



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

7-Дәріс

Наноматериалдарды синтездеудің химиялық бу фазадан тұндыру әдісі.

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 (нанолитъе) 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

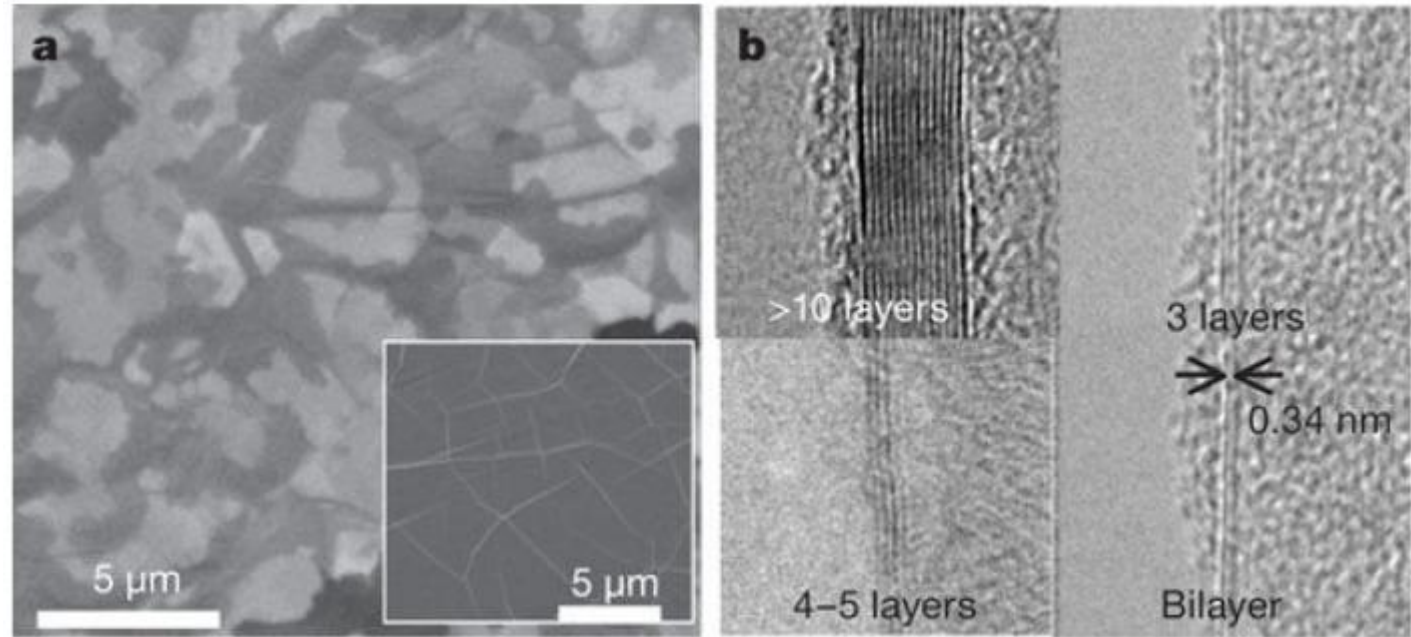
Қолданылған әдебиеттер

CVD әдісімен синтезделген наноматериалдардың құрылымы мен қасиеттерін зерттеу жұмыстары мен олардың негізгі нәтижелері:

Графен

Графен — бұл көміртектің белгілі аллотроптарының (графит, көміртекті нанотүтіктер, фуллерендер және ағаш көмірі) құрылымдық «құрылыс блогы» болып табылатын ерекше материал. Нақтырақ айтқанда, графен бұл екіөлшемді бал ұясы тәрізді тор (гексагональді тор), оның әрбір төбесінде көміртек атомы орналасқан.

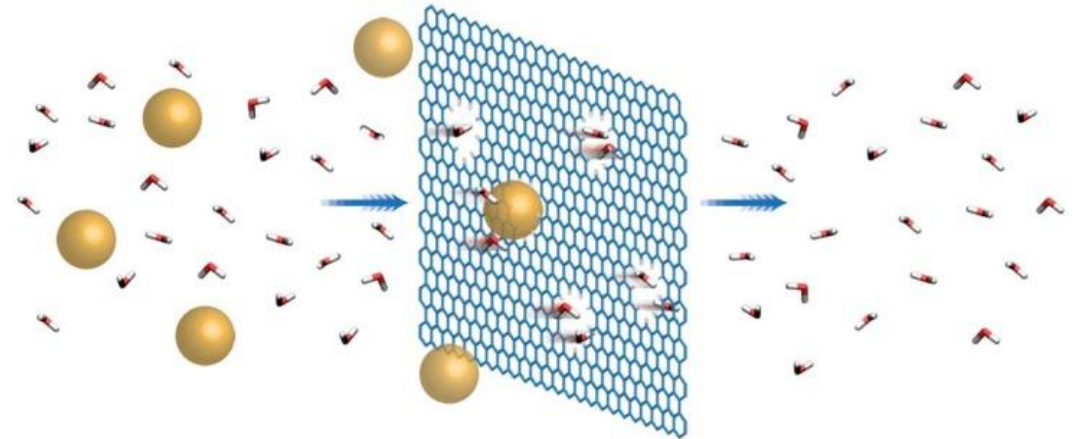
Осы құрылымның арқасында графен ерекше физикалық және химиялық қасиеттерге ие: жоғары электр және жылу өткізгіштік, механикалық беріктік және икемділік, сондай-ақ оптикалық мөлдірлік. 1-суретте сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) және өткізгіш электрондық микроскоп (ПЭМ) арқылы алынған графен кескіндері көрсетілген.



