

**Наночастицы,
наноструктурированные материалы.
Методы их получения.
Использование наноструктурированных
материалов в современных технологиях**

В.В. Еремин
Химический факультет МГУ

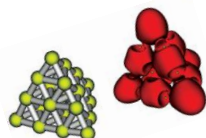
Наноструктуры и наноматериалы

- Наноструктуры – объекты, которые хотя бы в одном направлении имеют **размер от 1 до 100 нм**
- Наноматериалы – макроскопические материалы, **свойства** которых определяются наличием **наноструктур**

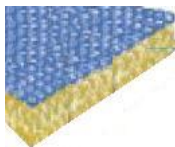
Классификация наноструктур

Сплошные

1. Наночастицы – нанокристаллы, нанокластеры (3D)



2. Нанопленки (2D)



3. Нанонити, нановолокна (1D)



4. Квантовые точки (0D)

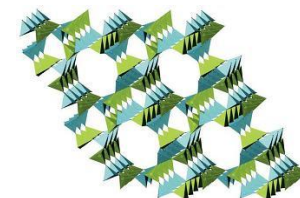


Пористые

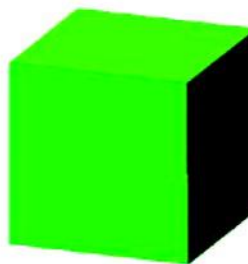
5. Нанотрубки



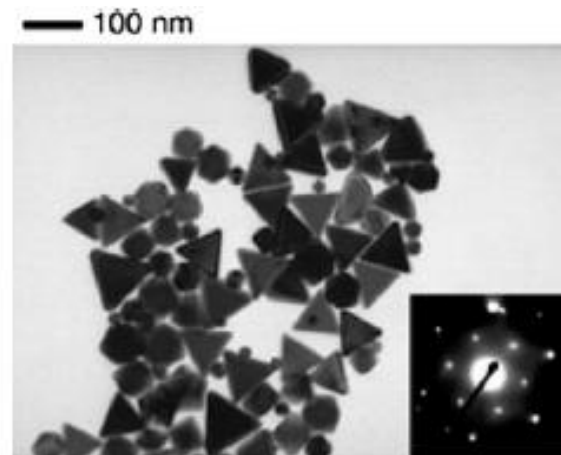
6. Объемные наноструктуры



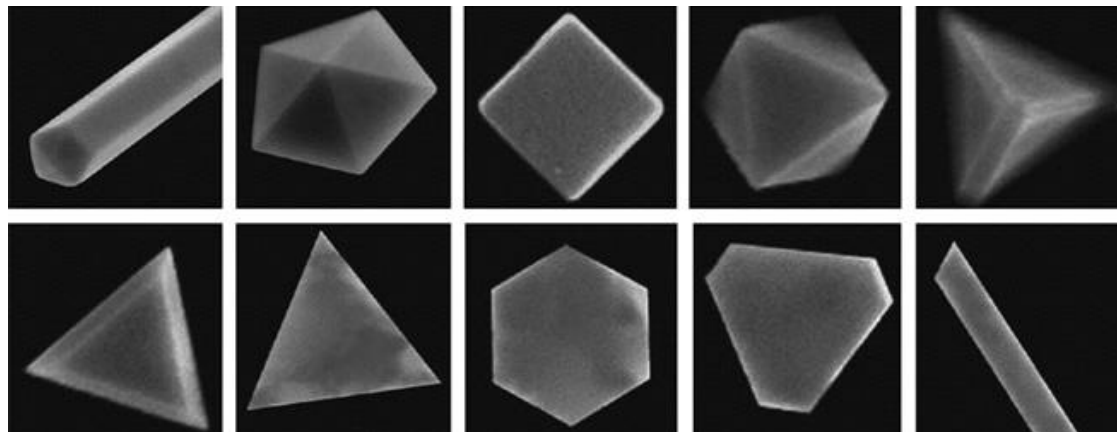
Нанокристаллы



Нанокристалл – кристалл с одним линейным размером 10–100 нм



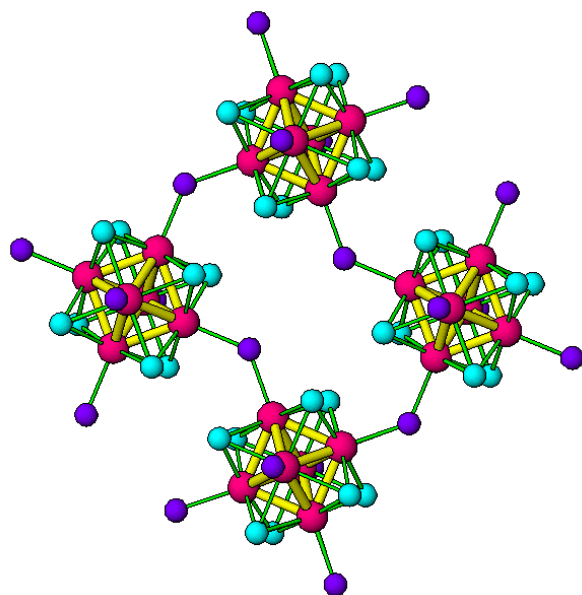
Нанокристаллы Au



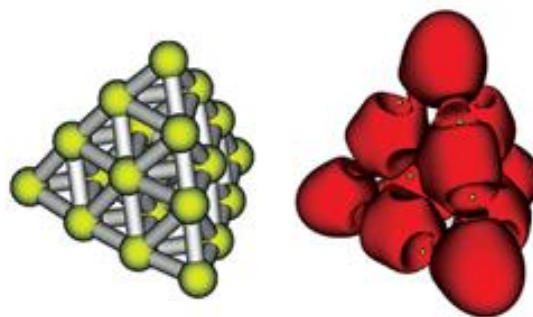
Разнообразие форм нанокристаллов Au и Ag

Нанокластеры

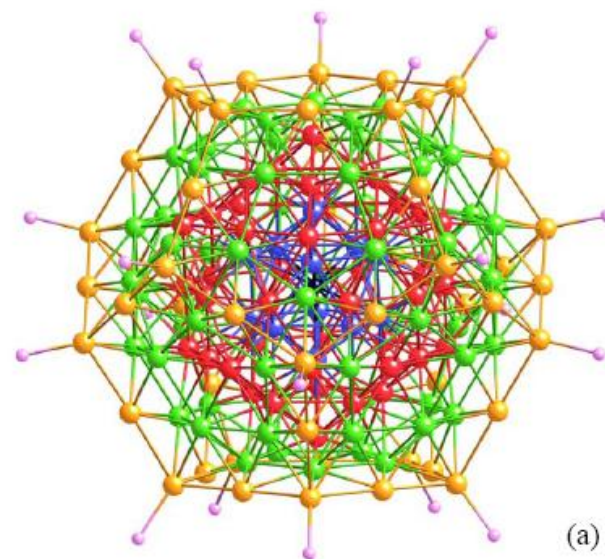
Нанокластеры – атомные или молекулярные наноразмерные структуры



