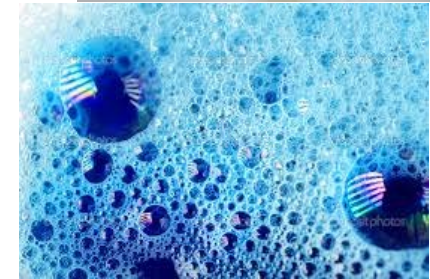


Повторение материала прошлой лекции



Методы получения дисперсных систем

Диспергирование

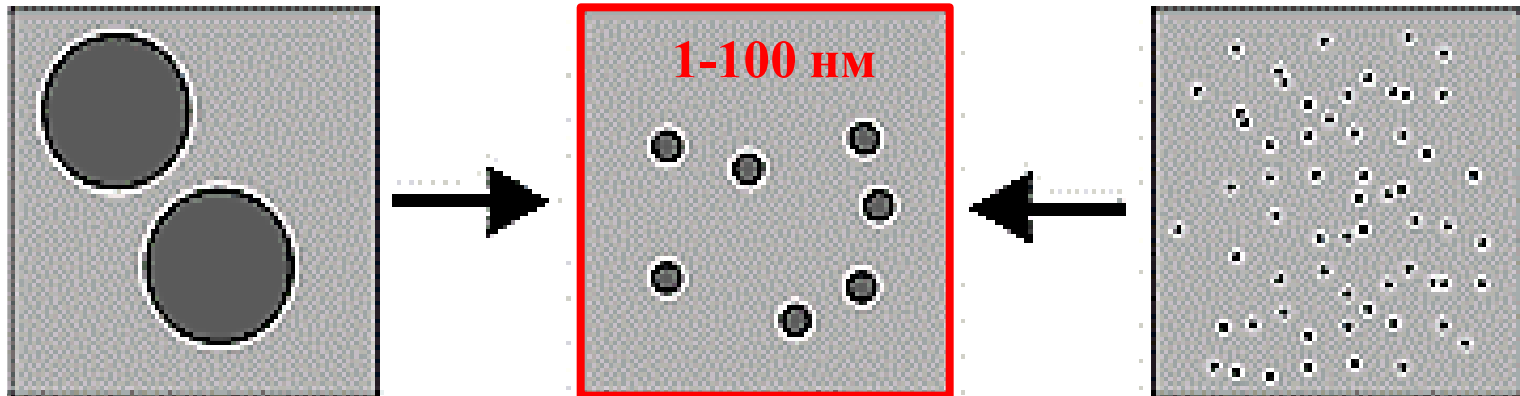
«сверху вниз»

Top - Down

Конденсация

«снизу вверх»

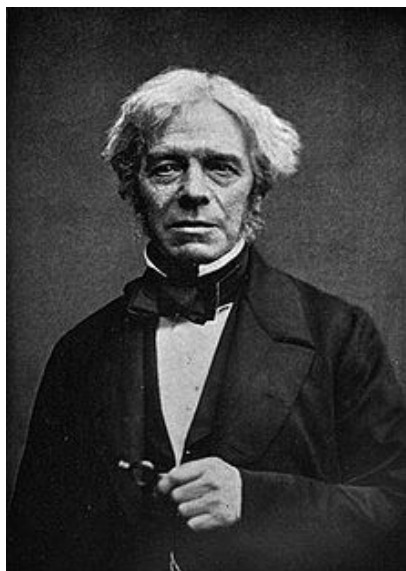
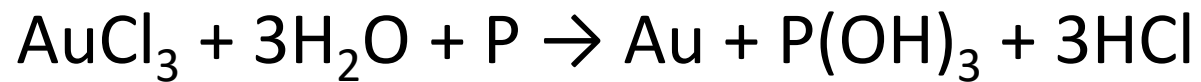
Bottom - Up



Получение частиц ↔ Стабилизация

Принципы стабилизации?

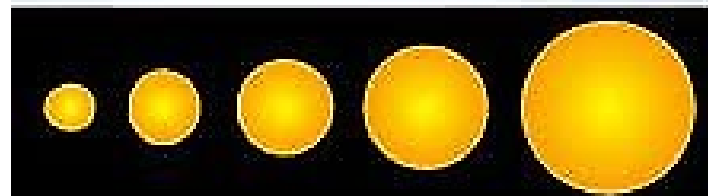
Коллоидно-химические аспекты нанохимии



М. Фарадей (1857)



$d = 5-100 \text{ nm}$



Получение дисперсных систем

*Диспергирование ↔ конденсация?
Физический ↔ химический?*

Диспергирование

Конденсация

Пептизация

Механическое

Ультразвуковое

Физическое

Адсорбционная

Промывание осадка растворителем

Поверхностная диссоциация

Физическая конденсация

Химическая конденсация

Конденсация паров (десублимация)

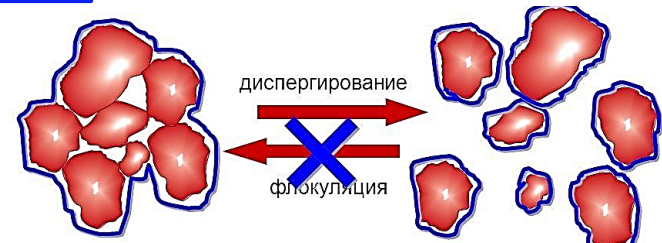
Замена растворителя

Реакция окисления

Реакция обмена

Реакция гидролиза

Реакция восстановления



Диспергирование

диспергирование – 5% энергии! цемент – 75%

$$W_{\text{дисп}} = W_{\text{деф}} + W_{\text{п}}$$

уравнение

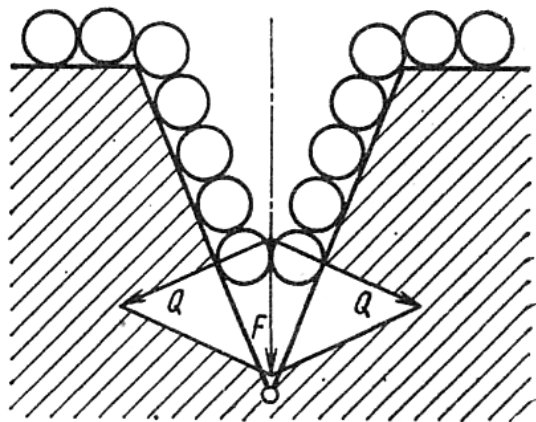
примеры?

$$W_{\text{дисп}} = kV + \sigma\Delta S$$

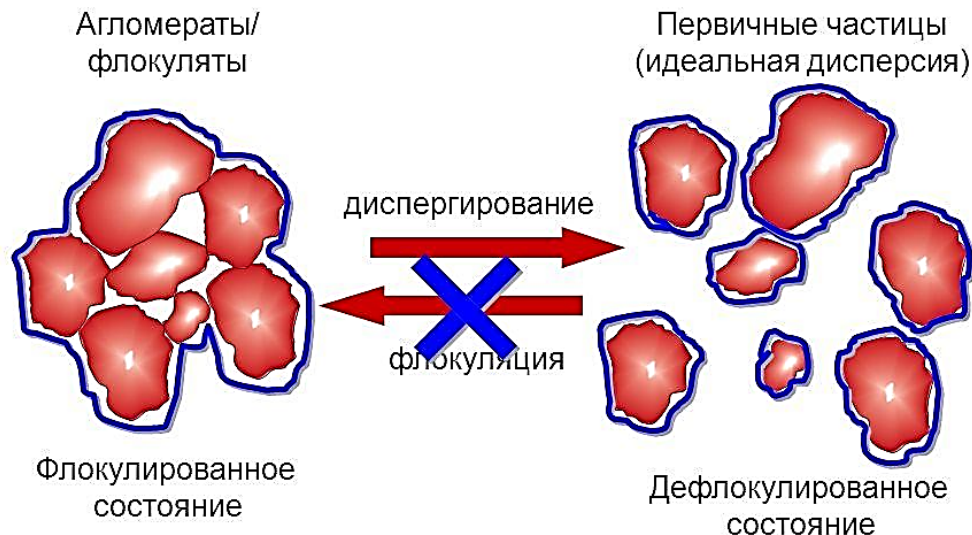
Ребиндера

(k – коэфф. объемн. д. ед. объема фазы)

эффект Ребиндера:



расклинивающее давление

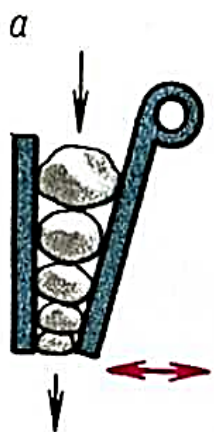


Диспергационные методы

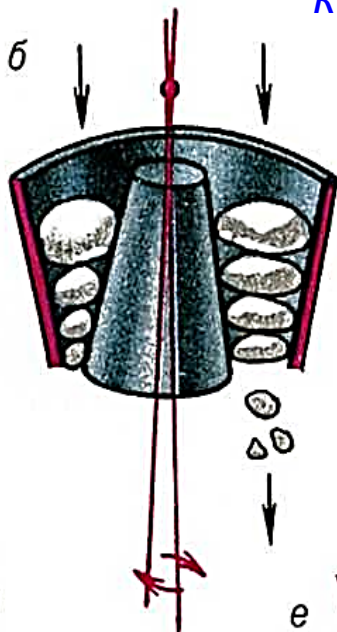
Механическое диспергирование

- Истирание
 - дробилки
 - Раздавливание
 - измельчители
 - Дробление
 - виброизмельчители
 - Раскалывание
 - шаровые мельницы
 - УЗ и пневмораспыление
 - Разрезание
 - планетарные мельницы
 - Распыление
 - коллоидные мельницы
 - Барботаж
- 500 нм*
- 50 нм
(жидк.)*

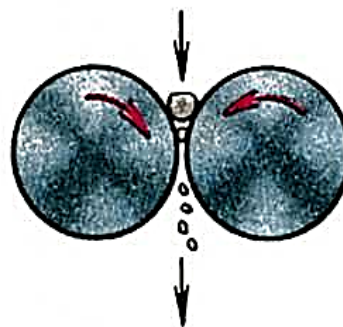
щёковая



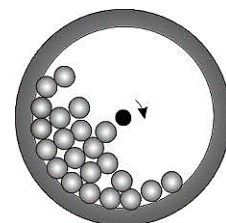
конусная



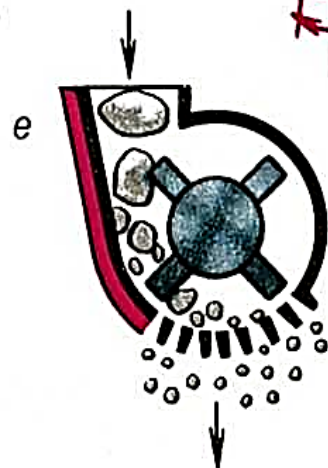
валковая



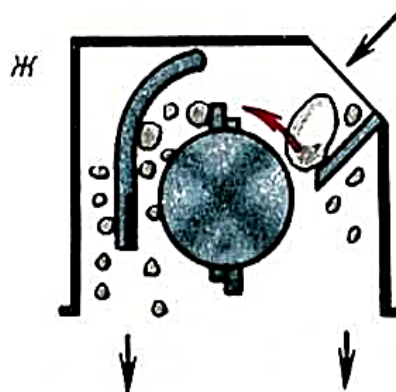
шаровая



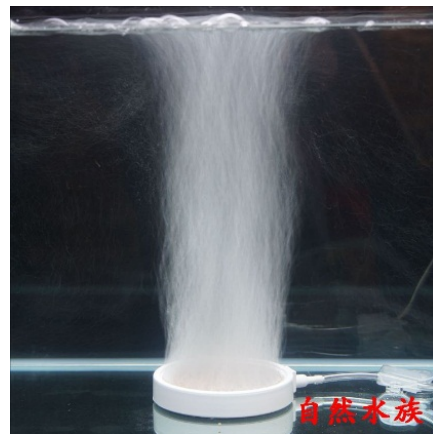
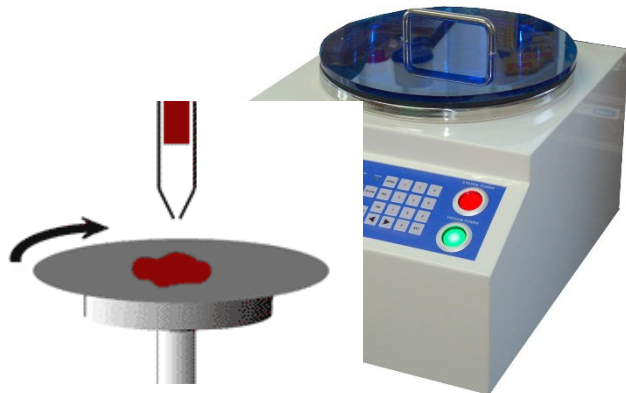
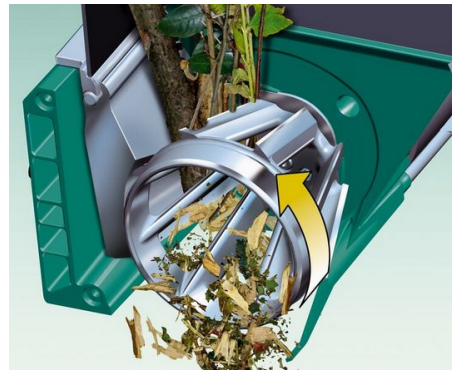
валковая зубчатая



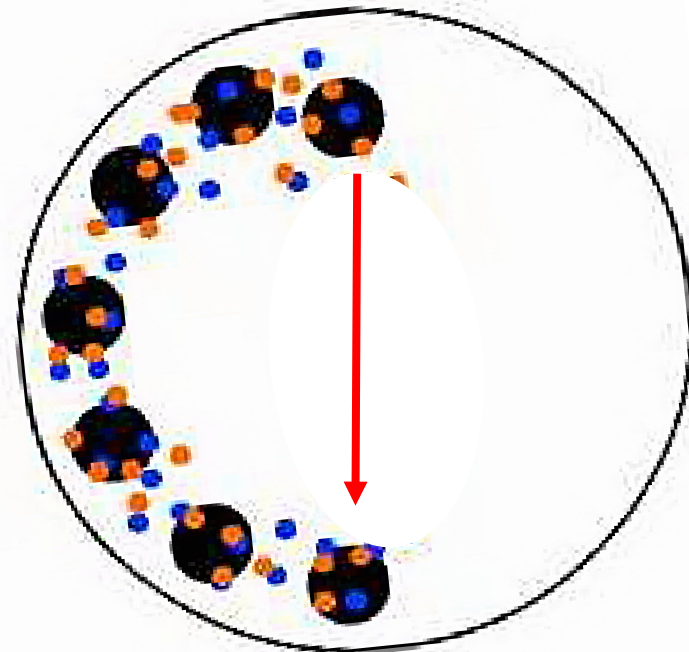
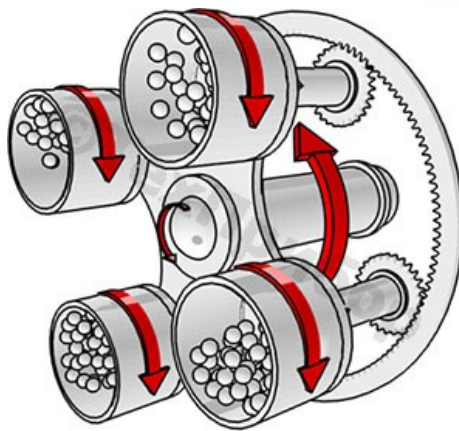
молотковая