Графеннің бөгет қасиеттері

Графеннің бөгет қасиеттері

Өзінің ерекше табиғатына байланысты графен қабықшалары көптеген молекулалар мен иондарға өте жоғары өткізбейтіндік (непроницаемость) қасиетке ие. Сондықтан графен қабаттарын бөлуге арналған мембраналар құрамына енгізу — ластаушы заттардың мембрана арқылы өтуін тиімді түрде тоқтатады. Ақаусыз (бездефектті) графен қабаттары, тіпті бір атом қалыңдығында болса да, тығыз және делокализацияланған π -орбитальдар бұлтының тебуші күші арқасында өткізбейтіндік қасиет көрсетеді. Зерттеулерге сәйкес, π -орбитальдар бұлты ароматтық сақиналар арасындағы саңылауларды толтырып, ең ұсақ молекулалардың — мысалы, гелий мен сутектің — тіпті жоғары қысымда да графен арқылы өтуіне кедергі жасайды. 2-суретте графен қабатының ластаушы заттарды тебу (бөгету) механизмін көрсететін сызбалық иллюстрация берілген. Графен мембраналары алғаш рет бөлу және су тазарту жүйелерінде қолданылған сәттен бастап көптеген эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Бұл зерттеулер графен негізіндегі мембраналардың жоғары селективтілікке, ағынға және ластануға төзімділікке ие екенін дәлелдеді. Сонымен қатар, зерттеулер көрсеткендей, графен қабаттары көмірқышқыл газын (CO_2) адсорбциялауға қабілетті. Бұл қасиет оны газдарды бөлу және энергия сақтау салаларында перспективалы материал етеді. Графеннің тағы бір артықшылығы — оның функционалдану мүмкіндігі: графен бетіне әртүрлі химиялық қосылыстарды енгізу арқылы оның қасиеттерін оңай өзгертуге немесе жақсартуға болады. Бұл модификация тәсілі материалдың өткізгіштігін, химиялық тұрақтылығын және селективтілігін арттыруға мүмкіндік береді.

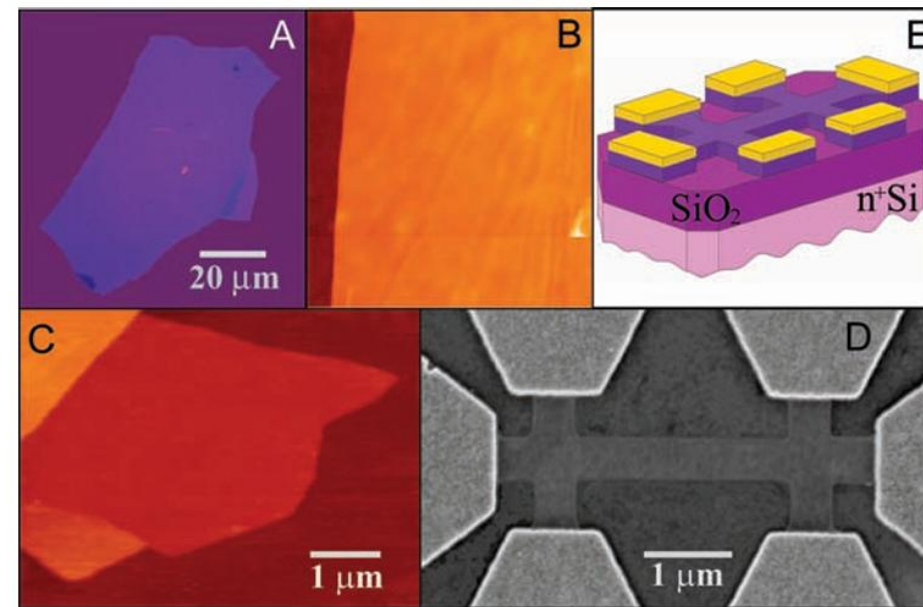


2-сурет. Ластаушы заттардың графен қабаты арқылы тебілу (өтуіне кедергі келтіру) механизмі.

Авторлық құқық ©2017, Macmillan Publishers Limited. Барлық құқықтар қорғалған.

Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) әдісімен графен

Бастапқыда графен алғаш рет механикалық қабаттап бөлу (mechanical exfoliation) әдісі арқылы алынған. Бұл тәсілде қарапайым скотч көмегімен графит кристалынан жұқа қабықтар алынды. 2004 жылы К. С. Новоселов пен А. Гейм бастаған зерттеушілер тобы жеке графен қабатын оқшаулау тәжірибесін сәтті жүргізіп, нәтижелерін жариялады. Бұл тәжірибеде графит кристалы мұқият тотыққан кремний (SiO_2/Si) бетіне басылып, кейін абайлап алынып тасталды. Нәтижесінде, жұқа графен қабықшалары бетте қалды. Тиісті қалыңдықтағы оксид қабатының (≈ 285 нм) арқасында жұқа пленкалық интерференция эффектісі байқалып, жеке атомдық қабаттар оптикалық микроскоп арқылы көрінді. Бұл қарапайым әдіс — яғни «скотч техникасы» — зерттеушілерге қымбат жабдықсыз, жоғары сапалы графен үлгілерін алуға мүмкіндік берді және графен зерттеулерінің дамуына серпін берді. Кейін бұл тәсілді жетілдіру бағытында жаңа әдістер ұсынылды. Солардың бірі — «штамповка» (stamping) әдісі, мұнда графен қабаттарын бөлу және тасымалдау үшін кремний бағаншалары (Si pillars) мен электростатикалық өріс қолданылады. Бұл әдіс графен үлпектерін (flakes) басқарылатын түрде тасымалдауға және көлемдік графит кристалынан жеке қабаттарды дәл ажыратуға мүмкіндік берді.



