

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ

Учебно-методическое пособие для вузов

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

1. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ

Теория метода

Золь-гель технология – метод получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающий получение золя и последующий перевод его в гель. Этот метод позволяет получать мелкодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах, более низких, чем в случае традиционных твердофазных систем. Существенные преимущества данного метода заключаются в следующем:

1. Низкая температура процесса получения геля: снижение температуры получения кремниевое стекла от 2000 до 1000 °С.

2. Высокая гомогенность и чистота получаемого материала на молекулярном уровне: нет потерь из-за летучести компонентов и переплавов, нет поступления примесей из материала тиглей при высоких температурах.

3. Возможность изменения условий формирования продукта. Меняя условия смешения исходных растворов, сушки прекурсоров, солевой состав, можно регулировать морфологию, размер частиц, удельную поверхность материала.

4. Возможность ультразвукового воздействия на раствор и осадок.

Среди всех методов получения нанопорошков и изолированных наночастиц метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью. Он позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники.

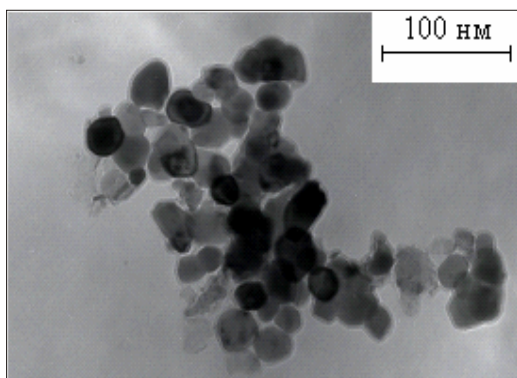


Рис. 1. Микрофотография нанокристаллов $YFeO_3$, синтезированных золь-гель методом (просвечивающая электронная микроскопия, микроскоп ЭМВ – 100 БР)

Золь-гель метод в сочетании с последующей термообработкой продуктов реакции широко применяется для получения всевозможных оксидных композиционных материалов (как индивидуальных однокомпонентных оксидов, так и двух-, трех- и более компонентных систем с получением химических соединений типа ферритов, титанатов, силикатов и т. д., рис. 1).

Частицы порошкообразных оксидов, получаемых золь-гель методом, как правило, агрегированы, что сказывается

Требования к отчету по лабораторной работе № 1

В отчете должны быть приведены:

- краткое описание хода работы;
- количественные расчеты исходных веществ, необходимых для получения геля;
- уравнения реакций протекающих процессов.

Лабораторная работа № 2

Синтез наночастиц $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ золь-гель методом

Цель работы: получение наночастиц $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ совместным осаждением из коллоидных растворов.

Задание на работу:

- провести количественные расчеты исходных веществ, необходимых для получения геля $\text{LaMnO}_{3+\delta}$;
- получить гелевидный осадок $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и отделить его на вакуум-фильтре;
- провести отжиг осадка $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с целью получения нанокристаллического порошка.

Порядок выполнения работы

Нанокристаллический $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ синтезируют дегидратацией совместно осажденных гидроксидов лантана и марганца (II). В качестве исходных компонентов используют водный раствор аммиака, дистиллированную воду и разбавленные водные растворы эквимольной смеси хлоридов или нитратов лантана и марганца (II). Эквимольную смесь смешивают непосредственно перед осаждением.

К 300 мл кипящей воды медленно при перемешивании добавляют 60 мл водного раствора, содержащего 0,5 М раствор LaCl_3 и 0,5 М раствор MnCl_2 . После введения солей кипячение продолжают еще 3–5 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, затем к нему при перемешивании медленно прибавляют водный раствор аммиака (0,5 М) в количестве, необходимом для полного осаждения катионов La^{3+} и Mn^{2+} .

Совместно осажденные гидроксиды перемешивают в течение 15 мин. После отделения на вакуум-фильтре осадки промывают несколько раз дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (тест на AgNO_3) и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре.

Конечный продукт (нанопорошок) получают путем термообработки обезвоженного осадка на воздухе в муфельной печи при температуре 850 °С в течение 1 ч 30 мин. (Согласно данным атомно-силовой микроскопии Solver P47 Pro, размер частиц $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ составляет порядка 50–70 нм, рис. 2).

