Преподавание нанохимии и нанотехнологий в школе

А.А. Дроздов

Содержание

Предисловие

Раздел 1. Программа элективного курса «Введение в нанохимию»

Раздел 2. Тематическое поурочное планирование элективного курса

Раздел 3. Методические рекомендации учителю

Раздел 4. Химический нанопрактикум для средней школы

Литература

Предисловие

В последние годы на школьников обрушивается колоссальный поток информации, связанный с созданием материалов, устройств, бытовых предметов, в названиях или в описаниях к которым присутствует приставка «нано». Речь идет о нанороботах, нанотермометре, нановесах, нанолифте, нанодвигателях, нановыключателях, нановолокнах и о многом другом. Учитель средней школы должен быть готов не только отвечать на неизбежно возникающие у школьников вопросы, но и уметь связанно, систематически излагать материал, выступать в качестве «фильтра», отделяющего реальные достижения науки от домыслов журналистов. Заметим сразу, что время «классических» наук проходит. Все более мощными и более востребованными становятся «межпредметные» направления, науки, возникающие на стыке традиционных областей. К числу таких дисциплин и относится «нанонаука», наука о веществах, состоящих из частиц размером от 1 до 100 нм, о и материалах, которые создают с использованием таких веществ. Наука имеет как фундаментальные, так и практические цели. Именно последние наиболее важны для экономики и определяют финансирование науки. Практический выход нанонаука находит в нанотехнологии, то есть в разработке методов создания наноматериалов и молекулярных наноустройств.

Выпускники средней школы независимо от того профиля, на котором они специализируются, должны иметь представление о нанонауке и нанотехнологии как межпредметных естественно-научных дисциплинах. Большое внимание, уделяемое им в печати и в Интернет-ресурсах, позволяет активно обращаться к использованию компьютерных и Интернет-технологий обучения, в том числе дистанционных. В отечественном образовании традиционно сложилась предметная схема обучения, которая за десятилетия доказала свою эффективность. Однако бурное развитие межпредметных дисциплин, особенно заметное в последние годы, стало создавать противоречия внутри традиционной предметной схемы. Ее удается преодолеть лишь в непрофильных классах, где весь естественнонаучный цикл представлен единым блоком «Естествознание». При планировании такого блока необходимо выделить нанонауку и нанотехнологии в отдельный раздел, демонстрирующий горизонтальные связи между различными разделами курса. Однако малый объем часов, отводимых на преподавание естествознания крайне ограничивает знакомство школьников с наномиром. В то же время в классах естественно-научного профиля нанонауке, как и другим дисциплинам, находящимся на стыке традиционных наук, вообще пока не нашлось своего отдельного места. В связи с этим межпредметные дисциплины приходится преподавать в форме элективных курсов (примером служит изданный в 2010 году элективный курс «Биологическая химия» Я.С. Шапиро, М., Вентана-Граф). Нами создан и опубликован элективный курс «Нанохимия и нанотехнология» (В.В. Еремин, А.А. Дроздов, Нанохимия и нанотехнологии, элективный курс для учащихся 10 – 11 классов, М., Дрофа, 2009). Преподавание данного курса в классах естественно-научного профиля необходимо согласовывать с программами базовых курсов химии, физики, биологии, программирования. В данном пособии представлена программа данного курса, таблица поурочного планирования, а также краткие методические рекомендации учителю по проведению уроков. Урок такого курса помимо традиционного опроса и беседы учителя должен включать в себя и решение задач. Важную роль в процессе обучения занимают видеоматериалы, демонстрации (видео- или реальные) опытов, иллюстрирующих различные свойства и методы получения объектов наномира, а также самостоятельная работа школьников по написанию реферата. Методические аспекты преподавания нанохимии и нанотехнологий в школе еще недостаточно отражены в специальной литературе. Этому вопросу посвящена лишь книга «Проблемы современной нанотехнологии» (см. список литературы), представляющая собой сборник учебных программ и научно-популярных статей. В то же время для организации элективного курса учителю помимо программы требуется составить поурочное планирование, связав его с программой и с учебными пособиями, которые доступны учащимся. Ниже мы представляем наш опыт преподавания нанохимии школьникам. В заключительном разделе пособия представлен наш опыт создания школьного «нанопрактикума», то есть экспериментов по нанохимии, которые можно поставить в любой школьной лаборатории. Часть этих опытов мы предлагаем проводить в качестве лабораторных и практических работ, другие использовать как демонстрационные.

Раздел 1. Программа элективного курса «Введение в нанохимию» для учащихся 10 – 11 классов (34 часа, 1 час в неделю)

Пояснительная записка

Нанохимия - область науки, занимающаяся получением и изучением свойств частиц, имеющих размеры которых порядка 10^{-9} м, то есть несколько нанометров. Такой размер имеют молекулы полимеров, а также крупные кластеры, объединяющие десятки тысяч атомов. Подобные частицы по свойствам принципиально отличаются как от индивидуальных молекул и ионов, так и от макрочастиц, например, кристаллов, из которых построены традиционные материалы, используемые человечеством – металлы, керамика. Объекты наномира обладают высокой реакционной способностью в широком интервале температур. Объекты наномира необходимо научиться конструировать, поэтому важнейшее значение приобретают нанотехнологии, то есть технологии, оперирующие величинами порядка нанометра, то есть отдельными группами атомов вещества. Предлагаемый учителям химии элективный курс направлен на знакомство учащихся 10-11 классов с основами нанохимии. Автор считает логичным строить курс в соответствии с курсом химии, дополняя и расширяя представления учащихся о веществах и явлениях, изучаемых на уроках химии представлениями о наночастицах и наноматериалах. Для усвоения курса нанохимии предполагается изучение учащимися химии на профильном уровне, то есть 3 – 4 часа в неделю. Так как различные линии учебников предлагают разную последовательность прохождения материала в 10 – 11 классе (в некоторых в 10 классе изучают органическую химию, а в 11 – общую и неорганическую, в некоторых программах предлагается обратный порядок изложения материала), предложенный элективный курс по уровню изложения должен быть доступен учащимся 10 или 11 класса, изучающих общую и неорганическую химию. Курс рассчитан на один час в неделю, то есть состоит из 34 часов. В первой части курса (приуроченной к изучению общей химии на уроках химии) учитель знакомит учащихся с общими принципами нанохимии и нанотехнологии, методами и инструментами изучения наномира, способами получения наночастиц. Уже на первом уроке необходимо продемонстрировать учащимся колоссальное значение нанотехнологий в будущем, говоря словами Э. Дрекслера, «наступление нанотехнологической эры». Ключевыми понятиями при изучение этой части курса являются самоорганизация и самосборка. Большинство школьников, изучающих химию в профильных классах, знакомо с фуллеренами — молекулярной модификацией углерода. Каталитическое окисление фуллерена С60 приводит к образованию полимера. Однако при проведении окисления в однослойной нанотрубке, представляющей собой один слой графита, свернутый в цилиндр, молекулы образующегося оксида располагаются в прямую линию, так как стенки нанотрубки препятствуют образованию разветвленной неупорядоченной структуры. Уже сегодня достижения нанотехнологии мы используем в повседневной жизни. Достаточно упомянуть, что производство лазерных дисков (CD, DVD), невозможно без использования нанотехнических методов контроля. Изучение нанодисперсных веществ и материалов следует приурочить к теме «Коллоидные растворы», а нанокатализ — к изучению основ химической кинетики и катализа.

В последующих разделах курса учащиеся знакомятся с конкретными примерами нанообъектов. Автор считает, что учителю следует сконцентрировать внимание на тех наноматериалах, которые не только имеют наибольшее значение, но строение и свойства которых могут быть поняты школьниками на основе имеющихся у них знаний по химии и физике. Мы предлагаем строить занятия, опираясь на темы, которые школьники проходят в школьном курсе неорганической химии, который строится на изучении свойств и строения отдельных элементов и их соединений. Так, разговор о нанотрубках и графене следует отнести к изучению темы углерод, нанолазеры на основе оксида цинка можно обсудить параллельно с изучением свойств соединений цинка или амфотерности, нанокерамику — при изучении химии кремния и силикатов, магнитные наночастицы металлов — при изучении химии переходных элементов. В зависимости от последовательности изложения этих тем в курсе химии учитель может изменять и порядок изложения соответствующих тем в предлагаемом «нанокурсе».

Следует отметить еще одну особенность этого элективного курса. Он ориентирован на упомянутую в предисловии книгу «Нанохимия и нанотехнология», вышедщую в издательстве Дрофа. Там же содержится и методический материал, включая вопросы и заданиия в конце параграфов, описание лабораторных и практических работ. Помимо этой книги хотелось бы рекомендовать «Наноазбукуа» (см. Список литературы), однако в ней авторы используют словарный принцип расположения материала по алфавиту. Пользуясь

этой книгой, учителю следует задавать на дом одну или несколько статей, в наибольшей степени отвечающих теме урока.

К созданию элективного курса по нанохимии учитель должен подойди с максимальной ответственностью, не только предварительно ознакомившись с книгами и статьями, приведенными в списке литературы, но и самостоятельно составив вопросы и задания к каждой теме. При изучении нанохимии следует использовать межпредметные связи, активно привлекая знания из курсов физики, математики, астрономии. В задачах, например, можно предложить учащимся оценить число атомов углерода в цилиндрической однослойной нанотрубке заданного размера, зная расстояние углерод-углерод. Большое количество примеров по применению наноматериалов в самых различных областях техники, медицине.

Основные задачи курса:

- расширение традиционных представлений о физической картине мира на примере нанообъектов
- изучение современных и планируемых областей применения наноматериалов
- формирование представления о приницпиальном отличие наноструктур и наноматериалов от их макроскопических аналогов
- знакомство с общими принципами построения наноматериалов
- знакомство с конкретными примерами наноматериалов и нанообъектов, которые находят практическое применение
- расширение и углубление знаний, полученных при изучении обязательных курсов химии и физики полной общеобразовательной школы

Тема 1. Первоначальные представления о нанохимии (8 ч)

Приставка «нано» как указание на размер объекта. Нанообъекты как промежуточная стадия между отдельными атомами и кристаллами вещества. Особенные свойства наночастиц. Разнообразие наноструктур самых различых форм (стержни, вискеры, нити, двумерные и трехмерные структуры). Методы выращивания наноструктур. История возникновения и темпы роста нанохимии. Методы исследования наночастиц. Электронная микроскопия. Лечение болезней с использованием наночастиц. Нанолекарства для терапии и хирургии. Наноэмульсии. Лечение онкологических заболеваний.

Тема 2. Нанотехнологии (8 ч)

Нанотехнология как метод создания наноструктур. Межпредметный характер нанотехнологии, которая находится на стыке физики, химии, математики, инженерии. Изготовление электронных схем с элеменами в нанодиапазоне. Разработка и изготовление наномашин (нанороботы, наномоторы, нанолазеры, нанотранзисторы). Манипуляция отдельными атомами и молекулами и сборка из них макрообъектов. Туннельный эффект как явление проникновения микрочастицы из одной классически доступной области движения в другую, отделенную от первой потенциальным барьером. Использование туннельного микроскопа для переноса отдельных атомов. Лазерный пинцет. Атомно-силовая микроскопия. Принципы самосборки и самоорганизации. Супрамолекулярная химия. Фракталы, дендримеры. Развитие нанотехнологий в мире. Нанороботы. Критика представлений Дрекслера о «серой слизи».

Тема 3. Наноматериалы на основе углерода (5 ч)

Аллотропные модификации углерода. Фуллерены. Графен как отдельный графитовый слой. Углеродные нанотрубки. Одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. Методы синтеза углеродных нанотрубок. Применение углеродных нанотрубок в катализе, медицине, технике. Наноэлектромеханические системы на основе углеродных нанотрубок. Принцип действия молекулярного мотора. «Наноавтомобиль». Нановесы.

Тема 4. Наностекло и нанокерамика (4 ч)

Особые свойства "наностекла", его отличие от обычного стекла. Понятие о керамике. Особенности нанокерамики. Примеры использования нанокерамических материалов. Гибридные наноматериалы.

Тема 5. Нанохимия металлов (8 ч)

Методы получения наночастиц металлов и химические реакции с их участием. Способы стабилизации и физико-химические свойства наночастиц, включающих атомы одного или нескольких металлов. Понятие о кластере как о частице со связями металл-металл. Нанокластеры. Перспективы применения наночастиц металлов в энергетике, полупроводниковой технике, катализе, биологии и медицине. Нанолазеры и нанодиоды на основе оксида цинка. Наноаккумуляторы водорода на основе карбида титана. Нанобатареи. Нанокомпозитные материалы. Неуглеродные нанотрубки на основе оксидов и сульфидов переходных металлов. Биоматериалы на основе гидроксиапатита. Имплантаты. Принцип биосовместимости. Процессы самосборки в природе и технике.

Самостоятельная работа школьников

Самостоятельная работа школьников предусматривает не только работу над параграфом учебника (в качестве которого мы рекомендуем книгу В.В. Еремин, А.А. Дроздов, Нанохимия и нанотехнологии, элективный курс для учащихся 10 – 11 классов, М., Дрофа, 2009), но и активного использования Интернет-ресурсов не только для поиска материалов для докладов и рефератов, но и для подготовки к урокам. Отдельно следует сказать о выработке навыков решения задач. Для этой цели можно использовать размещенные в Интернете задания Наноолимпиады с решениями.

Литература

Обязательная литература

1. В.В. Еремин, А.А. Дроздов, Нанохимия и нанотехнологии, элективный курс для учащихся 10 – 11 классов, М., Дрофа, 2009

2. «Нанотехнологии. Азбука для всех». Сборник статей под редакцией Ю. Третьякова, М., Физматлит, 2007.

Дополнительная литература (для подготовки докладов, сообщений, рефератов) приведена в разделе Литература в конце пособия.

