

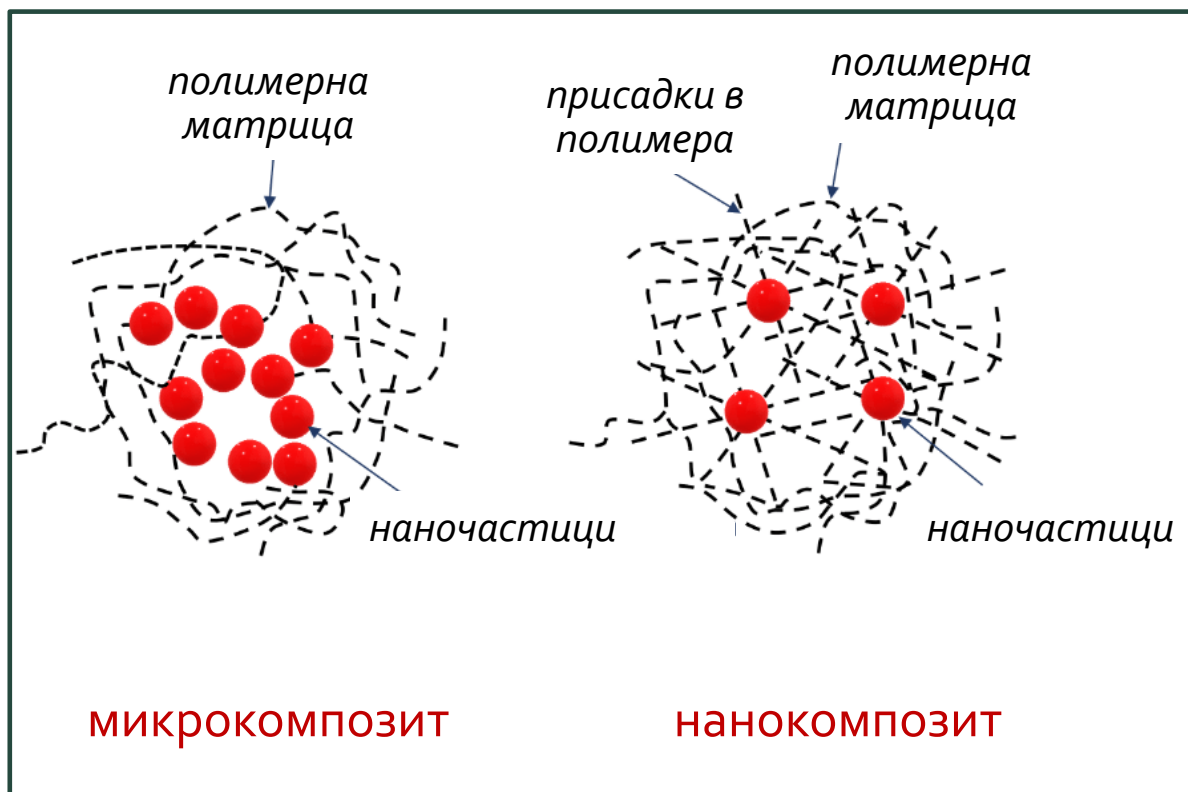


НАНОКОМПОЗИТИ

Видове нанокompозити според типа на основната матрица и на пълнителите. Сравнителен анализ между композити и нанокompозити. Свойства. Нанокompозити с метална матрица и матрица от проводящи оксиди. Приложение

лектор: доц. Боряна Цанева

СТРУКТУРА НА НАНОКОМПОЗИТИТЕ



Определение:

Твърд материал, състоящ се от основна матрица и наноразмерен компонент, различаващ се от нея по своите структурни параметри и химични свойства

- един от компонентите в едно, две или три измерения имат размери, не превишаващи 100 nm.
- структури, състоящи се от множество повтарящи се компоненти (слоеве, фази), разстоянието между които се измерва в десетки нанометри;
- свойствата им се различават от тези на композитите от същите материали.

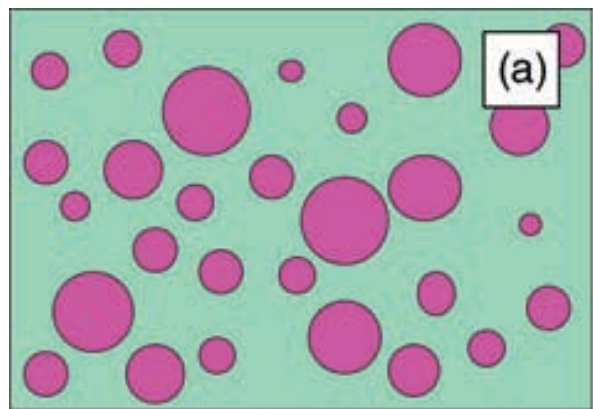
ВИДОВЕ НАНОКОМПЗИТНИ МАТЕРИАЛИ

Според типа на основната матрица:

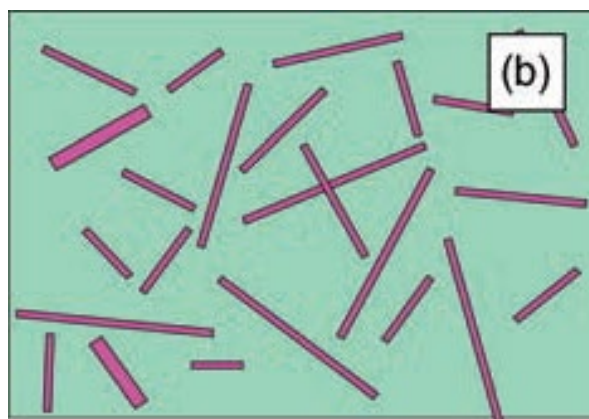
- **керамични** - с подобрени оптични и електрични свойства на първоначалния материал (силициево съединение, състоящи се от смес от оксиди, нитриди, силициди и т.н.);
- **метални** - с усилващи материали под форма най-често на въглеродни нанотръби, повишаващи якостта и електрическата проводимост на изходния метал;
- **органични полимерни** - с разпределени в органична матрица наночастици или нанопълнители, които могат да имат сферична, плоска или влакнеста структура

ВИДОВЕ НАНОКОМПЗИТНИ МАТЕРИАЛИ

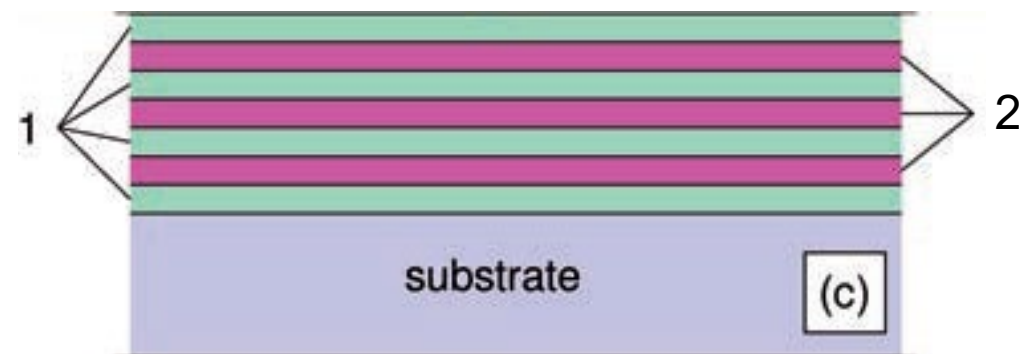
Според типа на наноразмерния пълнител :



- композит с 0-размерни наночастици;



- композит с 1D-размерни наночастици;



- композит с 2D – размерни наночастици

[Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications, 2nd Edition, Dieter Vollath, 2013]

НАНОКОМПОЗИТИ vs КОМПОЗИТИ

пластмаса = композит ↔ компромис със свойствата!

(еластичност, удържливост, прозрачност...)

нанокompозит – без необходимост от компромиси

- някои вредни явления изчесват с намаляване на размера – разсейване на светлина, концентриране на напрежения около включванията и т.н.;
- по-хомогенна промяна на свойствата на матрицата и на целия материал;
- по-голям ефект на междофазните свойства, от колкото обемните. Взаимодействието матрица-пълнител вече не е точно 2D. Изменението на свойствата се разпростира над няколко десетки нанометра.

Резултат: **свойства на границата = свойства на материала**

- „ограничаващ“ ефект на пълнителя, особено силен в случай на частици под форма на сфероиди, таблетки.

Резултат: **матрица = изключително изкривена пореста среда**

НАНОКОМПОЗИТИ vs. КОМПОЗИТИ

Условие за създаване на полимерен наноккомпозит – пълна съвместимост на основния материал и добавяните наночастици, възможност за равномерно разпределение в полимера.

=> производство на наноккомпозити = високотехнологичен отрасъл със сериозни научни изследвания.

