



СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



SATBAYEV
UNIVERSITY

НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

7М07103 - МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАР
ТЕХНОЛОГИЯСЫ

5 (2/0/1/2) КРЕДИТ

СЕМЕСТР: 1, КУЗ, 2025- 2026 ОҚУ ЖЫЛЫ

ДӘРІСКЕР – КЕРИМКУЛОВА АЛМАГУЛЬ РЫСКУЛОВНА

6-Дәріс

Наноматериалдарды алудың «Төменнен жоғары» әдістері: түрлері және жіктелуі.

Дәрістің мақсаты

Бұл дәрісте наноматериалдарды алудың «**төменнен жоғары**» тәсілдерінің теориялық негіздері мен практикалық әдістері қарастырылады. Бұл тәсіл атомдар мен молекулаларды біріктіру арқылы нанокұрылымды материалдар құрастыруға мүмкіндік береді және жоғары дәлдікпен басқарылатын, экологиялық тұрғыдан тиімді синтез әдістеріне жатады.

Негізгі мазмұны:

CVD (газ фазасынан химиялық тұндыру) – көміртек негізіндегі наноматериалдарды (графен, нанотүтікше, т.б.) алудың кең таралған әдісі.

Сольвотермиялық және гидротермиялық әдістер – жоғары қысым мен температура жағдайында наножіптер, нанотаяқшалар және наносфералар алу үшін қолданылатын тиімді тәсілдер.

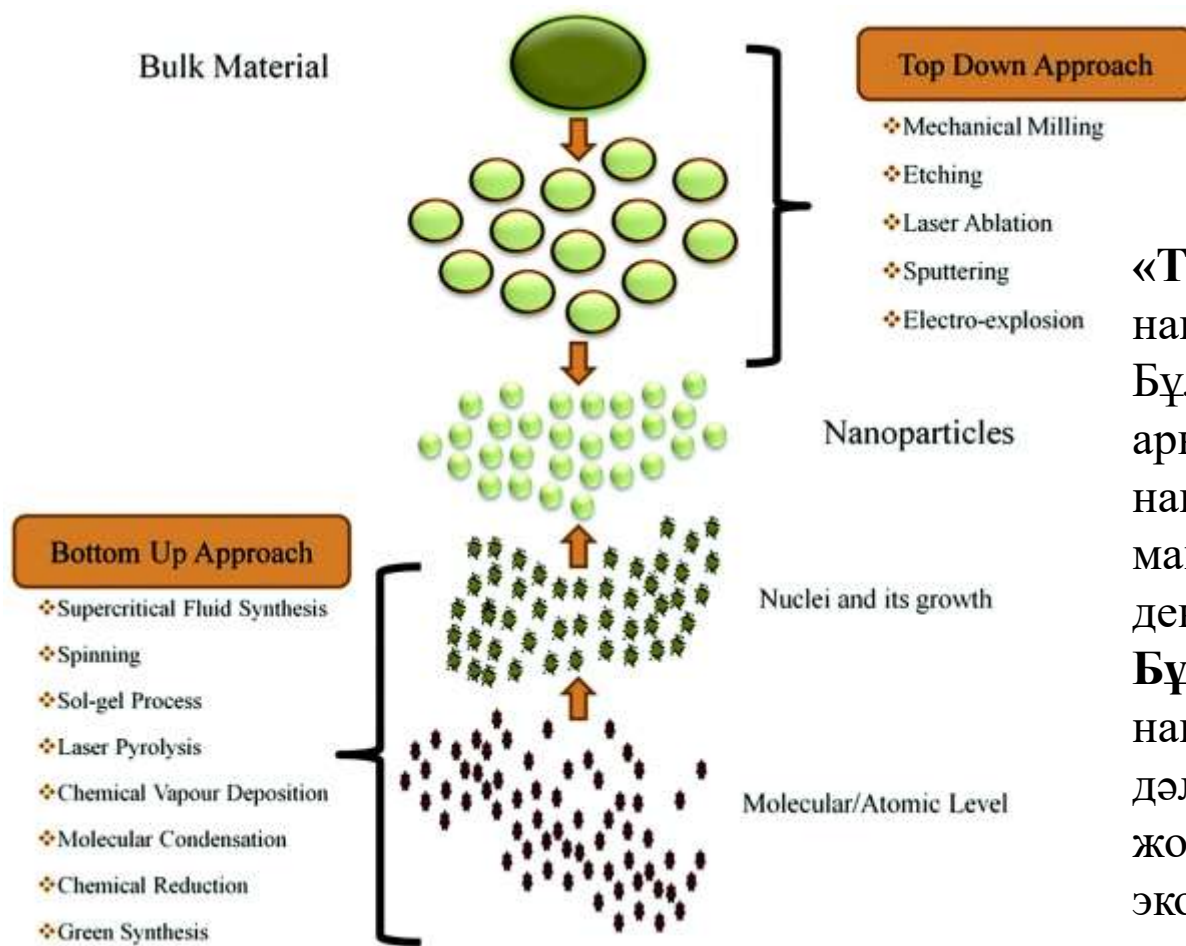
Золь–гель әдісі – металл оксидтерінің нанобөлшектерін төмен температурада, біртекті құрылымда синтездеуге арналған ылғалды химиялық әдіс.