Раздел 2. Тематическое поурочное планирование элективного курса «Введение в нанохимию» для учащихся 10 –11 классов (34 часа, из них 1 час резервного времени)

Тема урока	Содержание урока	Вводимые понятия		
Тема 1. Первоначальные представления о нанохимии (8 ч)				
Понятие о нанообъектах	Приставка «нано»	Наночастица, атом,		
	как указание на раз-	кристалл		
	мер объекта, восхо-			
	дящий и нисходящий			
	подходы к созданию			
	и изучению наноча-			
	стиц			
Лабораторная работа 1 «Получе-	Проведение экспе-			
ние наночастиц»	риментов по получе-			
	нию наночастиц се-			
	ребра и берлинской			
	лазури			
Классификация нанообъектов	Классификация на-	Кластеры, нанотруб-		
	нообъектов на нуль-	ки, нанонити, нано-		
	мерные, одномерные,	проволоки, наноп-		
	двумерные и трех-	ленки, квантовые		
	мерные, примеры на-	точки		
	нообъектов каждого			
	типа			
История возникновения нанохи-	Нанообъекты в со-	Дамасская сталь,		
мии	ставе традиционных	древние стекла		
	материалов древно-			
	Первоначальные представления о н Понятие о нанообъектах Лабораторная работа 1 «Получение наночастиц» Классификация нанообъектов	Первоначальные представления о нанохимии (8 ч) Понятие о нанообъектах Приставка «нано» как указание на размер объекта, восходящий и нисходящий подходы к созданию и изучению наночастиц Пабораторная работа 1 «Получение наночастиц» Проведение экспериментов по получению наночастиц серебра и берлинской лазури Классификация нанообъектов Классификация нанообъектов на нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные, примеры нанообъектов каждого типа История возникновения нанохимии Мии Приставка «нано» Как указание на размер объекта, восходящий подходы к созданию и изучению наночастиц и изучению наночастиц серебра и берлинской дазури Классификация нанообъектов на нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные, примеры нанообъектов каждого типа История возникновения нанохимии		

		сти, открытие угле-			
		родных нанотрубок			
5.	Методы исследования нанообъ-	Рассказать об отли-	Туннельный эффект,		
	ектов	чиях электронной	просвечивающий и		
	CKIOB	_	_		
		микроскопии от оп-	туннельный элек-		
		тической и о видах	тронный микроскоп,		
		электронной микро-	атомно-силовой мик-		
		скопии, показать	роскоп		
		преимущества элек-			
		тронной микроско-			
		пии			
6.	Лабораторная работа 2 «Соотне-				
	сение структуры вещества с мик-				
	рофотографией его поверхности»				
7.	Методы синтеза наночастиц	Классификация ме-	Электронные и		
		тодов синтеза нано-	структурные магиче-		
		частиц: лазерное ис-	ские числа		
		парение, индукцион-			
		ный нагрев, термо-			
		лиз, окисление в га-			
		зовой фазе, восста-			
		новление солей, гид-			
		ролиз, осаждение в			
		присутствии ПАВ			
8.	Повторительно-обобщающий				
	урок				
Тема 2.	Тема 2. Нанотехнологии (8 ч)				
9.	Понятие о нанотехнологии	Нанотехнология как	Нанотехнология		
		метод создания нано-			
		структур, разобрать и			
		проанализировать			
		несколько примеров			
		наноустройств			
	<u> </u>	L	L		

10.	Методы нанесения тонких пленок	Рассмотреть основы	молекулярно-лучевая
		метода молекулярно-	эпитаксия, осажде-
		лучевой эпитаксии и	ния из газовой фазы
		методы осаждения из	(CVD), подложка,
		газовой фазы	прекурсор
11.	Литография	Объяснить сходство	оптическая дитогра-
		и различие между	фия, перьевая лито-
		традиционной лито-	графия, электронно-
		графией и нанолито-	лучевая литография
		графией, дать клас-	
		сификацию методов	
		литографии	
12.	Распылительная сушка и золь-	Познакомить школь-	золь, гель, ксерогель,
	гель технология	ников с методами	аэрогель
		распылительной	
		сушки и золь-гель	
		технологии	
13.	Самосборка. Самоорганизация.	Рассмотреть на кон-	самосборка, самоор-
		кретных примерах	ганизация
		явление самосборки,	
		привести примеры	
		самоорганизации в	
		живой и неживой	
		природе.	
14.	Супрамолекулярная химия	Рассказать о супра-	Супрамолекулярные
		молекулярной хи-	структуры, молеку-
		мии, ввести понятие	лярное распознава-
		о госте и хозяине и о	ние, гость, хозяин,
		принципе компле-	комплементарность
		ментарности, описать	
		типы межмолекуляр-	
		ных взаимодействий	
15.	Повторительно-обобщающий		
	урок		

16.	Контрольная работа 1.			
Тема 3. Наноматериалы на основе углерода (5 ч)				
17.	Аллотропия углерода. Графен как	Рассмотреть алло- Графен, фуллерен		
	монослой графита.	тропию углерода,		
		показать причину		
		многообразия алло-		
		тропных форм. Под-		
		робнее остановиться		
		на графене.		
18.	Наноалмазы	Рассказать о методах	наноалмазы	
		получения и свойст-		
		вах наноалмазов		
19.	Фуллерены	Рассмотреть класси-	Бакминстерфуллерен,	
		фикацию фуллере-	фуллериды, эндоэд-	
		нов, историю их от-	ральные соединения	
		крытия, методы по-		
		лучения и химиче-		
		ские свойства.		
20.	Лабораторная работа 3. Получе-			
	ние смеси фуллеренов из сажи			
21.	Углеродные нанотрубки	Рассмотреть класси-	Однослойные и мно-	
		фикацию, строение,	гослойные нанотруб-	
		физические свойства,	ки	
		методы получения и		
		применение углерод-		
		ных нанотрубок		
Тема 4.	Наностекло и нанокерамика (4 ч)			
22.	Наночастицы в стеклах	Методы введение на-	Стекло «золотой ру-	
		ночастиц в стекла. бин» и стекло «селе-		
		Наночастицы как новый рубин»		
		центры окраски сте-		
		кол		
23.	Нанокерамика	Показать отличие	Корунд, композиты,	
		нанокерамики от	керметы, шаровая	

		обычной, рассказать	мельница
		о методах синтеза и	
		свойствах нанокера-	
		мических материалов	
24.	Лабораторная работа 4 «Получе-		
	ние смешанного оксида нике-		
	ля(II) хрома(III)» Часть 1. Полу-		
	чение прекурсора.		
25.	Лабораторная работа 4 «Получе-		
	ние смешанного оксида нике-		
	ля(II) хрома(III)» Часть 2. Полу-		
	чение керамики.		
Тема 5.	Нанохимия металлов (8 ч)		
26.	Методы получения наночастиц	Рассмотреть методы	Кластеры металлов,
	металлов. Нанокластеры	получения и способы	магические числа
		стабилизации нано-	
		частиц, состоящих из	
		атомов металлов.	
27.	Ферромагнитные материалы	Рассказать о магнит-	Парамагнетизм, диа-
		ных свойствах мате-	мегнетизм, ферро-
		риалов, о типах фее-	магнетизм, антифер-
		ромагнитных нано-	ромагнетизм и фер-
		материалов и их	римагнетизм, темпе-
		применении	ратура Кюри, ферри-
			ты, ферритин
28.	Лабораторная работа 5. «Приго-		
	товление и свойства магнитной		
	жидкости – коллоидного раство-		
	ра магнетита в воде»		
29.	Наноматериалы для водородной	Учитель рассказыва-	Наноструктурные
	энергетики	ет о принципе дейст-	материалы, компо-
		вия топливного эле-	зитные материалы,
		мента и о наномате-	хемосорбция, топ-
		риалах, которые мо-	ливный элемент

		Г	Г
		гут быть использова-	
		ны при создании та-	
		кого элемента, об их	
		преимуществах пе-	
		ред традиционными	
		материалами	
30.	Нанокатализ	Важно рассмотреть	Гетерогенный ката-
		особенности наноча-	лиз, активные цен-
		стиц (на примере	тры, механизм ката-
		кластеров металлов)	лиза
		как катализаторов,	
		показать их преиму-	
		щество перед тради-	
		ционными катализа-	
		торами	
31	Наномашины	На уроке надо опии-	Кантилевер, актюа-
		сать несколько нано-	тор, антенна, нано-
		устройств, проанали-	пинцет
		зировав принцип их	
		действия	
32.	Повторительно-обобщающий		
	урок		
33.	Ученическая научная конферен-		
	ция		

Раздел 3. Методические рекомендации учителю

Итоговая оценка по факультативному курсу выставляется исходя из результатов устного опроса школьников, а также одной письменной контрольной работы (урок 16) и оценки за реферат, представленный в виде устного пятиминутного сообщения на ученической конференции (урок 33). Ниже приведены методические указания учителю по проведению уроков и домашние задания по книге: В.В. Еремин, А.А. Дроздов, «Нанохимия и нанотехнологии», элективный курс для учащихся 10 – 11 классов, М., Дрофа, 2009. Каждый урок традиционно начинается с фронтального опроса, а затем учитель в форме бесе-

ды излагает новый материал. Его изложение сопровождают демонстрацией фото- и видеоматериалов.

Урок 1. Понятие о нанообъектах

Задание на дом: §1

Изложение материала мы предлагаем начать с рассмотрения уровней организации материи. Это проще всего сделать на примере золота. Мельчайшая химически неделимая частица золота – его атом. Очень большое количество атомов составляет кристалл. Отдельные атомы металла стремятся объединиться друг с другом в более сложные частицы. Можно рассмотреть для сравнения атомы натрия и хлора. Два атома хлора, объединяясь в молекулу, дополняют свою электронную конфигурацию до октета, а атомы натрия при этом октета не получают. Поэтому атомы натрия стремятся объединяться дальше. В кристалле металла атомы, находящиеся в центре, имеют высокие координационные числа. В то же время атомы, находящиеся на поверхности, имеют меньшее число соседей, что приводит к возрастанию их энергии. Чем меньше частица, тем больше в ней доля атомов, находящихся на поверхности и тем выше ее энергия. Наночастицы – это образования, промежуточные между единичными атомами и кристаллом. В них высока доля атомов, находящихся на поверхности, а значит, наночастицы обладают повышенной энергией. Каждое вещество может находиться в наносостоянии, то есть состоять из наночастиц, иными словами, у каждого вещества есть свой наноуровень организации материи. В таком состоянии вещество обладает повышенной энергией – оно плавится при температуре более низкой, чем температура плавления кристалла, обладает большей реакционной способностью. Приведенная схема (рис. 1) показывает не только различие между атомом, наночастицей и кристаллом, но и иллюстрирует два подхода к созданию наночастиц – восходящий (2) и нисходящий (1).

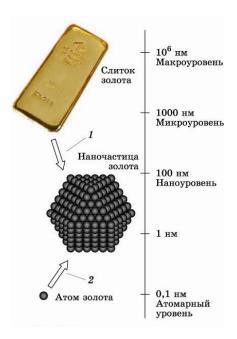


Рис. 1. Уровни организации вещества

Урок 2. Лабораторная работа «Получение наночастиц»

Задание на дом: §1

Задача учителя – показать отличие свойств нанообъектов от свойств веществ в макросостоянии. Школьники знают, как выглядит слиток серебра. На уроке им предстоит получить коллоидный раствор, состоящий из микроскопических частиц серебра. Описание опыта приведено на с. 9 учебника. Коллоидные системы, содержащие наночастицы серебра, убивают кишечную палочку, сальмонеллу, стафилококк и другие болезнетворные бактерии. Гели, содержащие наночастицы серебра, используют для лечения воспалительных заболеваний. В промышленности для получения коллоидного серебра (колларгола) используют электрохимические методы. В лабораторной работе восстановление ионов серебра проводят химическим путем. С учащимися можно обсудить преимущества (не требуется специальное оборудование, быстрота) и недостатки (происходит загрязнение раствора продуктами окисления восстановителя) химических методов получения наночастиц серебра. Учитель сообщает классу, что устойчивые коллоидные растворы серебра могут быть получены восстановлением солей гидразином и боргидридами, а также некоторыми природными сахарами. Для стабилизации коллоидного раствора необходимо вводить поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия, бромид цетилтриметиламмония, поливиниловый спирт. В лабораторном опыте в качестве восстановителя мы предлагаем взять танин.

Второй опыт, описанный в книге, заключается в получении коллоидного раствора берлинской лазури. Образующиеся частицы имеют размер 1-10 мкм, то есть формально не могут быть отнесены к нанообъектам.

Урок 3. Классификация нанообъектов

Задание на дом: §2

Схему классификации нанообъектов следует изобразить на доске или представить в форме таблицы, которую надо заполнить со школьниками.

Таблица 1. Классификация нанообъектов

	Нанообъекты			
	Нульмерные	Одномерные	Двумерные	Трехмерные
Примеры				

Отдельно остановимся на квантовых точках. Для их стабилизации в растворе используют поверхностно-активные вещества, имеющие сродство к воде и к поверхности квантовой точки. Условно это показано на рис. 2.

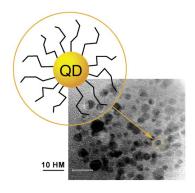


Рис. 2. Микрофотография квантовых точек и схема стабилизации квантовой точки молекулами ПАВ

Рисунок 3, взятый из статьи в журнале Scientific American (2001, Sept, p. 46) иллюстрирует процесс образования квантовой точки селенида кадмия CdSe из отдельных ионов кадмия и селена и молекул поверхностно-активного вещества.



Урок 4. История возникновения нанохимии

Задание на дом: §1

При изложении нового материала важно подчеркнуть, что нанохимия как наука родилась в 1970-е годы, а вот объекты ее исследования — наночастицы, нанотрубки - встречаются в традиционных материалах, полученных в глубокой древности. В качестве примера можно привести рубиново-красные стекла, окраска которых вызвана наночастицами золота («золотой рубин») или меди («медный рубин»), молочное стекло, в которое добавляют мелкий порошок флюорита и некоторые другие стекла. Стеклоделие возникло в Финикии или в Египте в середине ІІ тысячелетия до н.э, хотя разноцветные стекловидные массы использовались для покрытия керамических изделий (изразцов, небольших статуэток с целью имитации полудрагоценных камней) еще ранее. Уже в І тыс. до н.э. ремесленники добились большого ассортимента цветных стекол.

Другим примером традиционного материала, содержащего нанообъекты, служит дамасская сталь – вуц. Это высокоуглеродистая сталь, в процессе изготовления которой в ней возникают углеродные нанотрубки (рис. 4) и нанопроволоки из цементита (рис. 5). Длина проволок из цементита составляет несколько сот нм. Обнаруженные в стали нанотрубки являются многослойными, некоторые из них изогнуты, наподобие веревки – это хорошо видно на одной из приведенных на рис. 4 микрофотографий. Для выделения нанотрубок сталь растворяют в соляной кислоте, которая разлагает цементит (карбид железа Fe3C), но не действует на нанотрубки. Ученые обнаружили, что некоторые нанопроволоки цементита заключены внутрь углеродных нанотрубок, в таком случае кислота на них также не действует.

Именно нанотрубки и нанопроволоки придают дамасским клинкам твердость упругость, то есть те качества, за которые их ценят.

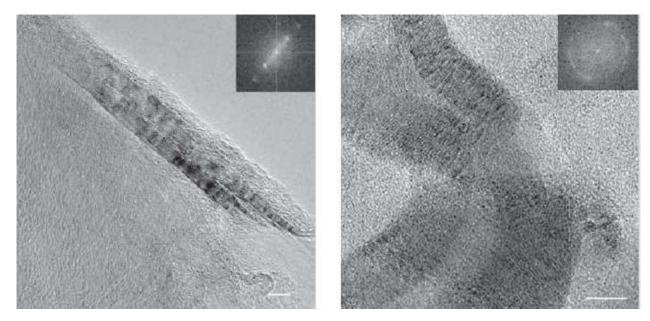


Рис. 4. Нанотрубки в дамасской стали. На левом рисунке шкала соответствует 5 нм, на правом – 10 нм. На правом рисунке нанотрубки изогнуты.

