

## Дәріс 8 Наноұнтақтар: оларды алу жолы және қасиеті.

### Дәрістің жоспары

1. Наноұнтақтар дегеніміз не?
2. Наноқұрылымды метал бөлшектерін алу әдістері
  - 2.1 Наноұнтақтарды химиялық жолмен алу
  - 2.2 Наноұнтақтарды механикалық жолмен алу
  - 2.3 Наноұнтақтарды физикалық жолмен алу
3. Наноұнтақтардың қолданылуы

Нано деген префикстің мағынасы  $10^{-9}$  дәрежесіне, яғни бүтіннің миллиардтық бөлігіне тең болады. Өлшемдері 1 нм-ден 100 нм-ге дейін реттелген заттарды наноқұрылымдар деп атайды.

Қасиеттері мен жұмыс принциптері наноқұрылымға байланысты болатын материалдар мен техникалық жүйелерді жасау және қолдану нанотехнология деп аталады.

Басқаша анықтамасы: атомдар мен молекулаларды жылжыту жолымен берілген атомдық құрылымы бар өнімдерді алу әдістерінің жиынын нанотехнология деп атайды. Наноқұрылымды материалдар бүгінгі таңда өнеркәсіптің барлық салаларында (электротехника, металлургия, материалтану, космостық техника, медицина, ақпараттық технологияда, т.б.) қолдануда тиімді және жаңа өнім болып саналады. Бұл материалдарды қолдану ерекшелігі басқа материалдарға, металдар мен қорытпаларға қарағанда әлеуметтік-экономикалық тұрғыдан маңызды болып келеді.

Қазіргі уақытта қолданыстағы көптеген материалдардың бірі наноұнтақтар болып саналады. Мысалға дендримерлер, фуллерендер, нанотүтікшелер, нанотөсеніштер және нанокеуектер, органикалық шикізаттан алынады. Барлық наноматериалдарды қазіргі таңда төрт топқа бөледі: металл оксидтері, күрделі оксидтер (екі немесе бірнеше металдан), таза металл ұнтақтары.

Наноұнтақтардың артық беттік энергиясының шамасы үлкен болады, оларды нығайтуға, босатуға, жапсыруға болады, кейде оларды сұйық сияқты ағызуға болады. Ұнтақтық материалдың бөлшектері әртүрлі жинақталуы мүмкін, соған байланысты олардың беріктілік және технологиялық қасиеттері үлкен аралықта өзгереді. не қоспалары. Наноұнтақтарды ерітінділерден немесе газдық фазадан химиялық әдістермен синтездейді. Наноұнтақтарды әртүрлі қолдану үшін қажетті қатты қорытпаларды және керамикаларды алу үшін бастапқы материал ретінде қолданады.

Нанотехнологияны микротехнологиялармен салыстыра отырып, оны нанометр өлшемдерімен есептелетін технология деп ұғынуға болады. Яғни, бұл жарық толқынының ұзындығынан жүздеген есе қысқа болып келетін өте ұсақ өлшем және оны тек атомның көлемімен ғана салыстыруға болады. Сондықтан, микроөлшемнен ( $10^{-6}$ ) наноөлшемге ( $10^{-9}$ ) көшкенде бұл сандық емес, сапалық көрсеткішке айналады да заттан жекелеген атомдарға ауысуды білдіреді.

Қазірдің өзінде өнеркәсіптің кейбір салаларында материалдар мен өнімдердің сапасына атомдық деңгейде нанотехнологиялық бақылау жасау қалыпты жәйт болып отыр. DVD – дискілер - оның нақты мысалы болып табылады. Матрицаларына нанотехнологиялық бақылау жасалмаса, оларды шығару да мүмкін емес. Нанотехнологияның арқасында ерекше физикалық-химиялық қасиетке ие, сапалық тұрғыдан мүлдем жаңа материалдар шағыру жөнінен іс жүзінде ұшы-қиырсыз көкжиек ашылып, шексіз мүмкіндіктерге қол жеткізілімек.

Нанокристалдық ұнтақтарды ыстық немесе суық жұқа бетке қондыру арқылы әртүрлі мақсаттағы қаптамалар, жұқа қабаттар және т.б. нанокристалдық материалдардың шексіз қабаттарын алуға болады. Бұл әдіс нанобөлшектердің түзілу процесі суытылған беттің айналасындағы инертті газ көлемінде жүруімен сипатталатын газофазалық әдістен,

бөлшектерінің түзілуі керекті нығыздау жұмыстарын қажет етпейтін, процесінің жұқа қабаттың бетінде жүруімен ерекшеленеді.

