

Нанохімія та нанотехнології



17.02.2016

Лекція 1. Вступ до нанохімії та нанотехнології

- ✓ Історія виникнення нанонаук
- ✓ Класифікація наноматеріалів
- ✓ Критерії віднесення до наносистем: розмірний ефект та функціональні особливості

Nanoscience is not Physics, Chemistry, Engineering or Biology. It is all of them.

S.M. Lindsay, Introduction to Nanoscience,
Oxford University Press (2009)

Нанохімія та нанотехнології: структура курсу

Лекції

27 квітня
2016 року

Лекційна
контрольна
робота

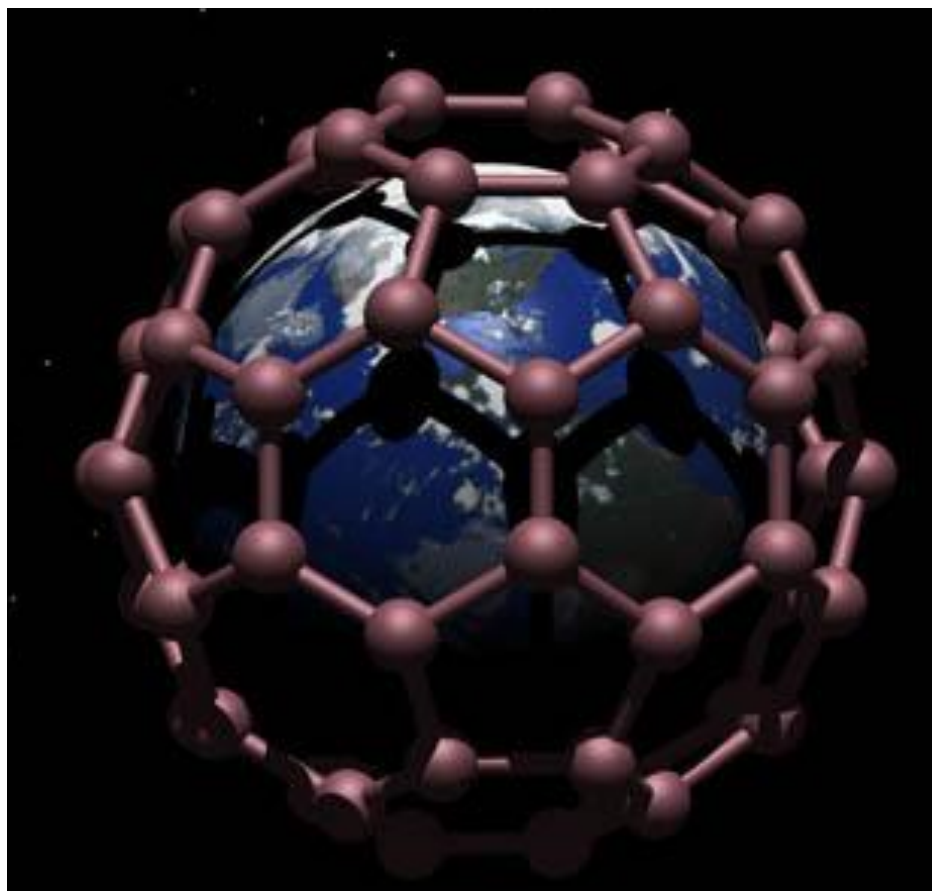
10 балів

Практичні
заняття

50 балів

Іспит

40 балів



100 балів

Нано - вимір

Нано- від грец. νᾶνος, nanos — гном, карлик



Нанонаука - міждисциплінарна область фундаментальної та прикладної науки, що працює з об'єктами розміром 1-100 нм

1. Чому розмір для нанооб'єктів настільки важливий?
2. Чи дійсно нанохімія - нова наука?
3. Як нанотехнології можуть вирішити проблеми сьогодення?

Нано - вимір



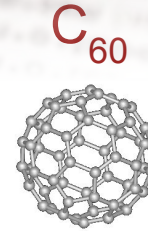
12,756 Km

$1.27 \times 10^7 \text{ m}$



22 cm

0.22 m



0.7 nm

$0.7 \times 10^{-9} \text{ m}$



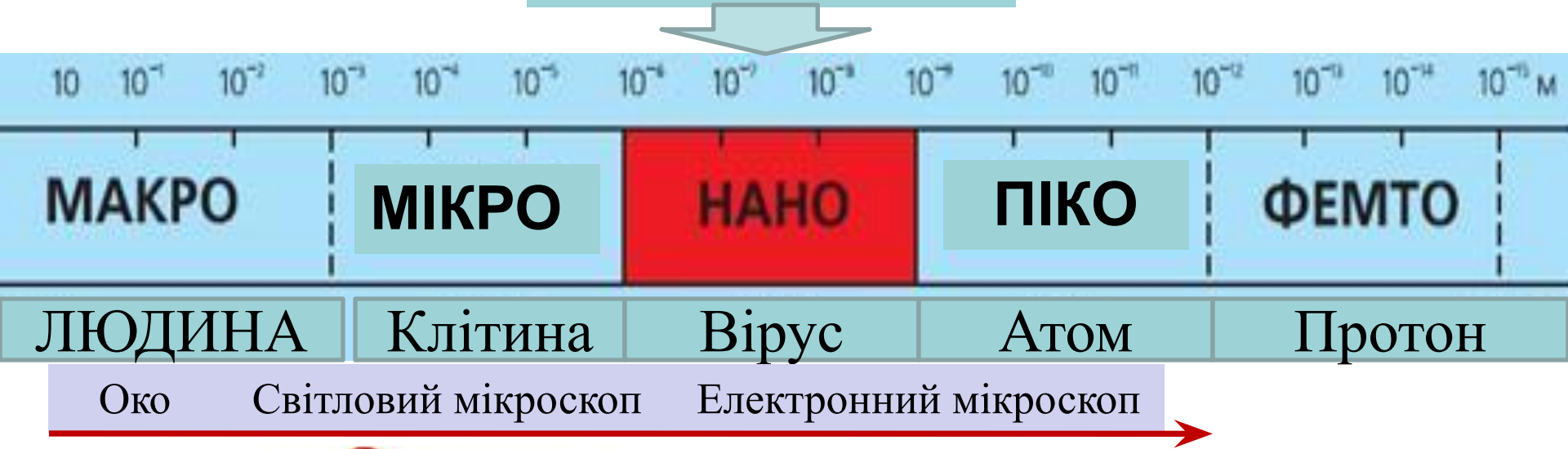
у 10 мільйонів
разів менше



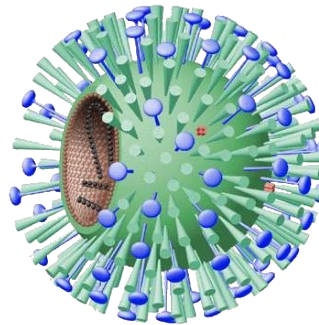
У мільйон
разів менше

Нано - вимір

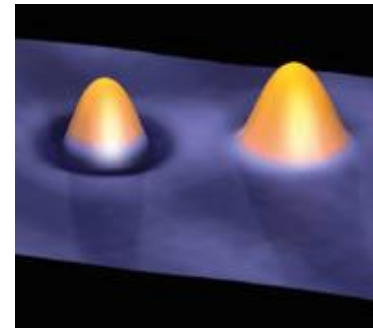
Малодосліджені глибини



Червоні кров'яні
тілця
(~2-5μm)



Вірус
(10-300nm)



Gold atom
(135pm)

Молода наука: етапи розвитку

Три умови появи нової науки:

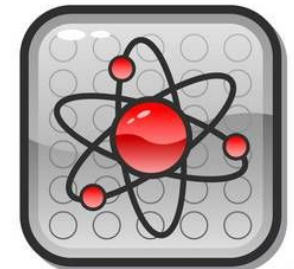
1. Визнання нової парадигми, при якій одна ідея пов'язує ряд несумісних явищ та фактів;



2. Поява інструментів, якими можна досліджувати нові об'єкти;



3. Готовність наукової спільноти сприйняти нову парадигму.



