

Кафедра технологии неорганических
веществ и экологии ДНВЗ УДХТУ

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

(СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ)

Лекция по дисциплине : Введение в специальность

Направление подготовки: 6.051301 - химическая технология

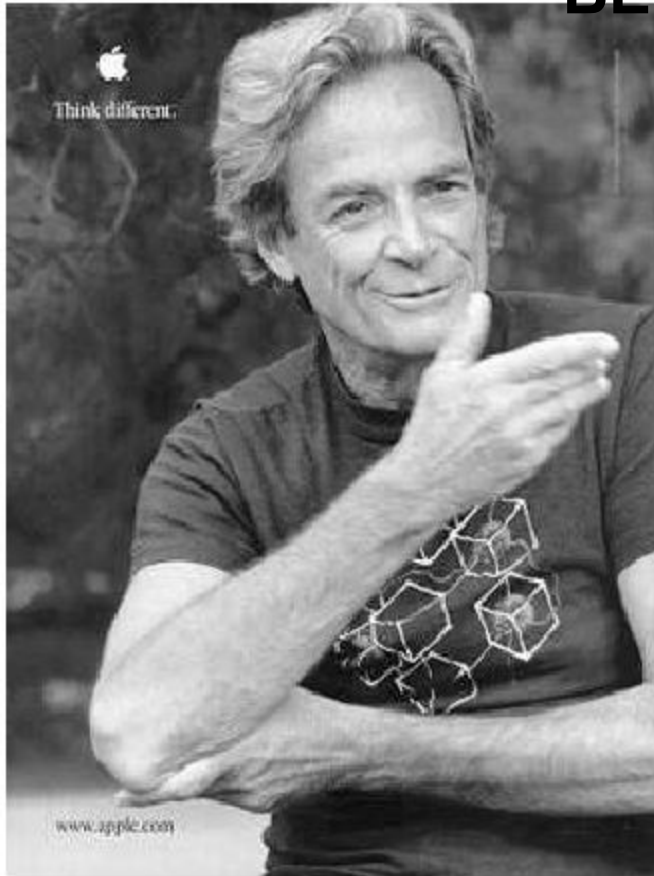
Специальность: химическая технология неорганических веществ;
технология редких и рассеянных элементов

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

План лекции

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

1. ИСТОРИЯ НАУКИ О НАНОСОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА



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

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

Ричард Фейнман (Richard Feynman)

3А



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

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



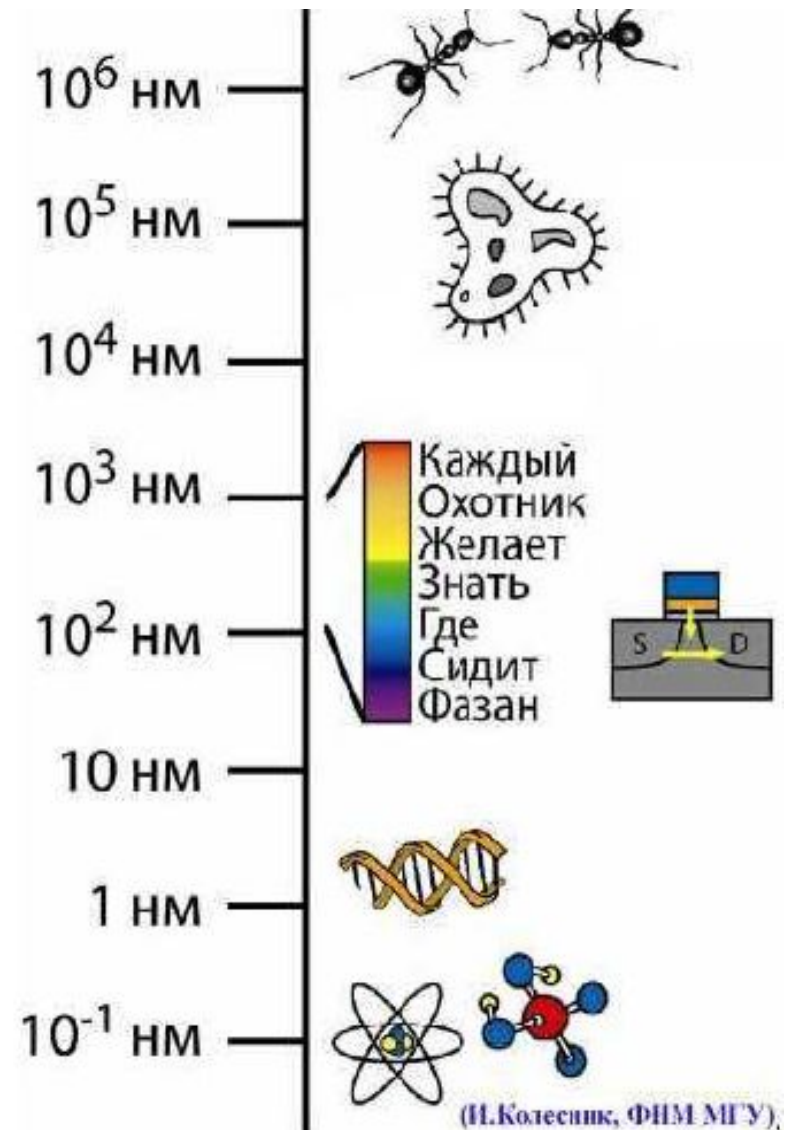
Основные этапы развития

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

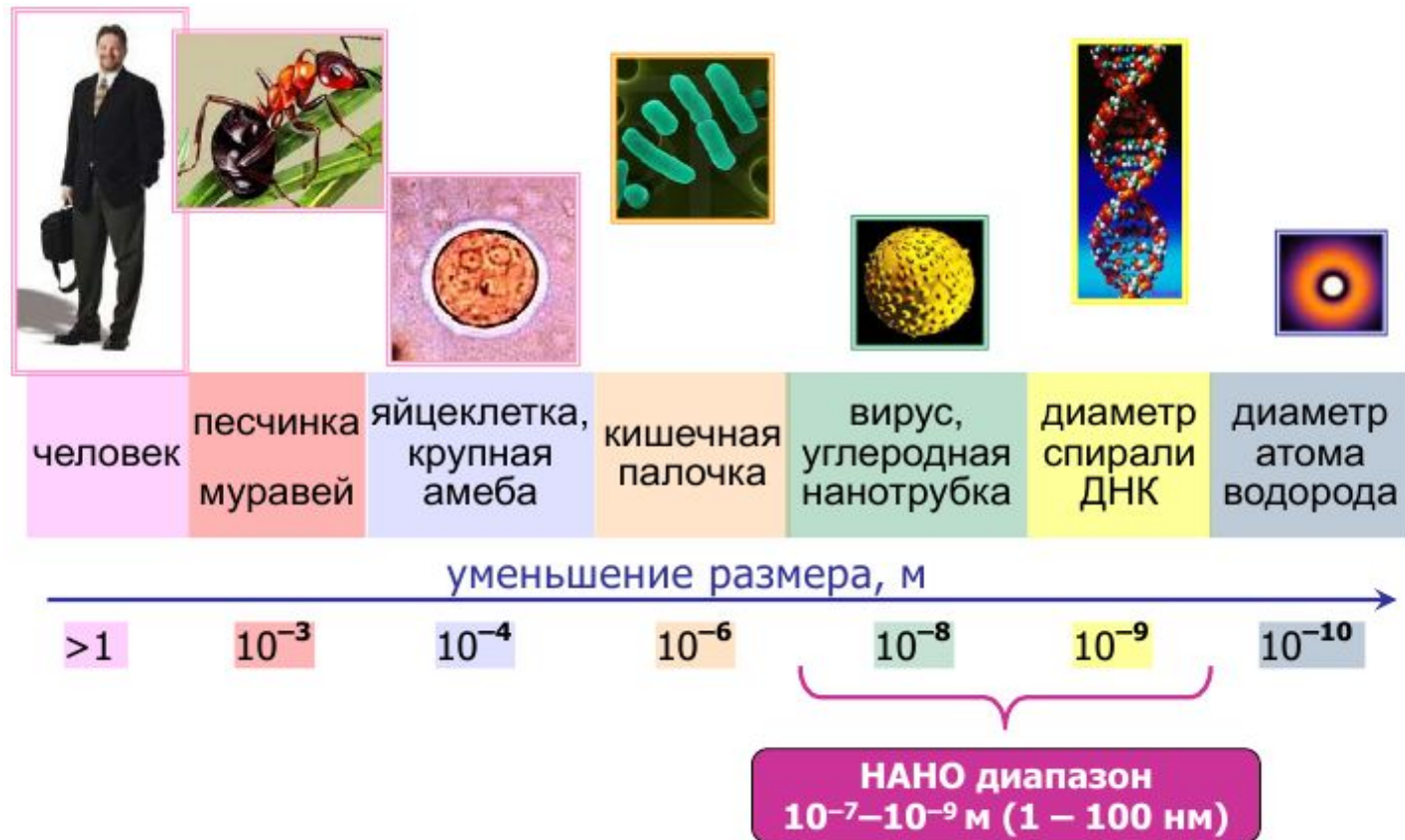
Размерная шкала основных объектов природы