3-сурет. Графен қабықшалары. (А) Тотыққан кремний (SiO_2) төсенішінің бетінде орналасқан шамамен 3 нм қалыңдықтағы көпқабатты графен үлпегінің (flake) кәдімгі ақ жарықтағы фотосуреті. (В) Осы үлпектің шеткі аймағындағы $26 \text{ мкм} \times 26 \text{ мкм}$ өлшемді аймақтың атомдық-күштік микроскоп (AFM) кескіні. Түстер: қою қоңыр — SiO_2 беті; сарғыш-қызғылт — SiO_2 бетінен шамамен 3 нм жоғары аймақ. (С) Бірқабатты графеннің AFM кескіні. Түстер: қою қоңыр — SiO_2 беті; қызғылт-қоңыр (орталық бөлік) — 0,8 нм; сарғыш-қоңыр (төменгі сол жақта) — 1,2 нм; ашық қызғылт (жоғарғы сол жақта) — 2,5 нм. Төменгі жағындағы бүктелген аймақ биіктігінің айырмасы шамамен 0,4 нм екенін көрсетеді. Бірқабатты графеннің AFM кескіндерінің егжей-тегжейі (15) сілтемесінде берілген. (D) FLG (few-layer graphene — бірнеше қабатты графен) негізінде дайындалған тәжірибелік құрылғының сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) кескіні. (E) (D)-дегі құрылғының сызбалық иллюстрациясы.

Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) әдісімен графен алу

Қазіргі уақытта графенді синтездеудің ең кең таралған әдістерінің бірі — **газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD)** процесі. Бұл әдісте көміртек бар газдар (мысалы, метан — CH_4 , немесе басқа көмірсутектер) жоғары температурада метал бетіне (катализатор бетіне) ыдырап, графен қабықшасын түзеді.

Графен CVD әдісі арқылы әдетте **металл катализаторлардың (Ni, Cu, Co және т.б.)** бетінде түзіледі. Кей жағдайларда графен **металл көлемінде еріген көміртектің** бетке қайта бөлінуі (сегрегация) нәтижесінде де қалыптасады.

CVD процесінің басты артықшылығы — **жоғары сапалы және үлкен өлшемді графен қабаттарын** алуға мүмкіндік беруі. Сонымен қатар, бұл әдіс технологиялық жағынан қарапайым және өндірістік масштабта қолдануға қолайлы.

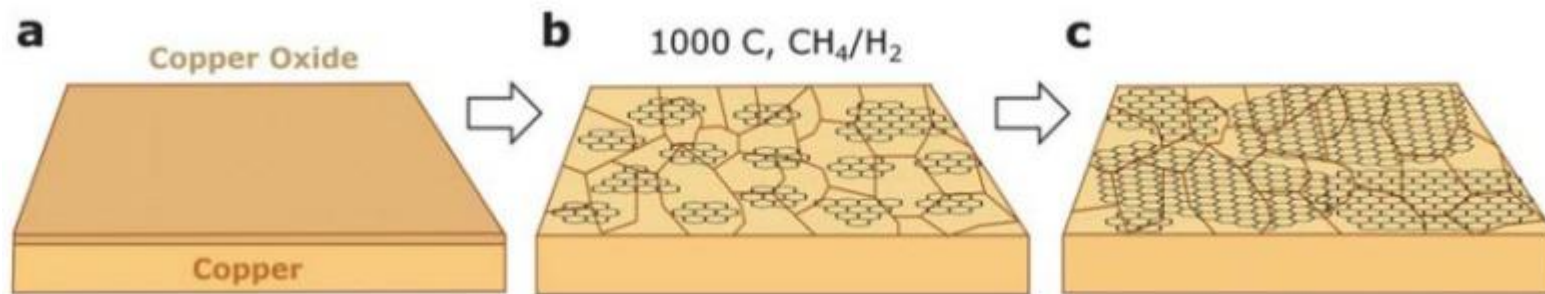
Дегенмен, CVD процесінің кейбір кемшіліктері де бар:

Реакция нәтижесінде түзілетін **ұлы газтәрізді қосалқы өнімдер**,

Жоғары температура ($\approx 1000^\circ\text{C}$) мен арнайы жабдық қажет болуы,

Графен қабықшасын кейіннен **катализатордан бөлу (transfer)** кезінде мүмкін болатын ақаулар.

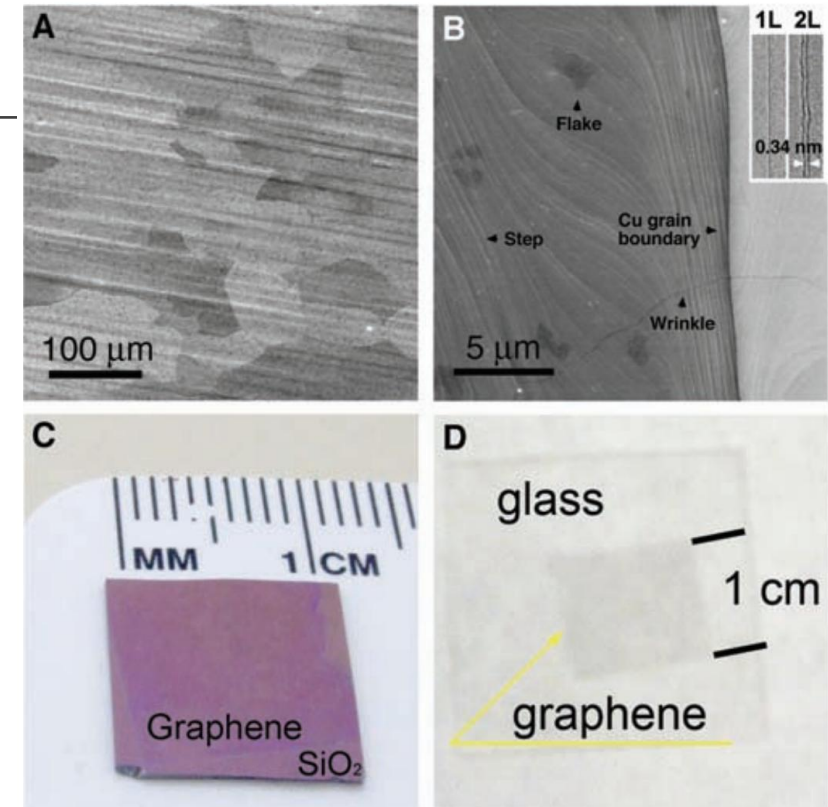
CVD әдісінің стандартты процесінде **сутек (H_2)** және **метан (CH_4)** газдарының қоспасы шамамен **1000°C** температурада қыздырылып, **металл никельдің бетіне** жіберіледі. Осы кезде метан ыдырап, бос көміртек атомдары никель бетіне адсорбцияланып, кейін графен қабатын түзеді [