Жұмсақ және қатты шаблондау әдістері – әртүрлі морфологиядағы мезокеуекті материалдарды алу үшін қолданылады; қатты шаблондау (нанолитье) арқылы күрделі 3D құрылымдар түзіледі.

Кері мицелла әдісі – су мен беттік-белсенді заттар негізінде микродеңгейдегі реакциялық орта түзіп, дәл өлшемді және монодисперсті нанобөлшектер алу тәсілі.

Қорытынды

Қолданылған әдебиеттер



«Төменнен жоғары» тәсілі (bottom-up approach) — нанотехнологиядағы негізгі әдістемелік бағыттардың бірі. Бұл тәсіл атомдар мен молекулаларды біртіндеп біріктіру арқылы күрделі нанокұрылымдарды немесе наноматериалдарды құрастыруды көздейді. Яғни, материал макродеңгейден емес, атомдық және молекулалық деңгейден бастап түзіледі.

Бұл әдістің басты артықшылығы — алынатын наноматериалдардың құрылымын, пішінін және өлшемін дәл бақылауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, «төменнен жоғары» тәсіл энергия мен шикізатты үнемдейді, экологиялық тұрғыдан қауіпсіз технологиялармен үйлеседі және өзін-өзі ұйымдастыру (self-assembly) принципіне негізделеді.

«Төменнен жоғары» тәсілі

Негізгі әдістері:

Химиялық тұндыру әдістері — мысалы, газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) және атомдық қабаттық тұндыру (ALD).

Зол-гель (sol-gel) әдісі — сұйық ерітінділерден нанокұрылымды қатты заттар алу тәсілі.Өзін-өзі ұйымдастыру процестері — молекулалардың өздігінен белгілі бір құрылым түзуі.

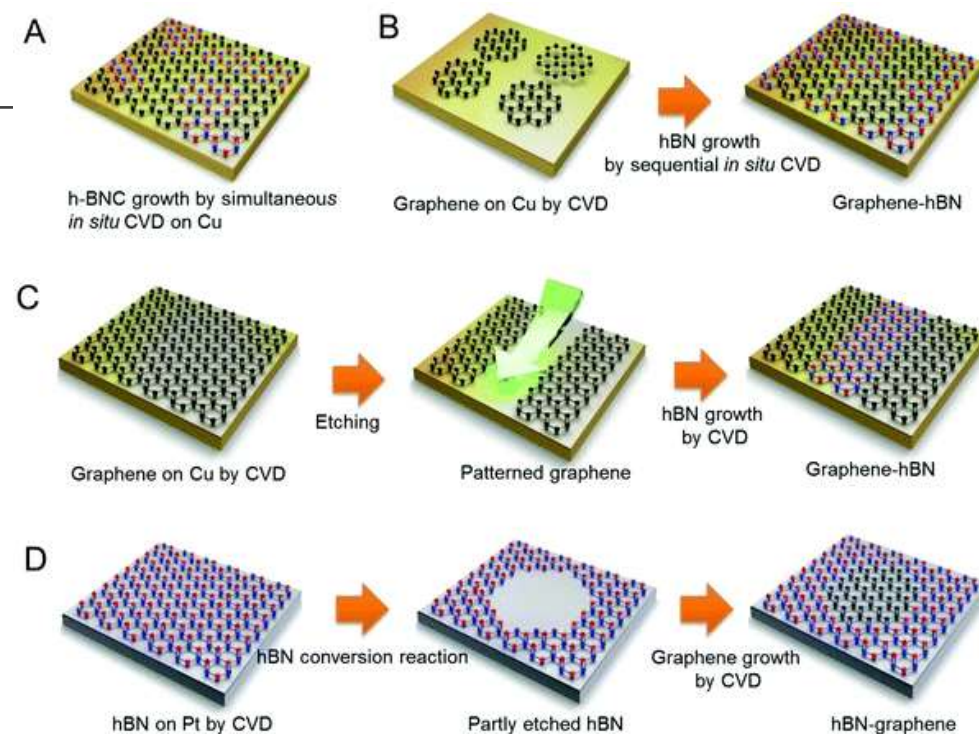
Биотехнологиялық әдістер — микроорганизмдер немесе биомолекулалар арқылы нанобөлшектер синтезі.

Мысалы, көміртекті нанотүтіктер мен графен сияқты құрылымдар көбіне дәл осы «төменнен жоғары» тәсілмен, атап айтқанда, CVD әдісі арқылы алынады.

Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD)

Газ фазасынан химиялық тұндыру (Chemical Vapor Deposition, CVD) әдістері көміртек негізіндегі наноматериалдарды алуда ерекше маңызға ие. CVD кезінде жұқа қабықша бу фазасындағы прекурсорлардың химиялық реакциясы нәтижесінде төсеніш (субстрат) бетінде түзіледі. CVD үшін қолданылатын прекурсор жеткілікті ұшқыш, жоғары химиялық тазалыққа ие, буланғанда тұрақты, бағасы төмен, улы емес және ұзақ сақталатын болуы тиіс. Сонымен қатар, оның ыдырауы кезінде артық қоспалар түзілмеуі керек.