Основные свойства нанообъектов

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



Размерная шкала основных объектов живой природы



2. Основные определения

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

Важнейшие причины «нанобума»

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

Морфологическое многообразие наноматериалов

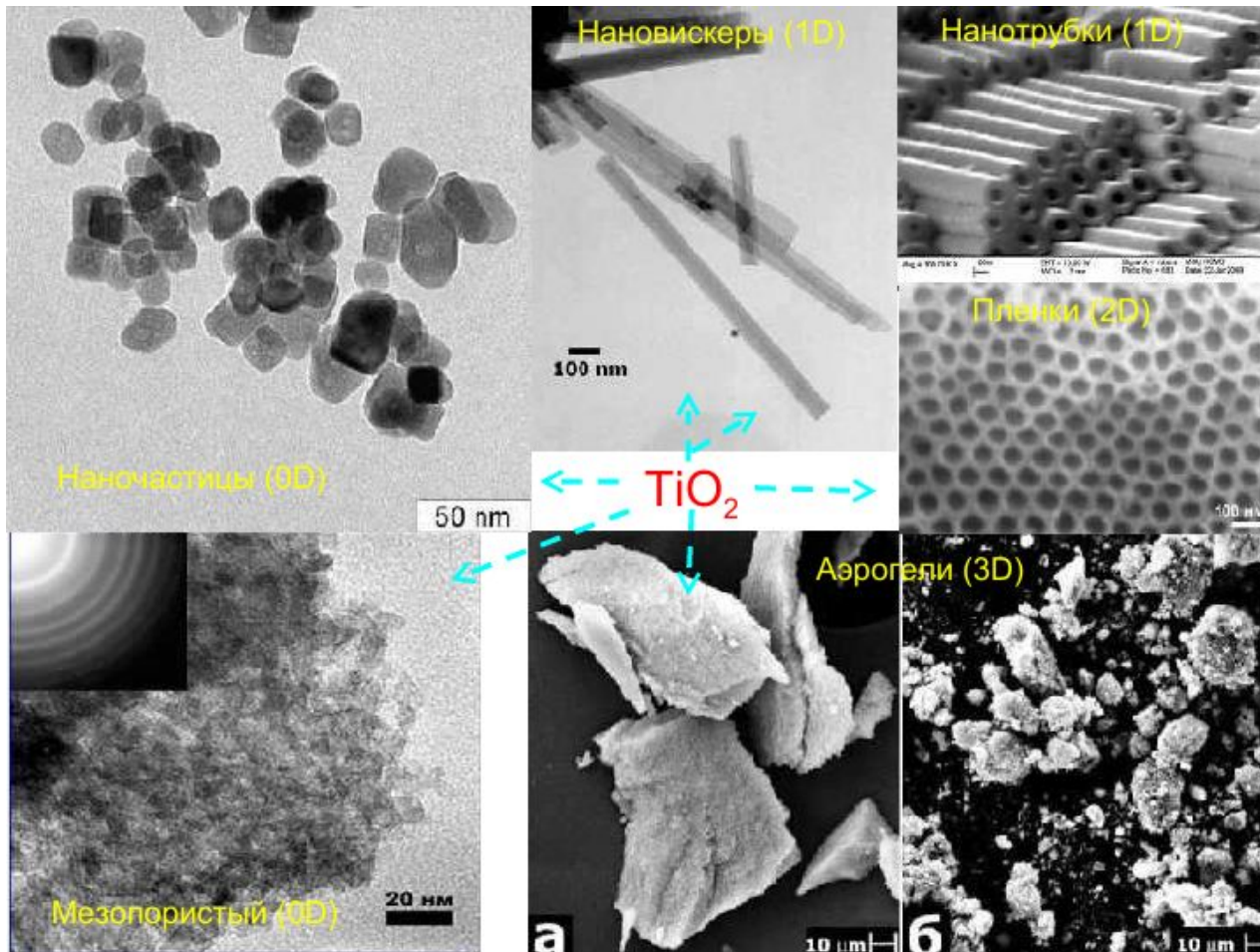
- Специфика объектов наномира заключается в поразительном многообразии форм организации вещества даже при постоянном составе.
- Пример: диоксид титана содержится в «титановых белилах» и может быть использован для очистки воды, воздуха и пр.