Історія нанотехнологій

- 2000 до н.е. - фарбування волосся наночасточками галеніту (PbS), Єгипет;
- 1000 до н.е. - додавання наночасточок золота до складу скла - вітражі
- 1959 - "There is plenty of room at the bottom" by R. Feynman
- 1974 - "Nanotechnology" - вперше використано термін японським вченим Taniguchi
- 1981 - IBM створено перший тунельний скануючий мікроскоп
- 1985 - відкриття фулерену.
- 1986 - "Engines of Creation"- перша книга з нанотехнології K. Eric Drexler.
- 1989 - створено логотип **IBM** окремими атомами
- 1991 - відкрито вуглецеві нанотрубки S. Iijima
- 1999 - "Nanomedicine" - 1st nanomedicine book by R. Freitas
- 2000 - розпочато програму "National Nanotechnology Initiative"
- 2004 - одержання графену;
- 2010 - Нобелівська премія з фізики за відкриття графена А.Гейму, К. Новосьолову
- 2014 - Нобелівська премія з хімії за створення флуоресцентної мікроскопії вискої роздільної здатності Е. Бетциг, У. Мьорнер, Штефан Хелль

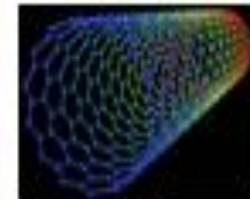
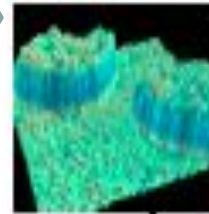
Скільки років нанотехнології?

2000 до н.е. - фарбування волосся наночасточками галеніту (PbS), Єгипет;
1000 до н.е. - додавання наночасточок Au до складу скла - вітражі

R. Feynman, 1956

1981, IBM
перший скануючий тунельний мікроскоп

1985,
синтез фулерена



"Несвідома" нанотехнологія

в.с

//

1960

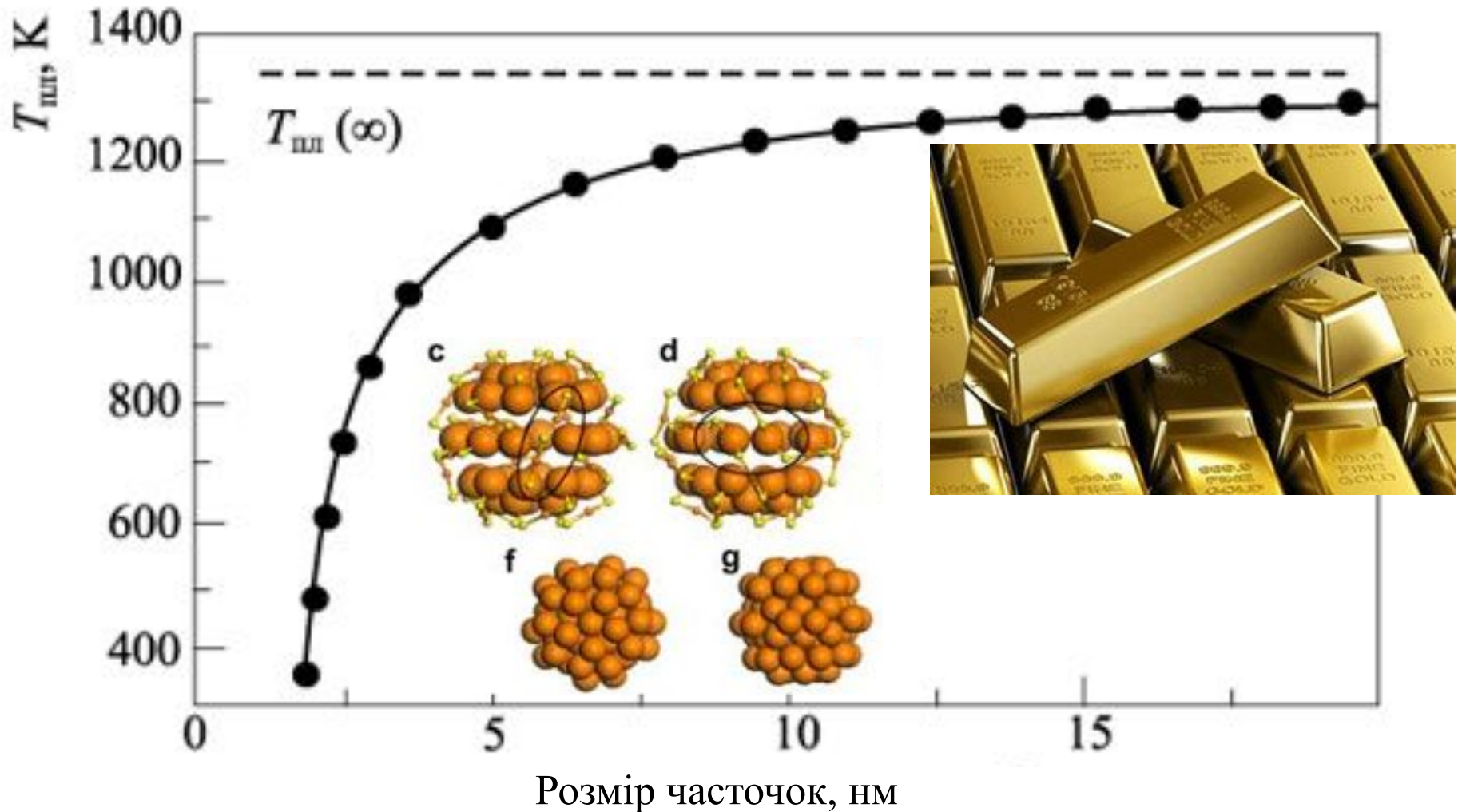
1970

1980

1990

2000

Залежність $T_{пл}$ золота від розміру часточок



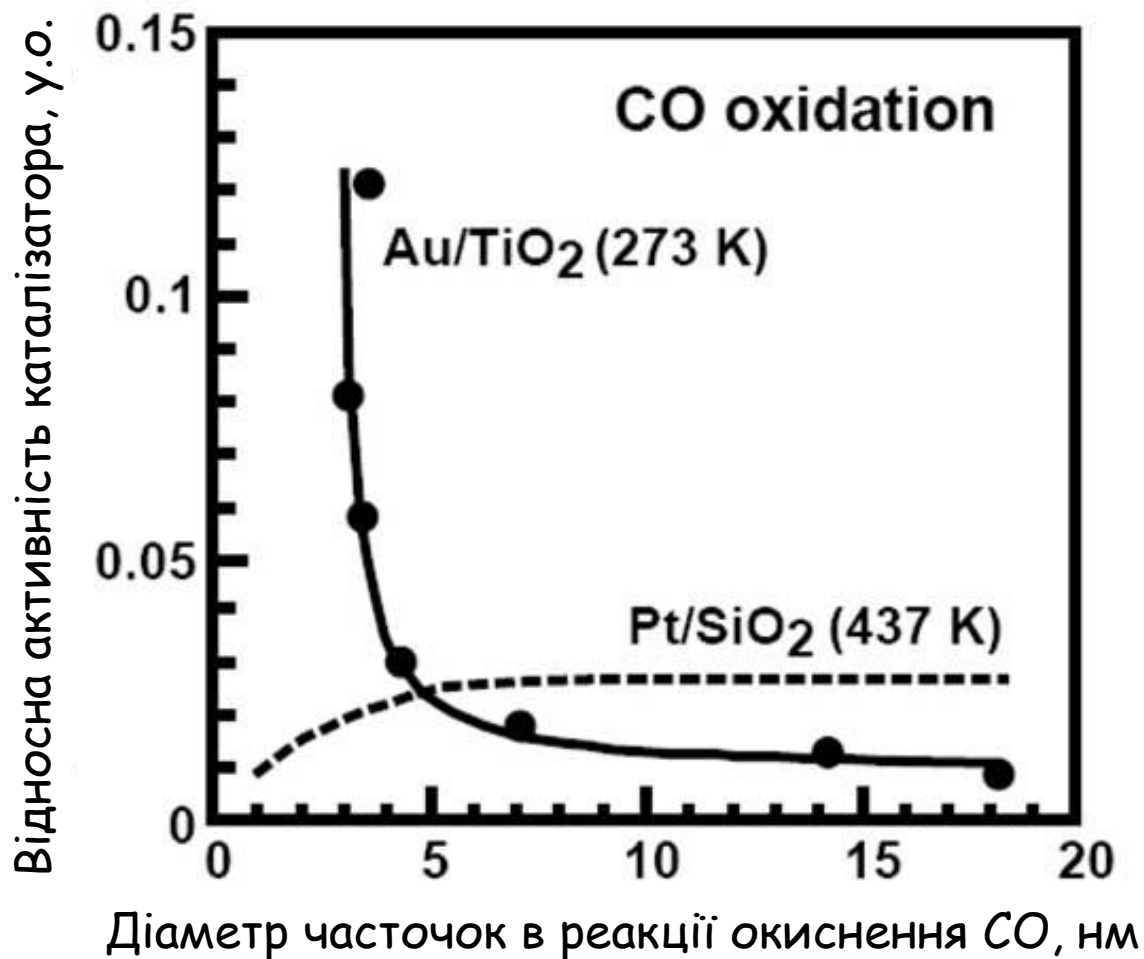
Lai et al. (Applied Physics Letters), 1998, v. 72:1098-1100).