Молекулярный
кластер MoCl₂



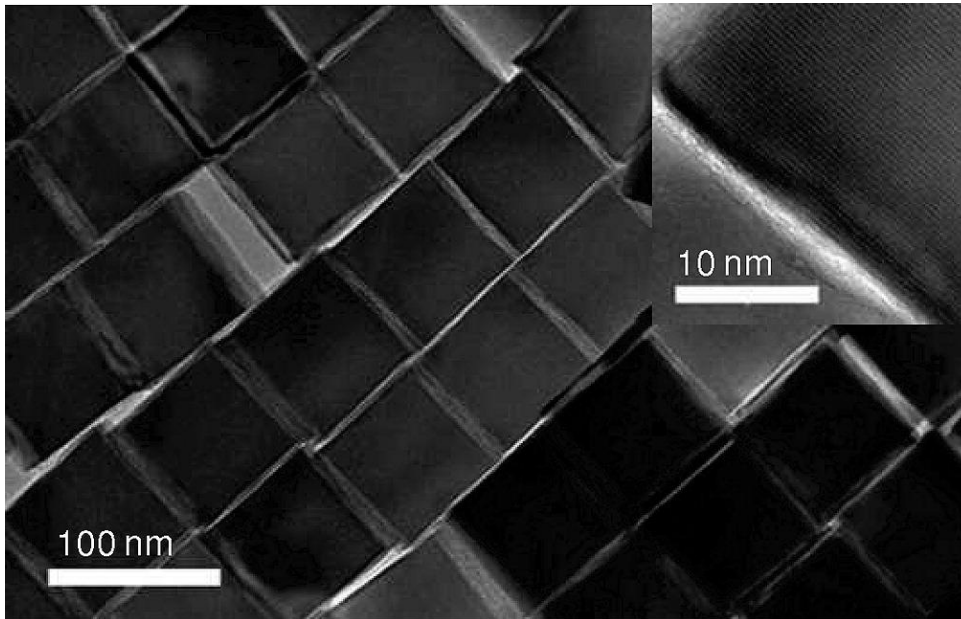
Кластер Au₂₀ и
химическая
связь в нем



Гигантский кластер Pt

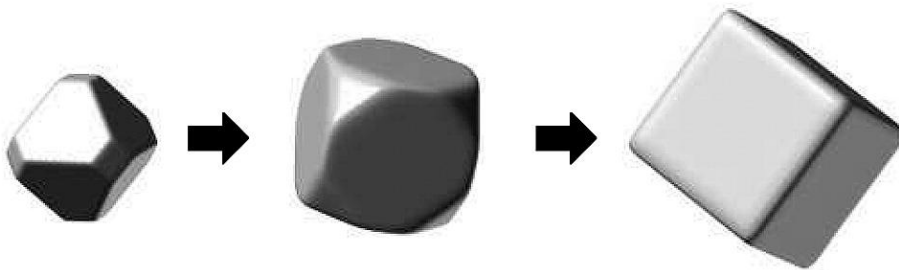
Нанопленки

Нанопленка Si



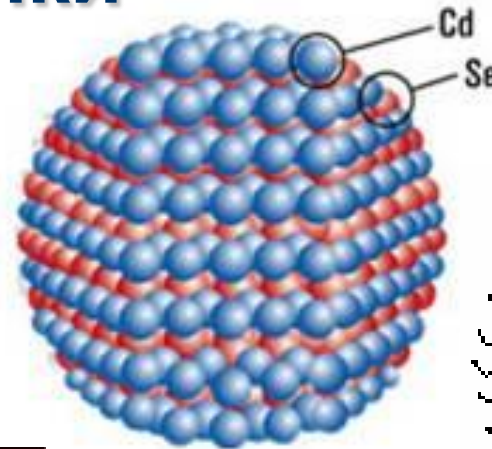
Нанокристаллы можно:

- укрупнить
- заставить изменить форму
- собрать в пленку

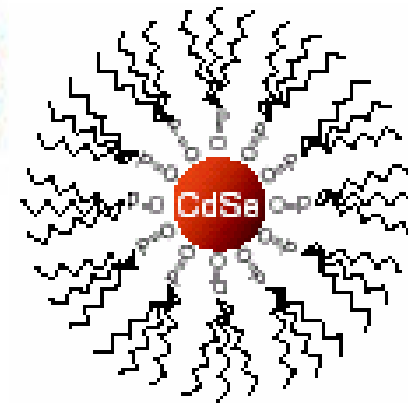


Квантовые точки

Квантовые точки – наночастицы полупроводника, покрытые слоем стабилизатора



Строение наночастицы селенида кадмия

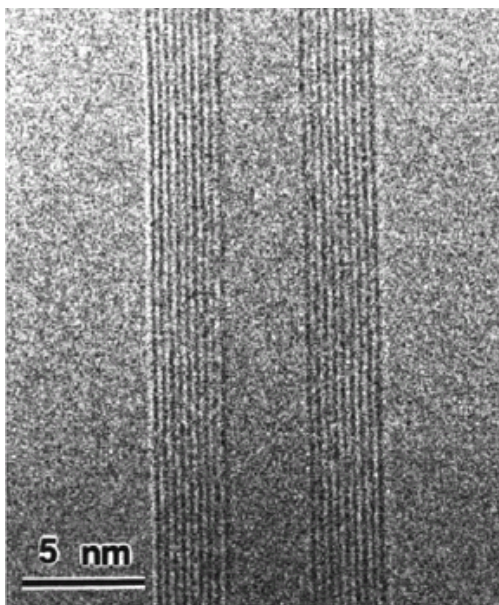
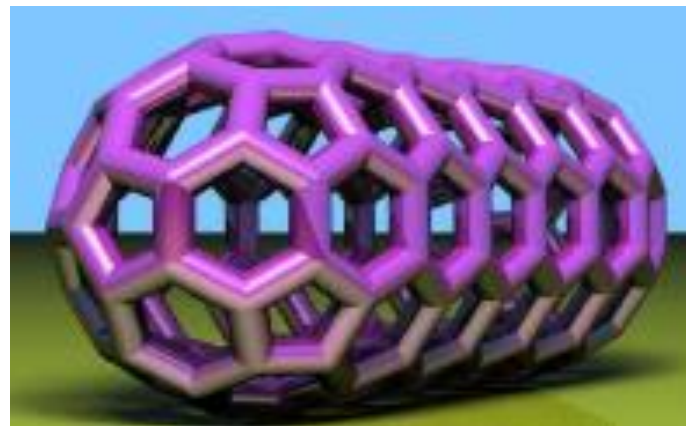
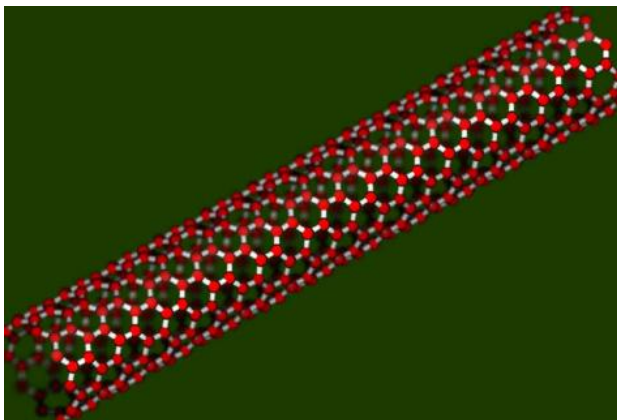


