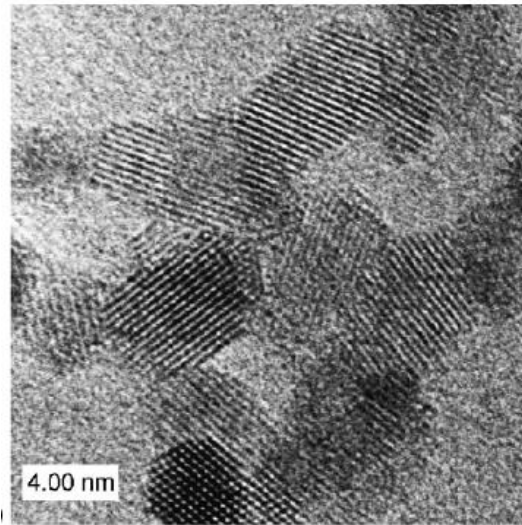
Krystalizacja hydrotermalna w autoklawie, temp. do ok. 250°C, ciśnienie autogeniczne pary wodnej

Przykłady nanocząstek/nanoproszków otrzymanych metodą zol-żel:



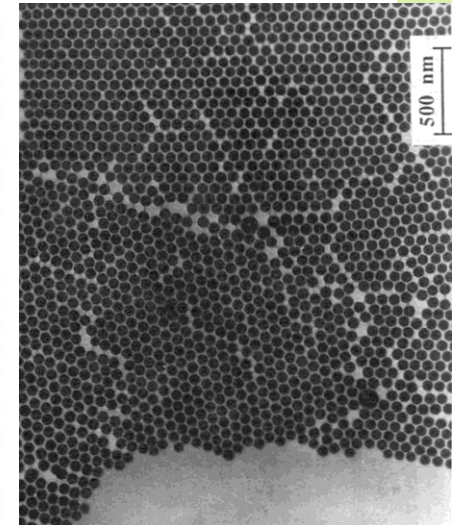
Hydroksyapatyt,

M.H. Fathi i inni J. Mat. Proc. Techn. 202 (2008) 536–542



ZrO₂,

V.V. Srdić, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 3145–3151

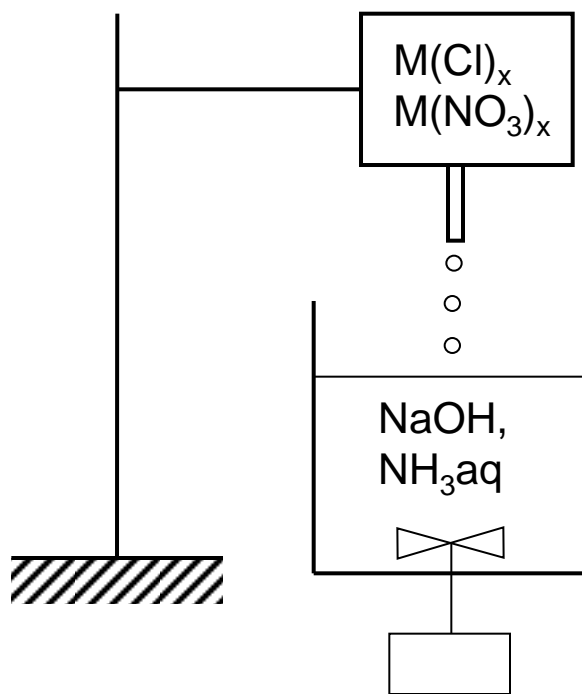


SiO₂,

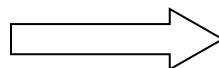
K. Osseo-Asare, Colloids Surf 50:321–329, 1990

Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

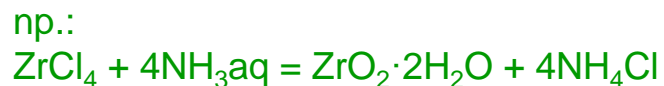
Współstrącanie



W przypadku mieszaniny soli, np. $ZrOCl_2$ i YCl_3 , można otrzymać jednorodną w skali cząsteczkowej mieszaninę uwodnionych tlenków, która po krystalizacji da nanocząstki roztworu stałego



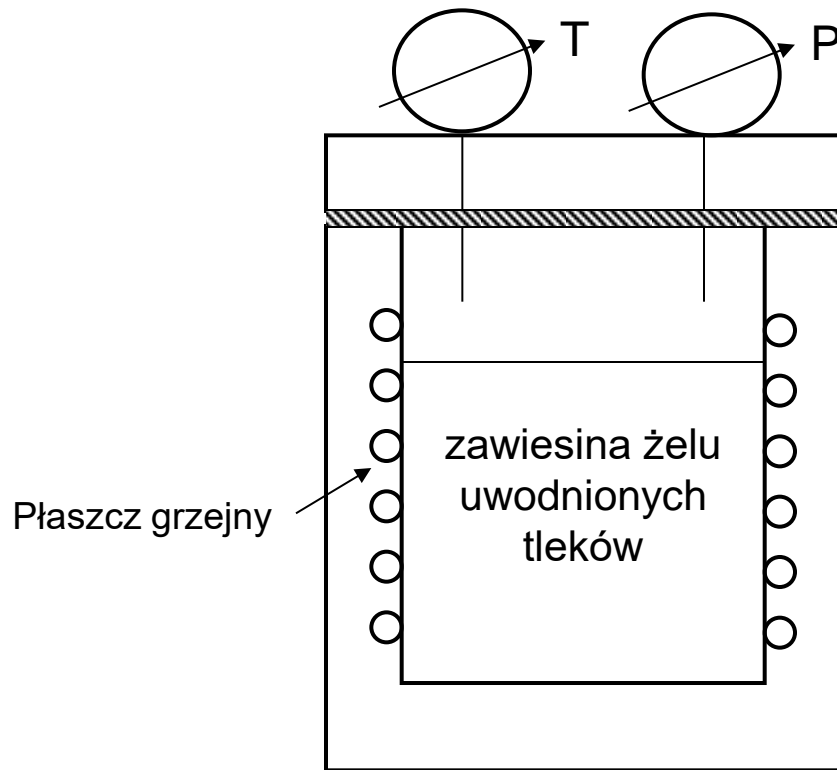
Bezpostaciowy
żel uwodnionych
tlenków



Kontrola temperatury, pH, stężenia roztworu soli i szybkości jego dozowania.

Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

Krystalizacja hydrotermalna



Rozpuszczanie materii i lokalne przesycenie się roztworu jest odpowiedzialne za zarodkowanie i wzrost krystalitów.

Szybkość zarodkowania i wzrostu zarodków zależy od parametrów procesu krystalizacji, tj. temperatury i ciśnienia, a także rodzaju medium ciekłego, pH, czy obecności tzw. mineralizatorów (soli nieorganicznych).

