14. Nanomateriály a nanotechnologie

14.0 Úvod

Nanomateriály: heterogenní materiály s velikostí zrn (velikost krystalitů) pod 100 nm, alespoň v jednom směru (koloidní velikostní rozsah), obvykle měřeny RTG difrakcí pomocí šířky reflexů ("Scherrerovo rozšíření reflexů"). Šířka mezifázové oblasti (fázového rozhraní) mezi dvěma zrny nanometrické velikosti (nanokrystality) je obvykle odhadována na cca 1 nm. Mnoho vyjímečných vlastností nanomateriálů je způsobeno faktem, že s klesající velikostí zrn se fázové rozhraní stává stále důležitějším (a pod velikost zrn cca 10 nm rozhodujícím) faktorem mikrostruktury. Z hlediska objemové frakce tvoří hraniční fáze všech zrn dohromady cca. 50 % mikrostruktury materiálu, pokud je velikost zrn cca 5 nm. Aktuální bod probouzející obavy jsou dosud neprozkoumaná zdravotní rizika nanoprášků. Samozřejmě jsou tato rizika obzvláště závažná pokud jsou nanoprášky užívány v nových komerčních technologiích.

14.1 Příprava keramických nanoprášků

Metody přípravy nanoprášků mohou být rozděleny podle použité strategie ("bottom-up" – zdola-nahoru, nebo "top-down" – zeshora-dolů), povahy procesu (fyzikální, chemický nebo biologický, např. biomineralizační), zdroje energie (laser, plazma, plamen, iontové naprašování, elektronový svazek, mikrovlny, hydrotermální, vymrazování, vysokoenergetické mletí, vyhořívání, superkritický fluid) nebo podle použitého media (syntéza v plynu, v kapalině nebo v pevné fázi).

- *Strategie "bottom-up"*: Nanočástice jsou de facto stavěny z jednotlivých atomů resp. molekul, např. plamennou syntézou TiO_2 z plynného $TiCl_4$ nebo SiO_2 z plynného $SiCl_4$, reakcí v plynné fázi užitím odporového ohřevu, laserem nebo plazmatem, pyrolýzou aerosolů (spray pyrolysis, vapor pyrolysis) používanou na výrobu $BaTiO_3$ nanometrických velikostí z hydrolyzovaného $TiCl_4$ a $BaCl_2$; dalším příkladem je chemické (reaktivní) srážení nebo společné srážení, např. mokré chemické srážení jehličkových nanometrických krystalků hydroxyapatitu, hydrotermální syntéza (tepelná hydrolýza), nucená hydrolýza, solvotermální syntéza, superkritické hydrotermální nebo fluidní procesy, syntézy sol-gel, syntézy s mikrovlnným ohřevem, syntézy v mikroemulzích nebo reverzních micelách a sonochemické syntézy.

- *Strategie "top-down"*: Nanočástice jsou syntetizovány postupným rozdružením větších masivních částic na menší velikosti, např. syntéza nanokrystalitů α-Al_2O_3 (povrch nad 100 m^2/g) vysokoenergetickým mechanickým mletím z γ-Al_2O_3 (tímto způsobem může být získána vysokoteplotní α-fáze nanokrystalitů bez dlouhodobé vysokoteplotní kalcinace, která by způsobila růst zrn a snížení měrného povrchu), mechano-chemické procesy (mechanická aktivace) pro přípravu nanočástic (50-100 nm) $BaTiO_3$ společným mletím $BaCO_3$ a TiO_2 s velkým množstvím NaCl po dobu několika hodin, kryochemický proces, vyhořívací syntéza (samovolná vysokoteplotní syntéza) $BaTiO_3$ – je vysoce obtížné vyrábět nanočástice $BaTiO_3$ přímou syntézou v pevné fázi (tj. podle schematu $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$); syntéza nanočástic yttriem stabilizovaného ZrO_2 (Y-ZrO_2) selektivním vyluhováním masivního yttriem-dopovaného $BaZrO_3$ nebo Na_2ZrO_3 (připraveného tradičním způsobem - reakcí v pevné fázi).

