**Время для изучения темы до 4.05.2020**

**Вопросы по выполнения задания – наставнику** Андрею Валерьевичу по ссылке <https://vk.com/id182241914>

Мощные ультразвуковые колебания – средство активного воздействия на тепло- и массообменные процессы в жидкости, на структуру и свойства твердых тел, на скорость и качество химических реакций. Сонохимия – исследовательская область,  изучающая то, как происходят химические реакции под воздействием мощного ультразвукового излучения.

Применение ультразвука при производстве наноматериалов обеспечивает многочисленные положительные эффекты. Первое направление применения – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц. Второе – это диспергирование наночастиц  в жидкости для разрушения их агломератов.

Как ультразвуковое излучение может разрывать химические связи, ускорять химические реакции и диффузию, эффективно диспергировать твердые вещества в жидкости, а затем рассмотрим уникальные продукты, которые получаются при использовании ультразвукового излучения в материаловедении, в частности, при производстве наноматериалов.

Воздействие ультразвукового излучения связано, в первую очередь, с развитием такого эффекта как акустическая кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука. Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков. Общая картина образования кавитационного пузырька представляется в следующем виде. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию.

В момент схлопывания, давление и температура газа достигают значительных величин – по некоторым данным до 100 МПа и 5000-25000 К. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая. Так как взрыв происходит меньше, чем за наносекунду, при этом также достигаются очень высокие скорости охлаждения, превышающие 1011 К/с. Взрывы пузырьков также приводят к появлению в жидкости потоков, скорость которых достигает 150 м/с.

Возвращаясь к производству наноматериалов, очевидно, что такая скорость охлаждения затрудняет организацию и кристаллизацию продуктов. По этой причине, во всех случаях, когда газовая фаза реакции доминирует (молекулярный предшественник – летучее соединение), под воздействием ультразвука получаются аморфные наночастицы. Формирование аморфных продуктов реакции при таких условиях понятно, причина же возникновения наноструктурированных продуктов не совсем ясна. Одно из объяснений – это то, что быстрая кинетика не позволяет центрам кристаллизации расти – в каждом взрывающемся пузырьке формируется несколько центров, чей рост ограничен внезапным взрывом. Если молекулярный предшественник – нелетучее соединение, реакция происходит в 200 нм кольце, окружающем взрывающийся пузырек. В этом случае сонохимическая реакция происходит в жидкой фазе. Продукты реакции – иногда наноаморфные частицы, а иногда – нанокристаллические. Это зависит от температуры в зоне кольца, где происходит реакция. Температура в этом кольце ниже, чем внутри взрывающегося пузырька, но выше, чем температура основного объема. В температура в области кольца оценена как 1900°С.

Почти во всех сонохимических реакциях, дающих неорганические продукты, были получены наноматериалы. Они отличались по размеру, форме, структуре и по твердой фазе (аморфной или кристаллической), но всегда были наноразмерными.

Было разработано множество методов для получения наночастиц. Существует, однако, четыре вопроса, связанных с материаловедением и нанотехнологиями, в которых сонохимический метод является основополагающим по отношению к другим методам. Это следующие четыре области:

Получение аморфных продуктов. Хотя аморфные металлы могут быть получены холодной закалкой металлов, когда речь идет об оксидах металлов, скорости охлаждения, необходимые для многих оксидов, лежат далеко за пределами тех, которые могут быть получены методом холодной закалки. По этой причине для создания аморфных продуктов в смесь добавляются стеклообразующие материалы. Когда сонохимические методы применяются для синтеза аморфных оксидов металлов (или сульфидов и других халькогенидов), то нет необходимости добавлять подобные стеклообразователи, и, в качестве бонуса, аморфные продукты получаются наноразмерными.

Введение наноматериалов в мезопористые материалы. Ультразвуковые волны используются для введения аморфных наноразмерных катализаторов в мезопоры. Детальное изучение показывает, что наночастицы осаждаются равномерным слоем на внутренних стенках мезопор, без их закупоривания. По сравнению с другими методами, такими как пропитка или термическое напыление, сонохимия показывает лучшие характеристики.

