

The background of the slide features three distinct nanomaterials. On the left is a green, porous, spherical structure with a complex internal network of channels. In the upper right is a blue, porous, cubic structure with a similar internal network. In the lower right is a bundle of gold nanowires, appearing as a dense, golden, fibrous structure.

***Nanomateriały: właściwości,
otrzymywanie i zastosowania***

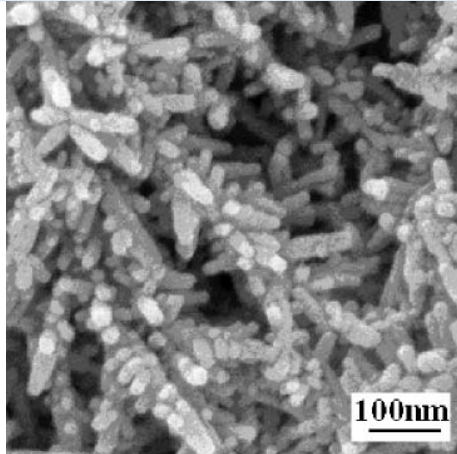
Adriana Zaleska-Medynska

Wykład 1

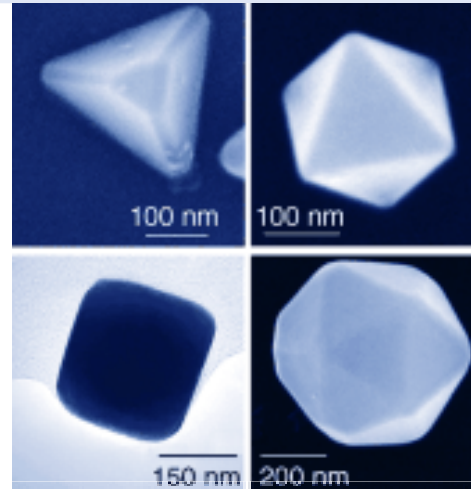
Program wykładu 1

- 1. Klasyfikacja nanomateriałów**
- 2. Metody otrzymywania nanomateriałów**
- 3. Metody otrzymywania monokryształów**

Typy nanocząstek



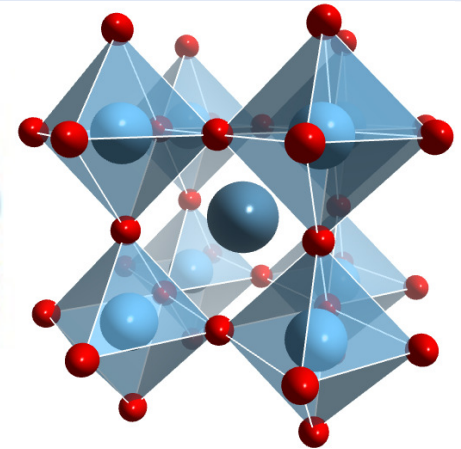
nanocząstki
półprzewodnikowe



nanocząstki
metaliczne



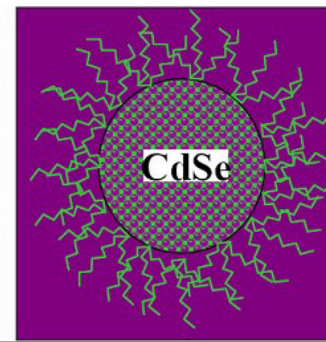
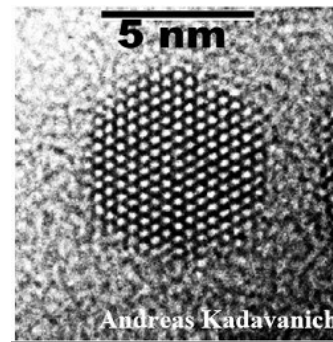
nanocząstki typu
Janus