Жұқа бетке қондыру әдісінің булануды, плазманы, коллоидты ерітінділерді пайдаланатын және т.б. әдістері бар.

### **Наноқұрылымды метал бөлшектерін алу әдістері**

Бүгінгі уақытта наноматериалдар түрлерін өнеркәсіптік жолмен алудың әр түрлі тәсілдері пайда болуда. Бірақ осы бірегей заттарды алудың көптеген бөлігі және олардың негізіндегі композиттер технологиялық өңделу үстінде.

Қазіргі өндірісте наноұнтақтарды өндіру ерекше жетілдірілген және масштабты болып табылады. Бұл ұнтақтар көліктерде пайдаланылатын газ катализаторлардың дожиігі ретінде қолданылады (11,5мың тонна), абразивтеге (9,4 мың тонна), магниттік жазуларға арналған материалдар (3,1 мың тонна) және күннен қорғайтын материалдар (1,5мың тонна ).

Наноматериалдардың жаңа қасиеттерінің әртүрлілігі оларды өндірістің кез келген салаларында қолдануға мүмкіндік береді. Наноматериалдарды қолдану облысы және де олардың негізінде жасалған бұйымдардың қасиеттері наноматериалдарды алу әдісінен тәуелді. Қазіргі кезде наноматериалдарды көптеген алу әдістері қарастырылған. Оларды механикалық, физикалық, химиялық және биологиялық деп бөлуге болады, дегенмен әдістердің біреуі де наноматериалдарды алуда әмбебап болып табылмайды.

### **Наноұнтақтарды химиялық жолмен алу**

#### *Плазмохимиялық синтез*

Бұл әдіс газдық фазадан наношамалық бөлшектердің конденсациясы жүретін плазма ағынының тез сууына негізделген. Суудың жоғары жылдамдығы бөлшектердің шама бойынша үлкеюіне және соқтығыс кезінде бірігуіне мүмкіндік бермейді. Реакциялар дән пайда болудың жоғары жылдамдығын және олардың көбеюінің төменгі жылдамдығын қамтамасыз ететін тепе-теңдіксіз шарттарда жүреді.

Плазмохимиялық синтез үшін төменгі температуралық (3500-7500°C) азоттық, аммиактық, көмірсутекті, аргондық плазма және дөңестік шіру кезінде жоғары және аса жоғарғы жиіліктік разрядтарда алынған плазма қолданылады. Бұндай температуралар плазмада электрондар мен иондардан басқа қозған күйдегі радикалдар мен нейтралды заттар болмайды деп айтпайды. Бұл реакцияның тез өтуіне (за  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$ с) және оларға барлық бастапқы заттардың қатысуына әкеледі.

Бұл әдіс металдардың нитридтері, карбидтері, боридтері және оксидтерінің наноұнтақтарын алу үшін жиі қолданылады. Бастапқы шикізат ретінде сол элементтер, олардың галогенидтері және басқа да қосылыстары пайдаланылады. Бастапқы шикізат, синтездеу технологиясы және реактордың типіне байланысты бөлшектердің 10 нм-ден бастап 1-5 мкм-ге дейінгі шамадағы ұнтақтар алуға болады. Плазмохимиялық синтез жоғары өнімділікті қамтамасыз етеді, бірақ оның негізгі кемшілігі алынған ұнтақтың бөлшектер диаметрінің үлкен аймаққа шашырауы, яғни процестің төменгі селекциялығы (сұрыпталуы) болып табылады. Плазмохимиялық синтезді жүзеге асыру үшін дөңестік плазмотрондар, плазманың жоғары және аса жоғары жиіліктік (СВЧ) генераторлары қолданылады. Плазмохимиялық синтез үшін бастапқы өнімдер болып металдар хлориді, метал ұнтақтар, кремний- және металлоорганикалық қосылыстар табылады.

Плазмохимиялық технология қиын балқитын металдардың (W, Mo), (TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ti(C,N) және т.б.) қосылыстардың және Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + SiC, TiB<sub>2</sub>+TiN және т.б. типтегі композициялық объектілердің ультрадисперсты ұнтақтарын масштабты түрде алуды қамтамасыз етеді.

Плазмохимиялық синтездің артықшылықтарының әсерінен (процестің изотермиялықсыздығы, бөлшектердің коагуляция мүмкіндігі және т.б.) алынатын бөлшектердің шамасы бойынша таралуы көп жағдайларда кең ауқымды қамтиды.

