

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

(СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ)

Лекция по дисциплине : Введение в специальность

Направление подготовки: 6.051301 - химическая технология

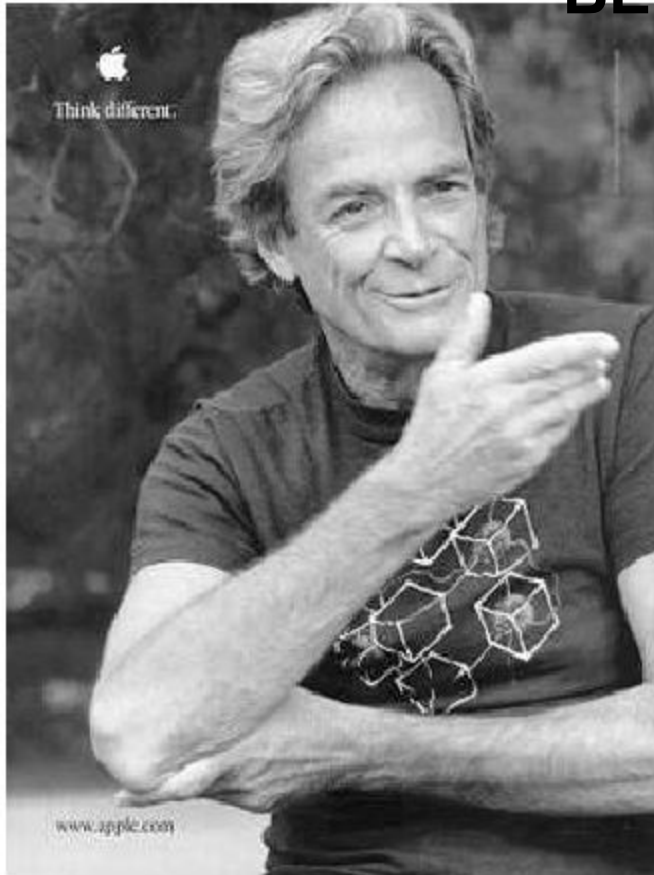
Специальность: химическая технология неорганических веществ;
технология редких и рассеянных элементов

Лектор
проф. кафедры ТНВ та Э
ВЕРЕЩАК В.Г.

План лекции

- 1. История
- 2. Основные определения наноматериалов
- 3. Классификация
- 4. Свойства
- 5. Физико-химические основы получения
- 6. Методы получения наноматериалов
- 7. Основные классы неорганических наноматериалов
- 8. Наноматериалы в технологии адсорбентов и катализаторов
- 9. Наноматериалы всюду.

1. ИСТОРИЯ НАУКИ О НАНОСОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА



29 декабря 1959 г. Нобелевский лауреат **Р.Фейнман** прочел в Калифорнийском университете свою знаменитую рождественскую лекцию «**Там, внизу, много места**»

Два подхода к созданию наноматериалов: «снизу-вверх» и «сверху-вниз»

Ричард Фейнман (Richard Feynman)

3А



В 1986 г. вышла книга Э.Дрексlera «Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи»: нанороботы, запрограммированные на самовоспроизводство, способны перерабатывать всю доступную им материю и биомассу, стремительно превратят окружающий мир в «серую слизь» (Grey Goo)

www.nanometer.ru
(e-NANOS - 2008)



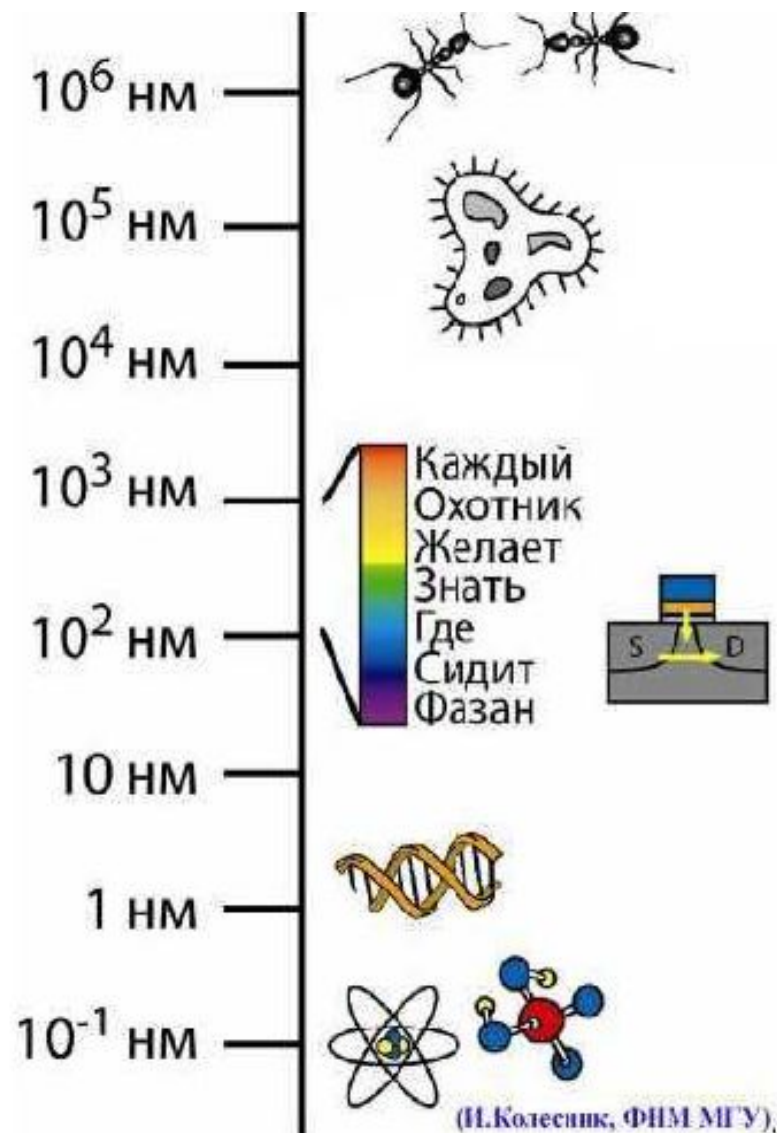
Основные этапы развития

- **1959 г.** – Лекция нобелевского лауреата по физике Ричарда Фейнмана. «Внизу [масштабной шкалы] полно места» («There's Plenty of Room at the Bottom»). достаточно «всего лишь» создать и запустить механизм, способный воспроизвести и запустить свою собственную
- **1974 г.** – Введение в обиход термина "нанотехнология" японским ученым Норио Танигучи: Нанотехнология – обработка, разделение, объединение и деформирование материалов с помолекулярной и поатомной точностью.
- **1981 г.** – Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в Швейцарском отделении фирмы IBM
- **1981 г.** - Работа Эрика Дрекслера "Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологии» На основе биологических моделей ввел представление о молекулярных робототехнических машинах
- **1982-1985 гг.** – Достижение атомарного разрешения при исследовании топографии поверхности с помощью СТМ
- **1985 г.** – Открытие фуллеренов C₆₀ и C₇₀ – новой модификации углерода (Ричард Смэлли, 1996 Нобелевская премия)
- **2005 г.** -Открытие графена

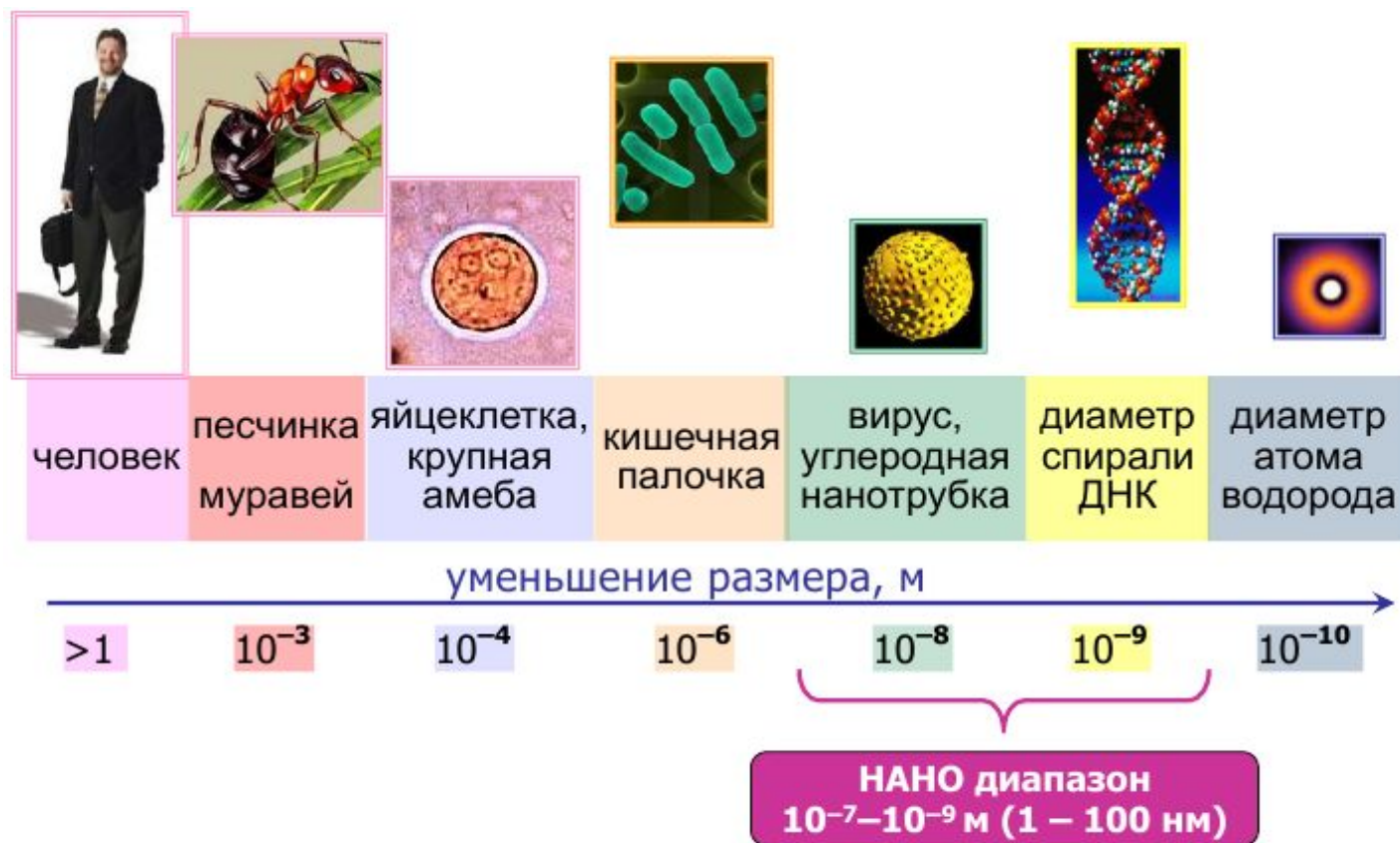
Размерная шкала основных объектов природы

Основные свойства нанообъектов

- Размер по одному из измерений < 100 нм
- Новые свойства по сравнению с объемным телом
- Высокая реакционная способность
- Квантовые и туннельные эффекты
- Самоорганизация и самосборка
- Специфическое взаимодействие с живыми системами



Размерная шкала основных объектов живой природы



2. Основные определения

- ***Наноматериалы*** - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;
- ***Нанотехнология*** - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;
- ***Наносистемная техника*** - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям

Важнейшие причины «нанобума»

- Появление принципиально новых методов диагностики наноразмерных объектов (современная электронная микроскопия, туннельная и атомно-силовая микроскопии)
- Осознание того, что наноматериалы обладают специфическими магнитными, электрическими, оптическими и др. свойствами связанными с проявлением квантовых эффектов
- Открыт путь к миниатюризации технических устройств и огромной экономии ресурсов