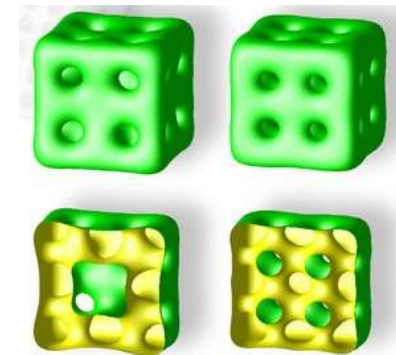
nanocząstki
perowskitowe



nanostruktury
węglowe



kropki kwantowe



kubosomy

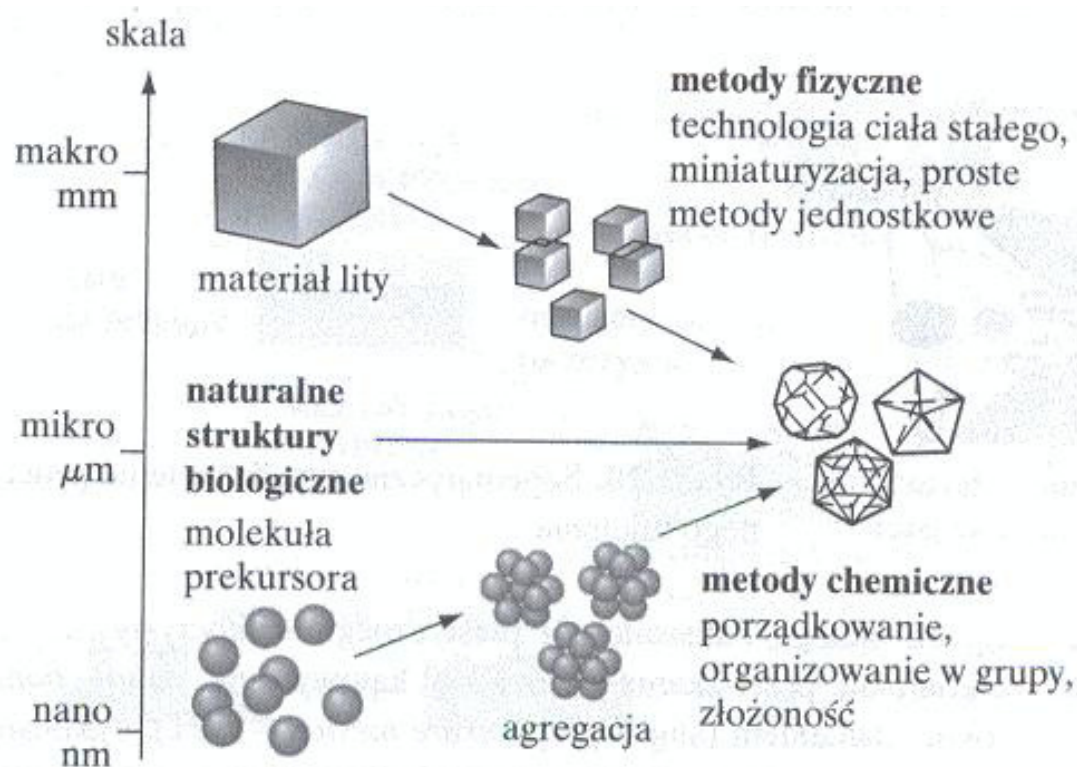
Metody otrzymywania nanocząstek

Top-down

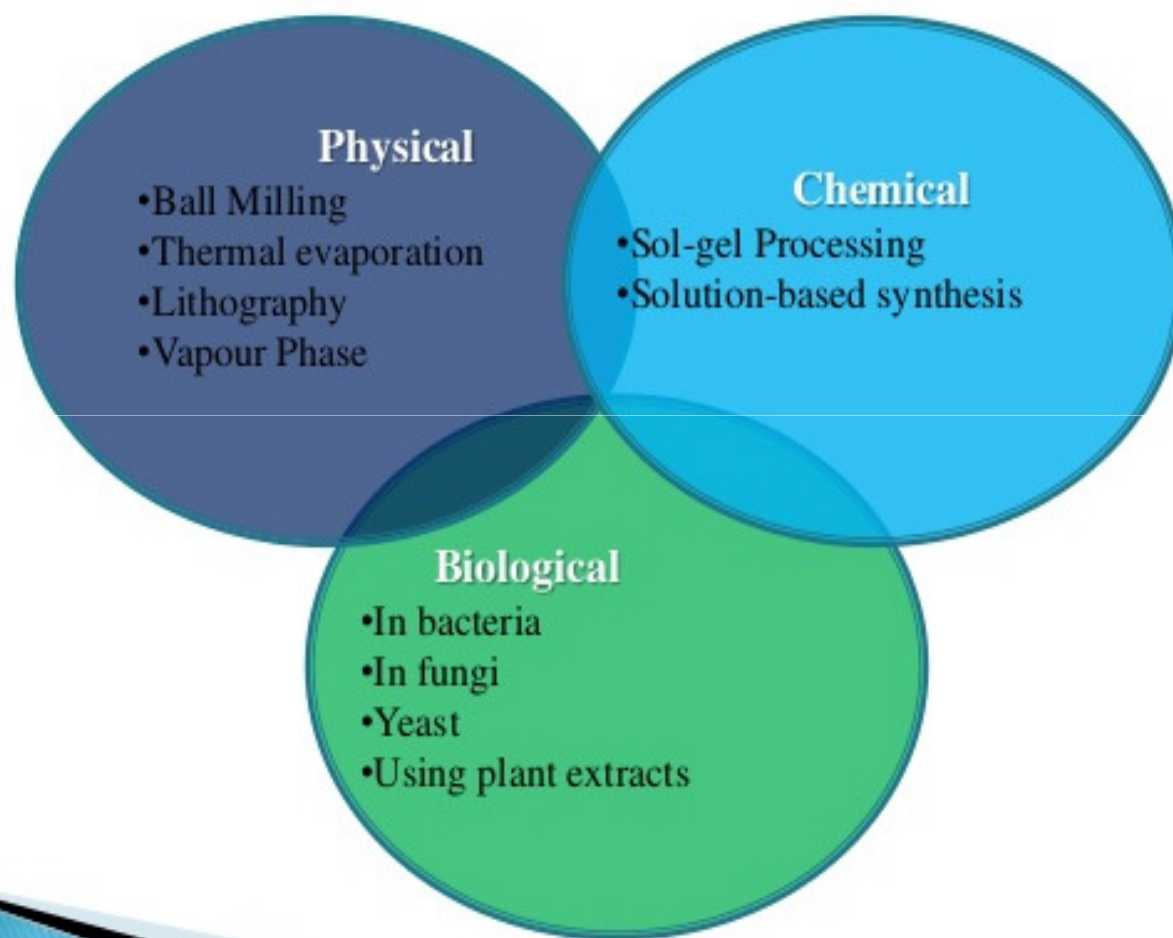
- Z litego materiału do nanocząstek

Bottom-up

- Z cząsteczek prekursora – **poprzez proces agregacji** – do nanocząstek



Metody otrzymywania nanocząstek



Metody otrzymywania nanocząstek

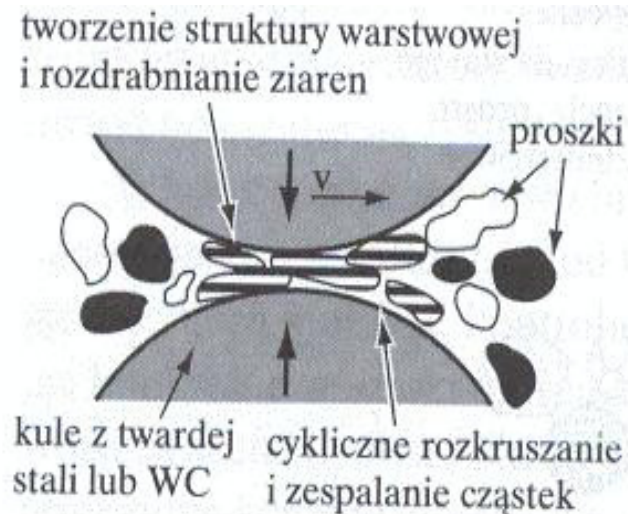
- ❑ **Top down** – („z góry do dołu”) – *polega na zmniejszeniu wymiarów makroskopowych klasycznego materiału objętościowego w wyniku powszechnie stosowanych mechanicznych metod przetwarzania ciał stałych* takich jak: mielenie, cięcie, skrawanie, walcowanie na zimno, skręcanie pod wysokim ciśnieniem, cykliczne wyciskanie ściskające oraz wyciskanie hydrostatyczne
- ❑ **Bottom-up** – **budowanie od podstaw (atom po atomie)** - opiera się na budowaniu nanostruktur z atomów lub cząsteczek, wytwarzanie nanomateriałów metalicznych, ceramicznych i polimerowych.

Top-down

Mielenie:

- ❑ Gruboziarnisty materiał w formie proszku jest rozdrabniany między dwoma obracającymi się żarnami ze stali lub węgla wolframu.
- ❑ Proces odbywa się bez dostępu powietrza.
- ❑ Duże odkształcenie plastyczne prowadzi do powstania nanostruktury.

Technika wykorzystywana na dużą skalę



Rys. 1.20. Schematyczne przedstawienie procesu wysokoenergetycznego mielenia

Bottom-up methods

- ❑ Osadzanie z fazy gazowej

 - *Fizyczne osadzanie z fazy gazowej*

 - *Chemiczne osadzanie z fazy gazowej*

- ❑ Metoda zol-żel

- ❑ Osadzanie elektrochemiczne

- ❑ Strącanie z roztworów

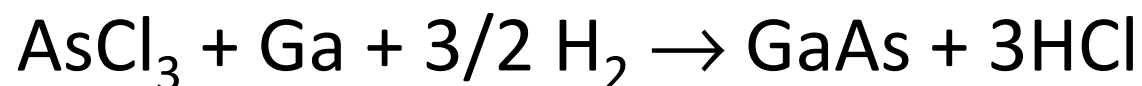
- ❑ Chemiczna redukcja

- ❑ Metoda mikroemulsyjna

- ❑ Metoda hydrotermalna

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

- Substancje proszkowe lub nanokrystaliczne są otrzymywane z **reagentów w fazie gazowej** (mogą być osadzane w postaci cienkiego filmu lub pojedynczych kryształów)
- Lotne związki są ogrzewane celem **wytworzenia par**, mieszane i transportowane z wykorzystaniem gazu nośnego do substratu, krystalizują na powierzchni substratu
- **Przykład:** otrzymywanie półprzewodników (arseno-gal)

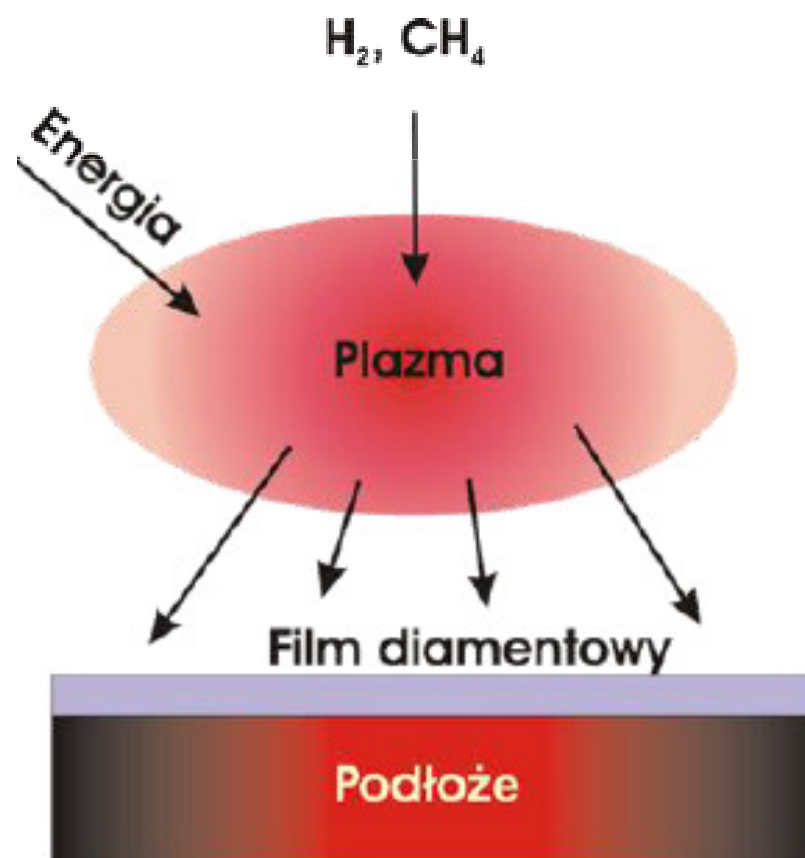
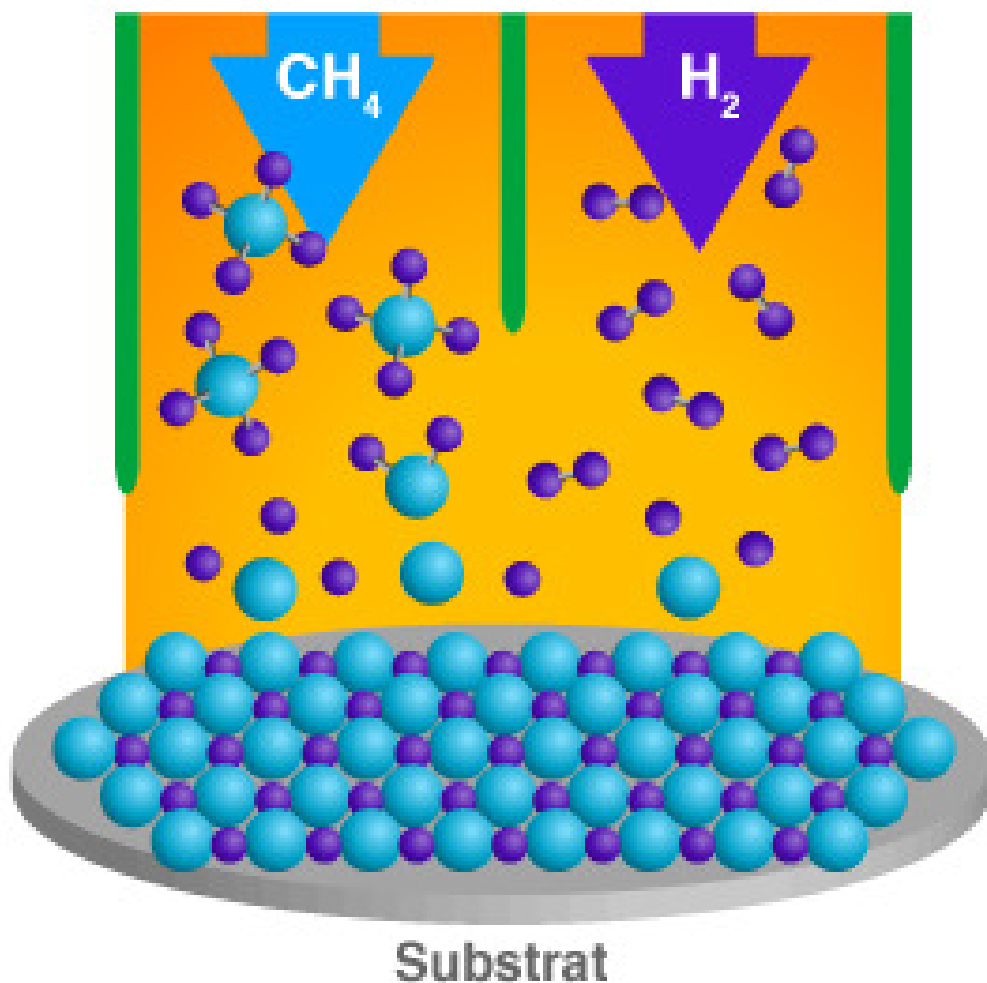


Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

- **CVD** jest metodą chemiczną pozwalającą na otrzymywanie **materiałów stałych o dużej czystości**
- Proces wykorzystywany do wytwarzania cienkich filmów półprzewodników
- W typowym procesie **CVD, substrat jest ekspozycyjny na działanie jednego lub więcej lotnych prekursorów, które reagują i/lub ulegają dekompozycji na powierzchni substratu powodując powstawanie odpowiednich produktów**
- Powstające lotne produkty pośrednie są usuwane za pomocą gazu nośnego