Осаждение наночастиц на керамических и полимерных поверхностях. Сонохимия используется чтобы осаждать различные наноматериалы (металлы, оксиды металлов, полупроводники) на поверхностях керамических и полимерных материалов. На поверхности формируется равномерный однородный покрывающий слой. Наночастицы прикрепляются к поверхности посредством формирования химических взаимодействий с подложкой и не могут быть удалены промывкой.

Создание белковых микро- и наносфер. Было показано, что любой белок (например, поли-глутаминовая кислота) может быть преобразован в сферу посредством обработки ультразвуком. Было также проиллюстрировано, что можно инкапсулировать лекарство, такое как тетрациклин, в такую сферу.  Исследования показали, что сферический белок является биологически активным, хотя его биологическая активность снижается. Процесс сонохимической сферизации длится всего 3 минуты, что быстрее, чем любой другой.

Для производства наноразмерных оксидов и гидроксидов металлов, раствор соли металла (обычно хлорид) в подходящем растворителе подвергается воздействию мощного ультразвука в присутствии основания, такого, как, например, гидроксид щелочного металла. Согласно информации, содержащейся в данном патенте, 10-литровый реактор, обеспечивающий 0.6 Вт/см3, подходит для таких целей (причем, авторы подчеркивают, что используется именно магнитострикционный преобразователь). При этих условиях внутри быстро взрывающихся кавитационных  пузырьков быстро создаются высокоактивные радикалы, оставляя ядра наночастиц. В такой сонохимической реакции раствор одного моля соли металла дает до нескольких сотен грамм нано-продукта, имеющего размеры по нано-шкале от 5 до 60 нм, за удивительно короткое время, порядка 3-6 минут [15].

Примеры соединений, наночастицы которых могут быть получены таким способом, которые приводят авторы патента – это оксиды: FeO, Fe2O3, Fe3O4, NiO, Ni2O3, CuO, Cu2O, Ag2O, CoO, СO2O3 и кристаллогидраты: Fe(OH)3, Co(OH)3, NiO(OH). BaTiO3 также может быть произведен сонохимическим методом. Металлические наночастицы также могут быть получены таким способом, например, наночастицы Fe, Co, Cu, Ag, Ni, Pd и т. д. Подобный реактор – это эффективное устройство для ускорения химических реакций. Например, превращение солей или оксидов металла в металлический порошок в относительно больших количествах (1 моль) завершается за 5-10 минут. Такой порошок состоит из ультрамелких металлических или неметаллических частиц наноразмерного диапазона (5-100 нм).

Как уже упоминалось, еще одно применение ультразвука – диспергирование. Наноматериалы, например, оксиды металлов или углеродные нанотрубки имеют тенденцию агломерироваться при перемешивании в жидкости, в то время как создание наноматериалов требует эффективного диспергирования и получения равномерного распределения наночастиц в жидкости.

Для преодоления силы связей после смачивания порошка необходимы эффективные способы деагломерации и диспергирования. Ультразвуковая дезинтеграция агломератов в водных и безводных суспензиях позволяет полностью использовать потенциал наноматериалов. Исследования на различных дисперсиях агломератов наночастиц с различным содержанием твердой части продемонстрировали значительные преимущества ультразвука по сравнению с другими технологиями, такими как роторные мешалки, поршневые гомогенизаторы, шаровые мельницы и коллоидные мельницы. Например, углеродные нанотрубки прочны и эластичны, но очень склонны к слипанию. Их трудно диспергировать в жидких средах, таких как вода, этанол, масло и т. д. Использование ультразвука – эффективный метод для получения дисперсии, состоящей из отдельных нанотрубок за считанные минуты.

•Детонационный синтез и электровзрыв; Основные принципы: огромное давление во фронте детонационной волны (десятки ГПа ВВ, МПА - электро); высокая температура (3000К и более - ВВ, 7000К и более - электровзрыв);вхождение прекурсора в состав ВВ. Технологические процессы : взрыв в замкнутом

пространстве («бомбе»); взрыв с последующим расширением в газ или конденсир. Вещество. Выходные продукты : нанопорошки алмаза (4-5 нм) нанопорошки карбидов, боридов (нитрида бора).