Морфологическое многообразие наноматериалов

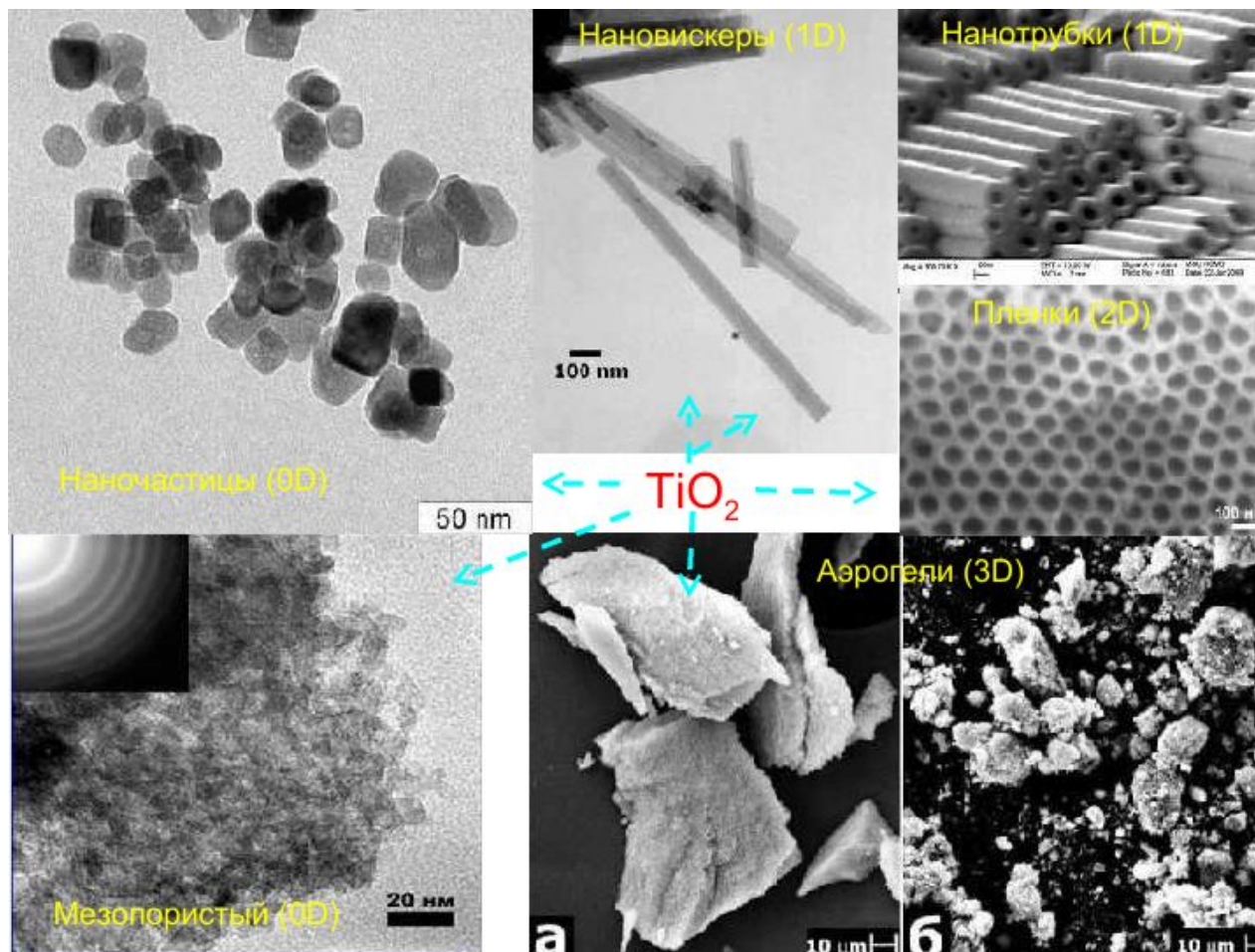
- Специфика объектов наномира заключается в поразительном многообразии форм организации вещества даже при постоянном составе.
- Пример: диоксид титана содержится в «титановых белилах» и может быть использован для очистки воды, воздуха и пр.

3. Классификация наноматериалов

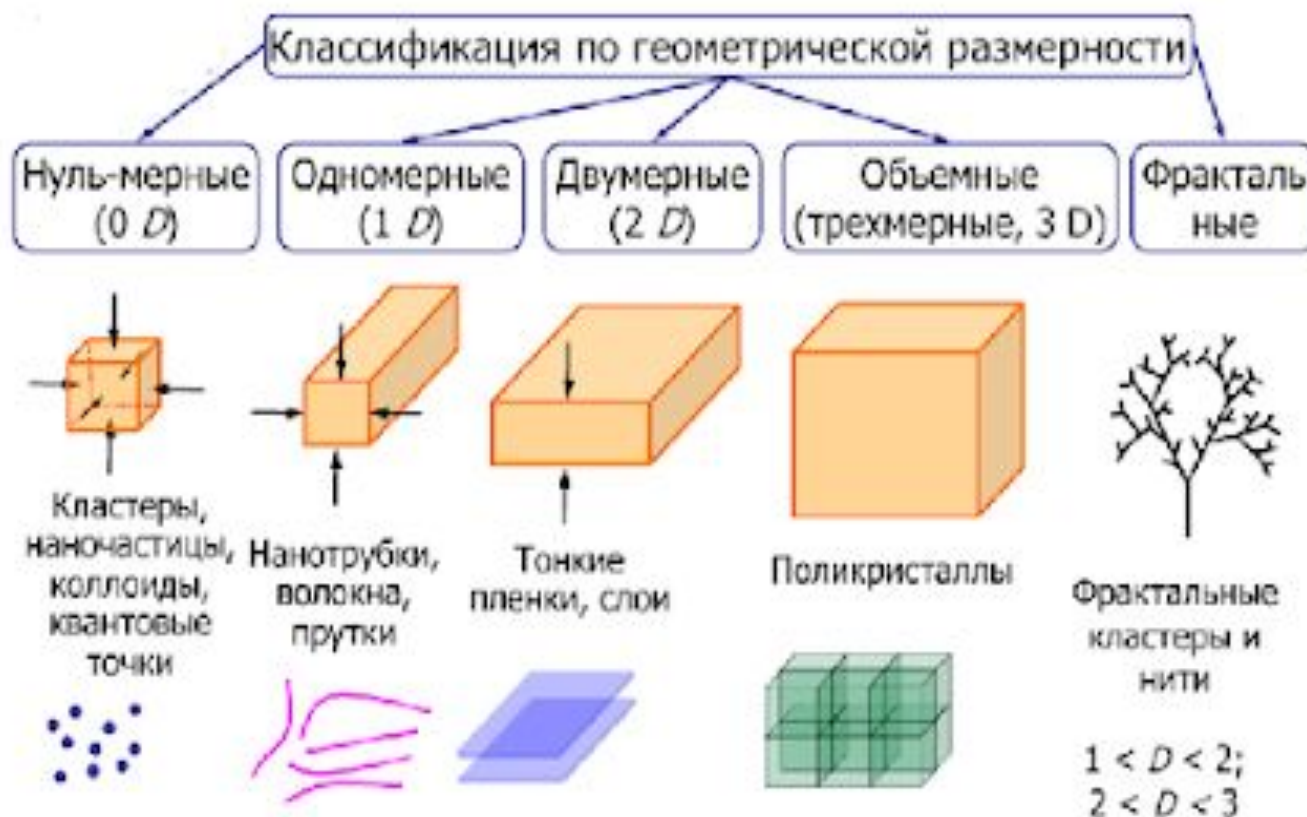
По рекомендациям 7 Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие виды наноматериалов:

- наночастицы
- нанотрубки и нановолокна
- нанодисперсии (коллоиды)
- наноструктурированные поверхности и пленки
- нанокристаллы и нанокластеры

Примеры различной структуры диоксида титана

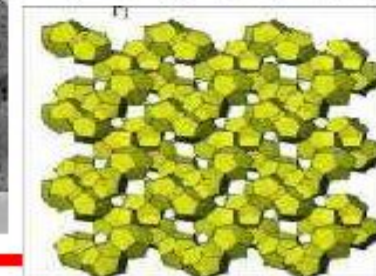
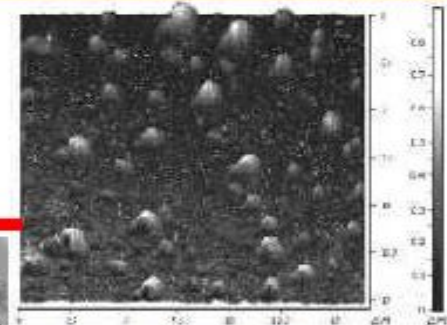
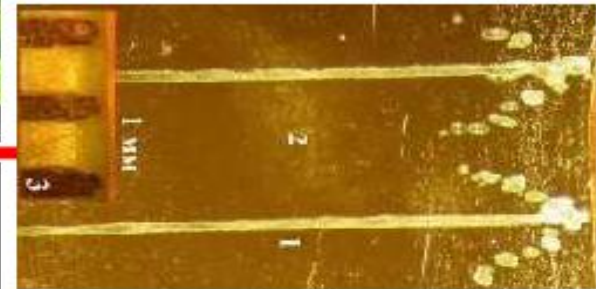
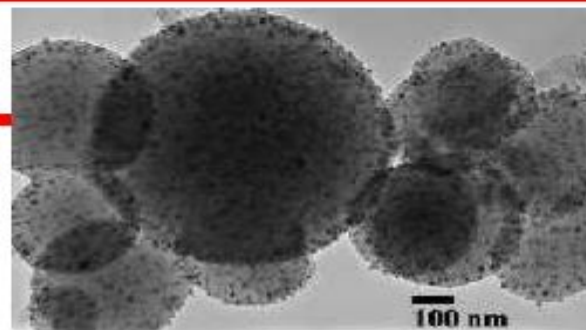
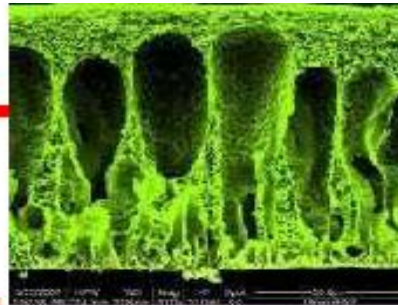


3. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНООБЪЕКТОВ ПО ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОСТИ

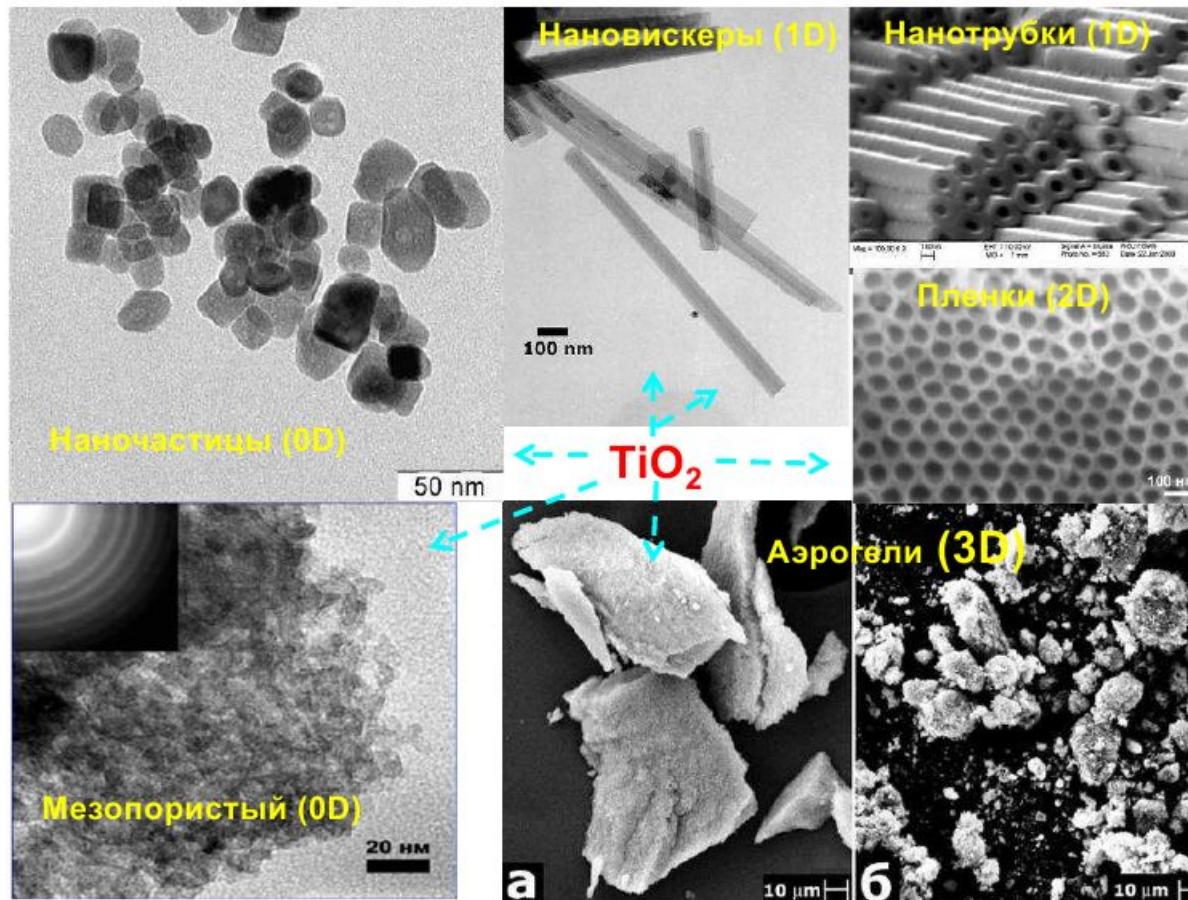


Примеры наноструктурированных материалов

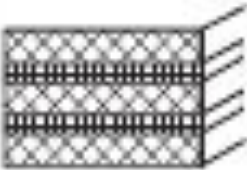
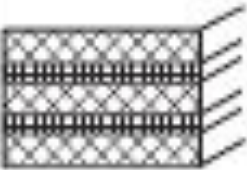
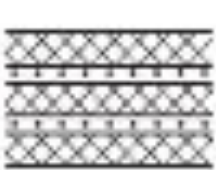
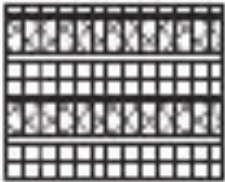
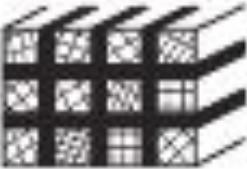
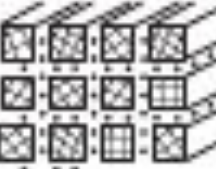
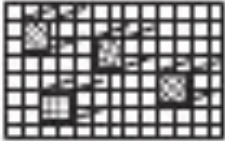
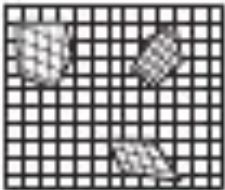
- Объемные (3D) наноструктурированные материалы: металлы и сплавы с ультрамикрзернистой структурой, нанокерамика
- Наноструктурированные планарные материалы 2D: пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои
- Наноструктурированные (1D) материалы: нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки
- Нанодисперсные (0D) материалы: нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки
- Наноккомпозиты: наноструктурированные наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице
- Супрамолекулярные материалы



Разнообразие структуры диоксида титана

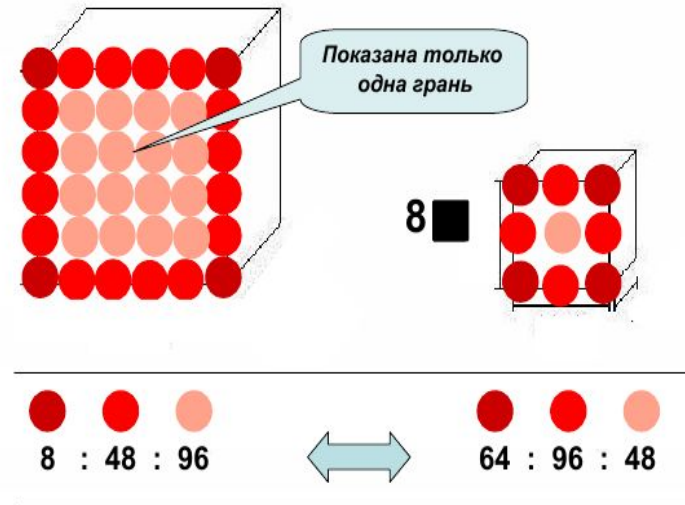
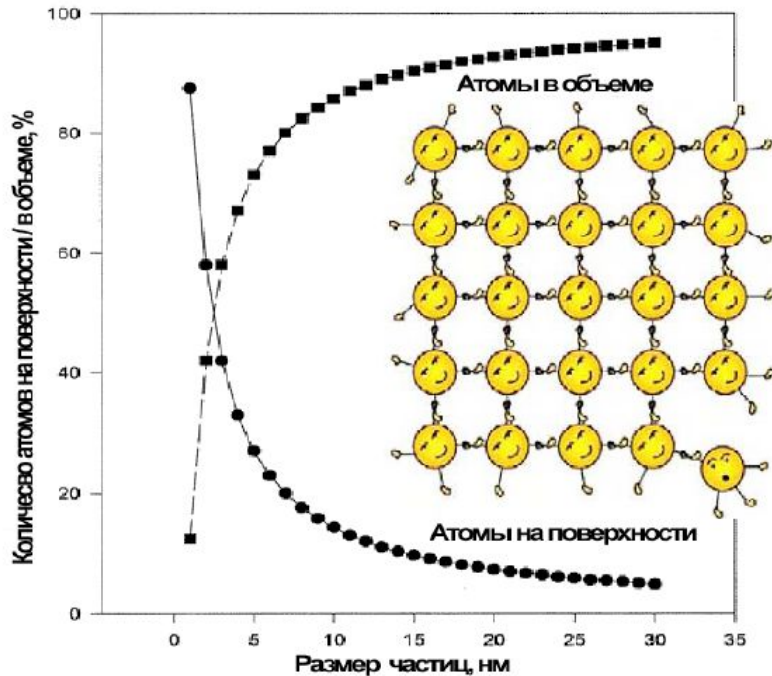


Классификация по составу, распределения и форме структурных составляющих наноструктурированных материалов

Форма	Однофазный состав	Многофазный состав		
		Статистическое распределение		Матричное распределение
		Идентичные границы	Неидентичные границы	
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

4. Свойства наноматериалов

макросвойства наноструктурированных материалов обусловлены изменениями физико-химических свойств его первичных структурных элементов (доменов, частиц, пор) с изменениями его геометрических размеров



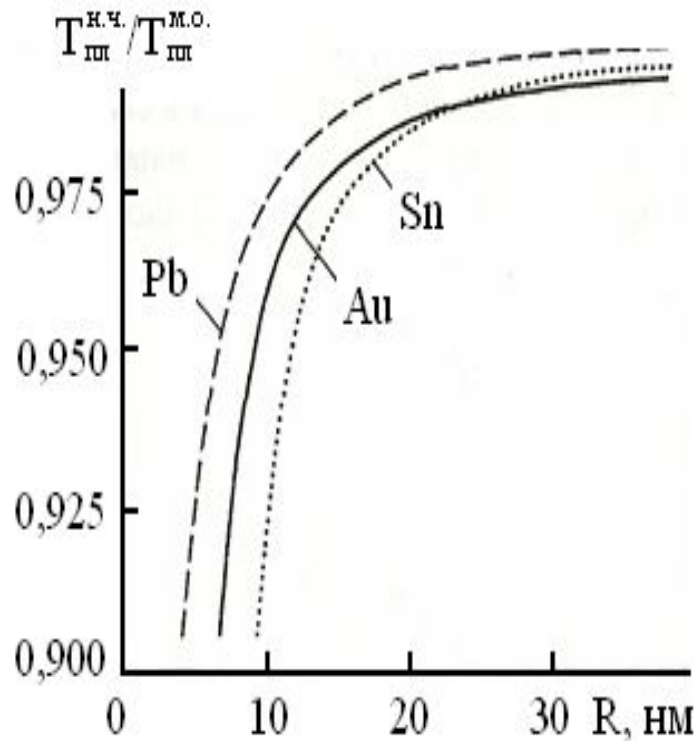
Резкое увеличение скорости твердофазных химических взаимодействия:

Твердофазные химические реакции

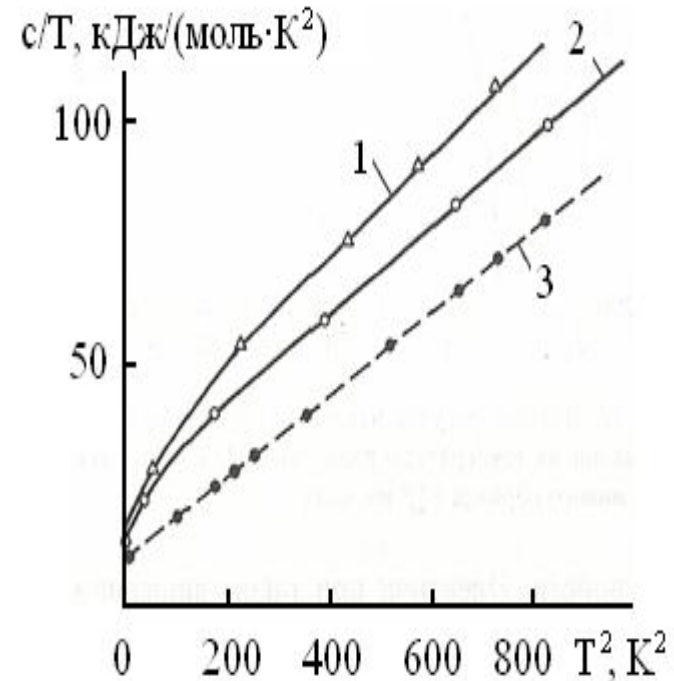
Эффективность катализаторов

Емкость адсорбентов

Физические свойства нанодисперсных материалов

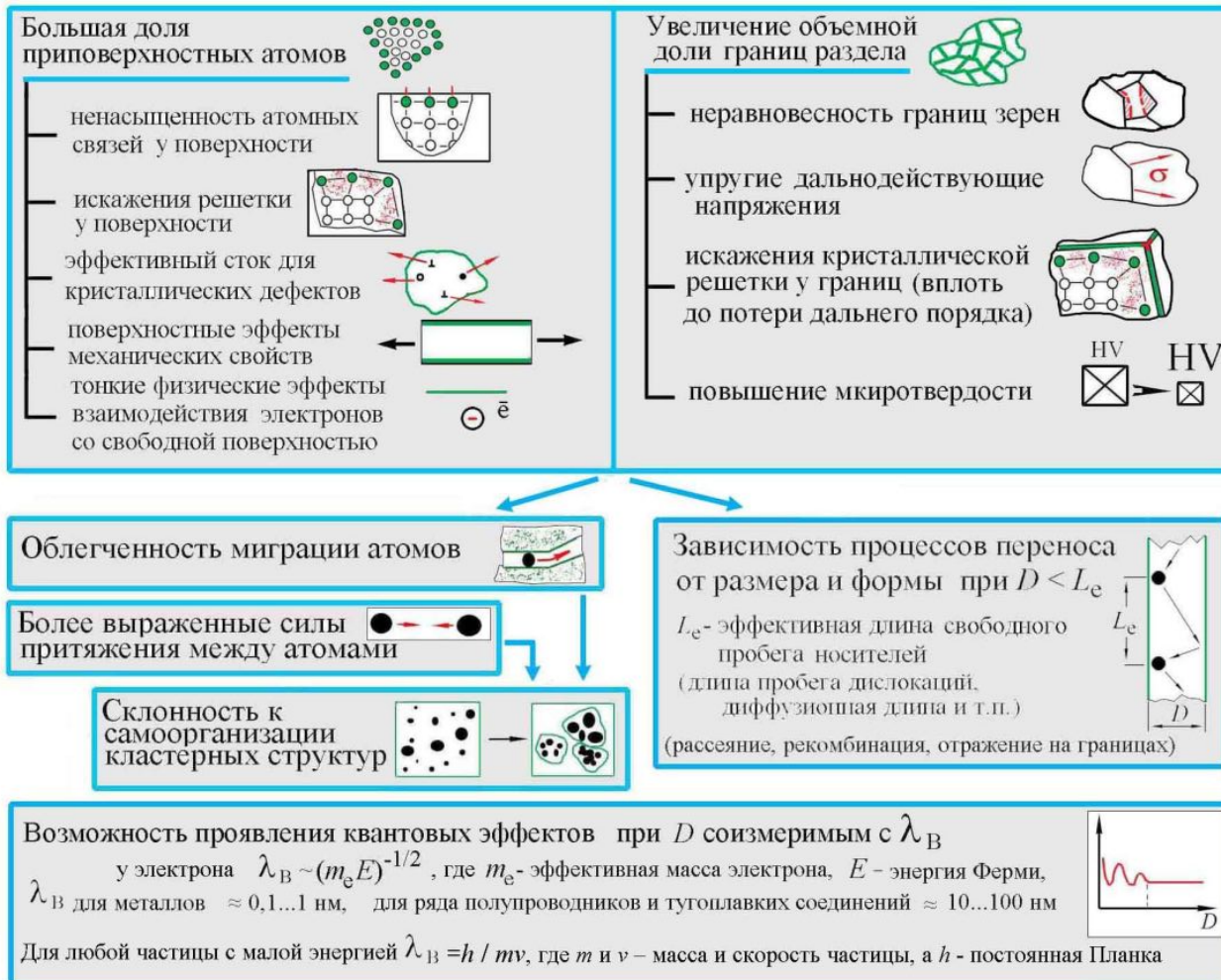


При уменьшении размера частиц наблюдается понижение температуры плавления



Теплоемкость наночастиц Pd диаметром 3(1) и 6,6 нм (2), а также массивного образца Pd

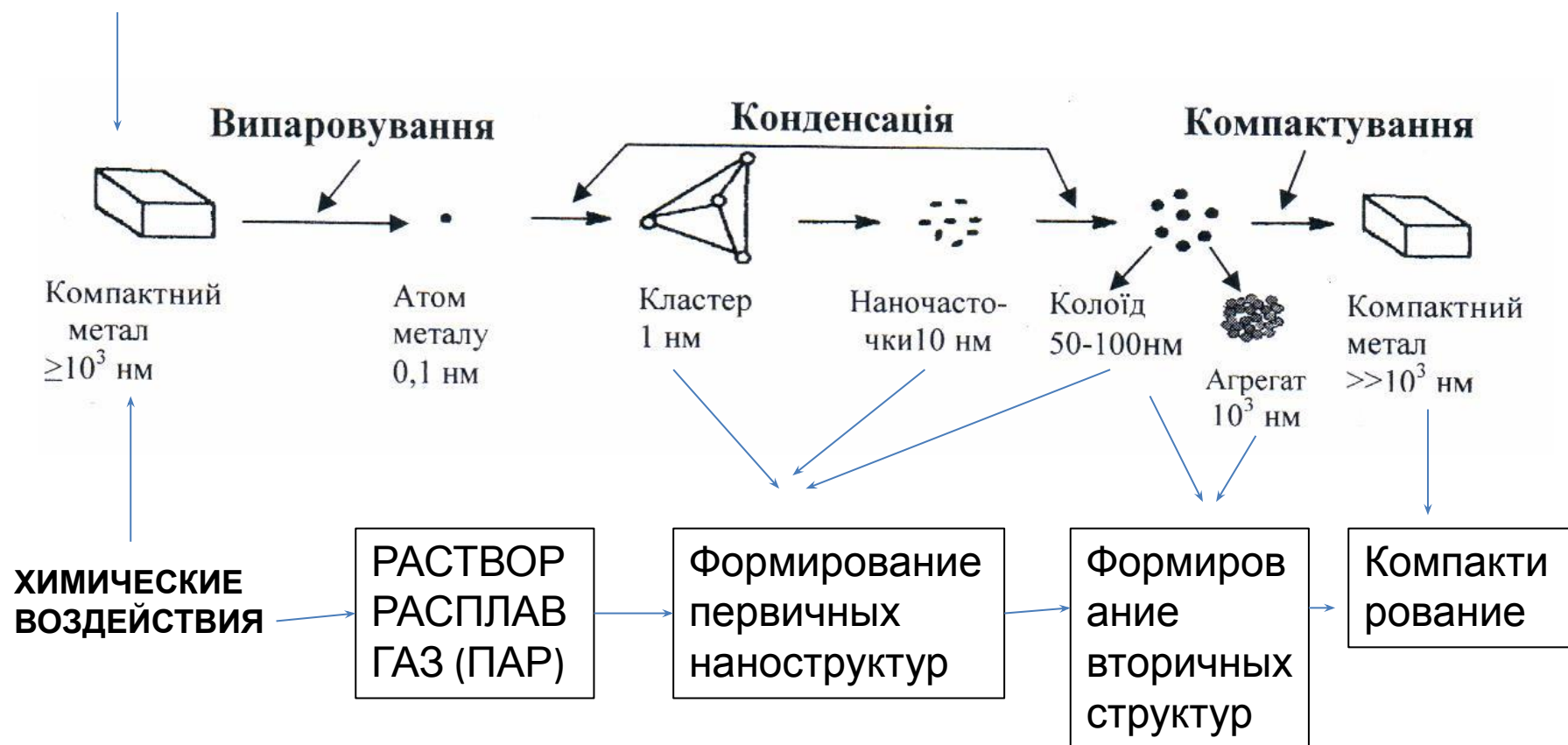
Основные физические причины изменения свойств наноматериалов



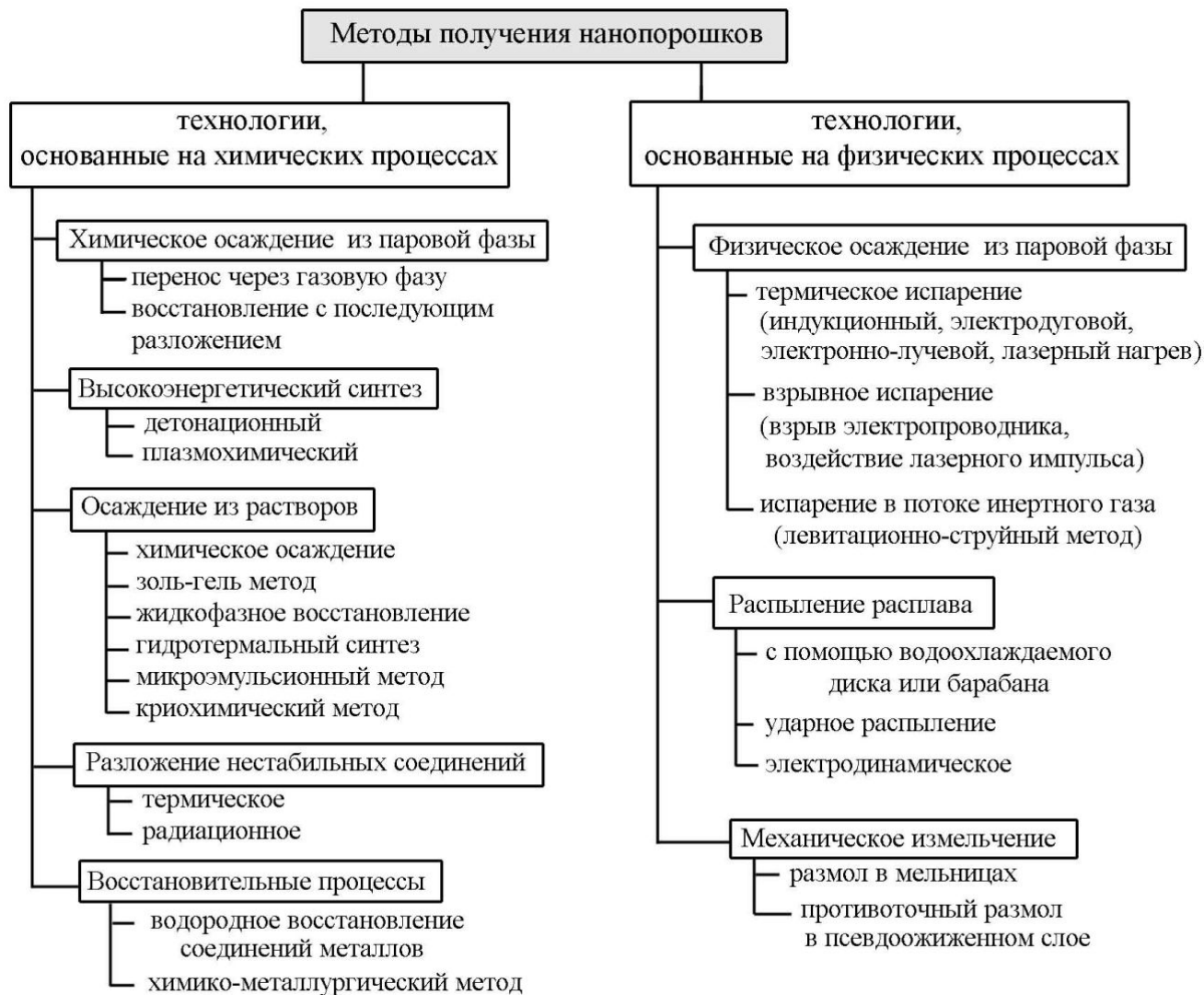
5. Физико-химические основы получения

Основные этапы превращения одиночного атома в
блочный металл

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
Физико-химические
воздействия

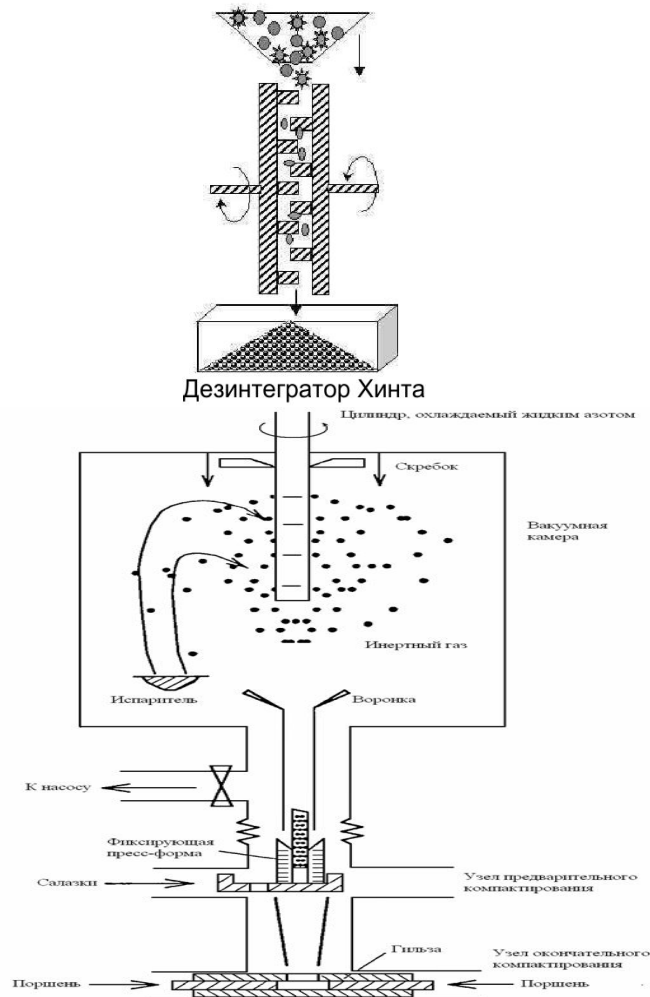


6. Методы получения наноматериалов



Примеры технологических приемов получения наноматериалов

«Сверху вниз» (физические методы)