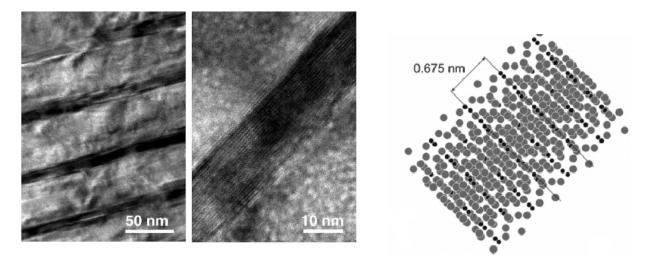


Рис. 5. Нанопроволоки в дамасской стали. (взято из W. Kohmann et al, Journ. of Alloys and Compds, 2004, v. 372, p. L15 и A.A. Levin et al, Cryst. Res. Technol., 2005, v. 40, p. 905)

Приведем задачу, написанную автором для наноолимпиады и посвященную свойствам дамасской стали.

Задача. Клинок Саландина

Клинок арабского принца Саландина, описанный Вальтером Скоттом в романе «Талисман», был обязан своими удивительными качествами вуцу – материалу, из которого он изготовлен. Во время ковки вуца толщина изделия уменьшается в несколько раз. Считают, что вуц изобрели металлурги Древней Индии. Для его получения в глиняный

горшок помещали смесь измельченной железной крицы и древесного угля. Тигель закрывали крышкой и нагревали при температуре белого каления до тех пор, пока при встряхивании тигля не слышался хлюпающий звук. После этого тигель медленно охлаждали в течение нескольких дней. Полученный слиток не поддается ковке при комнатной температуре — он слишком хрупкий. Поэтому чтобы изготовить клинок мастер нагревал заготовку в печи до тех пор, пока она не становилась «цвета королевского пурпура», а затем ковал. По средневековой традиции горячий клинок положено было вонзить в тело молодого раба, так как сила раба переходит клинку. Если вместо этого, мастер оставлял раскаленный клинок остывать на воздухе, хороший клинок не получался.

Вопросы.

- 1) Что представляет собой вуц с химической точки зрения?
- 2) Какие свойства отличают вуц от других материалов для клинков и сабель?
- 3) Что такое крица, как ее получали?
- 4) Что означало появление хлюпающего звука?
- 5) Зачем тигель медленно охлаждали, а потом нагревали до «цвета пурпура»?
- 6) Как влияет ковка на прочность изделия?
- 7) С какой целью раскаленный клинок вонзали в раба? Какую замену этой средневековой процедуре вы можете предложить?
- 8) Клинки, изготовленные из вуца, часто имеют красивый узор (рис.). Как его получают? Чем он образован?

Решение.

- 1) Вуц это высокоуглеродная («дамасская») сталь (1,2-2% C), состоящая из цементита (Fe3C) и углеродных нанотрубок, распределенных в матрице из мартенсита.
- 2) Дамасские клинки твердые и упругие.
- 3) Крица это железо, которое получали восстановлением минералов железа углем в горне. Крицу очищали от шлаков и карбидов ковкой. Она представляла собой мягкое железо, содержащее небольшое количество углерода виде твердого раствора.
- 4) При температуре белого каления (1200°С) железо науглероживали. Тигель закрывали крышкой во избежание попадания кислорода. При этой температуре железо переходит в гамма-модификацию, оставаясь твердым. Гамма-железо способно растворять значительно больше углерода, чем альфа-железо, устойчивое при комнатной температуре. По мере растворения углерода в железе температура его плавления понижается. Как только доля углерода в гамма-железе достигает 2%, железо начинает плавиться при 1200°С, что мастер и определял по появлению хлюпающего звука. Этот звук означает железо поглотило необходимое количество углерода.

- 5) Медленное охлаждение проводят с целью обеспечить равномерное распределение углерода в стали. Когда температура опускается ниже 700°С, часть углерода выделяется в виде цементита карбида железа, который образует сетку, окружающую твердый раствор железа в альфа-железе (аустенит). Сетка цементита придает вуцу хрупкость. Чтобы сделать вуц не только твердым, но и упругим, необходимо раздробить эту сетку. Для этого заготовку нагревают примерно до 800°С (цвет металла вишневый, соответствует благородному пурпуру).
- 6) Горячий металл (в нем железо опять перешло в гамма-модификацию) становится ковким. Ковка позволяет разрушить сетку цементита, сделать изделие менее хрупким.
- 7) Клинок вонзали в тело раба с целью закалки быстрого охлаждения. Уже давно для это используют воду или слабый раствор поваренной соли. Закалка приводит кт тому, что железо не успевает перейти в альфа-форму, а образует мартенсит вытянутую тетрагональную структуру, в которой больше места для углерода. Отдельные зерна мартенсита разделены кристаллами цементита (остатками цементитой сетки) и связаны («сцементированы») углеродными нанотрубками, которые при ковке в отличие от хрупкого цементита не разрушаются.
- 8) Красивый узор клинков проявляется при травлении поверхности кислотами и полировке. Он образован разрушенной сеткой из цементита.

Урок 5. Методы исследования нанообъектов

Задание на дом: §3

Перейти к изложению нового материала можно, обратившись к предыстории развития нанотехнологий. Уже 2000 лет назад человечество держало в руках материалы, в состав которых входили нанообъекты, причем эти нанообъекты обусловливали функциональные свойства данных материалов. Почему же нанонаука так молода? Дело в том, что развитие науки оказалось возможным лишь после того, как появились методы наблюдения над нанообъектами. Оптический микроскоп, изобретенный в XVII столетии голландцем А. Левенгуком, для этих целей не подходил — слишком мало у него увеличение. Другое дело электронные микроскопы. Далее учитель, пользуясь текстом параграфа, излагает суть метода электронной микроскопии и рассказывает о различных типах электронных микроскоскопов. Удобно использовать цветную вкладку II учебника. Рассказ можно сопровождать демонстрацией фотографий разных объектов, полученных при помощи электронных микроскопов. Такие фото приведены, например, на сайте www.nanometer.ru

Урок 6. Лабораторная работа 2. «Соотнесение структуры вещества с микрофотографией его поверхности»

Мы предлагаем подготовить и раздать учащимся электронные микрофотографии некоторых веществ — алмаза (рис. 6), графита (или графенового слоя), золота, а также предоставить им модели кристаллических структур данных веществ (золото имеет гранецентрированную кристаллическую решетку меди). Другой вариант проведения работы заключается в демонстрации микрофотографий на экране и анализ кристаллической структуры. Цель работы — научить школьников анализировать микрофотографии и сопоставлять их с моделями кристаллических структур.

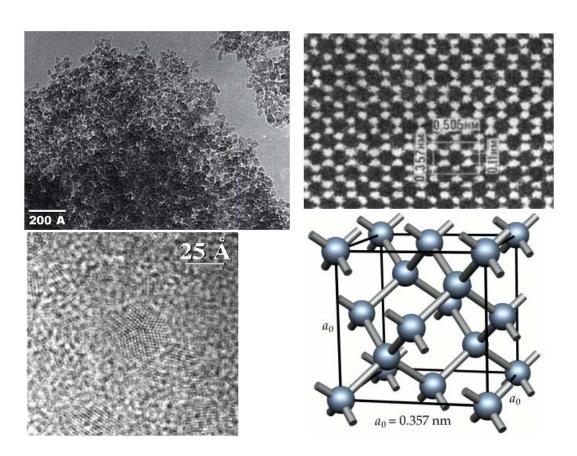


Рис. 6. Микрофотографии алмаза и модель кристаллической структуры алмаза

Урок 7. Методы синтеза наночастиц

Задание на дом: §4.

Синтез наночастиц, как уже известно школьникам, можно осуществлять, используя один из двух подходов — нисходящий и восходящий (см. урок 1). Нисходящий подход предусматривает дробление кристалла на отдельные фрагменты, каждый из которых имеет размер, соответствующий нано-диапазону, то есть от 1 до 100 нм. Он реализуется при лазерном испарении металлов, а также при нагревании металлов при помощи плазмы или

действии на металл импульсным лазером, при сжигании веществ в пламени. Сущность первого метода учитель объясняет, пользуясь рис. 7 учебника. Отдельно следует остановиться на строении наночастиц металлов, введя понятие о кластерах и о магических числах. Восходящий подход (от атома к наночастице) реализуется в целой группе методов, таких как термическое разложение соединений молекулярного строения, гидролиз, окисление, восстановление. Учащимся можно задать вопрос, какой подход они использовали при получении наночастиц серебра в лабораторной работе 1. Отдельно следует остановиться на получении квантовых точек сульфида или селенида кадмия (см. рис. 3). На уроке можно рассмотреть задачу, написанную автором для наноолимпиады.

Задача. Синтез квантовых точек.

Три юных химика Вася, Петя и Дима получили задание синтезировать квантовые точки селенида цинка. «Селен – ближайший аналог серы», - рассуждали они. Поэтому метод получения селенида цинка должен быть близок к методу синтеза сульфида. Из справочника ребята узнали, что селенид цинка – желтое вещество, нерастворимое в воде. При выборе метода синтеза мнения юных химиков разделились. Вася смешал в пробирке крепкие растворы селенида аммония и хлорида цинка, Петя взял вместо селенида аммония селеномочевину (NH₂)₂CSe, а Дима пропустил ток селеноводорода через слабый раствор ацетата цинка с добавленной в него олеиновой кислотой. Изучим лабораторные журналы ребят. В лабораторном журнале красного цвета записано, что сразу выпал лимонно-желтый осадок, в тетрадке зеленого цвета сделана запись – «раствор окрасился в желтоватый цвет», а в тетради черного цвета мы читаем «при нагревании пробирки образовалось золотистое зеркало».

Что называют квантовыми точками (дайте ответ одной фразой). Какого цвета тетради у ребят? Какой из юных химиков получил квантовые точки? Для чего использовали селеномочевину, олеиновую кислоту?

<u>Решение</u>

Квантовая точка — миниатюрные кристаллы металлов или полупроводников, ограниченные по всем трём пространственным измерениям. Точка должна быть настолько малы, что в них наблюдаются эффекты квантования энергии электронов или дырок.

Химик «Вася»

Происходит выпадение осадка селенида цинка:

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2Se = ZnSe \downarrow + 2NH_4Cl$$

Осадок состоит из сросшихся друг с другом кристаллов селенида цинка, квантовые точки не образуются. Журнал красного цвета.

Химик «Петя»

Селеномочевина в растворе постепенно гидролизуется (быстрее при нагревании), образуя селеноводород, который, взаимодействуя с ионами цинка дает зеркало из селенида цинка:

$$(NH_2)_2CSe + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H_2Se$$

$$ZnCl_2 + H_2Se = ZnSe + 2HCl$$

Журнал черного цвета.

Химик «Дима»

При малых концентрациях (пропускание селеноводорода) и в присутствии поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты) образуются квантовые точки.

$$Zn(CH_3COO)_2 + H_2Se = ZnSe + 2CH_3COOH$$

Журнал зеленого цвета.

Урок 8. Повторительно-обобщающий урок

Систематизацию материала мы предлагаем провести путем фронтального опроса школьников по следующему плану:

Что означает приставка «нано»?

Почему именно нанохимия выделена в особую область знаний (нет, например, миллихимии и микрохимии)?

Какие подходы к получению наночастиц вы знаете и в каких методах они реализуются?

Какие виды нанообъектов вы знаете? Приведите примеры.

Появились ли материалы, содержащие нанообъекты, лишь в последнее десятилетие или они были получены эмпирически несколько тысячелетий назад?

Что явилось предпосылкой возникновения и развития нанонауки?

Урок 9. Понятие о нанотехнологии

Задание на дом: §5.

Для подготовки к урокам по нанотехнологиям, рекомендуем учителю изучить статью И.В. Разумовской «Перспективы и проблемы нанотехнологии», помещенную на с. 57 – 95 сборника «Проблемы современной нанотехнологии», Дрофа, 2010.

Мы предлагаем начать изложение материала с сопоставления химии и химической технологии. Без знания химии, причем как неорганической (свойства неорганических веществ), так и физической (закономерности протекания реакций) невозможно организовать производство аммиака или серной кислоты. Но конечным продуктом для нас часто явля-

ются товары, производимые по той или иной технологии. Нанохимия и нанотехнология находятся в точно такой же зависимости. Наука служит движущей силой развития технологии. После это следует привести пример наноустройства (см. учебник) и описать принцип его действия. Другие примеры наноустройств приведены в видеолекциях член-корр. РАН Е.А. Гудилина, ссылка на которые помещена выше. Для получения наноустройств используют различные методы, которые фактически являются методами нанесения наноструктур на поверхности. Эти методы будут рассмотрены на следующих уроках.

Урок 10. Методы нанесения тонких пленок

Задание на дом: §5.

На уроке надо рассмотреть методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из газовой фазы. Учитель кратко характеризует каждый из них, вводит понятия о прекурсоре, подложке. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии кратко описан в Наноазбуке (с. 132—133). Там же приведена схема камеры для роста пленок. Мы же приведем более полную схему установки (рис. 7)

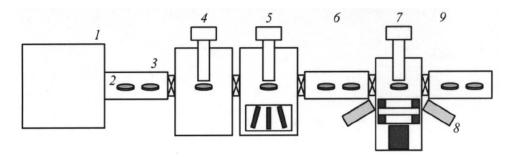


Рис. 7. Схема установки для выращивания гетероэпитаксиальных слоев кадмий-ртутьтеллур методом молекулярно-лучевой эпитаксии. 1- ламинарный бокс, 2 — подложка с носителем, 3 — модуль загрузки подложек, 4 — модуль подготовки поверхности подложек, 5 — модуль выращивания буферных слоев, 6 — накопительная камера, 7 — модуль выращивания гетероэпитаксиальных слоев, 8 — встроенный эллипсометр, 9 — модуль выгрузки эпитаксиальных структур (взято из Ю.Г. Сидоров и др, Физика и химия полупроводников, 2001, т. 35, номер 9, с. 1092).

Урок 11. Литография

Задание на дом: §5.

Изложение материала мы предлагаем начать с изложения принципов техники классической литографии — одного из видов печатной графики. Для более наглядного объяснения учитель может подобрать иллюстрации — вид литографского камня, несколько литографий известных художников (О. Домье, А. Остроумовой-Лебедевой, А. Ведерникова и др.). Затем следует перейти к изложению принципов нанолитографии и отдельных ее видов (оптической, электронно-лучевой, перьевой). Дополнительные сведения приведены в Наноазбуке (с. 170).

Урок 12. Распылительная сушка и золь-гель технология

Задание на дом: §5.