Розмірно-залежні властивості: $T_{пл}$

Об'єкт	макрооб'єкт	нанооб'єкт
Переважає більшість структурних одиниць...	...знаходяться у об'ємі 	...знаходяться на межі поділу фаз 
Зміна розміру	Впливає несуттєво на процент приповерхневих атомів	Значно впливає на процент приповерхневих атомів
Температура плавлення	не залежить від розміру	тим нижча, чим менший розмір

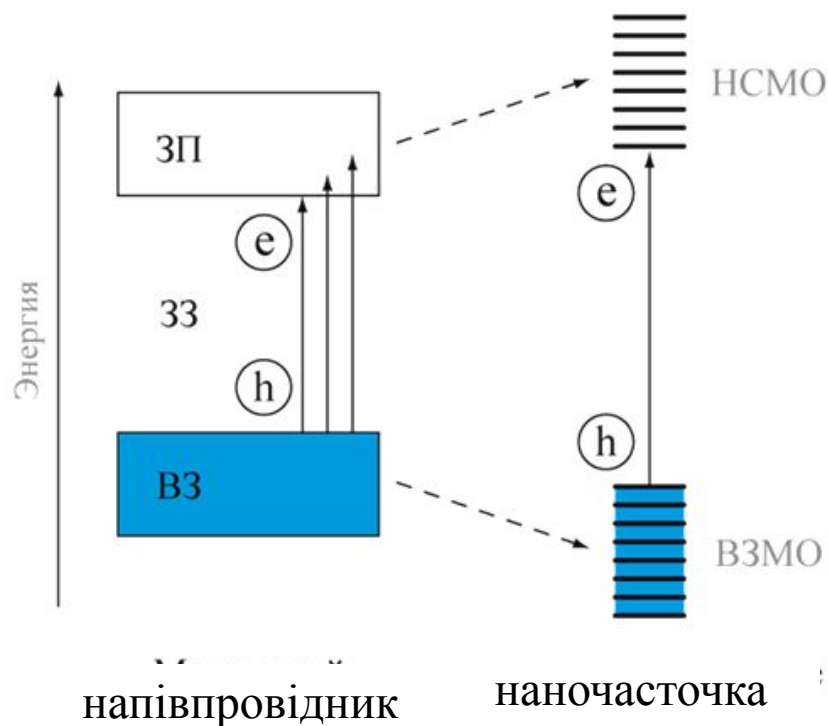
Розмірно-залежні властивості: каталіз

Залежність активності каталізатора від розміру часточок у реакції окиснення CO

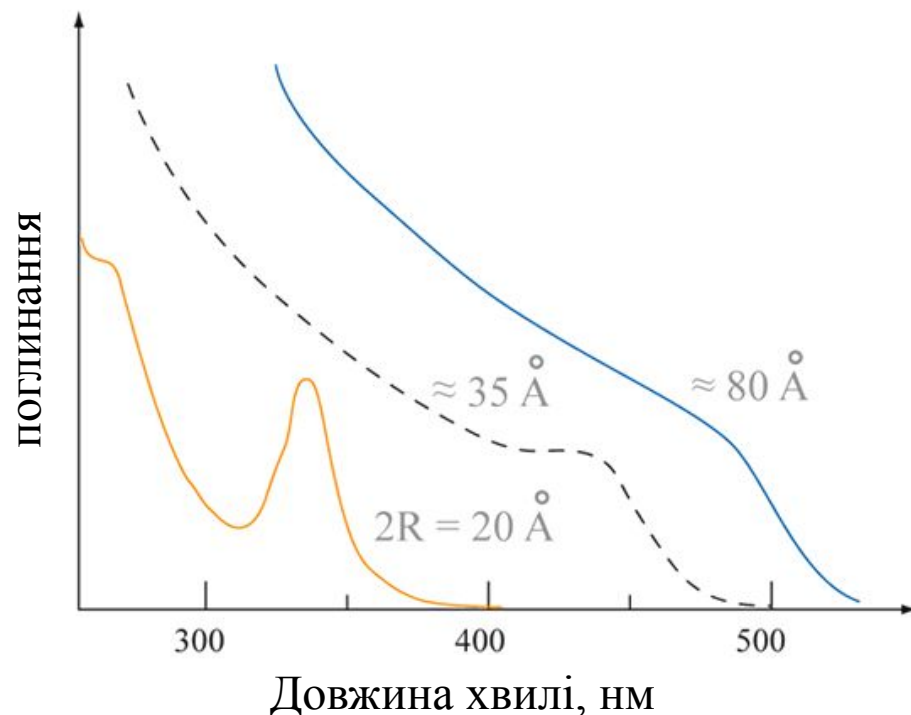


Розмірно-залежні властивості: ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

а)



б)



Залежність зміни поглинання світла від розміру наночасточок CdS -
«блакитний зсув»