роторная



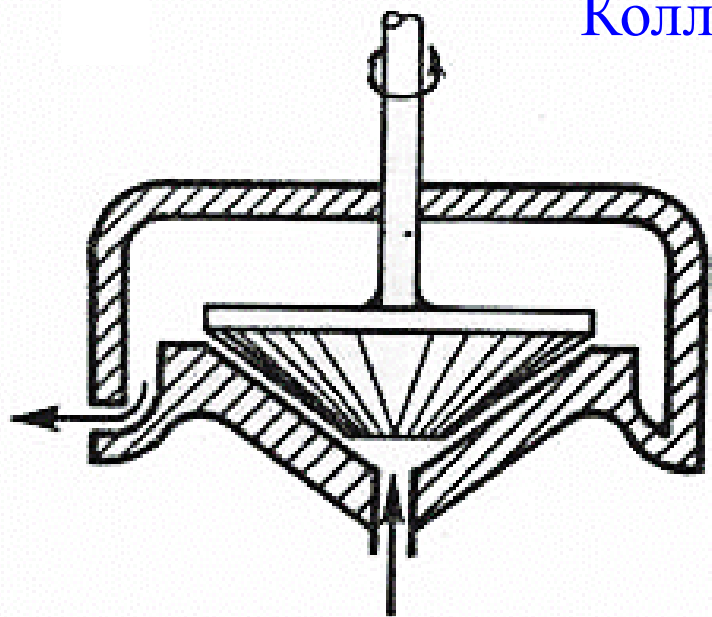
Шаровая планетарная мельница







Коллоидная мельница

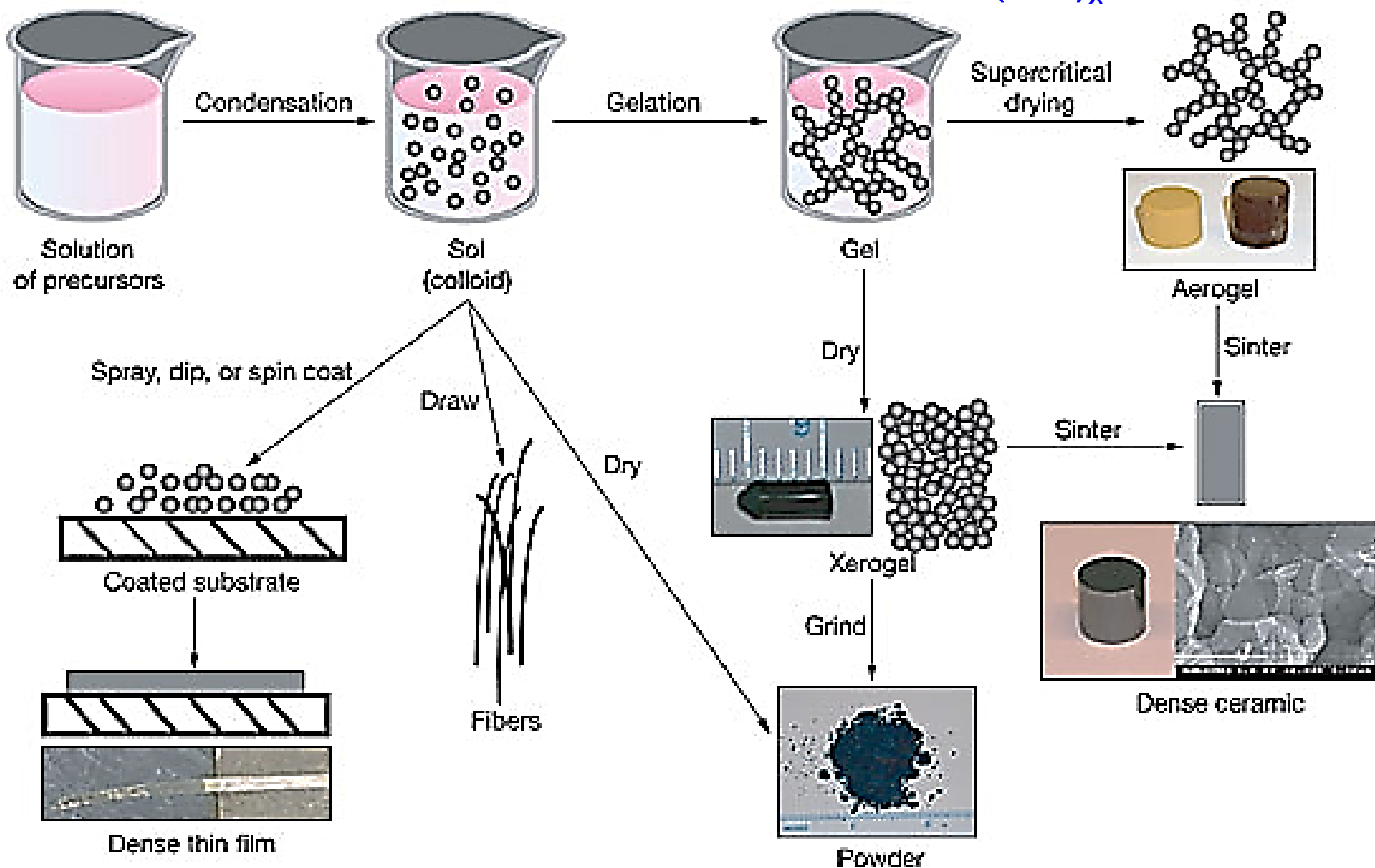
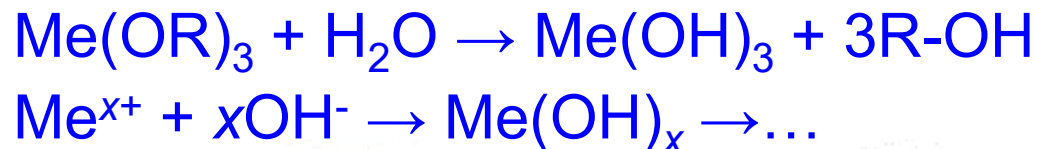


Конденсационные методы

Химическая конденсация

- Химическое осаждение (Золь-гель метод)
- Гидротермальный синтез
- Синтез в нанореакторах

Золь-гель метод

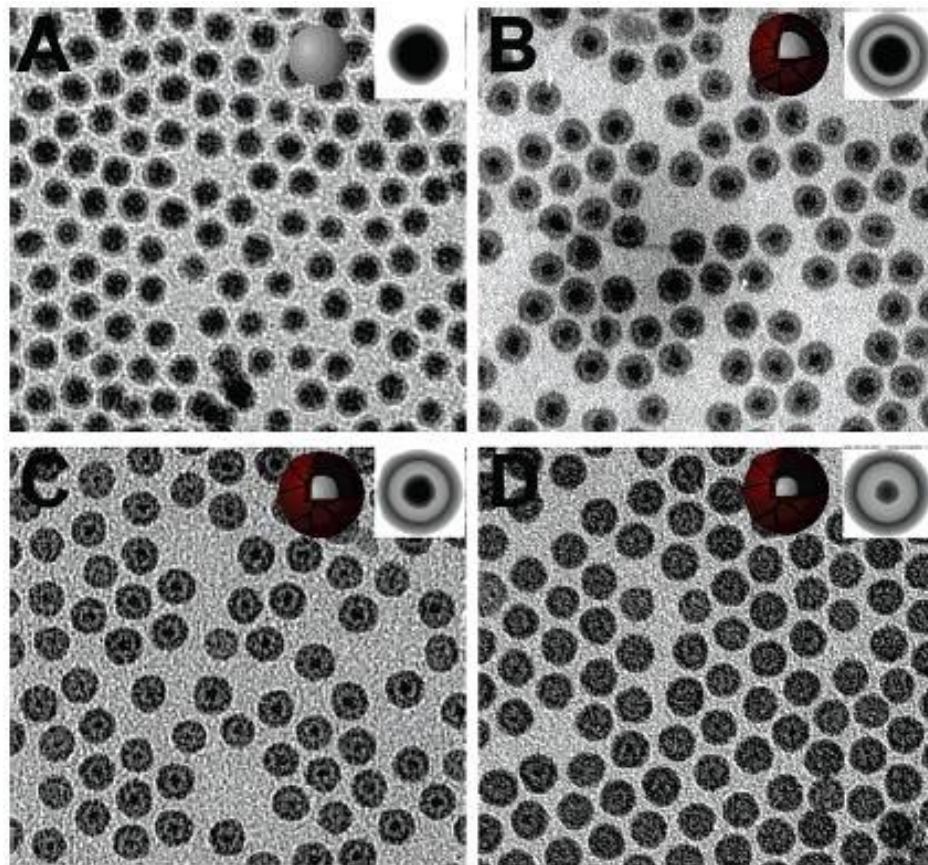
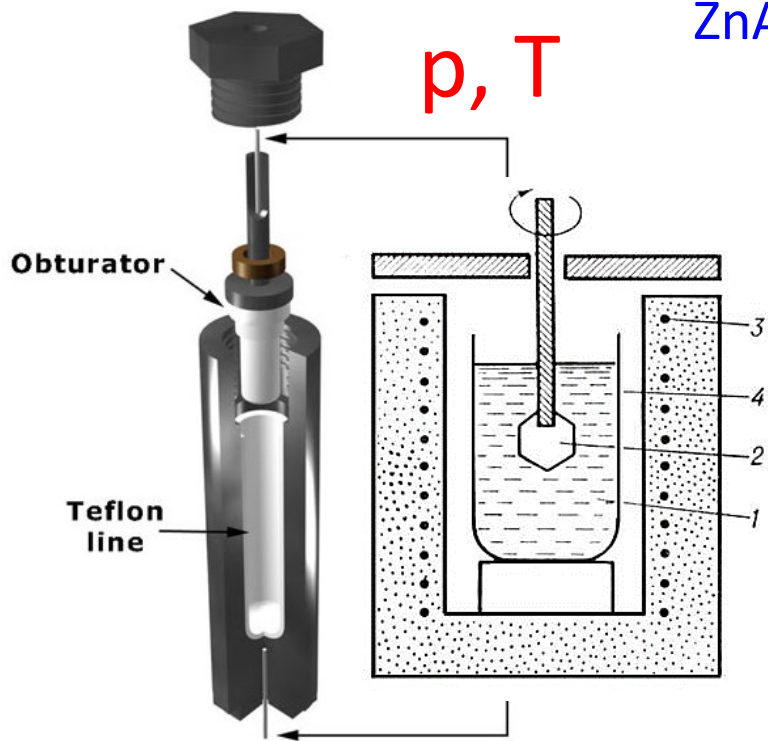


Особенности материалов, полученных золь-гель методом из неорганических прекурсоров

- Наноразмерность, $S_{\text{уд}}$
- Структурированность
- Дефекты: V_{O} ; V_{O}^- (F -центр); $M^{(n-1)+}$
- $[M^{(n-1)+} - V_{\text{O}}] \leftrightarrow [M^{n+} - V_{\text{O}}^-]$
- Термическая стабильность – перенос заряда
- Активные метастабильные фазы
- Контроль структуры на стадии осаждения
- Дешевизна реагентов и оборудования, масштабируемость
- Пленки, порошки, компактные тела, покрытия сложной морфологии

Применение?

Гидротермальный (сольвотермальный) метод

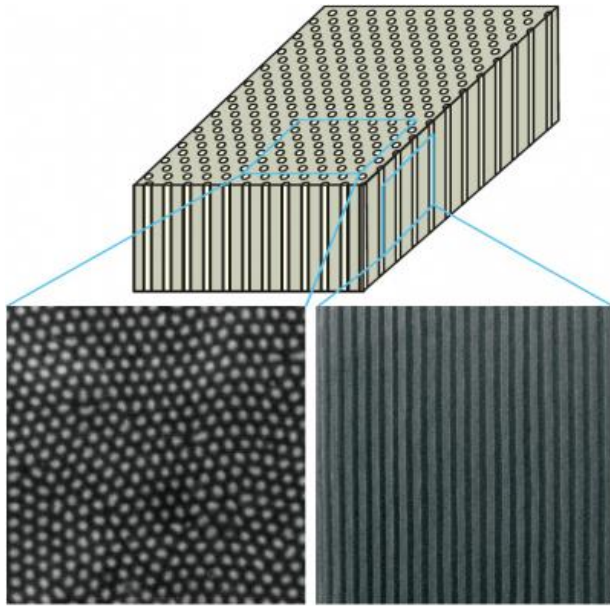


$V = 500 \text{ мл}$
 $P = 250 \text{ атм}$
 $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$



Синтез в нанореакторах (темплатный синтез)

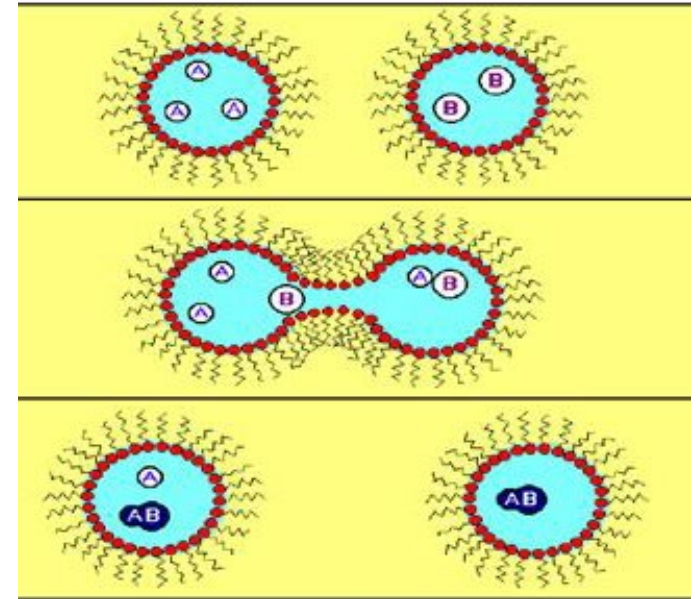
нанопористые тела



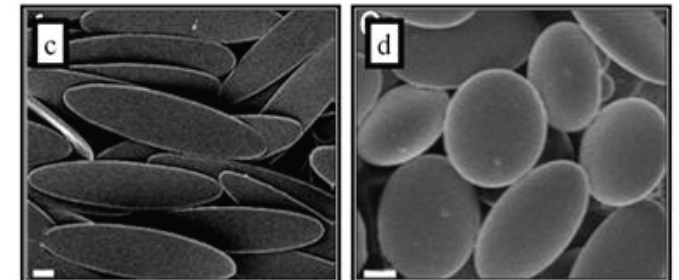
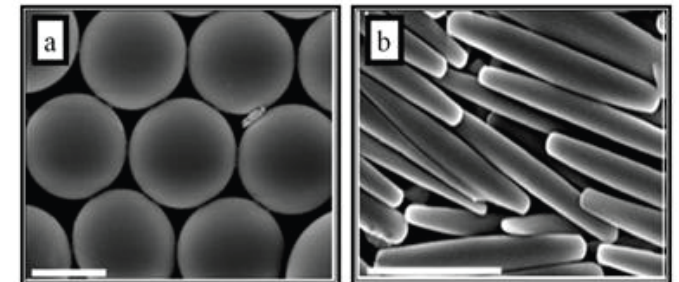
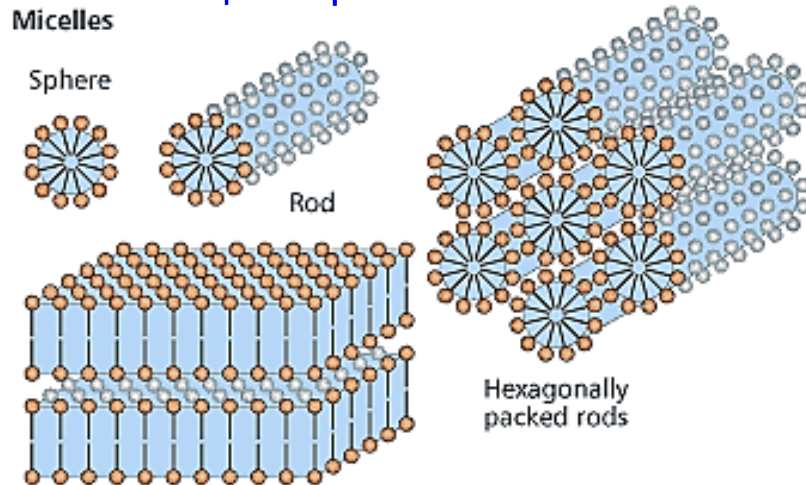
бактерии