Przykładowe warunki krystalizacji nanocząstek ZrO_2 :

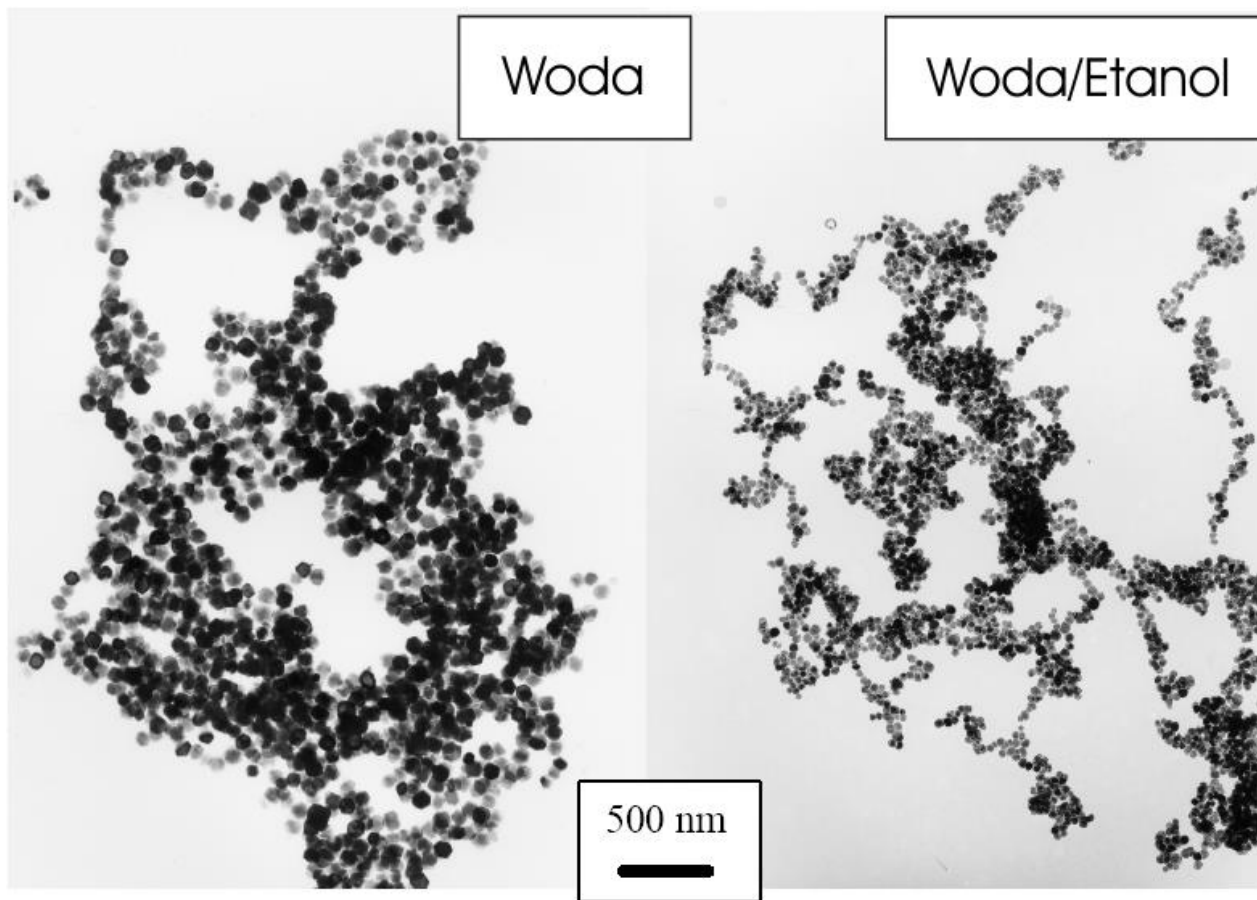
240°C, ciśnienie ok. 3 MPa

Schemat autoklawu, czyli hermetycznego zbiornika, w którym wytwarzane jest wysokie ciśnienie, autogenicznie, w trakcie jego ogrzewania – „efekt szybkowaru”.

Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

Wpływ środowiska współstrącania na wielkość nanocząstek Fe_3O_4

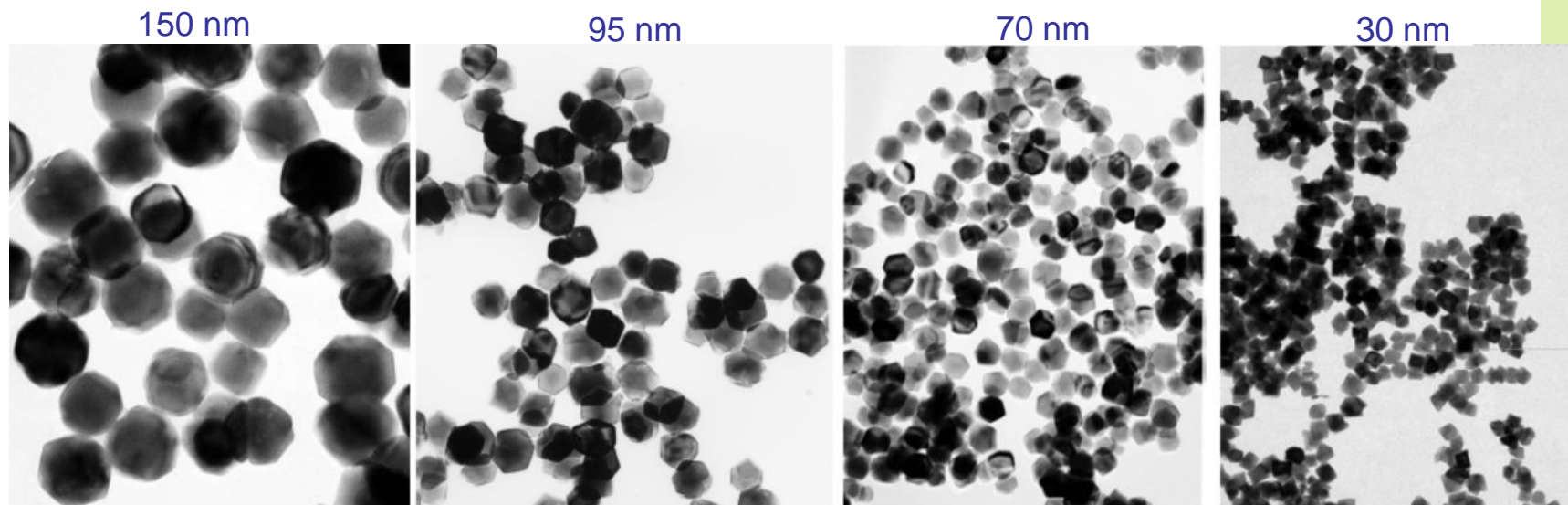
C. J. Serna, European Training Action on Nanomaterials, Madrid 2009



Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

Wpływ stężenia roztworu i nadmiaru zasady na wielkość cząstek Fe_3O_4

C. J. Serna, European Training Action on Nanomaterials, Madrid 2009



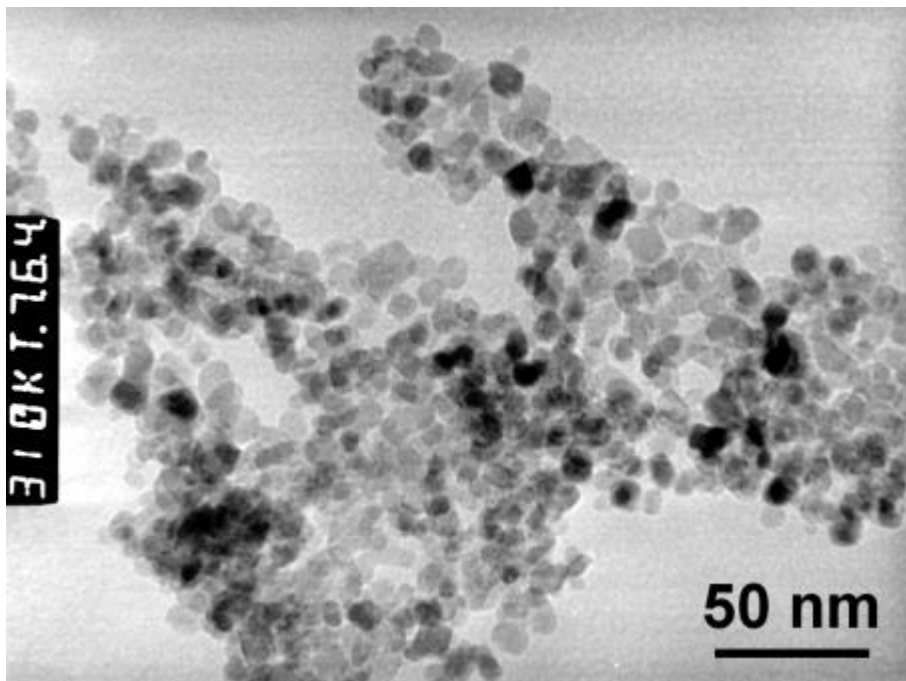
Spadek stężenia jonów Fe w wyjściowym roztworze

Wzrost nadmiaru OH^- z 0,0002 M do 0,02 M

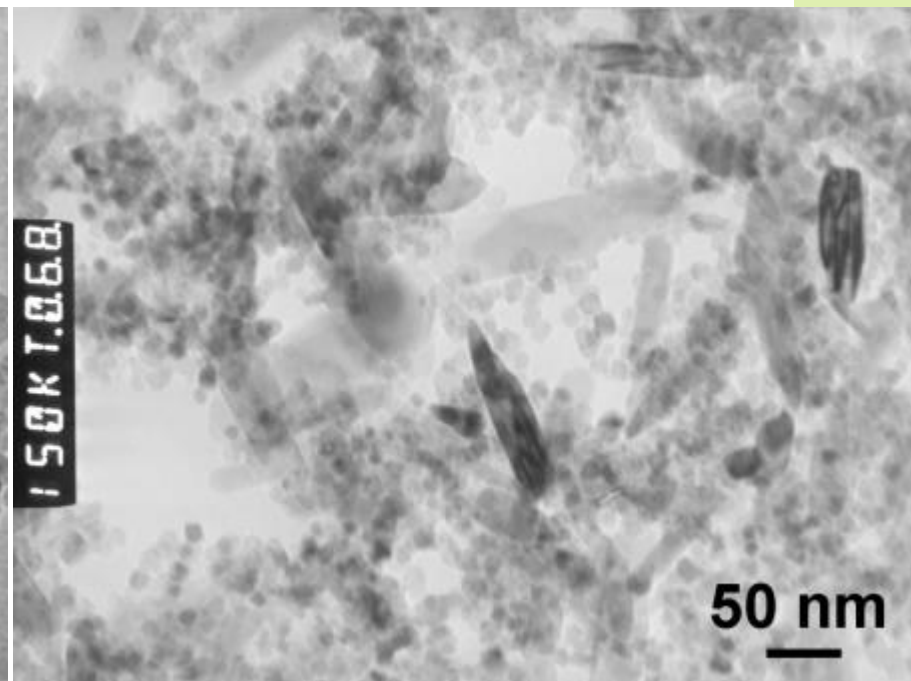
Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

Wpływ warunków krystalizacji na morfologię i wielkość nanocząstek ZrO_2

W. Pyda, AGH-Kraków



pH=8,2



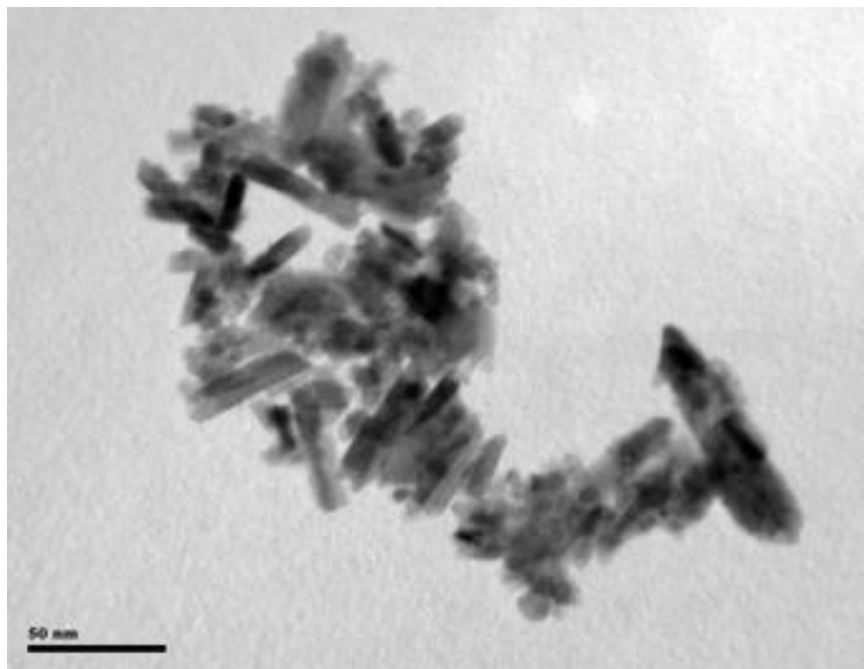
pH=12,4

temperatura krystalizacji 240°C, czas 6 godzin

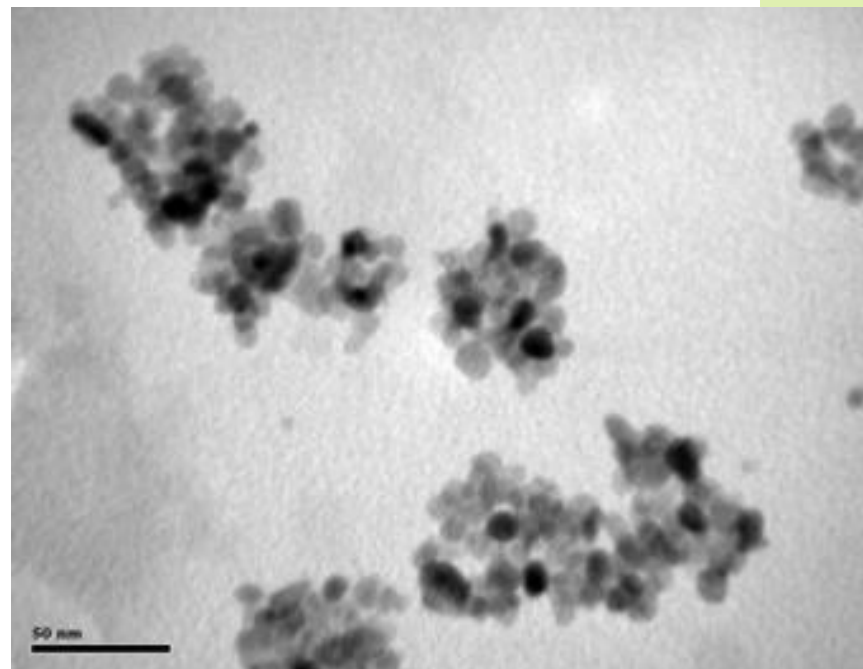
Współstrącanie i krystalizacja hydrotermalna

