

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№8 дәріс: Бейорганикалық наноматериалдар

Дәріс мақсаты: Металдар мен қорытпалар, өтпелі және өтпелі элементтердің металл оксидтері, бейорганикалық бейорганикалық оксидтер сияқты бейорганикалық наноматериалдардың түрлерін, қасиеттерін және синтездеу әдістерін түсіндіру.

Наноматериалдар

Наноматериалдар (нанобөлшектер немесе наноұнтақтар деп те аталады) күнделікті өміріміздің бір бөлігіне айналууда. Бір материалдың үлкенірек пішіндерінде көрінбейтін олардың жаңа қасиеттері оларды қолданудың кең ауқымында қажеттілікке және пайдалануға әкелді. Наноматериалдарды әдетте 1 мен 100 нм арасындағы белгілі бір қасиеттерге және бір немесе бірнеше өлшемдерге ие болу үшін әдейі өндірілген, өндірілген немесе құрастырылған заттар ретінде анықтауға болады. «Наноматериалдар» сонымен қатар бір немесе бірнеше сыртқы өлшемдері 1-100 нм өлшем диапазонында байланыспаған күйде немесе агрегат немесе агломерат түрінде бөлшектері бар табиғи, кездейсоқ немесе өндірілген материалды білдіреді. «Бөлшек» физикалық шекаралары анықталған заттың бір минуттық бөлігі болып табылады: «агломерат» - нәтижесінде сыртқы бетінің ауданы жеке құрамдас бөліктердің бетінің аудандарының қосындысына ұқсас әлсіз байланысқан бөлшектердің немесе агрегаттардың жиынтығы; және "агрегат" - қатты байланысқан немесе балқытылған бөлшектерден тұратын бөлшек. Наноматериалдар бейорганикалық металл және металл оксиді наноматериалдар, көміртегі негізіндегі наноматериалдар және әртүрлі пішіндегі полимерлі бөлшектердің материалдары сияқты бірқатар материалдарды қамтиды. Наноматериалдар әдетте өлшемділігіне, морфологиясына, құрамына, біркелкілігіне және агломерациясына қарай жіктеледі. Өлшемділік негізінде оларды келесі төрт категорияға бөлуге болады:

- Диаметрі наноөлшемдегі 0D наноматериалдар, мысалы, шарлар, кластерлер.
- Наноөлшемдегі бір өлшемі бар 1D наноматериалдар, мысалы, жұқа қабықшалар пластиналар, беткі жабындар.
- Наномасштаптағы екі өлшемді 2D наноматериалдар, мысалы, нанотүтіктер, наноталшықтар наноөткізгіштер, наноторлар.
- Наноөлшемдегі барлық үш өлшемі бар 3D наноматериалдар, мысалы, нанокристаллиттер.

Химиялық құрамы бойынша наноматериалдар табиғаты бойынша органикалық, бейорганикалық немесе биологиялық болуы мүмкін. Бейорганикалық наноқұрылымдарға металдар, қорытпалар, металл оксиді және жартылай металл оксидтері, жартылай өткізгіш кванттық нүктелер және көміртекті құрылымдар (нанотүтіктер, графен және фуллерендер) жатады. Органикалық құрылымдарға полимер нанобөлшектері мен дендримерлер жатады. Әлбетте, бұл жіктеулердің ешқайсысын өздігінен толық деп санауға болмайды. Наноқұрылымдардың көпшілігі бейорганикалық нанобөлшектерді тұрақтандыру және функционализациялау үшін қажетті органикалық заттардың көмегімен синтезделетінін ескеру қажет; сондықтан наноматериалдар әдетте гибриді сипатта болады.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ НАНОМАТАРИАЛДАР

1. Металдар мен қорытпалар: Өнеркәсіптік металдық бөлшектердің маңызы зор. Сондықтан, шағын кластерлер деңгейінде олардың қасиеттерін сусымалы материалдарға дейін түсіну өте маңызды. Наноөлшемді коллоидты металдар көптеген пәндерде қызығушылық тудырады. Оларды дайындау және химиялық қолдану әдістері химиктердің басты назарында. Коллоидты алтын металы, бастапқыда алтын зольдері деп аталады, олардың қарқынды түстеріне байланысты қызығушылық тудырды