3. Классификация наноматериалов

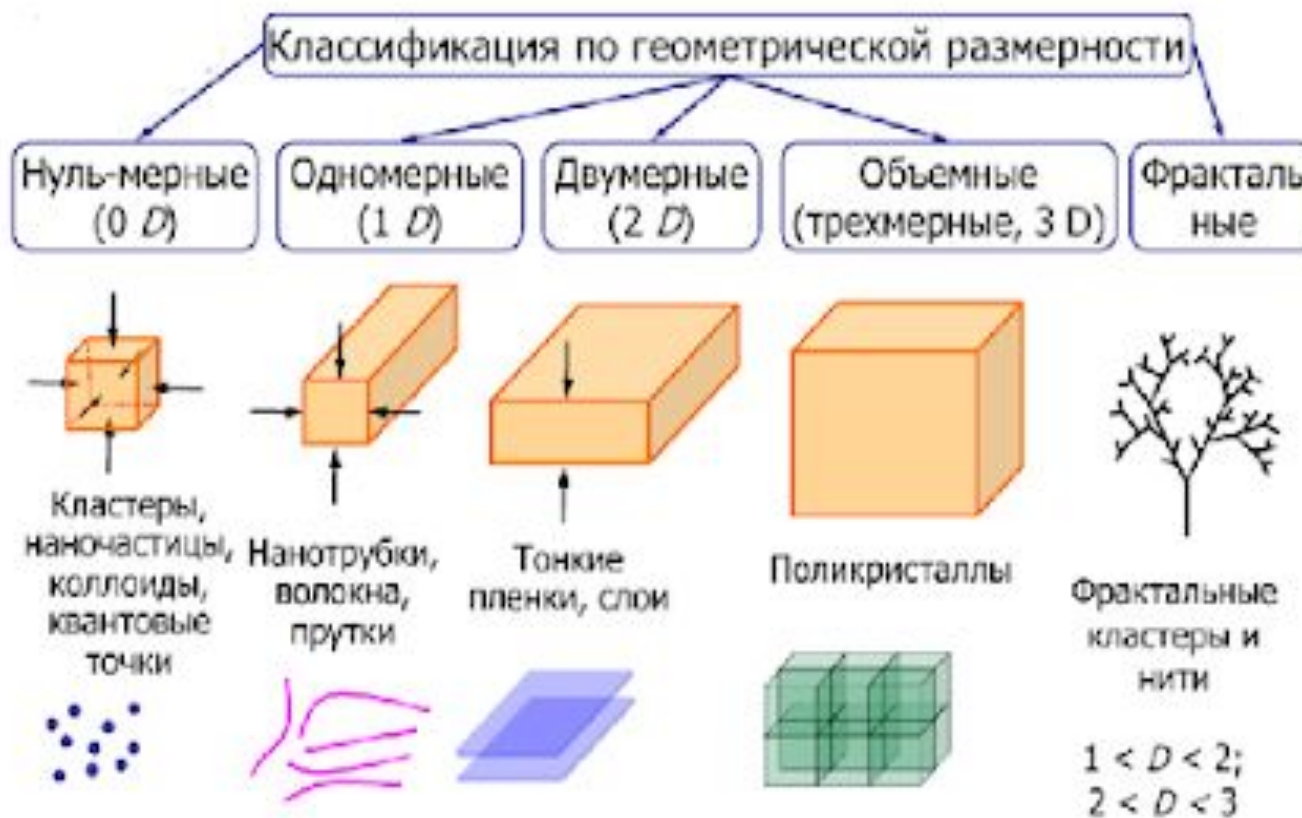
По рекомендациям 7 Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие виды наноматериалов:

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

Примеры различной структуры диоксида титана

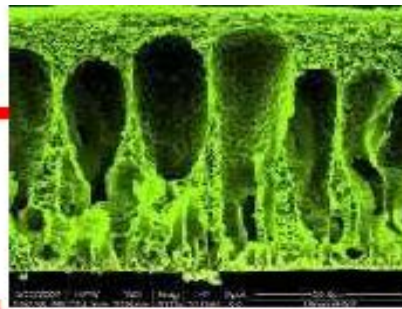


3. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНООБЪЕКТОВ ПО ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОСТИ

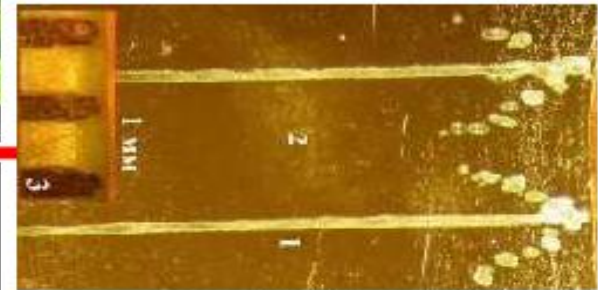


Примеры наноструктурированных материалов

- Объемные (3D) наноструктурированные материалы: металлы и сплавы с ультрамикроструктурой, нанокерамика



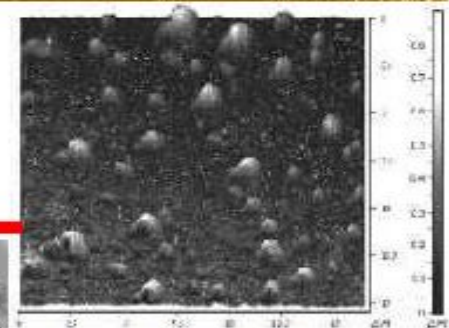
- Наноструктурированные планарные материалы 2D: пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои



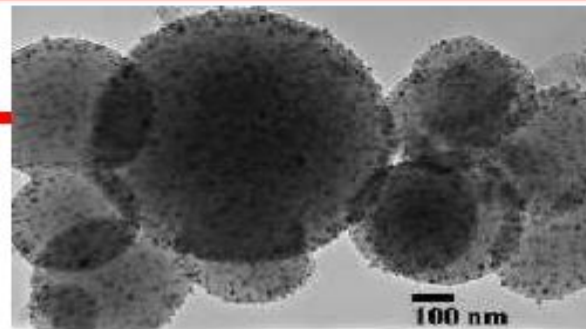
- Наноструктурированные (1D) материалы: нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки



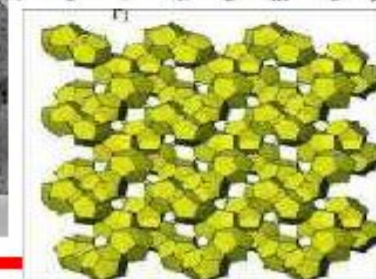
- Нанодисперсные (0D) материалы: нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки



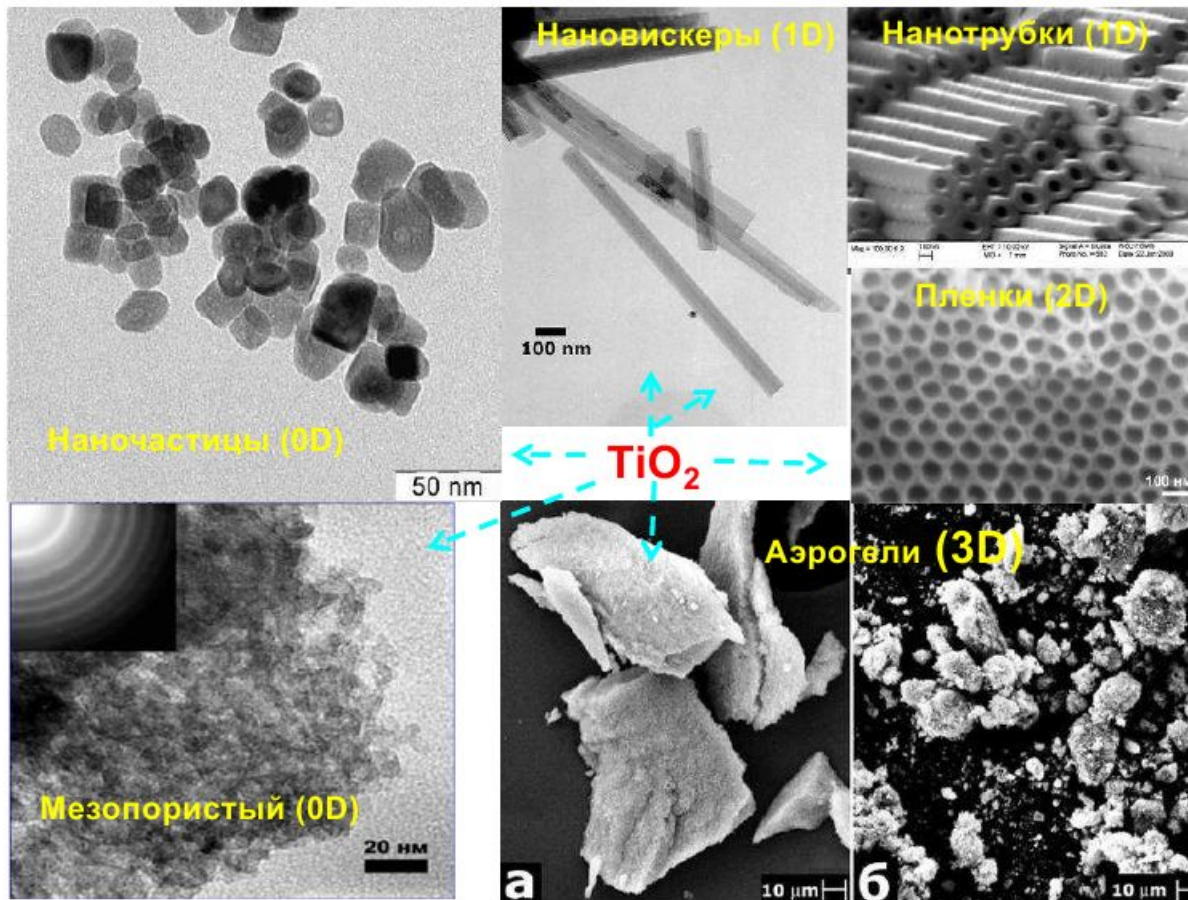
- Наноконкомпозиты: наноструктурированные материалы с наночастицами в керамической, металлической или полимерной матрице



