

Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, *И.Н. ОПРЫШКО*,
О.Н. БОРИСЕНКО, *Л.А. АНГОЛЕНКО*, канд. техн. наук,
Е.Е. СТАРОЛАТ, *И.Ю. ШУТЕЕВА*, *М.А. КУЩЕНКО*, НТУ «ХПИ»

СОЗДАНИЕ НАНОРЕАКТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В статті представлено результати пошуку нанореакторів для механохімічного та твердофазного синтезу наночастинок без кисневих сполук із алкоксиду кремнію.

The results of searching of nanoreactors for mechano-chemical and solid-phase synthesis of nonoxygen nanoparticles from silicon alcoxide have been given.

Исследование физико-химических свойств и реакционной способности наночастиц металлов и оксидов активно развивается. В теории основное внимание направлено на совершенствование экспериментальных методов и их сочетание с использованием квантовой химии и молекулярной динамики, на практике – на применение наночастиц в различных областях материаловедения и технике. Как неоднократно нами подчеркивалось, сочетание методов неорганической и органической химии, комплексный подход к синтезу наноразмерных соединений с использованием «сухих» и «мокрых» методов получения наночастиц для синтеза многокомпонентных наноматериалов при сочетании органических и неорганических соединений дает возможность создавать в керамике КМ с диссипативно упрочненными наночастицами структурами, повышающими их физико-механические характеристики, в том числе трещиностойкость.

Если для классических композиционных материалов определяющим их качеством является зависимость «состав – структура – свойства», то в нанокompозитах эта зависимость дополняется такими терминами, как «размер» наночастиц и/или их глобул, и «самоорганизация» структуры.

Все методы синтеза наночастиц разделяют на две группы:

– способы, позволяющие создавать наночастицы и их изучать. К ним относятся конденсация при сверхнизких температурах, химический, фотохимический и радиационный методы восстановления, а также лазерное испарение. Но эти способы невозможно использовать для создания наноматериалов.

– методы, позволяющие создавать на основе наночастиц наноматериалы и наноккомпозиты. К этим методам относятся способы механохимического измельчения, конденсация из газовой фазы, плазмохимический метод и т.д.

Нижняя граница нанохимии определяется единичными атомами, верхняя – количеством атомов (или молекул) в кластере. Нанообъекты – это многочастичные системы. Совокупность наночастиц определенного размера с наличием функциональных связей представляет собой наноструктуру. Нанообъекты, ограниченные определенным объемом, в процессе их взаимодействия с другими химическими веществами, классифицируют как нанореакторы [1].

В настоящее время ведутся активные поиски способов создания нанореакторов – макромолекул, которые можно использовать в качестве матриц для синтеза наночастиц не только металлов, но и их соединений.

Проявление размерных эффектов – одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакций.

В результате твердотельных химических реакций образование наноструктуры проходит через две стадии: сначала наносистема образуется из слабовзаимодействующих кластеров (эта стадия начинается с зарождения кластеров и заканчивается их спеканием), а затем в результате спекания образуется наносистема из сильновзаимодействующих кластеров. Взаимодействия кластеров сопровождаются созданием сильных межфазных напряжений (до 1 – 10 ГПа). От величины напряжения и давления в системе взаимодействующих нанокластеров зависит формирование наноструктуры и ее свойства. Термическое разложение солей металлов приводит к получению нанокластеров металлов с размером 100 – 300 нм. Нанокластеры карбидов и нитридов кремния получали [2] с помощью высокотемпературного (при 1573 К) пиролиза поликарбосиланов, поликарбосилоксанов и полисилазанов. Во время химических реакций превращения и синтез заданных фаз происходят с участием твердотельных и газовых компонентов. В НТУ «ХПИ» синтез наночастиц SiC осуществлен при значительно более низкой температуре в результате термодеструкции гелей из этилсиликата и пиролиза алкоксида кремния и в процессе механохимических процессов при измельчении порошков тугоплавких соединений, модифицированных алкоксидом кремния [3].

Механохимические превращения осуществляют обычно в шаровых и планетарных мельницах. Механохимия – один из самых эффективных спосо-

бов формирования наносистем, синтеза наночастиц. Еще в работе [4] было определено, что для образования новой фазы из смеси исходных компонентов (порошков) при низкой температуре ($0,2-0,3 T_{пл}$), когда диффузия практически исключена, компоненты смеси необходимо перемешивать на молекулярном или атомарном уровне, что позволяет сформировать новообразование с аморфной, нанокристаллической или кристаллической структурой.