Предимства

- По-малко тегло
- Голяма степен на подреденост
- Износоустойчивост
- Химична устойчивост

ОРГАНИЧНИ НАНОКОМПОЗИТИ

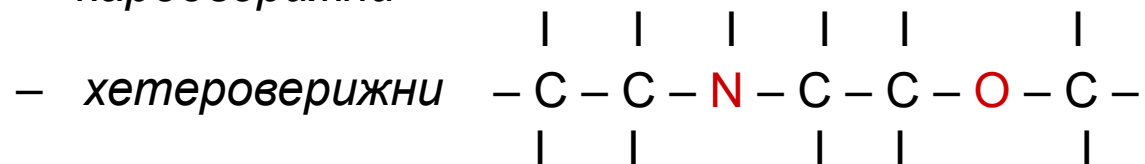
Матрица – полимерен материал

Мономер -○- (монос - един) $n=1$

Олигомер [-○○○○○○○-]_n (олигос - междинен) $n = 500 \div 2000$

Полимер [-○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○ -]_n (поли - много) $n = 10^4 \div 10^6$

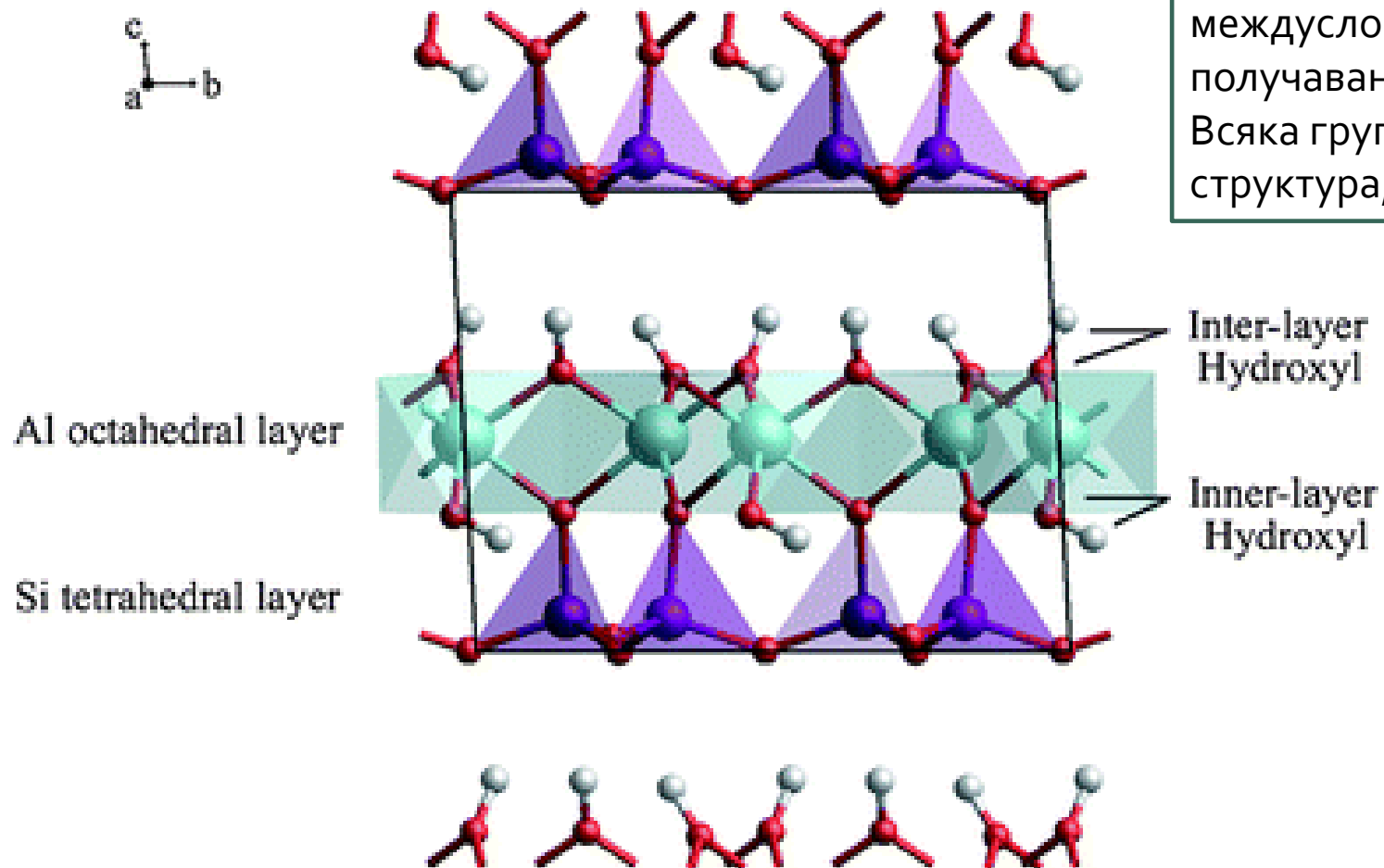
състав – органични – карбоверижни



- неорганични - стъкла, кварц, глина, азбест, пластична сяра
- елементоорганични – основна верига от **Si, Al, Ti, Sn** и др.

ОРГАНИЧНИ НАНОКОМПЗИТИ

Пълнители – глини (алумосиликати)



Типът слой, неговия електричен заряд и природа на междуслоестите вещества могат да се използват за получаване на различни видове глина. Всяка група алумосиликати притежава специфична структура, морфология и колоидни характеристики.

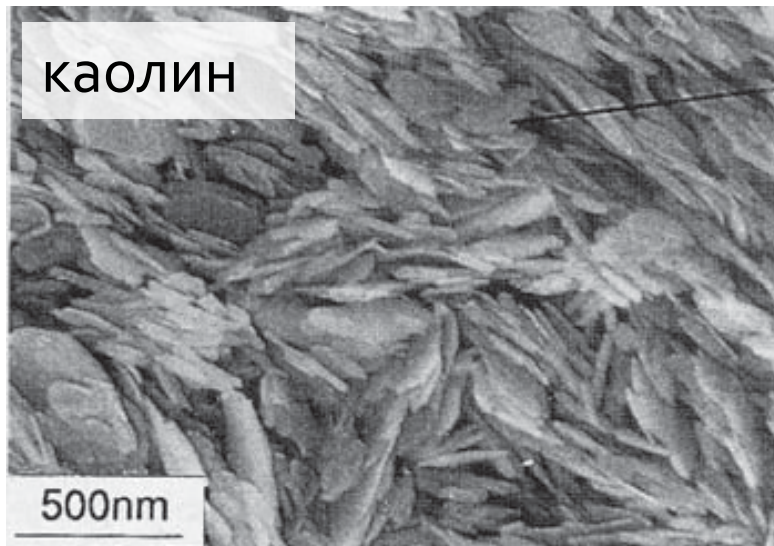
Слой от октаедри = оксиди и хидроксиди на Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , or Li^{+}

Слоеве
октаедри : тетраедри = 1:1 или 2:1

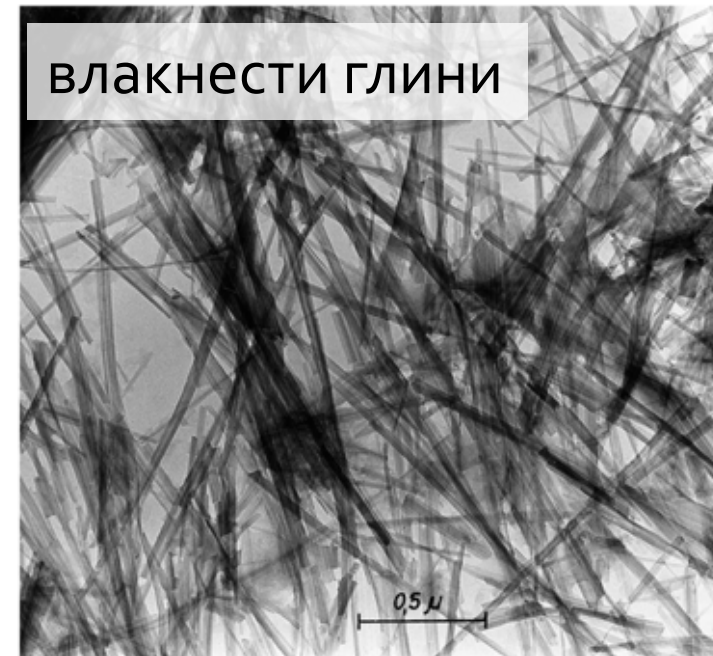
дебелина на:
слой 1:1 около 0,7 nm
слой 2:1 около 0,9 nm

ОРГАНИЧНИ НАНОКОМПОЗИТИ

Пълнители – глини (алумосиликати)



- нулев заряд на решетката **1:1**
- слоеве свързани с водородни и Ван дер Валсови връзки;
- зарядът им се определя от адсорбирани повърхностни H^+ и OH^- йони
- дебелина 50-100 nm, странично удължени до стотици nm.
- специфична повърхност от 10–20 m^2/g



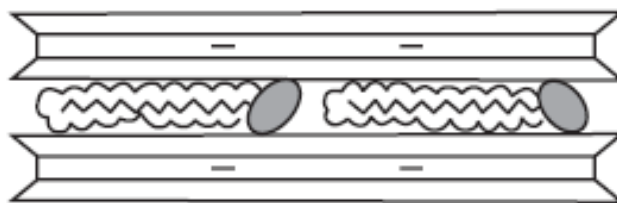
- странично удължени няколкото тетраедъра и октаедъра тип **2:1**
- дължина до 2-3 μm и диаметър 50nm;

ОРГАНИЧНИ НАНОКОМПОЗИТИ

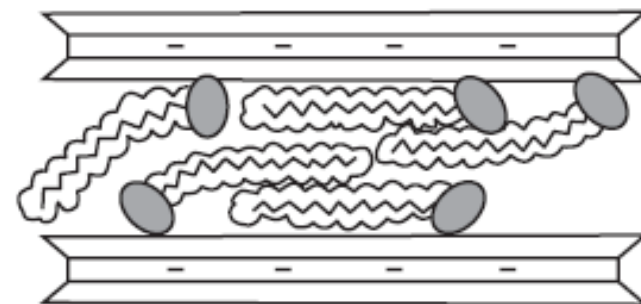
Пълнители – глини (алумосиликати)

Глините са хидрофилни

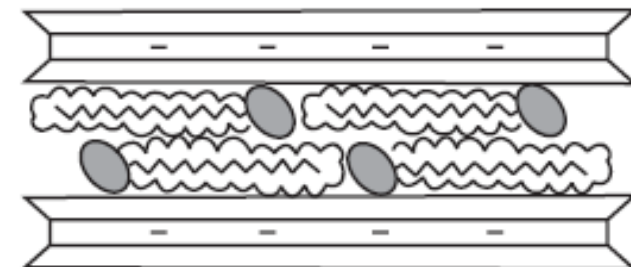
=> трудна дисперсия в неполярни полимери



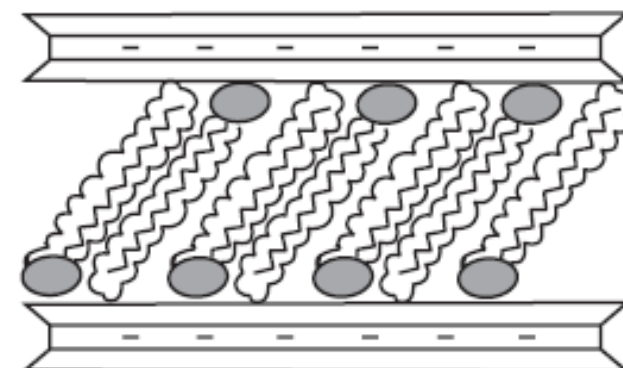
еднослойни



псевдо трислойни



двуслойни

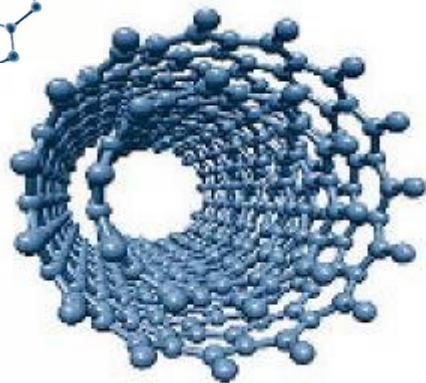
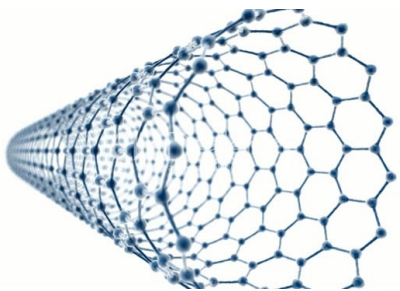


парафинова структура

=> предварителна обработка чрез катионен обмен с амфифилен органичен катион.