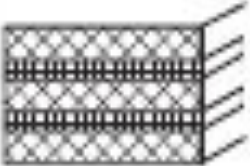
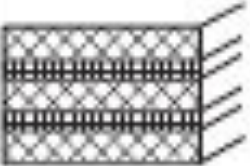

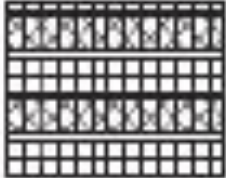


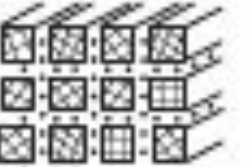
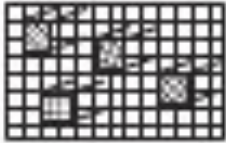



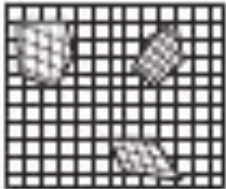
- Супрамолекулярные материалы



Разнообразие структуры диоксида титана

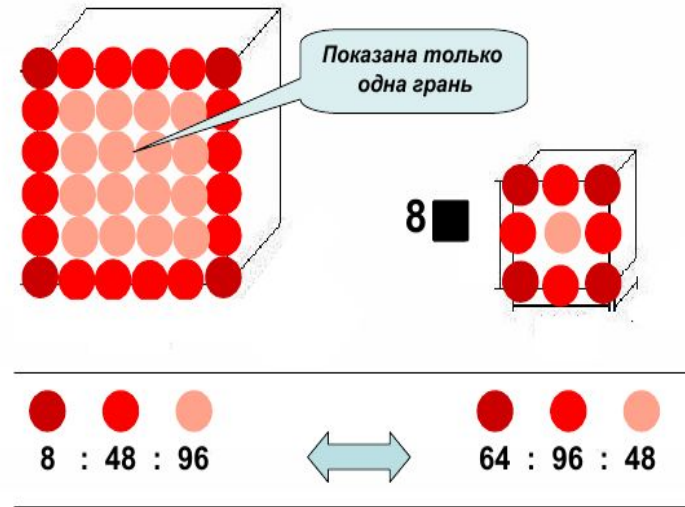
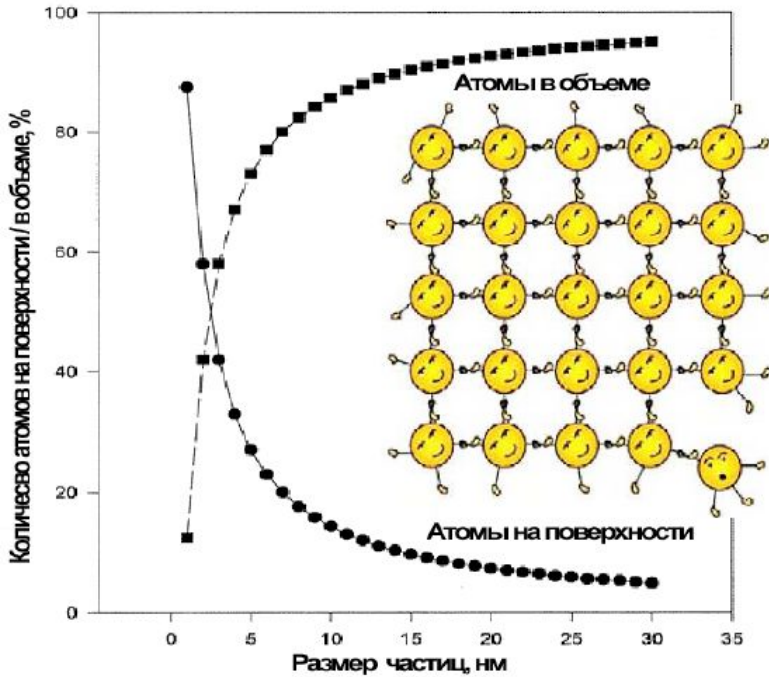


Классификация по составу, распределения и форме структурных составляющих наноструктурированных материалов

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

4. Свойства наноматериалов

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



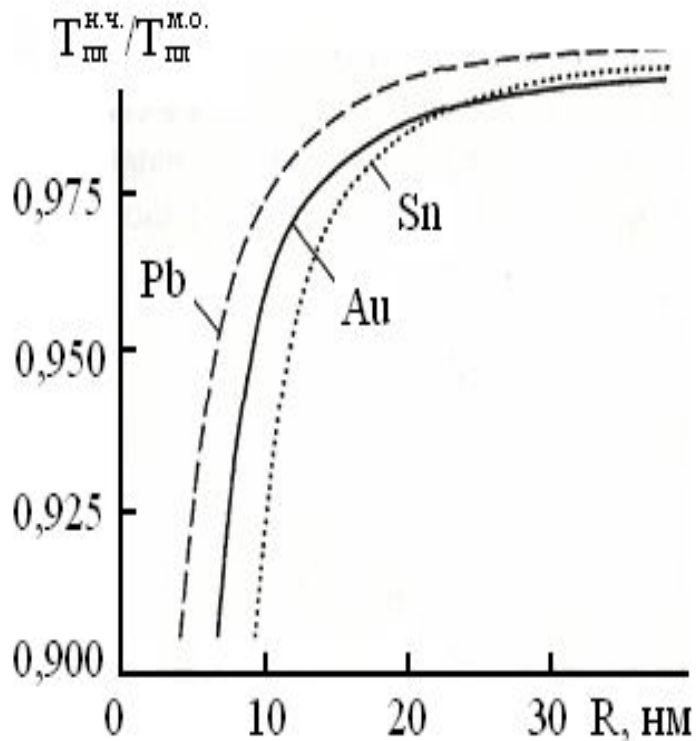
Резкое увеличение скорости твердофазных химических взаимодействия:

Твердофазные химические реакции

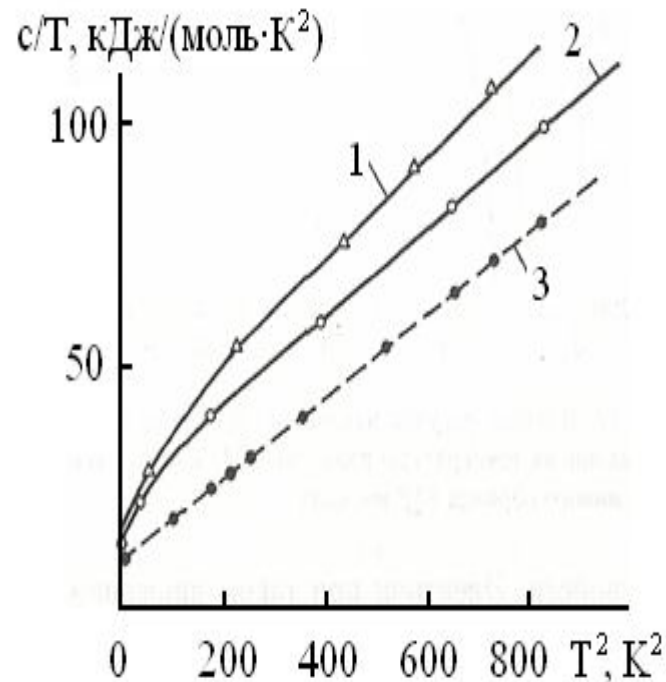
Эффективность катализаторов

Емкость адсорбентов

Физические свойства нанодисперсных материалов

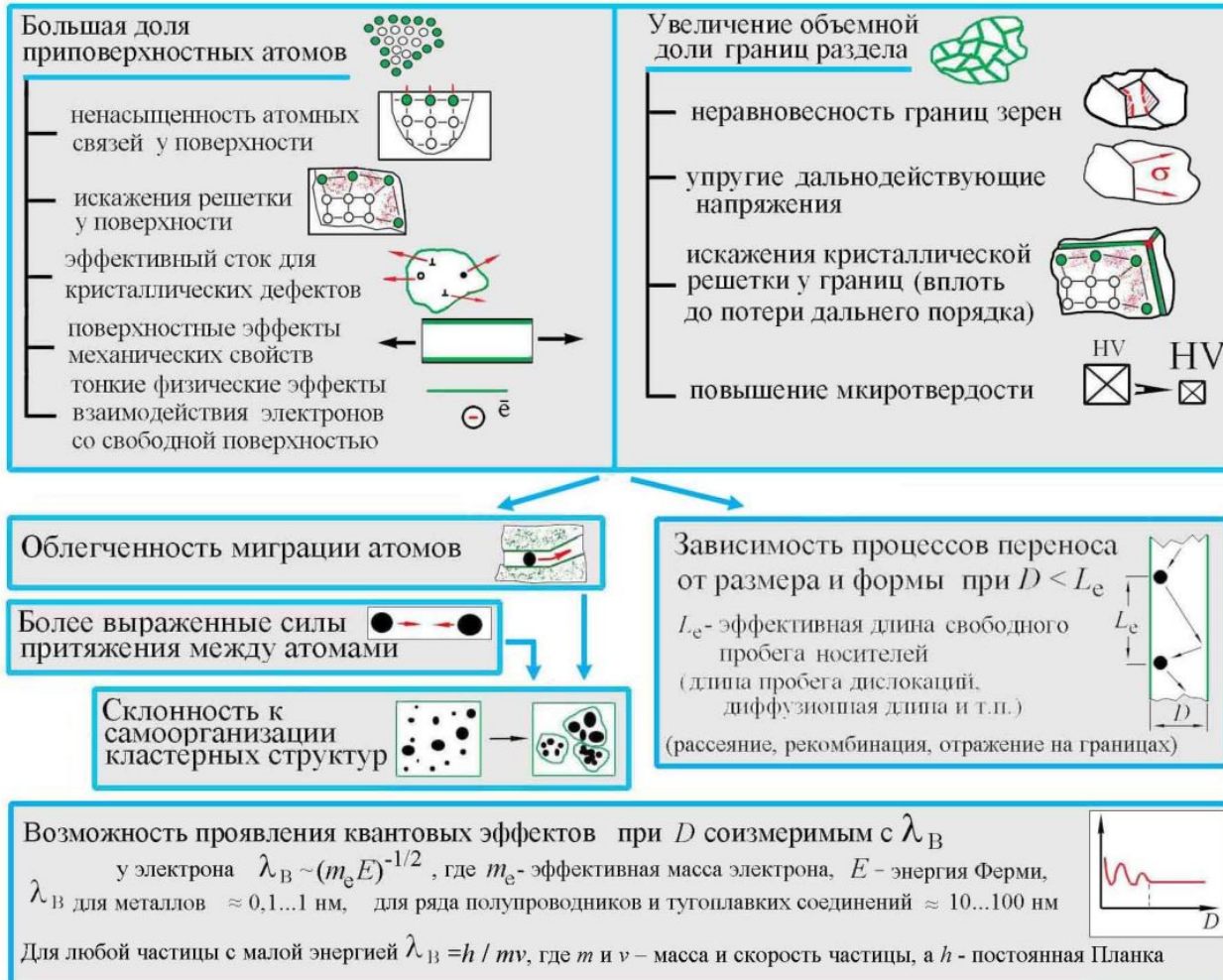


При уменьшении размера частиц наблюдается понижение температуры плавления



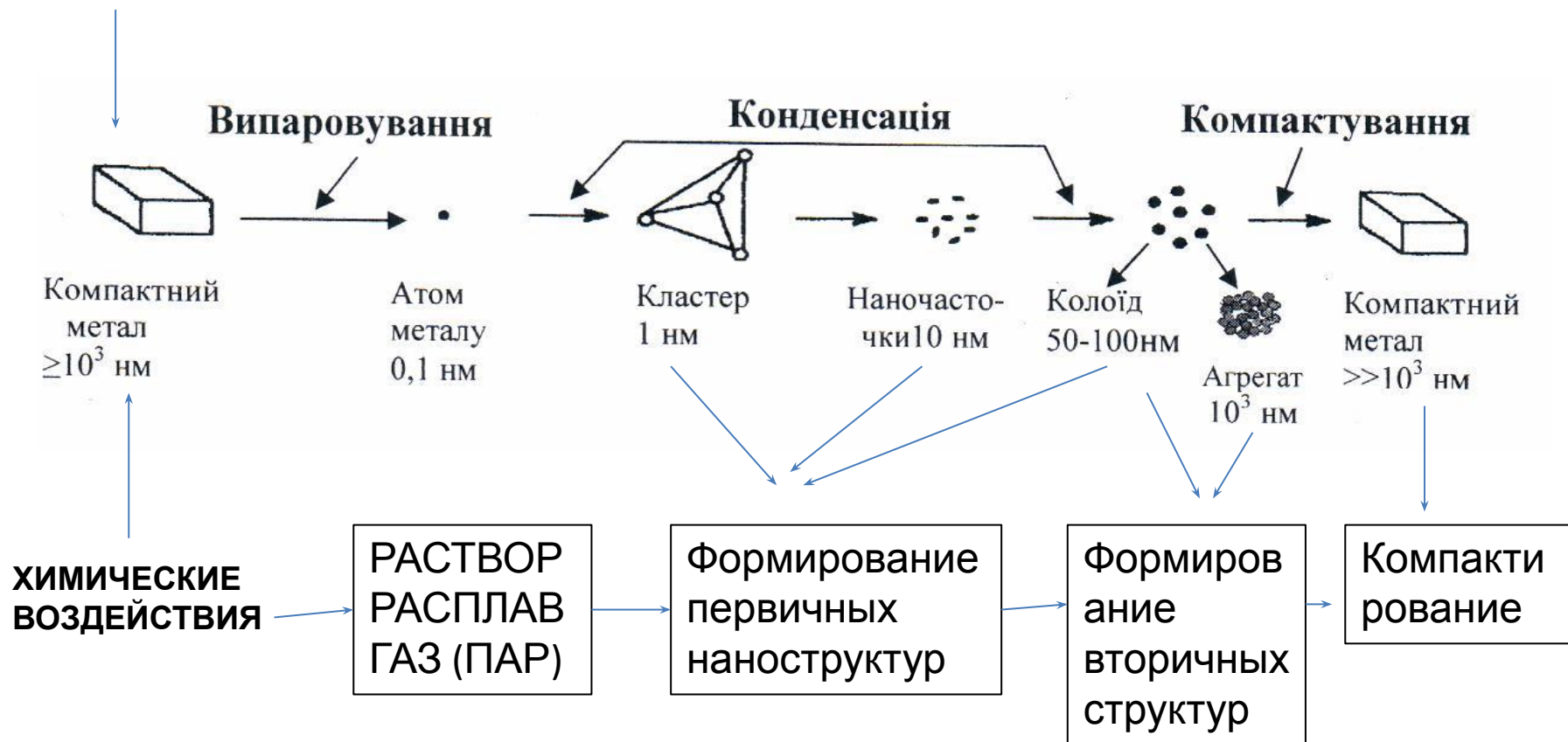
Теплоемкость наночастиц Pd диаметром 3(1) и 6,6 нм (2), а также массивного образца Pd