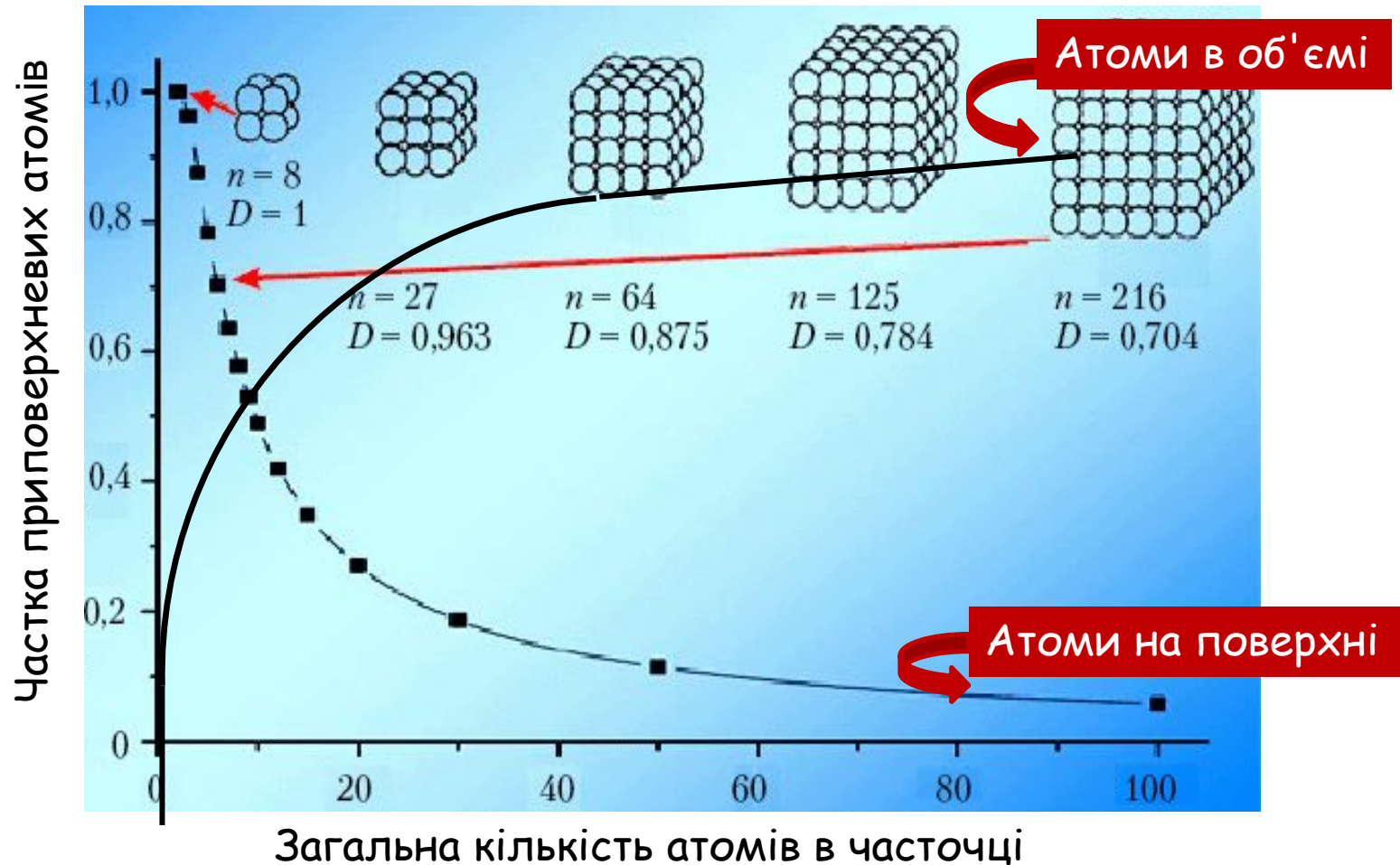
Weller H. Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V 32. P. 41–53.

Розмірно-залежні властивості: флюоресценція

Флюоресценція розчинів колоїдних часточок CdTe залежно від розміру. Усі колби освітлюються зверху синім світлом однакової довжини хвилі (дані Н. Weller, Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg)

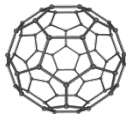


Розмірно-залежні властивості: частка приповерхневих атомів

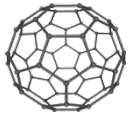


Розмірний ефект - комплекс явищ, що ілюструють залежність хімічних, фізичних, або біологічних властивостей наночасточок від їх розміру

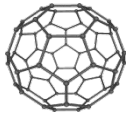
Особливості наносистем:



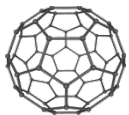
Поява нетрадиційних видів симетрії та особливих видів спряження розділу фаз;



Перевага самоорганізації у процесах формування;



Висока хімічна активність та каталітична селективність;



Особливий характер протікання процесів передачі енергії, заряду та конформаційних змін.

Причини розмірних ефектів

Значна частка приповерхневих атомів:

- Ненасиченість хімічних зв'язків;
- деформація кристалічних ґраток;
- поверхневі механічні властивості;
- тонкі електронні взаємодії з поверхнею.

- спрощена міграція атомів
- схильність до самоорганізації

Збільшення об'ємної частки межі розділу фаз

- Нерівноважність меж доменів;
- пружні далекодіючі напруги;
- Деформація кристалічної ґратки біля поверхні (до втрати дальнього порядку);
- Підвищення мікротвердості.

Залежність процесів переносу від розміру

Квантові ефекти

Нано - термінологія

Наносистема

Наноматеріали

Нанотехнології

Нанохімія: термінологія

НАНО

кластери

Часточки з упорядкованою будовою та розміром 1-5 нм, що містять до 10^4 атомів.

часточки

Часточки з розміром 5-100 нм, що містять до $10^3 - 10^8$ атомів.

структури

Часточки складної форми та будови, розмір структурних елементів якої в межах 5-100 нм.

матеріали

Матеріали з унікальними хімічними, фізичними властивостями, обумовлені присутністю нанорозмірних структурних одиниць.

Наночасточку визначає не розмір, а властивості!

Класифікація нанооб'єктів

•За структурою:

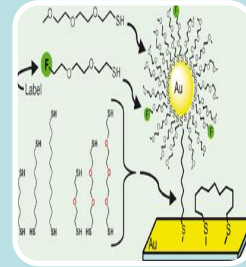
- Нуль-,
- одно-,
- дво- та тривимірні структури

•За формою:

- Сферичні, циліндричні, стержні та ін.

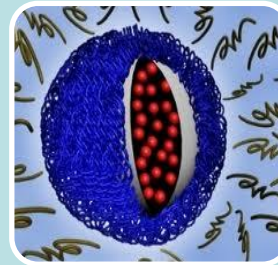
•За розміром:

- Малі, середні, великі нанокластери,
- наночасточки



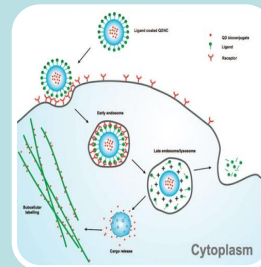
За способом одержання:

Методом диспергування чи конденсації



За біологічною активністю:

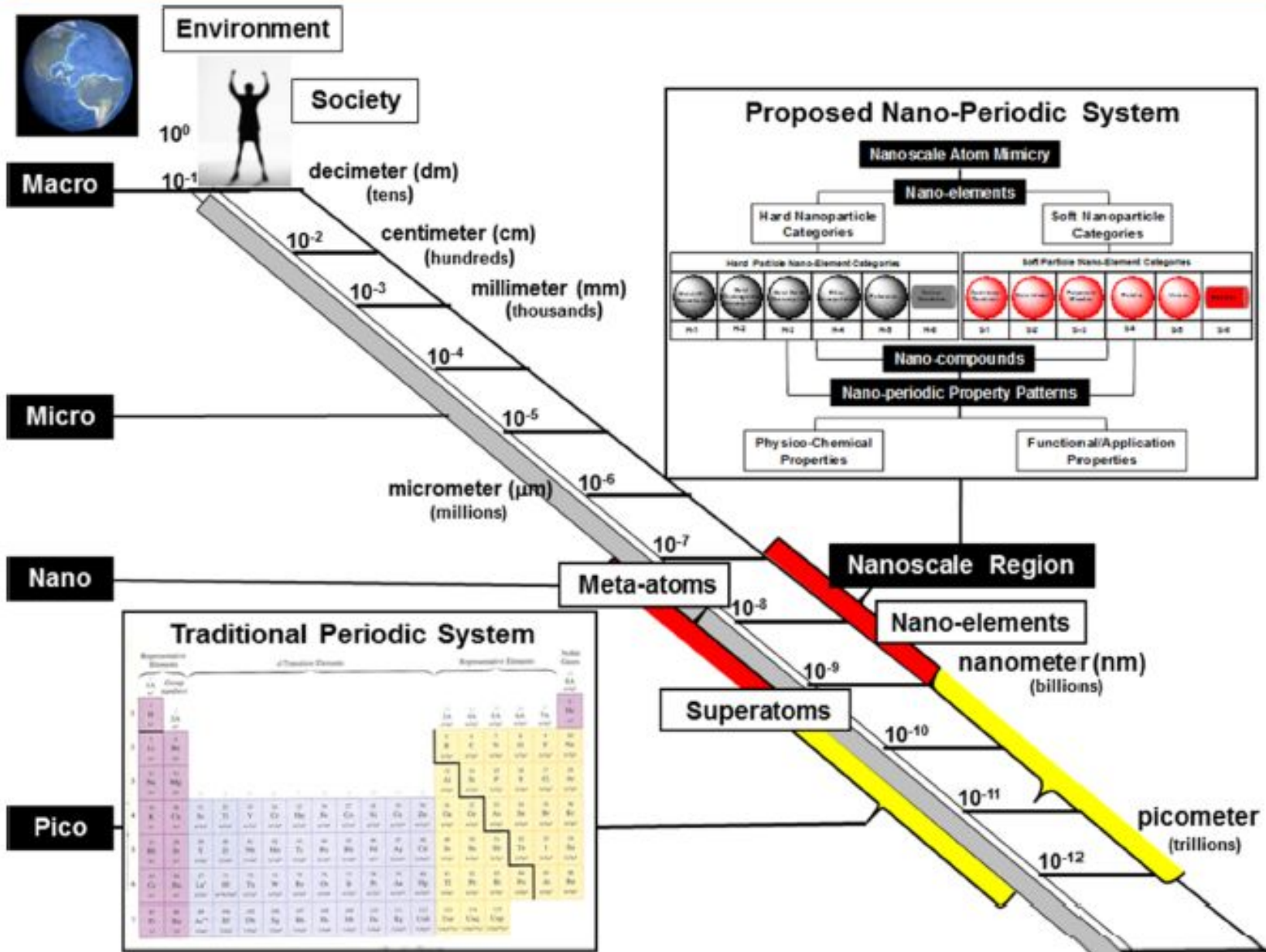
- Біологічно активні, інертні, цитотоксичні