4-сурет. Мыс фольгасында газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) әдісімен графен өсірудің негізгі үш кезеңі:(a) табиғи оксид қабатымен жабылған мыс фольга;(b) 1000°C температурада CH_4/H_2 атмосферасымен әсер ету нәтижесінде графендік аралшықтардың (nuclei) түзілуі;(c) әртүрлі торлық бағдарлануы (ориентациясы) бар графен қабыршақтарының (flakes) өсуі мен бірігуі.

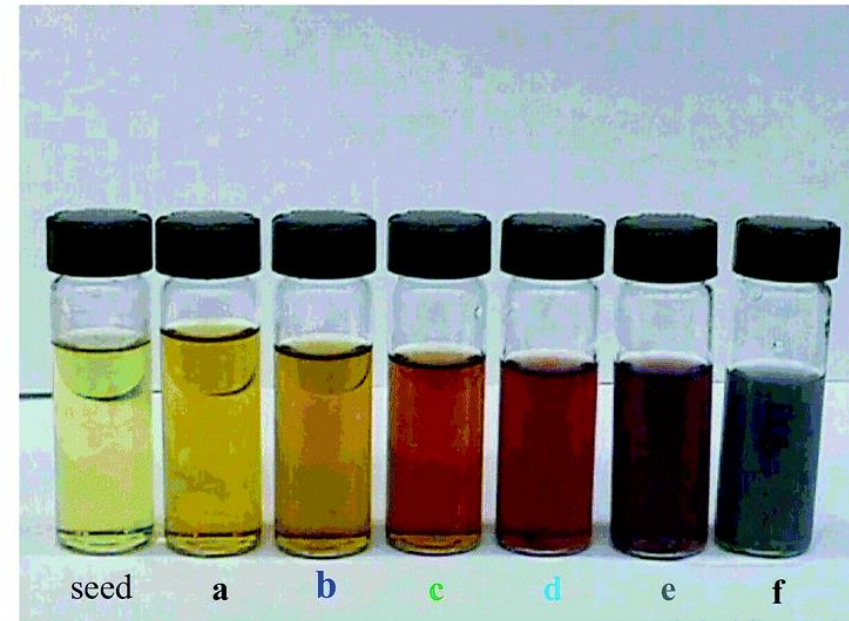
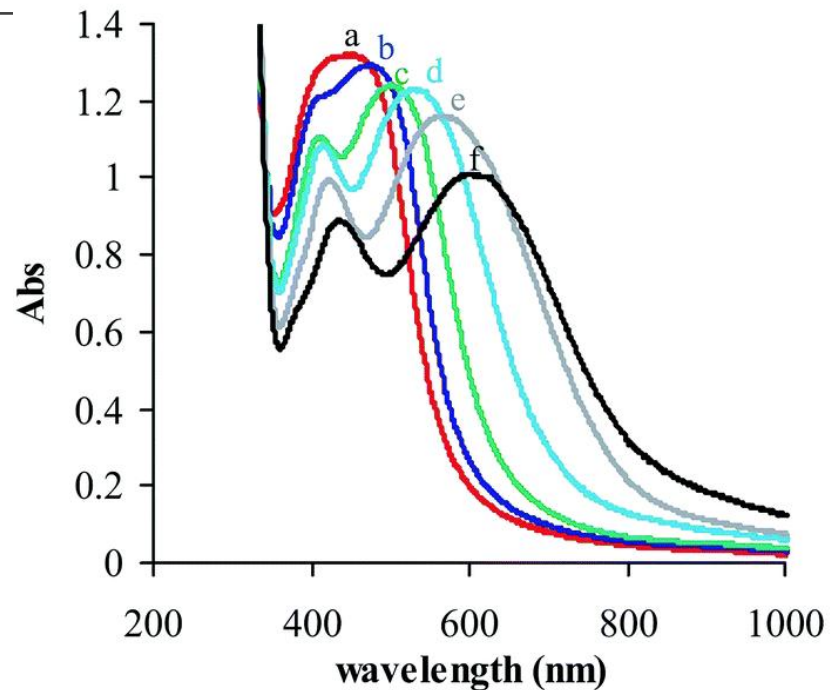
Газ фазасынан химиялық тұндыру (CVD) әдісімен графен алу

Как описано в (15), мы выращивали графен на медных фольгах при температурах до 1000°C методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) углерода, используя смесь метана и водорода. На рисунке 1А показано изображение графена на медной подложке, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), на котором ясно видны зерна меди. Изображение графена на Cu с более высоким разрешением (рис. 1В) демонстрирует наличие поверхностных ступеней меди, «морщин» графена и неравномерных темных хлопьев. Морщины, связанные с разницей коэффициентов теплового расширения между Cu и графеном, также пересекают границы зерен меди, что указывает на непрерывность графеновой пленки. Вставка на рис. 1В показывает изображения графена и билиауег-графена, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). С использованием процесса, аналогичного описанному в (16), выращенный графен можно легко переносить на альтернативные подложки, такие как SiO₂/Si или стекло (рис. 1, C и D), для дальнейшей оценки и различных применений; детальный процесс переноса описан в (15). Процесс и метод переноса графена с Cu были одинаковыми для подложек SiO₂/Si и стеклянных подложек.