микроэмульсии



мицеллярные системы

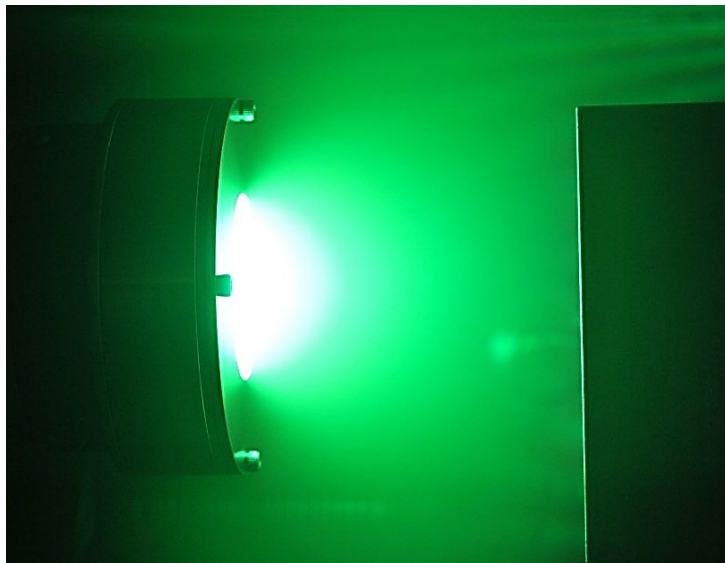


Конденсационно-диспергационные методы

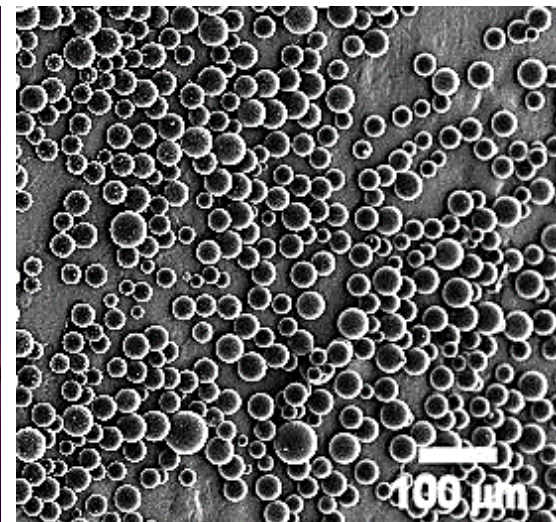
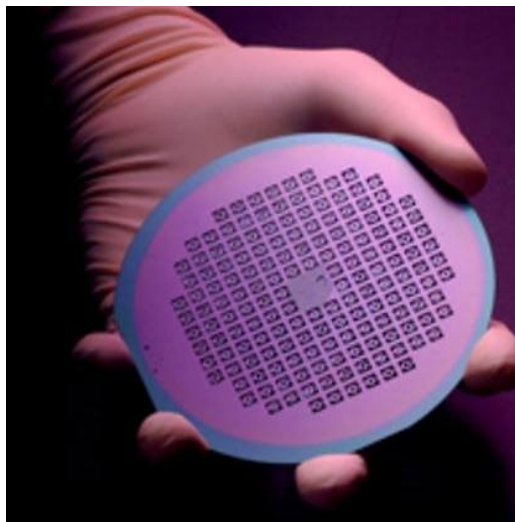
- Вакуумное напыление
(Physical Vapor Deposition - PVD)
- Химическое осаждение из газовой фазы
(Chemical Vapor Deposition - CVD)
- Аэрозольные методы
- Метод замены растворителя
- Десублимация
- Криохимический синтез

Вакуумное напыление (Physical Vapor Deposition – PVD)

Испарение (распыление) → Конденсация → пленки, порошки, золи



- термическое испарение
- электронно-лучевое испарение
- ионно-лучевое распыление
- катодное распыление
- магнетронное и RF распыление
- лазерное испарение
- электродуговое
- молекулярно-лучевая эпитаксия



PVD: термическое испарение

Нагрев:

- термический
- резистивный
- индуктивный

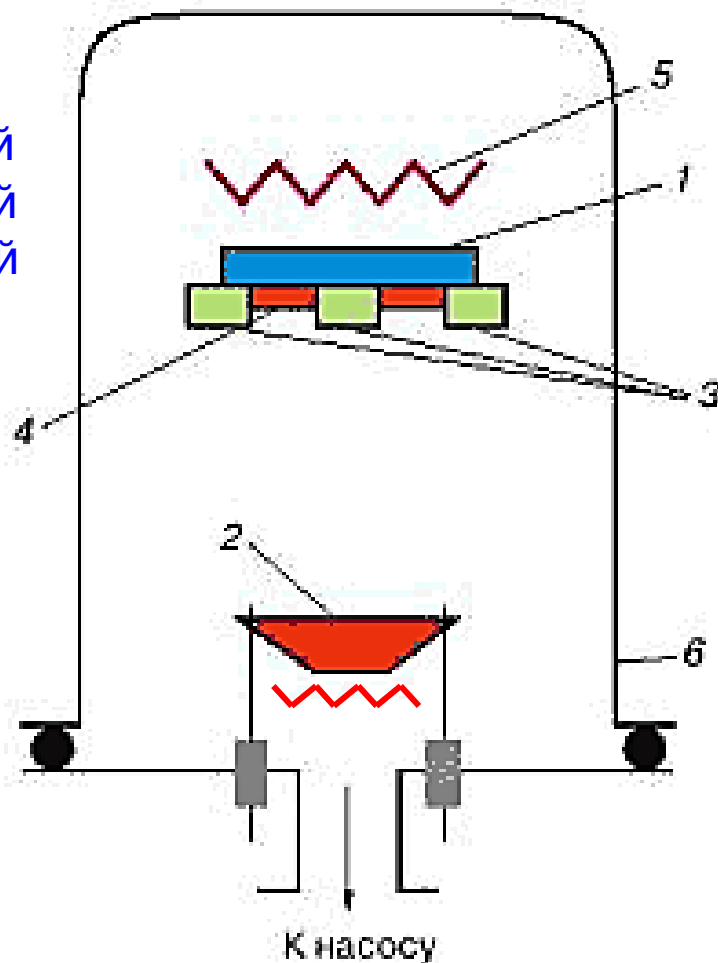
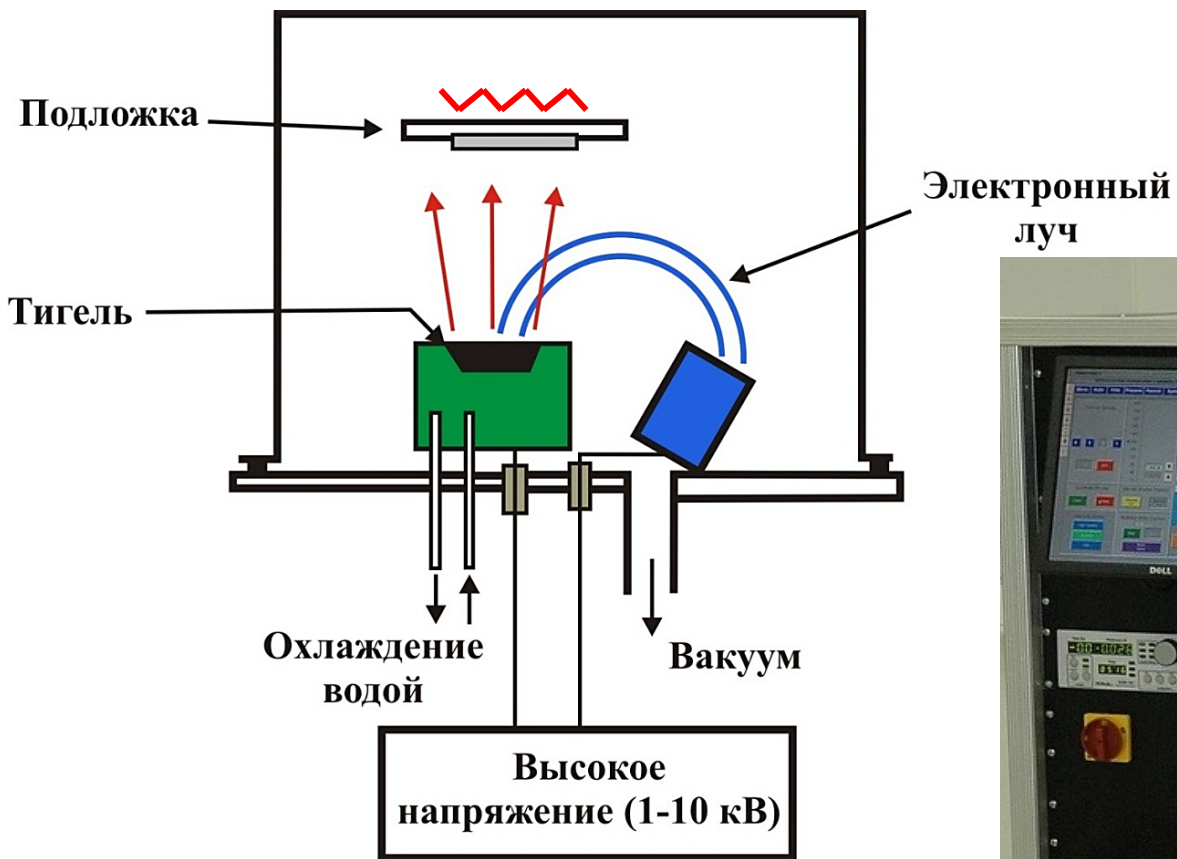
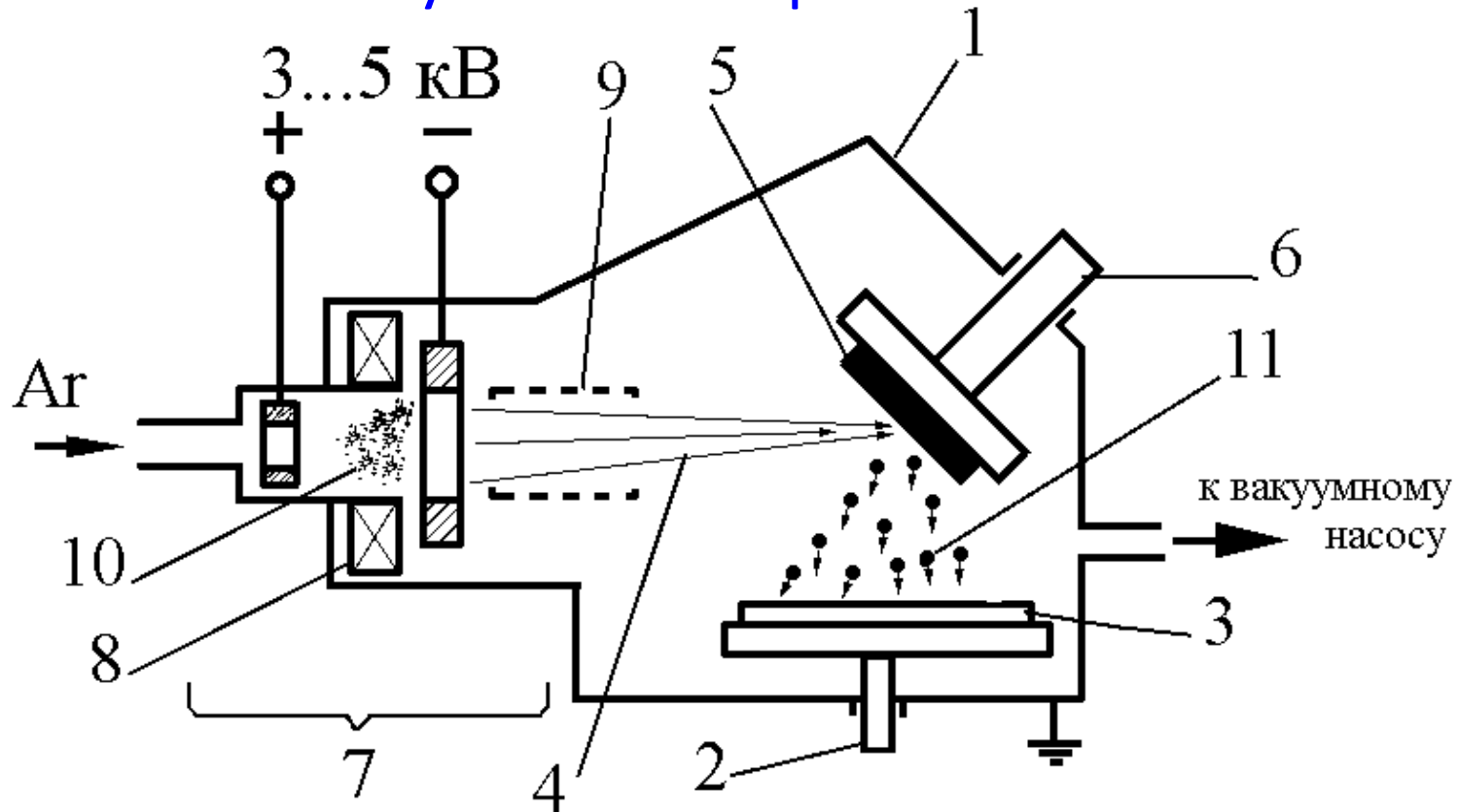