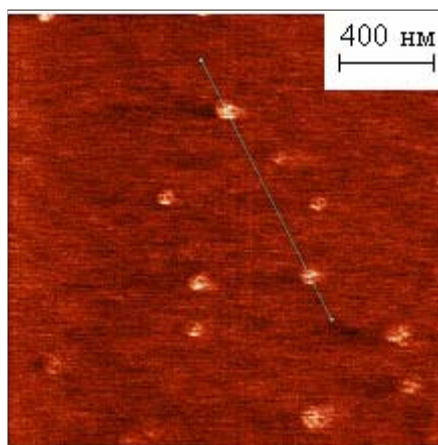


Рис. 2. Микрофотография порошков $\text{LaMnO}_{3,15}$, синтезированных золь-методом, после отжига при $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (атомно-силовая микроскопия, микроскоп Solver P47 Pro)

Пример расчета для 40 мл эквимольной смеси LaCl_3 и MnCl_2

В качестве исходных веществ используют $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$M_r(\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 371,3700\text{ г/моль}$;

$M_r(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 197,9046\text{ г/моль}$.

Рассчитываем массы исходных солей:

$$m(\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M_r = C_M \cdot V \cdot M_r = 0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \times 371,3700 = \mathbf{3,7137\text{ (г)}};$$

$$m(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M_r = C_M \cdot V \cdot M_r = 0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 197,9046 = \mathbf{1,9790\text{ (г)}};$$

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = 3n(\text{FeCl}_3) + 2n(\text{MnCl}_2) = 3 \cdot 0,01 + 2 \cdot 0,01 = 0,05\text{ моль}.$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,05 \cdot 35 = 1,75\text{ (г)}.$$

В нашем случае был использован водный раствор аммиака 28 % с плотностью $0,903\text{ г/мл}$. Определяем объем:

$$m_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,75 \cdot 100 / 28 = 6,25\text{ (г)}.$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = m / \rho = 6,25 / 0,903 = \mathbf{6,92\text{ мл}}.$$

Для полного осаждения катионов Fe^{3+} количество аммиака берут в избытке (в нашем случае брали в 1,3 раза больше по сравнению с эквивалентом), т. е. $6,92 \cdot 1,3 = \mathbf{9,0\text{ мл}}$.

Аналогично можно получить нанопорошки $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в холодной воде. Методика предложена в работе № 1.

Требования к отчету по лабораторной работе № 2

В отчете должны быть приведены:

- краткое описание хода работы;
- расчеты необходимых количеств исходных веществ;
- уравнения реакций протекающих процессов.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте метод синтеза нанопорошков осаждением из коллоидных растворов.
2. Какие основные этапы включает в себя золь-гель процесс?
3. Какие факторы оказывают влияние на процесс агломерации наночастиц, полученных золь-гель методом?
4. Как предотвратить агломерацию наночастиц?
5. В чем сущность метода совместного осаждения из коллоидных растворов?

Литература

1. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов : учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2006. – 309 с.
2. Влияние условий синтеза золь-гель методом порошков в системе $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ на их фазовый состав / Л.И. Подзорова, А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, В.Я. Шевченко, Д.С. Башлыков, Г.В. Родичева, Л.И. Шворнева // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 60–66.
3. Влияние условий формирования на строение, морфологию и магнитные свойства наноразмерных ферритов $M^{II}Fe_2^{III}O_4$ ($M = Mn, Co, Ni$) и Fe_2O_3 / И.В. Василенко, К.С. Гавриленко, И.Е. Котенко, О. Кадор, Л. Уаб, В.В. Павлишук // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 323–329.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Теория метода

Рентгеновское излучение, проходя через вещество, рассеивается электронами (рассеивание ядрами пренебрежимо мало) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца, что вызывает появление вторичного рентгеновского излучения.

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи могут интерферировать между собой, причем дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, т. к. межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл условно рассматривают как совокупность атомных плоскостей. Волны, «отраженные» разными плоскостями (рис. 3), взаимодействуют между собой – интерферируют.