За токсичністю:

- Мутагенні, канцерогенні,
- імунотропні та ін.

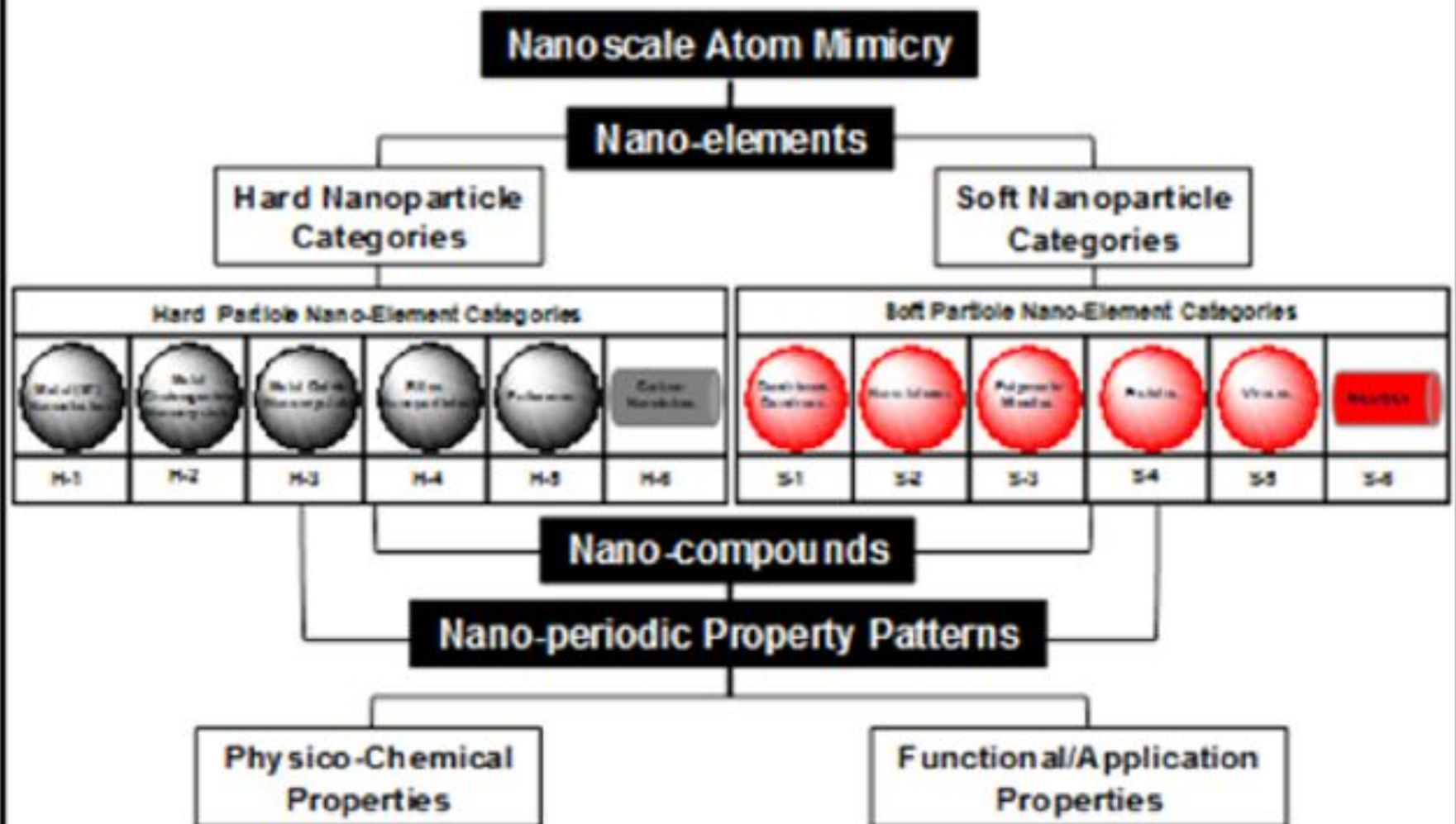
Наноперіодичність



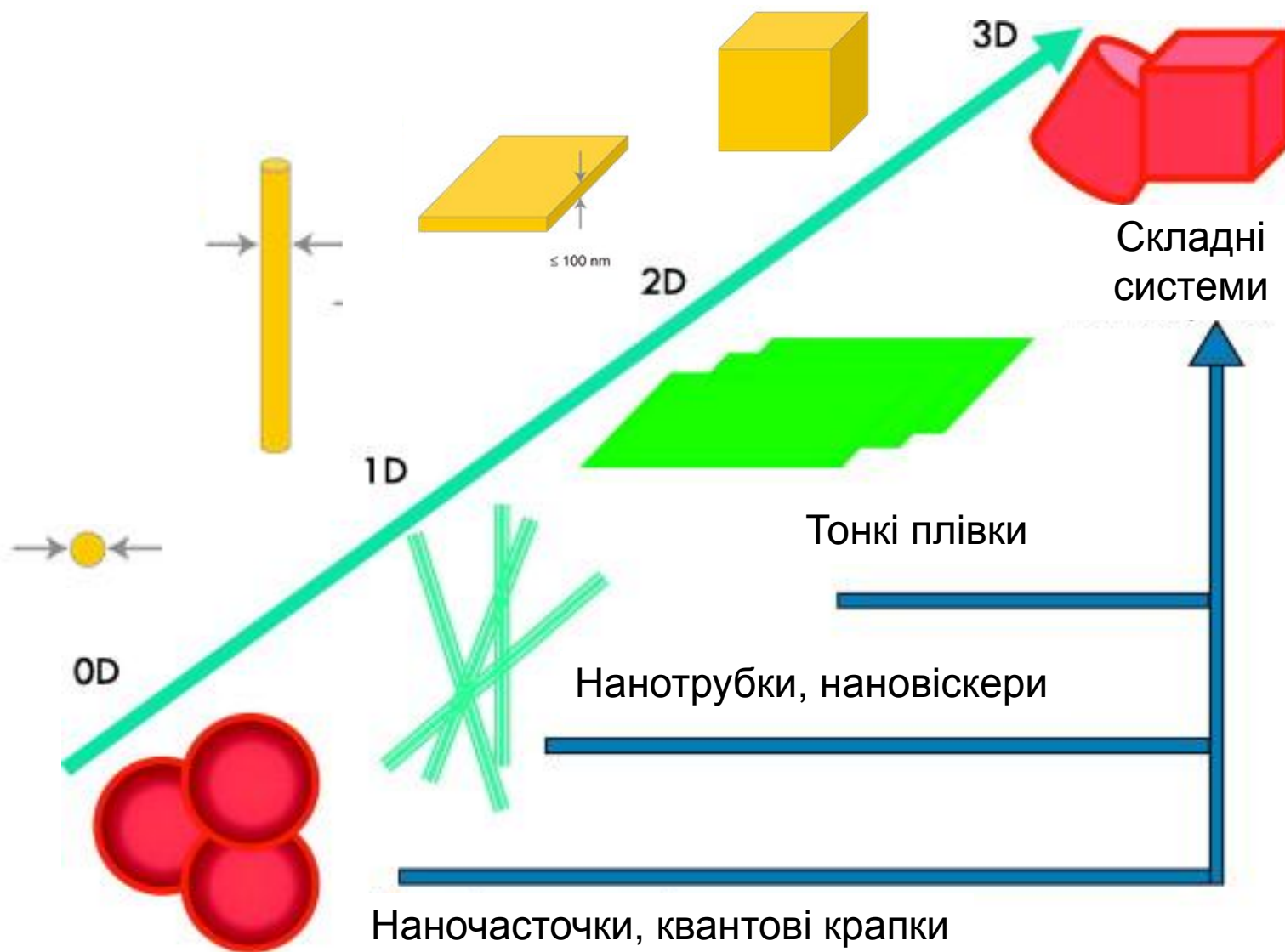
Traditional Periodic System

Representative Elements	Transition Elements	Representative Elements	Noble Gases
H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	B, Al, In, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hg, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn	B, Al, In, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
B, Al, Ga, In, Tl	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	B, Al, In, Tl	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
C, Si, Ge, Sn, Pb	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	C, Si, Ge, Sn, Pb	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
N, P, As, Sb, Bi	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	N, P, As, Sb, Bi	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
O, S, Se, Te, Po	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	O, S, Se, Te, Po	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
F, Cl, Br, I, At	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	F, Cl, Br, I, At	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Proposed Nano-Periodic System



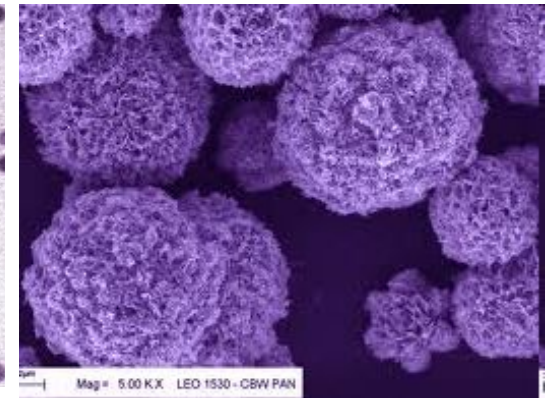