Мысалы, көміртекті нанотүтіктерді (КНТ) CVD әдісімен алу кезінде төсеніш пешке орналастырылып, жоғары температураға дейін қыздырылады. Кейін жүйеге көміртек бар газ (мысалы, көмірсутектер) прекурсор ретінде баяу енгізіледі. Жоғары температурада газ молекулалары ыдырап, бос көміртек атомдары түзіледі, олар қайта бірігіп, төсеніш бетінде көміртекті нанотүтіктер түзеді. Катализатордың таңдауы алынатын наноматериалдың морфологиясы мен түріне елеулі әсер етеді. Мысалы, графен алу кезінде никель (Ni) және кобальт (Co) катализаторлары көпқабатты графен түзілуіне ықпал етеді, ал мыс (Cu) катализаторы — бірқабатты графеннің түзілуін қамтамасыз етеді. Жалпы алғанда, CVD — жоғары сапалы наноматериалдар алуға арналған тамаша әдіс болып табылады және ол екі өлшемді наноматериалдарды (2D наноматериалдар) өндіруде кеңінен қолданылады (1-сурет).



1-сурет. Графен және hBN гетероқұрылымдарының жазықтықта өсуінің принциптік диаграммасы:(A) *in situ* бір уақытта өсуі,(B) *in situ* тізбекті өсуі,(B) литография әдісімен өсуі және(Г) конверсиялық өсуі. ©2016, Elsevier B.V.

Сольвотермиялық және гидротермиялық әдістер

Гидротермиялық процесс — наноқұрылымды материалдарды алудың ең танымал және кеңінен қолданылатын әдістерінің бірі. Гидротермиялық әдісте наноқұрылымды материалдар гетерогенді реакция нәтижесінде алынады, ол су ортасында жоғары қысым мен температура жағдайында (критикалық нүкте маңында) герметикалық ыдыста жүргізіледі. Сольвотермиялық әдіс гидротермиялық әдіске ұқсас, айырмашылығы — реакция су емес (бейсу) еріткіште жүргізіледі. Гидротермиялық және сольвотермиялық процестер әдетте жабық жүйелерде жүзеге асырылады. Соңғы жылдары микротолқынды гидротермиялық әдіс инженерлік наноматериалдарды алу үшін ерекше назарға ие болды, себебі ол гидротермиялық және микротолқынды әдістердің артықшылықтарын біріктіреді. Гидротермиялық және сольвотермиялық әдістер наноматериалдардың әртүрлі геометриялық пішіндерін — наножіптер (нанопроволоки), нанотаяқшалар (наностержни), нанопарақтар (нанолисттер) және наносфералар сияқты құрылымдарды алуға мүмкіндік беретін қызықты әрі тиімді тәсілдер болып табылады.

Золь–гель әдісі

Золь–гель әдісі

Золь–гель әдісі — наноматериалдарды алуда кеңінен қолданылатын «ылғалды химиялық» (мокрехимиялық) әдіс. Бұл әдіс металл оксидтері негізіндегі әртүрлі жоғары сапалы наноматериалдарды синтездеу үшін пайдаланылады. «Золь–гель» атауы синтез процесінің кезеңдеріне байланысты берілген: сұйық прекурсор алдымен **зольге** (коллоидты ерітіндіге) айналады, ал кейіннен ол **гельге** — торлы қатты құрылымға өтеді.

Золь–гель әдісінде дәстүрлі прекурсорлар ретінде металл алкоксидтері қолданылады. Нанобөлшектердің түзілу процесі бірнеше сатыдан тұрады:

Гидролиз сатысы – металл алкоксидінің суда немесе спирт ерітіндісінде гидролизі нәтижесінде золь түзіледі.

Конденсация (немесе поликонденсация) – ерітіндінің тұтқырлығы артып, металл–гидроксо ($M-OH-M$) және металл–оксо ($M-O-M$) көпіршелері түзіледі. Осы арқылы металл–гидроксо немесе металл–оксополимер құрылымдары қалыптасады.

Қартаю (созревание) – поликонденсация жалғасып, құрылым мен кеуектілік өзгереді. Бұл кезеңде гельдің кеуектілігі азайып, коллоидты бөлшектердің арақашықтығы ұлғаяды.