ОРГАНИЧНИ НАНОКОМПОЗИТИ

Пълнители – въглеродни нанотръби



структура – 1D с отношение $l/d = 10^4 - 10^5$

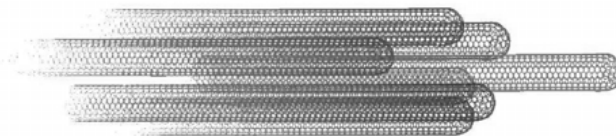
– кухи цилиндри с диаметър 0,7-10 nm и дължина в μm

Склонност да се събират и да образуват:

- многостенни нанотръби (MWNT), състоящи се от няколко успоредни нанотръби внедрени една в друга
- с единични стени (SWNT), организирани в снопове от подравнени нанотръби.

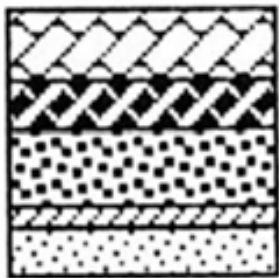
свойства – якост, твърдост, гъвкавост, плътност $1,8 \text{ g/cm}^3$;

– твърд при напрежение, но гъвкав поради възможност за рехибридизация sp^2/sp^3 според кривината.



СВОЙСТВА НА КОМПОЗИТИТЕ – УЯКЧАВАНЕ

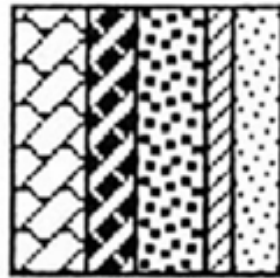
Начини за съчетаване на различни фази:



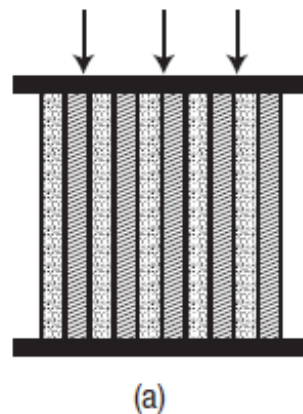
*конфигурация
в серия*



*паралелна
конфигурация*



Свойствата на реалния материал лежат между тези на граничните изображения!



(a)

паралелна конфигурация

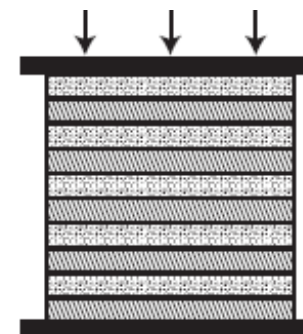
еднаква деформация:

$$\Sigma \varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

сумарно натоварване:

$$\Sigma \sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Максимално уякчаване!



(b)

конфигурация в серия

еднакво натоварване:

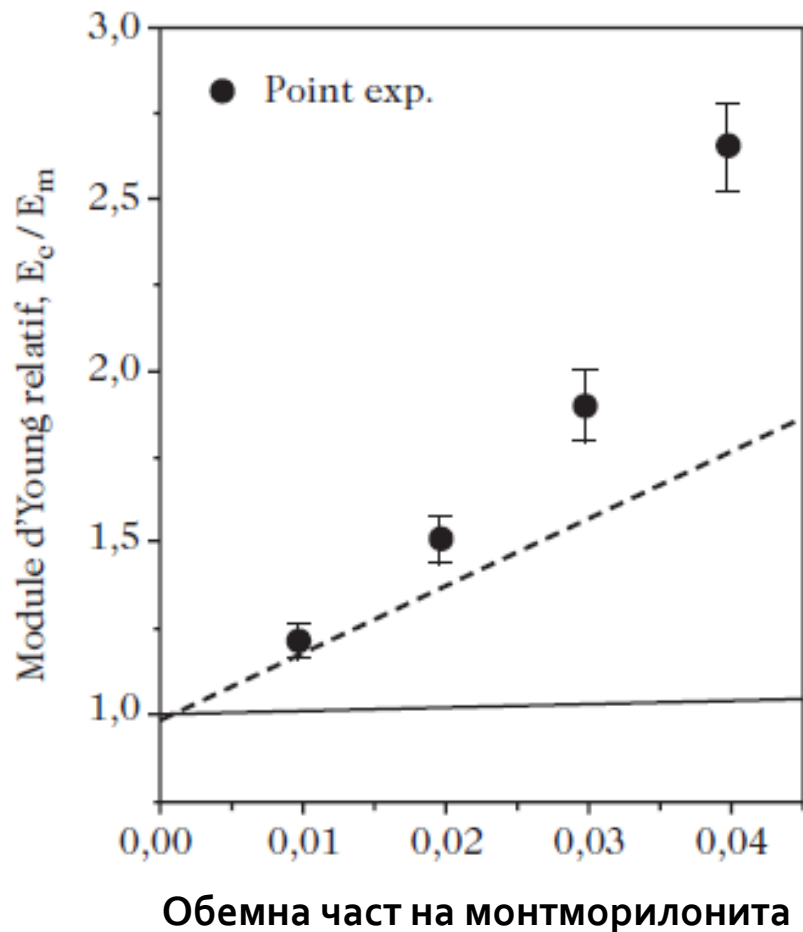
$$\Sigma \sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

сумарна деформация:

$$\Sigma \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Максимална еластичност!

СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТИТЕ – УЯКЧАВАНЕ



Зависимост на относителния модул на Young от найлон-монтмориленит нанокompозити от обемната фракция на наночастиците.

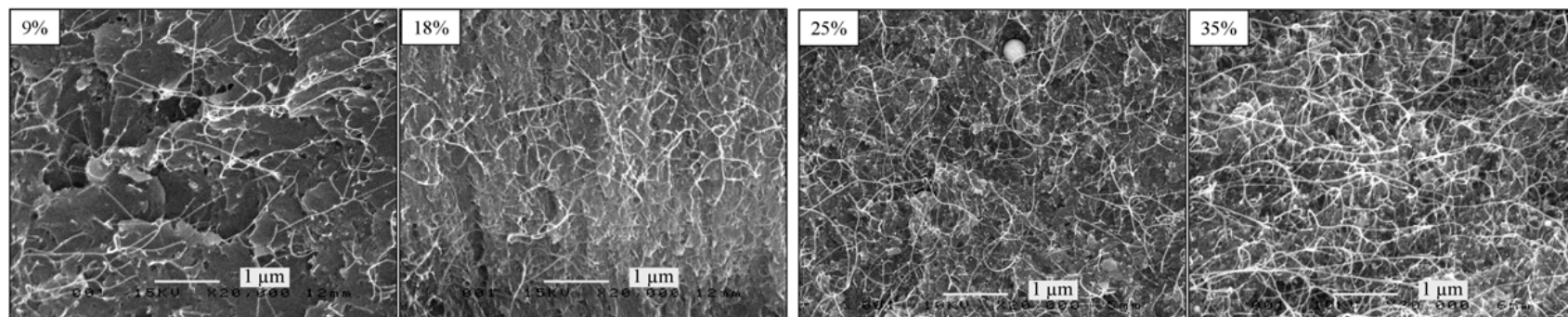
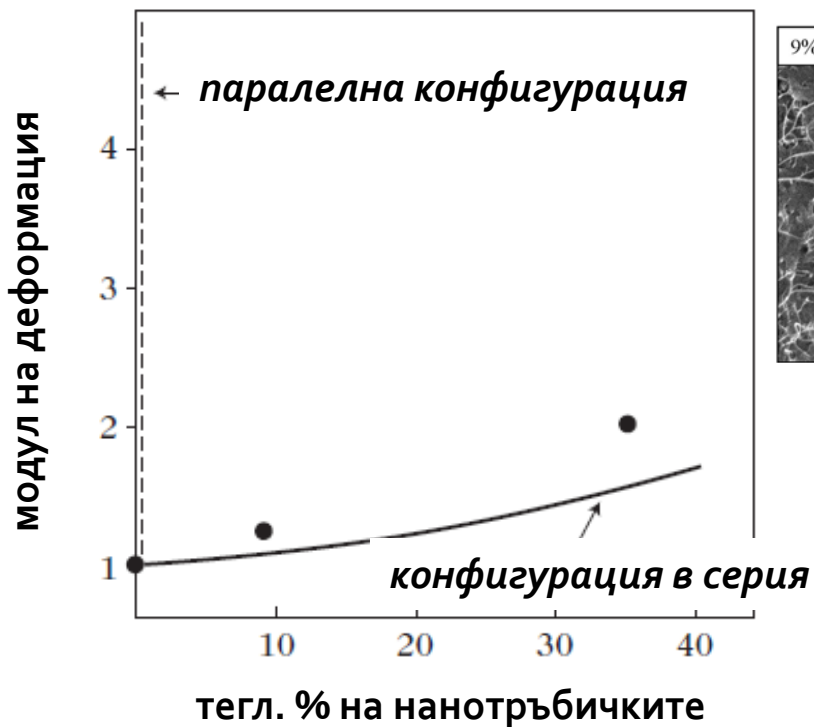
пунктир - прогнози, съответстващи на долната и горната граница, изведени от закон за смесване.