Изученные ранее методы литографии и молекулярно-лучевой эпитаксии позволяют получить пленки, но непригодны для синтеза нанопорошков. Нанопорошки получают методами распылительной сушки и золь-гель технологии. Учитель кратко характеризует каждый из этих методов. При распылительной сушке происходит испарение растворителя из высушиваемого раствора. В результате сушки получают сухой порошкообразный или гранулированный продукт. Распылительная сушка используется не только для получения наноматериалов, но и в пищевой промышленности — в производстве фруктовых пудр (распылительной сушке подвергают фруктовые соки), сухого молока. Золь-гель технология (см. цветную вкладку ІІІ учебника) состоит из стадий получения золя, его превращения в гель и высушивания геля. Сухой гель называют ксерогелем. При спекании измельченного ксерогеля образуется плотная керамика, а при насыщении исходного геля газом возникает аэрогель (рис. 8).

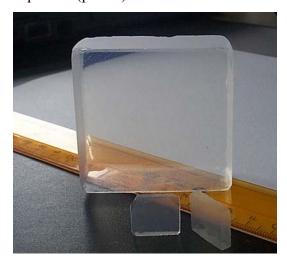


Рис. 8. Аэрогель кремнезема.

Это легкий полупрозрачный материал, по внешнему виду напоминающий пену, однако в отличие от нее он твердый (вроде пенопласта, но прозрачного). Аэрогель может выдерживать значительную нагрузку, вплоть до значений в 2000 раз больше собственного веса. Наиболее известны аэрогели на основе аморфного кремнезема. Их получают гидро-

лизом тетраэтилортосиликата — сложного эфира этилового спирта и ортокремниевой кислоты. Гидролиз происходит при кислотном катализе:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4C_2H_5OH.$$

Он приводит к «мокрому гелю», который сушат путем нагревания в автоклаве до сверхкритических температур и давлений. При этом выделяющиеся пары этанола выпускают наружу. Образующаяся масса и представляет собой аэрогель. Это прекрасный термоизоляционный материал, его планируют использовать в скафандрах американских космонавтов. А аэрогель на основе глинозема с добавками различных оксидов применяют в качестве катализатора.

Урок 13. Самосборка. Самоорганизация.

Задание на дом: §5.

Самоорганизация - это способность системы возникать, воспроизводиться и совершенствоваться самостоятельно, то есть без внешних воздействий. Этот термин был введен в науку в 1947 г. британским психиатром У. Р. Эшби при создании теории систем. Свойствами самоорганизации обладают все живые и социальные системы. Самоорганизация происходит как процесс целенаправленной перестройки функции или структуры системы за счет модификации уже имеющихся связей между её элементами или за счет возникновения новых. Самоорганизация имеет место в открытых системах (то есть в системах, обменивающихся с окружающей средой массой и энергией) в условиях, сильно отличных от равновесных. У подобных систем возникает способность к самоорганизации, то есть переходу от беспорядка к упорядочению. Такие структуры называют диссипативными, так как в них важную роль играет процесс диссипации (безвозвратной потери энергии).

Примером подобной системы служит так называемая неустойчивость Бенара. Возьмем глицерин или другую вязкую жидкость, поместим ее в стеклянный сосуд, который начнем нагревать снизу. Сначала процесс теплообмена протекает равновесно — нижний слой жидкости просто отдает свое тепло верхнему, не перемешиваясь. Через некоторое время, когда разница температур нижнего и верхнего слоев достигает некоторого порогового значения, система выходит из равновесия. Мы наблюдаем конвекцию конвекцию, то есть согласованное движение, сопровождающееся образованием хорошо заметных ячеек в форме правильных шестиугольников. Каждая ячейка образована из десятков миллионов молекул, которые движутся согласовано, с почти одинаковыми скоростями, что противоречит и положениям молекулярно-кинетической теории.

Примеры самоорганизации можно продемонстрировать школьникам и в химических системах. Хорошо известны «химические часы» Ландольта и колебательные реакции, открытые Белоусовым и Жаботинским. В реакции Бриггса-Раушера, протекающей между иодатом калия, малоновой кислотой и сульфатом марганца(II) в сернокислотной среде окраска раствора периодически меняется от бесцветной до желтой (вызванной комплексом марганца(III)) и синей (за счет комплекса иода с крахмалом). Приведем методику проведения данной реакции.

Для демонстрации реакции необходимо приготовить три раствора, которые необходимо смешать в равных объемах, сначала налив в колбу раствор 2, а затем быстро затем прилив к нему растворы 1 и 3.

Раствор 1. взять 100 мл 30% перекиси водорода и разбавить до 250 мл дистиллированной водой.

Раствор 2. налить в колбу 50 мл воды, прилить к ней 1,1 мл концентрированной серной кислоты и растворить в этом растворе 4,28 г йодата калия (или 3,52 г иодноватой кислоты), затем довести объём раствора до 250 мл дистиллированной водой.

Раствор 3. В горячей дистиллированной воде объемом 20 мл растворить 0,08 г крахмала, 3,9 г малоновой кислоты и 0,85 г сульфата марганца (II), после охлаждения довести объём раствора до 250 мл.

Одним из способов самоорганизации является самосборка, известная школьникам по процессу репликации ДНК. Это пример молекулярной самосборки, которая представляет собой процесс, в ходе которого молекулы выстраиваются и соединяются друг с другом без внешнего управления. Такое соединение молекул становится возможным благодаря различным нековалентным взаимодействиям, имеющим электростатическую и капиллярную природу, а также под действием поверхностного натяжения. Именно так образуются жидкие кристаллы. Более подробно природа сил, ведущих к самосборке, будет рассмотрена на уроке 14.

Большое число примеров по самоорганизации молекул учитель найдет в статье Н.С. Зефирова и др. «Самоорганизациия молекул на поверхности и ее использование в нанотехнологии», в сборнике «Проблемы современной нанотехнологии», сс. 247 – 269.

Урок 14. Супрамолекулярная химия

Задание на дом: §6.

При изучении химии школьники привыкли оперировать понятием молекулы. Однако молекула является носителем лишь химических свойств вещества. Физические свойства веществ (плотность, окраска, температуры плавления и кипения) обусловлены не от-

дельными частицами, а их ансамблями. Это важно подчеркнуть! Однако примером изучения супрамолекулярной (то есть «надмолекулярной») химии являются ансамбли, возникшие в результате слабых взаимодействий между отдельными молекулами. В качестве простейшего из таких ансамблей можно привести клатраты, которые представляют собой соединения, состоящие из кристаллической структуры льда, в пустотой которой находятся молекулы газа. Особую известность получили клатраты метана, большие залежи которых находятся на дне мирового океана. Клатраты метана — важный промышленный источник природного газа. По внешнему виду клатрат не отличить от обычного льда (см. рис. 9).

В левой части рисунка представлена структура льда в виде шаростержневой модели. Ее можно построить в школьном кабинете химии при помощи химического конструктора. На рисунке хорошо видны полости, благодаря которым лед оказывается легче воды и в которых могут застревать небольшие молекулы вроде Cl₂ или CH₄, образуя клатраты. Отчетливо видна и гексагональная структура, которая обуславливает хорошо знакомую всем «шестиугольную» форму снежинок, также изображенных на обложке. Модель кристаллической структуры льда позволяет наглядно продемонстрировать различие между ковалентными связями в молекуле H₂O и межмолекулярными водородными связями.

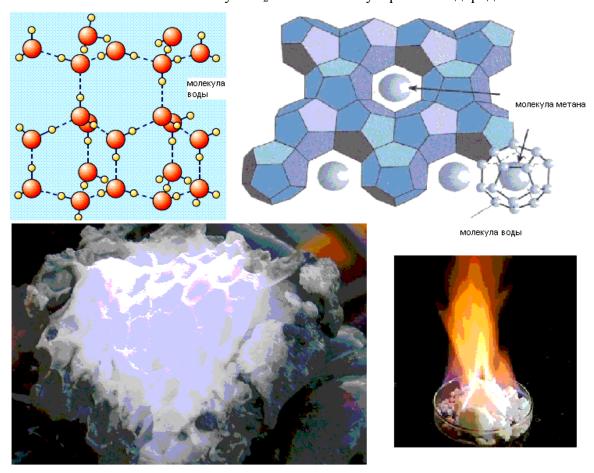


Рис. 9. Структура льда и строение клатрата метана, внешний вид клатрата и его горение на воздухе.

Даже при слабом нагревании клатрат разрушается, выделяя метан. Поэтом упри поднесении спички он сгорает, оставляя после себя лишь небольшую лужицу воды. Внешне это выглядит как горение льда.

Молекулы воды и метана в клатрате связаны нековалентными взаимодействиями. Такого рода системы можно рассматривать как комплексы «гость-хозяин», где гостем выступают молекулы метана, а хозяином — структура льда. В тексте параграфа 6 перечислены три важнейшие свойства комплексов гость-хозяин и даны другие примеры подобных систем.

Обсуждая примеры подобных систем, учитель делает вывод, что супрамолекулярная химия — это наука, рассматривающая химические, физические и биологические аспекты поведения систем, части которых связаны в единое целое посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Отдельные фрагменты таких систем комплементарны, то есть между ними существует взаимное соответствие, обеспечивающее образование связей между пространственно взаимодополняющими фрагментами молекул или их структурных фрагментов. Такие связи реализуются в результате различного типа взаимодействий. Обсуждению этих взаимодействий в тексте параграфа отведено много места. Это образование водородных связей, гидрофобных взаимодействия, электростатические взаимодействия заряженных функциональных групп (ион-дипольные, ион-ионные взаимодействия). Каждый тип взаимодействия учитель иллюстрирует примером.

В параграфе приведены такие примеры супрамолекулярных систем, как комплексы с краун-эфирами, криптандами, каликсаренами.

Учитель может подытожить, сказав, что супрамолекулярная химия — это химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей. Основоположник этой науки лауреат Нобелевской премии французский ученый Жан-Мари Лен в 1978 г ввел термин «супрамолекулярная химия», определяя его как «химия за пределами молекулы». В 1987 году Ж.-М. Лен был удостоен Нобелевской премии по химии(совместно с Ч.Дж. Педерсоном и Д.Дж. Крамом) «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью».

Приведем важную для учителя дополнительную информацию о супрамолекулярной химии. Примерами супрамолекулярных ансамблей служат соединения включения, клатраты, биядерные и полиядерные криптаты. Компоненты супрамолекулярных систем принято называть рецепторами и субстратами, где субстраты (гости) — меньшие по размеру компоненты, вступающие в связь. Внутри рецептора (хозяина) и субстрата (гостя) существуют ковалентные связи, а между ними — слабые межмодекулярные взаимодействия.

Важную роль в таких системах играет принцип комплементарности, предполагающий геометрическое, топологическое и зарядовое соответствие гостя и хозяина.

Супрамолекулярная химия изучает:

- 1) Особенности нековалентных взаимодействий и структур возникших на их основе
- 2) Принципы образования супрамолекулярных ансамблей и их устойчивость
- 3) Свойства и возможности применения супрамолекулярных ансамблей

Селективное связывание субстрата и рецептора с образованием макромолекулы происходит в результате молекулярного распознавания. Оно осуществляется путем межмолекулярного взаимодействия субстрата и рецептора. Возникающий в результате этого супрамолекулярный ансамбль обладает функциями распознавания, трансформации и переноса. Рецептор может выступать и в роли носителя, осуществляющего транспорт связанного субстрата. Принцип самосборки супрамолекулярных структур из отдельных компонентов, приводящий к супрамолекулярным устройствам, образно уподобляют сборке бытовых приборов из различных составных частей.

Объектами изучения супрамолекулярной химии служат комплексы металлов с краун-эфирами, криптандами, каликсаренами, а также катенаны и ротаксаны. Примером молекулы, изменяющей свою конформацию под действием света, служит азобензол, содержащий циклические полиэфирные группы. Известно, что краун-эфиры эффективно координируют ионы щелочных металлов, а азосоединения под действием света изомеризуются из транс-формы в цис. Согласованное действие света и введения катиона щелочного металла приводит к существенному изменению конформации молекулы, которая изгибается, захватывая ион металла, аналогично пинцету. Супрамолекулярные устройства, разработанные на этом принципе, предложены для контроля скорости транспорта различных ионов через мембраны.

Катенаны – циклические молекулы, составленные из двух колец, одетых одно на другое. Примером служит цикл, содержащий три пиридильных фрагмента, фрагмент фенантролина и группировку, под действием света легко переходящую в возбужденное состояние, то есть выполняющую роль антенны. В исходной частице ион меди(I) координирован двумя молекулами фенантролина двух колец, образующими тетраэдр. При фотохимическом окислении меди до Cu(II) происходит вращение одного кольца таким образом, что атом меди оказывается координирован тремя атомами азота пиридиновых фрагментов и одной молекулой фенантролина. При восстановлении меди до +1 молекула приобретает исходную конформацию. Такого рода системы, существующие в двух различных состояниях, взаимопревращающихся под действием света или электрического поля, в будущем

могут быть использованы для хранения информации в двоичных кодах, в качестве сенсоров, молекулярных «выключателей» и других типов супрамолекулярных устройств. Всю цепочку можно представить в виде схемы:



С достижениеями супрамолекулярной химии учитель может познакомиться в книгах:

Ж.-М. Лен, Супрамолекулярная химия, Новосибирск, Наука, 1998

Дж.В. Стид, Дж.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия, в 2-х томах, М., Академкнига, 2007.

Мы рекомендуем также обратиться к представленным на сайте Химического факультета и ФНМ МГУ материалам по курса «Супрамолекулярная химия», читаемом проф. А.В. Шевельковым.

Урок 15. Повторительно-обобщающий урок

На уроке необходимо систематизировать знания, полученные по теме «Нанотехнологии», уделив внимание не только обобщению материала, но и решению заданий с целью подготовки к контрольной работе. Примеры расчетных задач можно составить, ориентируясь на задания контрольной работы (см. урок 15).

На наш взгляд, при обсуждении важно отметить следующее

- 1) что такое нанотехнологии? Соотношение науки и технологии, примеры процессов, важно отметить междисциплинарный характер нанотехнологии
- 2) Какими способами можно получать двумерные нанообъекты (пленки)? В чем преимущество каждого из них
- 3) Как можно получать порошковые наноматериалы?
- 4) Самоорганизация как альтернатива стремлению к хаосу. Примеры самоорганизующихся систем

- 5) Самосборка как один из способов самоорганизации
- 6) Перспективы развития нанотехнологии в различных областях, критика идеи Дрекслера о «серой слизи».

В заключении учитель должен осветить еще один аспект развития нанотехнологий. Речь идет о нашумевшей в конце 1980-х гг книге Э. Дрекслера «Машины созидания» (1986). В этой книге он рассматривает гипотетические возможности сборки частиц с помощью молекулярных самовоспроизводящихся роботов – ассемблеров. Наряду с ассемблера Дрекслер пишет о десемблерах – нанороботов, способных разобрать любую частицу и записать в память компьютера программу его репликации. Таким образом, в условиях неконтролируемого роста, как заключает Дрекслер, неуправляемые самореплицирующиеся нанороботы способны поглотят всю биомассу Земли, превратив ее в серую слизь. Угроза возникновениия серой слизи многих отпугивала от развития нанотехнологий, чем нанесла серьезный вред их развитию.