Рис. 1. Схема испарительной части вакуумной установки для получения пленок: 1 – подложка, 2 – лодочка с испаряемым сплавом, 3 – маска, 4 – пленка, 5 – нагреватель, 6 – корпус вакуумной камеры

PVD: электронно-лучевое испарение

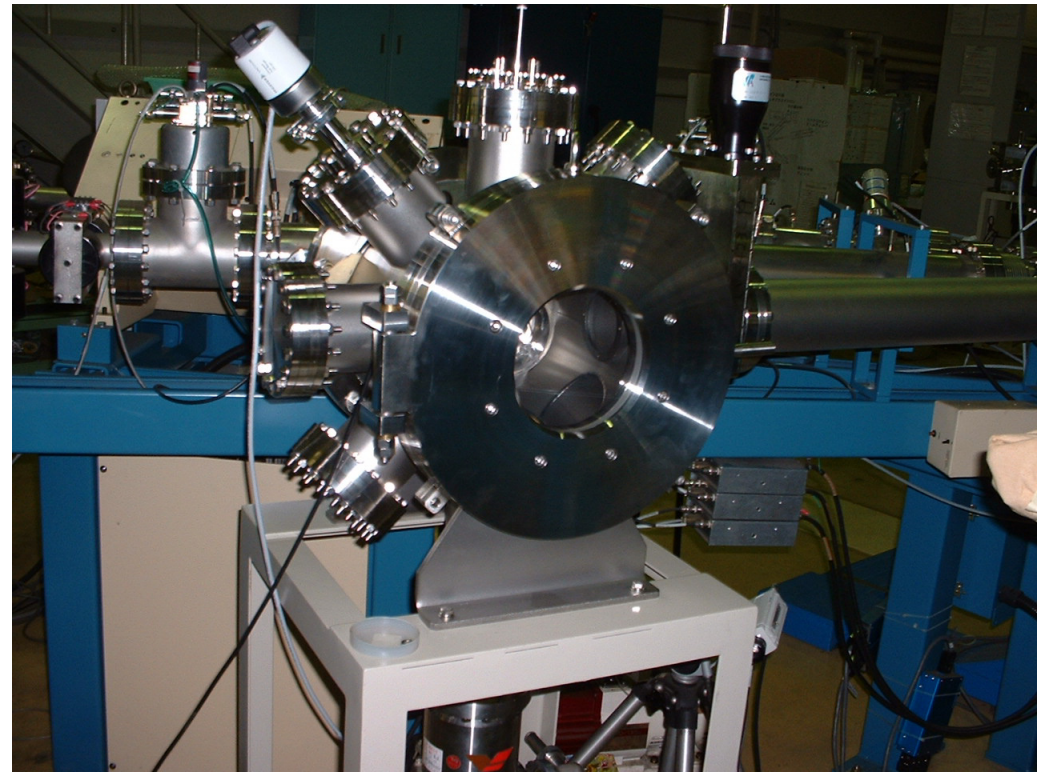
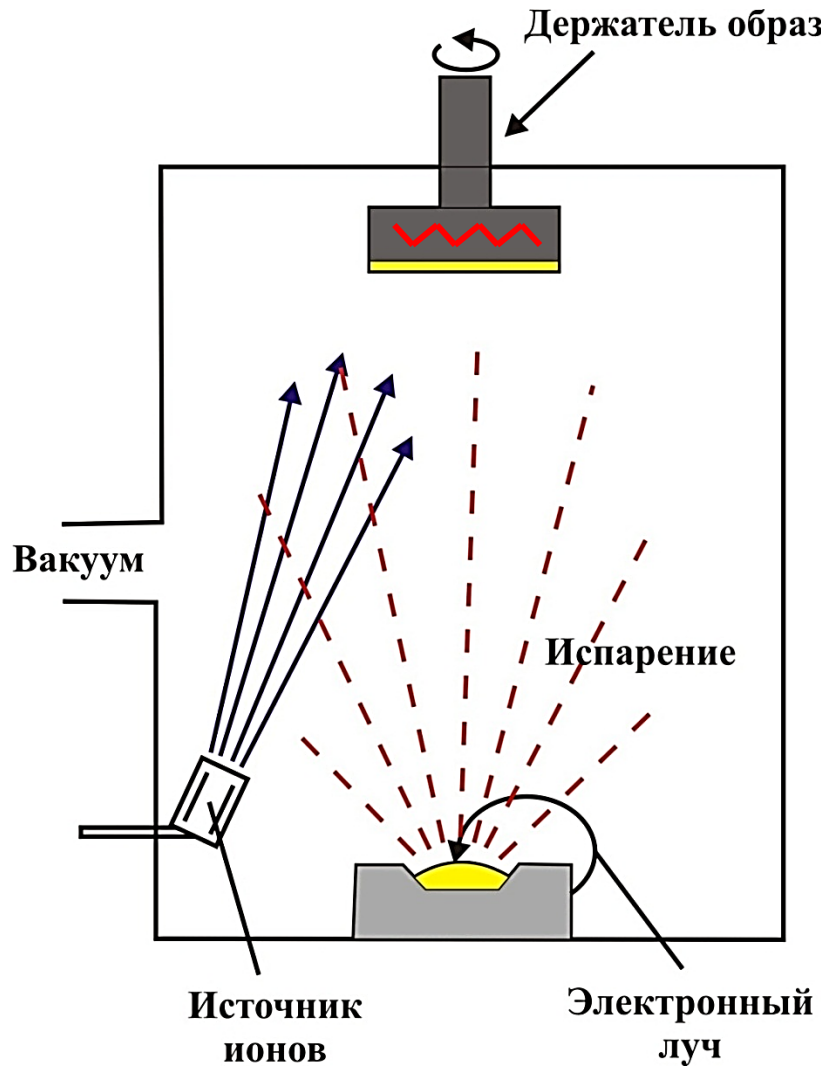


PVD: ионно-лучевое испарение

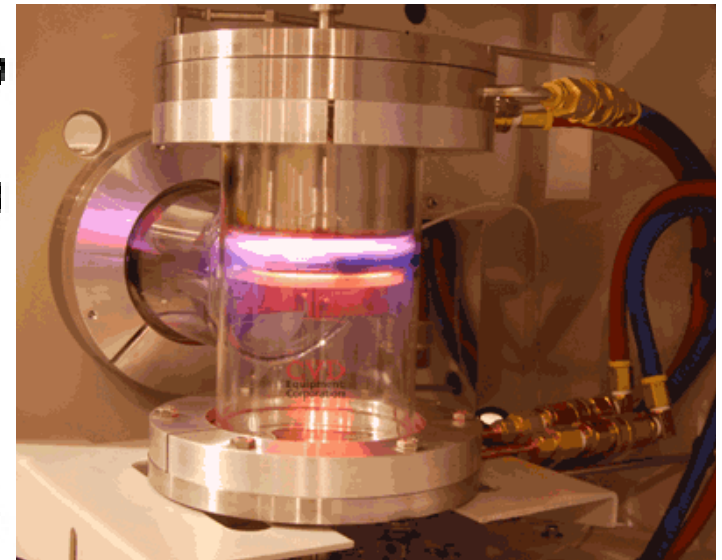
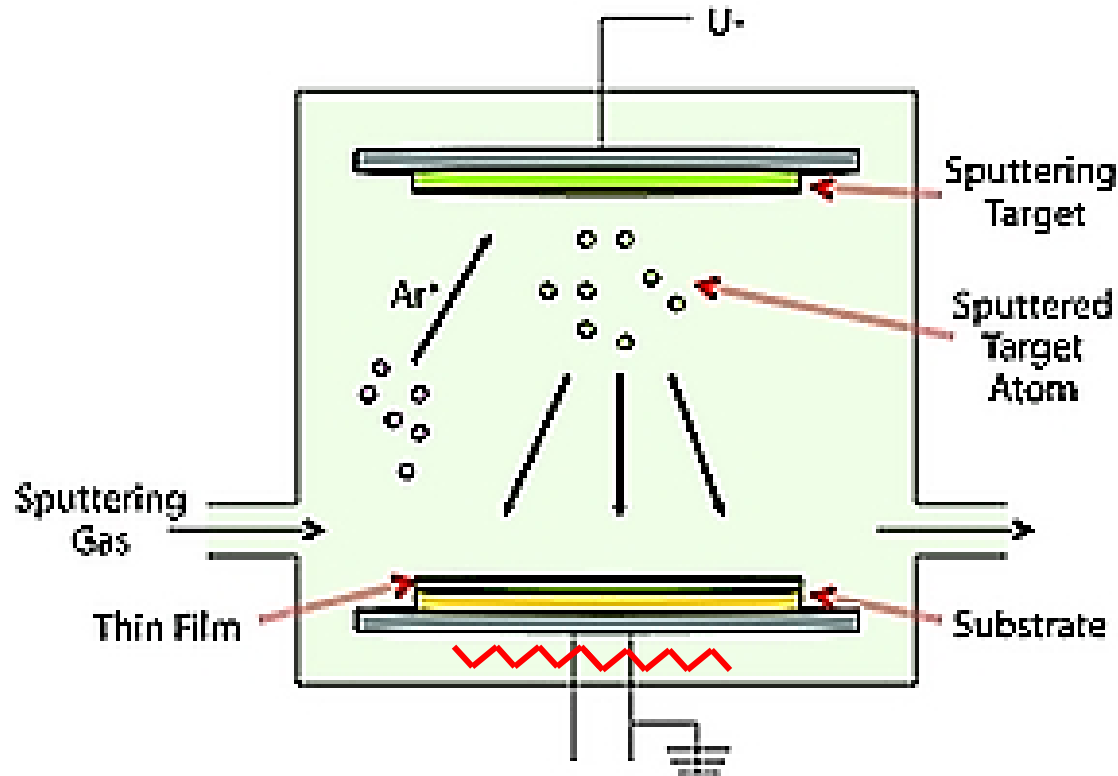


1- вакуумная камера, 2- держатель подложки, 3- подложка,
4- концентрированный поток ионов, 5- распыляемый материал,
6- держатель мишени, 7- ионно-лучевой источник, 8- магнитная система
концентрации плазмы тлеющего разряда, 9- устройство фокусировки
ионного луча, 10- зона концентрации плазмы тлеющего разряда,
11- поток частиц осаждающегося на подложку материала

PVD: электронно-лучевое испарение с ионным ассистированием



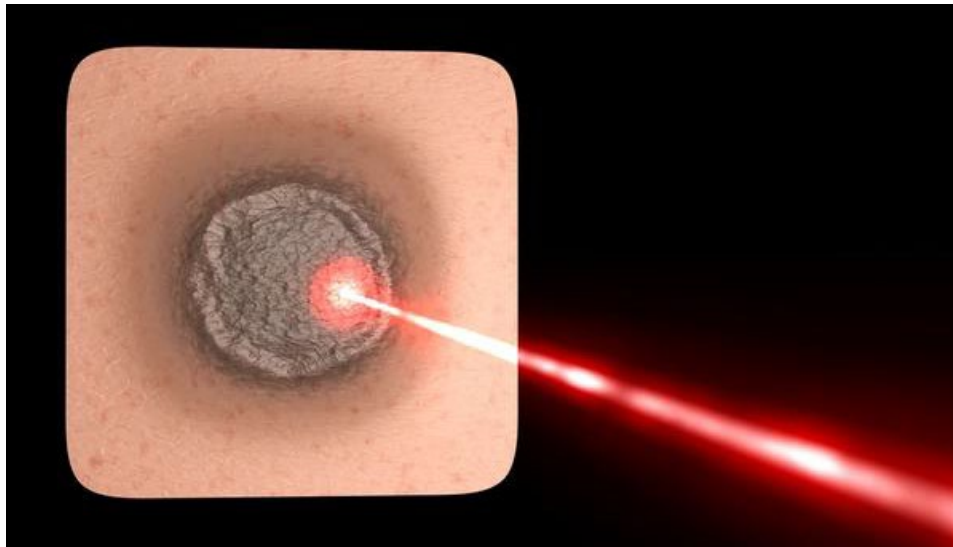
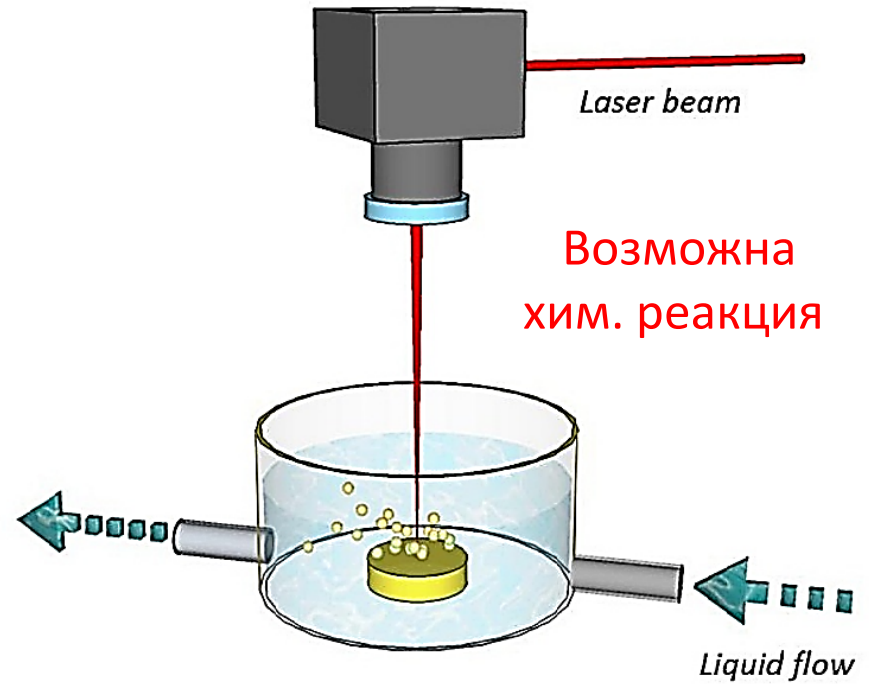
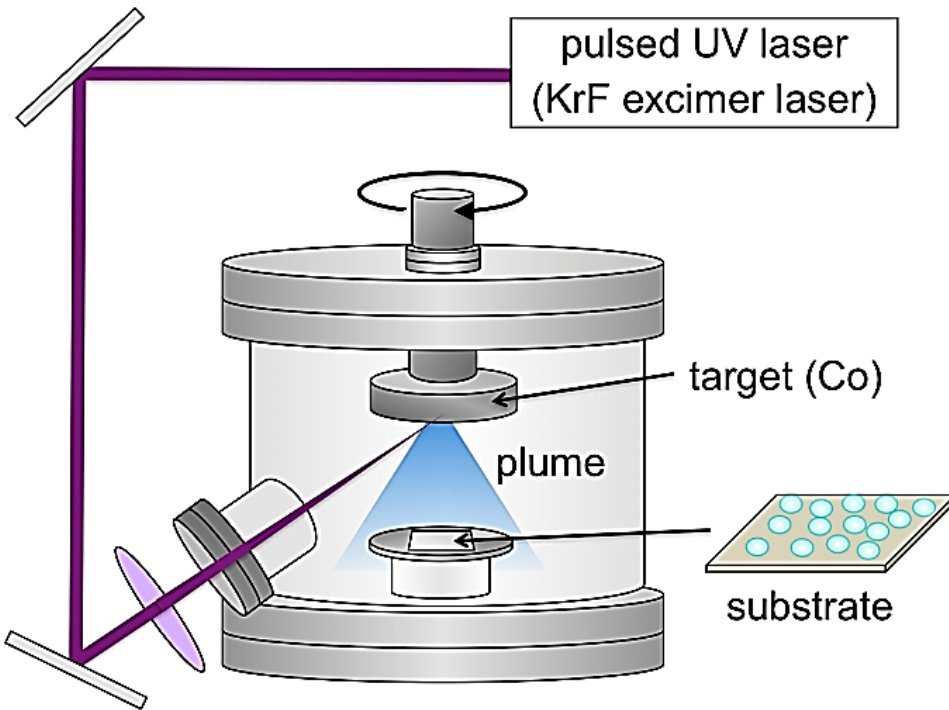
PVD: плазменное распыление