Модулът на Юнг нараства от 0,5GPa за чист полимер до 1,4GPa при 0,04 части пълнител

=> Нанокompозитът е нов материал, полимерът е в различно състояние от това преди добавяне на нанопълнителя!

СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТИТЕ – УЯКЧАВАНЕ

Неуспешни опити - добавяне на едноверижни въглеродни нанотръби, до фракции от 35%.

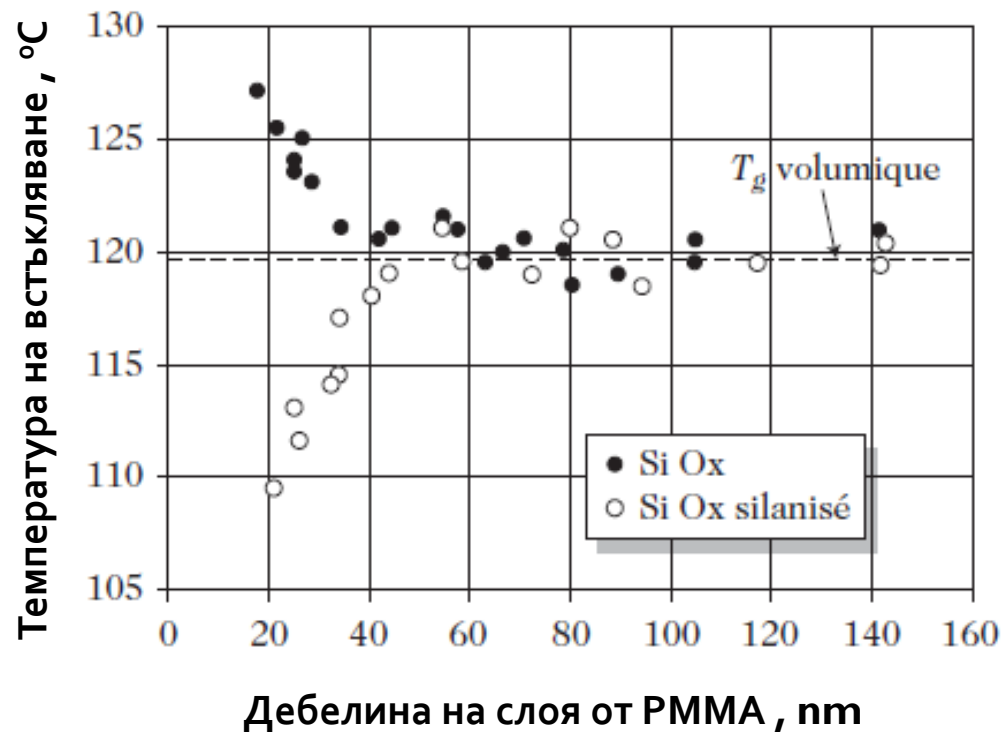


Зависимост на относителния модул на Young от епоксидни смоли - SWNT нанокompозити върху обемната фракция на наночастиците. Прогноза – плътна и пунктирна линия, съответстваща на долната и горната граница, изведени от закон за смесване.

Уякчаваният фактор само 2!

от L. Vaccarini

СВОЙСТВА НА НАНОКОМПЗИТИ – ОБЯСНЕНИЕ НА ПОВЕДЕНИЕТО



(Температурата на встъкляване (T_g) – при която плътността на разтопения материал (характеризираща се с коефициент на топлинно разширение α_1) става достатъчно голяма, за да позволи значителни молекулярни пренареждания)

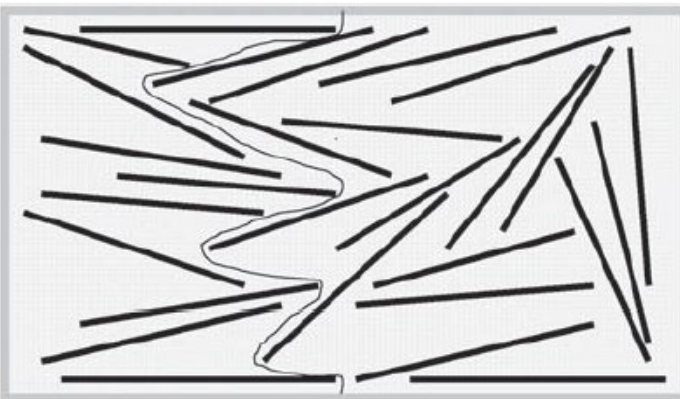
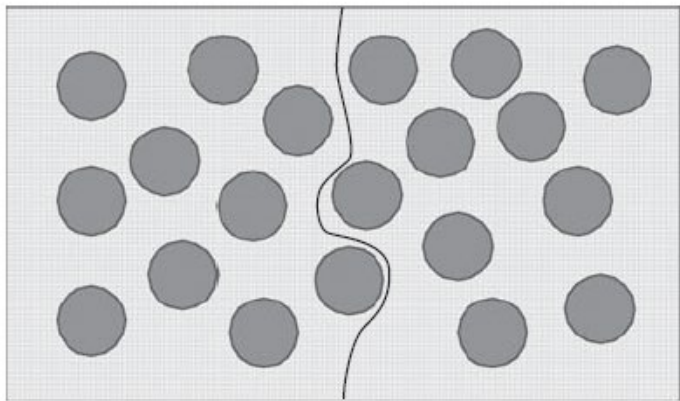
Зависимост на температурата на встъкляване (T_g) на тънки слоеве PMMA от тяхната дебелина.

- върху субстрат, който си взаимодейства слабо с полимера, като например силанизиран Si, T_g намалява с намаляването на дебелината на филма.
(неомокрящ слой)
- върху силно взаимодействащ субстрат, като например подложка от Si, се наблюдава обратното.
(омокрящ слой)

Извод: при слабо взаимодействия на границата локалната плътност на полимера се намалява, а при силни гранични взаимодействия – ще се увеличи

СВОЙСТВА НА КОМПОЗИТИТЕ – ПРОНИЦАЕМОСТ

Повишаване на коефициента на сложност с преминаване от сферични към плоски пълнители



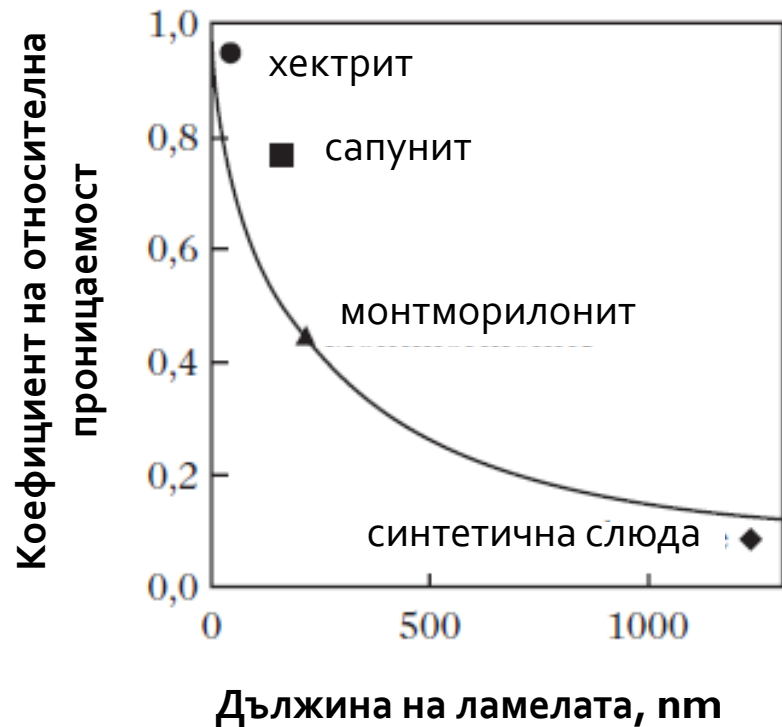
$$D = D_m \frac{1 - \phi}{\tau},$$

D_m – коефициент на дифузия на чист полимер

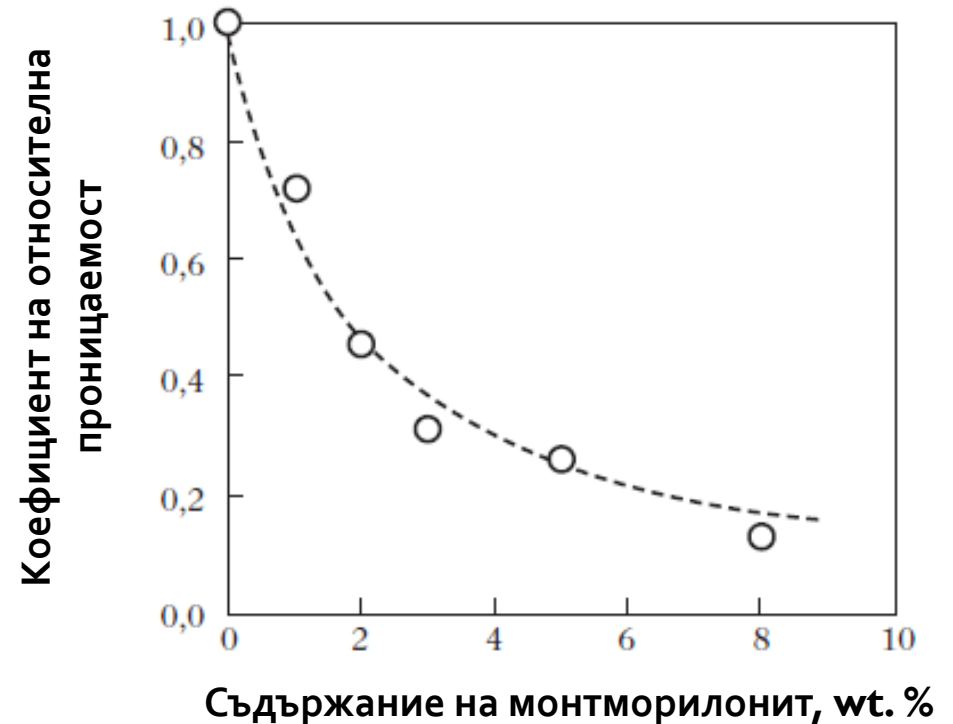
τ – коефициент на изкривеност – определя се от геометричната сложност на средата (асиметрия на частиците).