2-сурет. Мыс фольгасында химиялық бу фазасынан тұндыру (CVD) әдісімен графеннің түзілуінің үш негізгі сатысы: (а) табиғи оксид қабықшасы бар мыс фольга; (b) CH_4/H_2 атмосферасында 1000 °C-та әсер ету кезінде графен аралшықтарының түзілуі; (с) әртүрлі кристалл торы бағдарланған графен қабыршақтарының өсуі мен бірігуі.

Наноматериалдардың бірегей қасиеттері



increasing aspect ratio (1-10)

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.

Наноматериалдарды жалында алу (нанотүтікшелер, фуллерендер, графендер).

Жалында фуллерендерді синтездеу

Оның айрықша ерекшелігі — графитті электрдоғалық буландыру әдісімен салыстырғанда үздіксіз жұмыс істеуі, үнемділігі және технологиялық тиімділігі. Сонымен қатар, жалын көлемінде жүретін процестерді басқару арқылы әртүрлі фуллерендердің шығымын барынша арттыруға және алынатын фуллерендер-құрамды күйедегі олардың өзара арақатынасын өзгертуге болады.

Фуллерендер отынға байытылған жалында, яғни көміртек мөлшері стехиометриялық мәннен асқанда (күйелей түсетін жалын) түзіледі; мұндай жағдайда құрамында әртүрлі фуллерендермен бірге өзге наноматериалдар (әрқилы нанотүтікшелер, «пияз тектес» көпқабатты құрылымдар және т.б.) бар күйе пайда болады. Фуллерендер алудың неғұрлым кең тараған тәсілі — төмен қысымда көмірсутек жалындарында (бензол, толуол, ацетилен және т.б.) синтездеу. Сонымен қатар, атмосфералық қысымда қарсыағын диффузиялық жалында фуллерендерді синтездеу бойынша зерттеулер де жүргізілген

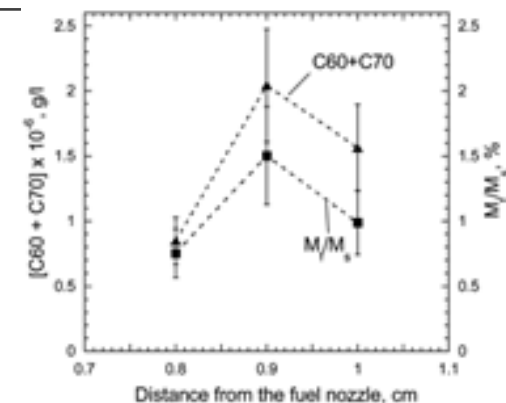
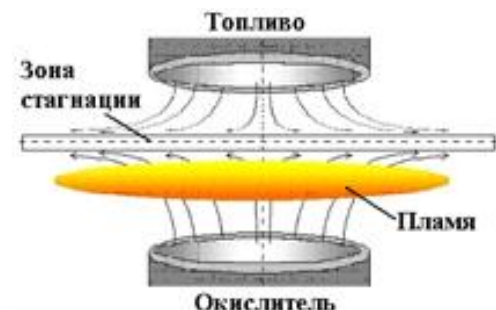
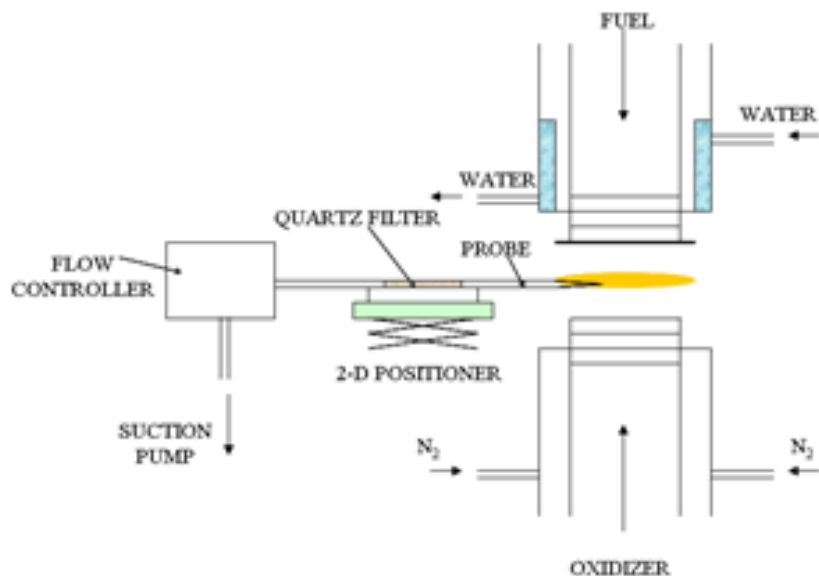
Атмосфералық қысымда қарсыағын жалында фуллерендер алу зерттеулері байытылған метан-оттегі қоспасының жануында, ацетилен қоспай және ацетилен қосып, азотты әртүрлі қатынастарда пайдалана отырып жүргізілді; бұл қатынастар кестеде келтірілген.