Основные физические причины изменения свойств наноматериалов

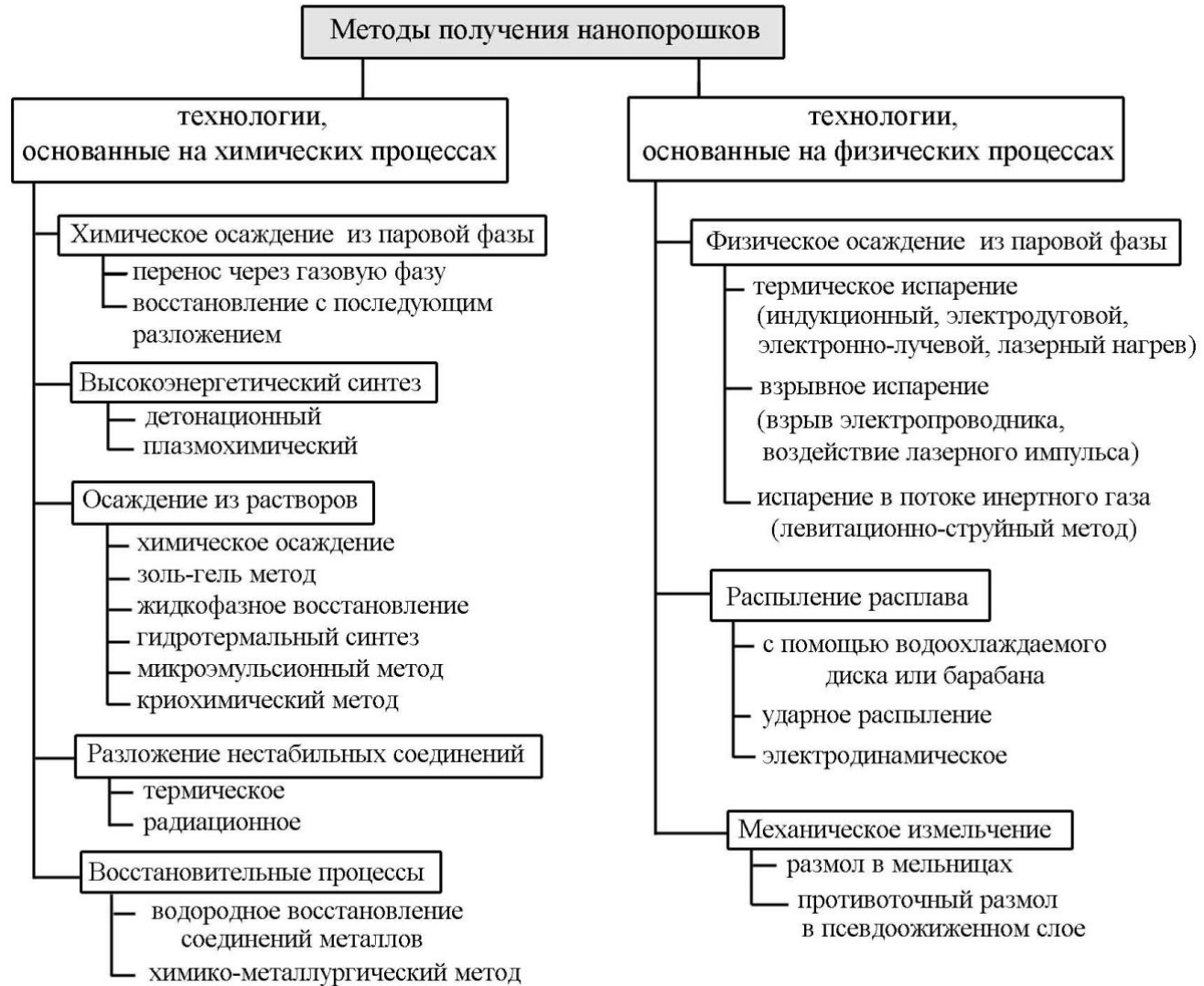


5. Физико-химические основы получения

Основные этапы превращения одиночного атома в
блочный металл

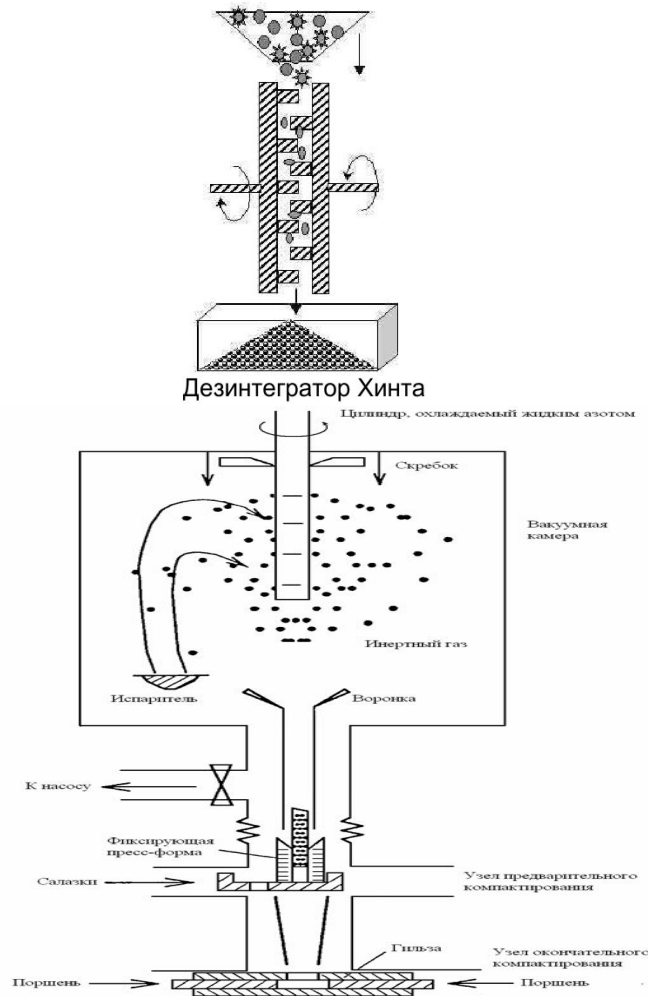


6. Методы получения наноматериалов



Примеры технологических приемов получения наноматериалов

«Сверху вниз» (физические методы)