Упорядочение нестехиометрических соединений;( Основные принципы: выделение необходимой фазы в неравновесном нестехиометрическом сплаве, соединении, в результате процесса «старения», термической обработки, приложения давления; выделение продукта после травления, или использование обработанного материала с образовавшимися включениями требуемой фазы; Выходные продукты : • карбиды титана, ванадия, ниобия, вольфрама, тантала, циркония;)

Синтез высокодисперсных оксидов в жидких металлах;( Синтез высокодисперсных оксидов в жидких металлах Основные принципы: продувка водяного пара или парогазовой смеси с инертным газом (Ar) через расплав окисляемого металла (Li, Sr, Na, Al, Mg, Ca, Ba, In, Sb, Te, Ge, Sn, Zn, Mn, Ni), может использоваться газ, реактивный в условиях синтеза к требуемому металлу; Выходные продукты : оксиды металлов, а также сульфиды и нитриды;

* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез;( Основные принципы: горение (твердых) реагентов (металла и углерода, бора, кремния, азота); экзотермичность реакции горения;))
* Пиролиз.

Механосинтез. Типы и характеристики измельчающих устройств.

Методы синтеза нанокристаллических порошков (с характерными размерами в диапазоне 1-300 нм)

Методы механического диспергирования. • Механосинтез;

Сверху-вниз - измельчение, снизу-вверх - синтез

К механическим относятся следующие методы получения наноматериалов:

механическое измельчение,

методы интенсивной пластической деформации, (кручение под высоким давлением и РКУ прессование)

методы механических воздействий различных сред (кавитационно-гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком и детонационный синтез. Лекция ворониной)

* Методы механического измельчения применительно к наноматериалам часто называют механосинтезом. Основой механосинтеза является большое ударное и истирающее воздействие на диспергируемые твердые вещества. (Перемешивание +,истирающие / сдвиговые +, ударные ,термические, электрические воздействия( + загрязнения материалом барабана)).

Механическое диспергирование заключается в измельчении твердых тел за счет их раздробления и пластической деформации.

Механическое диспергирование носит характер локального импульсного воздействия, при котором в зоне контактной деформации возникают и релаксируют механические напряжения.

При этом энергия затрачивается на следующие процессы:

- образование новых поверхностей при раздроблении;

- работу упругих сил, приводящую после разрыва связей к колебаниям в твердом теле с последующим рассеянием энергии (тепло, акустические волны);

- дефекты решетки;

- трение между частицами и окружающей средой (другими частицами, дробящим инструментом, стенками мельницы),

- химические реакции.

Сплавление в твердом состоянии (механическому сплавлению) или образованию композиций компонентов с резко отличающимися свойствами. Более того, в результате механического сплавления может быть достигнута полная взаимная растворимость элементов, нерастворимых в равновесных условиях.

Средний размер частиц получаемых порошков составляет от 200 до 5-10 нм.

Наночастицы малых размеров имеют тенденцию к агломерации с образованием скоплений.

Достоинствами механических способов измельчения являются:

- сравнительная простота технологии и оборудования,

- возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов,

- доступный метод производства больших количеств нанопорошков различных материалов — металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов.

Недостатками механических способов измельчения являются:

- возможность загрязнения измельчаемого порошка материалом размольных тел (хотя это может быть использовано для легирования),

- большой разброс размеров полученных порошков,

- трудности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

Среди методов измельчения твердых материалов наибольшее распространение получило измельчение металла в мельницах (шаровых, вихревых и др.), а также ультразвуковое диспергирование.

Диспергирование в шаровых мельницах.

Наиболее простым устройством является шаровая мельница. Она представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела.