Қарсы ағымды жалындағы отын қоспасының құрамы

Тип пламени	Состав топлива	Состав окислителя	Скорость потока, с ⁻¹
Пламя I	96% CH ₄ + 4% C ₂ H ₂	50% N ₂ + 50% O ₂	20
Пламя II	100% CH ₄	50% N ₂ + 50% O ₂	20
Пламя III	96% CH ₄ + 4% C ₂ H ₂	30% N ₂ + 70% O ₂	20
Пламя IV	96% CH ₄ + 4% C ₂ H ₂	50% N ₂ + 50% O ₂	40
Пламя V	96% CH ₄ + 4% C ₂ H ₂	50% N ₂ + 50% O ₂	60

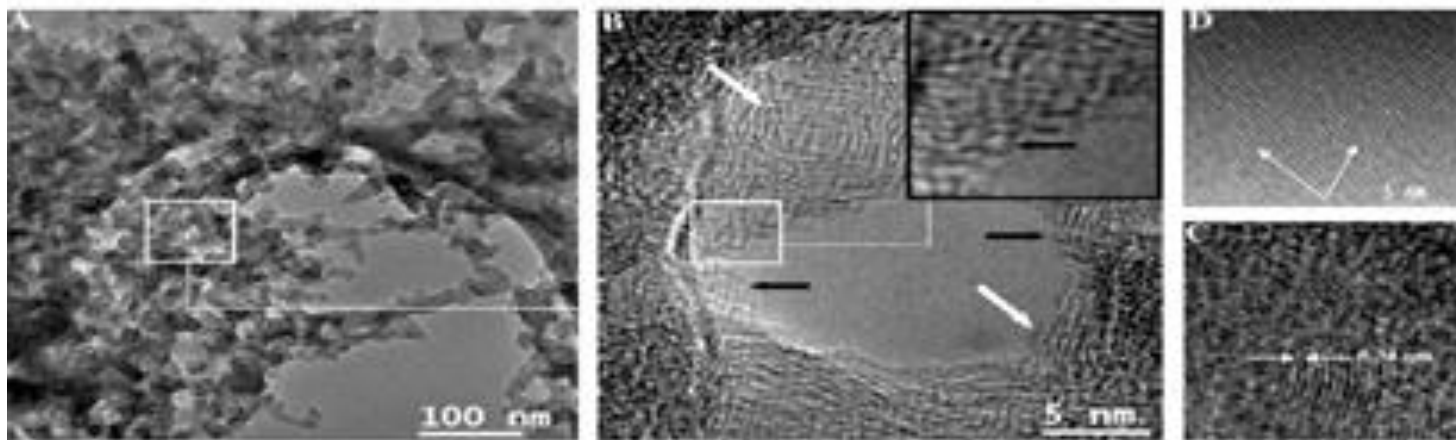
Эксперименттік қондырғының сызбасы келесі слайдта келтірілген. Ағын жылдамдығы 20–60 м/с аралығында өзгертілді, ал жалындағы максимал адиабаталық температура 2700 К-ге дейін жетті. Жану өнімдерінің үлгілері тікелей жалыннан іріктелді.

Атмосфералық қысымдағы қарсыағын диффузиялық жалында фуллерендерді синтездеу қондырғысының сызбасы



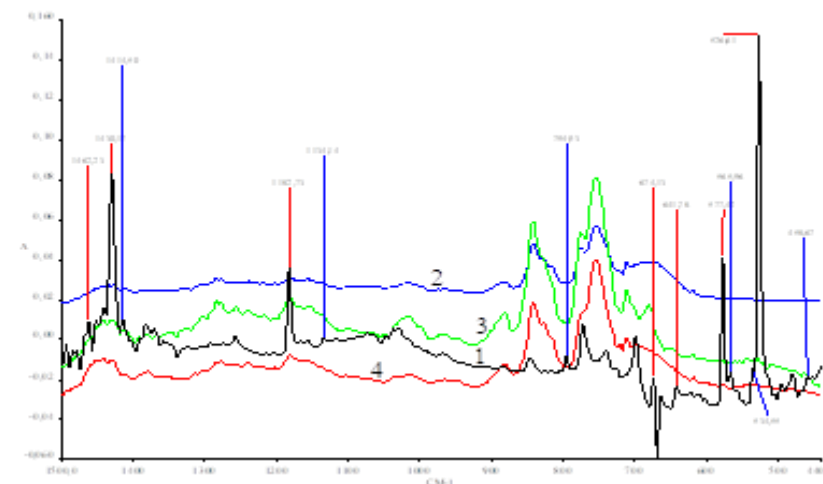
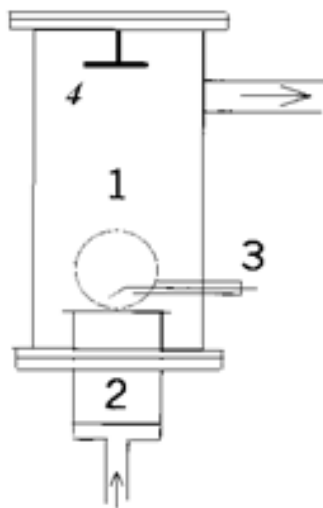
Қарсыағын жанарғының сызбасы (а) — стагнация аймағы көрсетілген; фуллерендер концентрациясы және олардың күйе массасына қатысты салыстырмалы өзгерісі осьтік бағытта көрсетілген (b) (I-жалын).