Wpływ warunków krystalizacji na morfologię i wielkość nanocząstek ZrO_2

W. Pyda, AGH-Kraków



w nasyconym 1M roztworze Na_2CO_3



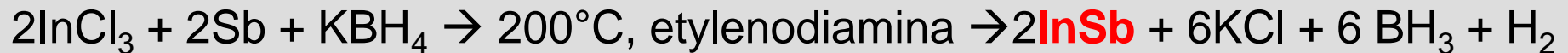
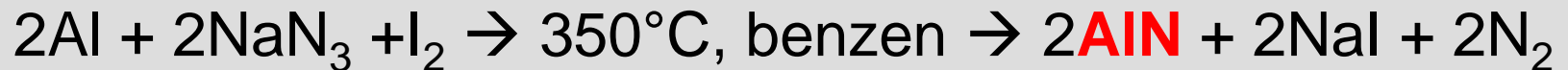
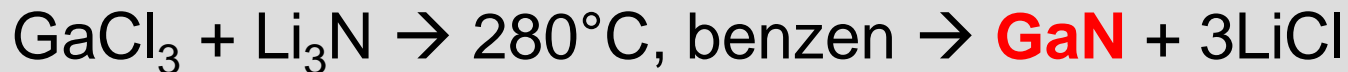
w czystej H_2O

temperatura krystalizacji $250^{\circ}C$, czas 4 godziny

Metody solwotermalne

Proces hydrotermalny jest szczególną odmianą tzw. metod **solwotermalnych**, w których wykorzystuje się reakcję chemiczną zachodzącą w środowisku cieczy, zwykle w podwyższonej temperaturze. Jako medium ciekłego używa się **rozpuszczalnika (solwentu) innego niż woda**, zwykle jest to **rozpuszczalnik organiczny lub stopiona substancja nieorganiczna np. jod, sól**. Czasami proces wspomagany jest energią ultradźwięków.

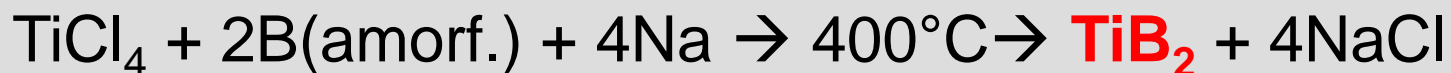
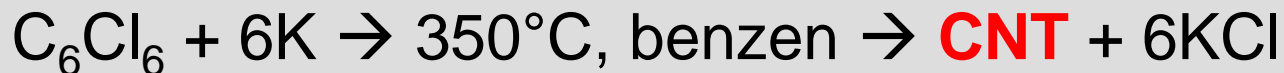
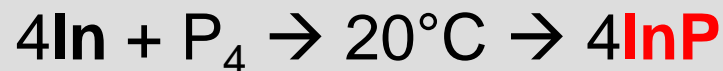
Oprócz tlenków, można tym sposobem uzyskiwać także nanocząstki: **azotków, arsenków, fosforków, antymonków, węglików, borków**, itp.; a nawet **nanorurki węglowe (CNT)**.



Metody solwotermalne

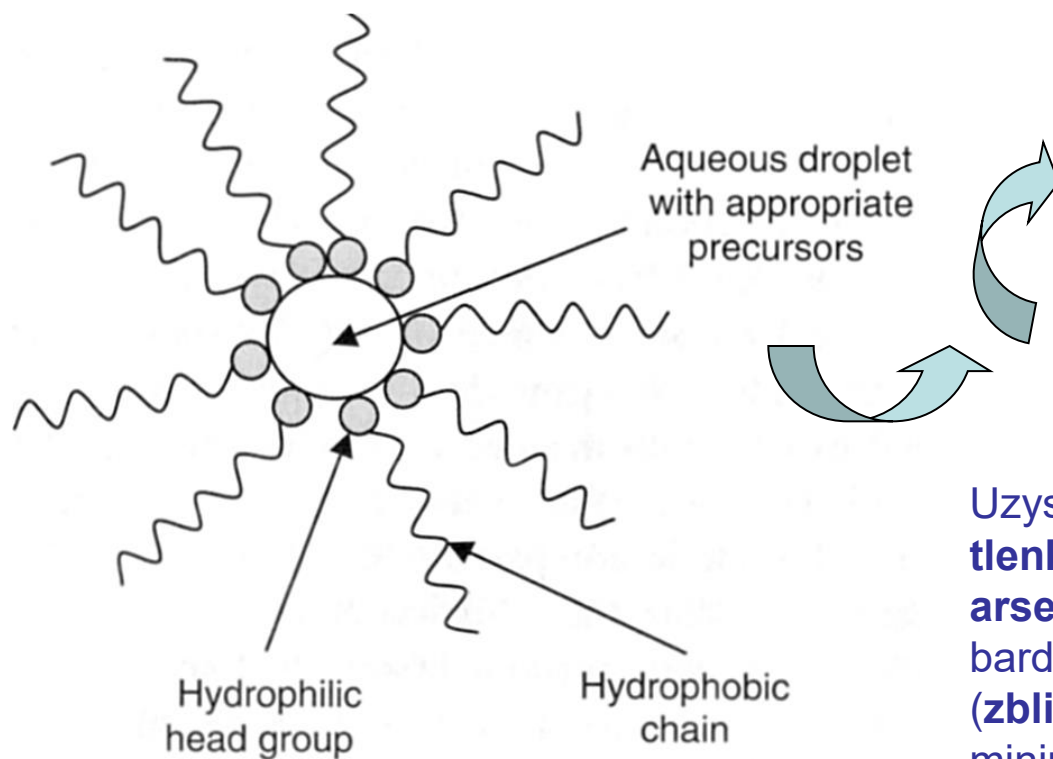
Proces hydrotermalny jest szczególną odmianą tzw. metod **solwotermalnych**, w których wykorzystuje się reakcję chemiczną zachodzącą w środowisku cieczy, zwykle w podwyższonej temperaturze. Jako medium ciekłego używa się **rozpuszczalnika (solwentu) innego niż woda**, zwykle jest to **rozpuszczalnik organiczny lub stopiona substancja nieorganiczna np. jod, sól**. Czasami proces wspomagany jest energią ultradźwięków.

Oprócz tlenków, można tym sposobem uzyskiwać także nanocząstki: **azotków, arsenków, fosforków, antymonków, węglików, borków**, itp.; a nawet **nanorurki węglowe (CNT)**.