Приведем выдержки из книги Дрекслера:

«Представьте, что подобный репликатор, плавающий в бутылке с химикатами, делает свои копии... Первый репликатор собирает свою копию за одну тысячу секунд, затем уже два репликатора собирают ещё два за следующую тысячу секунд, теперь уже четыре собирают ещё четыре, а восемь собирают ещё восемь. Через десять часов их уже не тридцать шесть, а свыше 68 миллиардов. Менее чем за день они наберут вес в тонну, менее чем за два дня они будут весить больше, чем Земля, ещё за четыре часа их вес превысит массу Солнца и всех планет вместе взятых— если только бутылка с химикатами не опустеет задолго до того времени» (из главы 4 «Машины изобилия»).

«Ранние ассемблерные репликаторы могут превзойти самые совершенные современные организмы. "Растения" с "листьями" не более эффективными, чем сегодняшние солнечные батареи, могли бы выиграть конкуренцию у настоящих растений, заполняя биосферу несъедобной листвой. Прочные, всеядные "бактерии" могли бы выиграть конкуренцию у настоящих бактерий: они бы могли распространяться ветром как пыльца, стремительно размножаясь и превратив биосферу в пыль за считанные дни. Опасные репликаторы легко могли бы быть слишком прочными, маленькими и быстро распространяющимися, чтобы мы могли остановить их — по крайней мере, без предварительной подготовки. У нас и без того хватает проблем с вирусами и фруктовыми мушками» (Из главы 11 «Машины разрушения»).

«Несмотря на то, что массы неконтролируемых репликаторов не обязаны быть ни серыми, ни слизеобразными, термин "серая слизь" подчеркивает, что репликаторы, способные уничтожить жизнь, могут быть не такими вдохновляющими, как единственный

вид лопуха. Они могут оказаться "превосходящими" в эволюционном смысле, но это не обязательно делает их ценными» (Из главы 11 «Машины разрушения»).

Заметим, что в 2004 году Дрекслер, под давлением научной общественности, отказался от пессимистического сценария неуправляемой саморепликации роботов. Сейчас считается, что подобные наномашины вряд ли получат широкое распространение. Материал о развитии нанотехнологии в различных странах мира и о перспективах ее развития в области переработки и передачи информации, экологии, медицины, материаловедения приведен в сборнике «Проблемы современной нанотехнологии», сс. 77 – 91.

Урок 16. Контрольная работа 1.

Вариант 1.

- 1) Приведите пример процесса, позволяющего получить наночастицы с использованием нисходящего подхода.
- 2) Сколько наночастиц состава Au_{20} можно получить из 3 см³ металла, если суммарный выход всех операций составляет 90%? Плотность золота равна $19,32 \text{ г/см}^3$
- 3) Какие методы можно использовать для получения нанопорошка оксида алюминия?
- 4) Дайте определение следующим терминам нанотрубка, квантовая точка, комплементарность
- 5) Объясните, почему перманганат калия нерастворим в бензоле, но может быт растворен в нем в присутствии краун-эфиров.

Вариант 2.

- 1) Приведите пример процесса, позволяющего получить наночастицы с использованием восходящего подхода.
- 2) Из какого объема металлического палладия можно получить $6,83 \cdot 10^{22}$ наночастиц, каждая из которых состоит из восьми атомов металла? Плотность палладия равна 12,02 г/см³
- 3) Какие методы можно использовать для получения тонких пленок полупроводниковых материалов?
- 4) Дайте определение следующим терминам туннельный эффект, графен, наночастица, кластер.
- 5) Приведите пример, иллюстрирующий в чем заключается принцип комплементарности.

Урок 17. Аллотропия углерода. Графен как монослой графита.

Задание на дом: В.В. Еремин и др., Химия-10, профильный уровень, §33.

Материал об аллотропных формах углерода не нуждается в значительных комментариях. Изложение удобно сопровождать иллюстрацией третичной диаграммы аллотропных форм углерода (рис. 10), представляющей собой треугольник, в углах которого помещены атомы углерода в состоянии одной из трех возможных гибридизаций и соответствующие им аллотропные формы. Область внутри треугольника занимает «аморфный» углерод. Фуллерены занимают сторону треугольника, соединяющие вершины «алмаза» и «графита». Заметим, что карбин в свободном виде практически не изучен, он очень неустойчив и легко взрывает (фактически, это полиацетилен, сам ацетилен тоже неустойчив ко взрыву, правда только при сжатии).

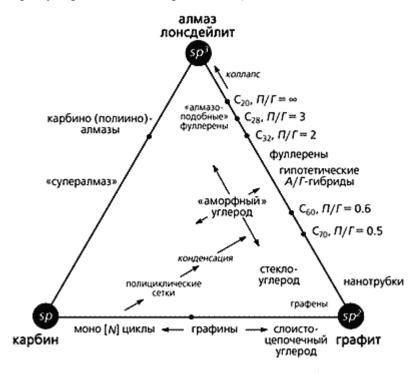


Рис. 10. Третичная диаграмма аллотропных форм углерода

Главное внимание на уроке следует уделить графену. Для этого сначала надо рассмотреть структуру графита, а затем отдельный слой (монослой) графита толщиной в один атом. Это и есть графен. Еще его можно считать развернутой в плоскость одностенной нанотрубкой. За изучение графена два физика, выходца из России, А. Гейм и К. Новоселов в 2010 г удостоились Нобелевской премии по физике. Ученым удалось впервые отделить от графита один отдельный слой, который в миллион раз тоньше листа писчей бумаги. Образно говоря, они провели мягким графитовым карандашом по бумаге, а затем "промокнули" ее клейкой лентой, отделив один слой от других. Первоначально предполагали, что графен, подобно слоям в графите, плоский. Однако, известно, что двумерные кристаллы неустойчивы. Пленки графена, повинуясь общему правилу искажаются, приоб-

ретая волнообразную структуру. Сам по себе графен неустойчив — он должен находиться на подложке. Но это не делает его менее привлекательным для ученых. Графен, подобно графиту проводит электрический ток, причем он обладает уникальной подвижностью электронов. Двигаясь по графеновому слою, электроны преодолевают расстояния, в тысячи раз превышающие межатомные, не рассеиваясь и вообще практически не взаимодействуя с внешней средой. Графен обладает высокой тепло- и электропроводностью, это прекрасный материал для создания электропроводящих покрытий, элементов солнечных батарей, наносенсоров.

На уроке можно задать школьникам следующие вопросы о графене:

- 1. В какой гибридизации находятся атомы углерода в алмазе, графите, карбине, графене, фуллерене C_{60} ?
- 2. Предположите, какими свойствами обладает графен. Сравните его свойства со свойствами графита.
- 3. Где может быть использован графен?
- 4. Приведите структурные формулу углеводорода $C_{27}H_{13}$, по структуре родственного графену.

Графену посвящена одна из задач заочного тура олимпиады «Покори Воробьевы горы», 2011 г (автор проф. В.В. Еремин, см. Олимпиады, конкурсы и вступительные экзамены по химии в МГУ в 2011 году, М., 2011).

Урок 18. Наноалмазы

Задание на дом: §9.

Со строением и свойствами алмаза школьники знакомы из школьного курса химии. Задача учителя — закрепить и углубить эти знания. Школьники знают, что у каждого вещества есть наноуровень и алмаз — не исключение. Алмаз образует как трехмерные наноструктуры (порошок), так и двумерные пленки. Важно сразу показать различие этих нанообъектов и дял каждого из них предложить свой способ синтеза — детонационный синтез для порошка и осаждение из газовой фазы для пленок. Сам алмаз нелетуч, поэтому пленки получают термическим разложением прекурсоров — молекул углеводородов. Осаждение проводят на подложку, структура которой должна соответствовать структуре образующейся пленки. Свойства и применение наноалмазов подробно описаны в параграфе.

Урок 19. Фуллерены

Задание на дом: §10.

Предсказать существование фуллеренов можно, обратившись к диаграмме аллотропных форм (рис. 10). В фуллеренах часть атомов углерода находится в состоянии sp²-, а часть в состоянии sp³-гибридизации. В отличие от других аллотропных модификаций углерода, фуллерены имеют молекулярное строение, а следовательно, они растворимы в органических растворителях. Учитель описывает строение простейшего фуллерена С₆₀, демонстрирует модель его молекулы (можно составить из шести наборов школьного химического конструктора). Школьники легко узнают в модели молекулы мяч и, в отсутствие учителя, играют в нее на переменах. Желательно продемонстрировать на экране фотографии фуллерена и его растворов в органических растворителях. Важно, чтоб ышкольники имели представление о всем разнообразии фуллеренов.

Синтез фуллеренов осуществляют разными способами, один из них («фуллереновая дуга») основан на термическом разложении графита. На установке, изображенной на рис. 11, распыление графита осуществляют при пропускании через электроды тока с частотой 60 Гц. Регулируя натяжение пружины, добиваются, чтобы подводимая мощность расходовалась на дугу, на не на разогрев стержня. Камера заполняется гелием, который играет роль буферного газа — атомы гелия тушат колебания частиц углерода, препятствующие их объединению в молекулы. При испарении графита поверхность медного кожуха, охлаждаемого водой, покрывается порошком графитовой сажи. При кипячении порошка в толуоле, образуется раствор темно-бурого цвета, содержащий до 10% фуллеренов C_{60} (90%) и C_{70} (10%).

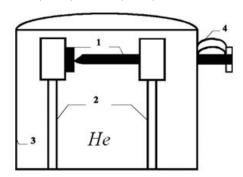


Рис. 11. Схема установки для получения фуллеренов. 1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина; 3 – медный кожух, 4 – пружины.

Химические свойства фуллеренов подробно описаны в параграфе. Удобно рассматривать их в соответствии с классификацией, приведенной в тексте (с. 55 учебника). Закончить изложение материала нужно рассказом о применении фуллеренов.

Урок 20. Лабораторная работа 3. Получение смеси фуллеренов из сажи

Последовательность действий подробно описана в учебнике (с. 60). Заметим, что толуол гораздо менее токсичнее бензола, поэтому мы рекомендуем использовать именно его в качестве растворителя. Опыт проводят только при наличии вытяжного шкафа с хорошей тягой. Для рассмотрения кристаллов необходим оптический микроскоп.

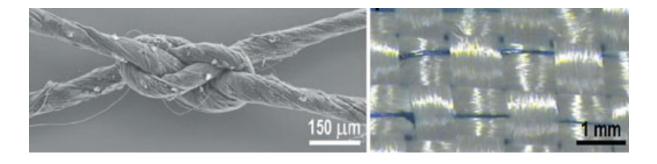
Урок 21. Углеродные нанотрубки

Задание на дом: §11.

Углеродную нанотрубку можно представить как слой графита (графен), свернутый в цилиндр (см. рис. 20 учебника), причем в зависимости от оси, вдоль которой слой скручиваются, могут возникнуть нанотрубки разного типа (см. рис. 24). Важно указать на возможность образования не только одностенных, но и многостенных нанотрубок. Последние имеют одну из двух форм («матрешка» и «свиток»), показанные на рис. 21 учебника. Важно обратиться к фотографиям нанотрубок – их легко найти в интеренете. Одна из них приведена на рис. 22 учебника. Изложение материала можно проводить по следующему плану:

- 1) понятие о нанотрубке,
- 2) классификация нанотрубок (одностенные, многостенные)
- 3) история открытия нанотрубок
- 4) методы получения нанотрубок
- 5) свойства нанотрубок (механические, электрические)
- 6) модифицирование нанотрубок.
- 7) Применение нанотрубок.

Заметим, что высокая механическая прочность нанотрубок позволяет делать из них пряжу. Прядение - это процесс продольного складывания и спирального скручивания отдельных волокон, вытянутых из исходного материала, для получения длинной и прочной нити. Пряжа, полученная вытягиванием нанотрубок (рис. 12), имеет удельную прочность (отношение предела прочности к плотности) 144 МПа·см³/г



В углеродную пряжу возможно внедрение частиц «гостя». Так, используя смесь порошков Mg и B (атомное отношение Mg:B=1:2.7) получили•сверхпроводящее волокно MgB2@MCHT_{2,1} диаметром 170 мкм, с критической температурой 39К, характерной для MgB₂

Высокая механическая прочность углеродных нанотрубок позволило предложить их для создания космического лифта (идея его создания принадлежит еще К. Циолковскому). Лифт предполагают сделать на основе подъёмника, способного самостоятельно двигаться по тросу, выполненному из углеродных нанотрубок. Космический лифт будет экономически оправдан, если удастся наладить в промышленных масштабах производство за разумную цену троса плотности, сравнимой с графитом, и прочностью около 65-120 гПа. Заметим, что прочность углеродных нанотрубок оценивается величиной порядка 120 гПа. Для сравнения приведем прочность стали (1 - 5 гПа), кевлара (2,6—4,1 ГПа), кварцевого волокна (20 гПа).

Урок 22. Наночастицы в стеклах

Задание на дом: В.В. Еремин и др, Химия-11, §64.

Стекло – это из традиционных неорганических материалов. Окраска стекол вызвана введением в силикатную матрицу отдельных катионов металлов или наночастиц. Только в этом случае стекло сохраняет прозрачность. Уже частицы микродиапазона интенсивно отражают и рассеивают свет, что приводит к утрате прозрачности стекол. Именно это наблюдается, например, в древних стекловидных эмалях – они непрозрачные. Молочное стекло получают, целенаправленно вводя в шихту (то есть в расплавленное стекло в процессе его варки) порошок флюорита. Окраска стекол обусловлена электронными свойствами катионов металлов и их окружением в силикатной матрице (тетраэдрическим или чаще октаэдрическим). Так, известно, что ионы меди(II) окрашивают стекло в голубой цвет, ионы марганца(III) в фиолетовый, ионы кобальта в темно-синий, ионы железа(II) придают стеклу бледный зеленовато-голубоватый оттенок. Характерные окраски сообщают стеклам ионы редкоземельных элементов. Ионы железа(III) в окружении атомов кислорода практически бесцветны, однако наночастицы оксида железа(III) придают стеклам коричневую окраску, хорошо известную нам по бутылочному стеклу. Если варка такого стекла происходит при более высокой температуре, происходит частичное восстановление железа с образованием наночастиц магнетита, придающих стеклу зеленую окраску (аналог осадка «зеленой ржавчины», выпадающей при действии щелочи на раствор железного купороса, хранившийся на воздухе). Такие зеленые стекла также хорошо известны школьникам. А вот наночастицы золота и оксида меди(I) придают стеклам золотой цвет («золотой рубин» и «медный рубин», рис. 13).



Рис. 13. Стекла, окрашенные наночастицами (коричневое и зеленое бутылочное стекло, золотой рубин (парфюмерный флакон, XIX век), селеновый рубин (кремлевские звезды и ваза, 1960-е годы, завод «Красный май»).