шыны немесе керамика үшін пигменттер ретінде пайдалануға мүмкіндік берді. Нанобөлшектер металл коллоидтары әдетте 1 мен 50 нм аралығындағы оқшауланатын бөлшектер ретінде анықталады, оларды қабықшаларды қорғау арқылы агрегациядан қорғайды. Қолданылатын қорғаныс қабығына байланысты олар суда («гидрозолдар») немесе органикалық еріткіштерде («органо зольдері») қайта дисперсті болуы мүмкін. Наноөлшемді металл бөлшектерінің бірегей электрондық құрылымы және олардың өте үлкен беттік аудандары арқасында бұл коллоидтық бөлшектер үшін әлеуетті қолданбалар саны тез өсуде. Соңғы бірнеше онжылдықта бұл материалдар туралы айтарлықтай білім жинағы алынды. Нанокұрылымды металл коллоидтарын жоғарыдан төмен және төменнен жоғары деп аталатын әдістермен алуға болады. Типтік «жоғарыдан төменге» әдісі, мысалы, сусымалы металдарды механикалық ұнтақтауды және нәтижесінде алынған наноөлшемді металл бөлшектерін коллоидты қорғау агенттерін қосу арқылы кейіннен тұрақтандыруды қамтиды. Ылғалды химиялық нанобөлшектерді дайындаудың «төменнен жоғары» әдістері металл тұздарының химиялық тотықсыздануына, электрохимиялық жолдарға немесе метатұрақты металлоорганикалық қосылыстардың бақыланатын ыдырауына негізделген. Негізінен түзілген нанокластерлердің өсуін бақылау және олардың агрегациялануын болдырмау үшін тұрақтандырғыштардың үлкен әртүрлілігі, мысалы, донорлық лигандтар, полимерлер және беттік белсенді заттар. Сулы немесе органикалық ортада нөлдік валентті металл коллоидтарын генерациялау үшін тұрақтандырғыш агенттердің қатысуымен өтпелі металл тұздарын химиялық қалпына келтіруді 1857 жылы Фарадей [2] алғаш рет жариялады және бұл тәсіл қазіргі кезде ең кең таралған және күшті синтетикалық әдістердің біріне айналды. өріс. Металл тұзы нуклеацияның эмбриондық сатысында нөлдік валентті металл атомдарын беру үшін тотықсызданады. Олар ерітіндіде басқа металл иондарымен, металл атомдарымен немесе кластерлермен соқтығысып, тұрақты металл ядроларының қайтымсыз «тұқымы» түзе алады. Металл тұзы мен қолданылатын тотықсыздандырғыш арасындағы тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырмашылығына және металл-металл байланыстарының беріктігіне байланысты «тұқым» ядроларының диаметрі 1 нм-ден әлдеқайда төмен болуы мүмкін. Нанокұрылымды коллоидты металдар тұрақтандыру және агрегацияны болдырмау үшін қорғаныс агенттерін қажет етеді. Тұрақтандырудың екі негізгі режимі [3] электростатикалық және стерикалық болып табылады (4.1-сурет). Электростатикалық тұрақтандыру бөлшектердің бетінде адсорбцияланған иондар (мысалы, натрий цитраты) және сәйкес қарсы иондар арқылы түзілген электрлік қос қабаттың әсерінен бөлшектердің арасындағы коломбтық итеруді қамтиды. Мысал ретінде, [AuCl₄-] натрий цитратымен тотықсыздандыру арқылы алтын зольдері дайындалады. Металл бетінде қорғаныш қалқан ретінде әрекет ететін стерикалық талап ететін органикалық молекулаларды үйлестіру арқылы стерикалық тұрақтандыруға қол жеткізіледі. Осылайша нанометалл өзектер бір-бірінен бөлініп, агрегацияның алдын алады.

Нанометалдарды дайындау үшін жиі қолданылатын тотықсыздандырғыштардың кейбірі төмендегідей талқыланады:

- Диборанды қолдану арқылы қалпына келтіру: Au^{3+} ион ерітіндісіне B_2H_6 ағыны мұқият енгізілгенде Au^{55} кластерлері түзіледі. Осы әдіспен биметаллдық нанокластерлерді де синтездеуге болады. Фосфин лигандтары Au^{55} нанокластерлеріндегі силесквиоксандармен сандық түрде алмасуы мүмкін, бұл маңызды

алтын шоғырларының физикалық және химиялық мінез-құлқындағы өзгерістер.

- Спирттерді қолдану арқылы қалпына келтіру: әдіс поли(винилпирролидон) (ПВП), поли(винил спирті) (PVA) және поли(метилвинил эфирі) сияқты органикалық полимерлермен тұрақтандырылған коллоидты бағалы металдарды алу үшін кеңінен қолданылады. Құрамында сутегі атомы бар спирттер металл тұзын қалпына келтіру кезінде сәйкес карбонил қосылысына (мысалы, метанолдан формальдегидке дейін) тотығады. 1–6 нм өлшем диапазонындағы монодисперсті рутений нанобөлшектерін сұйық полиолдағы $RuCl_3$ тотықсыздандыру арқылы дайындауға болады. Бұл әдісті аралас иондарды бірге қалпына келтіру арқылы биметаллдық нанобөлшектерді дайындау үшін де қолдануға болады.