Metoda mikroemulsji wodno-olejowej

Reakcje typu hydrolizy alkoholanów czy współstrącania (cząstki tlenkowe) lub redukcji soli (cząstki metaliczne) **przebiegają w mikro/nano reaktorze** będącym **kroplą wody** (roztworu wodnego) zawieszonym w **medium olejowym**. Zawiesina stabilizowana jest środkami powierzchniowymi.



- „ekstrakcja” nanocząstek (odwirowanie, filtrowanie)
- suszenie,
- przemywanie acetonem i H₂O
- obróbka cieplna

Uzyskiwanie nanocząstek **tlenków, siarczków, selenków, arsenków itp. oraz metali o bardzo jednorodnym kształcie (zbliżonym do kuli) i minimalnym rozrzucie wielkości – cząstki monodispersyjne.**

Synteza w fazie stałej

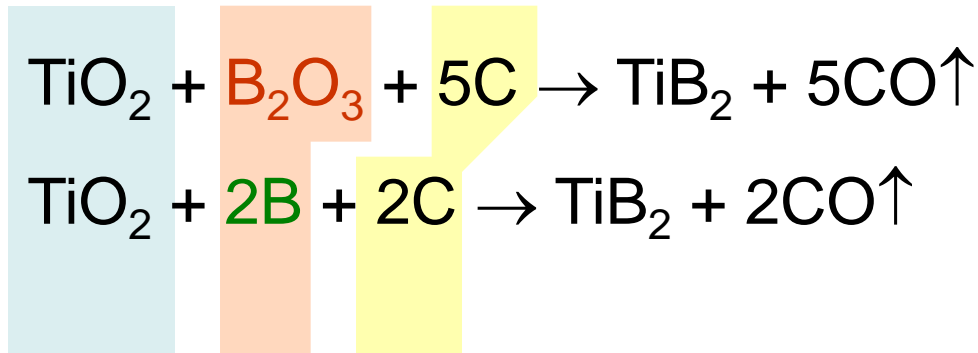
Metoda syntezy nanoproszków w fazie stałej wykorzystuje reakcje, biegnące zazwyczaj w wysokiej temperaturze, co nie sprzyja uzyskaniu niskiej agregacji/aglomeracji cząstek proszku. W związku z tym, po syntezie wprowadza się etap mielenia. Mielenie przeprowadza się w różnego typu młynach, w szczególności należy wymienić tu młyny mieszadłowe typu „attritor”.

Główne cechy:

- Wielkość cząstek oscyluje około 100-200 nm; dość duży rozrzut wielkości cząstek.
- Metodą tą można otrzymać bardzo szeroki wachlarz substancji, tj. tlenki, węgliki, borki, itd. Przykładem jest synteza SiC z pierwiastków, przebiegająca w złożu proszkowym składającym się z pirowęgla i nanometrycznego, amorficznego krzemu.
- Metoda ta nadaje się także do otrzymywania nanometrycznych proszków kompozytowych. Przykładem może być otrzymywanie proszku kompozytowego Y-ZrO₂/TiB₂.

Synteza w fazie stałej

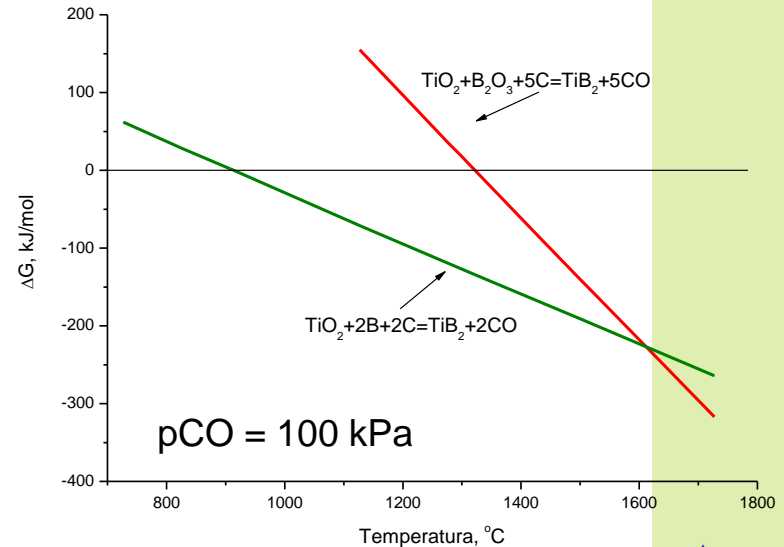
Otrzymywanie proszku kompozytowego
Y-ZrO₂/TiB₂



w roztworze
stałym ZrO₂

w formie
roztworu
alkoholowego
żywicy

warunki zapewniające dobrą jednorodność
rozprowadzenia substratów



źródło B₂O₃ – tani H₃BO₃

bor w formie amorficznej
(bardziej reaktywny
od formy krystalicznej).

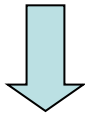
Analiza ΔG rozważanych reakcji syntezy pozwala zracjonalizować zestaw reagentów, choćby pod kątem minimalizacji temperatury, a przez to zagregowania finalnego proszku.

Synteza w fazie stałej

Otrzymywanie proszku kompozytowego Y-ZrO₂/TiB₂

**Nanoproszek
roztworu stałego**

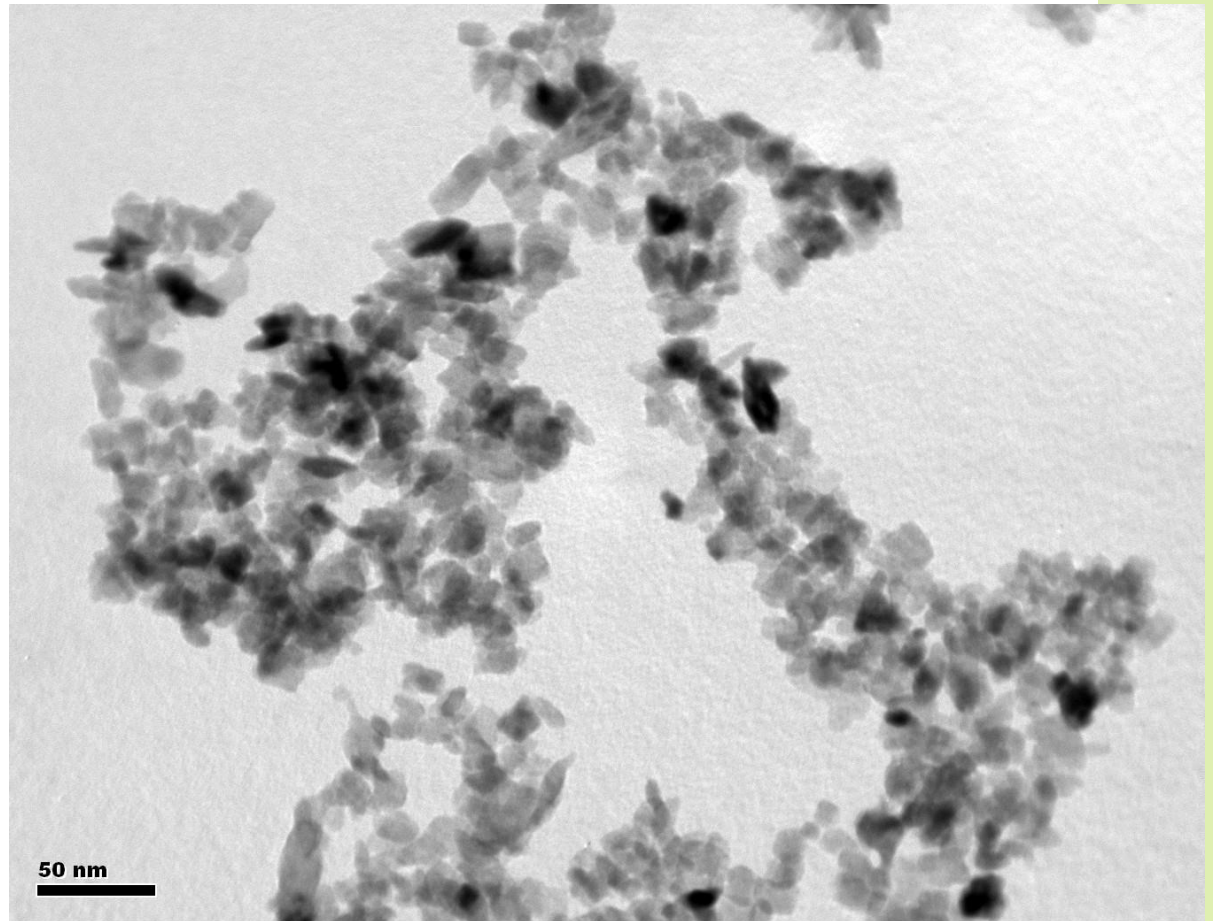
2,5% mol. Y₂O₃ –
18% mol. TiO₂ –
79,5% mol. ZrO₂