В 1930-е годы советские ученые разработали более дешевый рецепт рубинового стекла н аоснове наночастиц селенида кадмия, который полностью заменил традиционные рубиновые стекла. Из такого стекла, выпускавшегося заводом «Красный май» в Тверской обалсти, сделаны кремлевские звезды. Приведем задачу на эту тему, представленную на одной из наноолимпиад.

Задача. Нанохимия кремлевских звезд

Первые кремлевские звезды из рубинового стекла были установлены в 1937 году. Современное остекление они получили сразу после великой отечественной войны. Сейчас звезды представляют собой стальной каркас заполненный рубиновым и молочно-белым стеклом, прослоённым прозрачным хрустальным. Молочное стекло рассеивает свет ламп и отражает значительную долю дневного света, тем самым делая рубиновое стекло свет-

лее. Окрашивание стекла в рубиново-красный цвет объясняется присутствием в нем наночастиц вещества X_1 . Для их синтеза используют желтый порошок X_2 (бинарное соединение, встречающееся в природе в виде минерала, массовая доля одного из элементов равна 22,16%) и простое вещество X_3 серого цвета с неярким серебристым блеском. Эти вещества вводят в расплавленное стекло и нагревают его в печи. Известно, что X_3 легко сгорает в кислороде, причем продукт этой реакции дает с водным раствором газа, образующегося при обжиге X_2 на воздухе, другую аллотропную форму вещества X_3 красного цвета. А обжиг X_2 в кислороде приводит к образованию коричневого соединения X_4 , которое легко восстанавливается водородом до металла.

Что происходит при взаимодействии X_2 с X_3 ? Запишите уравнения всех упомянутых реакций и назовите все неизвестные вещества.

Какие частицы придают стеклу рубиново-красный цвет?

Приведите способы получения этих веществ в виде водного раствора.

Решение

Анализ условия задачи (X_2 при обжиге дает коричневый порошок X_4 , который восстанавливается водородом до металла) позволяет предположить, что X_2 – это сульфид металла. В природе встречаются только сульфиды металлов, атомная масса которых больше атомной массы серы, поэтому разумно предположить, что число 22,16% - это массовая доля серы. Тогда, количество вещества серы в 100 г X равно 22,16/32 = 0,6925. Оно соотносится с количеством вещества металла (равным 77,84/M) как простые целые числа m:n. При m=n=1 получаем M=112,4 г/моль, что соответствует кадмию. Таким образом, X_2 – это сульфид кадмия CdS. Обжиг его в кислороде приводит к оксиду CdO коричневого цвета (вещество X_4), который легко восстанавливается до металла водородом, и сернистому газу:

$$2CdS + 3O_2 = 2CdO + 2SO_2,$$

 X_2 X_4

$$CdO + H_2 = Cd + H_2O$$

Простое вещество X_3 , по-видимому, неметалл, так как при комнатной температуре образует 2 аллотропные модификации. Цвет этих простых веществ (красный и серый) позволяет предположить селен (так как фосфор образует серо-черную модификацию только при высоких давлениях, бром аллотропных модификаций не имеет, а другие красные при комнатной температуре простые вещества-неметаллы неизвестны). При сжигании селена на воздухе образуется оксид SeO_2 , который восстанавливается сернистым газом до селена,

выделяющегося в виде красной модификации (в отличии от полимерного серого селена состоит из молекул Se₈):

$$Se + O_2 = SeO_2$$

$$SeO_2 + SO_2 + H_2O = Se + H_2SO_4$$

Таким образом, при варке стекла происходит реакция

$$CdS + Se = CdSe + S$$

$$X_2$$
 X_3 X_1

При температуре варки сера переходит в пар и выделяется из шихты. Рубиновокрасный цвет стеклу придают наночастицы селенида кадмия (вещества X_1). Такое стекло называют селеновым рубином. Он пришел на смену более древним золотому и медному рубинам, в которых красный цвет стеклу придают наночастицы золота или меди. Производство селенового рубина было налажено в нашей стране в 1930-е годы на заводе Красный Май в Тверской области.

Из водного раствора селенид кадмия может быть получен действием на раствор соли кадмия (например ацетата) сульфидом аммония. При замене сульфида аммония тиомочевиной и введении поверхностно-активных веществ удается получить квантовые точки селенида кадмия.

Урок 23. Нанокерамика

Задание на дом: §8.

С традиционными керамическими материалами школьники знакомы по курсу химии. Учитель сообщает школьникам, что нанокерамика по структуре отличается от обычной гораздо более мелкими размерами зерен. Главный метод синтеза керамики — это спекание порошков. Нанокерамику получают спеканием нанопорошков. С некоторыми методами синтеза нанпорошков школьники уже знакомы. Им можно задать вопрос на эту тему. В тексте параграфа рассмотрены еще два метода — химическая гомогенизация (на примере получения смешанного оксида цинка и железа(III)) и истирание порошков в шаровых мельницах. Рассказ о нанокерамики учитель может проиллюстрировать фото- и видеоматериалами, посвященными работе шаровой мельницы. Важно отметить особенности процесса спекания нанопорошков (введение пластификаторов, действие ультразвука или ударных волн). Желательно, чтобы на уроке школьники получили представление и о композитных материалах. Об одном из типов композитных материалах — керметах — рассказано в тексте параграфа.

Уроки 24 - 25. Лабораторная работа 4 «Получение смешанного оксида никеля(II) хрома(III)»

Методика проведения опыта приведена на с. 48 учебника. Опыт учащиеся проводят в парах. Каждой паре необходимы: 2 стакана на 50 мл, коническая колба на 100 мл, воронка, стеклянная палочка, тигель, лабораторный штатив с кольцом и фарфоровым треугольником, спиртовка, водяная баня со льдом. На проведение опыта требуется два урока (один урок – синтез прекурсора и фильтрование осадка, второй урок – прокаливание). В отчете о работе студенты приводят уравнения реакций синтеза прекурсора (двойного хромата никеля-аммония) и его термического разложения, рассчитывают массовую долю выхода продукта реакции.

Урок 26. Методы получения наночастиц металлов. Нанокластеры Задание на дом: §8.

Школьники уже знакомы с наноначастицами металлов, поэтому урок можно начать с фронтального опроса, ориентированного на повторение уже имеющихся знаний. Наночастицы металлов были уже описаны в растворах («коллоидный раствор серебра»), в стеклах («золотой рубин»), просто в виде нанопорошков (их получение методом лазерного испарения изучалось на уроке 7. Возможно также закрепление наночастиц металлов на поверхностях носителя, например, оксида магния (см. цветную вклейку VI учебника). Кластеры золота, закрепленные на такой поверхности, обладают каталитической активностью.

Обширный материал по теме учитель найдет в статье Н.С. Зефирова и др. «Металлические наночастицы», в сборнике «Проблемы современной нанотехнологии», сс. 236 – 246.

На уроке мы рекомендуем разобрать задачу, написанную автором для III этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии.

Задача. Магнитные нанопорошки

Для получения нанопорошка \mathbf{Y} в домашних условиях юный химик взял тонкую металлическую проволоку, разрезал её на мелкие части, смешал с веществом \mathbf{B} , налил к смеси воду и нагревал на электроплитке до полного растворения. При упаривании раствора и его охлаждении выделились красно-коричневые кристаллы вещества \mathbf{D} , которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество \mathbf{D} постепенно превратилось в чёрный порошок \mathbf{Y} , притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости, вызывающей изменение окраски без-

водного хлорида кобальта(II). В запаянной ампуле порошок \mathbf{Y} устойчив, однако при вскрытии ампулы и высыпании на воздухе он воспламеняется.

- 1) Назовите все вещества, обозначенные буквами, если известно, что вещество $\bf B$ имеет состав C, 37,5 %, O, 58,3%, H 4,2%, а вещество $\bf D$ 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций.
- 2) Чем вызвано изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую? Напишите уравнение реакции.
- 3) Какими веществами можно заменить вещество **В**? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут быть использованы вместо **В** для синтеза нанопорошка **Y**. Напишите уравнения реакций образования веществ и их разложения.
- 4) Магнитный нанопорошок **Z** также воспламеняется на воздухе, но в отличие от **Y** утрачивает способность притягиваться магнитом при нагревании в пламени горелки. Что это за порошок? Как его можно получить?

Решение

Проанализируем информацию, которой мы располагаем о веществе Y. Среди ферромагнетиков (как указано в условии, Y притягивается магнитом) наиболее распространено железо и некоторые его соединения - оксиды (вюстит, магнетит), ферриты. Разумно сначала проверить гипотезу, что металлическая проволока сделана из стали, то есть содержит железо. Для перевода железа в химическое соединение требуется кислота. Выводим простейшую формулу вещества **B** C:H:O = 37,5/12:58,3/16:4,2:1=6:8:7, т.е. $C_6H_8O_7$. Среди кислот, доступных для использования в домашних условиях, этой формуле отвечает только одна. Это лимонная кислота, она трёхосновна. Тогда логично предположить, что вещество **D** - цитрат железа(II) $Fe_3(C_6H_5O_7)_2$. Однако, расчет показывает, что для этого состава $\omega(C) = 12\cdot12/546 = 0,2637$. Небольшое расхождение с приведённым в условии значением, может быть вызвано образованием гидрата $Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot xH_2O$. Проверим: 144/(546 + 18x) = 0,2553, x = 1. Таким образом, **D** — моногидрат цитрата железа (II) $Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O$. Разложение цитрата железа приводит к образованию пирофорного нанопорошка железа, самовоспламеняющегося на воздухе.

Запишем уравнения реакций:

$$3Fe + 2H_3(C_6H_5O_7) + H_2O \rightarrow Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O + 3H_2$$

 $Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O \rightarrow 3Fe + 9CO + 3C + 6H_2O$
 $3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$

2) Изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую вызвано поглощением воды и образованием гидратов, например, CoCl₂·6H₂O:

$$CoCl_2 + 6H_2O \rightarrow CoCl_2 \cdot 6H_2O$$
 или $[Co(H_2O)_6]Cl_2$

3) Вместо лимонной кислоты можно взять муравьиную или щавелевую, которые также как и лимонная обладают восстановительными свойствами.

$$Fe + H2C2O4 = FeC2O4 + H2$$

$$FeC2O4 = Fe + 2CO2$$

$$Fe + 2HCOOH = Fe(HCOO)2 + H2$$

$$Fe(HCOO)2 = Fe + H2O + CO + CO2$$

4) **Z** – это никель, который при температуре выше 358°C утрачивает ферромагнитные свойства. Нанопорошок никеля получают разложением оксалата никеля, однако данную соль готовят по реакции обмена между растворами соли никеля и оксалата натрия.

$$NiCl_2 + K_2C_2O_4 = NiC_2O_4 + 2KCl$$

 $NiC_2O_4 = Ni + 2CO_2$

Сам металл, в отличие от железа, с кислотами (например, лимонной, щавелевой) реагирует очень медленно.

А вот задача, представленная на наноолимпиаде:

Задача. Нанолазеры на основе оксида цинка

Недавно ученые обнаружили, что оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром 20 – 150 нм (рис), способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Эффективность работы такого устройства зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки – основы, на которой происходит рост кристаллов. Добиться параллельного расположения наностержней оксида цинка ученым удалось, используя метод газофазного химического транспорта паров оксида цинка на подложку из нитрида галлия, покрытую тонким слоем золота.

- 1) Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мм, если известно, что плотность оксида цинка равна 5,75 г/см³.?
- 2) Какие методы синтеза оксида цинка вы знаете?
- 3) На чем основан принцип действия полупроводникового лазера?
- 4) Какие применения может найти нанолазер?

Решение

1) Наностержень условно можно представить в виде цилиндра. Его объем $V = \pi R^2 h = 3,14\cdot(10^{-6}\text{cm})^2\cdot0,1$ см = $3,14\cdot10^{-13}$ см³. Масса цилиндра m = $\rho V = 5,75\cdot3,14\cdot10^{-13} = 1,806\cdot10^{-12}$ г.

$$\begin{split} \nu(ZnO) &= 1,806\cdot 10^{-12}/81 = 2,23\cdot 10^{-14} \text{ моль} \\ \nu(ZnO) &= \nu(Zn) \text{ , } N(Zn) = \nu \cdot N_A = 2,23\cdot 10^{-14}\cdot 6,02\cdot 10^{23} = 1,34\cdot 10^{-10}. \\ 2) &\ 2Zn + O_2 = 2ZnO \\ ZnCO_3 &= ZnO + CO_2 \\ &2Zn(NO_3)_2 = 2ZnO + 4NO_2 + O_2 \\ &Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O \\ &2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \end{split}$$

- 3) В полупроводниковом лазере активная среда это электронно-дырочный газ, а рабочей областью является р-п переход. При подаче на анод полупроводникового диода положительного потенциала, происходит смещение электронов из п-области в р-область и обратный переход дырок. Электроны и дырки, оказавшиеся вблизи, спонтанно рекомбинируют с выделением фотона, то есть излучая свет. Если электрон и фотон находятся вблизи в течение времени, достаточного для прохождения через эту область фотона определенной (резонансной) частоты, возможна рекомбинация электрона и дырки с выделением второго фотона, обладающего теми же характеристиками, что и первый протон. Полупроводниковый лазер представляет собой плоский р-п-переход большой площади. Он представляет собой тонкий полупроводниковый кристалл, верхний слой которого легирован по п-типу, а нижний по р-типу. Торцовые грани кристалла параллельны и тщательно отполированы, образуя оптический резонатор. Фотон спонтанного излучения, многократно проходя вдоль резонатора, вызывает лавину фотонов, то есть лазерное излучение. Длина излучения полупроводникового лазера зависит от ширины запрещенной зоны.
- 4) Нанолазеры это высокоэффективные миниатюрные источники света. Они могут найти применение в микроанализе, медицине, системах хранения данных, дисплеях компьютеров. Подсчитано, что замена использующихся сегодня для записи на CD красных лазеров на нанолазеры, приведет к возрастанию плотности записи более чем в тысячу раз.

Урок 27. Ферромагнитные материалы

Задание на дом: §7.