Квантовая точка в защитной оболочке



Флуоресценция квантовых точек

Нанотрубки

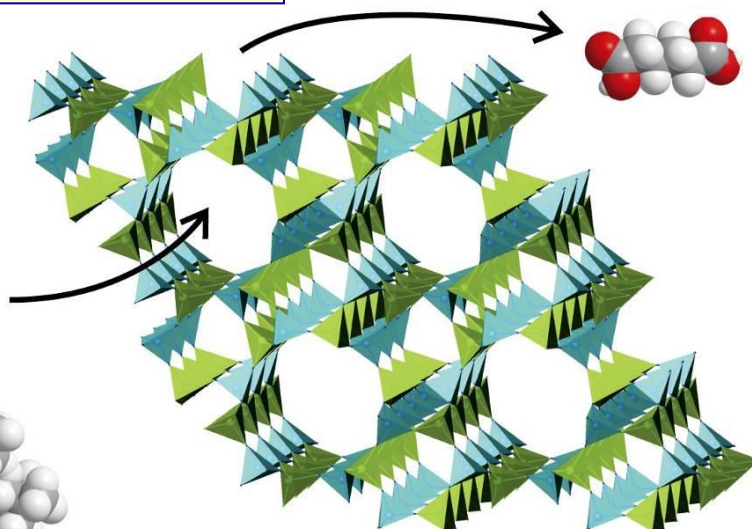


Углеродные нанотрубки:
схемы строения и микрофотография

Пористые объемные наноструктуры – цеолиты

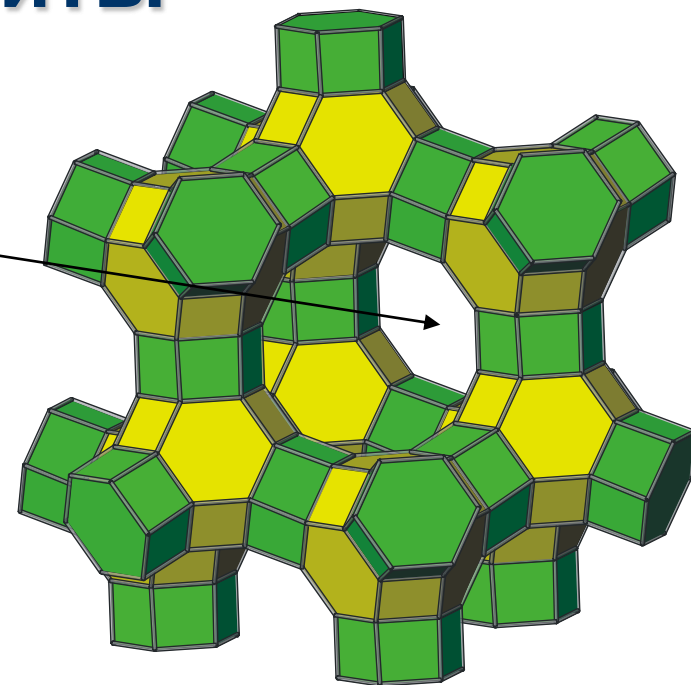
Типичный цеолит – это алюмосиликат натрия. В его кристаллической структуре есть каналы и поры разного размера

компактная молекула проходит



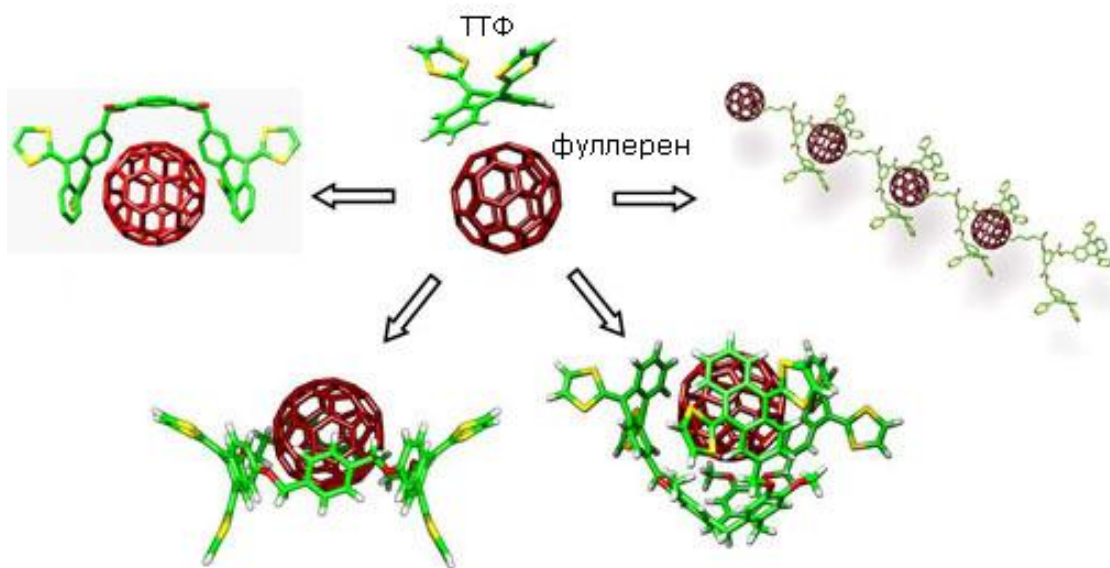
объемная молекула остается внутри

Размер пор
0.4-3 нм



Супрамолекулярные структуры

Ансамбли молекул (*супермолекулы*), соединенных за счет **нековалентных межмолекулярных взаимодействий**, например водородных или ван-дер-ваальсовых связей

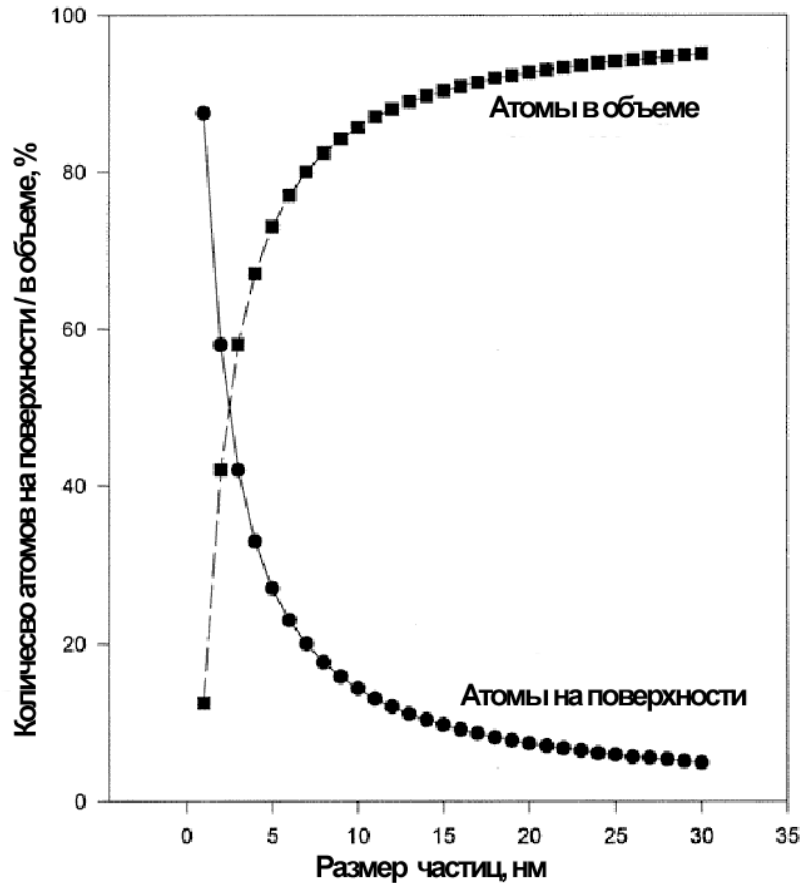


Супрамолекулярные
комплексы
ТТФ («хозяин») и
фуллерена («гость»)

Общие свойства наноструктур

- Новые по сравнению с объемным телом свойства
- Большая роль поверхностных эффектов
- Зависимость свойств от размера частиц
- Высокая **реакционная** способность
- Способность к взаимодействию с **живыми системами**

Роль поверхности



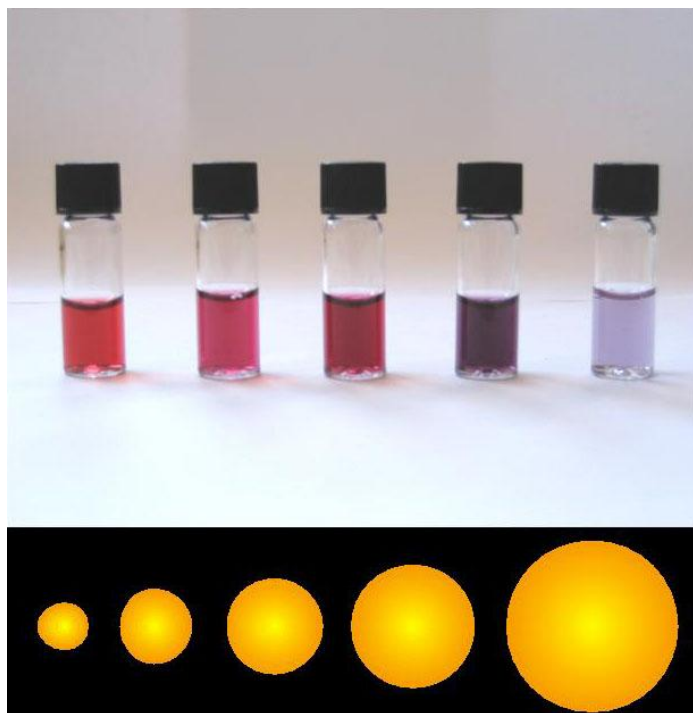
При **уменьшении** размера частиц **в n раз** общая площадь поверхности S при заданном объеме V **возрастает в n раз**.