Автор [5] отмечает, что механохимические реакции приводят к синтезу новообразований, синтез которых невозможен в реакциях, стимулированных температурным фактором, связывая механохимическое воздействие с возникновением напряжений на поверхности контакта взаимодействующих компонентов. Релаксация напряжений приводит к уменьшению свободной энергии, что сопровождается выделением тепла, образованием новой поверхности, зарождением дефектов и прохождением химических реакций. Как показали исследования [4], температура, которая возникает в области соударения мелющих тел, между которыми находится объект, подвергаемый механохимическому воздействию, может достигать 1460 К. Следовательно, температура может сыграть не последнюю роль в процессе синтеза наночастиц в результате механохимического воздействия. Направление релаксации энергии в механохимических реакциях зависит от структуры исходных веществ (компонентов), условий механической обработки, размеров и формы образующихся кластеров. Химическая реакция в механохимии наступает при выделении тепловой энергии при релаксации напряжений и пластической деформации.

Образование наночастиц в процессе механохимических превращений, также как и в твердотельных химических реакциях, происходит в несколько стадий: стирание и сдвиг атомов на поверхности твердого вещества, которые приводят к активации поверхности, дробление этого вещества до нанодиапазона и прохождение механохимических реакций с синтезом заданных нанокластеров, их измельчение и дальнейшее спекание, в результате которого происходит укрупнение нанокластеров.

Характерной особенностью и ноу-хау во всех наших предложениях методов синтеза бескислородных соединений SiC и Si₃N₄ является целенаправленная организация нанореакторов – реакционного пространства в ограниченном объеме (пустоты гелевого кластера, полости структуры β-кristобалита, пустоты резитной структуры конденсированной ФФС, поры твердого тела), что позволяет посредством локальных физических воздейст-

вий (давление, температура) управлять химическими процессами вышеуказанных превращений и последующей самоорганизацией радикалов, атомов, кластеров в синтезируемые в нанореакторах наносоединения.

На рис. 1 – 3 представлены нанореакторы в которых происходит синтез бескислородных соединений из наноуглерода и монооксида кремния.

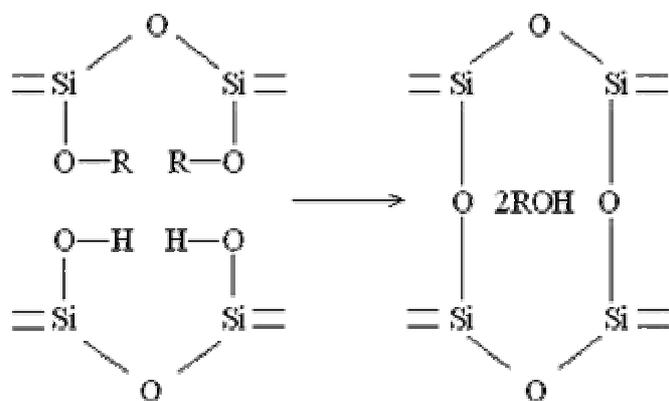


Рис. 1. Полость поликонденсированного β -кristобалитового кластера

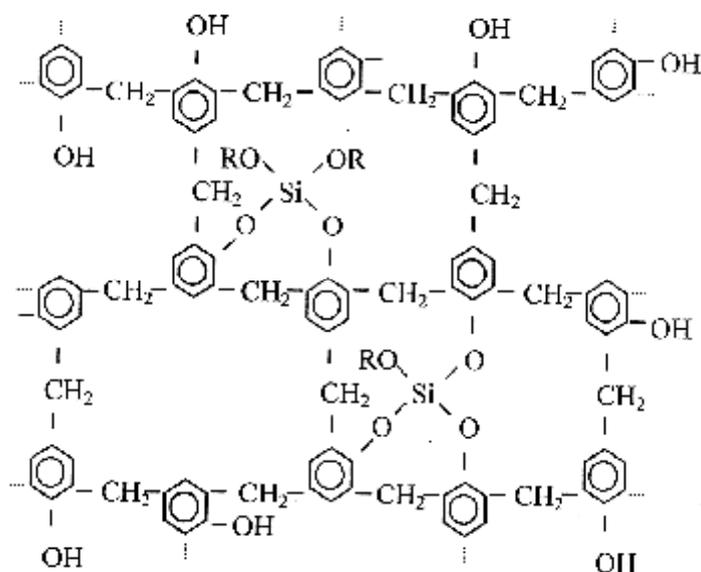
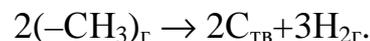