Ацетилен қосу және ағын жылдамдығын төмендету фуллерендердің шығымын арттыратыны анықталды. Фуллерендердің түзілу шыңы стагнация аймағына (ағын жылдамдығы нөлге жуық болатын аймақ) жақын, отын жағынан, адиабаталық температура шамамен ~ 1800 К болғанда байқалады.



Жоғарырақ айырымдылықта (сур.) әртүрлі қисықтық дәрежесіне ие көміртек қабаттарының бар екені көрінеді. Ақ жебелер фуллерендік құрылымдарды қамтитын иілген көміртек қабаттарын көрсетеді. Қара жебелер жеке фуллерен молекулаларына тән тұйық құрылымдарды көрсетеді; олар күйе бөлшектерінің сыртқы бетіне конденсацияланады. Мұндай құбылыс төмен қысымда да бақыланған.

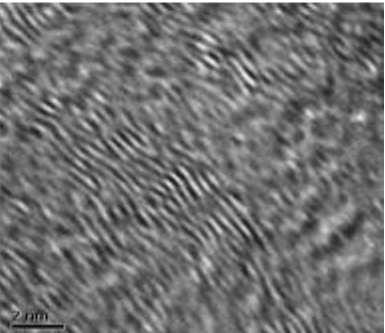
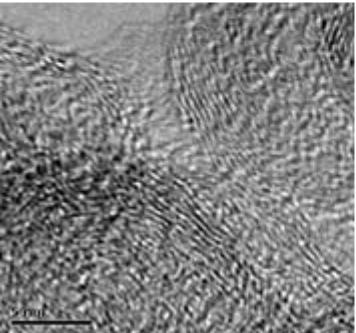
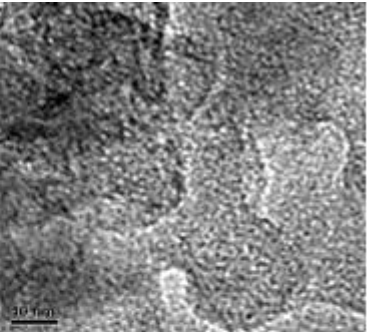
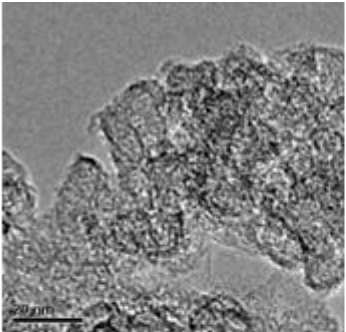
Төмен қысымда электр өрісінің әсерімен жалында фуллерендерді синтездеу



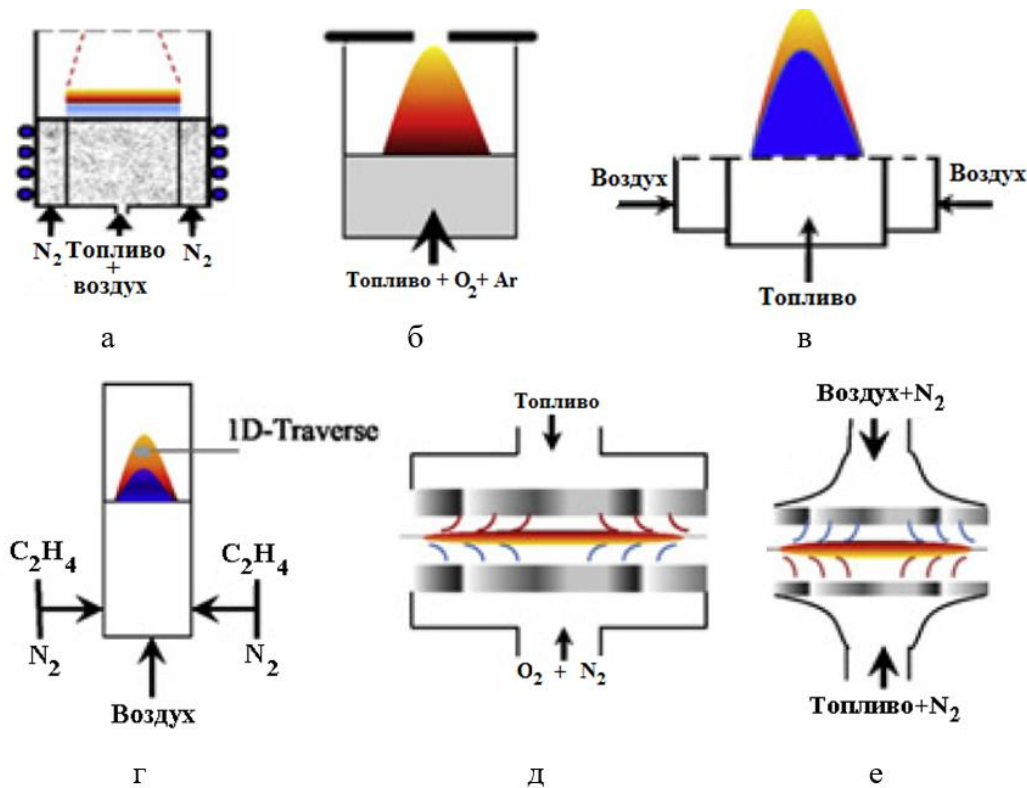
Отын жану камерасы: а – отын жану камерасының фотосуреті, б – отын жану камерасының сызбасы: 1 – жану камерасы; 2 – жанғыш қоспаны араластыру камерасы; 3 – электр тұтатқыш; 4 – үстіңгі электрод.