Φ – обемна част пълнител (фракция)

СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТИТЕ – ПРОНИЦАЕМОСТ



Относителната проницаемост на водните пари в глинесто-полиимидни нанокomпозити с 2 wt.% на пълнителя (т.е., около 0,8 vol %) като функция от страничния размер на глинените ламелки (с дебелина около 1 nm)



Зависимост на относителната проницаемост на водните пари в монтморилонито-полиимидни нанокomпозити от тегл. % на глина.

СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТИТЕ – СТАБИЛНОСТ НА РАЗМЕРИТЕ

Деформацията на полимерен обект под въздействието на температура или течност обикновено е нежелан ефект. Работи се в следните покоси:

За избягване на проблеми поради термични разширения

- трудности при сглобяване на печатни платки и микропроцесори чрез наслагване на слоеве
- деформация на декоративни елементи (в колите)

За проблеми с химикали:

- включване на пълнители с нисък коефициент на разширение или с ниска чувствителност към разтворители за ограничаване на абсорбцията на разтворители, вода и др.

Резултат:

- При слабо взаимодействие полимер-пълнител - всяка част от нанокompозита е способна да се разширява и свива свободно – това съответства на силно разширяваща се матрица (при повишена температура или включване на разтворител) и включвания, които имат малка тенденция към разширяване.
- При силно взаимодействие полимер-пълнител – доминира най-малко разширяващият се компонент, който не позволява на съседните зони да се разширяват свободно за сметка на вътрешни напрежния

НАНОКОМПОЗИТИ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Предизвикателства – избягване на агломерирането на наночастиците в кълстери
– неравномерно отлагане в металната матрица

Методи за получаване:

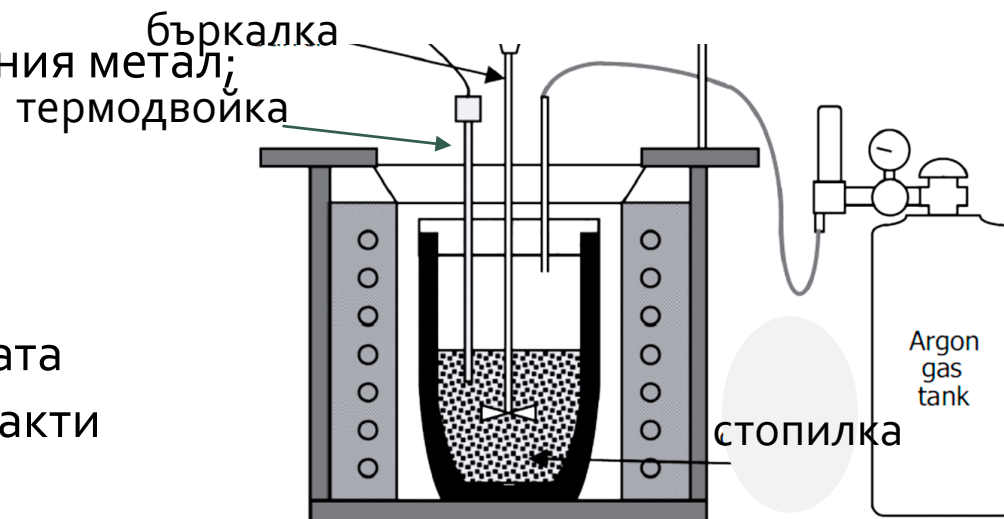
1) Леене при разбъркване (stir-casting) – смесване чрез механично или ултразвуково разбъркване в стопилка на нискотопим метал и високо топими наночастици;

Предимства - икономичен и прост метод за включване на керамични и въглеродни нанотръби, графен и метални оксиди към Mg и Al;

Проблеми – танданция за слепване; лошо омокряне от стопения метал;
захванатия газ

Пример – A356-нанокомпозит от прахообразен Al (45 μm) + 1 % nano-SiC (20-50 nm), 750 °C и 700 rpm

Приложение – в машиностроенето, авиацията и автомобилната индустрия, за покриване на електрически контакти и електронни компоненти.



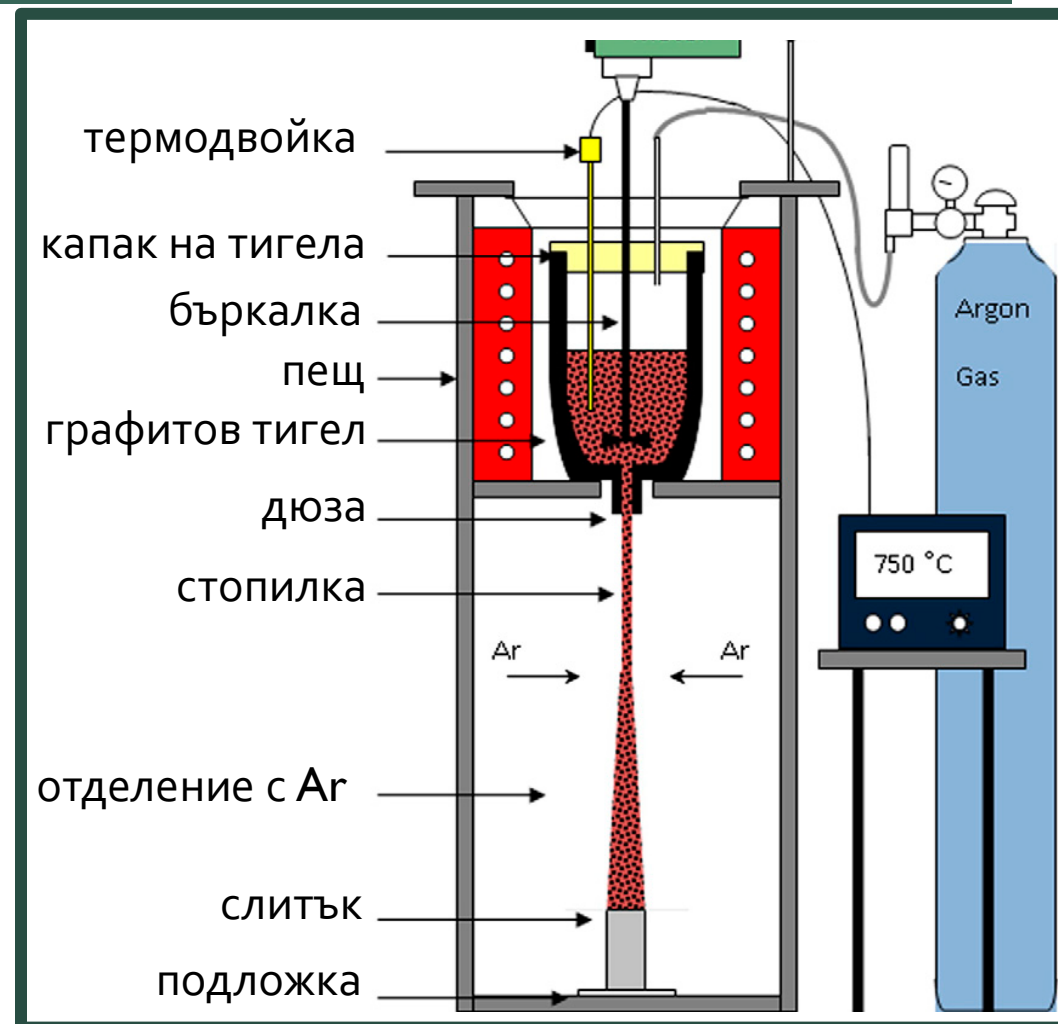
НАНОКОМПОЗИТИ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Методи за получаване :

2) Дезинтегрирано отлагане от стопилка (Disintegrated Melt Deposition)

– комбиниран с леене с разбъркване, след което се излива върху метален субстрат до слитък, който може да бъде горещо екструдирани;

Пример – Mg-сплави + Al_2O_3 , SiC, Y_2O_3 , B_4C , BN, ZrO_2 , ZnO, CNT



НАНОКОМПОЗИТИ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Методи за получаване :

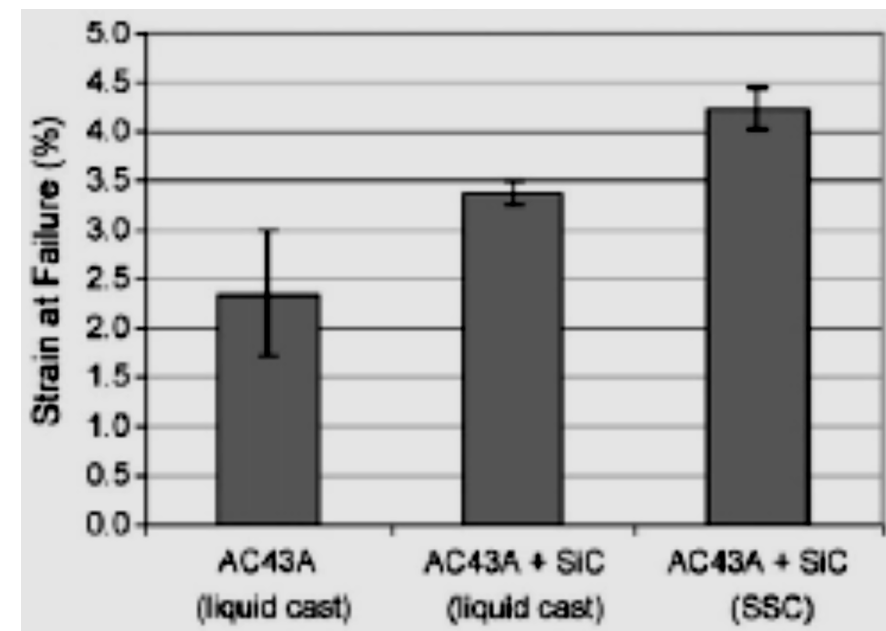
3) Полутвърдо леене (Semi-Solid Casting) стопилка на нискотопим метал и високо топими наночастици – инжектиране на полутечен метал в пръстена кухина;

Предимства – по-ниска енергийна мощност, по-малка поръзност, по-лесна обработка след формоване;

Проблеми – трудно създаване на глобуларна микроструктура.