На интенсивность и механизм размола оказывают влияние такие технологические параметры, как скорость вращения мельницы, количество размольных тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, продолжительность и среда размола. Например, с увеличением скорости вращения мельницы растет центробежная сила, угол подъема шаров возрастает. Следовательно, они будут падать вниз с большей высоты, производя большее дробящее действие. Форма частиц, получаемая в результате размола в шаровых мельницах, осколочная, т. е. неправильная, но шероховатость поверхности частиц низкая. Для повышения интенсивности размола используют жидкую среду, которая:

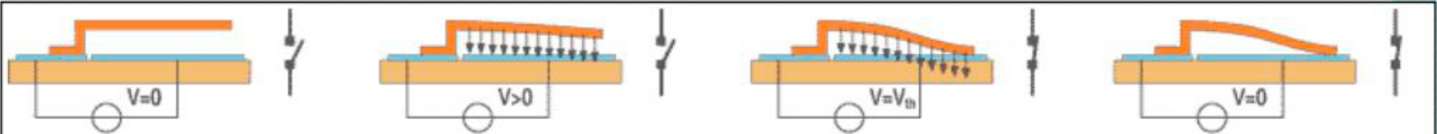
* способствует измельчению, проникая в микротрещины частиц и создавая большое капиллярное давление,
* препятствует распылению материала,
* уменьшает трение размольными телами и между частицами обрабатываемого материала.

В качестве жидкой среды обычно используют спирт, ацетон, вода, некоторые углеводороды и прВ используемых для производства нанопорошков планетарных центробежных мельницах вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращений при этом противоположны.

В ходе измельчения дебалансы — неуравновешенные массы вала — при его вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2-4 мм, траектория которых лежит в плоскос-ти, перпендикулярной оси вибратора. При этом как размольные тела, так и измельчаемый материал получают частые импульсы от стенок корпуса, в результате чего они подскакивают, соударяются, вращаются, скользят по стенкам мельницы и падают с большой скоростью. Сложное движение и большое число импульсов, воспринимаемых в единицу времени, приводят к тому, что на частицы измельчаемого материала действуют в различных направлениях ударные и сжимающие усилия. По сравнению с шаровой мельницей ударный импульс отдельного размольного тела в данном устрой-стве относительно невелик. тел в единице объема и высокая частота вибраций обеспечивают интен-сивное измельчение обрабатываемого материала. В порошках, полученных в вибрационной мель-нице, много частиц округлой формы, что определяется большим истирающим действием размоль-ных тел. Процесс измельчения протекает значительно быстрее, чем в других размольных аппаратах.

Работа А, затрачиваемая на измельчение при дроблении твердых тел, в общем случае является суммой энергий упругой деформации, выделенной теплоты и энергии образования новых поверхностей, которые и являются целью размола:где Е р— энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела при разрушении твердых тел; ее можно определить как Ер = cAS, где с — поверх-ностная энергия; AS — приращение поверхности при измельчении; Ед — энергия упругой деформации, которая вычисляется по соотношению Ед = KAV, где К — работа упругой деформации единицы объема твердого тела; AV — объем тела, подвергшегося деформации; Q — выделенная теплота.

2. Эффекты масштаба на примере оценки времени записи бита в кантилеверной электромеханической ячейке памяти MEMS.



1. Кантилиеер разомкнут 2 Увеличение напряжения 3 При достижении порогового 4. При снятии внешнего напря-

вействует на кантилиеер напряжения контакт замыкается женин контакт остается замкнут

Запоминающая ячейка представляет собой проводящую (металлическую) пластину - кантиливер (микроэлектромеханический актюатор), закрепленный над контактом. Если между контактным электродом и пластиной создать разность потенциалов, пластина изогнется и коснется контакта, в результате чего электрическое сопротивление упадет практически до нуля. Что любопытно, этот эффект обладает гистерезисом, так как после касания пластинки контакта происходит "залипание" - для разрыва контакта необходима дополнительная энергия. Таким образом, возможно создать память типа ПЗУ, в которую что-либо записать можно лишь однажды. Для перезаписи над пластинкой достаточно поставить дополнительный электрод, приложив к которому потенциал можно разомкнуть контакт.

3. Наноструктурные материалы для применений в медицине и технике. Наноструктурные

материалы с эффектами памяти формы и сверхпластичности.

Наноэлектроника и вычислительная техника. Непрерывная миниатюризация устройств, увеличение скорости действия и понижения энергопотребления. Эмпирический закон улучшения технологических характеристик (так называемого закона Мура) в области изготовления интегральных схем. Число транзисторов на кристалле будет удваиваться каждые 24 месяца.