$$\frac{S}{V} \sim \frac{1}{r}$$

Зависимость доли атомов на поверхности и в объеме наночастиц от размера частиц

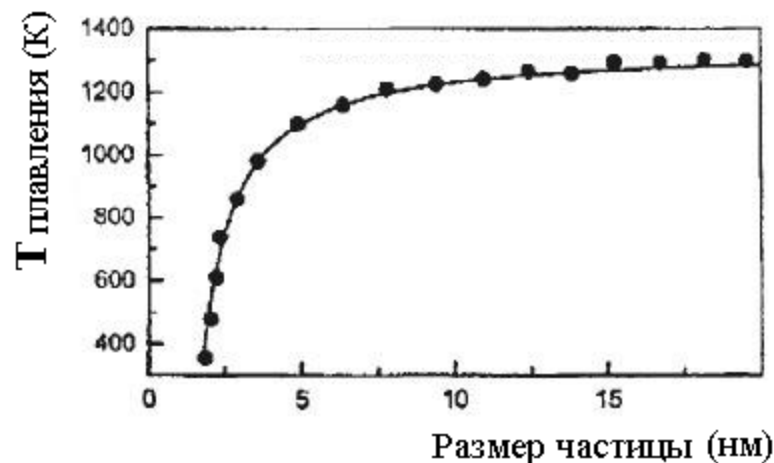
Размерный эффект

Зависимость физических и химических свойств наноматериала от размера составляющих его частиц



Зависимость цвета зольей золота от размера частиц

Зависимость т.пл. золота от размера частиц



Чем объясняется размерный эффект

Возрастание удельной поверхности
с уменьшением размера частиц

Поверхностные эффекты

Дополнительное (поверхностное)
давление

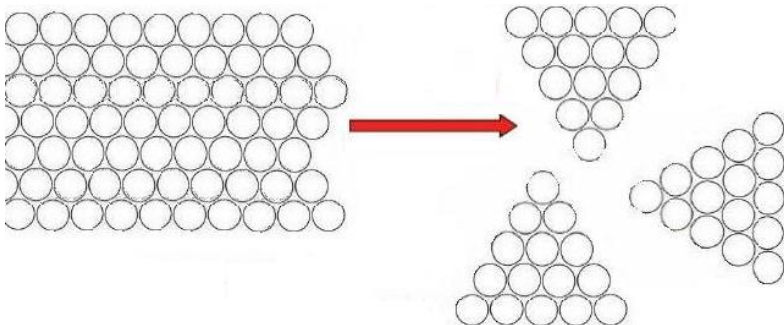
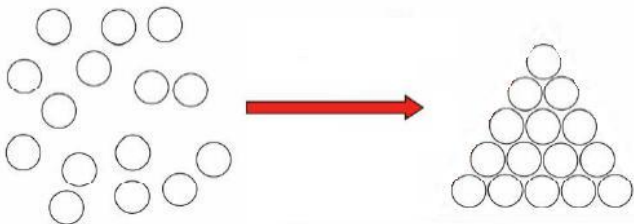
Увеличение химической
активности

Изменение термодинамических свойств:

- а) энергии Гиббса;
- б) давления пара над веществом;
- в) электродных потенциалов
(ок.-восст. активности);
- г) константы равновесия.



Основные подходы к синтезу наноструктур

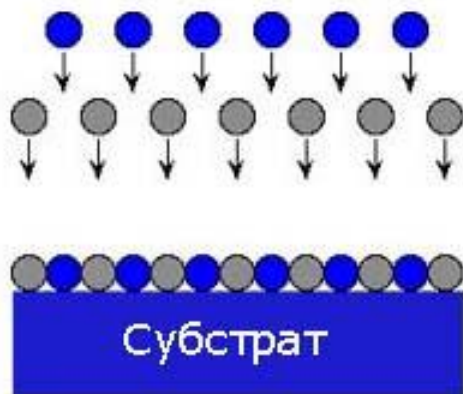
Физический	Химический (биохимический)
<p data-bbox="115 454 1000 616">«сверху вниз» – дробление более крупных частиц, измельчение, дезинтеграция, диспергирование</p> 	<p data-bbox="1052 454 1806 616">«снизу вверх» – из отдельных атомов и молекул укрупнение, агломерация, агрегация</p> 

Осаждение из газовой фазы

физическое

physical vapor deposition

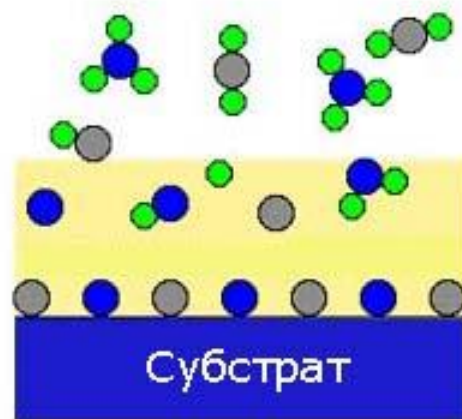
PVD



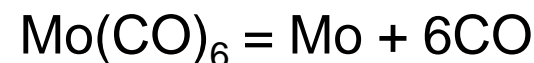
химическое

chemical vapor deposition

CVD



На поверхности происходит
полный пиролиз (разложение)