Пример – наноккомпозит AC43A от цинкова сплав + 0,5 wt.% SiC (20-30 nm)

Пластичност



НАНОКОМПОЗИТИ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Методи за получаване :

4) Прахова металургия (Powder Metallurgy) – производство в твърдо състояние;

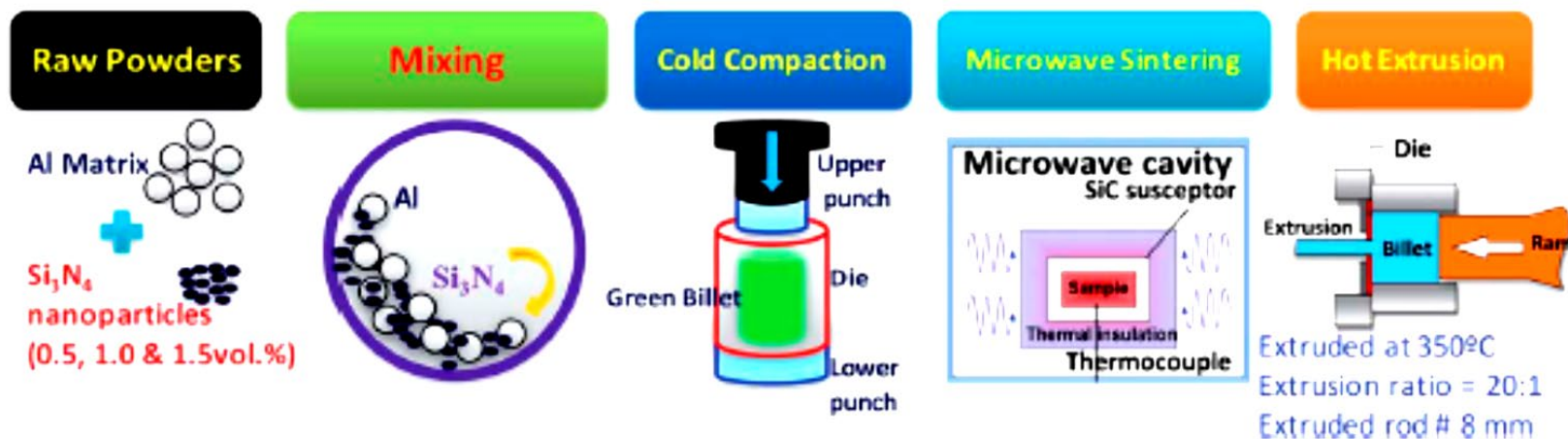
Етапи – (1) смесване на матричните метални прахове и укрепващите частици в желания състав;

(2) Уплътняване

(3) Синтероване – чрез пресоване или екструзия съвместно с нагряване с електрическа или микровълнова енергия;

Предимства

- възможност за интегриране на по-големи % пълнител;
- производство на големи партии (автомобилостоеене);
- производство на сложни форми (напр.тип мрежа).



НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Получаване – под форма на слоеве чрез **електроотлагане** = съвместно отлагане на фини частици на метали, неметални съединения или полимери за подобряване на износоустойчивостта, антифрикционни свойства или корозионната устойчивост.

Видове според предназначението на наночастицата:

- за подобряване на износоустойчивостта - диамантени и керамични частици (силициеви карбиди) и
- за подобряване антифрикционните свойства (MoS_2 и тефлон)

Приложение – в машиностроенето, авиацията и автомобилната индустрия, за покриване на електрически контакти и електронни компоненти.

НАНОКОМПЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Механизъм на съвместно електроотлагане

От суспензия на наноразмерни частици и електролит за електрохим. отлагане на материал (метал, сплав, полупроводници, проводящи полимери)

Кинетика на инкорпориране на наночастици при електроотлагане:

Допускания – недеформируема частица в хомогенен разтворител

$$F_{\text{обща}} = f \cdot v$$

f – коефициент на триене ($f=6\pi\eta r$) η -вискозитет на разтвора [g/cm.s]

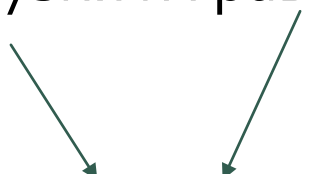
v - скорост на отлагане

НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Кинетика на инкорпориране на наночастици при електроотлагане:

Сили, действащи при отлагане:

конвективна дифузия и гравитационни сили


$$F_{\text{обща}} = F_d + F_g$$

$$F_d = \frac{k_b T}{c} \nabla c$$

$$F_g = m \cdot g = \frac{4\pi r^3}{3} \rho g$$

значителна при суспензия

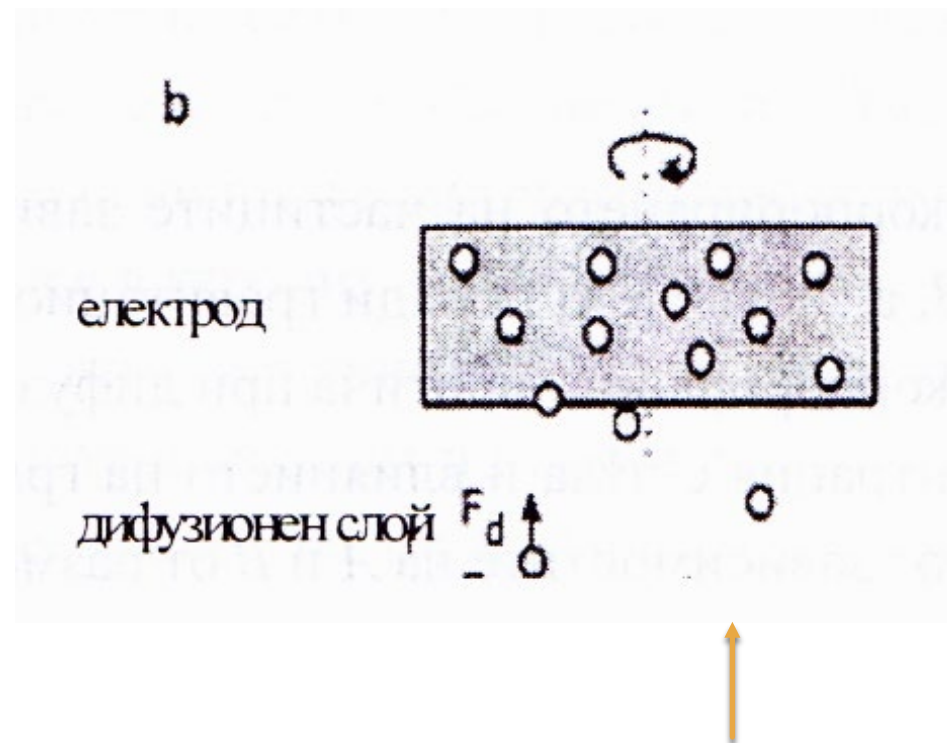
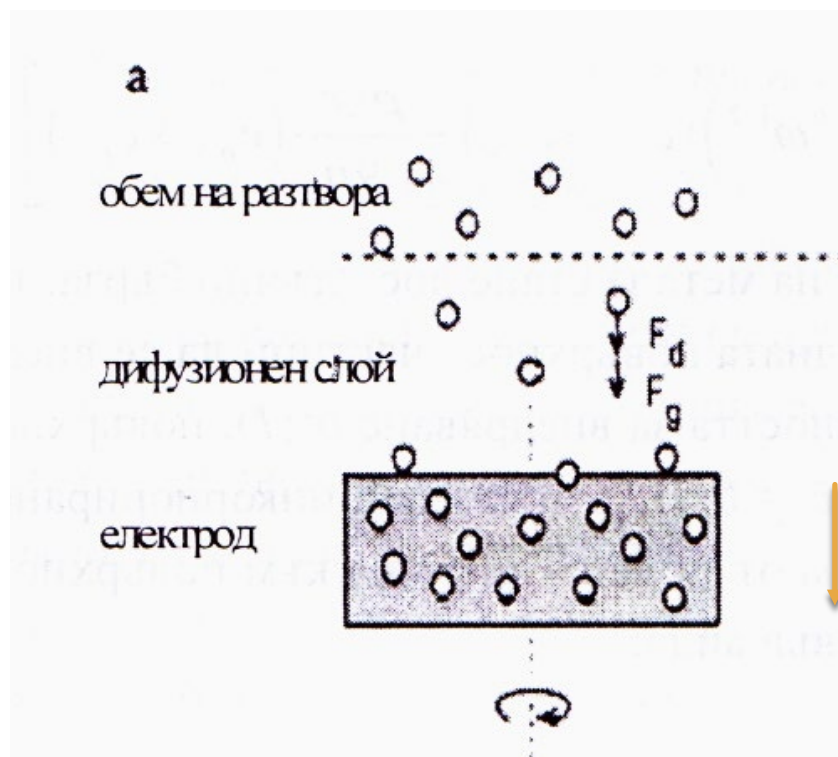
k_b – константа на Болцман, J/K

T – абсолютна температура, K

c – концентрация на частиците, mol/cm³

НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

За хомогенно инкорпориране => хоризонтален субстрат и ротиране



НАНОКОМПЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

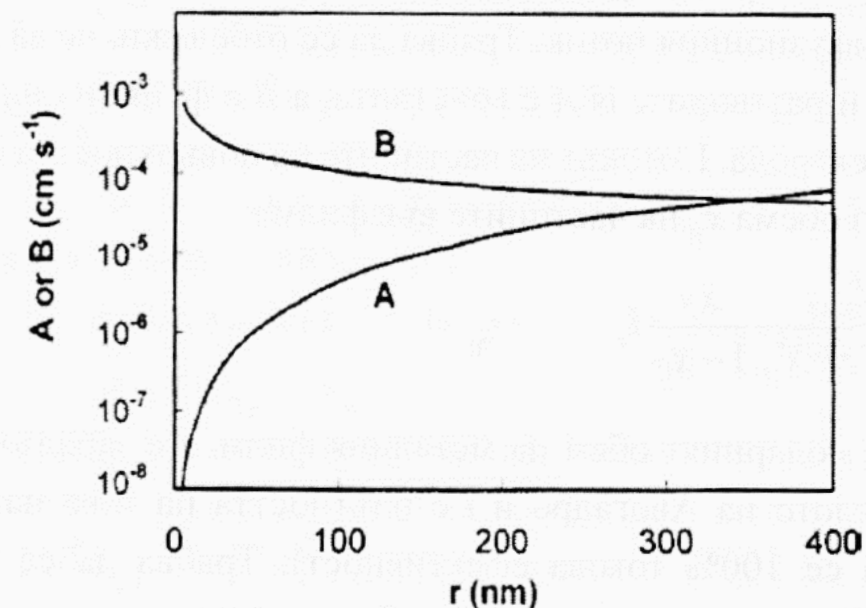
Кинетика на инкорпориране на наночастици при електроотлагане:

$$\frac{V_p}{V_{\text{метал}}} = f(\omega, c_p)$$

$V_{\text{метал}}$ и V_p – скорости на отлагане на метал и на частици
 ω - скорост на ротиране (въртене) на субстрата
 c_p - концентрация на частиците в обема на суспензията [mol/cm^3]

При $\uparrow\uparrow V_{\text{метал}}$, $c_{p,e} = 0 \Rightarrow$ дифузионен контрол
(инкорпорирането се лимитира от дифузията) и
влиянието на гравитацията се определя от
размера на частиците;

A – параметър, свързан с гравитационната сила;
B – функция от скоростта на въртенето на електрода.