Использование нанотехнологии в электронике и компьютерной технике привело к прогрессу в следующих областях:

* Производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низких энергопотреблением и значительно более высокой производительностью.
* Использование более высоких частот передачи и более эффективное использование частот оптического диапазона позволит не менее чем в десять раз расширить диапазон частот.
* Создание запоминающих устройств малого размера с мультитерабитным объемом памяти даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров.

Медицина и здравоохранение.

* 1. использование наноматериалов в технологии изготовления различных изделий медицинского назначения;

Наноструктурныйо титан — высокая статическая прочность (s в 3 1000 МПа) и сопротивление усталости — более чем 500 мПа при 210 7 циклах и отличная биологическая совместимость.(+ исп импланты) Прочность пористой человеческой кости варьируется от 10 МПа до 50 МПа.

Макропористые структуры из шелка и фосфата кальция, обладающие как биоактивностью, так и хорошими прочностными свойствами

* 1. терапевтические подходы, основанные на применении нанотехнологии;

Адресная доставка в поврежденные ткани лекарственных препаратов и генетического материала Улучшение переносимости многих лекарственных препаратов и уменьшение нежелательных побочных эффектов. противопожарные повязки с использованием нанопорошка серебра, которые позволяют исключить перевязки на всем времени заживления. Рентгеноконтрастные шовные материалы, которые представляют собой шелковые, лавсановые или капроновые нити с нанесенным на них по специальной технологии слоем нанодисперсного вольфрама.

3) диагностические наномедицинские процедуры; Визуализация отдельных патологически измененных клеток и даже молекул, являющихся маркерами распространенных заболеваний.

Простейший вариант наноматериала - это поверхность с отверстиями (порами), имеющими наноразмерный диаметр. В поры помещаются полезнае небольшие молекулы, как глюкоза, кислород и инсулин, но, не влазят антителам. Трансплантация инкапсулированных клеток в организм - терапия многих заболеваний, сопровождающихся врожденным и приобретенным дефицитом гормонов и ферментов.

Возможность исп. нанотрубок в качестве носителей лекарственных веществ. Они взаимодействуют с макромолекулами (ДНК, белки). Принципиально существуют три способа использования нанотрубок для доставки и высвобождения лекарственных веществ. Первый способ заключается в сорбировании активных молекул препарата на сети нанотрубок или внутри их пучка. Второй способ предполагает химическое присоединение лекарства к функционализированной внешней стенке нанотрубок. Наконец, третий способ требует помещения молекул активного вещества внутрь просвета нанотрубок.

Эффект памяти формы (ЭПФ) — явление возврата к первоначальной форме при нагреве, которое наблюдается у некоторых материалов после предварительной деформации.( например нитинол - Никелид титана)

Мартенситное превращение (МП) - полиморфное превраще- ние, при котором изменение взаимного расположения состав- ляющих кристалл атомов происходит путём их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних ато- мов малы по сравнению с межатомным расстоянием.

В процессе проявления ЭПФ участвуют прямые и обратные мартенситные превращения (МП). Под прямым МП понимают превращение из высокотемпературной гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы (аустенит) в низкотемпературную объемно-центрированную кубическую (ОЦК) у(а- мартенсит). Обратное - из ОЦКфазы превращение в ГЦК.фаз

Эффект памяти формы зависит от марки сплава со строго выдержанным химическим составом. От этого зависит температура мартенситных превращений. Эффект памяти формы проявляется только при термоупругих мартенситных превращениях. Эффект памяти формы может проявляться несколько миллионов циклов.

Никелид титана — структура никелида титана стабильная объемно-центрированная кубическая решетка типа CsCl при деформации претерпевает термоупругое мартенситное превращение с образованием фазы низкой симметрии.

Элемент из никелида титана может исполнять функции как датчика, так и исполнительного механизма.

Никелид титана обладает: Превосходной коррозионной стойкостью. Высокой прочностью. Недостатки:

Из-за наличия титана сплав легко присоединяет азот и кислород. Высокая цена. чуть дешевле серебра.