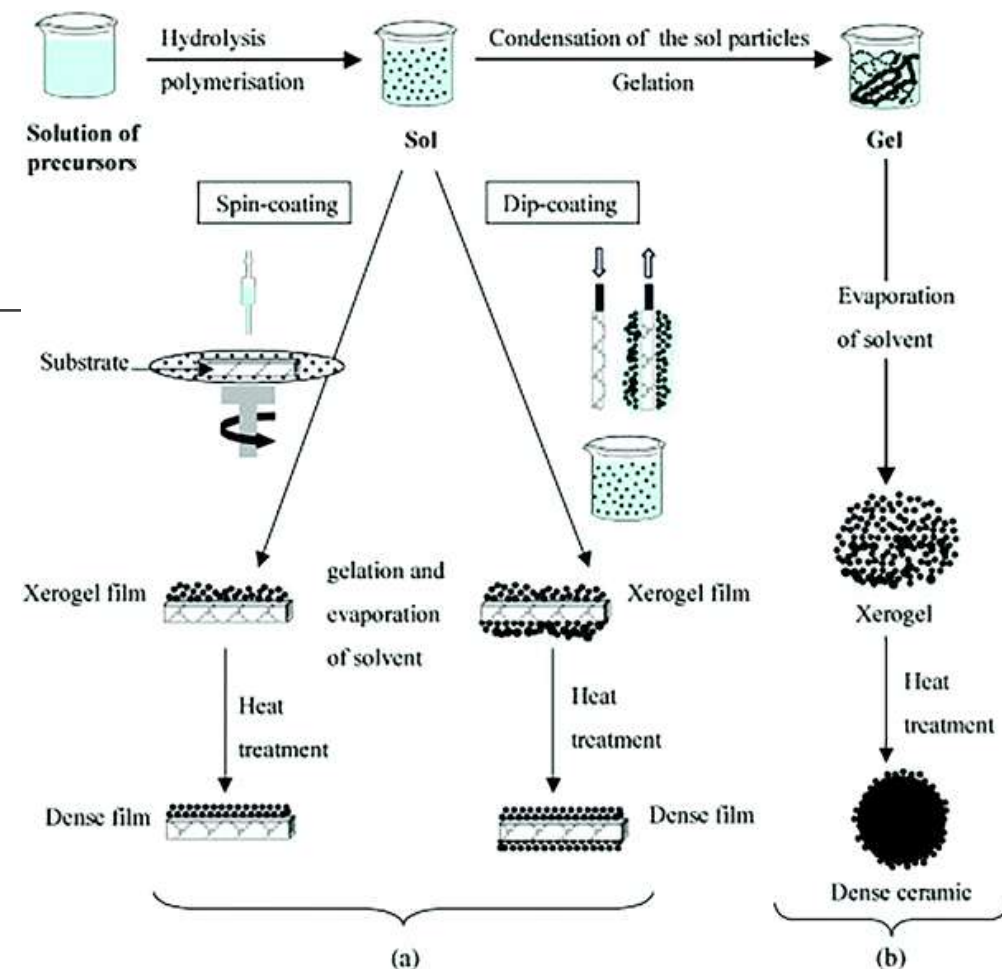
Кептіру – гельден су мен органикалық еріткіштер алынып тасталады.

Кальцинация (қыздыру) – соңғы кезеңде нанобөлшектердің түзілуі жүреді.

2-суретте золь–гель әдісі арқылы қабықша мен ұнтақтың түзілу схемасы көрсетілген.

Золь–гель әдісімен алынған соңғы өнімнің қасиеттеріне келесі факторлар әсер етеді: прекурсордың табиғаты, гидролиз жылдамдығы, қартаю уақыты, рН мәні және су мен прекурсордың молярлық қатынасы.

Бұл әдістің басты артықшылықтары — экономикалық тиімділік, алынған материалдың біртектілігі, төмен температурада өңдеу мүмкіндігі және күрделі композиттер мен нанокұрылымдарды оңай синтездеу мүмкіндігі.



2-сурет. Золь–гель әдісімен синтездеудің екі мысалын көрсететін схема:(а) коллоидты зольден алынған қабықша және(б) гельге айналған коллоидты зольден алынған ұнтақ. Авторлық құқық ©2010, Elsevier B.V. Барлық құқықтар қорғалған.

Жұмсақ және қатты шаблондау әдістері

Нанокеуекті материалдарды алу үшін жұмсақ және қатты шаблондау (қалыптау) әдістері кеңінен қолданылады.

Жұмсақ шаблондау әдісі — наноқұрылымды материалдарды алудың қарапайым және дәстүрлі тәсілі. Бұл әдіс өзінің оңай жүзеге асырылуы, жұмсақ эксперименттік жағдайларды талап етуі және әртүрлі морфологиядағы материалдарды синтездеуге мүмкіндік беруімен ерекшеленеді. Жұмсақ шаблондау кезінде нанокеуекті материалдар әртүрлі жұмсақ шаблондар арқылы түзіледі. Мұндай шаблондарға блок-сополимерлер, икемді органикалық молекулалар, сондай-ақ аниондық, катиондық және бейиондық беттік-белсенді заттар (ББЗ) жатады. Жұмсақ шаблондар мен прекурсорлар арасындағы негізгі әрекеттесулер сутектік байланыстар, Ван-дер-Ваальс күштері және электростатикалық әсерлер арқылы жүзеге асады. 3D-құрылымды сұйықкристалдық мицеллалардың арнайы орналасуы реттелген 3D мезокеуекті құрылымдарды синтездеуге мүмкіндік береді. Классикалық мысал ретінде мезокеуекті кремний диоксидтері келтіріледі: пластиналы құрылымды MCM-50, кубтық құрылымды MCM-48, гексагональді құрылымды MCM-41. Бұл құрылымдар алкилтриметиламмоний типті беттік-белсенді заттарды пайдалану арқылы алынған.