Реакция, происходящая
при химическом осаждении
наночастиц молибдена

Структура и свойства нанообъекта сильно
зависят от условий эксперимента

Физическое осаждение

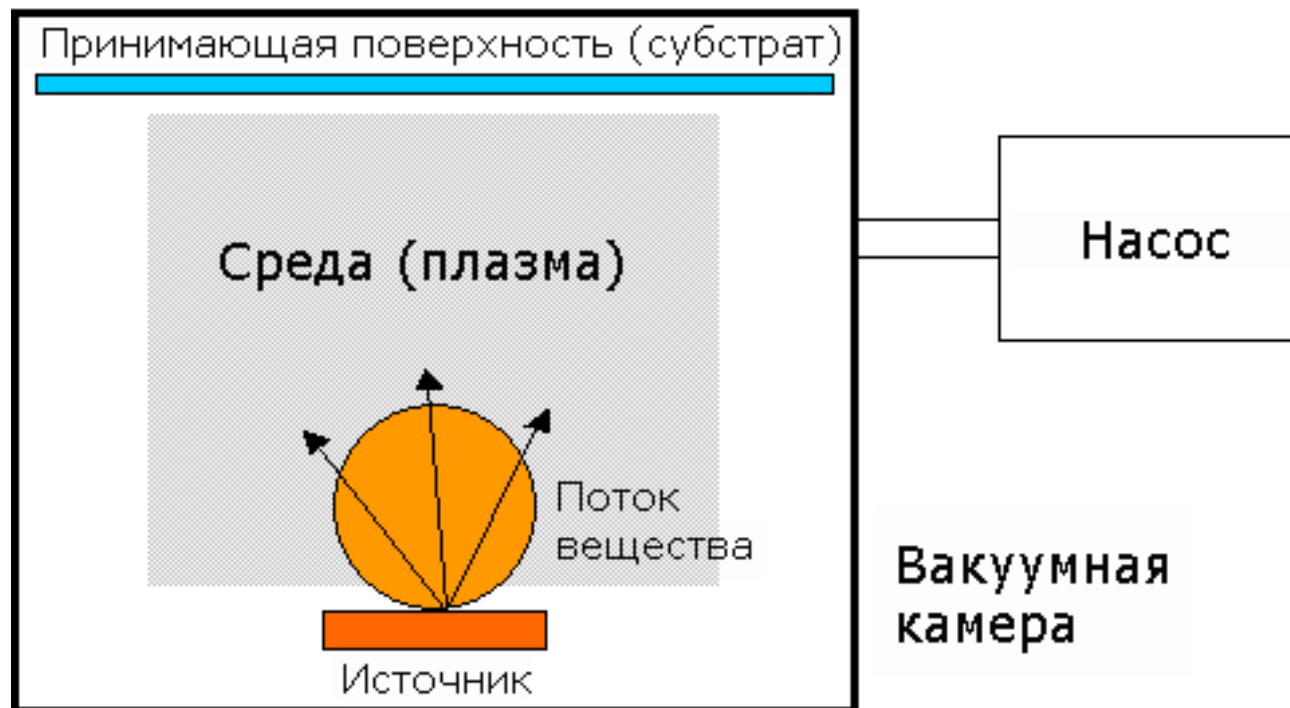


Схема устройства для
физического осаждения
из газовой фазы

Химическое осаждение

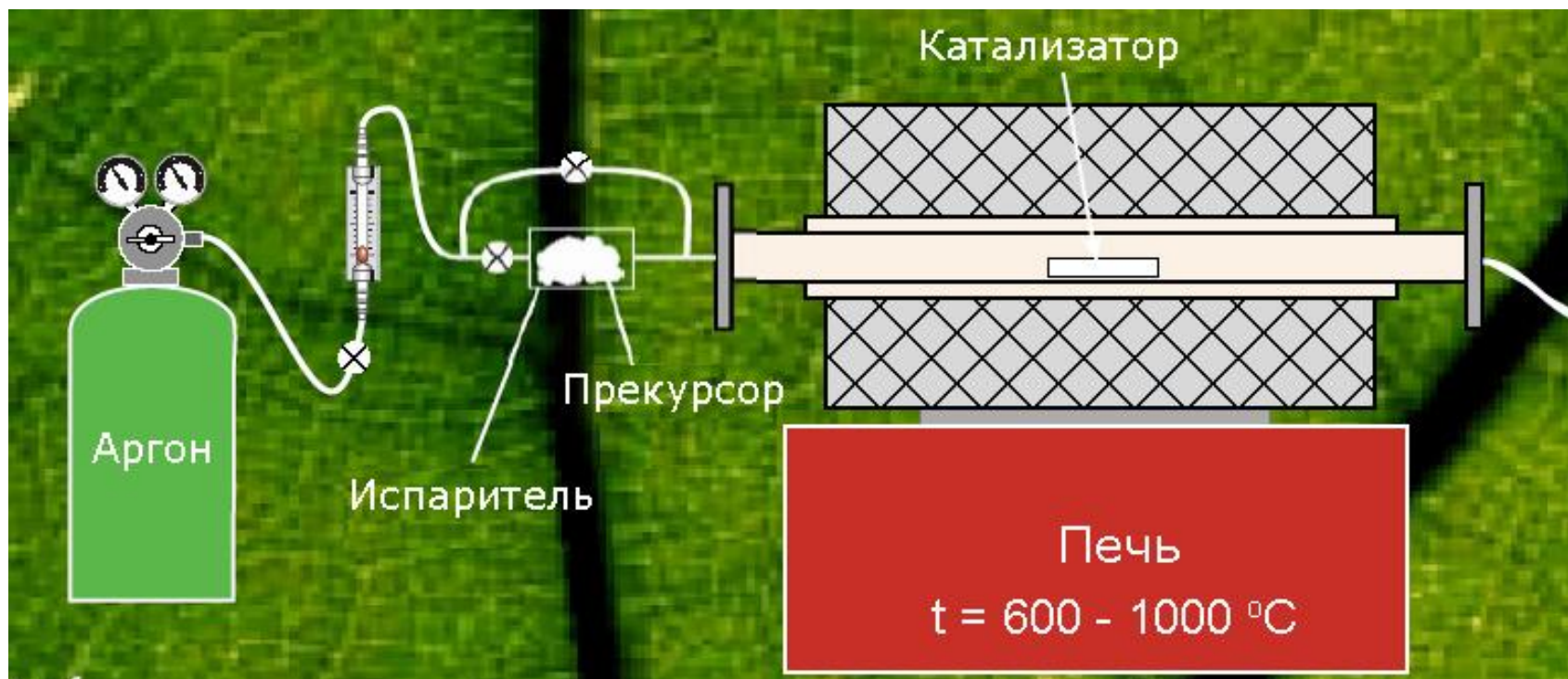
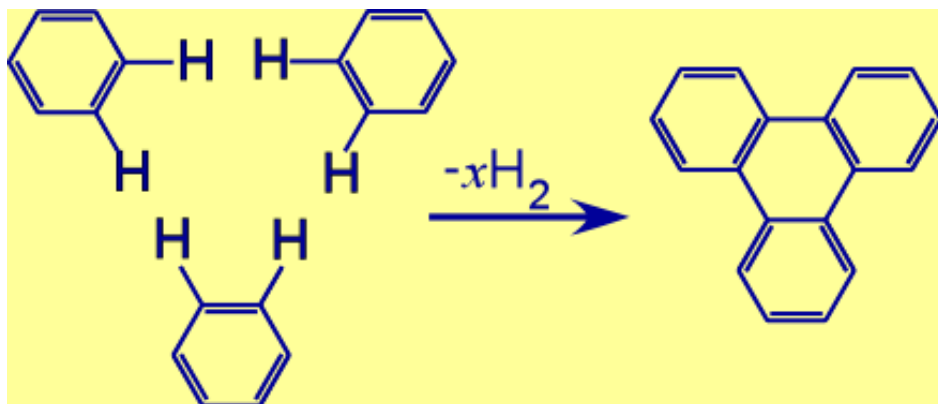
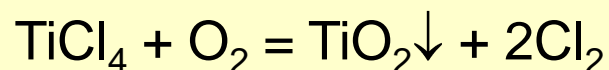
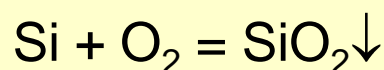
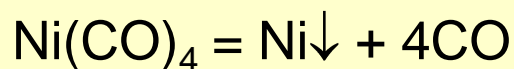
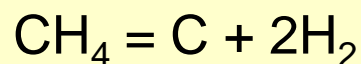


Схема устройства для
химического осаждения
из газовой фазы

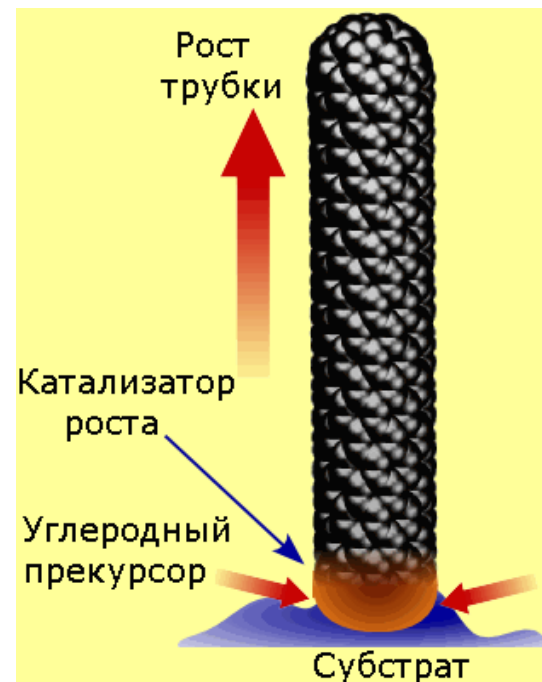
Химические реакции при осаждении



Образование графенового слоя из бензола



Химические реакции, используемые для
осаждения наночастиц различного состава

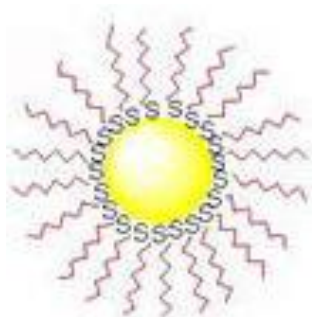


Формирование нанотрубки
на катализаторе

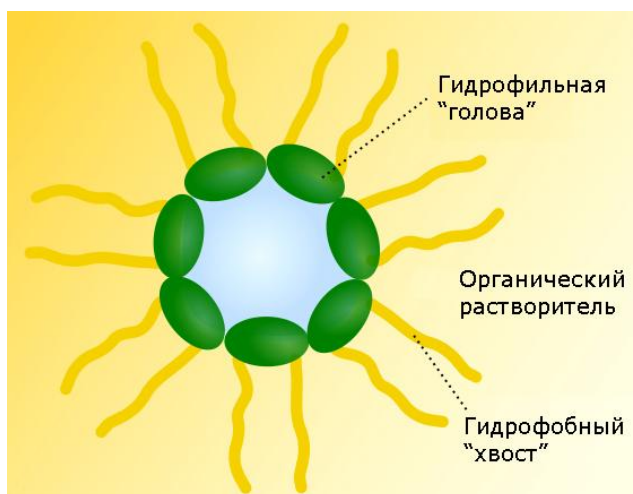
Реакции в растворах

Восстановление солей золота в присутствии ПАВ:

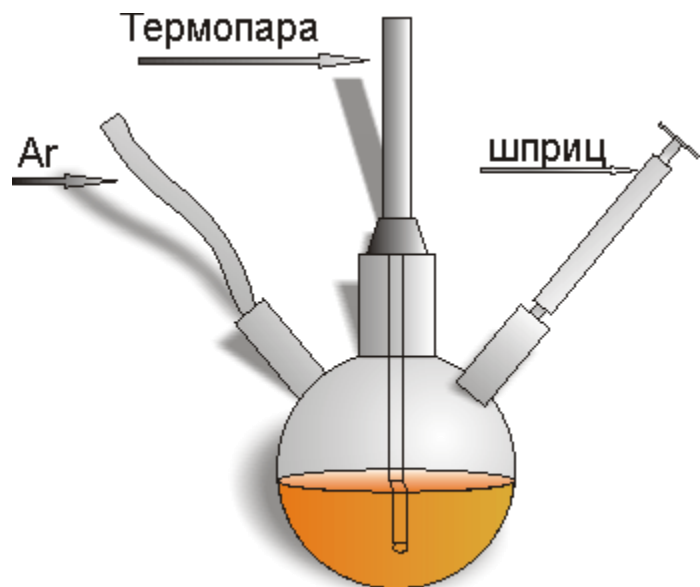
а) в воде, стабилизатор – RSH:



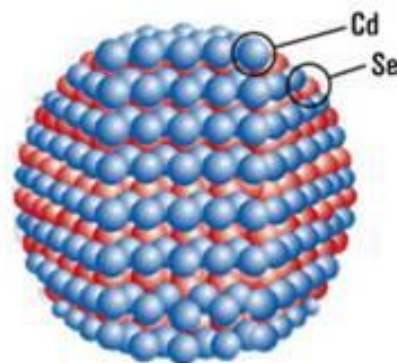
б) в толуоле, стабилизатор – $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$



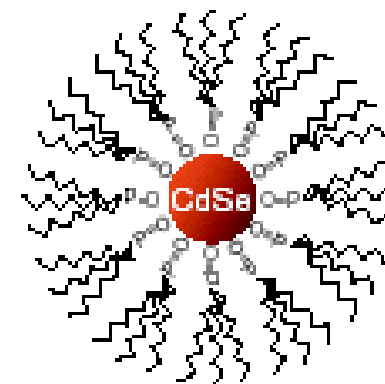
Синтез квантовых точек CdSe



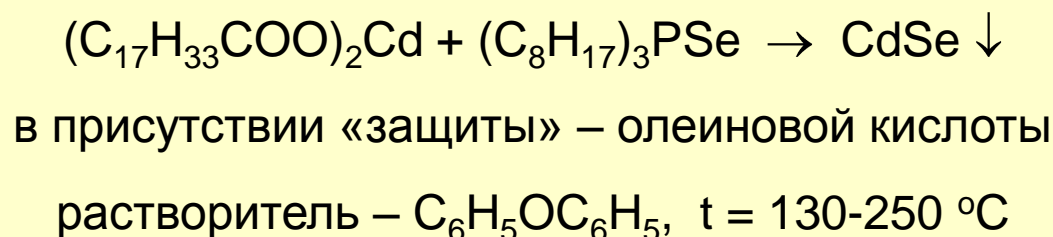
Аппаратура для синтеза



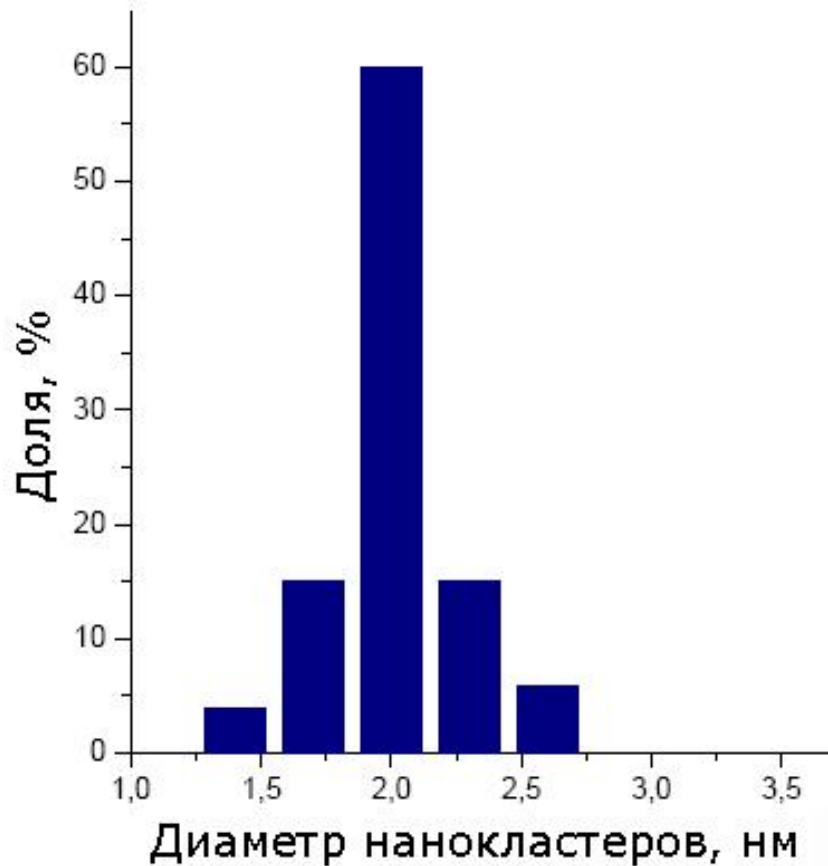
Кристалл CdSe



Квантовая точка
в защитной оболочке



Распределение по размерам



При любом методе синтеза
всегда существует
распределение по размерам

Чем уже это распределение,
тем лучше метод синтеза

Зависимость доли частиц от их диаметра

Биохимический метод – самосборка с помощью ДНК

Система нуклеиновых кислот, которая действует в земной жизни, это – оптимизированное (через эволюцию) **воплощение химии**. Почему бы человеку не использовать ее для создания чего-то нового, возможно красивого, может быть полезного, но однозначно необычного?