- Сутегін пайдалану арқылы қалпына келтіру: сутегі электростатикалық тұрақтандырылған металл ерітінділерін және Pd, Pt, Rh және Ir полимермен тұрақтандырылған гидрозолдарды дайындау үшін тиімді тотықсыздандырғыш ретінде пайдаланылады. Тетраалкиламмоний гидротриорганобораттарын қолданатын тотықсыздандыру: Бұл әдіс өтпелі металл тұздарын дымқыл химиялық тотықсыздандыруда қолданудың кең ауқымын ұсынады, мұнда тотықсыздандырғыш тотықсыздандырғыш $[BEt_3H^-]$, сондай-ақ тұрақтандырғыш $[NR_4^+]$ болып екі мақсатқа қызмет етеді.

2. Өтпелі және өтпелі емес элементтердің металл оксидтері: өтпелі және өтпелі емес металл оксидтерінің нанобөлшектері

Наноматериалдардың өте маңызды класы, мұнда бірегей қасиеттері мен әртүрлі салалардағы қолданылуы тұрғысынан талқыланады.

- Кремний диоксиді (SiO_2): Синтетикалық аморфты кремнеземнің әртүрлі формалары тұндырылған кремний диоксиді, кремний диоксиді, коллоидты кремний диоксиді (немесе кремний диоксиді) және түтінделген (немесе пирогенді кремний диоксиді). Көптеген пішіндер не агломерацияланбаған SiO_2 бөлшектерінің тұрақты дисперсиялары (коллоидты кремний диоксиді) ретінде немесе агломерацияланған немесе біріктірілген бөлшектер (кремний диоксидінің басқа түрлері) ретінде пайдаланылады. Коллоидты кремнезем - бұл агломерацияланбаған, көбінесе сфералық, SiO_2 бөлшектерінің тұрақтандырылған дисперсиясы. Олардың негізгі қолданулары қағаз өнеркәсібінде (мысалы, сырғып кетуге қарсы қасиеттерді қамтамасыз ету; ұстағыш құралдар мен сия бүріккіш қағазды жабу; қайта өңделген қағазды жақсырақ өңдеу); химиялық механикалық планаризациялау (CMP) шламдары (мысалы, компьютерлік чиптерді өндіру үшін қолданылатын Si пластинкаларына арналған жылтырату агенті); жабындар, бояулар, бояулар және желімдер (беріктік, сызаттар мен тозуға төзімділікті арттыру); дәлме-дәл металды құю және отқа төзімді (мысалы, балауыз түпнұсқаларының айналасына құюға арналған қалыптар); тамақ өнеркәсібі (мысалы, шарапты, сыраны, жеміс шырындарын тазартуға көмекші ретінде); сусымалы пластмассалар мен композиттер; фотосурет; металл бетін өңдеу; катализ; тоқыма; былғары; және құрылыс индустриясы (мысалы, жылу және акустикалық оқшаулау).