\Rightarrow при радиус на наночастицата $< 100 \text{ nm}$
 F_g може да се пренебрегне

НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Получаване на нанокomпозитни покрития от типа метал-изолатор

Ni-SiC - най-широко изследвани и приложени в практиката, поради високата корозионна устойчивост на никела, ниска цена.

Структура – подслой от Ni (еластичен, за повишаване на адхезията) и слой от нанокomпозит Ni-SiC

Ефект на наночастиците при електроотлагане:

- (1) Подпомагане на електроотлагането чрез подобрен йонен транспорт в резултат на адсорбиран слой от Ni^{2+} -йони върху наночастици с диаметър 20nm-14 μ m;
- (2) Намалване размера на металните кристални зърна поради увеличаване на броя на местата на зародишообразуване

Механизъм на вграждане – миграция → адсорбция върху повърхността → „затрупване“ от металния слой

Свойства на слоевете – с повишаване на SiC => повишаване на твърдостта и вътр. напрежения на опън;

Приложение – за повишаване на износо- и термоустойчивостта на повърхността;

НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Получаване на нанокomпозитни покрития от типа метал-изолатор

$\text{Cu-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и Cu-ZrO_2 - за увеличаване на корозионната устойчивост на медни покрития

$\text{Ni-P-B}_4\text{C}$ – **получаване**: от разтвори за химично никелиране с добавка от суспензия на B_4C частици

- **свойства**: по-висока твърдост (до 70%), абразивно устойчиви, химична устойчивост, висока точка на топене (2350 °C);
- **приложение**: автомобилната и въздухоплавателната индустрия, минното дело, ядрени системи...

НАНОКОМПОЗИТНИ СЛОЕВЕ С МЕТАЛНА МАТРИЦА

Получаване на нанокomпозитни покрития от типа метал-полупроводник

Ni-TiO₂ и **Zn-TiO₂** за фотокатализатори

Получаване – въвеждане на наночастиците в електролит за електроотлагане със съответния метален йон; прилага се разбъркване; металната матрица „поглъща“ инертните частици по време на своя растеж.

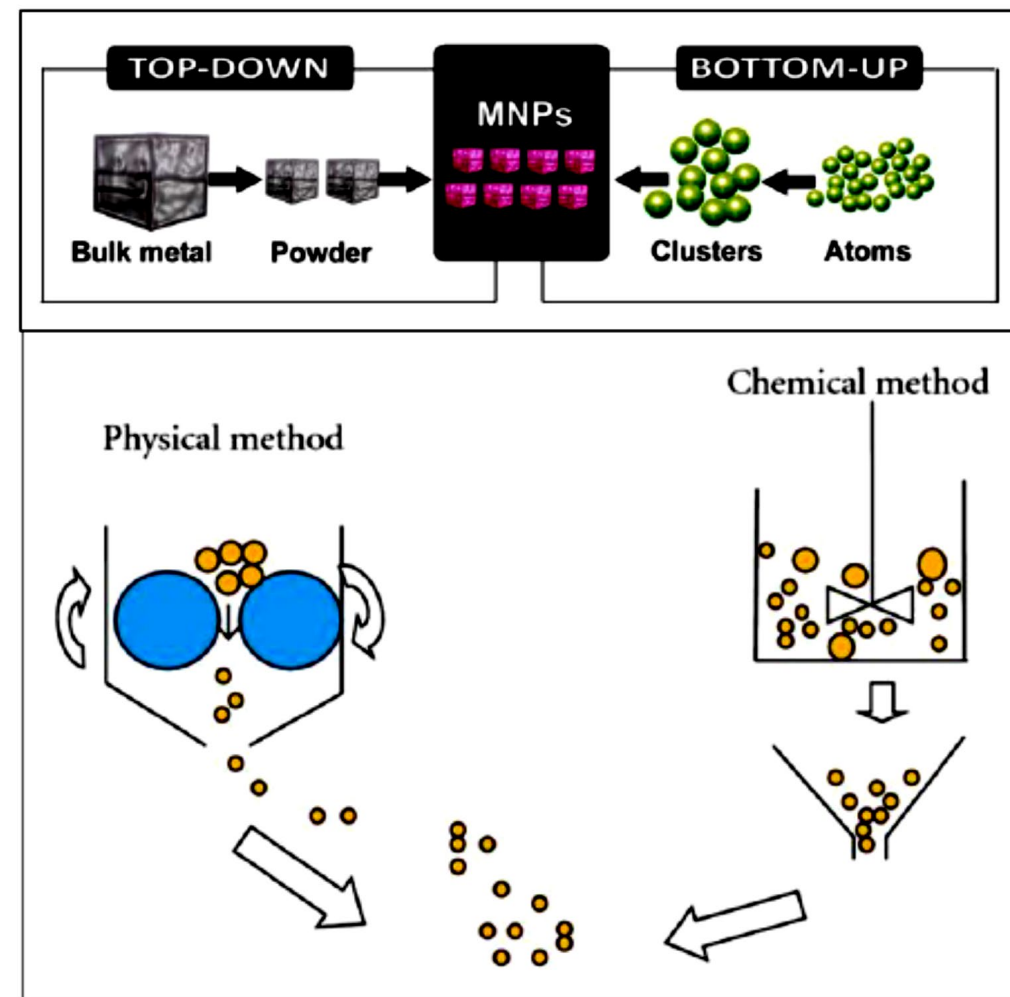
- при нагряване на Zn- TiO₂ до 400°C се получават иглени кристални структури от ZnO

Свойства – висок фотокаталитичен ефект, който се увеличава с повишаване количеството на включен TiO₂; при TiO₂ + иглен ZnO до 50% по-висока фотокаталитична активност

НАНОКОМПОЗИТИ С МАТРИЦА ОТ ПРОВОДЯЩИ ОКСИДИ

Методи за получаване :

- Физични – бързо производство в големи количества
- Химични – еднакъв и контролируем размер и форма
 - 1) Съутаяване (*Co-precipitation Method*)
 - 2) Зол-гел (*Sol gel Method*)
 - 3) Хидротермален (*Hydrothermal Method*)
 - 4) Електрохимичен



НАНОКОМПОЗИТИ С МАТРИЦА ОТ ПРОВОДЯЩИ ОКСИДИ

Електрокаталитични оксидни покрития

Ti/SnO₂/PbO₂ – нанокompatитно покритие върху аноди за електрокатализиране разлагането на фенол и производни на фенола при пречистване на отпадни разтвори

Получаване: отлагане на SnO₂ чрез термично разлагане върху Ti → анодно електроотлагане от Pb²⁺ до PbO₂.

Свойства: SnO₂ подобрява качеството на електроотложения слой PbO₂.

Pt/MnO₂-PbO₂ – нанокompatитно покритие върху аноди за електрохимично изгаряне органични вещества

Получаване: анодно електроотлагане от Mn²⁺ и Pb²⁺ до MnO₂ - PbO₂.

Свойства: повишена фотокаталитична активност (UV) на слоя от PbO₂. Този ефект се предполага, че е резултат от адсорбцията на фотони върху повърхността на слоевете от PbO₂.

НАНОКОМПЗИТИ С МАТРИЦА ОТ НАНОПОРЕСТИ ОКСИДИ

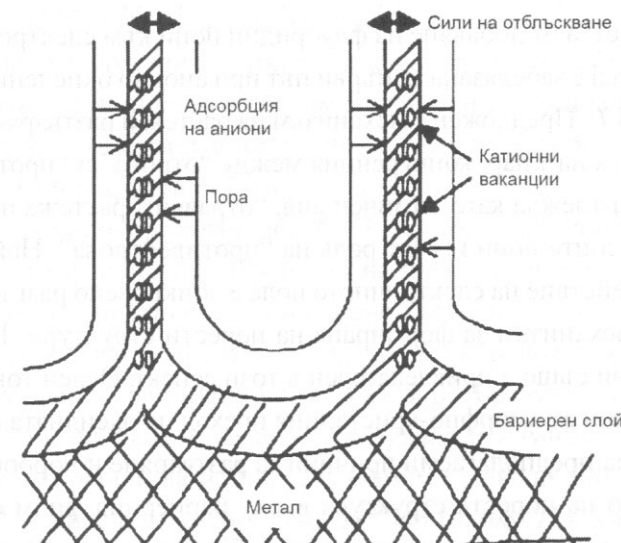
Метал/нанопорест слой от оксид на метала

Получаване на матрицата – чрез електрохимично формиране на самоорганизиращи се порести структури върху метали и полупроводници като **Al, Si, InP** и някои вентилни метали като **Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W**.