«Снизу вверх» (химические методы)

Золь-гель метод

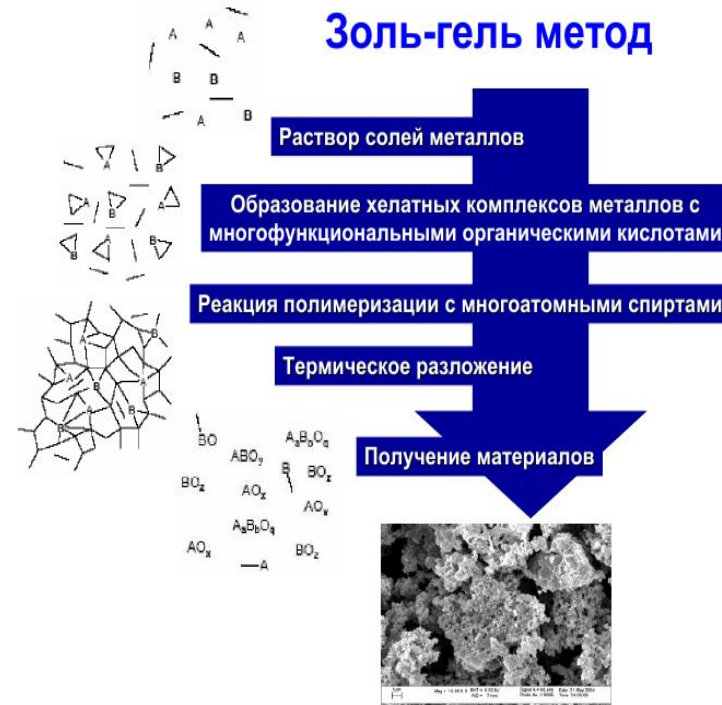


Схема фізико-хімічних перетворень водних розчинів цирконію(IV) при отриманні нанокристалічних порошків стабілізованого діоксиду цирконію