Рис. 2. Полости резитной структуры конденсированной фенолформальдегидной смолы

при каркаса кристобалитового гелевого кластера, который и является нанореактором для дальнейших взаимодействий, приводящих к синтезу SiC или (в случае наличия N₂) Si₃N₄.

Возможность синтеза β -SiC из компонентов элементоорганического вещества, используемого для модифицирования корундового наполнителя, при создании защитных покрытий от окисления графитовой основы устано-

Наноструктурный углерод синтезируется в процессе механохимического воздействия на алкоксид кремния и при термообработке гелей [4], где процессы превращений в результате действия стерических факторов и температуры практически идентичны. При использовании алкоксида кремния и гелей на его основе последние служат источником не только ультрадисперсного аморфного кремнезема, но и наноразмерного углерода, по реакции:



Пары атомов углерода осаждаются внут-

вок новой техники, использована для создания плотного промежуточного слоя, диссипативно упрочненного наночастицами β -SiC, для синтеза которого использован углерод именно этого вещества, а не углеродсодержащей подложки, что не только повысило сплошность слоя и адгезию покрытия к графитовому телу, но обеспечило стойкость последнего к окислению при температурах 2023 К.

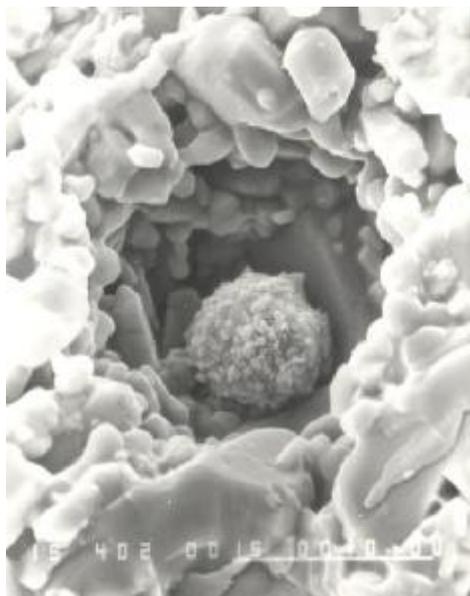


Рис. 3. Глобула синтезированных наночастиц β -SiC и α -Si₃N₄ в нанореакторе – поре литого композиционного материала на золь-гельном связующем

Синтез наночастиц β -SiC и α -Si₃N₄ в порах графитовых и углеграфитовых материалов, карбидкремниевой и нитридкремниевой керамики, после их пропитки золь-гель растворами на основе тетраэтоксисилана способствует заполнению дефектов структуры синтезируемыми соединениями.

Модифицирование фенолформальдегидных смол элементоорганическим веществом также привело к повышению свойств и стойкости к окислению периклазоуглеродистых изделий. Нанореактор синтеза β -SiC в материале MgO-C на фенолформальдегидной смоле является пустоты трехмерной резитной структуры смол после их конденсации.

Список литературы: 1. *Сергеев Г.В.* Нанохимия. – М.: КДУ. – 2007. – 336 с. 2. *Носкова Н.И., Пономарева Е.Г., Глазер А.А.* // ФММ. – 1993, Т. 76. – С. 171. 3. *Семченко Г.Д., Бережной А.С., Старолат Е.Е. и др.* Синтез бескислородных соединений из золь-гель композиций // XII Укр. конф. з неорганічної хімії. – Ужгород, 1992. – К: КГУ. – 1992. – Ч. 2. – С. 245. 4. *Бутягин П.Ю., Дубинская А.М.* Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ // 1-ая международная конф. По механохимии: Вибротехнология-93. – Одесса: НПО «Вотум». – 1993. – С. 236 – 247. 5. *Суздаев И.П.* Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Ком-Книга, 2006. – 592 с.

Поступила в редколлегию 11.09.08