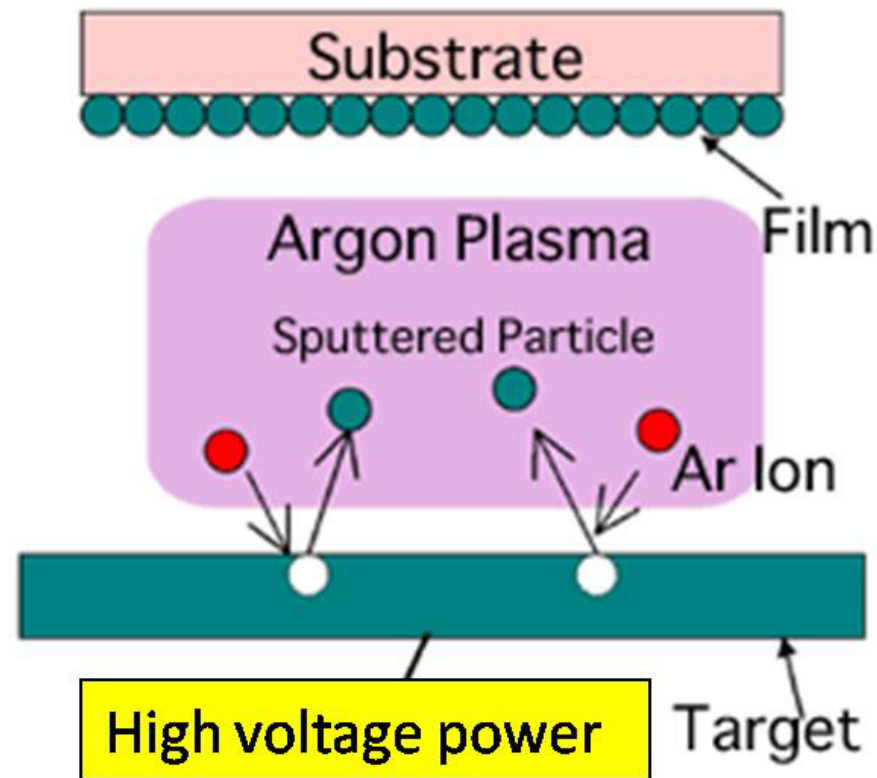
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)

Chemical Vapor Deposition (CVD)



Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD)

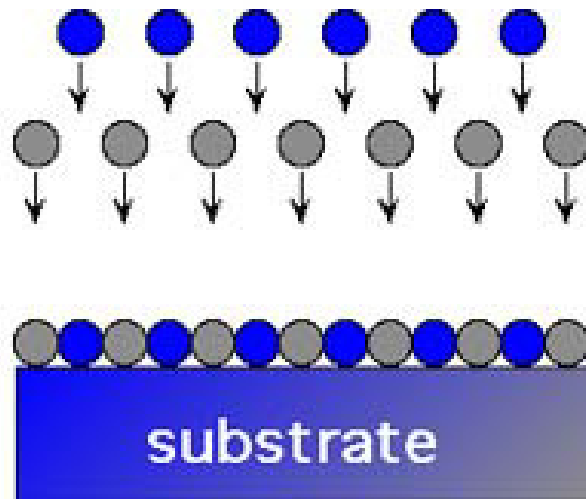
- ❑ Metoda osadzania cienkich filmów poprzez **kondensację par związków na powierzchni substratu**
- ❑ Proces osadzania jest procesem czysto fizycznym



PVD versus CVD

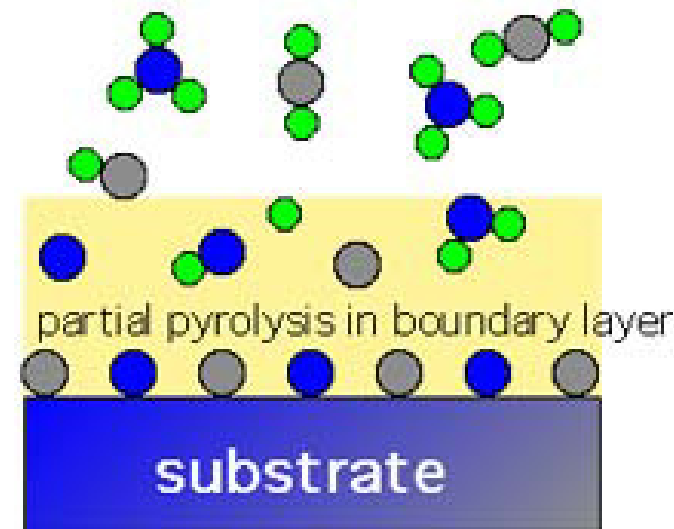
Schematic Representation of Physical and Chemical Vapor Deposition

PVD



kinetic process at surface

CVD



complete pyrolysis on surface

Bottom-up methods

Metody osadzania z fazy gazowej – do tworzenia cienkich filmów, układów wielowarstwowych, nanorurek, nanoprętów lub cząstek o wielkości nanometrycznej

Osadzanie fizyczne (PVD) – materiał stały przechodzi w gaz, następuje jego chłodzenie i zachodzi osadzanie na podłożu

Osadzanie chemiczne (CVD) – osadzanie na podłożu **produktów reakcji** w temperaturze od 500-1000°C substancji będących w fazie gazowej

Bottom-up methods

Metody strąceniowe/ redukcyjne (z fazy ciekłej)

Wytrącanie z roztworu cząstek o wielkości nanometrycznej



Koloidy srebra

Metody proste i niedrogie.

Wykorzystywane do produkcji nanokryształów metali i półprzewodników.

Układy koloidalne ulegają procesowi starzenia, czyli wzrostu wielkości otrzymywanych nanocząstek w wyniku procesu agregacji, zachodzącego podczas dłuższego przechowywania koloidów

Bottom-up methods

Metody redukcyjne (z fazy ciekłej)

Wytrącanie z roztworu nanocząstek metali

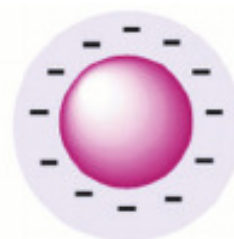
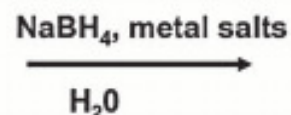
- **Redukcja chemiczna** (prekursor metalu + reduktor + substancje stabilizujące)
- **Redukcja fotochemiczna** (prekursor metalu + promieniowanie UV + substancje stabilizujące)
- **Radioliza** (prekursor metalu + promieniowanie gamma + substancje stabilizujące)



Redukcja chemiczna

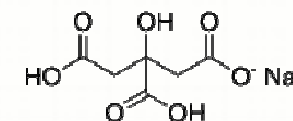
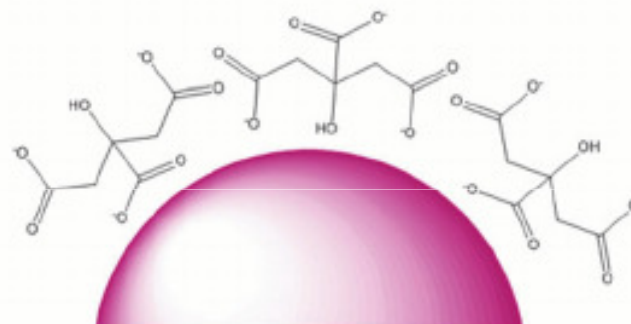
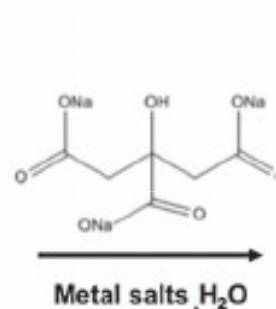
- (A) Podstawowa
redukcja chemiczna
soli metali

A



- (B) Redukcja z
wykorzystaniem
cytrynianu sodu
(reduktor i
stabilizator)

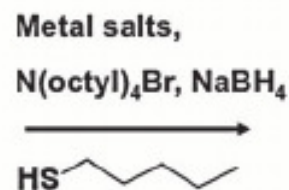
B



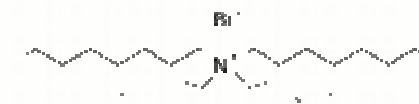
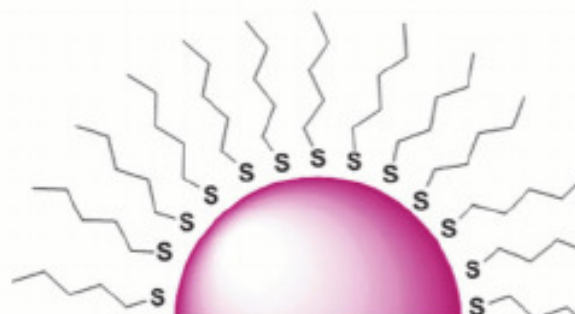
cytrynian sodu,
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$

- (C) Redukcja w
obecności ligandów
niepolarnych (np.
tiole)

C



synteza w toluenie



TOAB
bromek tetraoktyloamoniowy

- (D) Metoda
„dojrzewania
chemicznego „(etap
zarodkowania i
nukleacji)