Segregacja Ti⁴⁺ w obszarze
przypowierzchniowym
ziarna. Obszar ten ma
szerokość ok. 6 nm, a
stężenie Ti⁴⁺ jest w nim 5
razy większe niż w objętości
ziarna [1].

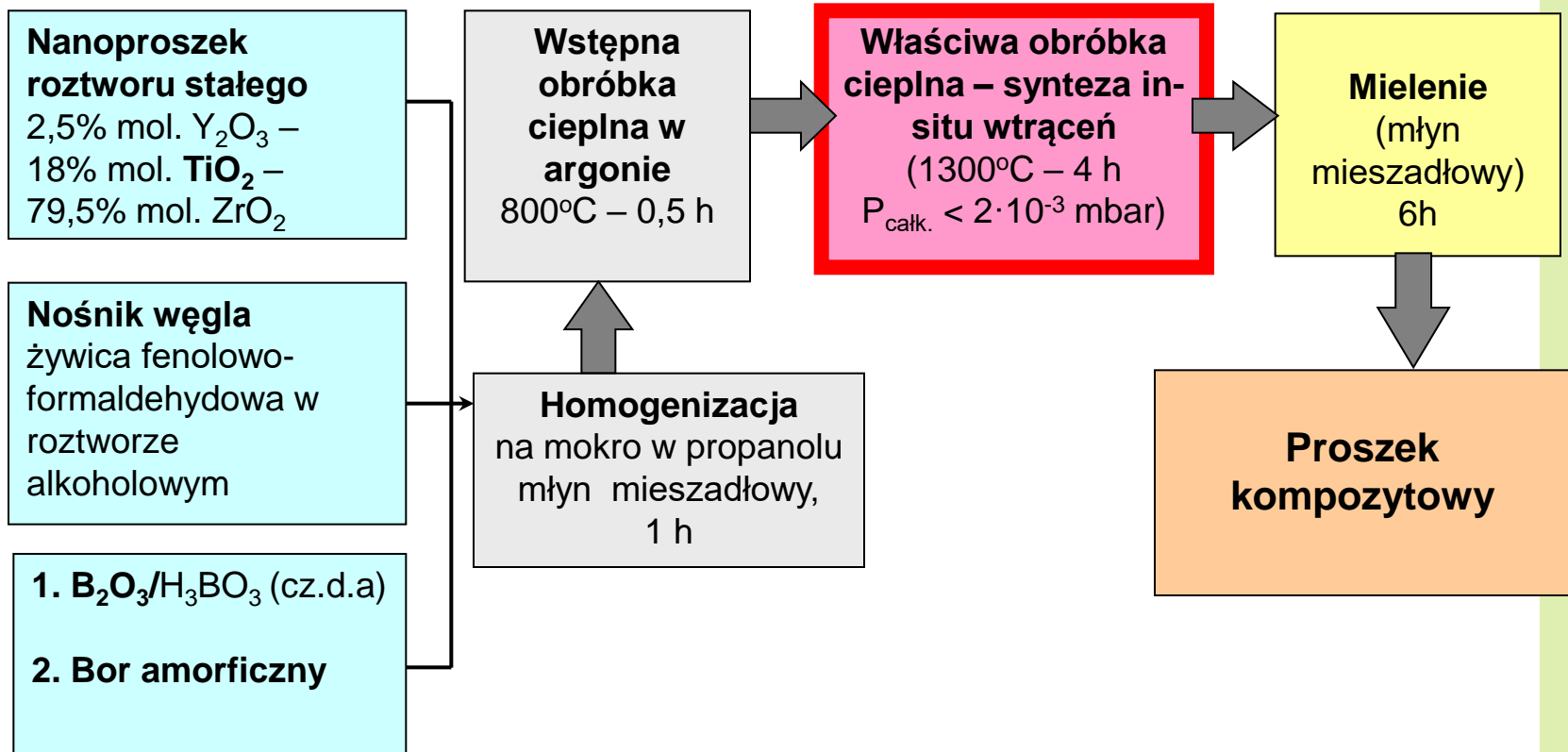


Dostępność TiO₂ w reakcji w
fazie stałej.