«Снизу вверх» (химические методы)

Золь-гель метод

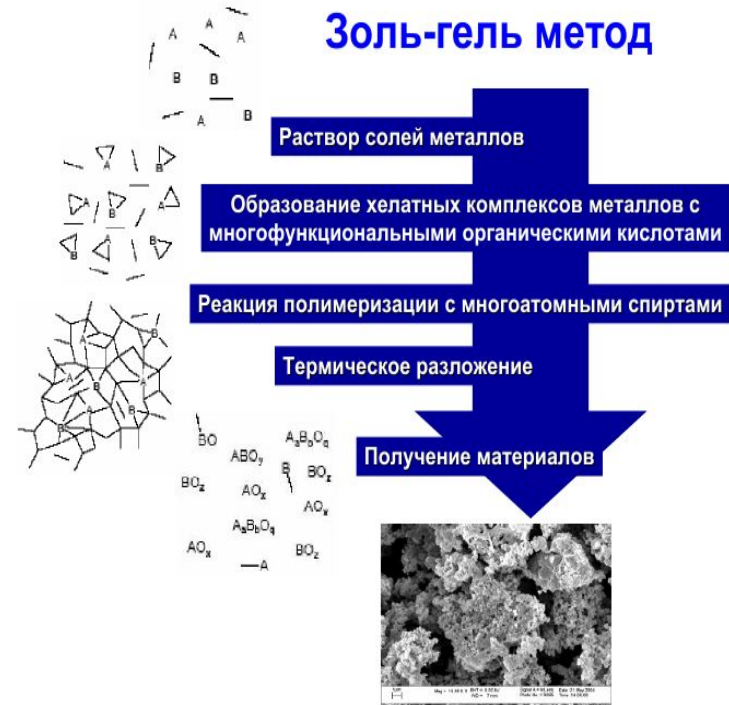
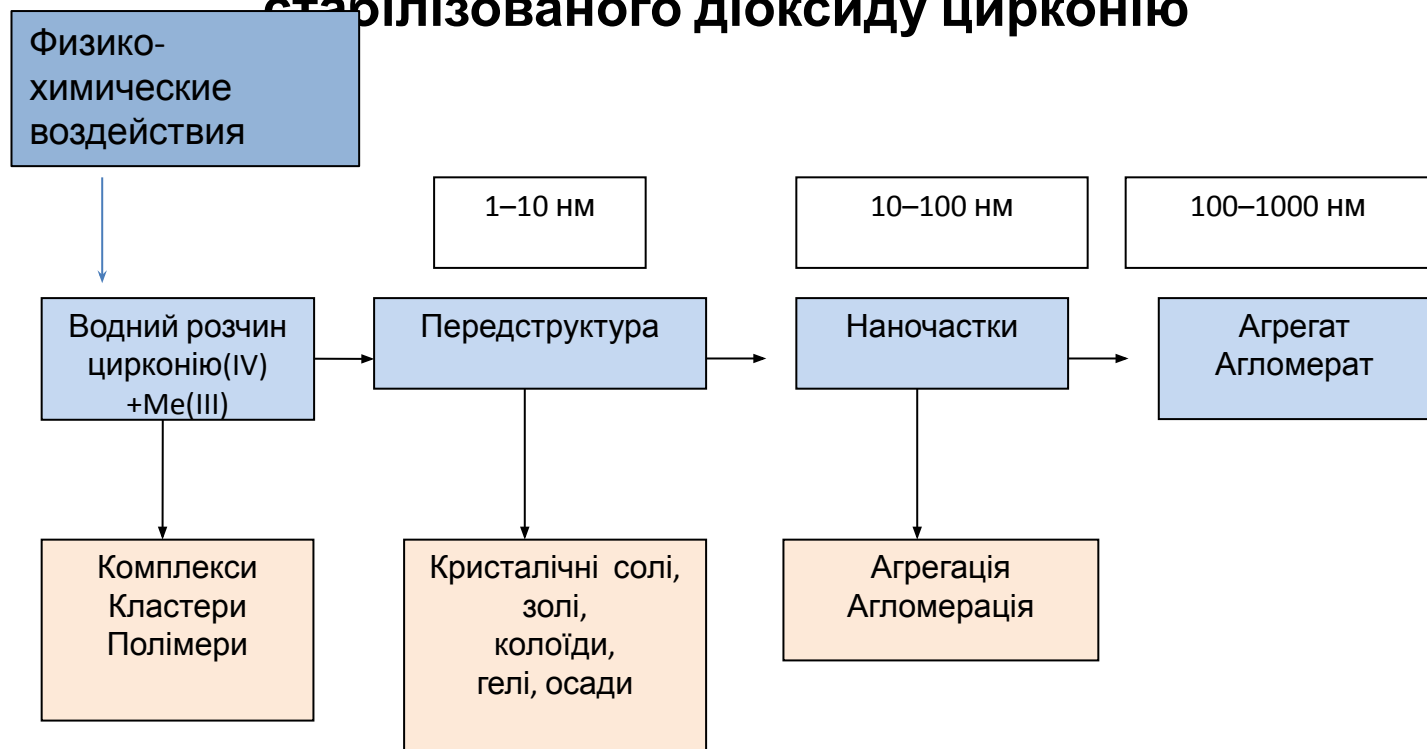
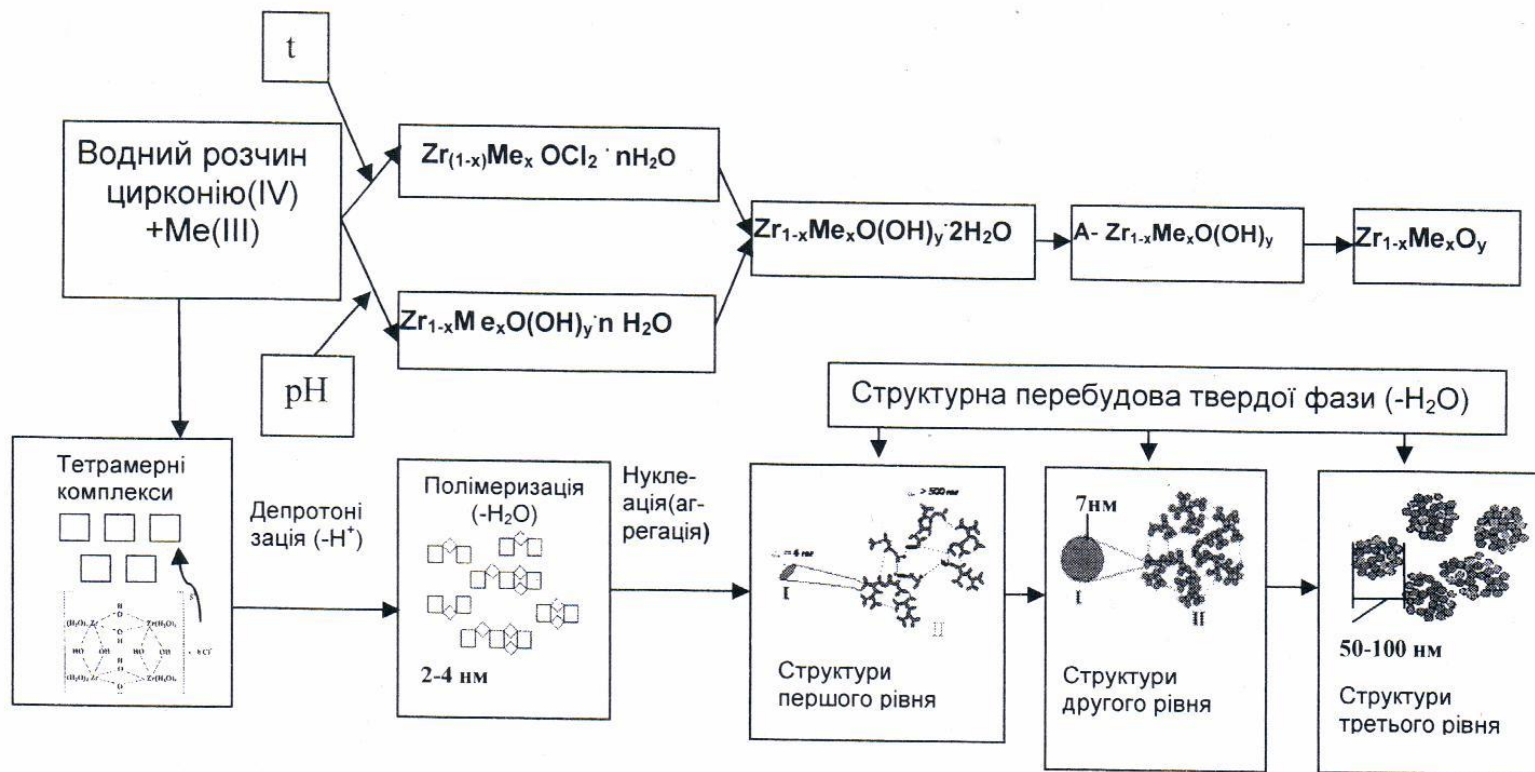


Схема фізико-хімічних перетворень водних розчинів цирконію(IV) при отриманні нанокристалічних порошків стабілізованого діоксиду цирконію



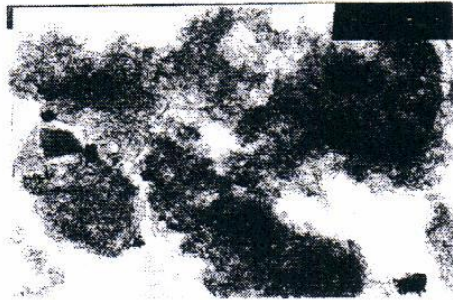
«водний розчин солей цирконію(IV)+Me(III) → гідроксopolімер $Zr_{1-x}Me_xO_y(OH)_z$ → ксерогель $Zr_{1-x}Me_xO_y(OH)_z$ → аморфний $Zr_{1-x}Me_xO_y(OH)_z$ → кристалічний $Zr_{1-x}Me_xO_y$.»