С помощью нитиноловых фиксаторов соединяются и выпрямляются сломанные части костей. Нитиноловая спираль способна восстановить сечение поврежденного сосуда в организме человека.

В стоматологии тоже найдено применение этому сплаву. Для ортодонтии открытие свойств нитинола было настоящим прорывом. Ранее дуги для брекетов делались из стали, и чтобы подкрутить их пациент должен был приходить к врачу каждую неделю, что вызывало страшную боль. Современные дуги в стоматологии делают из нитиноловой проволоки. Этот металл оказывает постоянное давление на зубы в течение долгого времени, доведя их в итоге до нужной формы. Это позволило уменьшить количество посещений врача-стоматолога и в целом упростить процедуру исправления прикуса.

Сверхпластичность — аномальное изменение сопротивления пластическому деформированию, заключающееся в резком падении прочности и очень сильном повышении пластичности.

— это исключительно большое, -сотни и тысячи процентов, относительное удлинение материала при растяжении. В поликристаллических материалах с размером зерен менее 10 мкм проявляется при их деформировании в определенном температурно-скоростном интервале.

Сверхпластичность впервые наблюдалась в 1934 году на сплаве Sn-B при удлинении его более чем в 20 раз. Сверхпластичность керамики была обнаружена в 1985 году на поликристаллическом тетрагональном оксиде Zr02, стабилизированном оксидом иттрия Y203.

С помощью нитиноловых фиксаторов соединяются и выпрямляются сломанные части костей. Нитиноловая спираль способна восстановить сечение поврежденного сосуда в организме человека.

В стоматологии тоже найдено применение этому сплаву. Для ортодонтии открытие свойств нитинола было настоящим прорывом. Ранее дуги для брекетов делались из стали, и чтобы подкрутить их пациент должен был приходить к врачу каждую неделю, что вызывало страшную боль. Современные дуги в стоматологии делают из нитиноловой проволоки. Этот металл оказывает постоянное давление на зубы в течение долгого времени, доведя их в итоге до нужной формы. Это позволило уменьшить количество посещений врача-стоматолога и в целом упростить процедуру исправления прикуса.

Задание:

На примере своей работы предложить методики по получению наночастиц своего вещества, подобрать возможные условия проведения эксперимента.

Нарисовать и описать структуру, вещества, которое является целью проекта.

Для получения навыков решения задач по химии предоставляется ряд задач. Это поможет в постановке и реализации эксперимента, в частности в расчетах и приготовлении растворов с известной массовой долей.

1.Смешали 80 г раствора с массовой долей нитрата натрия 25 % и 20 г раствора этой же соли с массовой долей 40 %. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.

2.Вычислите массу нитрата калия (в граммах), который следует растворить в 150 г раствора с массовой долей этой соли 10 % для получения раствора с массовой долей 12 %.

3.Вычислите массовую долю соли в растворе, полученном при смешивании 1 кг 11%-ного раствора с 3 кг 15%-ного раствора соли.

4.Смешали 200 г 11%-ного раствора нашатыря и 350 г 17%-ного раствора этой же соли. Вычислите массовую долю нашатыря в полученном растворе.

5.Упариванием 500 г раствора с массовой долей соли 10 % получен раствор с массовой долей соли 14 %. Вычислите массу выпаренной при этом воды. Ответ укажите в граммах с точностью до целых.

6.Вычислите массу едкого натра, который следует растворить в 300 г 5%-го раствора для получения 10%-го раствора щелочи.

7.К 250 г 10%-го раствора нитрата натрия добавили 10 г этой же соли и 50 мл воды. Вычислите массовую долю нитрата натрия в полученном растворе.

8.К 200 г 5%-ного раствора хлорида аммония добавили 15 г этой же соли и столько же граммов воды. Вычислите массовую долю хлорида аммония в полученном растворе.

9.К 250 г 20%-ной серной кислоты добавили 50 мл 60%-ной кислоты (плотностью 1,6 г/мл). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

10.Вычислите массу уксусной кислоты в растворе, полученном при смешивании 155 г 5%-го и 207 г 11%-го растворов кислоты.