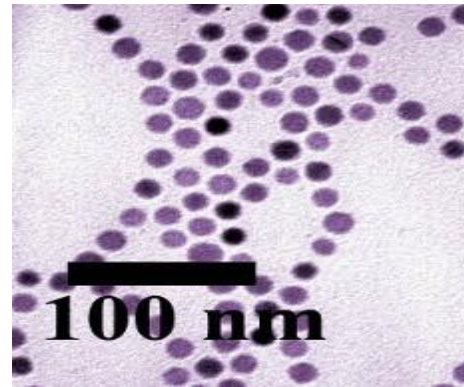
Класифікація наноструктур



Нульвимірні наноструктури

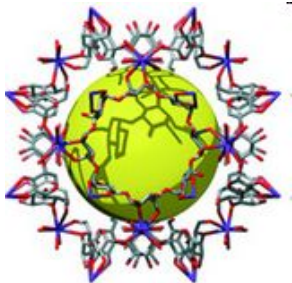
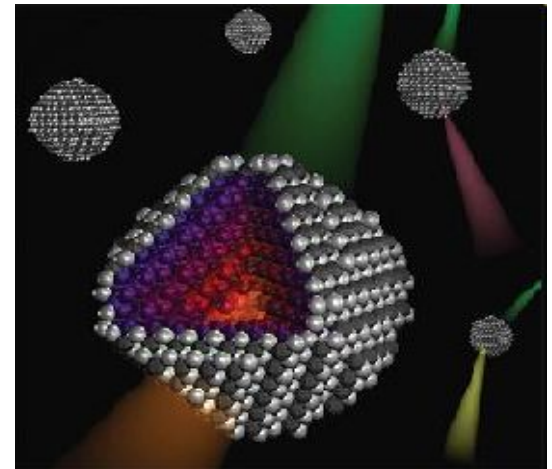
Нульвимірні (0D):

- Кластери
- наночасточки
- Квантові точки
- фулерени
- Наночасточки в нанореакторах
- Самоорганізовані наноструктури



Нанокластери – обмежені у просторі по трьом напрямкам:

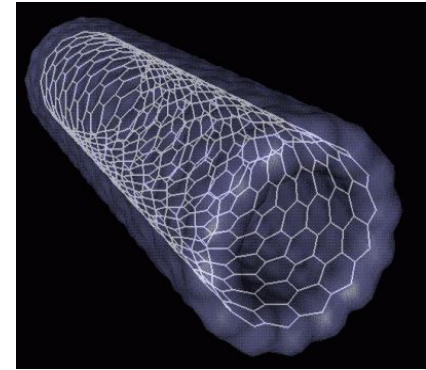
- Простих речовин (C, Si, Ge, Sb, Bi, Au, Ag та ін.
- Оксидні (MgO, Al₂O₃, Ga₂O₃, SnO₂, TiO₂, ZnO)
- Нітридні (BN, AlN, Si₃N₄)
- Складнооксидні (Ba₆Mn₂₄O₄₈, Bi₂Sr₂CaCu₂O_X)



Наночасточки в нанореакторах:

Одновимірні наноструктури

1D наноструктури - розмір в одному напрямку значно перевищує розміри у двох інших, причому останні знаходяться в "нано" діапазоні.



Приклади тубулярних наноструктур:

✓ Вуглецеві нанотрубки

✓ «Неорганічні» нанотрубки: MoS_2 , BN , BeO , V_2O_5 , TiO_2 : (одно- та багатостінні)

✓ Наностержні, нанонитки.

Залежно від співвідношення розмірів виділяють:

• Нановіскери та нанонитки (nanowires) $L_c \gg L_a \approx L_b$

• Наностержні (nanorods) $L_c > L_a \approx L_b$

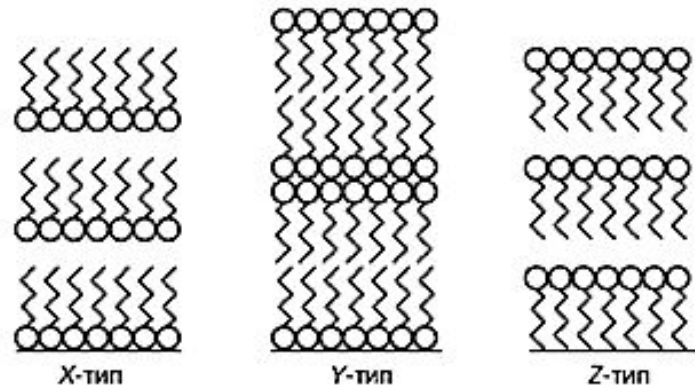
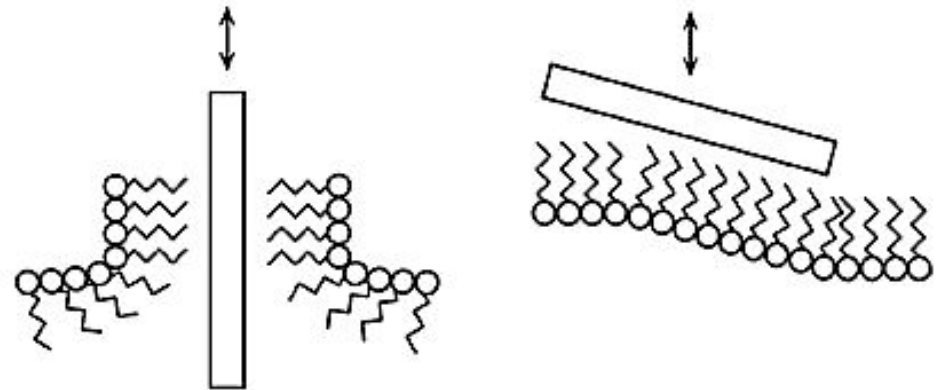
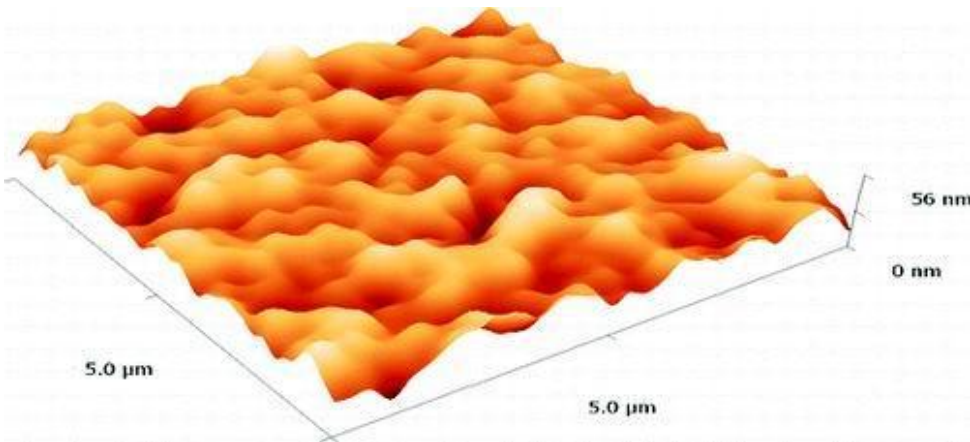
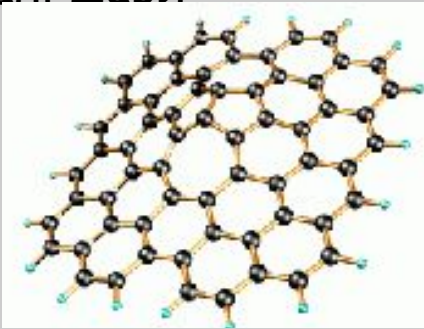
• Нанострічки (nanobelts) $L_c \gg L_a > L_b$