СХЕМА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАСТВОРОВ ЦИРКОГНИЯ(IV)+Me(III) ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

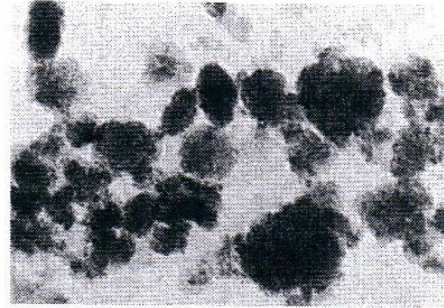


Концентрація розчину
Температура
pH – осаждения,
Давление

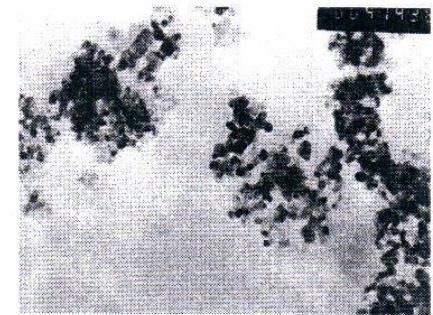
ПЕМ снимки частиц порошков диоксида циркония, полученных на разных стадиях термообработки гидроксида циркония



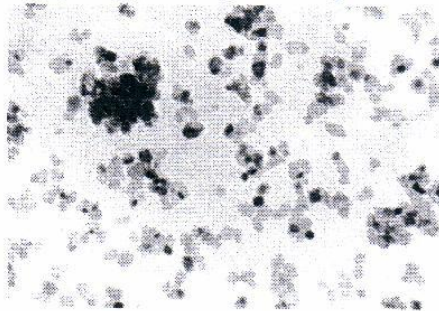
структура гідроксиду



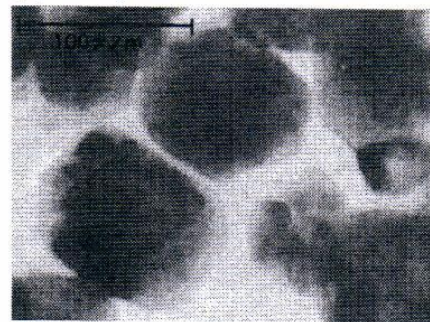
другий рівень



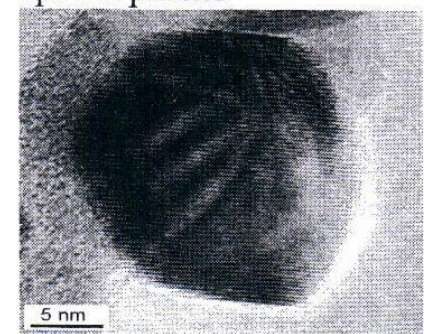
третій рівень



наночастки ZrO_2

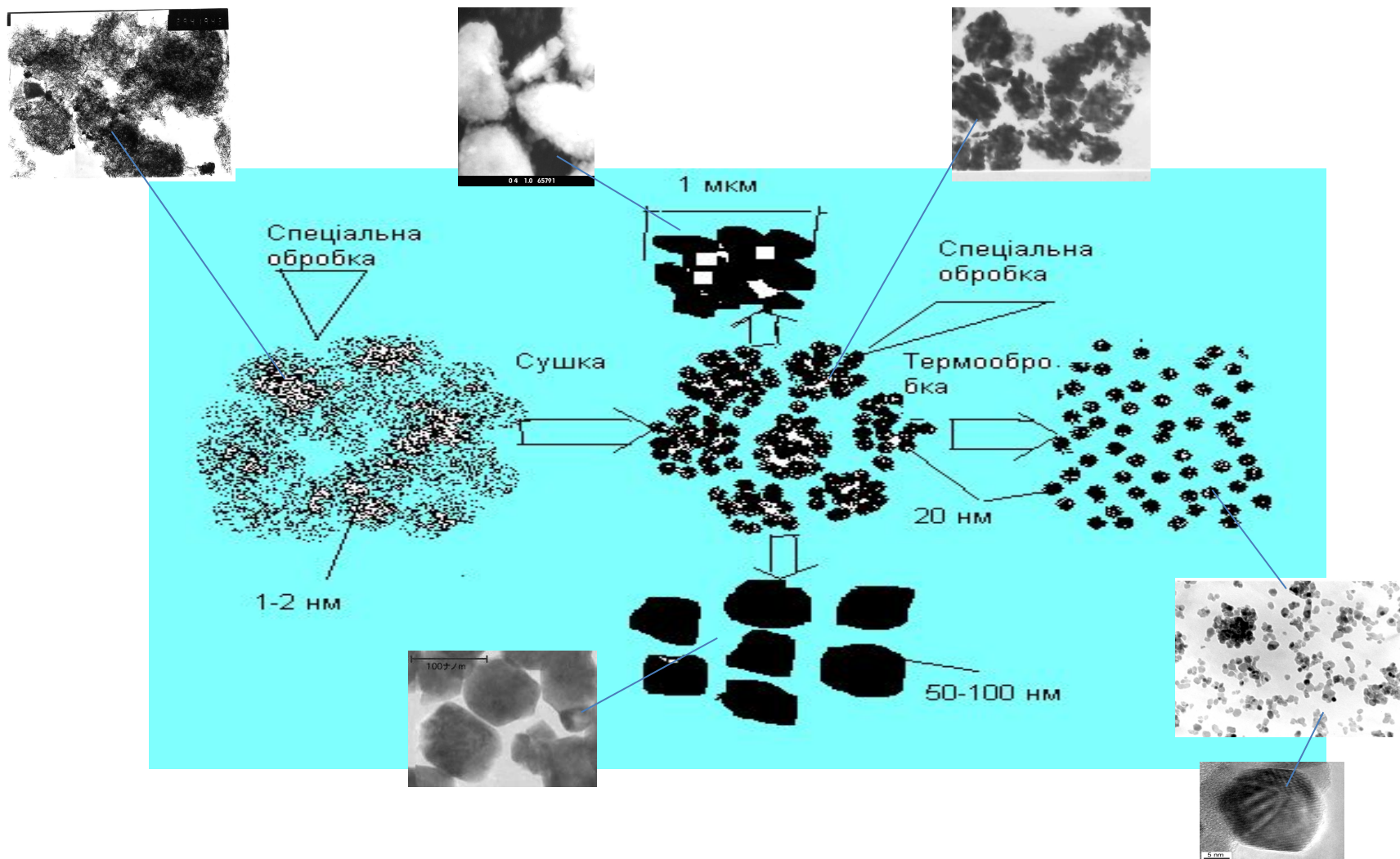


наночастка ZrO_2



частка ZrO_2

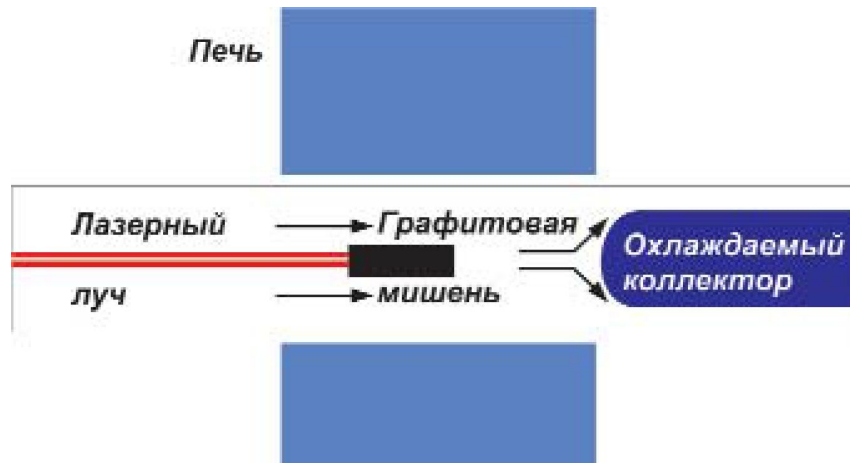
Узагальнена схема шляхів формування наноструктур стабілізованого діоксиду цирконію при отриманні його із гідроксидів



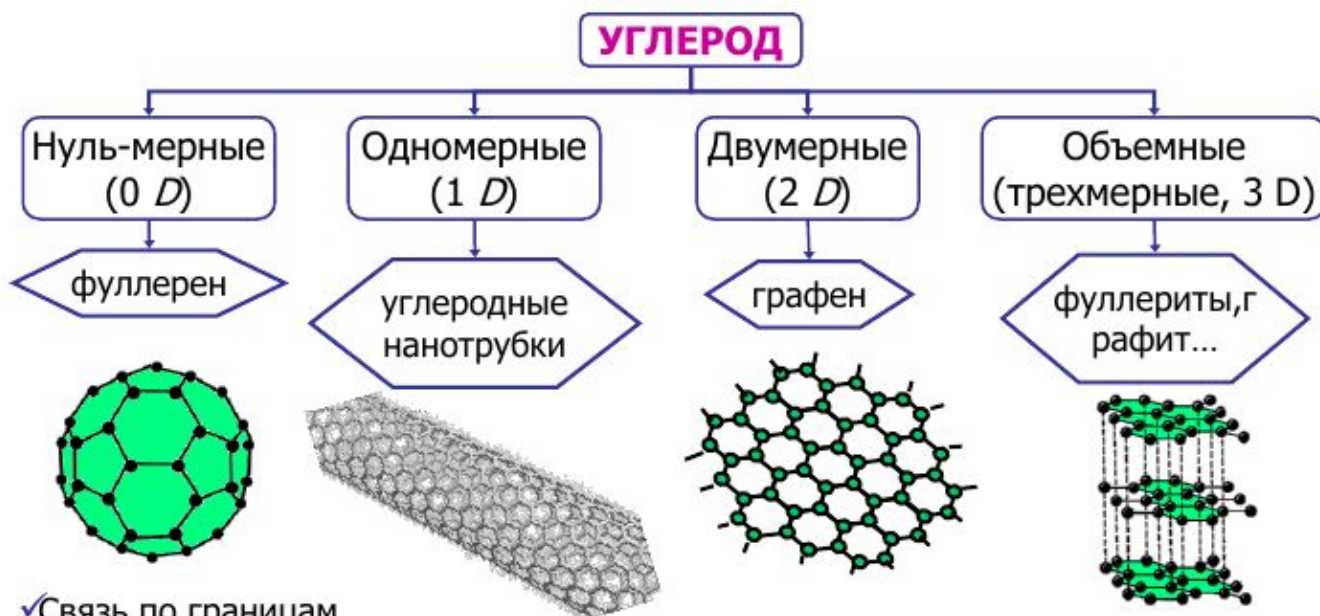
7. Основные классы неорганических наноматериалов

- Углеродные материалы
- Оксиды Me_xO_y (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3)
- Нитриды Me_xN_y
- Сульфиды Me_xS_y

Методы получения углеродных наноматериалов



7.1. Углеродные наноматериалы

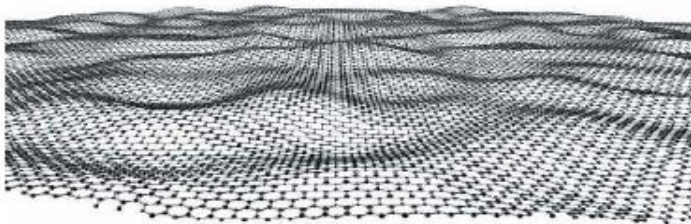


- ✓Связь по границам шестиугольник-шестиугольник: двойная (0,139 нм)
- ✓Связь по границам пятиугольник-шестиугольник: одинарная (0,144 нм)
- ✓Каждый атом имеет 2 одинарных и одну двойную связи

Графитоподобные структуры

расстояние между атомами 0,142 нм
между слоями 0,335 нм

Графен



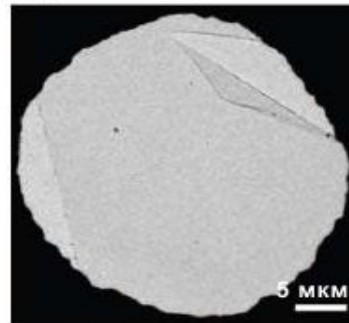
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

Nano Lett., 2008, v. 8 (8), p. 2442.

Термодинамическая стабильность моноатомного слоя графена обеспечивается гофрировкой поверхности, вызванной тепловыми флуктуациями.

Толщина плоского слоя = 0,35 нм.

Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.