Жұмсақ шаблондау әдісімен реттелген мезокеуекті материалдарды синтездеудің екі негізгі процесі бар:

Кооперативті өзін-өзі ұйымдастыру (cooperative self-assembly); «Шынайы» сұйықкристалдық шаблондау (true liquid-crystal templating). 3D-реттелген мицеллалардан алынған мезокеуекті материалдардың құрылымына келесі факторлар әсер етеді: беттік-белсенді зат пен прекурсор концентрациясы; олардың өзара қатынасы; беттік-белсенді заттың молекулалық құрылымы; қоршаған ортаның температурасы мен рН мәні. Нанокеуекті материалдың кеуек өлшемін реттеу беттік-белсенді заттың көміртек тізбегінің ұзындығын өзгерту немесе кеуек кеңейтуші агенттерді енгізу арқылы жүзеге асырылады. Жұмсақ шаблон әдісімен алынатын наноқұрылымды материалдардың мысалдарына мыналар жатады: мезокеуекті полимерлі көміртекті наносфералар; монокристалдық нанотаяқшалар; кеуекті алюминий оксидтері; мезокеуекті азотпен легирленген графен.

Қатты шаблондау әдісі

Қатты шаблондау әдісі (нанолитье әдісі)

Қатты шаблондау әдісі, сондай-ақ **нанолитье (nanocasting)** деп аталады. Бұл тәсілде алдын ала жақсы жобаланған қатты материалдар **шаблон** ретінде қолданылады, ал олардың кеуектері прекурсор молекулаларымен толтырылып, қажетті қолдануға арналған наноқұрылымдар түзіледі (**3-сурет**).

Қатты шаблонның дұрыс таңдалуы — **жақсы реттелген мезокеуекті материалдарды** жобалауда шешуші мәнге ие. Мұндай шаблондар прекурсорлардың түрлену (конверсия) процесі кезінде өздерінің мезокеуекті құрылымын сақтауы және алынған наноқұрылымды бұзбай оңай жойылуы тиіс.

Қатты шаблон ретінде әртүрлі материалдар қолданылады, соның ішінде: техникалық көміртек, кремний диоксиді (SiO_2),

көміртекті нанотүтіктер, коллоидты кристалдар, ағаш қабықшалары және басқа да құрылымдық материалдар.

Қатты шаблондау арқылы наноқұрылымдарды синтездеудің жалпы **үш негізгі кезеңі** бар:

Шаблонды таңдау немесе дайындау – бастапқы материал ретінде қолайлы қатты шаблон таңдалады;

Прекурсорды енгізу – шаблонның мезокеуектеріне қажетті прекурсор толтырылады, ол кейін бейорганикалық қатты затқа айналады;

Шаблонды жою – бастапқы шаблон химиялық немесе термиялық жолмен алынып тасталады, нәтижесінде алынған материал шаблонның дәл көшірмесі ретінде қалыптасады.

Қатты мезокеуекті шаблондарды пайдалану арқылы ерекше наноқұрылымды материалдар алуға болады, мысалы:

наножіптер (nanowires);

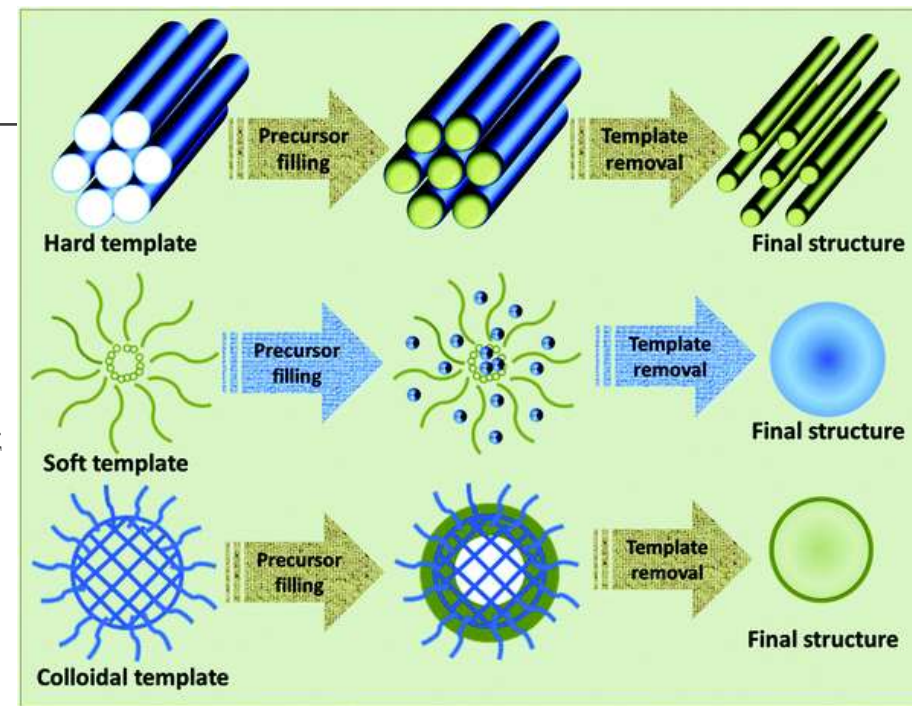
нанотаяқшалар (nanorods);

үшөлшемді (3D) наноқұрылымдар;

металл оксидтерінің наноқұрылымдары;

және басқа да әртүрлі нанобөлшектер.