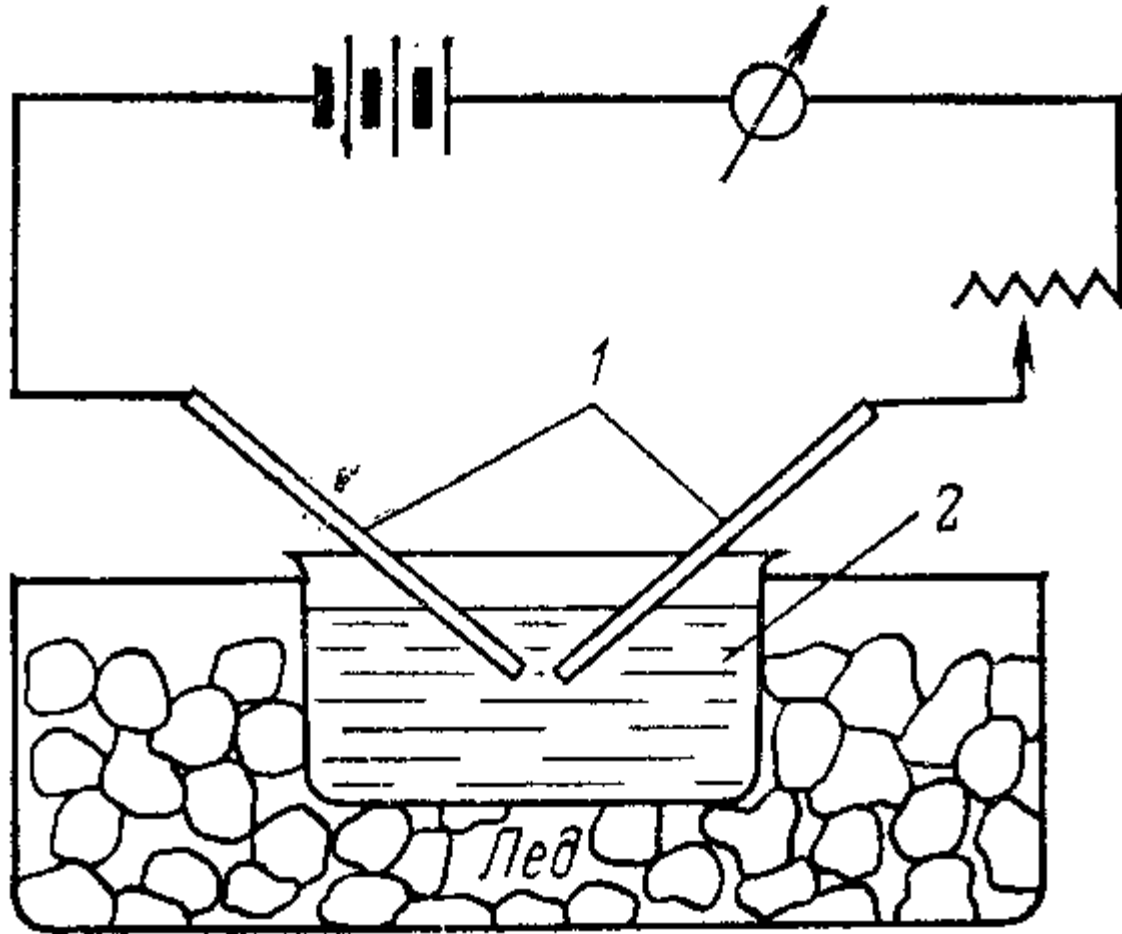
Генерация плазмы:

- электрическим полем (катодное)
- магнетроном

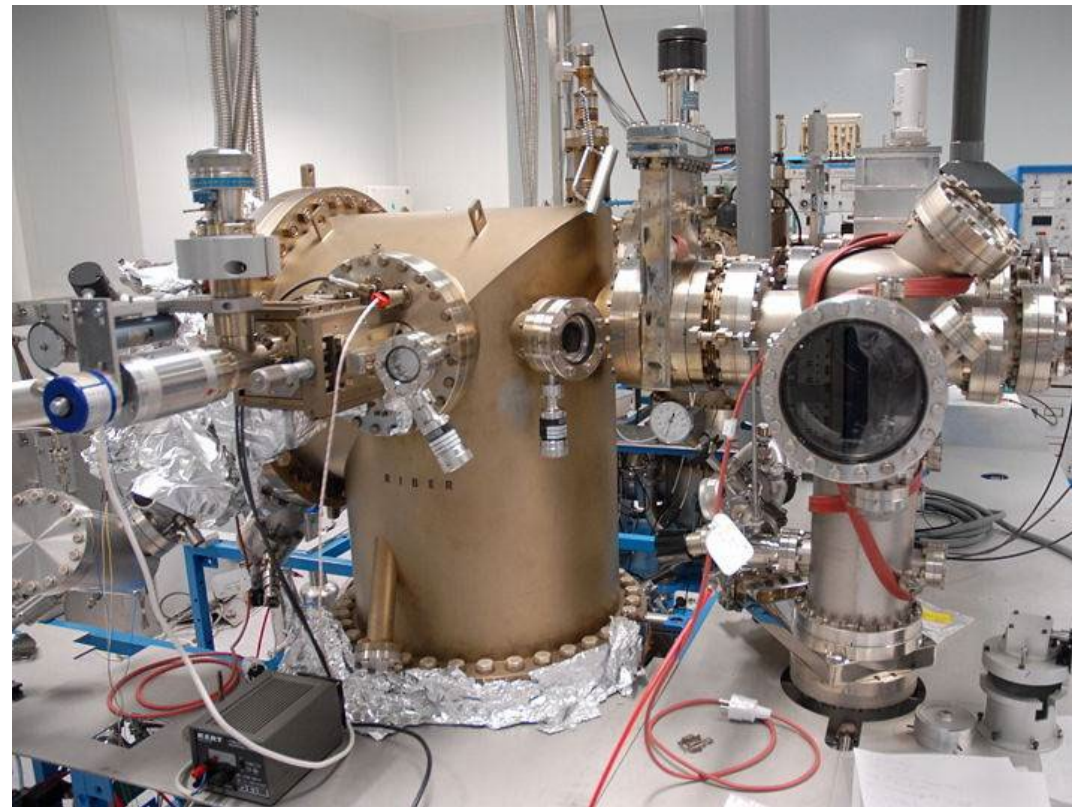
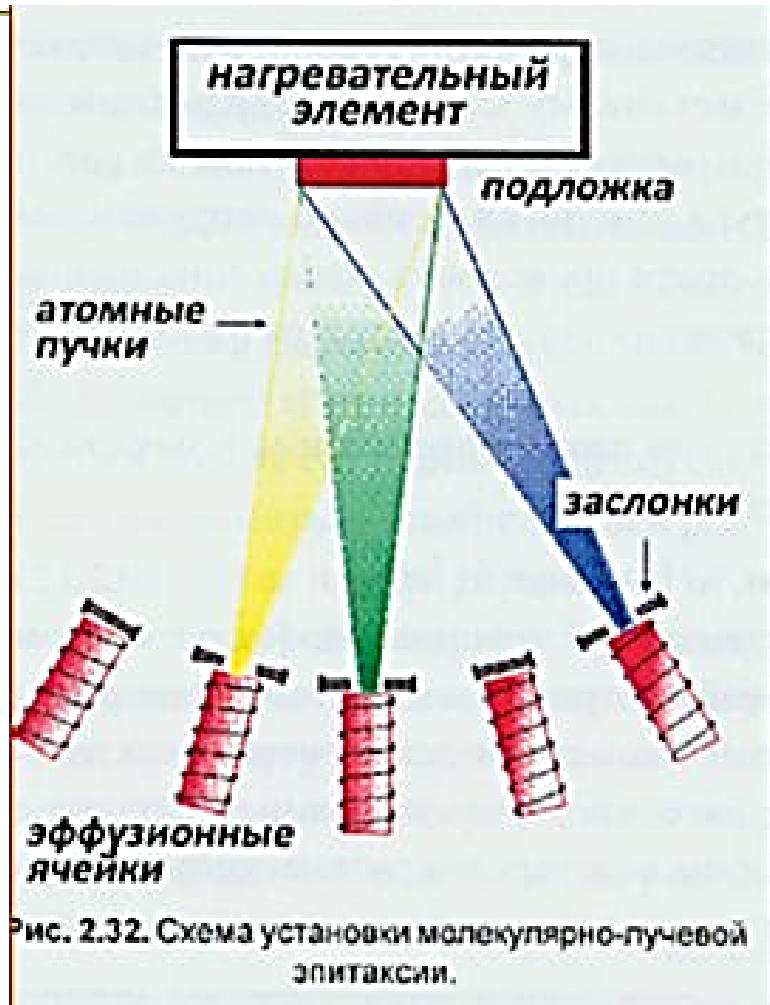
Лазерная абляция



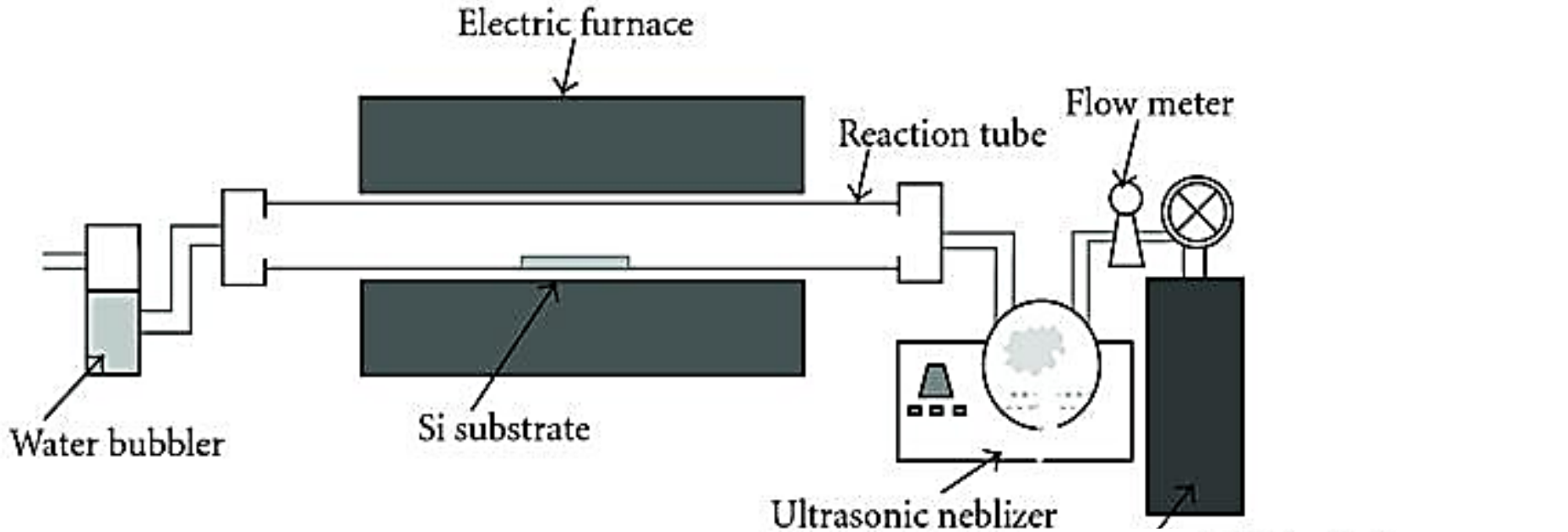
Распыление в электрической дуге



Метод молекулярных пучков (молекулярно-лучевая эпитаксия)

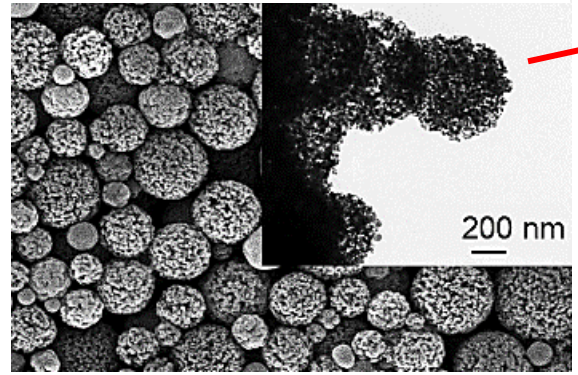
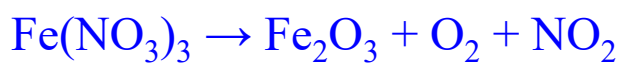
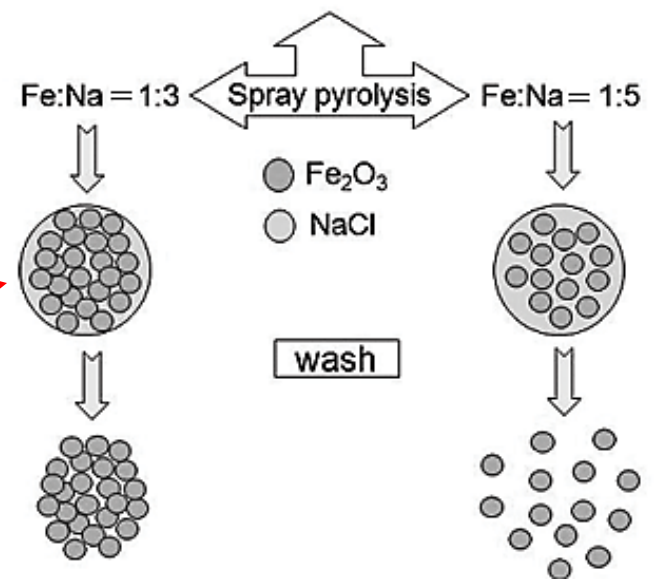
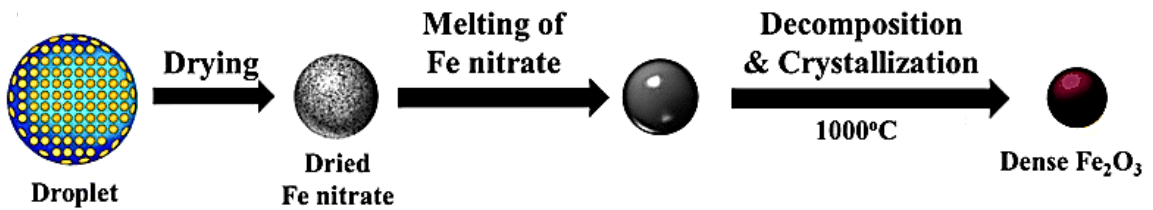