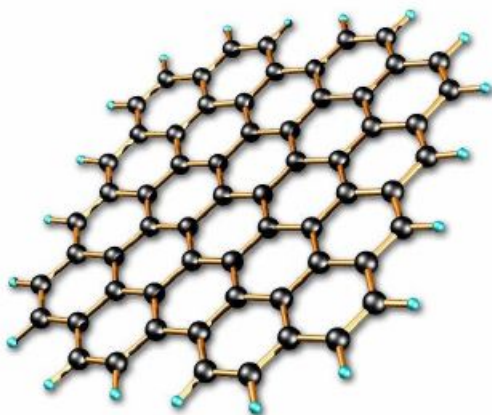


$$\frac{\text{Толщина}}{\text{Длина}} = \frac{0,35 \text{ нм}}{35 \text{ мкм}} = 10^{-5} = \frac{1 \text{ мм}}{100 \text{ м}}$$

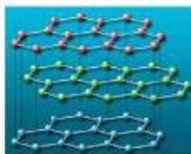
При отношении поперечных размеров к толщине $10^5 \dots 10^7$ моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, существенно превышающей его собственный вес.

Графен, фуллерен

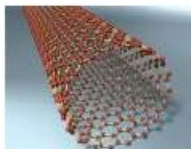
Графен (graphene) – моноатомный слой углерода



Большая поверхностная энергия должна препятствовать существованию графена в виде изолированного моноатомного слоя.



Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слои графена в виде цилиндров.



Углеродные наноконусы – слои графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

8. Наноматериалы в технологии адсорбентов и катализаторов

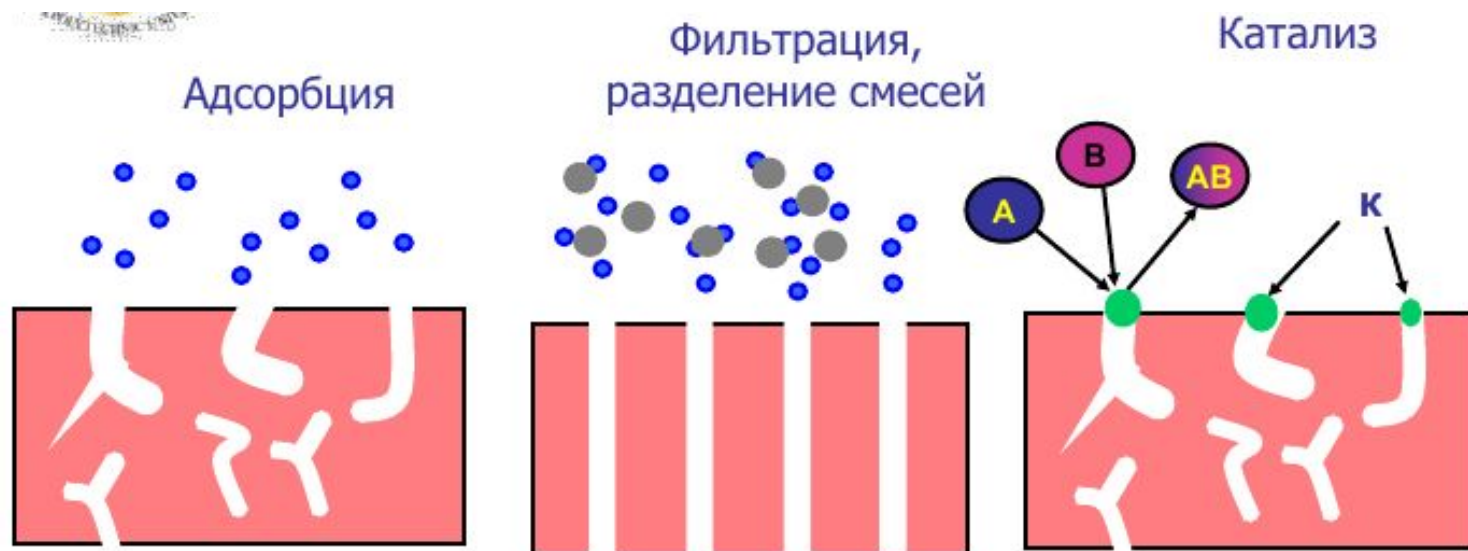
Нанопористые материалы можно рассматривать как наноконпозиционные, в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице.

- ✓ По ИЮПАК все пористые материалы делятся на три класса:
 - Макропористые ($R > 50$ нм);
 - Мезопористые ($2 < R < 50$ нм);
 - Микропористые ($R < 2$ нм).
- ✓ В пористых материалах свободная и доступная для взаимодействия с газами и жидкостями поверхность значительно превышает таковую в сплошных твердых телах.
- ✓ Это ведет к улучшению условий для гетерофазных химических и каталитических реакций, увеличению сорбционной емкости и т.д.
- ✓ Активность нанопористых материалов объясняется не только увеличением удельной поверхности: большое число атомов находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной меняет свойства материала.

Структура нанопористых материалов

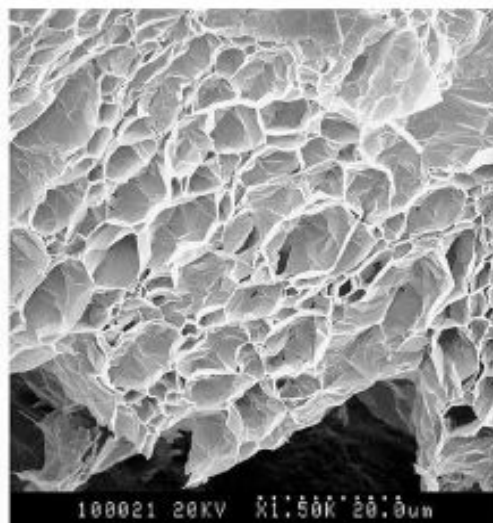
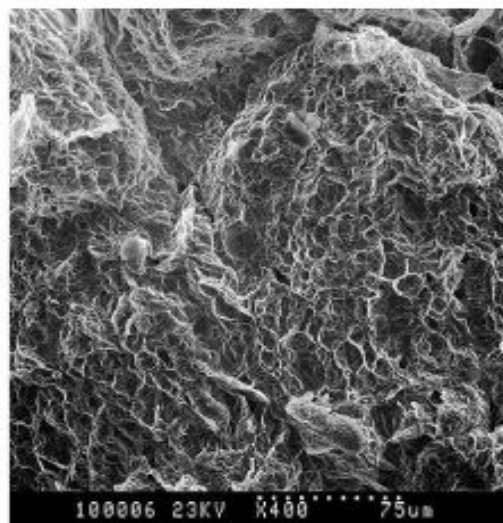
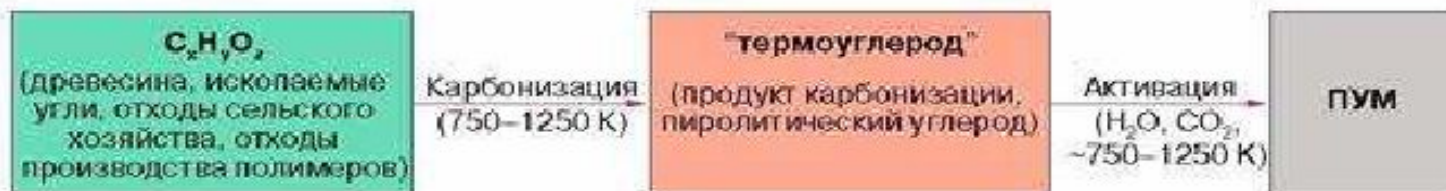


Виды взаимодействий нанопористых материалов с окружающей средой

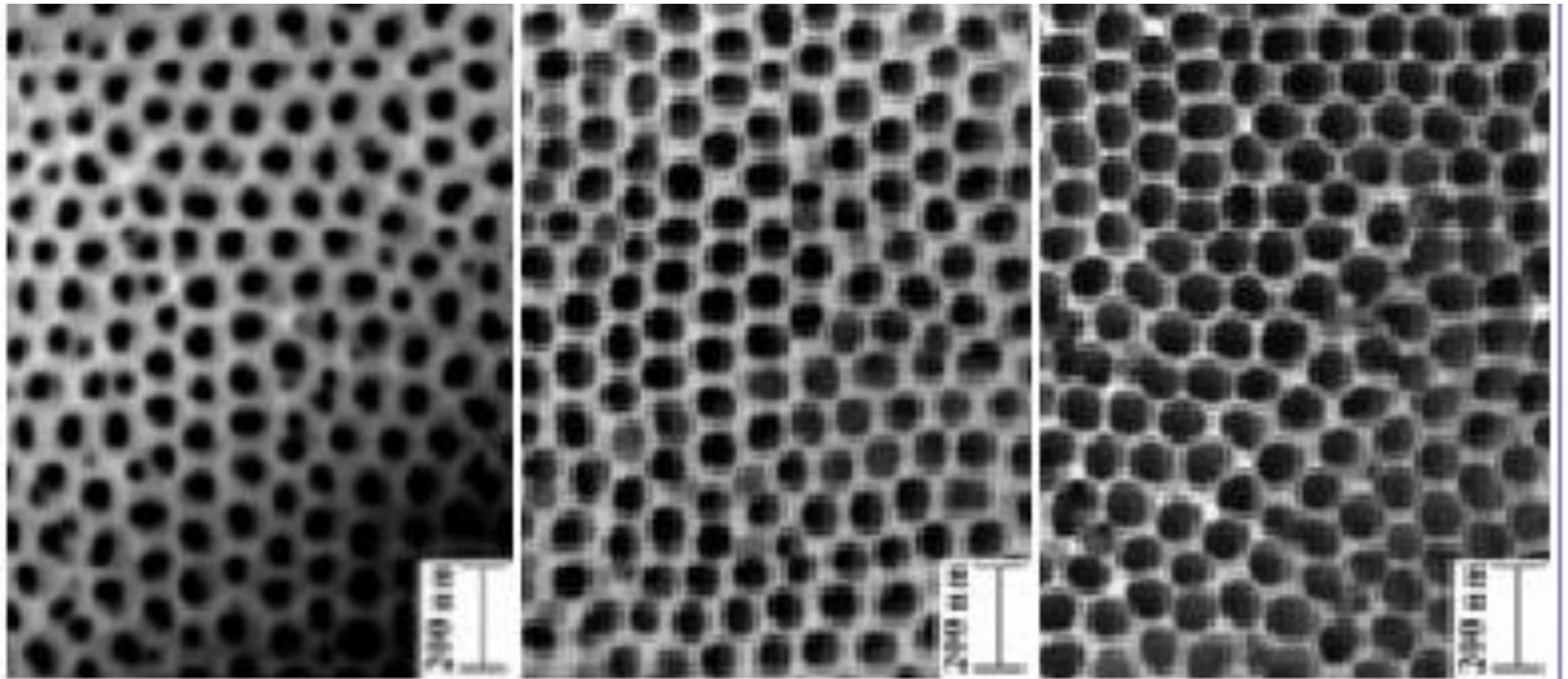


К – наночастицы катализатора;
А и В – исходные реагенты;
AB – синтезируемый продукт