D

Metal Salt

Reducer



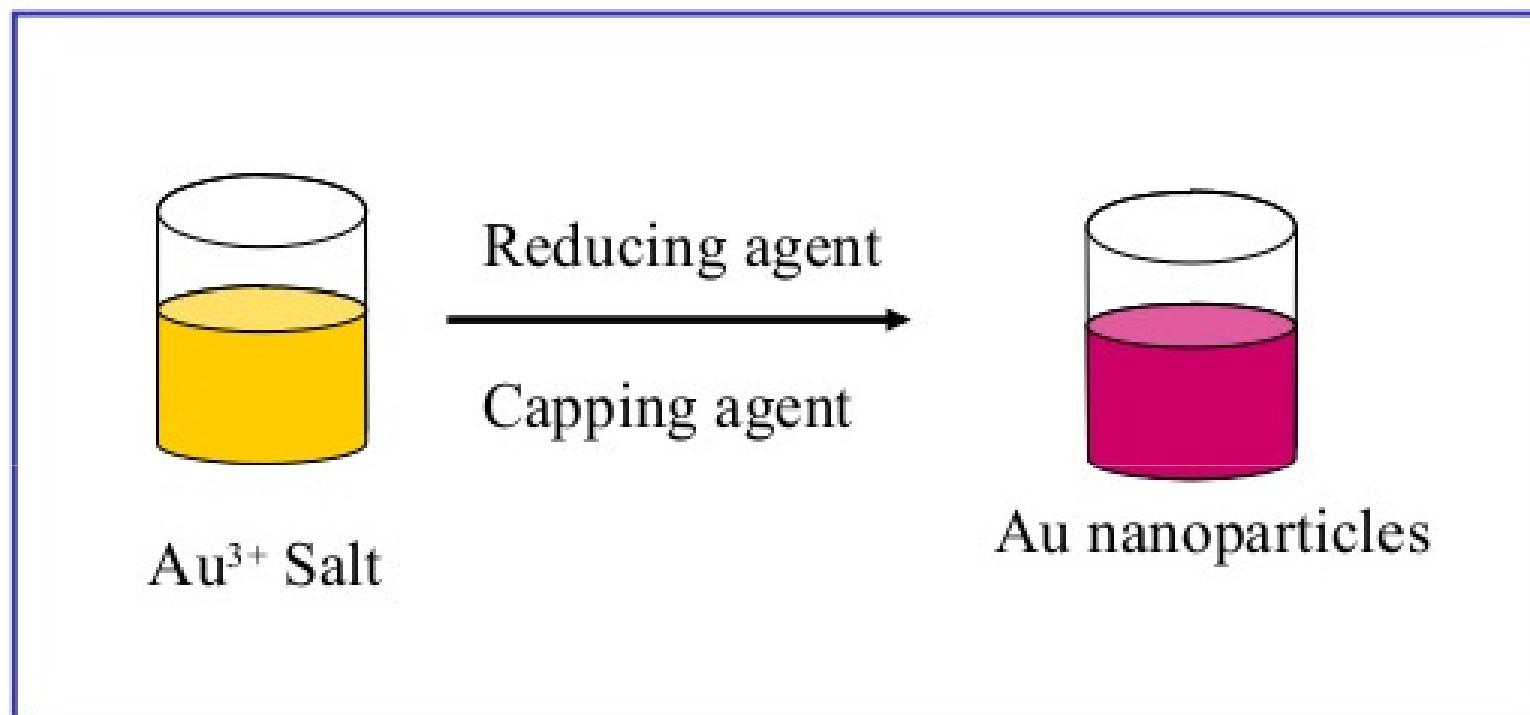
Nucleation



Capping agents

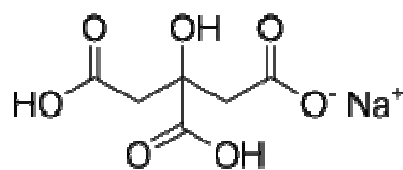


Redukcja chemiczna

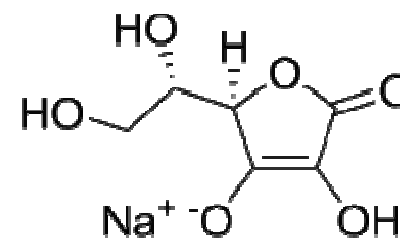


Reduktory:

- ☐ cytrynian sodu
- ☐ askorbinian sodu
- ☐ borowodorek sodu (NaBH_4)
- ☐ hydrazyna (N_2H_4)
- ☐ wodór cząsteczkowy

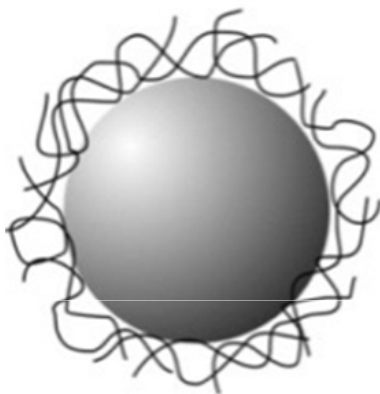


cytrynian sodu
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$

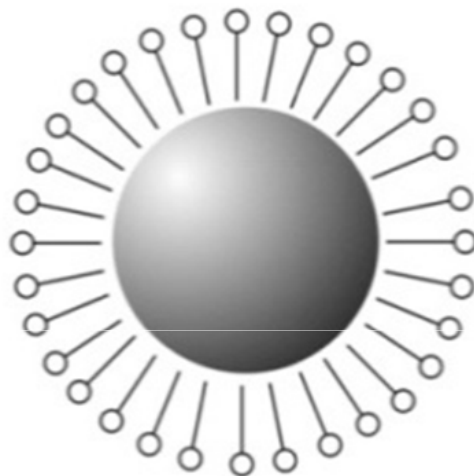


askorbinian sodu
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$

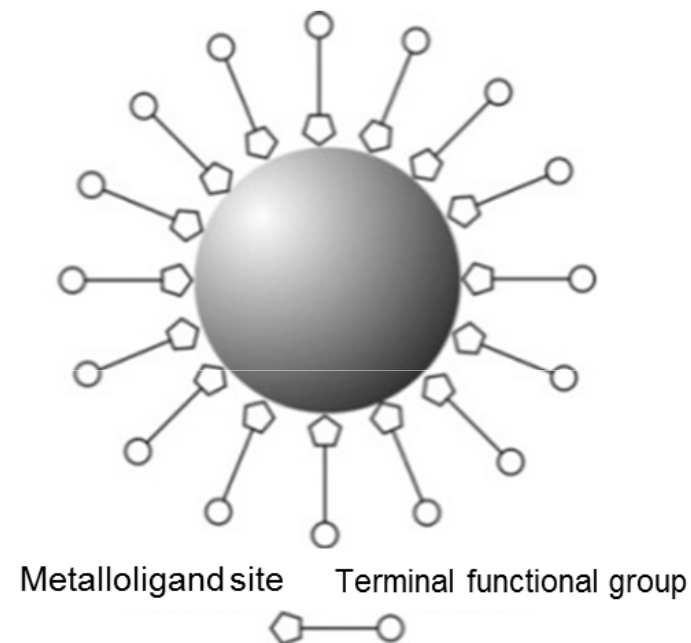
Redukcja chemiczna – stabilizacja nanocząstek



Protection by high polymer

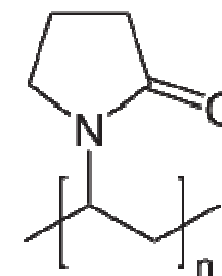
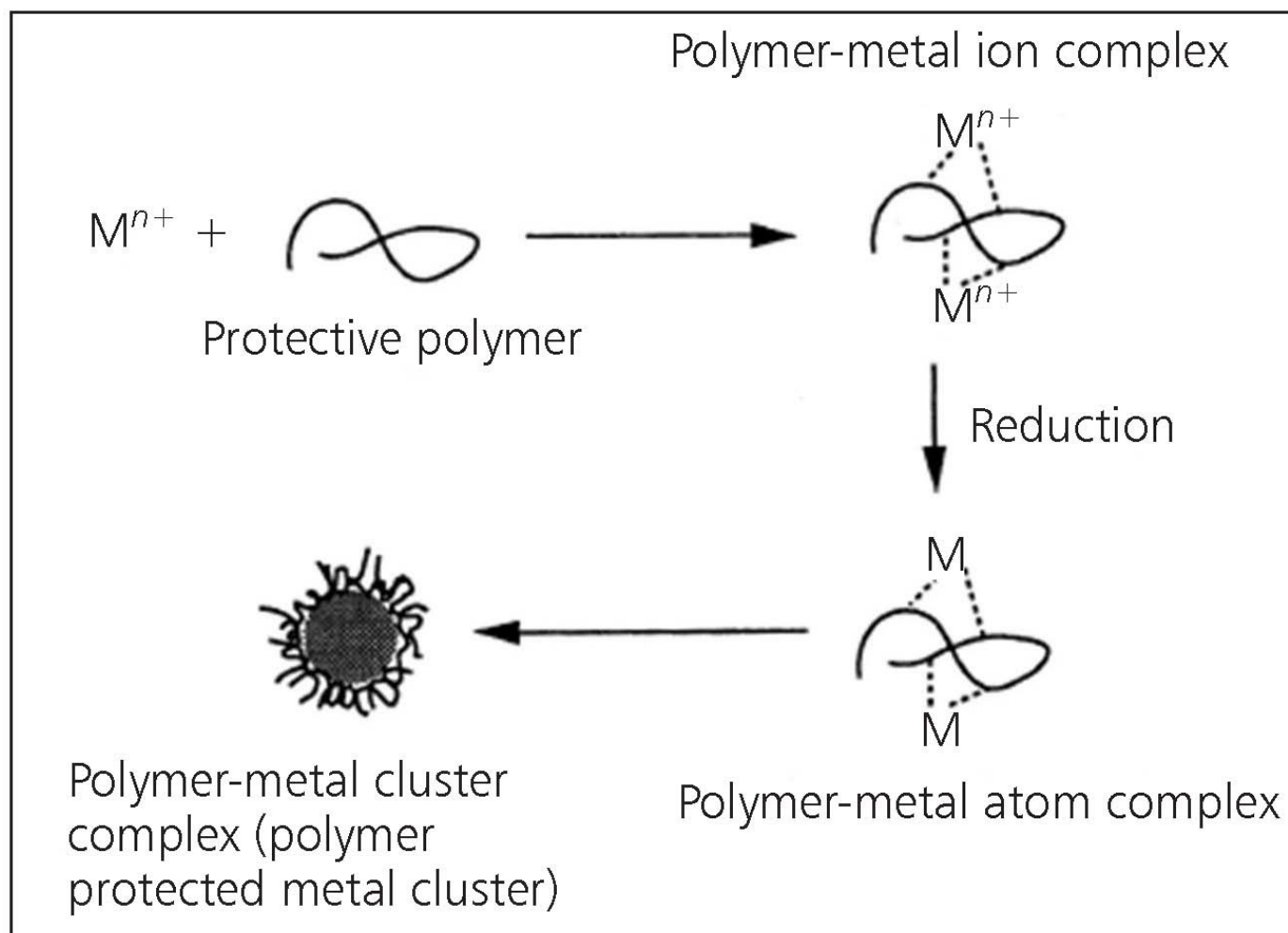