Пиролиз аэрозолей (распылительная сушка)



$Fe(NO_3)_3 + NaCl$

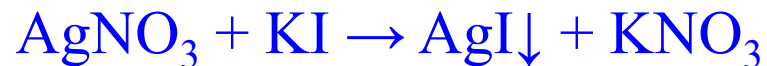
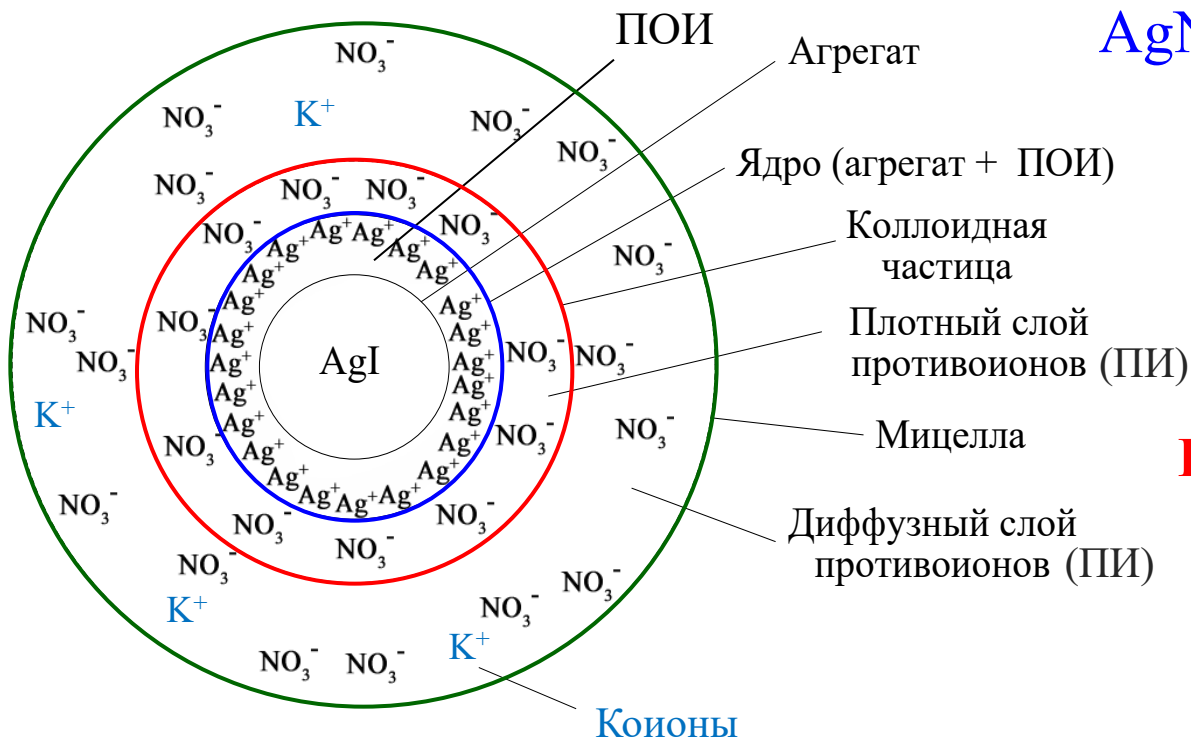
• : Fe nitrate



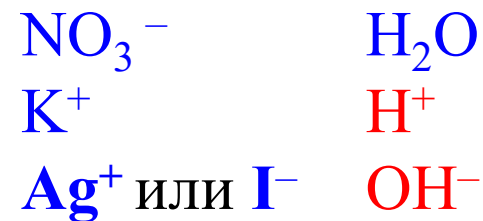
пламенный пиролиз?



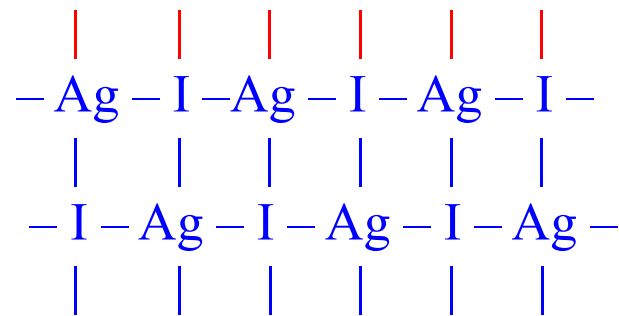
Строение мицеллы гидрофобного золя



Адсорбция:



Правило Фаянса – Панета
(нерастворимые соедин.)



$[\text{AgI}]_m$ – агрегат (не заряжен!)

$[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+$ – ядро (имеет заряд!)

$\{[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$ – коллоидная частица (имеет заряд! – дв. как целое!)

$\{[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$ – мицелла (электронейтральна!)

ДЭС – двойной электрический слой → свойства!
(ДИС)

Получение дисперсных систем

Диспергирование

Механическое

Ультразвуковое

Физическое

Конденсация

Физическая конденсация

Химическая конденсация

Конденсация паров (десублимация)

Замена растворителя

Реакция гидролиза

Реакция окисления

Реакция восстановления

Реакция обмена

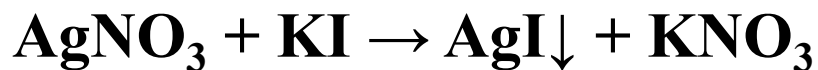
Пептизация

Адсорбционная

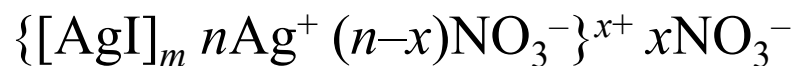
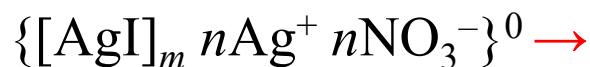
Промывание осадка растворителем

Поверхностная диссоциация

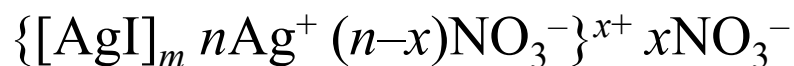
Пептизация – физ.-хим. диспергирование (дезагрегация)



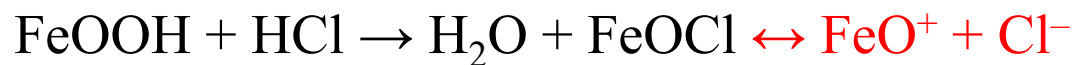
1. Промывание осадка растворителем



2. Адсорбционная дезагрегация

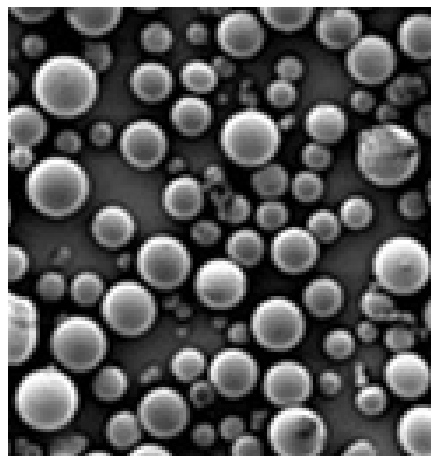


3. Диссолюционная дезагрегация

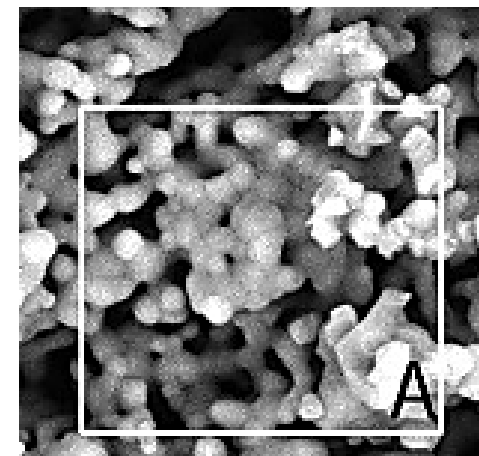


ПАВ!

с непрочными
контактами:



с прочными
контактами:



диспергирование → дезагрегация!

FeOOH:

FeO⁺

Fe³⁺

OH⁻

H⁺

Методы очистки ДС

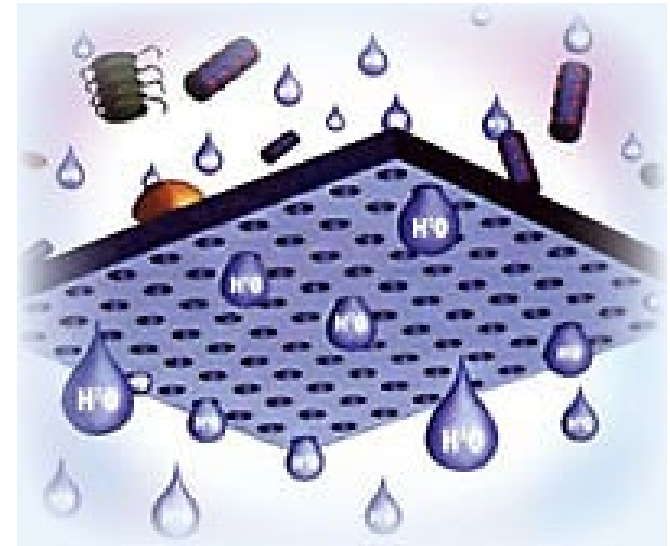
От чего нужно очищать ДС?

Мембранные методы очистки

- Микрофльтрация
- Ультрафльтрация
- Гиперфльтрация
- Диализ
- Электродиализ

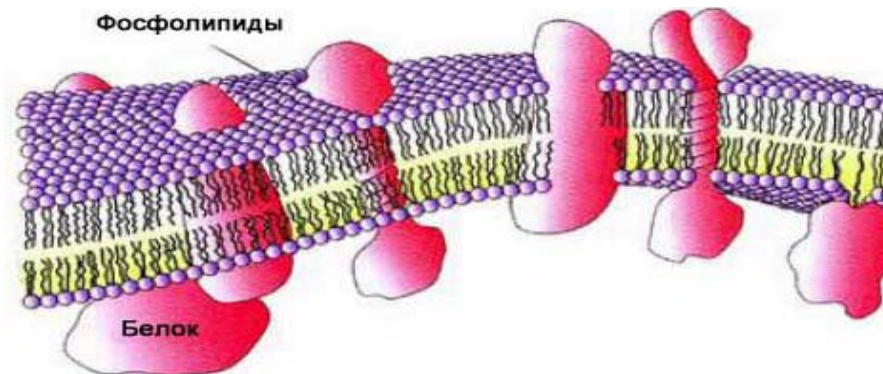


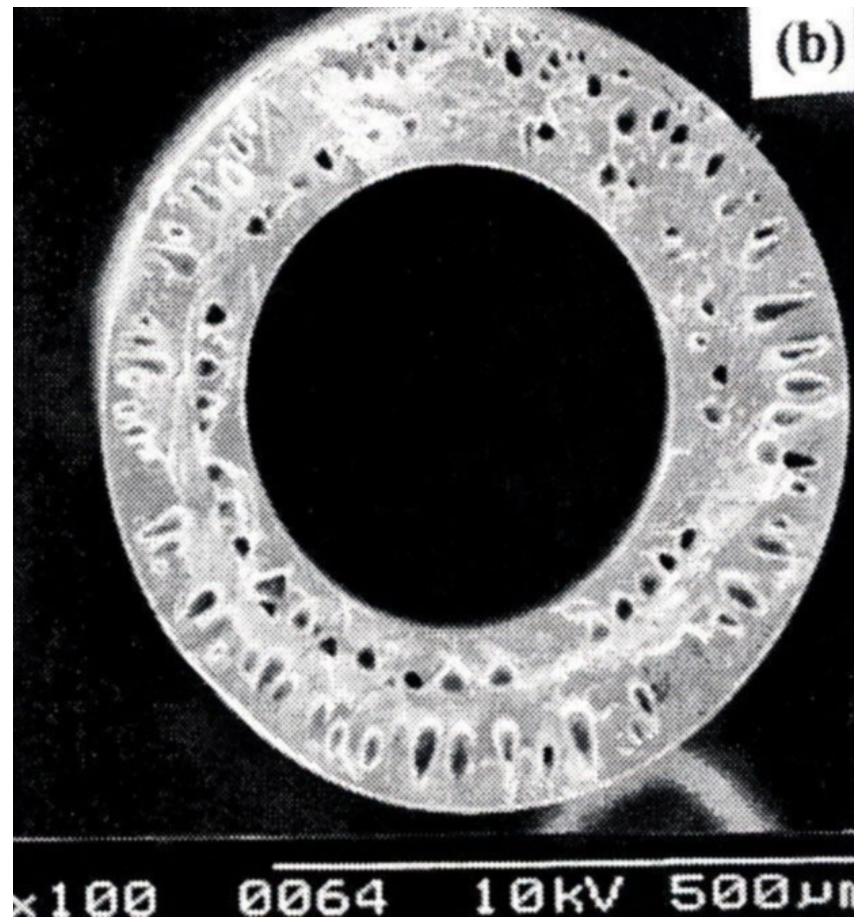
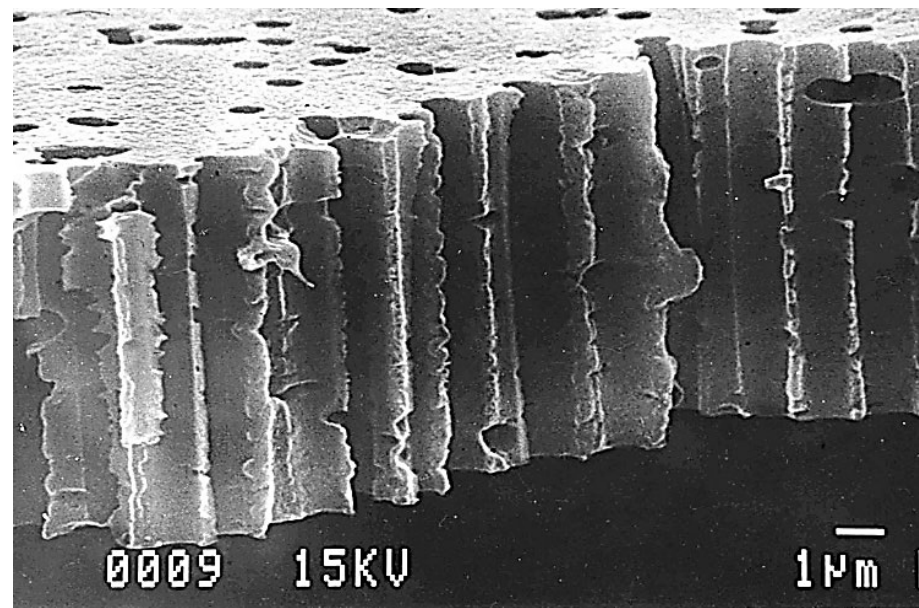
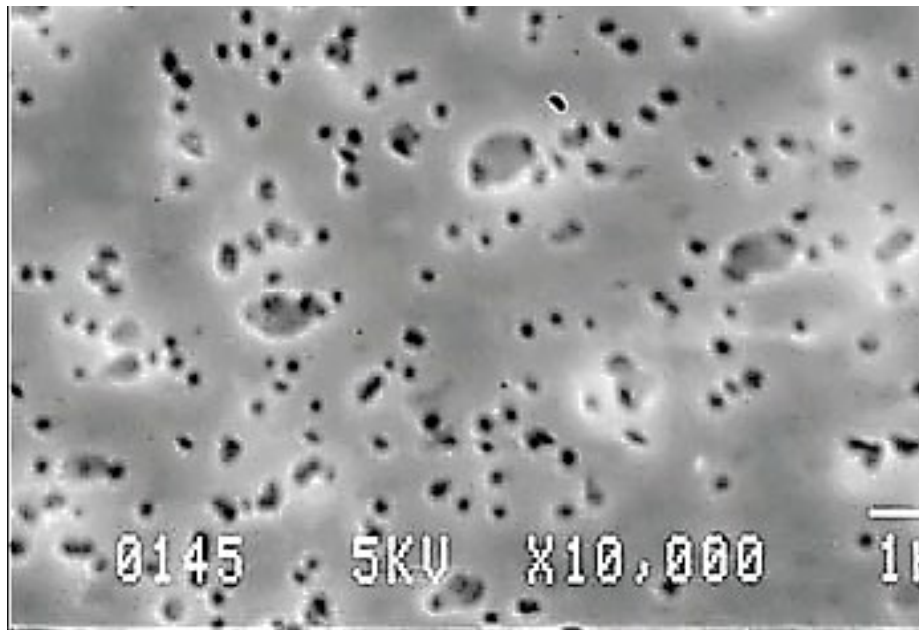
Мембрана =
полупроницаемая перегородка