Начать урок мы предлагаем с классификации магнитных свойств части ци веществ. Отедльные частицы (например, атомы, молекулы) могут быть диамагнитными (не содержат неспаренных электронов, например, атом аргона, молекула азота) и парамагнитными (содержат неспаренные электроны, например, атом натрия, молекула кислорода). А вот вещества и материалы помимо диамагнетизма и парамагнетизма могут обладать ферромагнетизмом, антиферромагнетизмом и ферримагнетизмом. Эти свойства обусловлены доменной структурой вещества, а именно взаимной ориентацией магнитных моментов доменов. В парамагнетике они направлены хаотически, в ферромагнетике сонаправлены, в антиферромагнетике противонаправлены и полностью компенсированы, в ферримагнетике противонаправлены, но компенсированы не полностью. Для объяснения этого полезен рис. 14 учебника. Далее учитель перечисляет классы ферромагнетиков (металлы – железо и его сплавы, никель, кобальт, гадолиний, интерметаллиды; некоторые оксиды переходных элементов, например, магнетит Fe₃O₄, есть также молекулярные ферромагнетики – некоторые комплексы переходных металлов). Школьникам надо объяснить, что при нагревании до определенной температуры (точки Кюри) ферромагнитные свойства пропадают. Это можно продемонстрировать на опыте, привязав к штативу на проволоке куоск никелевой фольги. При комнатной температуре она притягивается магнитом, в при нагревании выше 358°C (нагреть на спиртовке) – нет. Учитель вводит понятие о магнитпластах, демонстрируя магнитные ленты на билетах в метро или на наземный транспорт. Важно рассказать об использовании магнитных материалов для хранения и передачи информации. Уменьшение размера магнитных частиц приводит к увеличению плотности хранения информации и уменьшению размеров носителя. Отдельно следует остановиться на магнитных жидкостях. На уроке можно также обсудить и роль наночастиц оксогидроксида железа(III) в качестве хранилища железа в организме. Этот материал приведен на с. 41 учебника и на цветной вклейке IV.

Дополнительные опыты по получению нанопорошков металлов, которые можно использовать как демонстрационные, приведены в разделе 4. Мы рекомендуем учителю заранее получить оксалат железа(II) и непосредственно перед уроком провести его разложение в пробирке, закрывая ее отверстие ватой. После этого пробирку необходимо расположить отвертсием вверх и вату не вынимать. Тогда в пробирку не попадет воздух, и полученный порошок железа не окислится. На уроке учитель, рассказывая о повышенной химической активности наночастиц железа по сравнению с куском металла, сначала докажет, что нанопорошок ферромагнитен (поднося снаружи к пробирке магнит), а затем высыпет порошок на лежащий на кольце штатива лист фильтровальной бумаги. Необходимо предварительно убрать со стола все горючие предметы и застелить поверхность стола несгораемой тканью. Если опыт проводить в темноте, хорошо заметно, как на воздухе

частицы металла самораскаляются, выделяющейся при этом теплоты достаточно для воспламенения листа бумаги.

Синтез магнитных нанопорошков рассмотрен в задаче:

Задача. Для получения нанопорошка никеля термическому разложению в вакууме подвергали бесцветную жидкость массой 34,2 г. В результате реакции выделился ядовитый газ с плотностью по водороду 14, а на дне сосуда образовалось 3,92 см³ нанопорошка с плотностью 3,01 г/см³. Определите состав неизвестной жидкости и оцените число полученных наночастиц никеля, считая, что каждая из них состоит из 1000 атомов.

Решение

По плотности газа находим его молярную массу $M = 2D(H_2) = 28$ г/моль.

Это может быть N_2 , CO. Выбираем второй вариант, так как известно, что газ ядовитый.

Запишем реакцию разложения: $Ni(CO)_x = Ni + xCO$

Рассчитаем массу нанопорошка никеля: $m = \rho V = 3.01 \cdot 3.92 = 11.8 \ \Gamma$

 $\omega(\text{Ni}) = 11,8/34,2 = 59/(59 + 28x)$. Находим, что x = 4. Формула вещества $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – карбонил никеля.

 $\nu(Ni_{1000}) = 11,8/(59\cdot1000) = 0,2$ ммоль

 $N(Ni_{1000}) = v(Ni_{1000}) \cdot N_A = 0.2 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.204 \cdot 10^{20}$.

Урок 28. Лабораторная работа 5. «Приготовление и свойства магнитной жидкости – коллоидного раствора магнетита в воде»

Лабораторная работа описана на с. 43 учебника. Школьники должны записать уравнение реакции, предварительно подтвердив расчетом, что ионы железа(II) и железа(III) в растворе находятся в мольном соотношении 1 к 2:

$$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8NaOH = Fe_3O_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O_3$$

Роль олеата натрия заключается в стабилизации наночастиц магнетита. Свойства магнитной жидкости и свои наблюдения ученики записывают в тетрадь.

Урок 29. Наноматериалы для водородной энергетики

Задание на дом: §12.

Фронтальную беседу рекомендуем посвятить обсуждению источников энергии на Земле. Можно поставить перед классом вопрос — чем плохи традиционные источники энергии (нефть и природный газ). С одной стороны, их запасы ограничены. С другой стороны, продукты неполного сгорания органических веществ загрязняют окружающую сре-

ду. После этого следует рассмотреть реакцию горения водорода в кислороде и показать ее преимущества (энергетически и экологические) по сравнению с сжиганием углеводородов. В то же время водородная энергетика также имеет свои недостатки, в первую очередь связанные с горючестью водорода и трудностями его хранения. Горение водорода невозможно использовать в двигателях внутреннего сгорания (температура слишком высока), поэтому наиболее удобны топливные элементы. Пользуясь рис. 26 книги, учитель описывает устройство топливного элемента и записывает уравнения катодного и анодного процессов. Следующий вопрос – чем может помочь нанонаука усовершенствованию топливного элемента. Учитель объясняет школьникам особенности наноструктурных композиционных материалов, их использование в качестве твердого электролита, в качестве каталиазатора реакции окисления и в качестве материала для электродов.

В конце урока можно предложить школьникам решить задания, направленные на повторение ранее изученного материала:

- 1) Какие из веществ могут образовывать наночастицы? Объясните, почему. Вещества: кислород, фтор, углерод, кварцевый песок, железо, магнетит, карборунд, натрий, поваренная соль, аргон.
- 2) Определите формулу наночастицы серебра, которая в три раза тяжелее частицы Ru_{200} .
- 3) В школьной химической лаборатории есть два металла А и В. Известно, что оба металла учитель хранит в сейфе. Металл А не может при ни каких условиях существовать в виде водного раствора, а металл В может образовывать водные растворы, окрашенные в различные цвета. Коллоидный раствор металла В применяют в медицине. Соединения металла А широко распространены в природе. Назовите возможные металлы А и В. Объясните, почему их хранят в сейфе. На чем основано использование коллоидного раствора металла В в медицине? Как его получают в промышленности? Чем объясняется различная окраска водных растворов В? Как в школьных условиях можно получить такой раствор?

Урок 30. Нанокатализ

Задание на дом: §13.

Фронтальный опрос следует нацелить на систематизацию знаний о катализе. Школьники должны не только дать определение словам катализ, катализатор, но и обсудить влияние катализатора на скорость реакции и на положение равновесия. Учитель разделяет катализ на гомогенный и гетерогенный, сопровождая свой рассказ примерами. В гетерогенном катализе большую роль играет поверхность катализатора. Механизм гетеро-

генного катализа удобно рассмотреть на примере реакции гидрирования (см. рис. 27 учебника). Рассказывая о подборе катализатора, учитель обращает внимание на принципы структурного и энергетического соответствия. Нанокатализ – это катализ наночастицами. Наночастицы имеет высокую площадь поверхности, что делает их прекрасными гетерогенными катализаторами. Учитель может привести примеры катализа наночастицами, описанные в учебнике (с. 79). Отдельно следует остановиться на катализе цеолитами – синтетическими каркасными алюмосиликатами, в структуре которых имеются полости. Примеры цеолитов представлены на рис. 28. Размер полостей и каналов в структуре цеолитов позволяет использовать их не только в качестве катализаторов, но и для разделения изомеров (см. цветную вклейку VI). В заключение учитель рассказывает о перспективах развития нанокатализа.

Урок 31. Наномашины

Задание на дом: §15.

На данном уроке речь идет о наноустройствах – датчиках, молекулярных выключателях, преобразователях энергии. Будущее развитие техники - именно за такими нанообъектами. Начать изложение рекомендуем с анализа принципа действия устройства, приводящего в действие подушку безопасности. В основе этого датчика лежит кантилевер, который при резком торможении меняет свое положение, что что приводит к возникновению электрического импульса и последующему разложению азида натрия. Выделяющийся азот мгновенно надувает подушку безопасности (рис. 30 учебника). Учитель сообщает школьникам название наномоторов, преобразующих механическую энергию в элеткрическую – актюаторы. Пример простейшей молекулярной машины такого типа представлен на рис. 31 учебника. Далее учитель переходит к анализу устройства нанодвигателя, уакзывая на его вращающуюся (ротор) и неподвижную (статор) части – см. цветную вклейку VIII книги. Особый интерес у школьников вызывают самоходные наноустройства – наноавтомобили. Часть материала по наноустройствам, мы предлагаем вынести в темы устные сообщений и рефератов (см. урок 33). В заключение учитель рассказывает о возможностях перемещения атомов по поверхности при помощи нанопинцета и о квантовом загоне.

Урок 32. Повторительно-обобщающий урок

Цель урока — систематизировать все полученные школьниками знания. Предлагаем следующий план обсуждения.

- 1) Особенности наноразмерных объектов
- 2) Классификация нанообъектов

- 3) Методы создания, свойства и использование наночастиц металлов
- 4) Углеродные нанотрубки их получение, свойства, применение
- 5) Наноустройства, нанороботы
- 6) Самоорганизация, супрамолекулярная химия
- 7) Типы наноматериалов с функциональными свойствами (магнитные, диэлектрические, проводящие, катализаторы).

Урок 33. Ученическая научная конференция

Каждый из школьников заранее получает тему для сообщения и написания реферата. Сообщение должно быть кратким (не более 5 минут), но емким, хорошо структурированным и иллюстрированным. Лучше всего его представлять в виде презентации. Приводим примерные темы сообщений.

- 1) Нановолокна
- 2) Принцип действия молекулярного мотора
- 3) Наноавтомобиль
- 4) Нановесы
- 5) Наноклей
- 6) Нанотермометр
- 7) Российские ученые-нанотехнологи
- 8) Где в России обучают нано?
- 9) Гибридные наноматериалы
- 10) Неуглеродные нанотрубки
- 11) Вискеры
- 12) Фотонные кристаллы
- 13) Умные материалы
- 14) Фракталы
- 15) Самособирающиеся монослои
- 16) Диссипативные структуры
- 17) Космический лифт
- 18) Квантовые точки
- 19) Нанопинцет
- 20) Самосборка
- 21) Нанобатарейки
- 22) Нанокатализаторы

- 23) Самый интересный наноэксперимент
- 24) Актюаторы
- 25) Нанотехнологии в медицине

Первоначальные сведения по теме можно почерпнуть из статей в Ноаноазбуке или в учебнике. Список литературы и Интернет-ресурсов для подготовки сообщений приведен в конце пособия.

Раздел 4. Химический нанопрактикум для средней школы

Преподавание основ нанонауки в школьном курсе химии в последние годы все чаще входит в педагогическую практику. Изучение любой естественно-научной дисциплины должно подкрепляться серией тщательно отобранных экспериментов. К сожалению, в настоящее время еще нет пособия, в которой бы были систематизированы простые, но наглядные эксперименты по синтезу нанообъектов. Этот пробел мы и постарались здесь восполнить. При отборе опытов автор руководствовался прежде всего доступностью реагентов и отсутствием их в перечне веществ, запрещенных к использованию в школьных кабинетах химии. Часть опытов уже опубликована в книге В.В. Еремин, А.А. Дроздов «Нанохимия и нанотехнологии», вышедшей в издательстве Дрофа в 2009 г и включена в планирование элективного курса химии (см. раздел 2). Большинство опытов в планирование не вошло, но мы рекомендуем использовать их в качестве демонстрационных экспериментов или для кружковой работы. Многие из описанных экспериментов основаны на оригинальных публикациях последних лет.

Опыт 1. Получение наночастиц серебра.

В коническую колбу налейте 10 мл дистиллированной воды, добавьте 1 мл 0,1М раствора нитрата серебра и одну каплю 1%-ного раствора танина (он выступает в роли восстановителя). Нагрейте раствор до кипения и прилейте к нему по каплям при перемешивании 1%-ный раствор карбоната натрия. Образуется коллоидный раствор серебра оранжево-желтой окраски.

Опыт 2. Получение наночастиц берлинской лазури KFeFe(CN)₆.

Налейте в колбу 10 мл дистиллированной воды и добавьте в нее 3 мл 1%-ного раствора желтой кровяной соли и 1мл 5%-ного раствора хлорида железа(III). Выделившийся синий осадок отфильтруйте. Часть его перенесите в стакан с дистиллированной водой, добавьте в него 1 мл 0,5%-ного раствора щавелевой кислоты и перемешивайте взвесь стек-

лянной палочкой до полного растворения осадка. Образуется ярко-синий золь, содержащий наночастицы берлинской лазури. В том, что получен не истинный, а коллоидный раствор, легко убедиться при помощи лазерной указки. Коллоидные растворы проявляют эффект Тиндаля, заключающийся в рассеянии света на коллоидных частицах.

<u>Опыт 3.</u> Приготовление и свойства магнитной жидкости – коллоидного раствора магнетита Fe_3O_4 в воде.

Смешайте 3 мл свежеприготовленного 5%-ного раствора сульфата железа(II) и 4 мл 5%-ного раствора сульфата железа(III). К полученной смеси добавьте несколько капель раствора олеата натрия (или поверхностно-активного вещества, например, каплю моющего средства Fairy), а затем прибавляйте водный раствор аммиака. Полученный коллоидный раствор поставьте на магнит (лучше взять кольцевой магнит из динамика) на несколько часов, а затем слейте верхний слой, удерживая густую массу магнитом. Полученная масса и представляет собой магнитную жидкость. Налейте магнитную жидкость тонким слоем в плоскую чашку и поднесите у ней магнит так, чтобы магнитные линии входили в нее вертикально. Жидкость меняет свою форму, покрываясь «шипами», напоминающими колючки ежа. Опустите в жидкость постоянный магнит. Что с ним происходит? Тонет ли он? Постарайтесь объяснить эти опыты, используя свои знания по химии и физике. При проведении опытов старайтесь не сотрясать магнитную жидкость и не оставляйте ее рядом с магнитом на длительное время [1].

<u>Опыт 4.</u> Получение пирофорных металлов - железа, кобальта и никеля - разложением их солей.

Образование нанопорошков металлов достигается разложением солей, при термолизе которых возникает инертная или восстановительная атмосфера вследствие выделения таких газов, как водород, монооксид углерода и др. Как показывает опыт и изучение литературы, проведение опыта на воздухе часто приводит к образованию смесей оксидов или смеси металл- оксид. В качестве прекурсоров для получения пирофорных порошков традиционно используют оксалаты. Приведем методику эксперимента. Для получения оксалата железа смешивают эквимолярные количества соли Мора (свежеприготовленный водный раствор) и оксалат натрия (водный раствор). Выпавший желтый осадок дигидрата FeC₂O₄·2H₂O отфильтровывают и высушивают. Сухой порошок помещают в пробирку, которую вносят в пламя горелки. Отверстие пробирки закрывают ваткой. Во время нагрева пробирку держат горизонтально, немного приподнимая дно, чтобы выделяющаяся вода

(дегидратация происходит при 150°С) не попала на раскаленное дно пробирки. После дегидратации происходит термолиз:

$$FeC_2O_4 = Fe + 2CO_2$$

Когда вся вода из пробирки испарится, а на ее дне останется черный порошок пирофорного железа (можно изучить его отношение к магниту, перемещая кусок магнита вдоль пробирки), первая часть опыта завершена. Для изучения свойств пирофорного железа его высыпают с расстояния один метр на лист фильтровальной бумаги лежащей на треноге. За время падения частицы железа раскаляются и поджигают бумагу.