Protection by a surface active agent

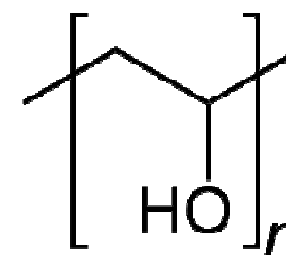


Protection by metalloligand

Redukcja chemiczna – stabilizacja polimerami



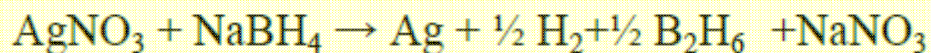
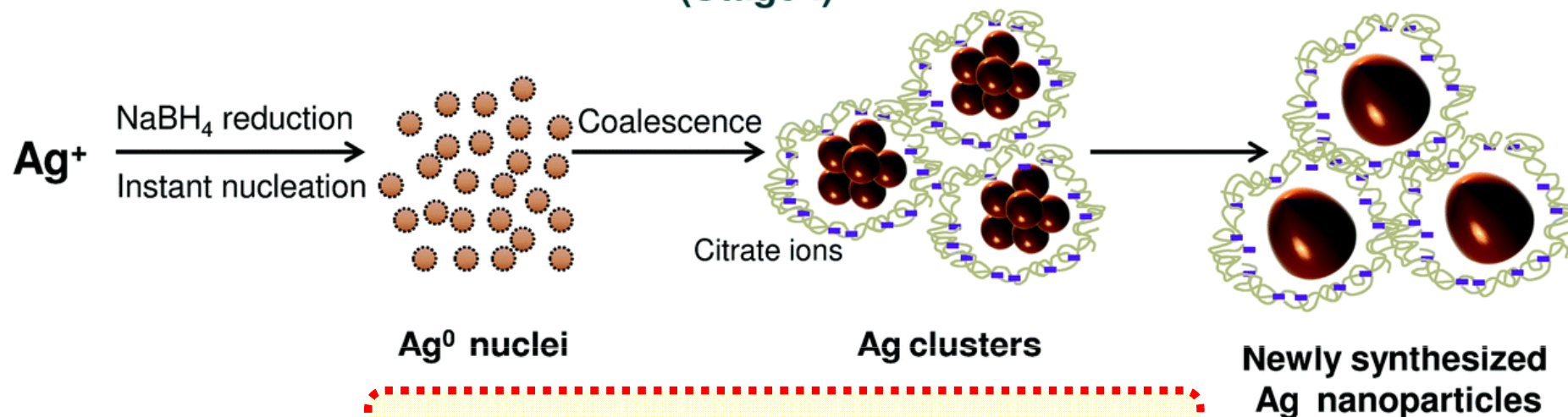
PVP
Poli(winylopirolidon)



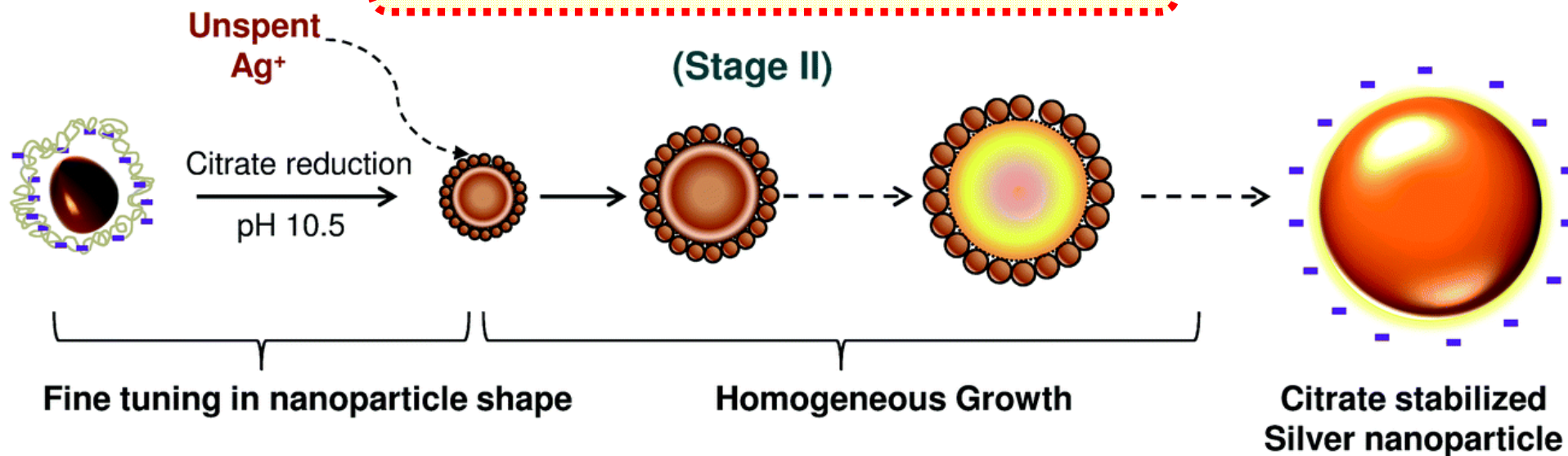
PVA
Poli(alkohol winylowy)

Redukcja chemiczna (II-stopniowa)

(Stage I)

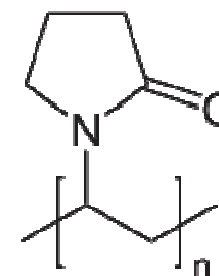
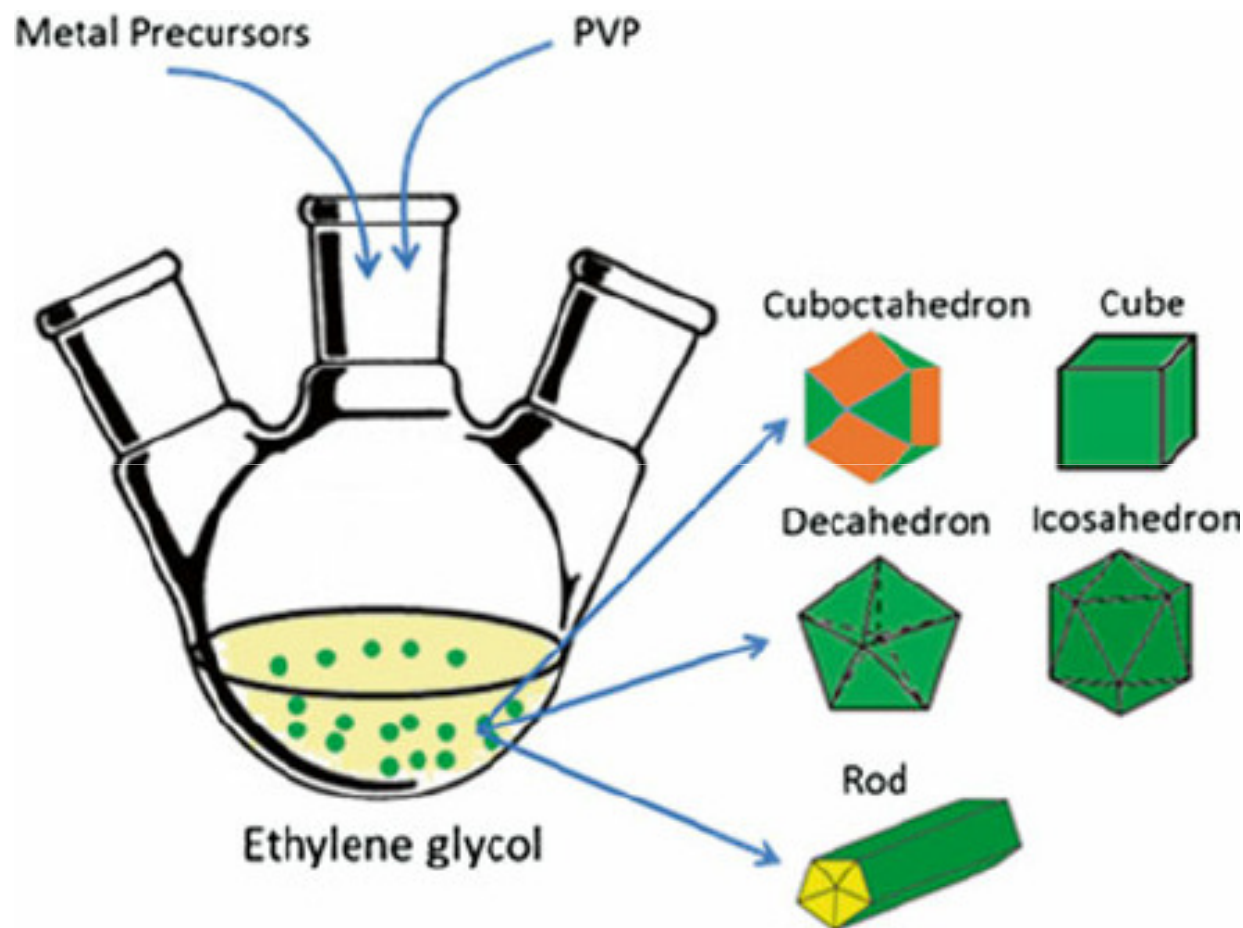


(Stage II)

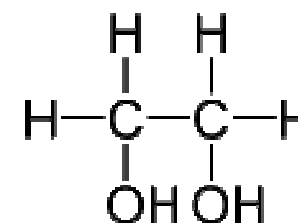


Redukcja chemiczna – proces poliolowy

(w obecności alkoholi wielowodorotlenowych)



PVP
Poli(winylopirolidon)