Р. Хоффман, 1994

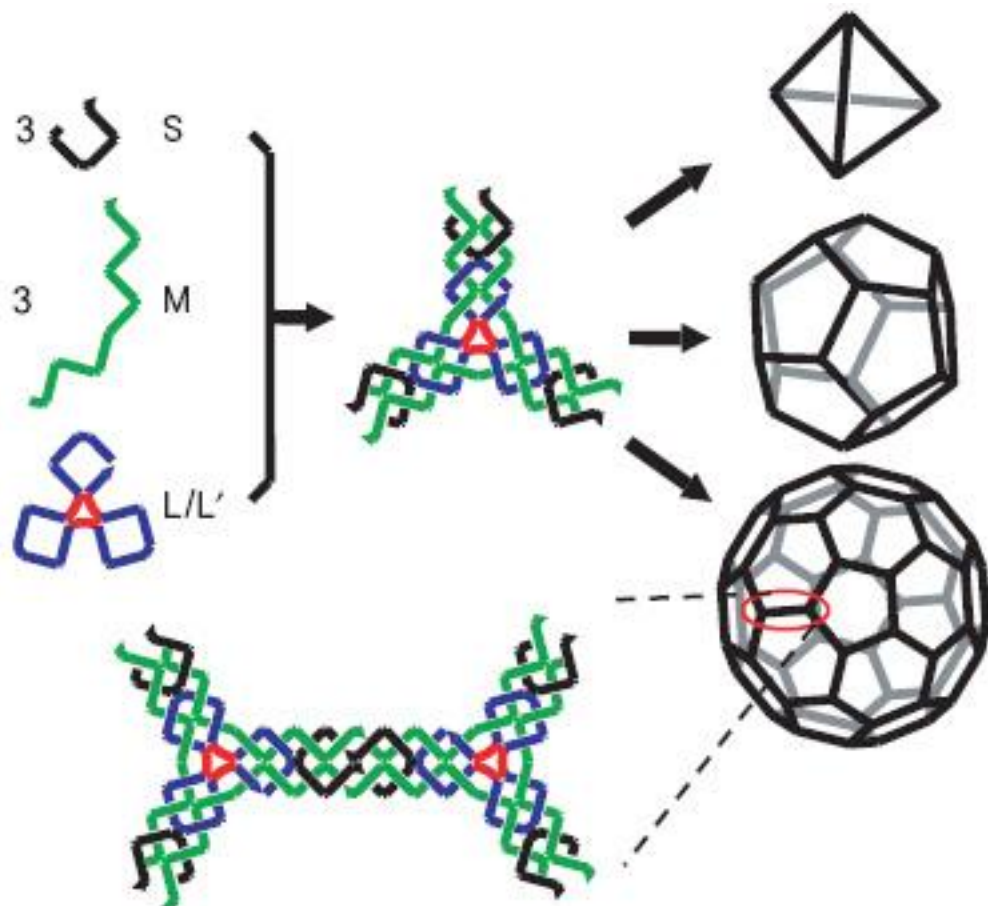


Нед Зиман – «отец»
ДНК - нанотехнологий

Идея использовать ДНК как структурный материал для самосборки «снизу-вверх» – Н.Зиман, 1982