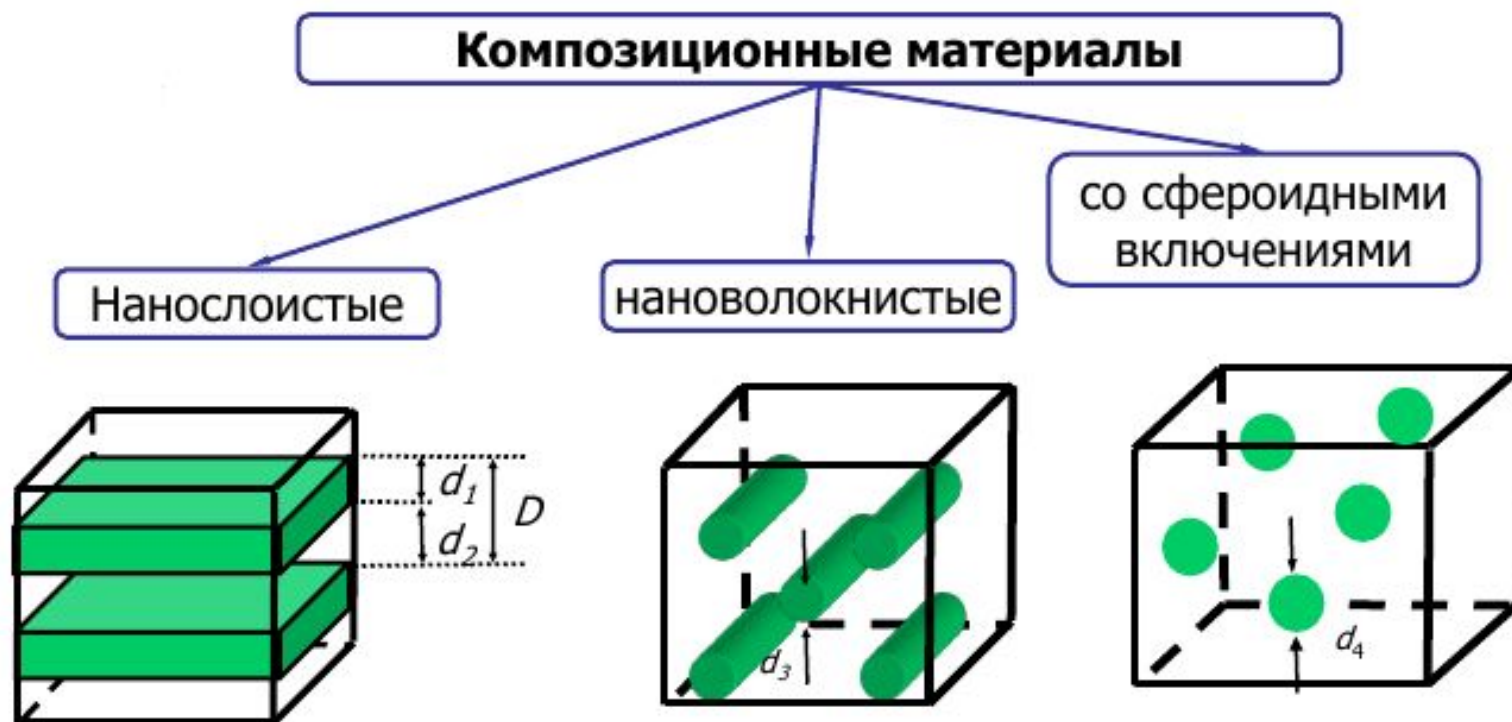
Технология получения пенографита



Вид сверху пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор, который определяется условиями анодного окисления (характером поверхности подложки, температурой, напряжением и током в цепи, концентрацией электролита и т.д.). Средний диаметр пор можно контролируемо варьировать с целью изменения характеристик конечного нанокompозита. МГУ



Структура композиционных материалов



D – периодичность чередования слоев; d – характерные размеры отдельных морфологических единиц

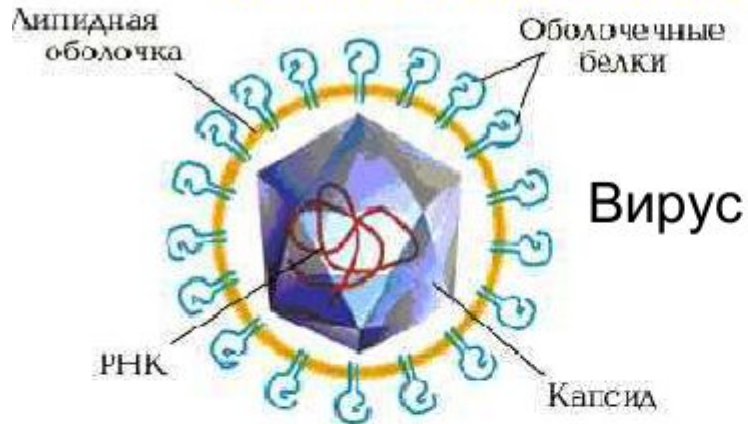
Основная литература:

- 1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: КДУ, 2006, 336 с.
- 2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192с.
- 3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматлит, 2007, 416 с.
- 4. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: Учебное пособие. М.: Издательство: Бином. Лаборатория знаний, 2008, 365 с.
- 5. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003, 336с.
- 6. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 293 с.
- 7. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. - М.: Университетская книга, Логос, 2006, 376 с.
- 8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007, 398 с.
- 9. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М: Техносфера, 2004, 384с.
- 10. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под. ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. – М. Физматлит, 2006, 552 с.

Вопросы для самопроверки

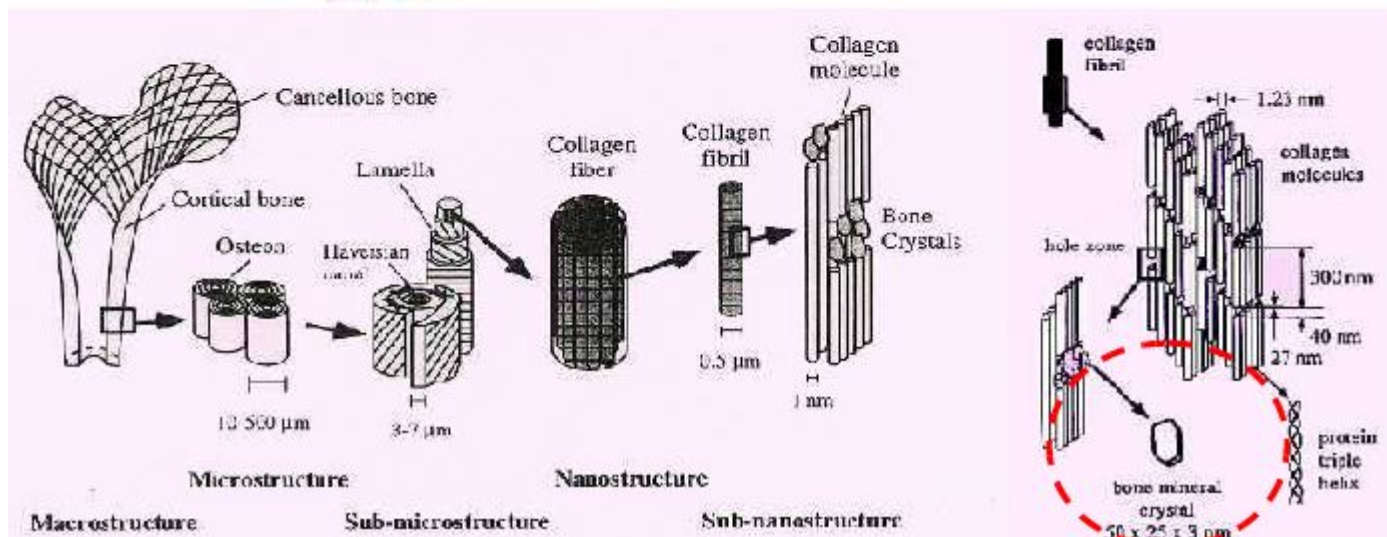
- 1. Дать определение наноматериалов, нанотехнологий и наносистем
- 2. Размерные шкалы неорганической и органической природы.
- 3. Основные этапы развития науки о наноматериалах
- 4. Основные структурные элементы наноматериалов
- 5. Назвать причины «нанобума».
- 6. Чем вызвано многообразие наноматериалов
- 7. Примеры наноматериалов, наносистем. в природе и технике .
- 8. Классификация наноматериалов по геометрическим размерам.
- 9. Классификация наноматериалов по составу , форме и распределению структурных единиц
- 10. Основные свойства наноматериалов.
- 11. Физико-химические основы получения наноматериалов
- 12. Физические и химические методы получения наноматериалов
- 13. Основные классы неорганических наноматериалов
- 14. Углеродные наноматериалы
- 15. Оксидные наноматериалы.
- 16. Нанопористые материалы
- 17. Композиционные наноматериалы
-

Мы состоим из наночастиц



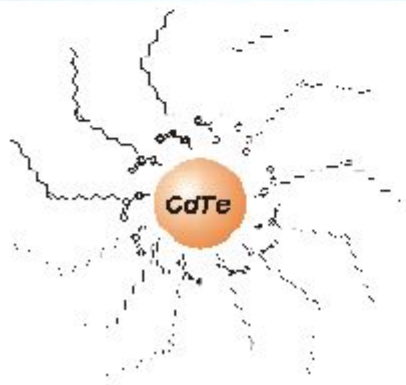
Нанообъекты
существовали всегда,
человечество уже
~25 000 лет успешно
живет среди наночастиц

Кости скелета

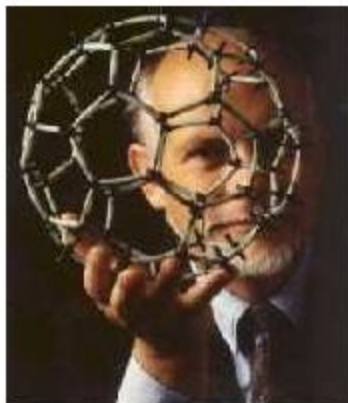




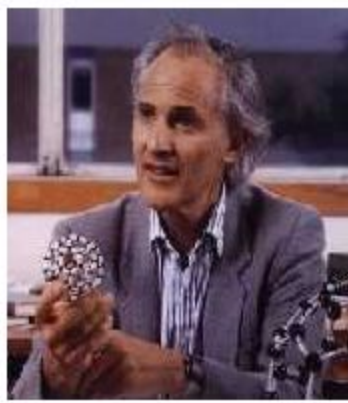
Квантовые эффекты



Нобелевская премия по химии 1996 г.



Richard E. Smalley



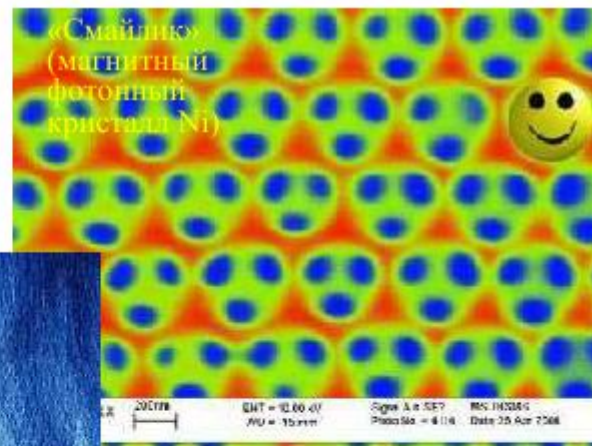
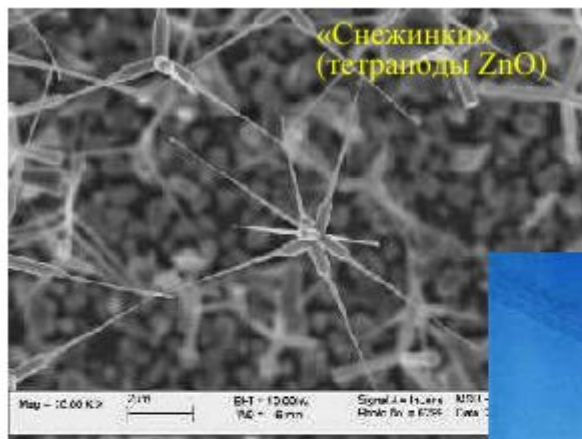
Harold W. Kroto



Robert F. Curl



Высокая плотность тока $I = 150\text{--}300\text{ A, DC}$, высокое давление газа $> 300\text{ тор}$, Ar, фиксированный зазор 1-3 мм



**Благодарю за
внимание**