Қорытындылай келе, **жұмсақ және қатты шаблондау әдістері** наноматериалдардың ерекше морфологиялары мен қасиеттерін басқаруға мүмкіндік беретін, кеңінен қолданылатын заманауи синтез тәсілдері болып табылады.



3-сурет. Әртүрлі типтегі шаблондарды пайдалану арқылы материалдарды синтездеудің сызбалық бейнесі. Ұлыбританияның Корольдік химиялық қоғамының (Royal Society of Chemistry) рұқсатымен жарияланған.

Кері мицелла әдістері

Кері мицелла әдісі — қажетті пішін мен өлшемге ие наноматериалдарды алудың тиімді тәсілдерінің бірі.

Эмульсиялар екі негізгі типке бөлінеді:

«Май-суда» (**oil-in-water**) типіндегі эмульсияларда қалыпты мицеллалар түзіледі, мұнда гидрофобты «құйрықтар» орталықтағы май тамшыларына бағытталған;

«Су-майда» (**water-in-oil**) типіндегі эмульсияларда кері мицеллалар түзіледі, мұнда гидрофильді «бастар» орталыққа – су бар аймаққа бағытталады.

Кері мицелланың орталығы **нанореактор** қызметін атқарады — яғни, дәл осы микроскопиялық су тамшыларының ішінде нанобөлшектердің синтезі жүреді. Бұл орталық наноматериалдардың түзілуі үшін «су бассейні» рөлін атқарады.

Нанореакторлардың өлшемін **су мен беттік-белсенді заттың қатынасын өзгерту арқылы** басқаруға болады. Бұл өз кезегінде алынатын нанобөлшектердің өлшеміне тікелей әсер етеді:

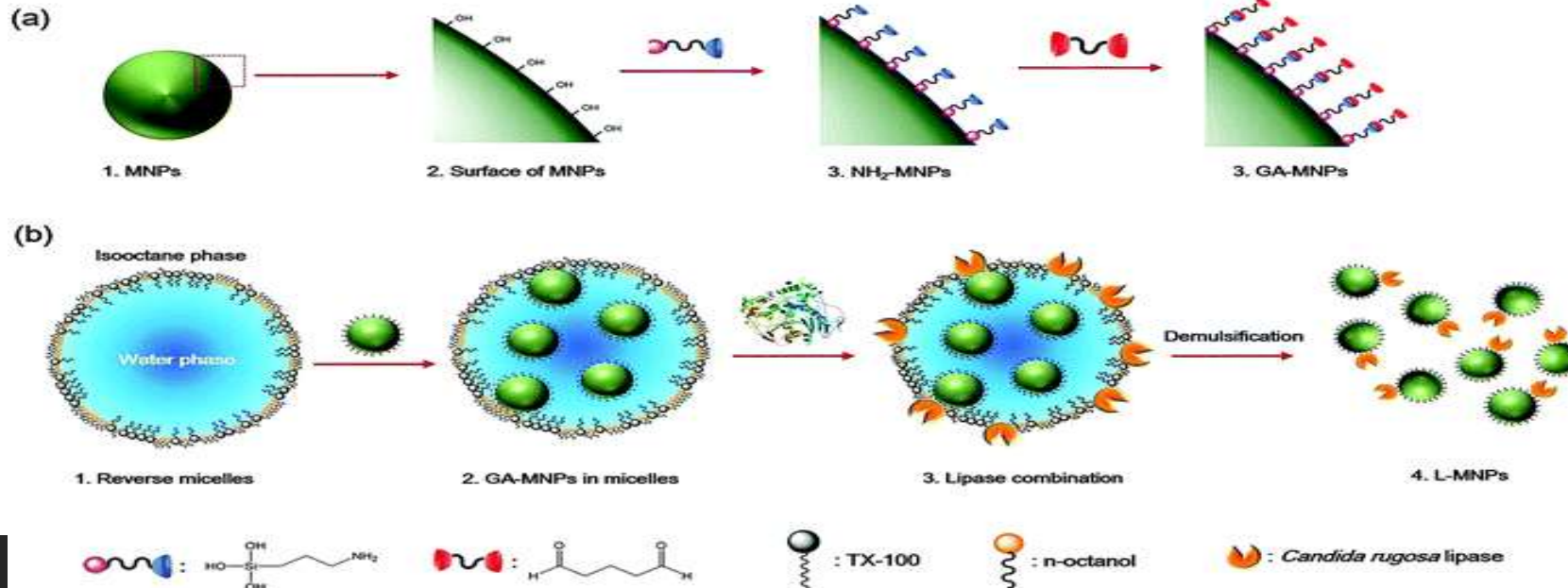
Егер су концентрациясы төмен болса, су тамшылары аз түзіледі және нәтижесінде **ұсақ нанобөлшектер** пайда болады;

Егер су мөлшері көп болса, **ірі нанобөлшектер** түзіледі.