- Бычий пузырь, кишки, кл. мембрана
- Целлюлоза, АЦ
- Керамика, ЖЭМ
- Полимеры с заданным d

1нм – 1мкм

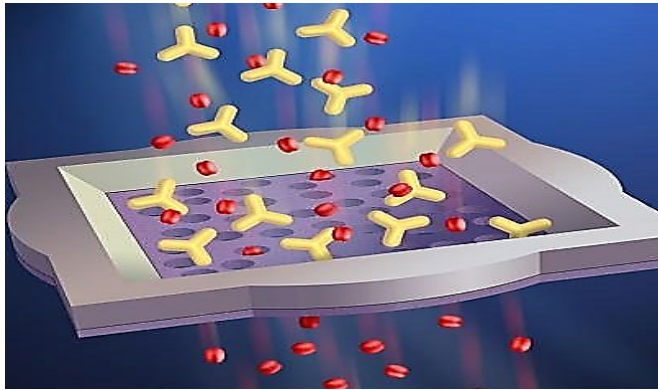




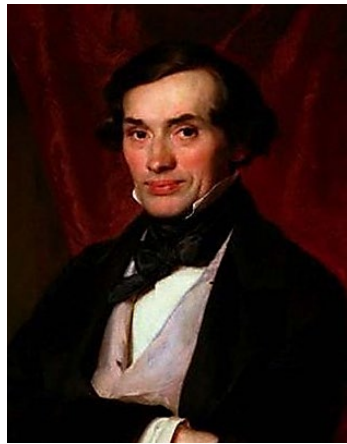
Диализ

διά – «через»

λυσις – «отделение»



Диффузия!

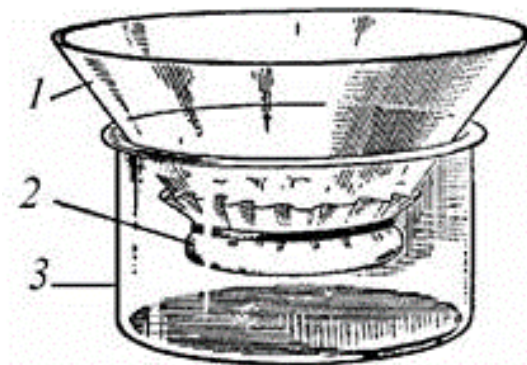
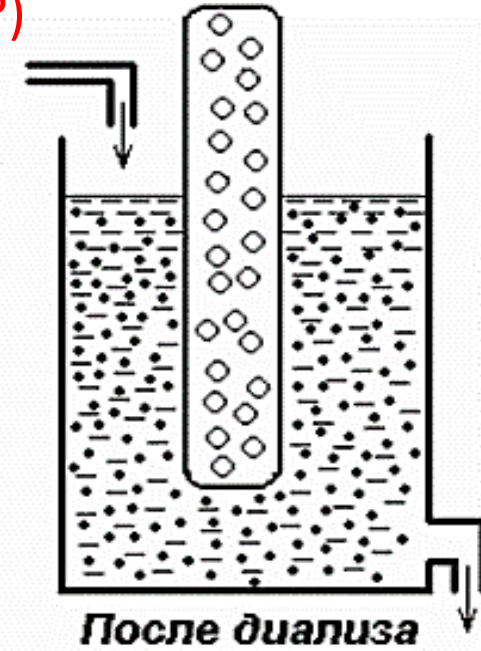
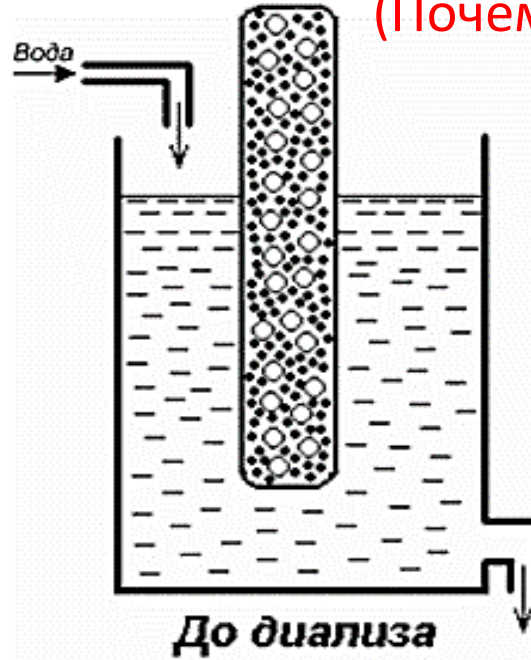


Т. Грэм (1861)
(1805-1865)



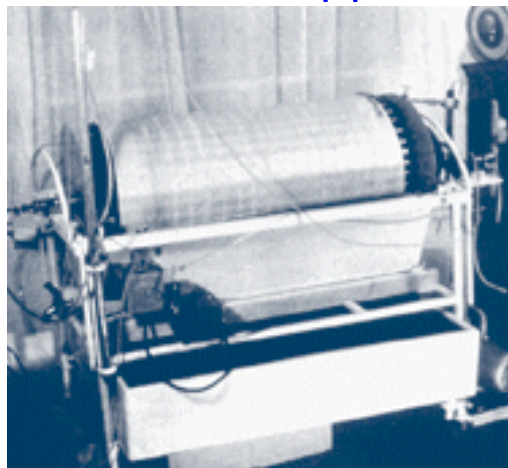
Й. Кольф (1943)
(1911-2009)

Разбавление! Медленно!
(Почему?)

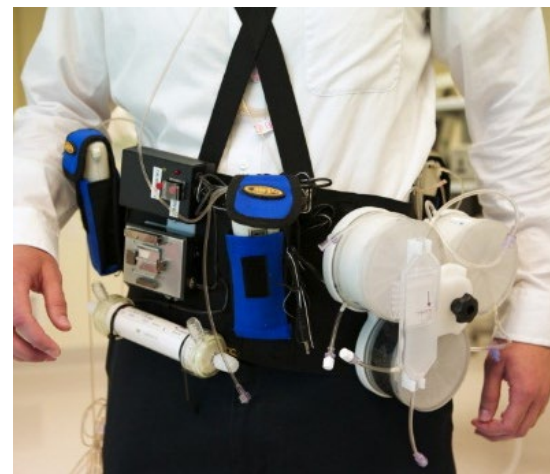


Гемодиализ

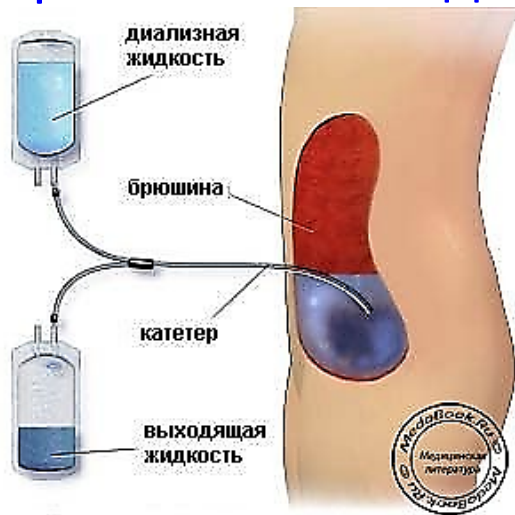
-Внешний диализ



диффузия + давление!

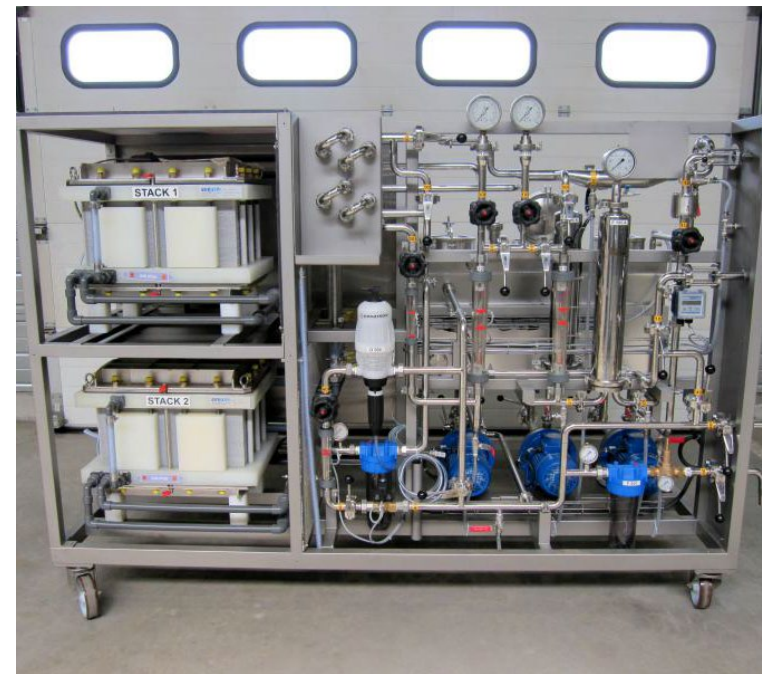
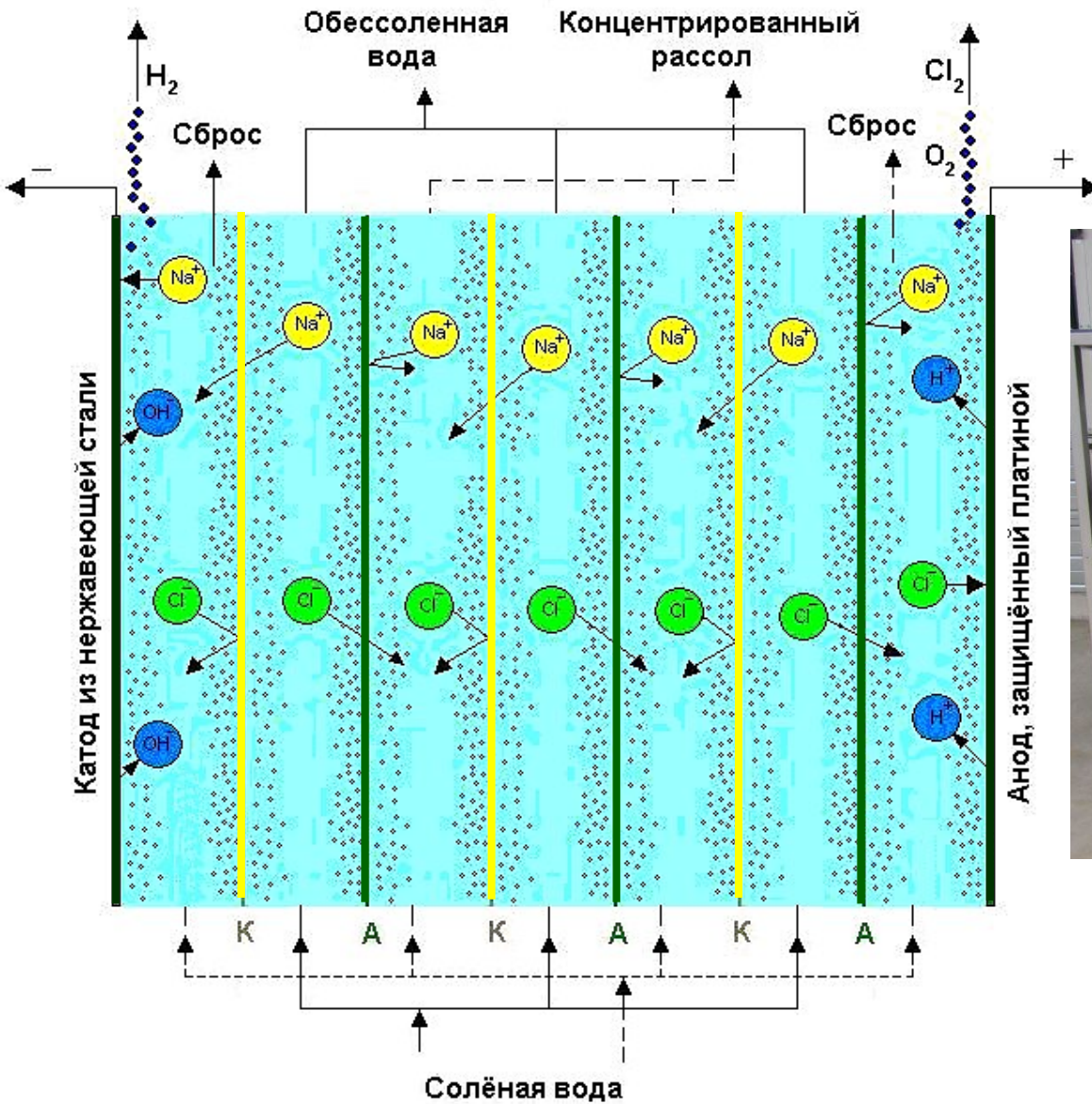