14.2 Příklady nanomateriálů

Nanokrystalický Al_2O_3, ZrO_2, SiC, Si_3N_4, TiO_2, titanátů, feritů a jiné (CeO_2, Y_2O_3, ZnO, AlN), keramické nanokompozity (metody přípravy, vlastnosti, aplikace).

14.3 Struktura a vlastnosti nanomateriálů

14.3.1 Určení velikosti nanokrystralických zrn RTG difrakcí (Scherrerova rovnice)

RTG fázová analýza může být použita k měření *mikronapětí* (mikrodeformací) z *šířky píku* (šířka v polovině maximální výšky $2w_\varepsilon$) podle vztahu $2w_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta$, kde $\varepsilon = \Delta d/d$ je mikronapětí (a Δd je poloviční šířka distribuční funkce hodnot mezirovinných vzdáleností uvnitř zrna nebo krystalitu), a k měření *průměrné velikosti krystalitů* D pro zrna < 0.2 μm (nanočástice) opět z šířky píku v polovině maximální výšky $2w_D$ z Scherrerovy rovnice $2w_D = k\lambda/(D\cos\theta)$, kde k je konstanta blízká jedničce (teoretická hodnota $k = 2\sqrt{\ln 2/\pi} = 0.94$). Protože efektivní šířka RTG píku $2w$ může být způsobena mikronapětím ($2w_\varepsilon$) a / nebo malou velikostí krystalitů ($2w_D$), musí být tyto dva efekty rozlišeny. To lze udělat přes výpočet kvantity $B = 2w\cos\theta/\lambda = (k/D) + (4\varepsilon \sin\theta/\lambda)$, tzn. vyhodnocení B jako funkci $\sin\theta$ (*Williamson-Hallův graf*). Tato závislost by měla být lineární, směrnice ε udává mikrodeformaci a úsek D určuje velikost krystalitů.

14.3.2 Struktura fázového rozhraní

Hlavním rysem nanokrystalických materiálů (ve srovnání s jejich mikrokrystalickými obdobami) je relativní zvětšení objemové frakce fázového rozhraní složek, tzn. styčných ploch a hran. 3D studie používající tetrakaidekaedry a předpokládající hranice zrn o tloušťce 1 nm ukazují, že objemová frakce fázového rozhraní se zvýší z několika procent při velikosti zrn 100 nm na 45 % při velikosti 3 nm. V případě velikosti zrn pod 20 nm se stává hrana důležitější než plocha. Tyto závěry se výrazně nemění, použije-li se jiný modelový tvar zrna nebo se velikost fázového rozhraní pohybuje v rozmezí od 0.5 do 1.5 nm.

14.3.3 Nanoindentace se současným měřením hloubky

Indentační metoda, při které je snímán odpor materiálu proti vniknutí ostrého hrotu (indentoru) jako funkce docílené hloubky vtisku, je široce užívanou metodu pro odhad mechanických vlastností nanostrukturních materiálů a tenkých filmů → závislost napětí na deformaci při zatížení resp. odlehčení velmi přesně charakterizuje odevzu materiálu. Při indentačních zkouškách určuje maximum této závislosti tvrdost materiálu, definována jako poměr aplikovaného tlaku k průmětu kontaktní plochy mezi hrotem a zkoušeným materiálem. Youngův modul E je další vlastnost, která může být nanoindentačními testy určena (Doerner-Nixova metoda nebo Oliver-Pharrova mehoda).

14.3.4 Typické efekty velikosti zrn na vlastnosti nanomateriálů

Mnoho vlastností nanomateriálů přímo souvisí s hranicemi zrn (styčnými plochami) a / nebo s oblastmi styku třech zrn (styčnými hranami), např. snížení tepelné vodivosti ZrO_2 povlaků použitých v tepelných bariérách (viz. Pabst – kapitola v knize Nalwa and Tseng, in press).