Осылайша, кері мицелла әдісі **өлшемі дәл бақыланатын және біртекті (монодисперсті)** нанобөлшектерді синтездеудің қарапайым әрі тиімді жолын қамтамасыз етеді.

Кері мицелла әдісімен алынған нанобөлшектердің ерекшелігі — олардың біртектілігі мен өте ұсақ өлшемі.

4-суретте кері мицелла әдісі арқылы алынған **магнитті липаза-иммобилизацияланған нанобөлшектердің синтез сызбасы** көрсетілген.



4-сурет.(a) GA–MNP синтезінің негізгі сатыларын көрсететін принциптік схема;(b) бейиондық кері мицелла әдісі арқылы L–MNP нанобөлшектерін синтездеу үдерісі.

Наноматериалдардың бірегей қасиеттері

Заттардың қасиеттері наномасштабқа өткенде көлемдік (макро-) күйіндегі қасиеттерінен едәуір өзгеше болады. Бұл **өлшемге тәуелді эффектiлер** наноөлшемде айқын байқалады.

Мысалы, алтын (Au) массалық күйінде сары түсті болып көрінеді, ал наномөлшерде — күлгін немесе қызыл түске ие болады. Наноматериалдардың қасиеттерін олардың **өлшемін реттеу арқылы** басқаруға болады.

Электрондық қасиеттері:

Наноөлшемде электрондық қасиеттер көлемдік материалдармен салыстырғанда түбегейлі өзгереді. Мысалы, бор көлемдік күйінде металл болып саналмайды, алайда оның екіөлшемді торлы түрі — **борофен** — тамаша екіөлшемді металл ретінде сипатталады.

Механикалық қасиеттері:

Наноматериалдардың механикалық қасиеттері олардың көлемдік аналогтарына қарағанда айтарлықтай жоғары болады. Бұл — кристалл құрылымдарының жетілдірілуімен және кристаллографиялық ақаулардың азаюымен түсіндіріледі.

Кванттық және оптикалық қасиеттері:

1–10 нм диапазонында орналасқан жартылай өткізгіш нанобөлшектердің электрондық қасиеттері **кванттық-механикалық заңдылықтарға** бағынады. Диаметрі 1–10 нм болатын сфералық нанобөлшектер **кванттық нүктелер (quantum dots)** деп аталады.

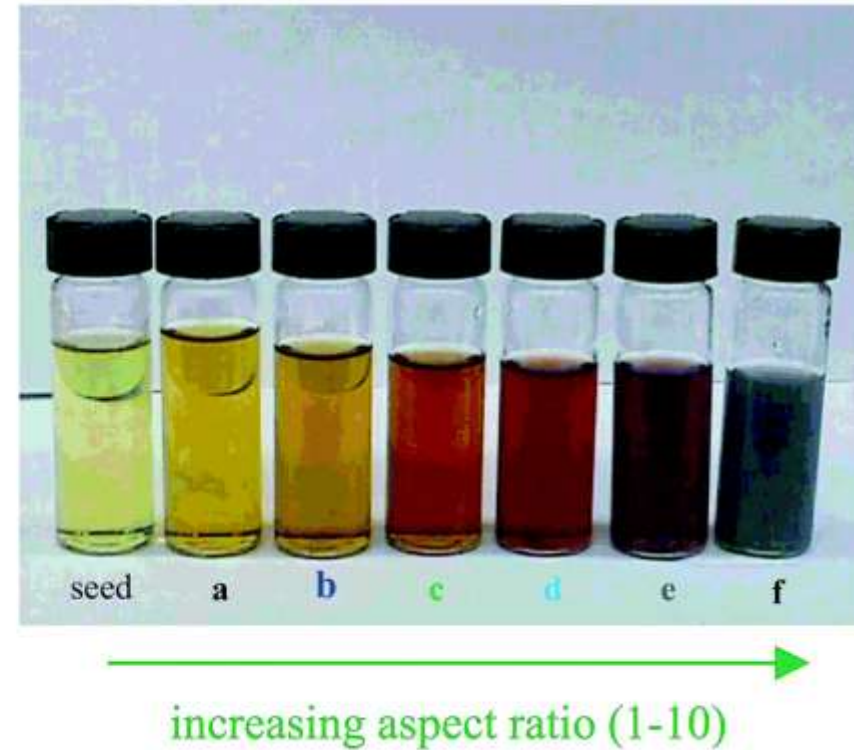
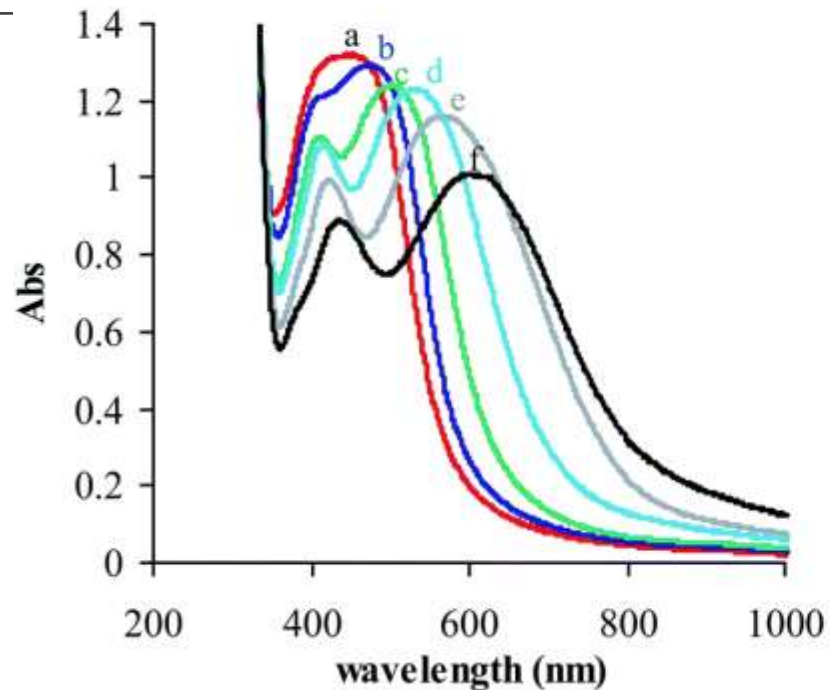
Кванттық нүктелердің оптикалық қасиеттері олардың **пішініне және өлшеміне** тәуелді. Фотоқозған электрон-тесік жұбының (экситонның) диаметрі шамамен 1–10 нм аралығында болады. Осы себепті жартылай өткізгіш нанобөлшектердің жарықты жұтуы мен шығаруын олардың өлшемін өзгерту арқылы басқаруға болады.