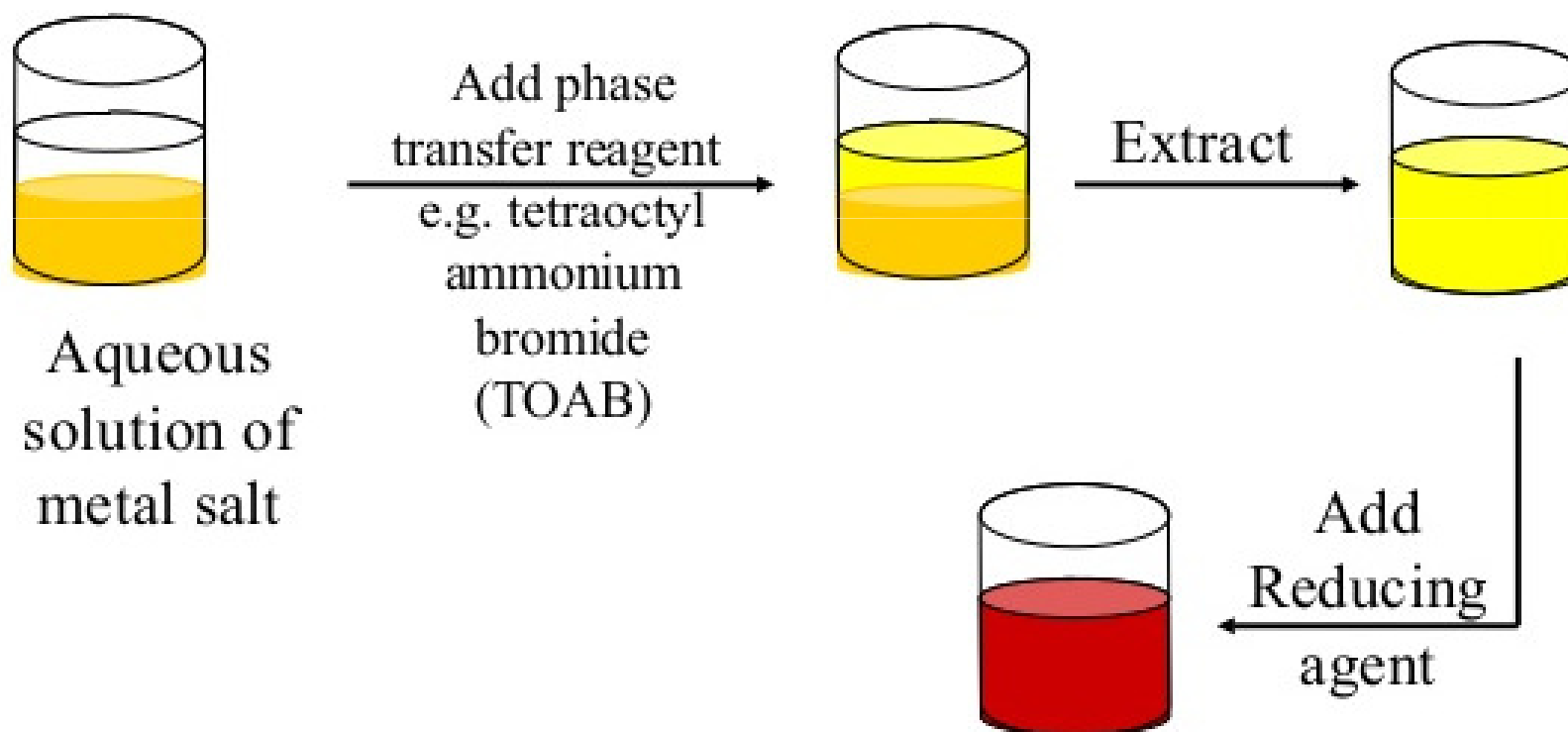


Glikol etylenowy)



Redukcja chemiczna w rozpuszczalnikach organicznych

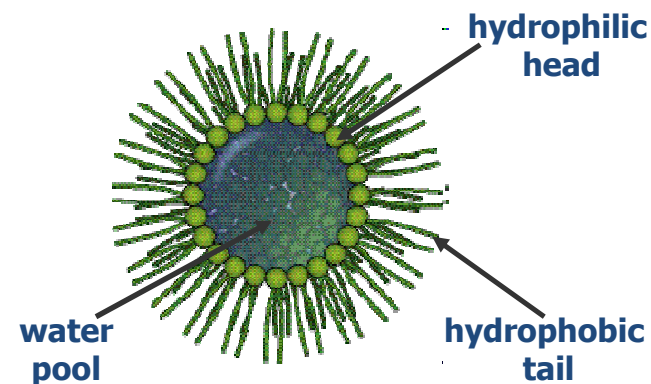
Biphasic reduction procedure



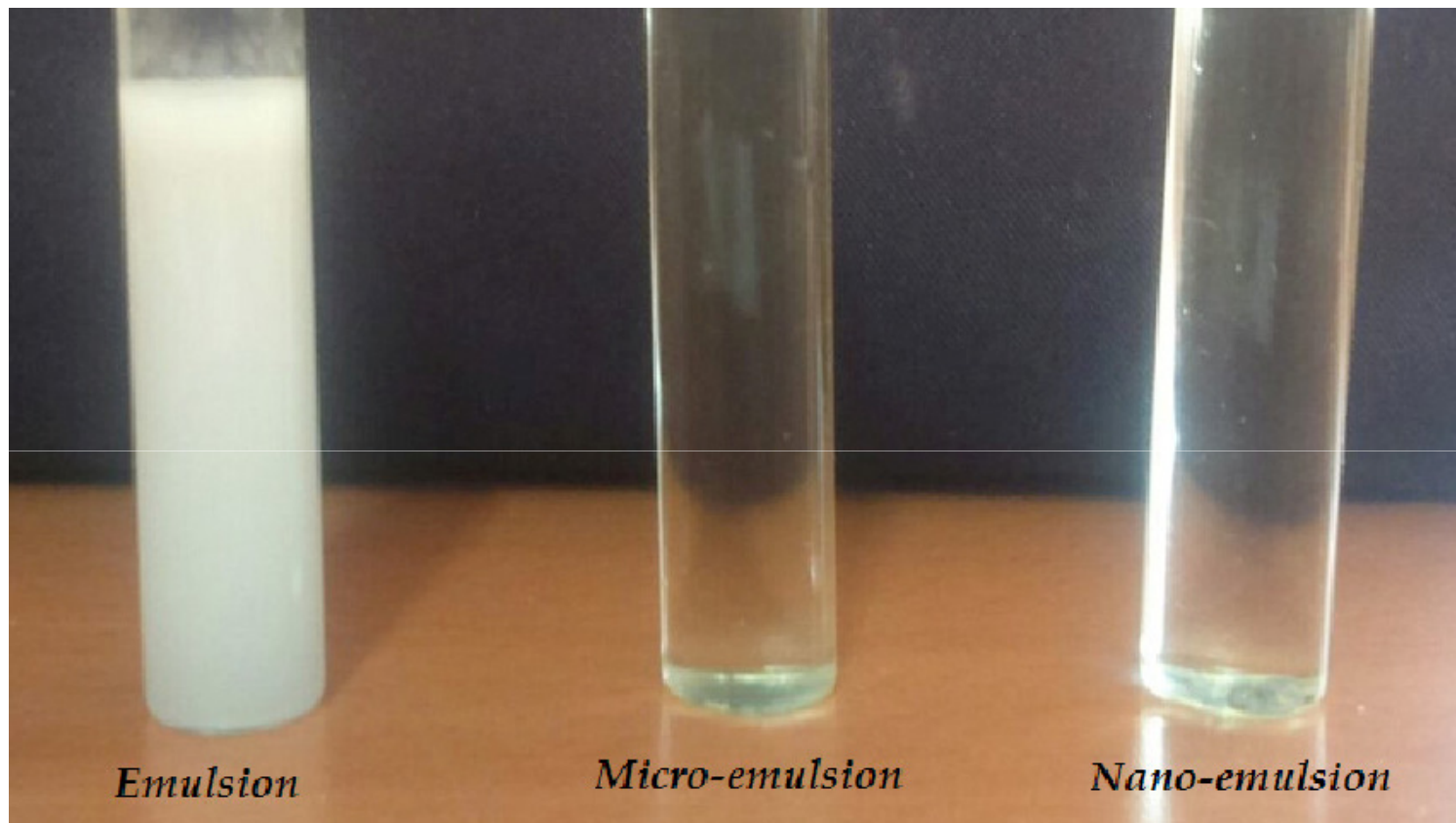
Bottom-up methods

Metody kontrolowanego wzrostu nanostruktur

Metody mikroemulsyjne - każda kropla stanowi nanoreaktor, w którym mogą zachodzić reakcje w fazie wodnej, w odpowiednim dla kontrolowanego procesu nukleacji i wzrostu cząstek środowisku.



Emulsje



**Wielkość
kropeł fazy
rozproszonej:**

1 - 20 mm

1 – 100 nm

1 – 100 nm

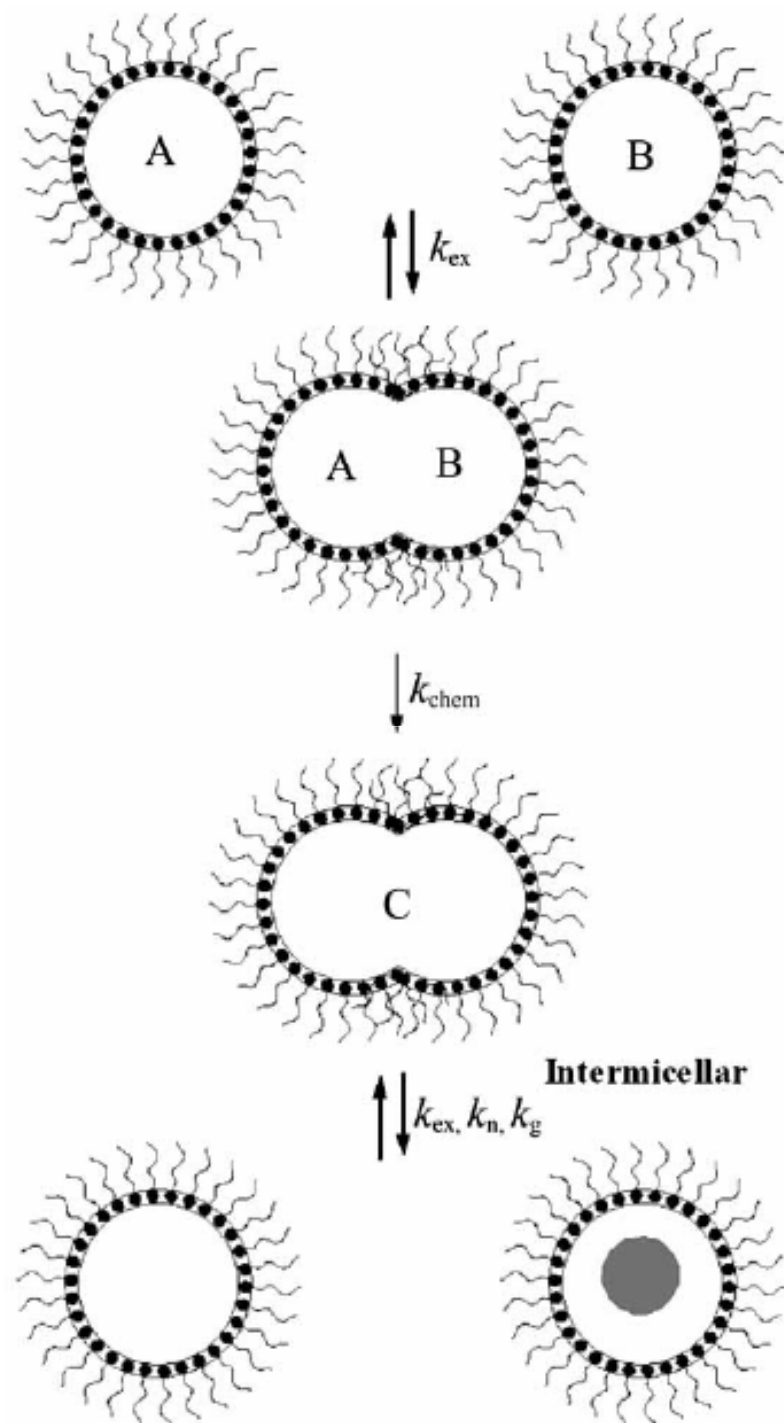
Formowanie:

ściananie mechaniczne

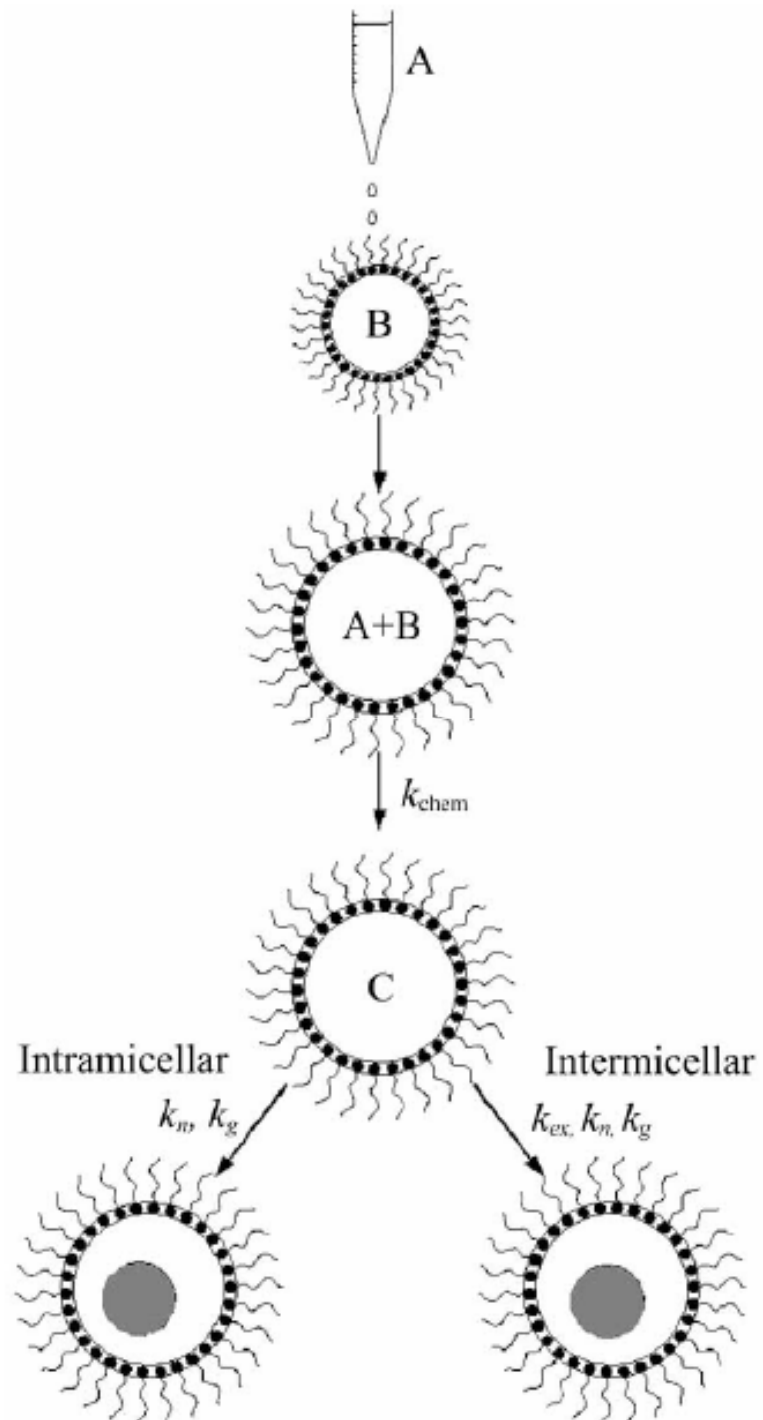
spontaniczne

ściananie mechaniczne

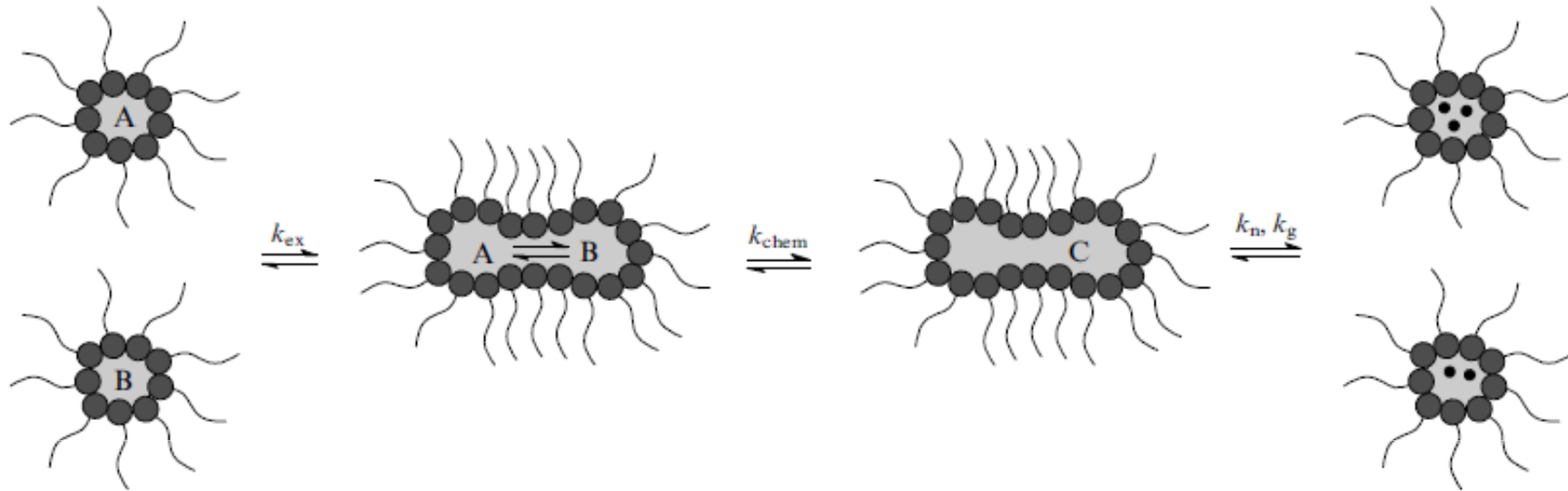
Mieszanie dwóch mikroemulsji zawierających reagenty