### ***Ерітінділерден тұндыру***

НҰ алудың ең бір дамыған әдістерінің бірі. Бұл әдістің ерекшелігі металл тұздарының ерітіндісін жасау болып табылады, ерітіндінің тұнуына термодинамикалық шарттарды құру

(мысалы рН көрсеткішін ерітіндіде сутек иондарының активтілігі және оның қышқылдығының сандық көрсеткіші) буферлі ерітінділерді қосу арқылы және қажетті температураны ұстап тұру арқылы) гидроксид шөгіндісін бөліп алу үшін тұндыру қоспаларын қосу. Тұндыру қоспалары ретінде көбінесе аммиак ерітіндісін қосады, ал тұнатын зат олар еріткіш нитраттар. Бұл әдіс НҰ оксидтерін алуға мүмкіндік береді немесе термиялық өндеулерден кейін қалыпқа келтіретін ортада НҰ металдарын алуға мүмкіндік береді. Кемшілігі: ұзақтығы, қоспалардың көп мөлшерде болуы, синтез процесінде бөлшектердің өсуі, бөлшектердің өлшем бойынша шашылуы.

### **Наноұнтақтарды механикалық жолмен алу**

Материалдарды механикалық жолмен әр түрлі диірмендерде ұнтақтау нанотехнология заманына дейін кеңінен қоданылған. Дегенмен ірі бөлшектерді ұнтақтауда жұмсалатын энергия бұзылатын дененің көлеміне пропорционал екендігін айта кету керек. Ал нанобөлшектерді алуда ұнтақтау жұмысы түзілетін беттің ауданына пропорционал келеді. Сондықтан аталған жағдайда аттриторлар мен симолойер секілді жоғары қуатты диірмендер қолдану керек. Бұл жоғары энергетикалық ұнтақтағыш құрылғылар қозғалмайтын корпустан – барабан мен араластырғыш, барабандағы шарлардың қозғалысын беріп отырады. Араластырғыштың айналу жылдамдығы 3000айн/мин жетуі мүмкін. Аттриторларда барабан көлденеңінен орналасса, симолойерлерде тігінен орналасқан. Шарлармен материалдарды ұнтақтау басқа ұнтақтағыш құрылғылармен салыстырғанда негізінде соққының әсерінен емес, истирания механизмі арқылы жүреді. Бұл құрылғылардағы барабандардың сыйымдылығы 400-600л дейін жетеді.

Механикалық жолмен металдарды, керамиканы, полимерлерді, оксидтері, әлсіз материалдарды ұнтақтайды. Ұнтақтау дәрежесі материал түріне тәуелді. Мысалға, вольфрам мен молибден оксидтері бөлшектерінің өлшемі 5нм, темір үшін 10...20нм алуға болады. Механикалықұнтақтаудың түрлерін механосинтез немесе механикалық легирлеуге болады, бұл ұнтақтау кезінде ұнтақталатын материалдардың жаңа ұнтақталған жаңа құрамды материалмен әрекеттесуі арқасында болады. Осылай легирленген құймалардың наноұнтақтарын, интерметаллидтерді, силицидтерді және 5...15нм өлшемді дисперсті берік композиттерді алуға мүмкіндік береді. Майдалауға және механохимиялық синтезгепланетарлық, шарлық және вибрациялық диірмендер қолданады  $\tau_{\text{майд}} \sim 10$  сағ. Одан ұзақ уақытта құрылымы майдаланбайды. Бұл әдістің негізгі жетістігі ретінде мұнда қатты күйдегі өзара диффузия арқасында пайда болған құйманың элементтері сұйық фазалық әдістерде қолданғанда өзара еру мүмкіндігі өте аз. Мысал ретінде темір мен мыстың құймаларын атап өтуге болады. Механикалық әдіспен ұнтақтаудың оң жақтары ретінде салыстырмалы түрде құрылғылардың және технологияның жеңілдігі, әр түлі материалдарды ұнтақтау мүмкіндігі және құймалардың ұнтақтарын алуға, сонымен қатар үлкен көлемді материал алу мүмкіншілігі болып отыр. Әдістің кемшілігі деп алынатын ұнтақтың үйкейтін материалмен кірленуін, ұнтақтарды алуда өлшемі бойынша бөлшектердің таралуының тар болуын және ұнтақтау процесінде заттың құрамын реттеу қиыншылықтарын атауға болады.

Нанобөлшектерді кез келген жолмен алынғанда оларды тағы бір ерекшілік айқындалады – бөлшектер бірігіп түзілуге ұмтылуы. Мұндай түзілулерді агрегат және агломерат деп атайды. Нанобөлшектердің өлшемдерін анықтау нәтижесінде жеке бөлшектердің(кристаллитердің) өлшемдерін және біріккен бөлшектердің өлшемдерін ажырату қажет. Агрегаттар мен агломераттардың арасындағы айырмашылық анық айқандылған болмайды. Агрегаттарда агломераттарға қарағанда кристаллиттері берік байланысқан және кристаллит аралығындағы кеуектілігі аз болады.