-Перитонеальный диализ

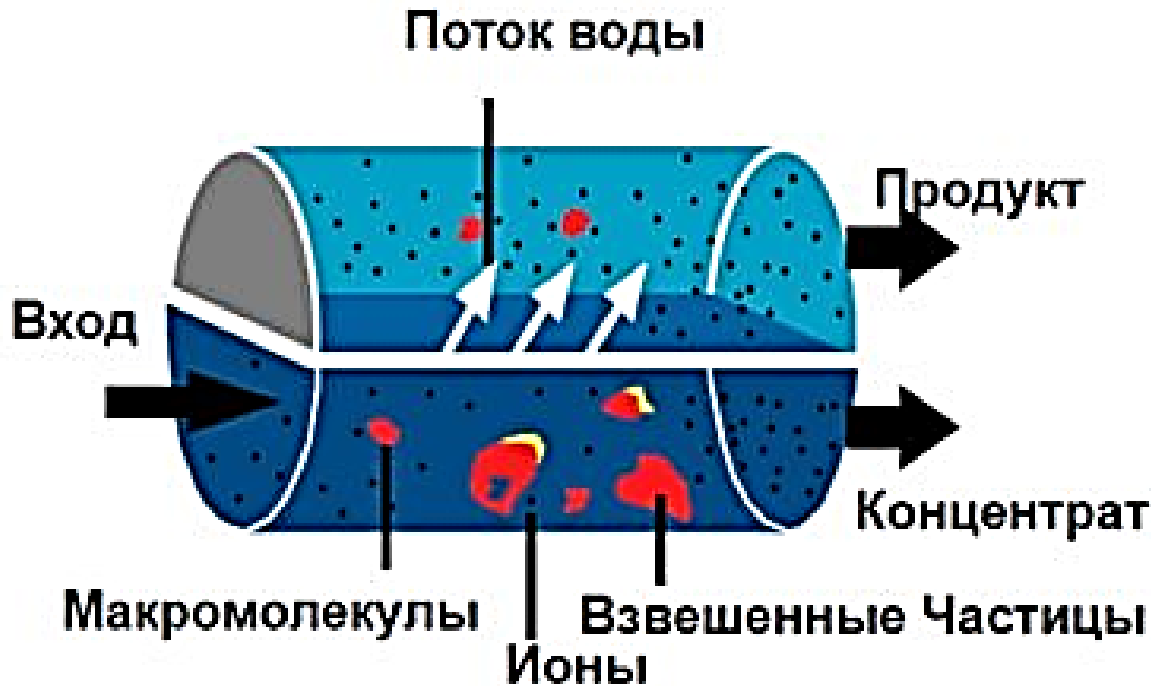


-Внутрикишечный диализ

Электродиализ



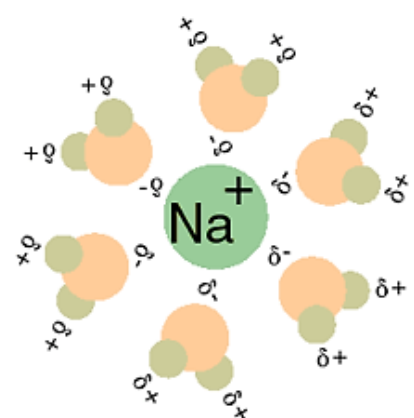
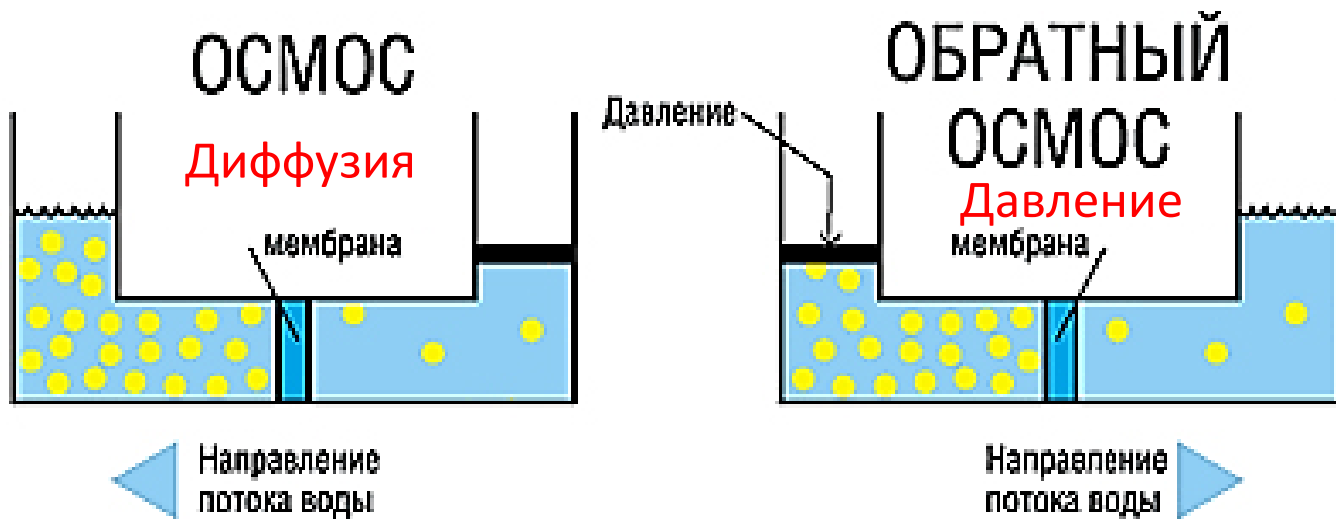
Ультрафильтрация **Давление!**



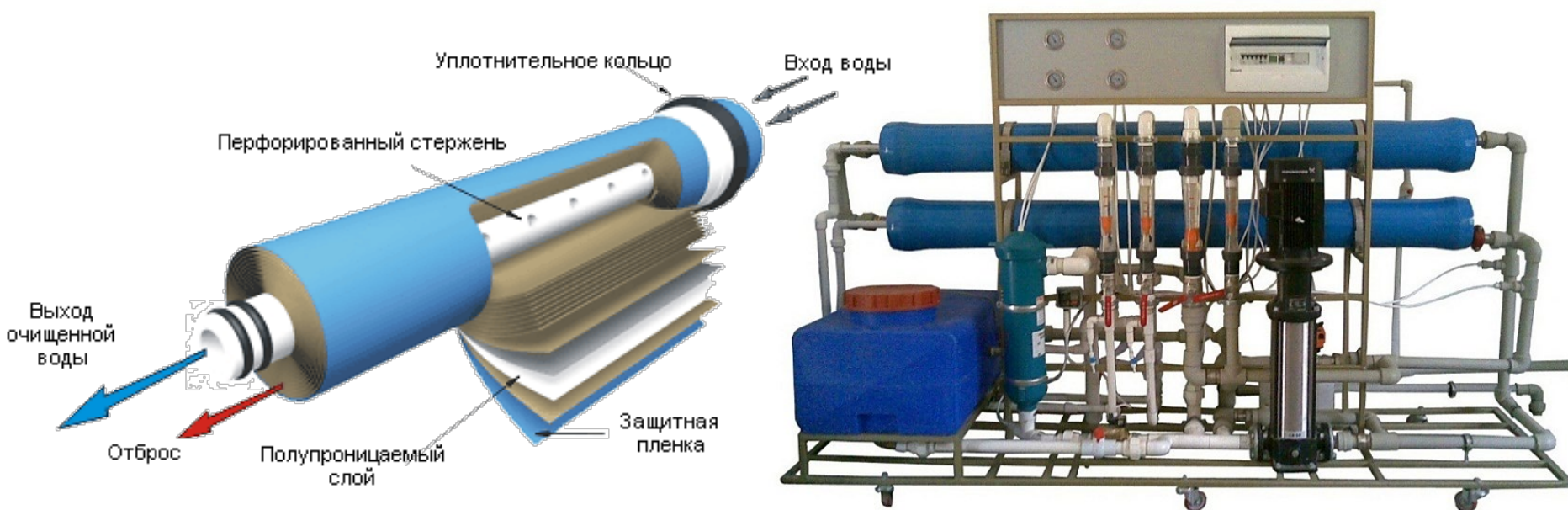
1 нм – 100 нм
белки , вирусы,
наночастицы Me, MeO

- очистка и **концентр.** зелей
- очистка воды
- фракционирование ВМС
- анализ вирусов

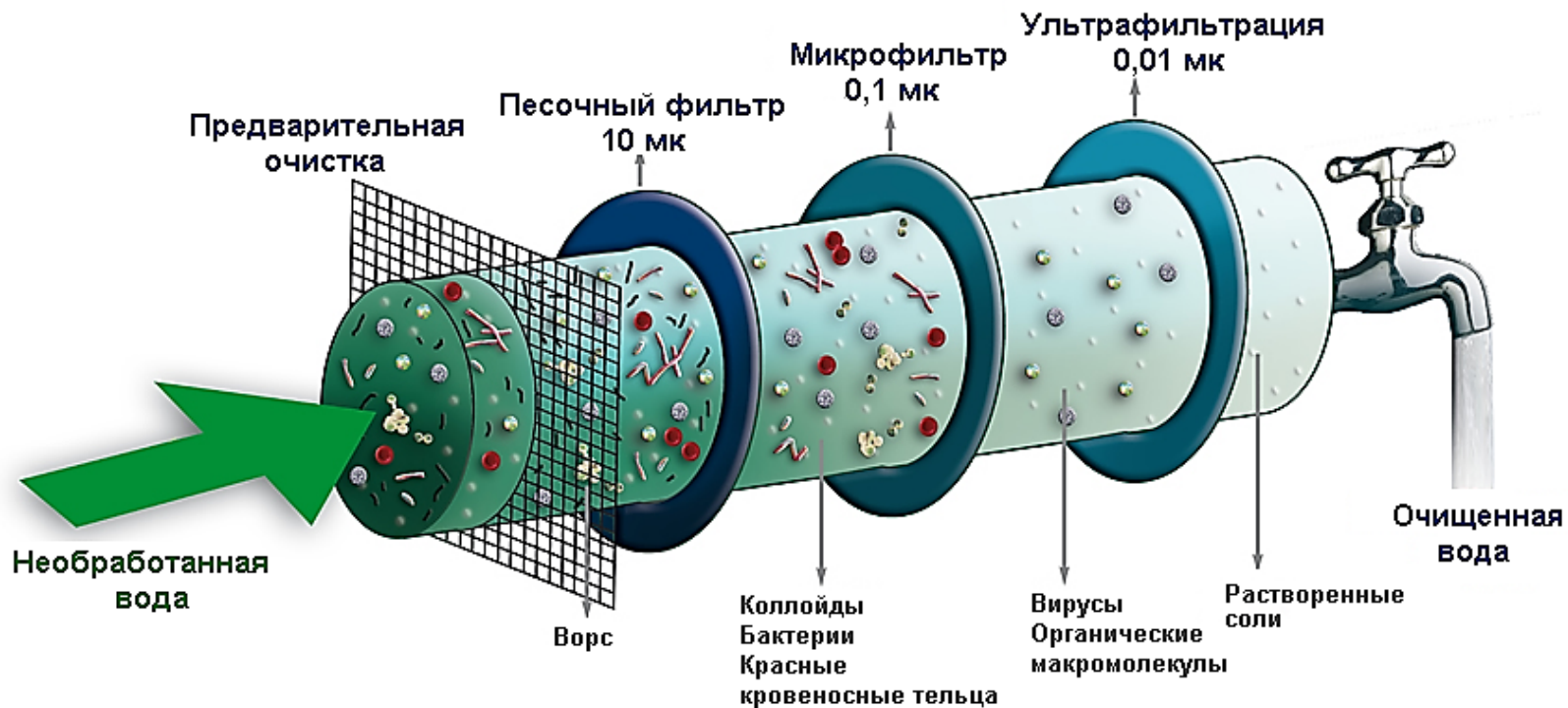
Обратный осмос (гиперфилтрация)



Концентрирование! Деионизация!

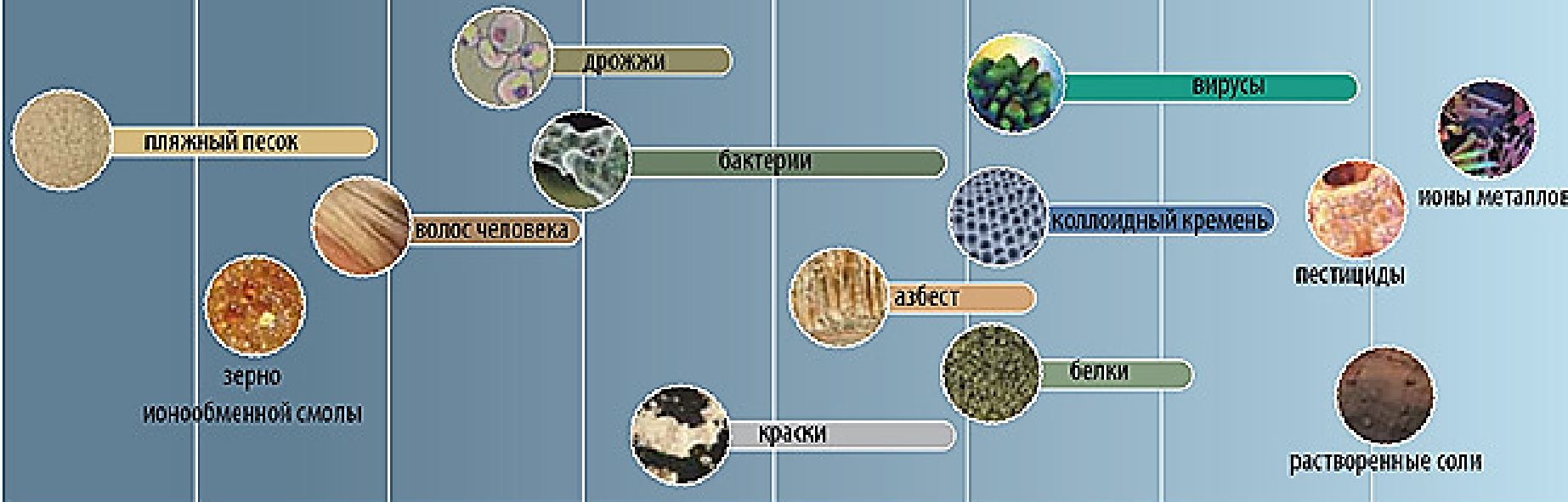


Характеристика	Микрофильтрация	Ультрафильтрация	Обратный осмос
Объекты разделения	Частицы (бактерии, дрожжи) 100 нм – 10 мкм	Макромолекулы (белки, вирусы, НЧ) 1 нм – 100 нм	Низкомолек. в-ва (ионы, молекулы) < 1 нм
Осмот. давл.	Очень низкое	Низкое/среднее	Высокое (5-25 атм)
Рабочее давл.	< 2 атм	2-10 атм	10-60 атм
Критерий разделения	<i>размер</i>	<i>размер, диффузия</i>	<i>размер, диффузия, растворимость</i>



макрочастицы микрочастицы макромолекулы молекулы ионы

1000 100 10 1.0 0.1 0.01 0.001 микроны



механическая фильтрация

микрофильтрация

ультрафильтрация

нанофильтрация

обратный осмос