Ал металдарда электрондардың орташа еркін жүріс ұзындығы шамамен **10–100 нм**, сондықтан дәл осы диапазонда **электрондық және оптикалық эффектiлер** байқалады.

Мысалы, металл нанобөлшектерінің судағы ерітінділерінің түсі олардың **пішіндік қатынасына (aspect ratio)** байланысты өзгереді.

Күміс (Ag) нанобөлшектерінің әртүрлі пішіндік қатынасы бар үлгілері әртүрлі түстерге ие болады: қатынас артқан сайын **жұту жолағының қызыл ығысуы (red shift)** байқалады (5-сурет).

Наноматериалдардың бірегей қасиеттері



5-сурет. Күміс нанобөлшектерінің сулы ерітінділері бөлшектердің пішіндік қатынасына (aspect ratio) байланысты көрінетін түстердің кең диапазонын көрсетеді. Фотосуреттің сол жақ шетінде диаметрі шамамен 4 нм болатын күміс наносфералар бейнеленген — олар кейінгі реакциялар үшін тұқымдық бөлшектер (seed particles) ретінде қолданылады. (a–f) үлгілерінде пішіндік қатынасы 1-ден 10-ға дейін артып отыратын күміс нанотаяқшалар (nanorods) көрсетілген. (a)–(f) үлгілеріне сәйкес келетін көрінетін диапазондағы жұтылу спектрлері суреттің сол жақ панелінде көрсетілген.

©2002, WILEY-VCH Verlag GmbH, Вайнхайм, Германия Федеративтік Республикасы.



Қорытынды

«Төменнен жоғары» тәсілдері наноматериалдарды синтездеудің негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Олар құрылым мен қасиеттерді басқаруға, әртүрлі өлшем мен пішіндегі нанокұрылымдар алуға, сондай-ақ энергия үнемдейтін және экологиялық таза технологияларды қолдануға мүмкіндік береді. Бұл әдістер қазіргі заманғы наноинженерия мен функционалды материалдар ғылымының іргелі негізін құрайды.

Қолданылған әдебиеттер

Негізгі:

1. Мансұров З.А., Діністанова Б.Қ., Керімқұлова А.Р., Нәжіпқызы М. Нанотехнология негіздері. Оқу құралы. – Алматы: 2013. -244 б.
2. Т.А.Шабанова, Г.Қ.Тәжкенова, Р.М.Мансурова Электрондық микроскопия: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2004.-62 бет.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
4. Д.Мырзакожа, А.Мырзаходжаева Современные методы исследования: учебное пособие: - Алматы, 2013.-428 с.

Қосымша:

5. Kumar N., Kumbhat S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016 P. 470
6. Bayda S., Adeel M., Tuccinardi N., Cordani M., Rizzolio F. (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* 25:112-127 doi:10.3390/molecules25010112
7. AlJahdaly B.A., Elsadek M.F., Ahmed B.M., Farahat M.F., Taher M.M., Khalil A.M. (2021) Outstanding Graphene Quantum Dots from Carbon Source for Biomedical and Corrosion Inhibition Applications: A Review. *Sustainability* 13:2127 [https://doi.org/ 10.3390/su13042127](https://doi.org/10.3390/su13042127)
8. Acquah S.F.A. Penkova A.V., Markelov D.A., Semisalova A.S., Leonhardt B.E., Magi J.M. (2017) Review-The Beautiful Molecule: 30 Years of C60 and Its Derivatives *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (6) M3155-M3162
9. Wang Zh., Hu T., Liang R., Wei M. (2020) Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Frontiers in Chemistry* 8:320 doi: 10.3389/fchem.2020.00320