Механикалық әдіспен нанобөлшектердің ұнтақтарын алуға арналған тағы бір кең тараған түрі – сұйық немесе газ ағынымен құймаларды диспергирлеу. Бұл жоғары өндірістік процесс үздіксіз схема бойынша оңай жүзеге асырылады, сонымен қатар арзан және экологиялық таза. Бұл әдіспен Fe, Al, Cu, Pb, Zn, Ti, W металл және құймаларының ұнтақтарын алады.

## **Наноұнтақтарды физикалық жолмен алу**

Наноұнтақтарды алу өндірісінде кеңінен қолданылатын әдістердің бірі – вакуумдық тұндыру. Бұл процесс 3 сатыдан тұрады: затты буландыру, төсенішке оның орналасуы және конденсация. Тигель материал ертіндісімен қоса (металл немесе оксид) жоғары температуралы лазермен сәулелендірілген, электрон шоғырымен, тұрақты немесе құйын тәрізді ағыны бар вакуумдық ыдысқа салынады. Егер буланатын материал ток өткізіп, сонымен қатар балқымай парларға жоғары қысымды қамтамасыз ете алса, онда одан ток өткізетін атомдар көзі ретінде сым жасайды, 500–1200 °С температурада буланатын материал суытылған бетте нанобөлшектің ұнтағы түрінде конденсирленеді. Буланып кеткен атомдардың кинетикалық энергиясын азайтып және олардың конденсациясын жеңілдету үшін процесс инертті газ атмосферасында жүреді, мысалға He немесе Ar, жоғары емес қысымда (~ 10<sup>3</sup> Па).

Химиялық вакуумдық тұндыру процессі кезінде бастапқы реагент буландырады, кейіннен ол қыздырылған төсенішке отырады. Оның бетінде ол бөлінеді немесе екінші реагенттің парларымен әрекеттеседі. Реакциядағы ұшпайтын қатты зат беттік нанокұрылымды түзеді, ал қосалқы ұшатын заттар жойылады. Процесті Fe, Ni немесе Co металдарының бөлшектерімен катализ жасауға болады. Бұл жолмен алынған нанобөлшектер Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC және т.б.

### ***Өткізгіштердің электрлік жарылыс әдісі***

Наноұнтақтарды алудың әдісі – бұл өткізгіштің электрлік жарылыс әдісі. Мұндай әдіс қажетті өнімділікке және металл бөлшектерінің мөлшері жоғары болуына әсер етеді, наноұнтақтар жоғары температураларда жоғары активтілікке ие және сақтау кезінде тұрақты болады. Электр жарылысының параметрлерін өзгертіп ұнтақтардың және металдардың құрамын реттеуге болады. Пассивация талаптарын өзгерту бізге физико-химиялық қасиеттерін және тұрақтылығын реттеуге мүмкіндік береді.

Өте қуатты ток импульсі өткен сымның материалы, өлшемдері 5нм-ден 1мм-ге дейінгі бөлшектер түзіп, бұзылады, олардың бір бөлігі буланады не сұйық тамшылар ретінде ұшып кетеді. Буланып кеткен фазадан, тез кеңейіп жатқан бу ағынын да конденсациялану нәтижесінде нанобөлшектер түзіледі.

Өлшемдері өткізгішке енгізілген энергиямен оны енгізу жылдамдығына байланысты. Бұл әдіспен металдық және оксидтік наноұнтақтар алуға болады.

### **Наноұнтақтардың қолданылуы**

Қазіргі таңда өндірілетін наноұнтақтар төрт топқа бөлінеді: металл және оксидтер, күрделі оксидтер (екі немесе оданда көп металлдардан), таза металлдар және қоспалар ұнтақтары. Металл оксидтері өндірілетін наноұнтақтардың 80 % құрайды. Таза металлдардың наноұнтақтары ұнтақ өндірісінің біраз бөлігін құрайды және де өндіру көлемі өсуде. Күрделі оксид және қоспалар аз шектеулі мөлшерде өндіріледі. Бірақ келешекте олардың қолданылуы жоғарлауы мүмкін.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Наноұнтақтарды алудың қандай әдістерін білесіз?
- 2 Наноұнтақтарды алудың әдістерін бір-бірімен салыстырыңыз.
- 3 Наноұнтақтар қай салада кеңінен қолданылады?

Әдебиеттер тізімі:

1. Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 823 с.
2. В.И. Марголин и др. Введение в нанотехнологию / В.И. Марголин и др. - М.: Лань, 2012. - 464 с.
3. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. - 416 с.