Jedna mikroemulsja + reagent w fazie ciekłej lub gazowej

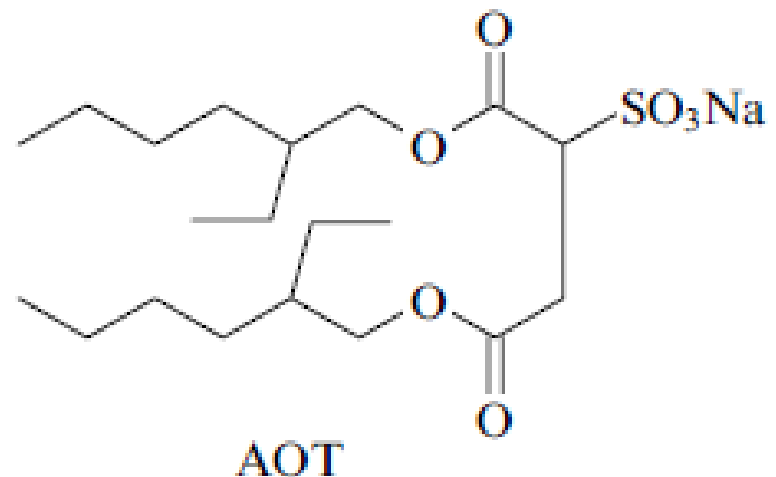


Mechanizm tworzenie nanocząstek w mikroemulsji

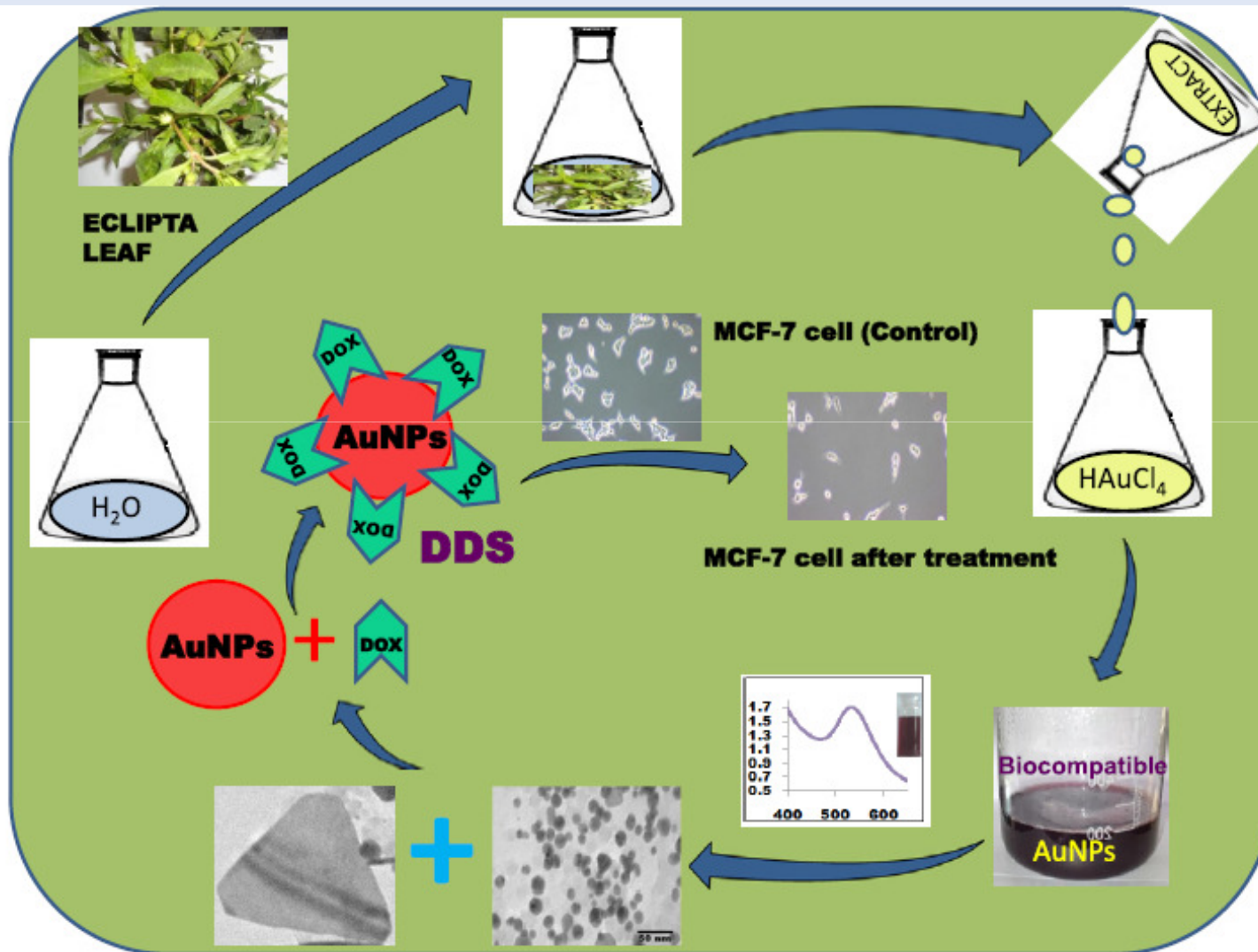


1. Koalescencja kropeł wody w zderzających się micelach
2. Reakcja chemiczna pomiędzy substratami rozpuszczonymi w wodzie
3. Nukleacja
4. Wzrost nanocząstek wewnątrz miceli

Hydrocarbon-water-AOT system

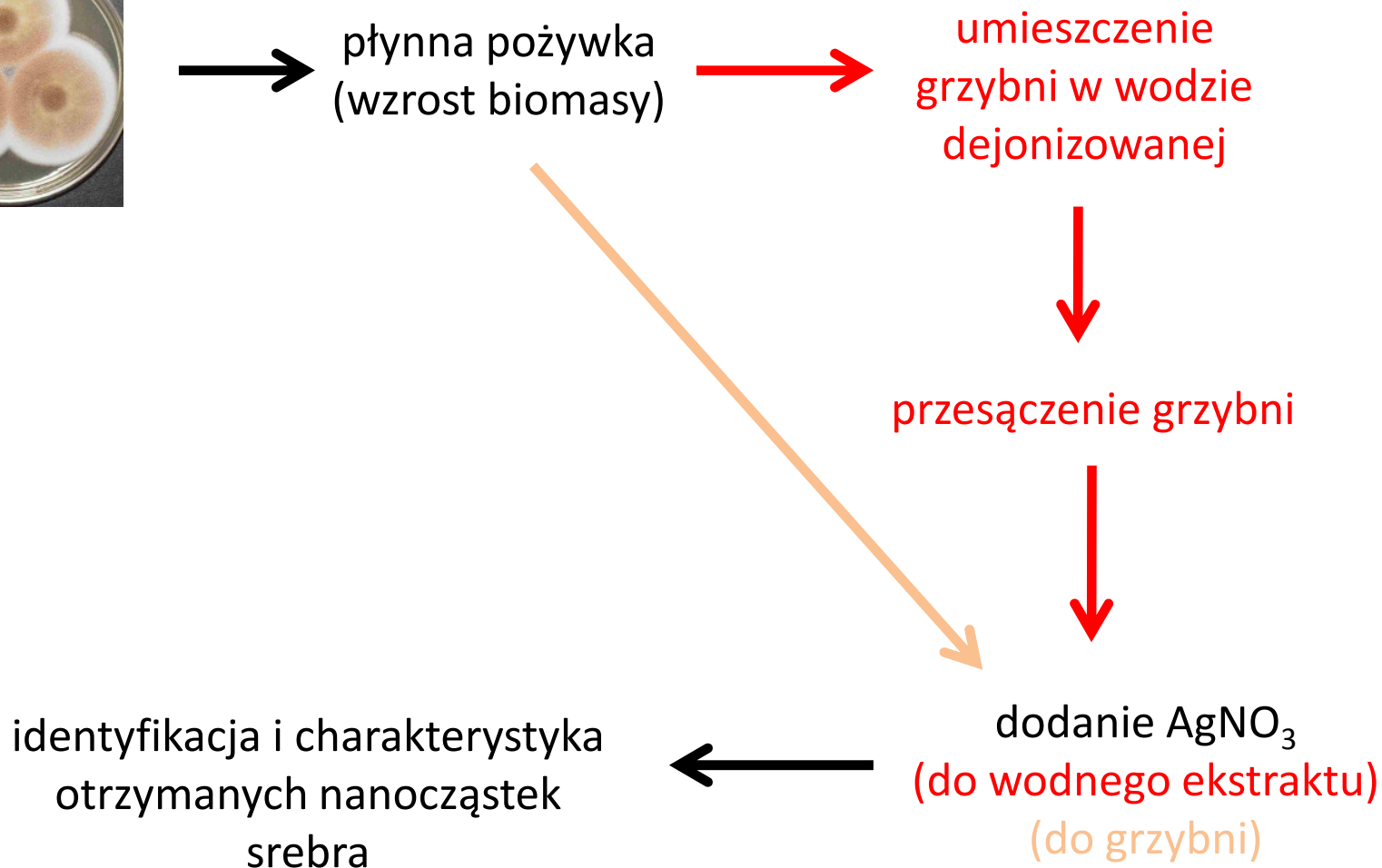
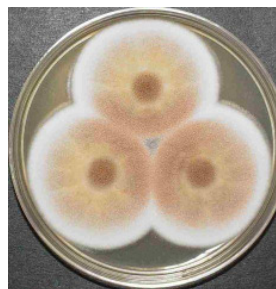


Synteza biologiczna



Simple, Fast, Clean, Efficient, Low-cost and Eco-friendly Single-step green chemistry !!!

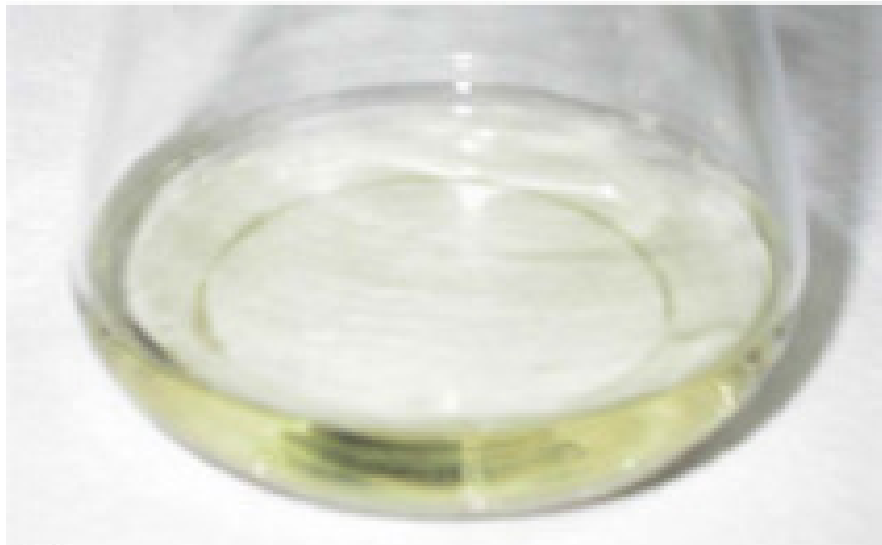
Wytwarzanie nanocząstek srebra przez grzyby pleśniowe



Wytwarzanie nanocząstek srebra przez grzyby pleśniowe

Roztwór redukujący otrzymany z *Aspergillus fumigatus*
w obecności jonów srebra

Na początku procesu



(a)

Po 24 godzinach



(b)

Wytwarzanie nanocząstek metalicznych z wykorzystaniem ekstraktów roślinnych

Rośliny wykorzystywane w syntezie nanocząstek srebra i złota



Aloe vera



Azadirachta indica



*Pelargonium
graveolens*

(„anginka”)

Preparatyka ekstraktu

Materiał
Liście zielone
Liście suszone
Łodygi
Korzenie
Owoce Skórki, Nasiona

➡ Rozdrabnianie ➡ Ekstrakcja ➡ Filtracja

Wytwarzanie nanocząstek złota



Lucerna siewna
(alfalfa)

15g suchej sproszkowanej biomasy umieszczono w 75 ml wody dejonizowanej. Zawiesinę ogrzewano przez okres 1godz. Oddzielono biomasę od roztworu. 5ml czystego ekstraktu zmieszano w stosunku 4:1 z 3mM roztworem KAuCl_4