Synteza w fazie stałej

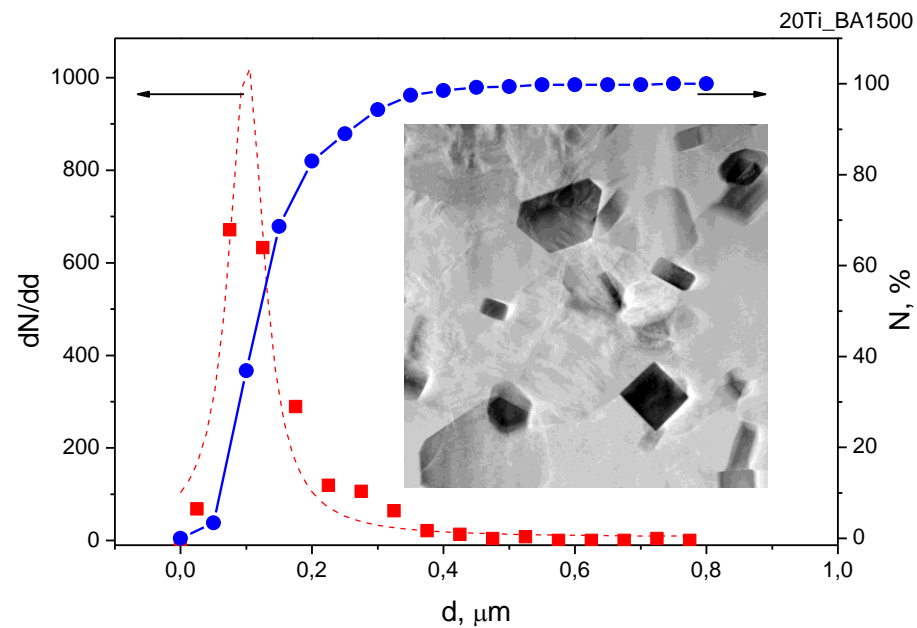
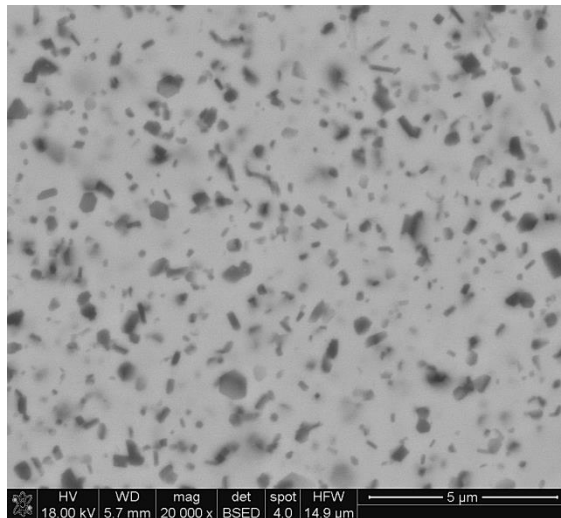
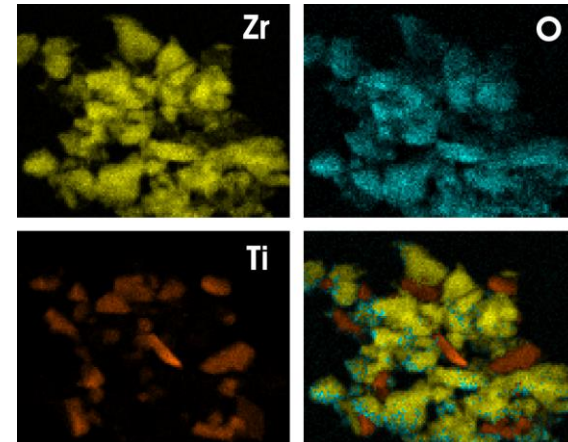
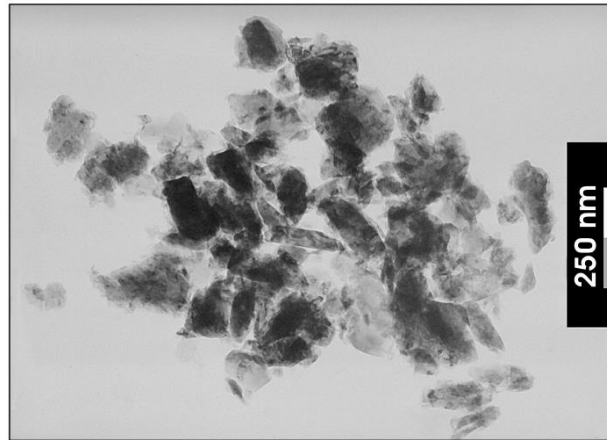
Otrzymywanie proszku kompozytowego Y-ZrO₂/TiB₂



Synteza w fazie stałej

Nanoproszek kompozytowy Y-ZrO₂/TiB₂ i jego spieki

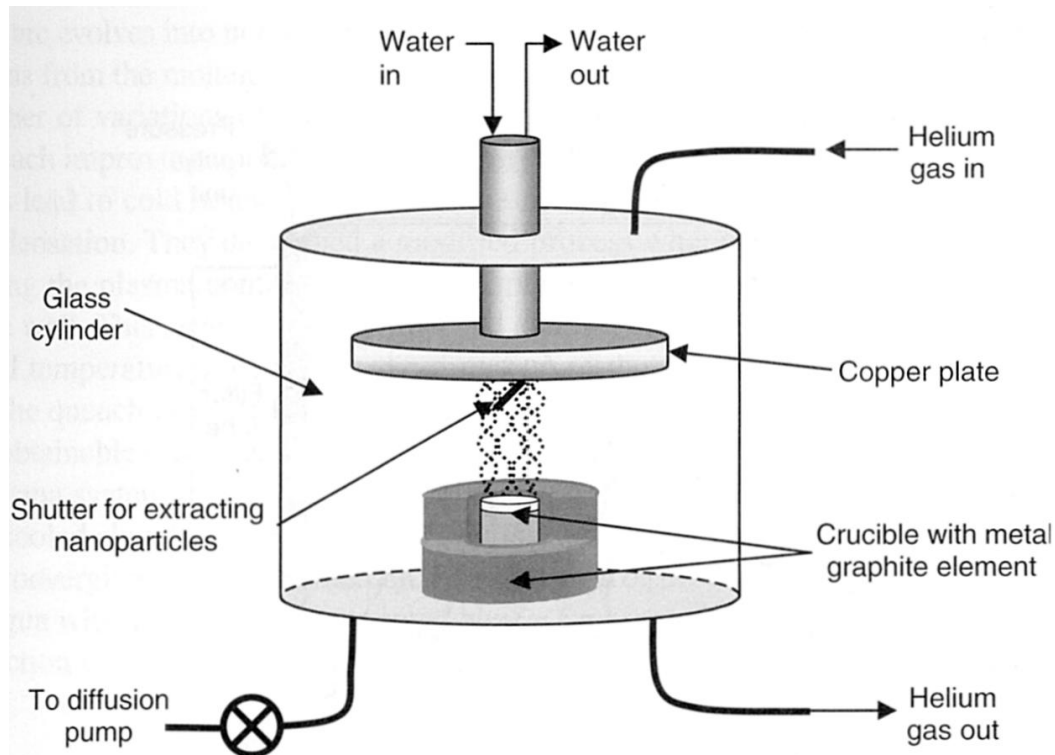
spiekanie



Synteza w fazie gazowej

Kondensacja z fazy gazowej (IGC – Inert Gas Condensation)

Jest to metoda fizyczna polegająca na odparowaniu litej substancji i jej kondensacji na zasadzie homogenicznego zarodkowania z utworzeniem nanocząstek.