- Тұндырылған кремний диоксиді: ол соңғы өнімде біріктірілген және агломерацияланған шамамен 5–100 нм өлшем диапазонындағы бастапқы бөлшектерден тұрады. Тұндырылған кремнеземнің ең көп қолданылуы эластомерлік бұйымдарды, ең алдымен автомобиль шиналарын, аяқ киімдерді, резеңке бұйымдарды және кабель қаптамасын нығайту үшін қолданылады. Шиналарда тұндырылған кремнеземді пайдаланатын құрамдар домалауға төзімділікті төмендетеді, тайғақ жағдайларда тартымдылықты жақсартады және отынды тиімді түрде жақсартады. Тұндырылған кремний диоксиді аккумуляторларда да қолданылады; сұйықтықтар мен жартылай сұйықтар үшін кремнеземді тасымалдаушы ретінде термопластикалық пленкаларда және тамақ ұнтақтарында, тіс пасталары, жуғыш заттар және косметика сияқты денсаулық сақтау өнімдерінде қатып қалуға қарсы агент ретінде; бояулар мен лактардағы мат агенттер ретінде; қағаз өнеркәсібінде сияны сіңіруді жақсарту үшін газет қағазында және сия бүріккіш және тікелей термиялық басып шығаруға арналған арнайы қапталған қағаздарда жетілдірілген толтырғыш ретінде; және ауыл шаруашылығы өнімдерінде.
- Синтетикалық кремнеземді гелдер: бұлар коллоидты кремнеземнің полимерлену процесінің өнімдері. Олар тұндырылған кремнеземге ұқсас құрылымға ие, айырмашылығы - кремнеземдік бөлшектердің өзара байланысқан желілері тұндырылған кремнеземдегі агрегатталған бөлшектердің кеуекті құрылымына қарағанда жақсы нанокеуекті құрылымды құрайды. Силикагельдер әртүрлі гелдерде (гидрогель, аэрогель, ксерогель және т.б.) сатылады. Олар көптеген азық-түлік және денсаулық өнімдерінде қолданылады (мысалы, салқындату кезінде тұнбаға түсетін белгілі бір ақуыздар мен полифенолдарды таңдап алу үшін). Олар тамақ өнеркәсібінде тотығуға қарсы агент, дәрумендерді тасымалдаушы және фармацевтикалық препараттарда таблетка түріндегі көмекші ретінде қолданылады. Олар сондай-ақ бет ұнтағы сияқты косметикада, кондиционер ретінде және майды сіңіру үшін қолданылады. Силикагельдер сонымен қатар кептіру агенттері ретінде қызмет етеді, тасымалдау және сақтау кезінде көптеген өнімдерді қорғайды. Пирогенді (түтінделген) кремний диоксиді Ол жоғары температуралы гидролиз процесі арқылы өндіріледі. Ол агломерацияланған және біріктірілген бастапқы кремний диоксиді бөлшектерінен тұрады. Соңғы бөлшектердің өлшемдері әдетте 5 пен 100 нм аралығында болады. Біріктірілген және химиялық байланысқан бастапқы бөлшектер болып табылатын агрегаттардың өлшемдері әдетте 100 және 350 нм аралығында болады. Агрегаттар өз кезегінде әдетте 150 нм-ден бірнеше жүздеген нанометрге дейінгі диапазондағы агломераттарды құрайды.
- Пирогенді немесе түтіндік кремний диоксиді силикон резеңке қолдануда, арматура және тиксотропты агент ретінде пластмассада, гелдік жабындарда, тығыздағыштар мен желімдерде, косметикада және тіс пастасында қолданылады; жабындарда және баспа бояуларында; мал азығында және гигроскопиялық ұнтақтарда бос FL, антистатикалық агент ретінде; және белсенді ингредиенттерді тасымалдаушы ретінде. Ол сондай-ақ қағаз, кофеинсіз кофе мен шай өндірісінде, құс және теңіз өнімдерін өңдеуде, мұнай өңдеуде көбіктендіргіш агент ретінде қолданылады.
- Титан диоксиді (TiO₂): Титан диоксиді ұнтағы сусымалы түрде де, наноформада да, сондай-ақ рутил мен анатазаны қоса, әртүрлі кристалдық модификацияларда болады. Өзінің көлемді түрінде ол ~300 нм бөлшектер өлшемінде максималды шағылыстыру қабілетін көрсететін ақ пигмент ретінде кеңінен қолданылды. Титан диоксиді де тиімді ультракүлгін фильтр болып табылады. Наноформа (~50 нм) мөлдір, ол күннен қорғайтын кремдерде (негізінен рутилді) пайдалану үшін эстетикалық артықшылық береді. Анатаза модификациясындағы TiO₂ наноформасы сонымен қатар арнайы электрлік және фотокаталикалық, сонымен қатар микробқа қарсы қасиеттерге ие. Анатазаның

наноформасы көлемді түрге қарағанда реактивтірек екені хабарланады. Кішігірім $n\text{TiO}_2$ алудың әртүрлі әдістері бар, бірақ ол салыстырмалы түрде арзан болғандықтан, золь-гель әдісі кеңінен қолданылады.

3. Тотықсыз бейорганикалық наноматериалдар: Тотықсыз бейорганикалық наноматериалдарға алюминий нитридi, кремний нитридi, титан нитридi, титан карбонитридi, вольфрам карбидi және вольфрам сульфидi жатады. Алюминий нитридi электронды өнеркәсiпте әртүрлi бөлшектердiң өлшемдерiнде, соның iшiнде наноөлшемдi режимде қолданылады. Тозуға төзiмдi агломерацияланған материалдар өндiрiсiнде қоспа ретiнде бөлшектерiнiң мөлшерi нано- микрометрге дейiнгi титан нитридi ұнтақтары қолданылады. Сонымен қатар, ол пластмассаларға, әсiресе полиэтилтерефталатқа (ПЭТ) қосылады. TiN нанобөлшектерi материалдың жылу қасиеттерiн жақсартады және ПЭТ бөтелкелерiнiң өндiрiсiн арттыруға мүмкiндiк бередi. Вольфрам карбидiнiң нанобөлшектерi тозуға және температураға төзiмдiлiктi жақсарту үшiн негiзiнен кескiш құралдардың беттерiн қатайту үшiн қолданылады. Вольфрам карбидiнiң нанобөлшектерi ауқымды өндiрiстiң табалдырығында тұр. Молибден мен вольфрам сульфидiнiң нанобөлшектерi қатал жағдайлар үшiн келешегi бар майлаушы болып көрiнедi.