Двовимірні наноструктури

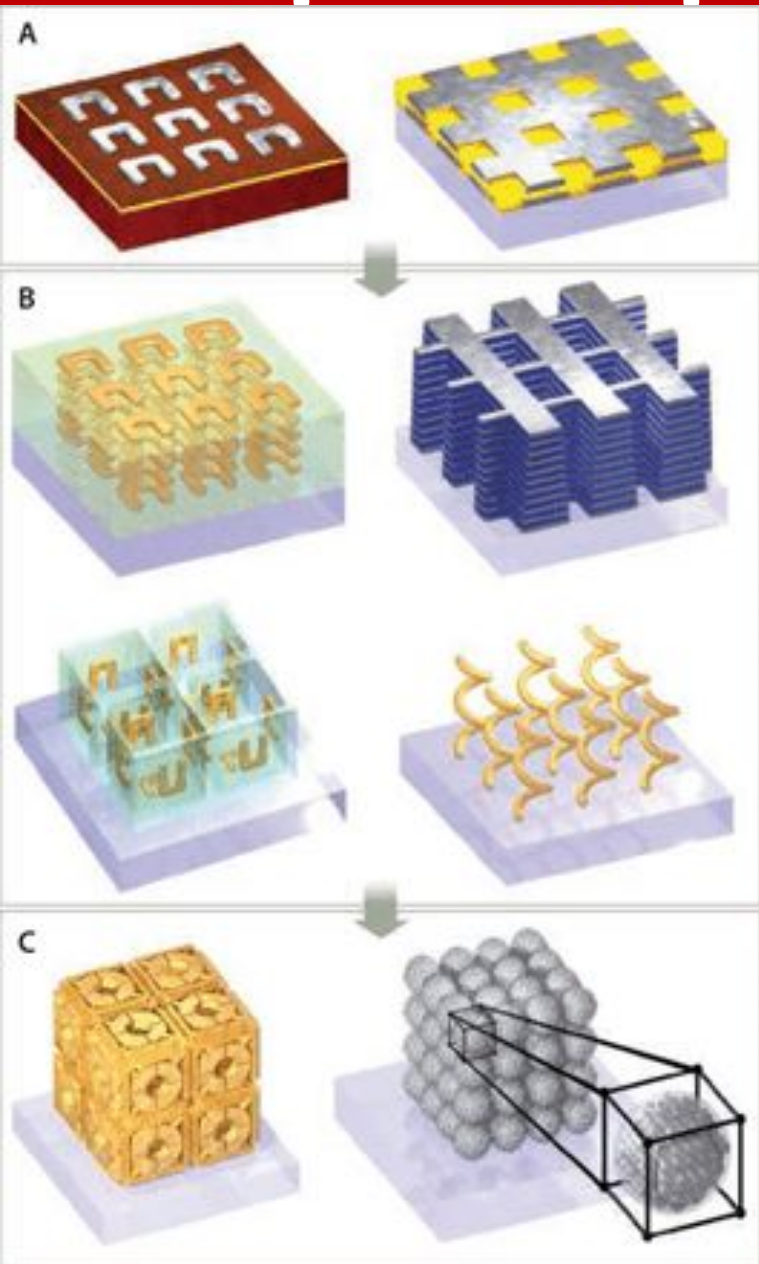
Двовимірні (2D):

- Тонкі плівки
- Плівки Ленгмюра-Блоджетт
- Самоорганізовані шари
- Нанопластины
- графен



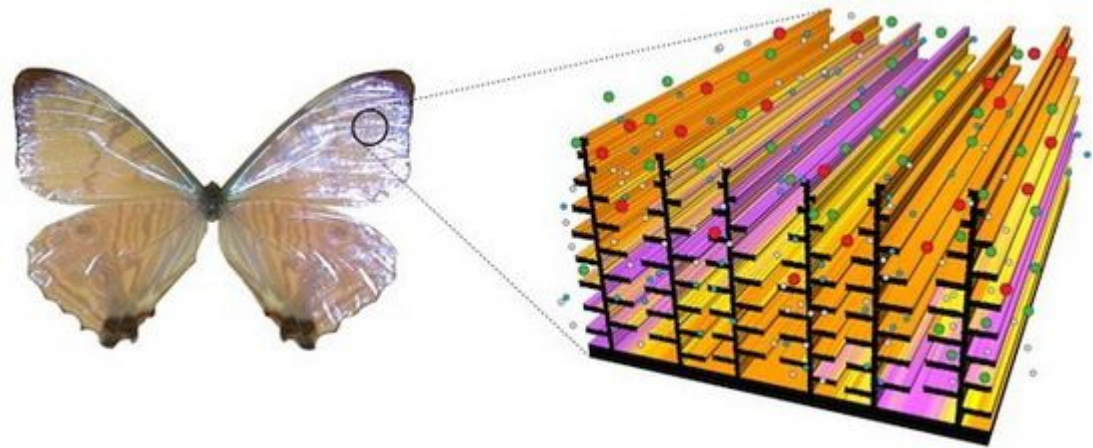
Молекулярний
конструктор
Ленгмюра-Блоджетт