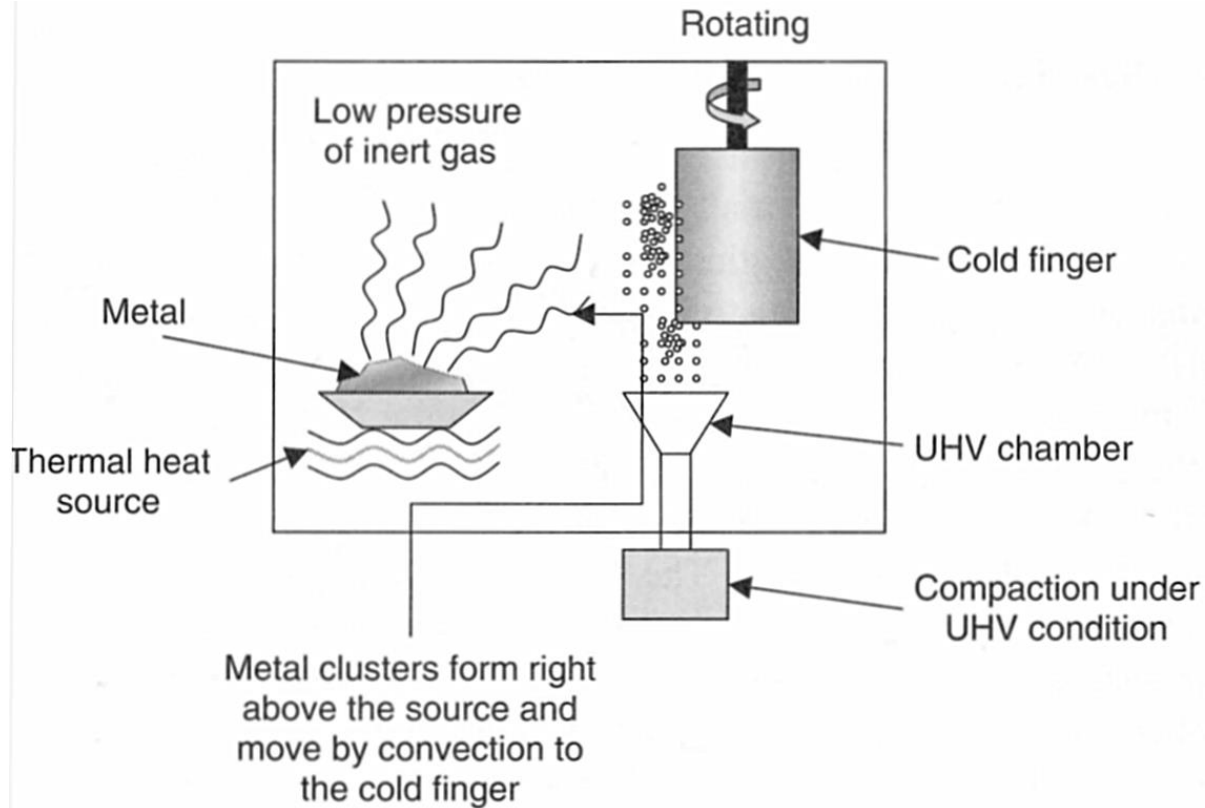


Etapy procesu:

1. Odpompowanie komory do ciśnienia ok. 0,3 mPa (ang. UHV)
2. Odparowanie substancji (metal)
3. Wprowadzenie gazu obojętnego (He, Ar) o ciśnieniu ok. 100 Pa.
4. Atomy par metalu zderzają się z atomami gazu obojętnego, tracą energię – następuje kondensacja par metalu, tworzą się nanocząstki.

Synteza w fazie gazowej

Kondensacja z fazy gazowej (metoda zimnego „palca”)



Odmiana metody IGC. Kondensacja materii w stanie gazu następuje na chłodzonym elemencie, zwanym „zimnym palcem”.

Synteza w fazie gazowej

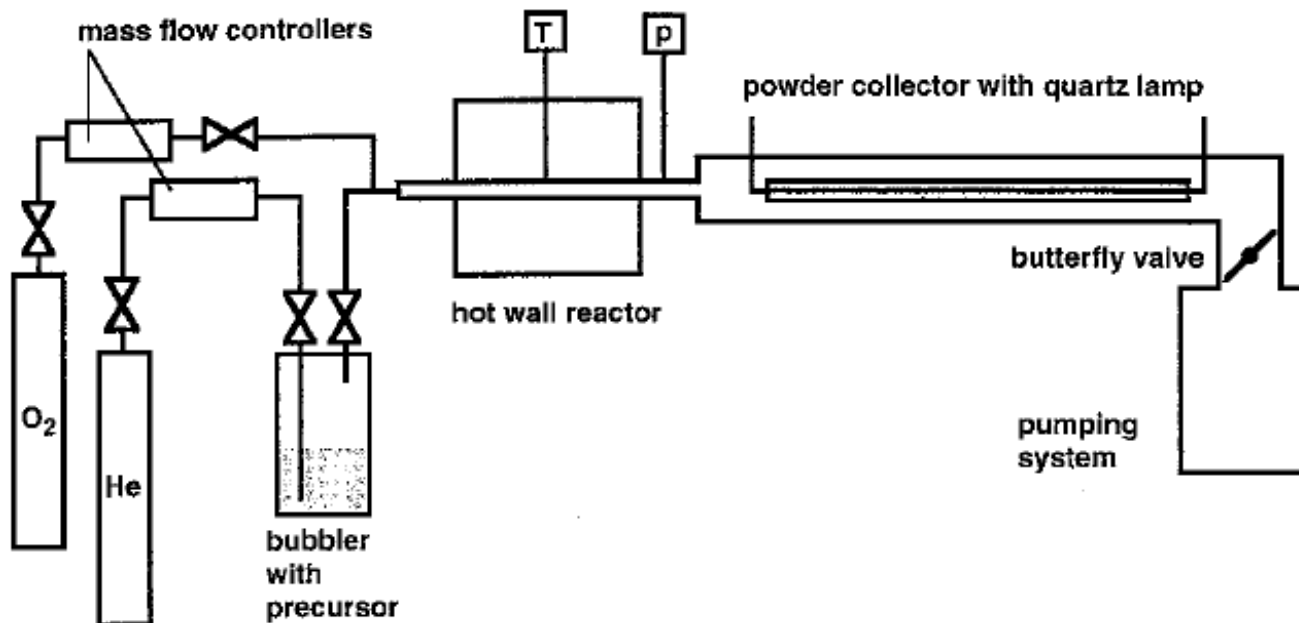
Metody **kondensacji z fazy gazowej** pierwotnie stosowano do produkcji nanocząstek metalicznych, ze względu na łatwość odparowania typowych metali. Jednakże, łatwo **można je zaadoptować do produkcji tlenków**, poprzez wprowadzenie tlenu do komory reaktora w końcowym etapie procesu.

Użycie **palnika plazmowego** umożliwia otrzymywanie nanocząstek substancji trudno topliwych. Tym sposobem da się również przetwarzać grubokrystaliczne proszki na nanoproszki.

Synteza w fazie gazowej

W fazie gazowej mogą również zachodzić **reakcje chemiczne**, powodujące wytworzenie nanocząstek – **CVS (Chemical Vapor Synthesis)**.

Dla przykładu można podać **rozkład termiczny** lub **spalanie aerozoli prekursorów organicznych lub nieorganicznych**.



Synteza w fazie gazowej

W fazie gazowej mogą również zachodzić reakcje chemiczne, powodujące wytworzenie nanocząstek – CVS (Chemical Vapor Synthesis).

Reakcja par lub aerozoli chlorków metalu lub gazowego SiCl_4 z węglowodorami, amoniakiem, itp.