В основе самосборки структур из ДНК – **комплементарность**: А-Т, Г-Ц

Структуры, полученные из небольших ДНК самосборкой



Тетраэдр 20 нм,
из 75 нМ раствора

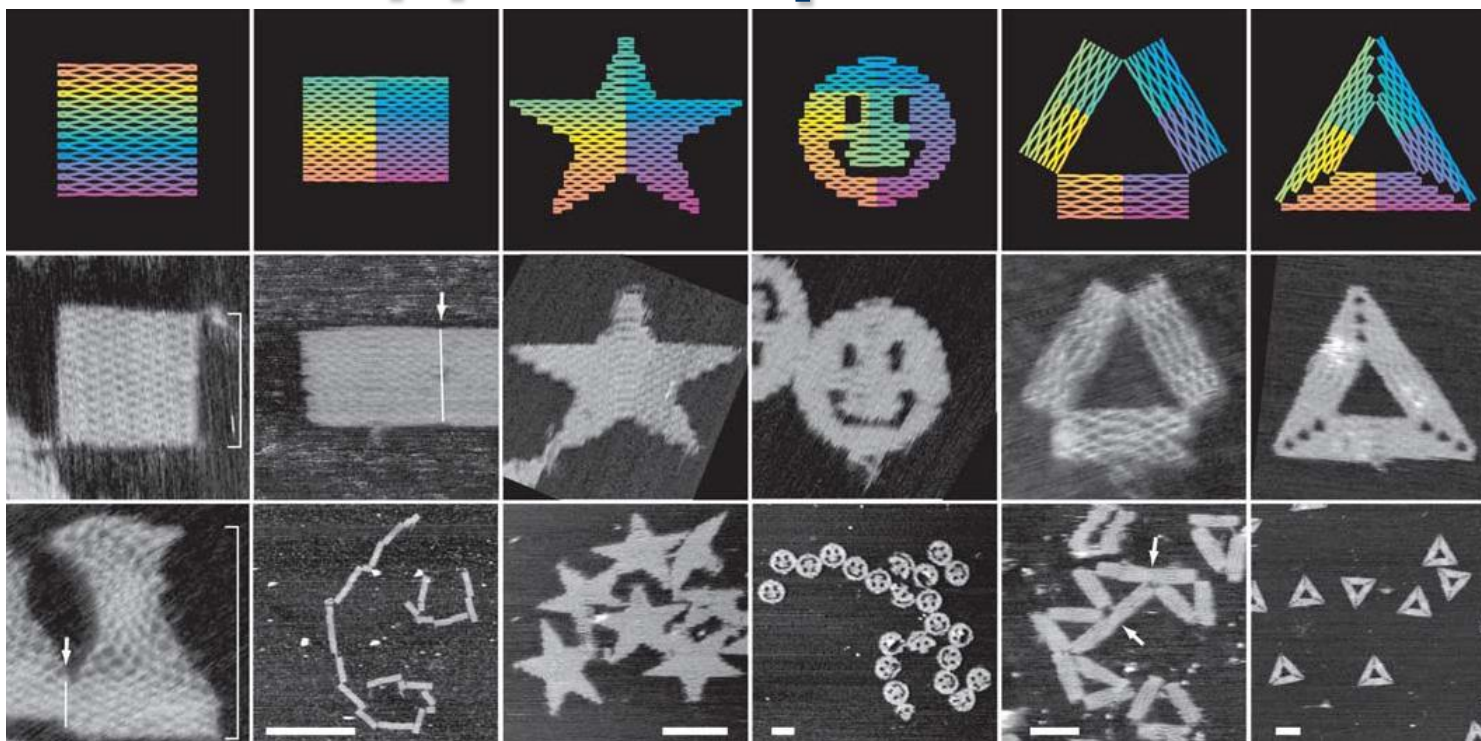
Додекаэдр 40 нм,
из 50 нМ раствора

«Фуллерен» 100 нм,
из 500 нМ раствора

ДНК – оригами

модели

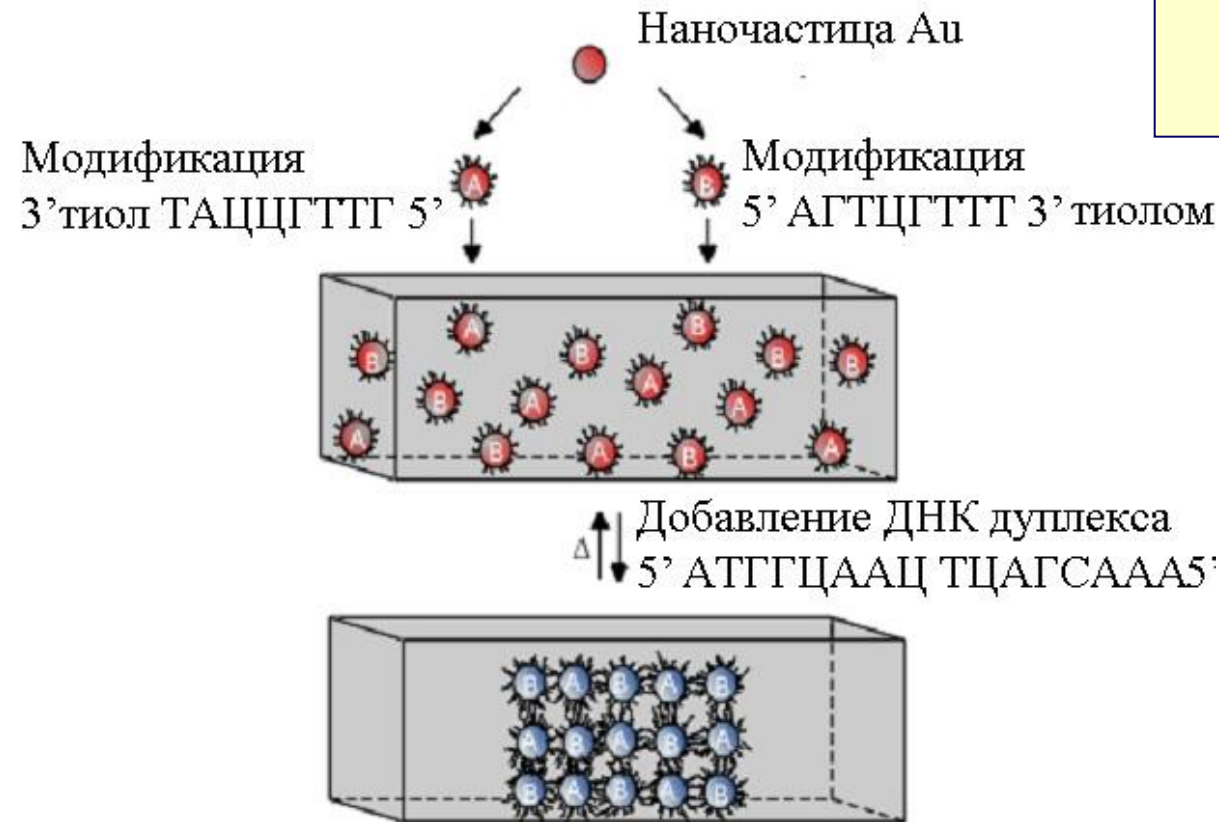
АСМ-
изображения



Белый отрезок – 100 нм

Самосборка наночастиц с помощью ДНК-модификации

Структуры можно собирать не только из ДНК, но и с помощью ДНК



Нанонаука и нанотехнологии

Идея (ученые)



Технология (инженеры)



Производство (инженеры)



Рынок (маркетологи, менеджеры)

**Инновационный путь
от научной идеи к
нано-продукту**

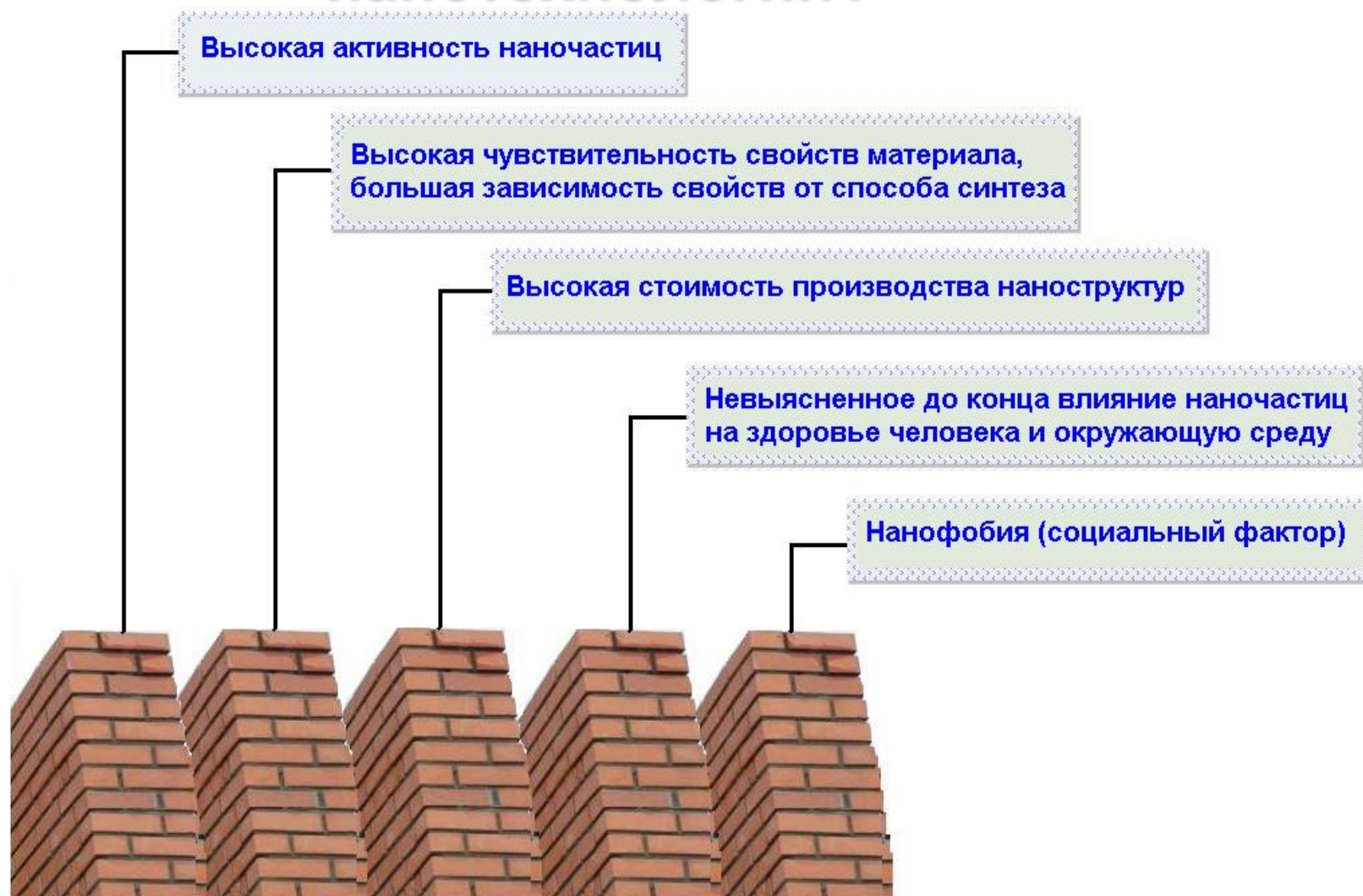
Практическое применение наноматериалов (настоящее)

- Создание **конструкционных материалов** с улучшенными свойствами – сплавов, керамик, композитов
- Материалы и технологии для **машиностроения** – добавки к топливам, смазочные и абразивные материалы (наноалмазы)
- Изготовление **покрытий и защитных пленок**
- **Сорбенты** – материалы с уникальными адсорбционными свойствами
- **Фильтры** для очистки жидкостей на основе наноструктурированных мембран
- **Магнитные материалы** с повышенной плотностью записи
- **Катализаторы** для очистки выхлопных газов

Перспективные нанотехнологии



Что мешает быстрому внедрению нанотехнологий?



Основные выводы. 1.

- Приставка «нано» характеризует **размер** нанобъектов. Их свойства изучает **нанонаука**, а практические приложения основаны на **нанотехнологиях**.
- Нанобъекты **очень разнообразны** по структуре и размерам. Основными типами нанобъектов считают **кристаллы, кластеры, пленки, нити и трубки** (все – с приставкой «нано»).
- Вещества, состоящие из наночастиц, характеризуются большой поверхностью и высокой реакционной способностью. Их **свойства зависят от размера** частиц.
- Все методы синтеза нанобъектов подразделяют на два класса:
физические («сверху-вниз») и
химические («снизу-вверх»).

Основные выводы. 2.

- Объем знаний в нанонауке постоянно растет. **Небольшая часть** этих знаний может быть трансформирована в **технологии**, остальные представляют собой достижения фундаментальной науки.
- В основе нанотехнологий лежат **естественные науки** (физика, химия, биология), а также **инженерные дисциплины** и **математика**.
- Наноматериалы **уже сейчас** нашли многочисленные применения. В дальнейшем **их роль** будет только **возрастать**.

Благодарности

В данной презентации использованы, с разрешения авторов, материалы лекций акад. Ю.Д. Третьякова, проф. Е.А. Гудилина, проф. А.В. Шевелькова и проф. М.В. Коробова для сотрудников госкорпорации РОСНАНО.