Разложение оксалата железа не раз становилось предметом специальных исследований. Они показали, что в зависимости от условий проведения эксперимента, наряду с железом может образовываться и оксид FeO, нанопорошок которого также пирофорен. Считается, что первоначально образуется оксид металла, который частично восстанавливается угарным газом до металла. Аналогично ведут себя оксалаты кобальта и никеля. Они также дают пирофорные порошки, состоящие из смеси металла и оксида. А вот оксалат марганца наоборот дает исключительно оксид MnO, оксалат меди восстанавливается до металла с небольшой примесью оксида меди(I).

Вместо оксалат железа в опыте можно использовать его формиат или цитрат. Для этого проводят растворение железных опилок в растворе лимонной кислоты (рис. 14), раствор упаривают до выделения желтоватых кристаллов цитрата.



Рис. 14. Взаимодействие железа с лимонной кислотой

При нагревании соль разлагается:

$$Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O = 3Fe + 9CO + 3C + 6H_2O.$$

Поверхность железа в данном случае науглерожена, что не препятствует воспламенению материала на воздухе. Аналогичным способом получают формиат железа. А вот

для синтеза соединений кобальта и никеля данный метод не подходит, так как эти металлы, в отличие от железа, с кислотами реагируют медленно. Соли этих металлов получают по реакциям обмена. Для синтеза формиатов кобальта и никеля удобно брать их карбонаты, действуя на них муравьиной кислотой. Полученные растворы упаривают до кристаллизации солей. А вот оксалаты кобальта (розово-красный) и никеля (светло-зеленый), подобно оксалату железа, в воде нерастворимы.

Термолиз ацетатов этих металлов протекает уже иначе. Так, разложение гидрата ацетата никеля, например, в атмосфере водорода дает никель, на воздухе – оксид никеля, а в инертной атмосфере (гелий) – частично окисленный никеля, который к тому же, содержит включения углерода. Так, тетрагидрат ацетата никеля при 120°С гидролизуется, превращаясь в основную соль:

$$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O = 0.86Ni(CH_3COO)_2 \cdot 0.14Ni(OH)_2 + 0.28CH_3COOH + 3.72H_2O$$

Дальнейшее нагревание приводит к термолизу уксусной кислоты сразу по нескольким направлениям (на ацетон, метан, кетен, угарный газ, углекислый газ, воду). Основный ацетат также декарбоксилируется, выделяя ацетон и давая оксид никеля (330°C)

$$Ni(CH_3COO)_2 = NiO + CH_3COCH_3 + CO_2,$$
 который частично восстанавливается угарным газом до никеля (375°C):

$$NiO + CO = Ni + CO_2$$
.

Анализ газовой смеси показывает наличие в ней на каждый моль углекислого газа 0,25 моль уксусной кислоты, 0,23 моль ацетона, 0,1 моль угарного газа, 0,07 моль метана, 0,05 моль кетена и другие продукты, включая даже изобутилен [2].

Проведенный автором лабораторный опыт по разложению ацетата железа(II) в пробирке, отверстие которой закрыто ватой, позволил получить пирофорный порошок железа, который вспыхивал на воздухе даже эффективнее чем порошок, полученный из оксалата (Рис. 15, 16). Это позволяет нам рекомендовать данный опыт (синтез ацетата железа(II) растворением железа в уксусной кислоте и термическое разложение соли) для проведения в школе.



Рис. 15. Ацетат (слева) и оксалат железа(II)

Интересно изучить также разложение тартратов металлов. Известно, что тартрат свинца при разложении в вакууме (300 - 450°C) образует порошок, который на воздухе самопроизвольно раскаляется, превращаясь в оксид.



Рис. 16. Пирофорное железо притягивается магнитом (слева). Опыт по воспламенению бумаги пирофорным железом (справа)

<u>Опыт 5.</u> Получение наночастиц оксида железа(III) термическим разложением комплексов нитрата железа(III) с многоатомными спиртами.

Растворите 1 г девятиводного нитрата железа(III) в 2 мл этиленгликоля. Нагревайте полученный раствор на водяной бане в вытяжном шкафу до тех пор, пока не перестанут выделяться бурые пары. Затем полученную вязкую массу помещают в сушильный шкаф и выдерживают

при температуре 130°C в течение трех часов. Образующийся порошок используют в качестве прекурсора для получения наночастиц оксида железа. Синтез наночастиц осуществляют разложением прекурсора на воздухе при 250 - 300°C. Твердый остаток от прокаливания представляет собой нанопорошок гамма-оксида железа, состоящий из сферических частиц размером 20-30 нм. Этиленгликоль в опыте можно заменить глицерином, а также 1,2-пропандиолом или 1,3-пропандиолом.

Химическая суть эксперимента заключается в том, что первоначально образующийся комплекс нитрата железа со спиртом L состава Fe(NO₃)₃L при нагревании до 130°C претерпевает внутримолекулярную окислительно-восстановительную реакцию, в результате которой нитратионы окисляют спирт (этиленгликоль – до гликолевой кислоты, 1,2-пропандиол – до молочной, 1,3-пропандиол – до 3-гидроксипропионовой или до молочной:

$$Fe(NO_3)_3(C_2H_6O_2) + 1/2O_2 = Fe(OCH_2COO)(NO_3) + 2NO_2 + 2H_2O$$

В случае глицерина образуется смесь продуктов окисления. Полученный прекурсор, как показывают результаты анализа, во всех случаях содержит металл, органический лиганд и нитрат-ион в эквимолярном соотношении [3]. Его последующий термолиз приводит к выделению углекислого газа, диоксида азота и образованию наночастиц оксида железа. Роль органического лиганда сводится к изоляции отдельных частиц, что препятствует их слипанию и позволяет получить нанопорошок. В отличие от опыта 4, в прекурсоре содержится анион органической кислоты, не проявляющей заметных восстановительных свойств (в отличие от щавелевой или муравьиной), что и делает невозможным восстановление железа.

Соли железа и олеиновой кислоты также разлагаются до оксида, в то время как комплексы железа, кобальта и никеля с олеиламином при разложении дают металл. Так, смешением растворов олеата железа(III) и комплекса никеля с олеиламином в высококипящем растворителе (октадекане) получают смесь, которая при 230°С превращается в зеленый раствор, содержащий наночастицы оксида железа, содержащие металлический никель [4]. Металлический никель может быть получен и термолизом его олеата в инертной атмосфере. Основываясь на публикации [5] мы предлагаем следующую методику проведения опыта. (1) Синтез олеата никеля. Для этого 10 ммоль гидрата нитрата никеля Ni(NO₃)₂·9H₂O и 30 ммоль олеата натрия (можно получить нейтрализацией олеиновой кислоты, а она есть в списке веществ, которыми укомплектовывают школы) растворяют в смеси 50 мл воды, 50 мл этанола и 50 мл гексана. Смесь интенсивно перемешивают и кипятят в течение трех часов в колбе с обратным холодильником. После этого колбу охлаждают верхний органический слой, в котором и содержится олеат никеля, отделяют и, испаряя растворитель, выделяют вещество в виде порошка зеленого

цвета. (2) Термическое разложение олеата натрия. При температуре 300 - 400°C вещество разлагается, образуя наночастицы никеля размером 5 – 7 нм.

6. Получение смешанных оксидов.

В качестве примера приведем методику получения шпинели $NiCr_2O_4$. Растворите 1,2 г кристаллогидрата $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 3 мл воды и охладите раствор в бане со льдом. При небольшом нагревании растворите в 3 мл воды 2 г дихромата аммония, а затем, когда раствор остынет до комнатной температуры прилейте к нему 1 мл 25%-ного раствора аммиака. Смешайте оба раствора. Если осадок не образуется, потрите о стенку пробирки стеклянной палочкой, а затем охладите раствор. Выпавшие кристаллы двойной соли $(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ отфильтруйте и высушите между листами фильтровальной бумаги. Поместите кристаллы в тигель, закройте его сверху крышкой или фарфоровой чашкой и нагревайте на открытом пламени в течение 30 минут. Полученный порошок двойного оксида взвесьте и сдайте учителю. Рассчитайте выход реакции.

Заметим, что полученный образец не представляет собой наноматериал. Для уменьшения размеров зерен до наноуровня необходимо использовать уже описанный нами прием с этиленгликолем. Для получения наночастиц шпинели $CoFe_2O_4$ готовят растворы нитратов кобальта и железа(III) (Co: Fe = 1 : 2) в глицерине (берут в избытке), а затем нагревают до 130°С. Происходящие при этом процессы мы уже описали выше. Затем полученный прекурсор прокаливают до получения наночастиц шпинели с размерами зерен 10 - 20 нм [6].

Литературные источники к разделу 4.

- 1. И. Сенатская, Ф. Байбуртский, Магнитная жидкость, Наука и жизнь, 2002, номер 11
- 2. J. C. De Jesusa, I. Gonz'alezb, A.Quevedob, T. Puertab//Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques, Journ. of Molecular Catal. A: Chem. 2005, v, 228, p. 283–291
- 3. M. Stefanescu, O. Stefanescu, M. Stoia, C. Lazau, Thermal decomposition of some metalorganic precursors. Fe₂O₃ nanoparticles// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, Vol. 88, n.1, p.27–32
- 4. S.-H. Choi, H. Bin Na, Yong Il Park, K. An, S. Gu Kwon, Y. Jang, M. Park, J. Moon, J. Sung Son, In Chan Song, W. K. Moon, T. Hyeon, Simple and Generalized Synthesis of Oxide-Metal Heterostructured Nanoparticles and their Applications in Multimodal Biomedical Probes // Journ. Amer. Chem. Soc., 2008, v. 130, p. 15573 15580

- 5. S.-G. Kima, Y. Terashi, A. Purwanto, K. Okuyama, Synthesis and film deposition of Ni nanoparticles for base metal electrode applications // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2009, v.337, pp. 96–101
- 6. M. Stefanescu, M. Stoia, Costica Caizer, T. Dippong, P. Barvinschi, Preparation of $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles by thermal decomposition of some organo-metallic precursors // Journ. Therm. Anal. Calorim. 2009, v. 97, p. 245–250

ЛИТЕРАТУРА

(рекомендована учителю и мотивированным учащимся для углубления знаний)

Монографии, учебники, учебные пособия

- 1. «Нанотехнологии. Азбука для всех». Сборник статей под редакцией Ю. Третьякова, М., Физматлит, 2007.
- 2.В.В. Еремин, А.А. Дроздов, Нанохимия и нанотехнологии, элективный курс для учащихся 10 11 классов, М., Дрофа, 2009
- 3.М. Рыбалкина, Нанотехнология для всех, М, 2005
- 4. Н.В. Меньшутина, Введение в нанотехнологию, Калуга, Издательство научной литературы Бочкаревой Н.Ф., 2006
- 3. Г.Б.Сергеев. Нанохимия. М.: Книжный дом Университет, 2006.
- 4. П.Н. Дьячков, Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение, М.. Бином, 2006
- 5. И. Кобаяси, Введение в нанотехнологию, М., Бином, 2005
- 6. М. Ратнер, Д. Ратнер, Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи, М., издательство Вильямс. 2007
- 7. Ч. Пул Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс М.: Техносфера, 2004. 328 с.
- 8. С.Н. Чвалун Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7.
- 9. Э.Г. Раков, Нанотрубки и фуллерены, М., Логос, 2006
- 10. А. Л. Бучаченко Нанохимия прямой путь к высоким технологиям нового века, Успехи химии. 2003 . Т. 72, вып. 5. С. 419-437
- 11. Г. Б.Сергеев, Нанохимия металлов, Усп. Хим., 2001 (70), 10, 915-933
- 12. Е.А. Гудилин и др, Богатство наномира. Фоторепортаж из глубин вещества, М., Бином, 2009
- 13. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Функциональные наноматериалы, М., Физматлит, 2010
- 14. Проблемы современной нанотехнологии: учебно-методическое пособие, М., Дрофа, 2010

Научно-популярные статьи в журнале «Наука и жизнь»

- 1. И. Сенатская, Ф. Байбуртский, Магнитная жидкость, Наука и жизнь, 2002, номер 11
- 2. Ю. Свидиненко, Нанотехнологии в нашей жизни, Наука и жизнь, 2005, номер 7
- 3. Г. Сергеев, Нанохимия от ракетного топлива к лекарствам, Наука и жизнь, 2006, номер 4
- 4. Д. Бобров, О трении, графите и нанотехнологиях, Наука и жизнь, 2008, номер 4
- 5. Н. Резник, Цианобактерии производят нанотрубки, Наука и жизнь, 2007, номер 4
- 6. Е. Кудрявцева, Нанограммы, микрометры, гигаватты, Наука и жизнь, 2008, номер 6
- 7. Ю. Евдокимов, Нуклеиновые кислоты, жидкие кристаллы и секреты наноконструирования, Наука и жизнь, 2005, номер 4.

Научно-популярные статьи в Соросовском образовательном журнале

- 1. Р.З. Бахтизин, Сканирующая туннельная микроскопия новый метод изучения поверхности твердых тел, Соросовский образовательный журнал, 2000, № 11, с. 83
- 2. Ю.К. Ежовский, Поверхностные наноструктуры перспективы синтеза и использования, Соросовский образовательный журнал, 2000, № 1, с. 56
- 3. Б.В.Романовский. Современный катализ: наука или искусство? Соросовский образовательный журнал, 2000, № 9, с. 43.

Научно-популярные статьи в газете «Первое сентября»

- 1. Э. Раков, Удивительные нанотрубки методы получения (номер 23, 2000), Химия и нанотехнология (номер 36, 2004), Удивительные нанотрубки не только углерод (номер 18, 2001), Удивительные нанотрубки первые открытия (номер 17, 2000)
- 2. И. Лалаянц, Моторчик с молекулу (номер 5, 2003), Нанохимия (номер 46, 2002), И снова нанотрубочки (номер 36, 2004)

Интернет-ресурсы

- http://www.nanometer.ru/ сайт нанотехнологического сообщества «Нанометр»
- http://www.rusnanonet.ru/ сайт российской нанотехнологической сети
- http://www.nanonewsnet.ru/ сайт о нанотехнологиях в России
- http://mrsec.wisc.edu/Edetc/ «Исследование наномира»: образовательный сайт университета штата Висконсин (США)
- http://www.nanorf.ru/ журнал «Российские нанотехнологии»

•	http://www.nanojournal.ru/ - Российский электронный наножурнал