Тривимірні наноструктури



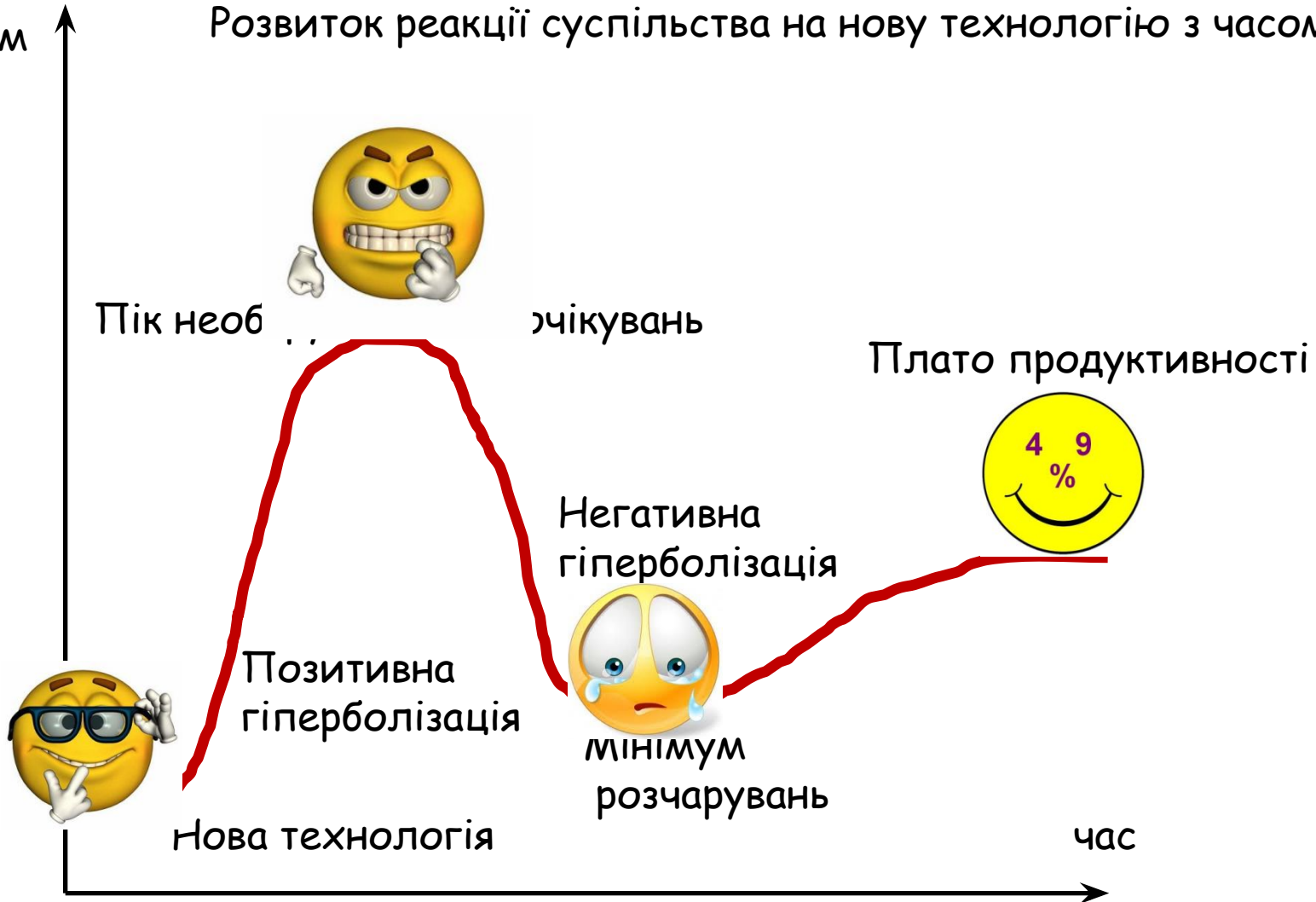
Наноконпозити складної будови:

- Інкапсульовані нанотрубки та фулерени
- Нанокераміки
- Наночасточки в нанореакторах



НаноОчікування

Розвиток реакції суспільства на нову технологію з часом



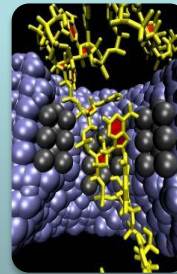
НаноОчікування

- Інженерія
 - Нанодвигуни
 - Нанорозпізнавання
 - Нанометрологія
 - наносенсорика
- Електроніка
 - Польові транзистори
 - Спінтроніка
 - діоди
- Оптика
 - Лазери з налаштованими довжинами хвиль
 - Мікродзеркала
 - Лазери на квантових крапках



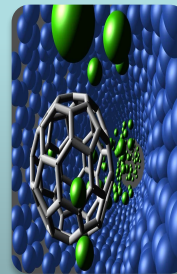
Каталіз

- Селективні каталізатори
- Селективні сорбенти
- Молекулярні сита



Трибологія

- Спінтроніка
- Пари тертя
- Зв'язуючі компоненти



Медицина

- Точкова доставка лікарських засобів – нанофармакологія;
- Біосумісні матеріали.

Короткі нотатки:

- ✓ **Нанохімія** - наука, що вивчає процеси створення, дослідження та розробки матеріалів, приладів та систем наномаштабних розмірів (1-100 нм) з метою отримання матеріалів **з якісно новими** хімічними, фізичними та біологічними властивостями.
- ✓ **Нові властивості** виникають завдяки **розмірному ефекту** - комплексу явищ, що ілюструють залежність хімічних, фізичних, або біологічних властивостей наночастинок від їх розміру.
- ✓ Виявлено, що при зменшенні розміру наночастинок металів зменшується температура плавлення, смуги поглинання часточок напівпровідників зсуваються в блакитну область, а потенціал іонізації для нанокластерів металів зростає.
- ✓ Належність об'єкта до нанохімії та нанотехнології визначає не його розмір, а **незвичайні властивості**.
- ✓ Нанооб'єкти класифікують за "мірністю" як:
 - ❖ 0D - фулерени, квантові крапки;
 - ❖ 1D - нанотрубки, нановіскери;
 - ❖ 2D - тонкі плівки, плівки Ленгмюра - Блоджет
 - ❖ 3D - наночастинок в нанореакторах, складні утворення.
- ✓ Наноматеріали визнані перспективними в інженерії, оптиці, електроніці, каталізі

Основна література:

1. Елисеев А.А., А.В. Лукашин. Функциональные наноматериалы - М.: ФИЗМАТЛИТ - 2010. - 456с.
2. Волков С.В., Є.П. Ковальчук, В.М.Огенко, О.В. Решетняк. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Київ - Наукова думка -2008 - 424с.
3. Сергеев Г.Б. . Нанохимия. - М.: Издательство МГУ - 2003.
4. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий - М.: Бином - 2010 - 431с.
5. Пул, Ч., Оуэнс. Ф. Нанотехнологии. М. -Техносфера -2004.
6. Суздаев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: Комкнига - 2006 - 592с.
7. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб.пособие/ Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М. Academia, 2005. - 187с.

Интернет-ресурсы:

- <http://www.nanonewsnet.ru/>
- <http://www.rusnano.com>
- <http://ipt.arc.nasa.gov>
- <http://nanotechweb.org>

Періодичні видання:

- «Наноиндустрия»
- «Нано- и микросистемная техника»
- «Нанотехника»
- «Российские нанотехнологии»
- «Бюллетень Нанометр»



- «Nature «Nanotechnology»
- «Nano letters»
- «Nanotoday»
- «Small»
- «Nanotechnology»
- «Nano»
- «Journal of Nanoparticle Research»
- «NanoEthics»
- «NanoNow»
- «Journal of Experimental Nanoscience»
- «Physical Review B»
- «Journal of Applied Physics»
- «Applied Physics Letters»
- «Langmur»
- «Advanced materials»
- «Chemistry of Materials»
- «Journal of Materials Chemistry»
- «Journal of Materials Science»
- «Materials Letters» |

Література до лекції №1:

1. Shuwen Zeng, Dominique Baillargeat, Ho-Pui Ho and Ken-Tye Yong *Chem. Soc. Rev.*, 014,**43**, 3426-3452
2. Hangxun Xu, Brad W. Zeiger and Kenneth S. Suslick, *Chem. Soc. Rev.*, 2013,**42**, 2555-2567.
3. "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties". Royal Society and Royal Academy of Engineering. July 2004. Retrieved 13 May 2011.
4. Lu Bai, Xiuju Ma, Junfeng Liu, Xiaoming Sun, Dongyuan Zhao, David G. Evans *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, **132**, 2333-2337.
5. Gang Chen, Yong Wang, Li Huey Tan, *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, **131**, 4218-4219.
6. Суздалев И.П., Суздадев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи Химии. 2001. Т.70. №.3. С.203-240.
7. Еремин В.В. Нанохимия и нанотехнология Лекции 1-4. М: «Первое сентября» - 2009 - 91.
8. Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л., Левина В.В. Наноматериалы, - Наноматериалы - Бином. Лаборатория знаний - 2010 - 365с.