Параметры эксперимента	Н = 6 см I = 6,6 мА U _н = 7 кВ		Н = 4 см I = 7 мА U _н = 7 кВ		Н = 6 см I = 4,5 мА U _н = 12,5 кВ	Н = 4 см I = 4 мА U _н = 7 кВ	Н = 1 см I = 3,8 мА U _н = 5 кВ	Без поля
Вид электрода	Игла	Кольцо	Игла	Кольцо	Кольцо	Кольцо	Кольцо	-
Выход сажи, мг	0,5879	0,3825	0,3421	0,2245	0,4909	0,3623	0,5284	0,5958
Выход растворимой части, %	65,64	47,54	42,15	62,56	36,68	40,81	24,79	22,55
Выход С ₆₀ , %	5	13	10	15	2	5	<1	<1

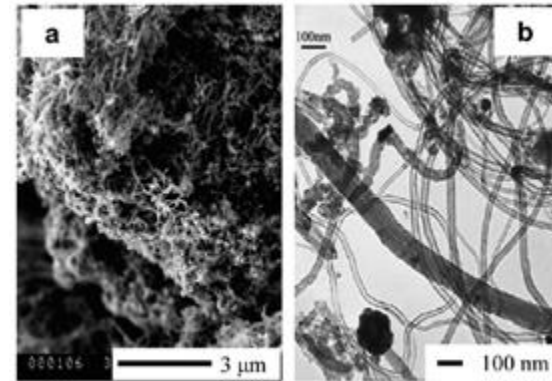


Жалында көміртекті нанотүтікшелердің түзілуі

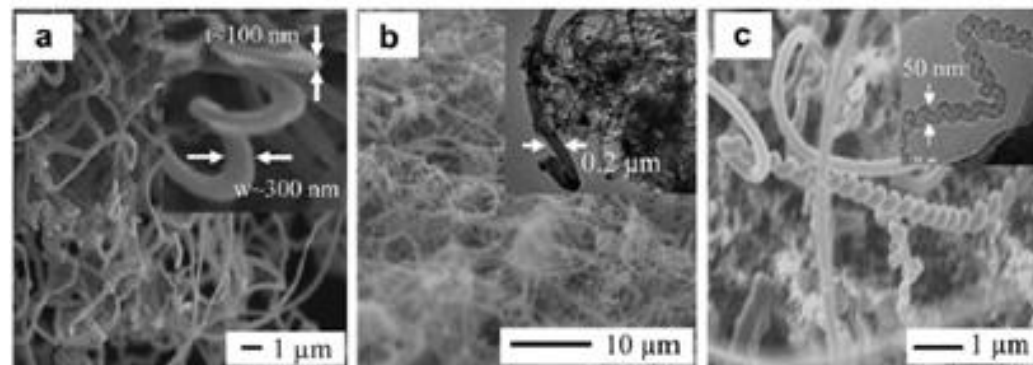


Жану процесі әртүрлі ұйымдастырылған жанарғылардың сызбалары:

а, б — алдын ала араластырылған жалындар;
в, г, д, е — диффузиялық жалындар (в — қоса-ағын, г — қоса-ағын инверсиялық, д, е — қарсыағын).



Микрофотография МУНТ, синтезированных в сопоточном диффузионном метан-воздушном пламени при атмосферном давлении с катализатором из Ni-Cr проволоки

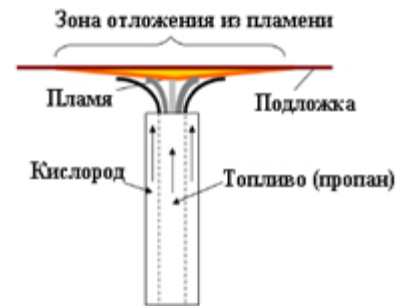
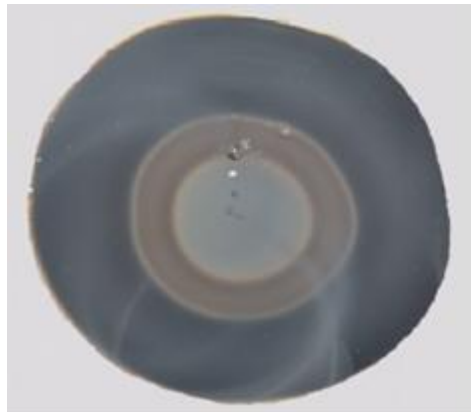


Фотография горелки на встречных струях:

а – общий вид горелки и плоского пламени с внесенным катализатором в виде проволоочки;

б – плоское пламя с катализатором в увеличенном виде

СУПЕРГИДРОФОБТЫ КҮЙЕ БЕТІНІҢ ЖАЛЫНДА ТҮЗІЛУІ



Табаншаға күйе тұндыру процесінің
сызбасы мен фотосы

Гидрофильді және супергидрофобты беттердегі су тамшысыа –
гидрофильді; б, г – гидрофобты; в – супергидрофобты бет.

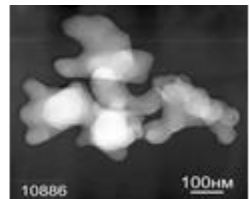
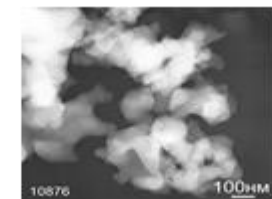
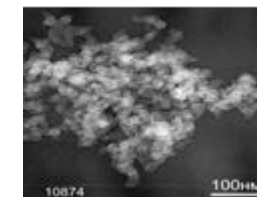
Жалында 5 минуттық әсерден
кейін кремний табаншасына
алынған көміртекті
наноқұрылымдар



Рис. 11. Обищное
образование сажи при наложении
электрического поля



Рис. 12. Шероховатая сажевая
поверхность при наложении
электрического поля



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