Порообразуване – електрохимично образуване на оксид на границата метал/слой + химично разтваряне

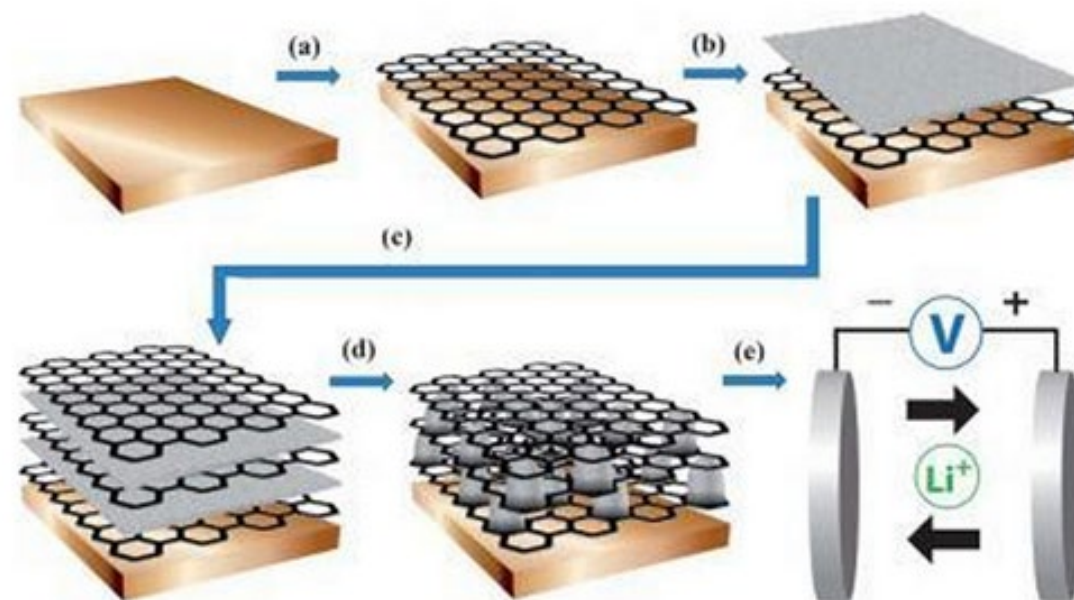
- за **Ti, Zr, Nb, Ta, W** основно в електролити на **HF**;
- за **Al** в сярна, оксалова и фосфорна киселини;
- с понижаване агресивността на средата => по-дебели слоеве

Приложение – за катализатори, фотокатализатори, био- и газови сензори, функционални електроди, фотонни кристали и вълноводи.



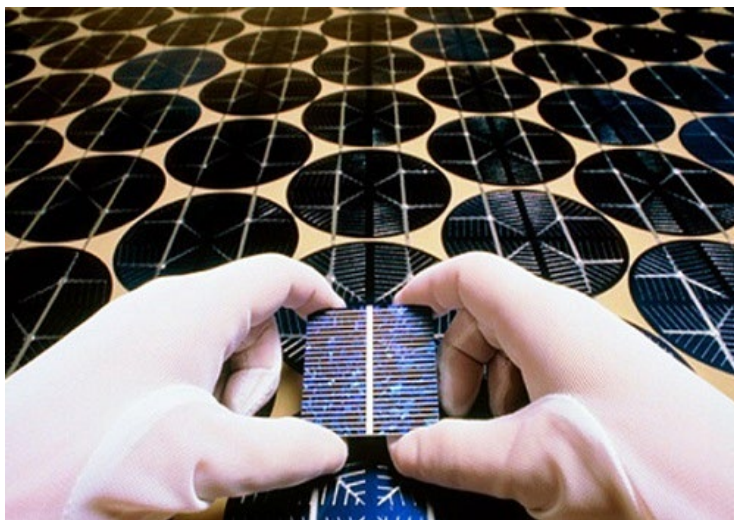
ПРИЛОЖЕНИЕ

- Аккумулятори на основата на Si-C нанокompозити за линеини елементи – голям капацитет, голям ток, бързо зареждане, ниско тегло;
- токопроводяща хартия на основата на целулоза с нанотръбички;
- термоелектрични материали с висока електропроводност и ниска топлопроводност.

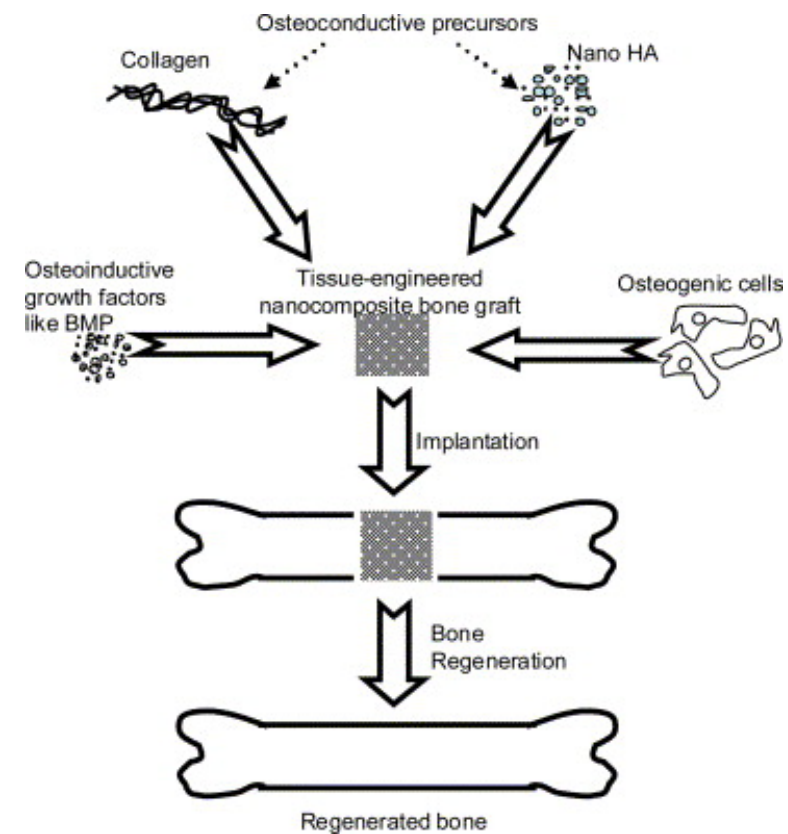


ПРИЛОЖЕНИЕ

- сензори с висока чувствително и бързодействие, от полимерни нанокомпозити с електронна проводимост;



- импланти в стоматологията и за изкуствени кости, ускоряващи регенерацията на тъканите и съединението им с импланти.



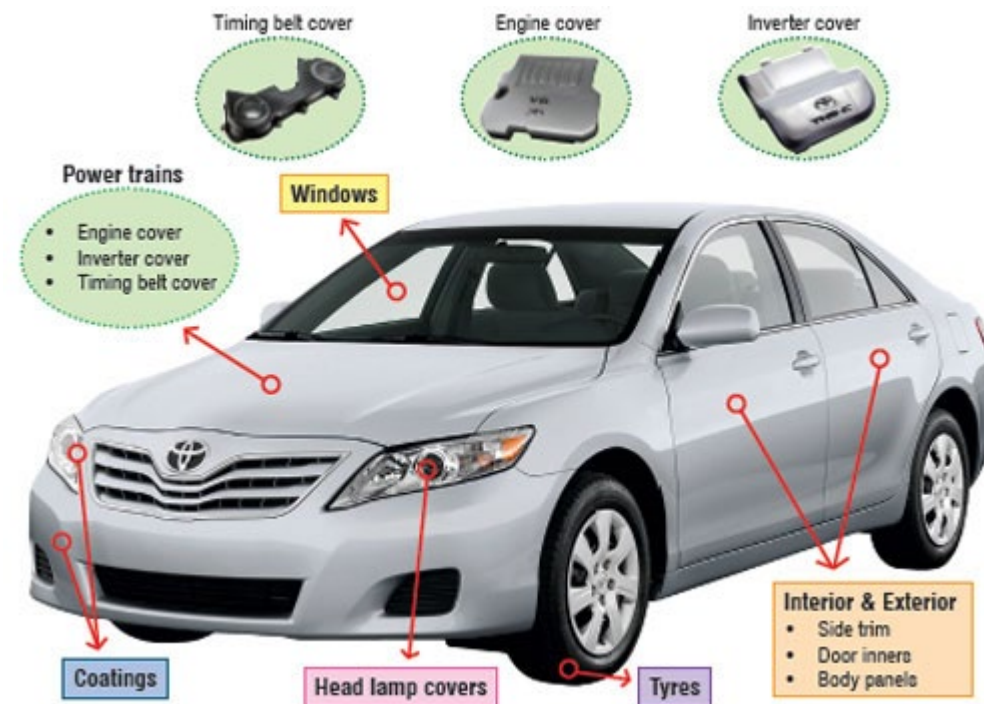
ПРИЛОЖЕНИЕ

- **нови опаковъчни материали** – намаляване на количеството на използвания материал, понижаване на цената, усилване на бариерните му свойства;
- **катализатори** на основа циркониев оксид за нуждите на фармакологията и медицината
- **нанокомпозити** за имобилизиране на протеини, вируси и белтъци



ПРИЛОЖЕНИЕ

- **пречистване** на обекти в околната среда от органични замърсители и преработката им безопасни материали.
- **в автомобилната промишленост:**
 - за увеличаване на пожароустойчивостта, топлоустойчивостта и износоустойчивостта на различни части,
 - изработване на различни елементи от интериора, електронното оборудване, системата за безопасност, модули от двигателя
 - намаляване на общото тегло, съкращаване на вредните емисии, увеличаване ефективността на двигателя, понижено износване на детайли и части от корпуса, повишаване на здравината на автомобила и надеждността на бордовата електроника



ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Nanomaterials and Nanochemistry - C. Brechignac, et al., (Springer, 2007)
- [2] Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications, 2nd Edition, Dieter Vollath, 2013, ISBN: 978-3-527-33379-0 (<https://www.wiley.com/en-bg/Nanomaterials:+An+Introduction+to+Synthesis,+Properties+and+Applications,+2nd+Edition-p-9783527333790>)
- [3] M. Malaki et al, Advanced Metal Matrix Nanocomposites, Metals, Vol. 9, 2019, p.330; doi:10.3390/met9030330
- [4] Lateef, A. and R. Nazir. "Metal Nanocomposites : Synthesis , Characterization and their Applications." (2017); Corpus ID: 53613987