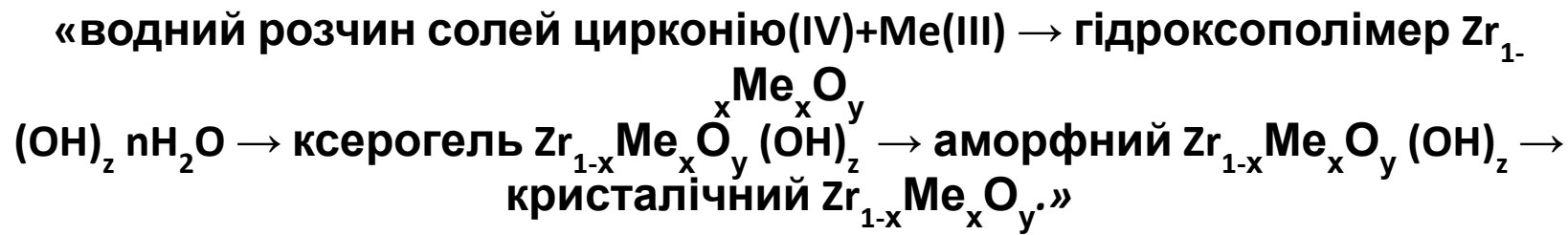
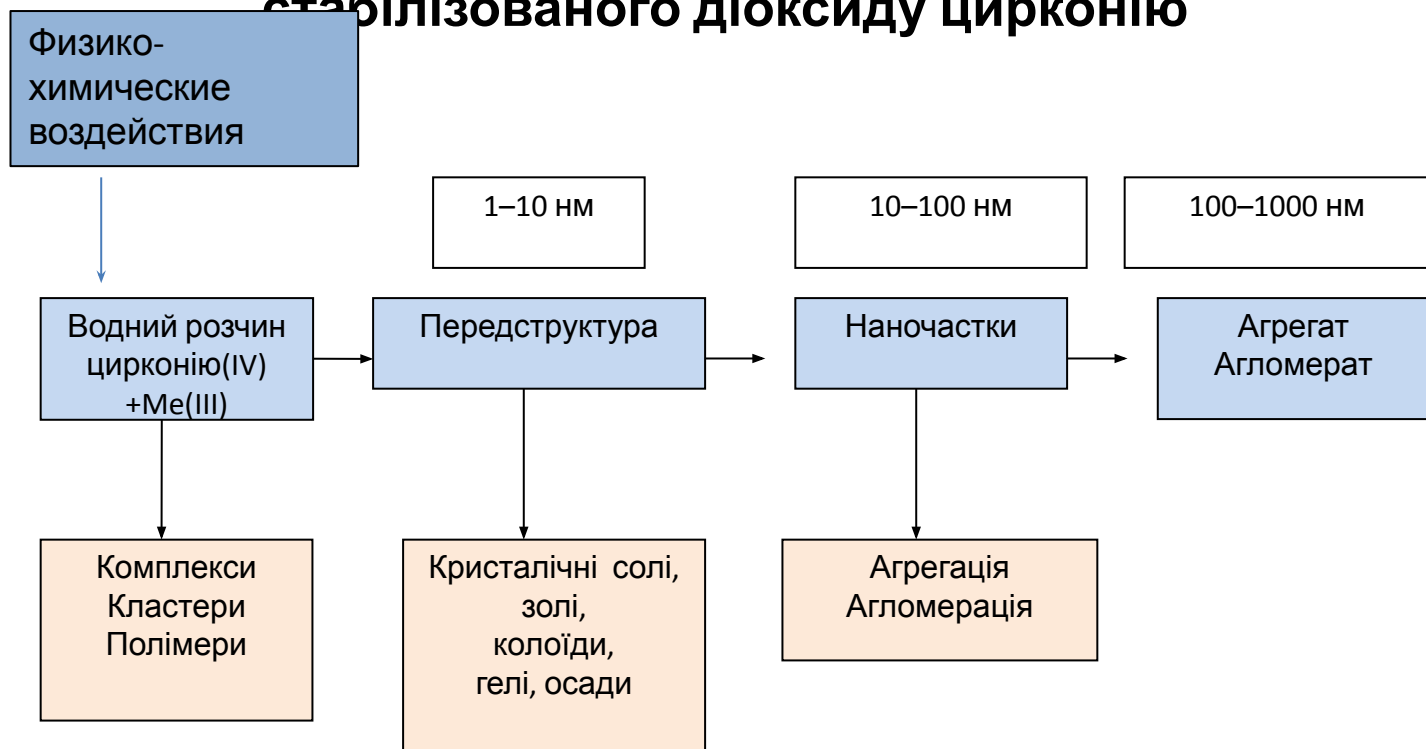
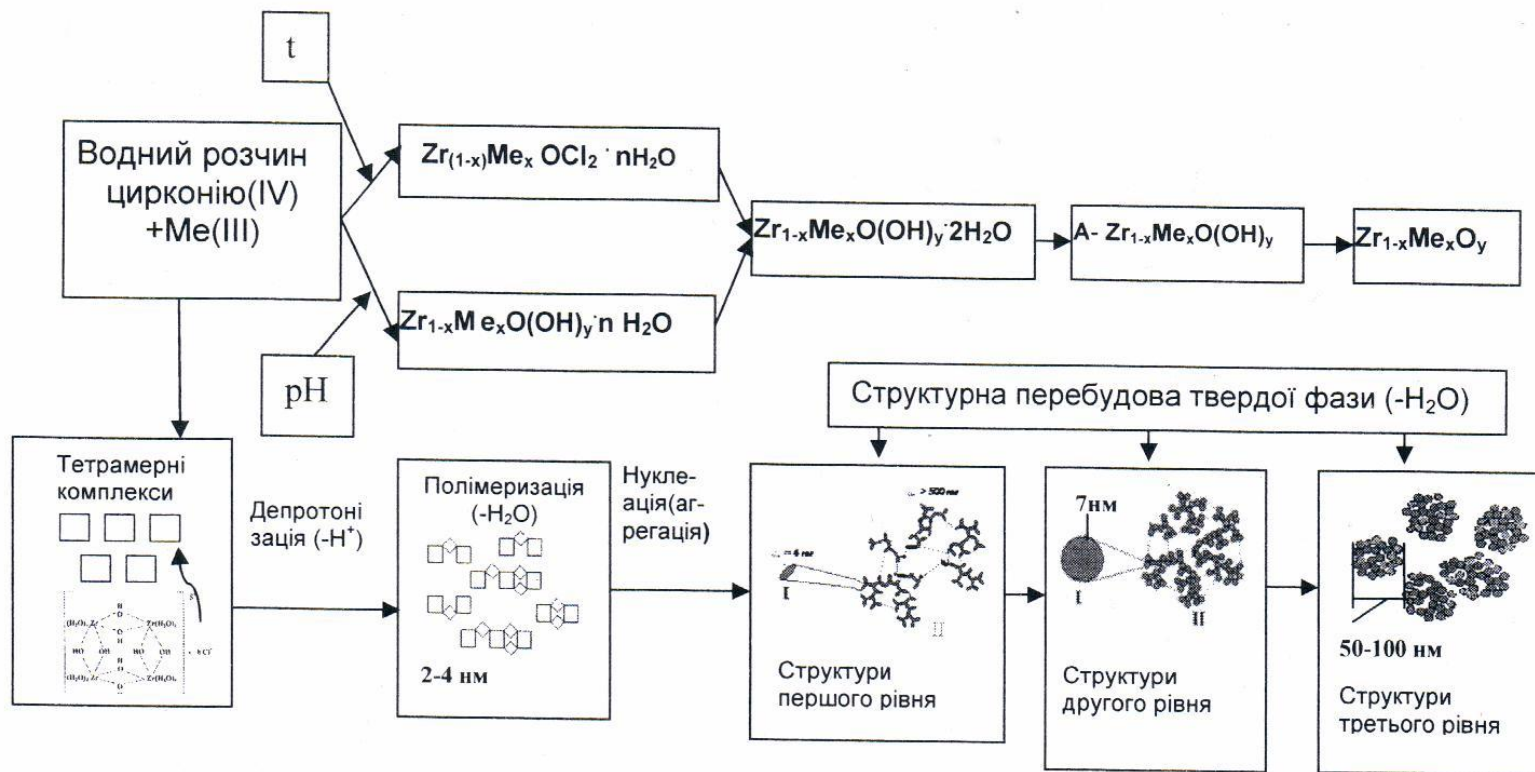
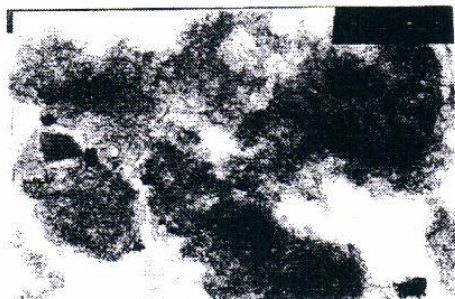


СХЕМА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ РАСТВОРОВ ЦИРКОГНИЯ(IV)+Me(III) ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

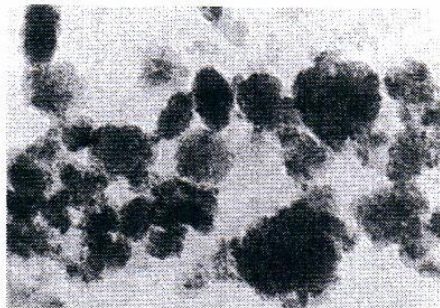


Концентрація розчину
Температура
рН – осаждения,
Давление

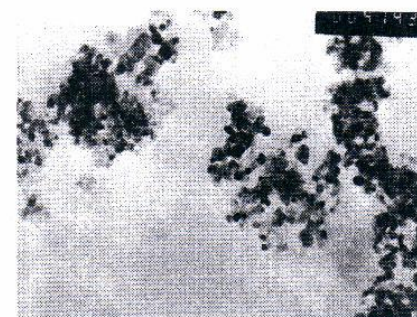
ПЕМ снимки частиц порошков диоксида циркония, полученных на разных стадиях термообработки гидроксида циркония



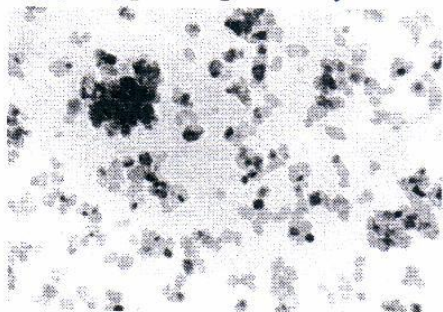
структура гідроксиду



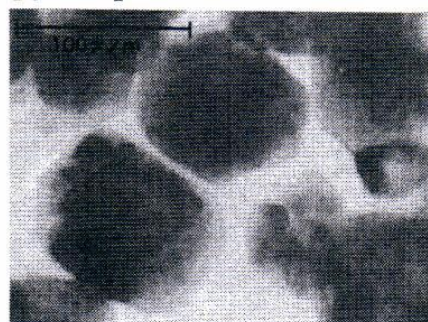
другий рівень



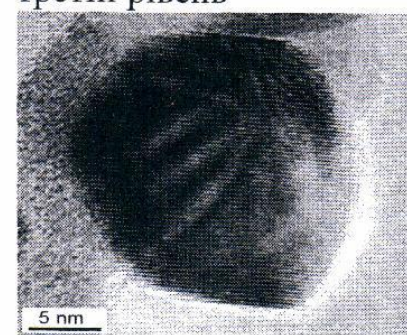
третій рівень



наночастки ZrO_2

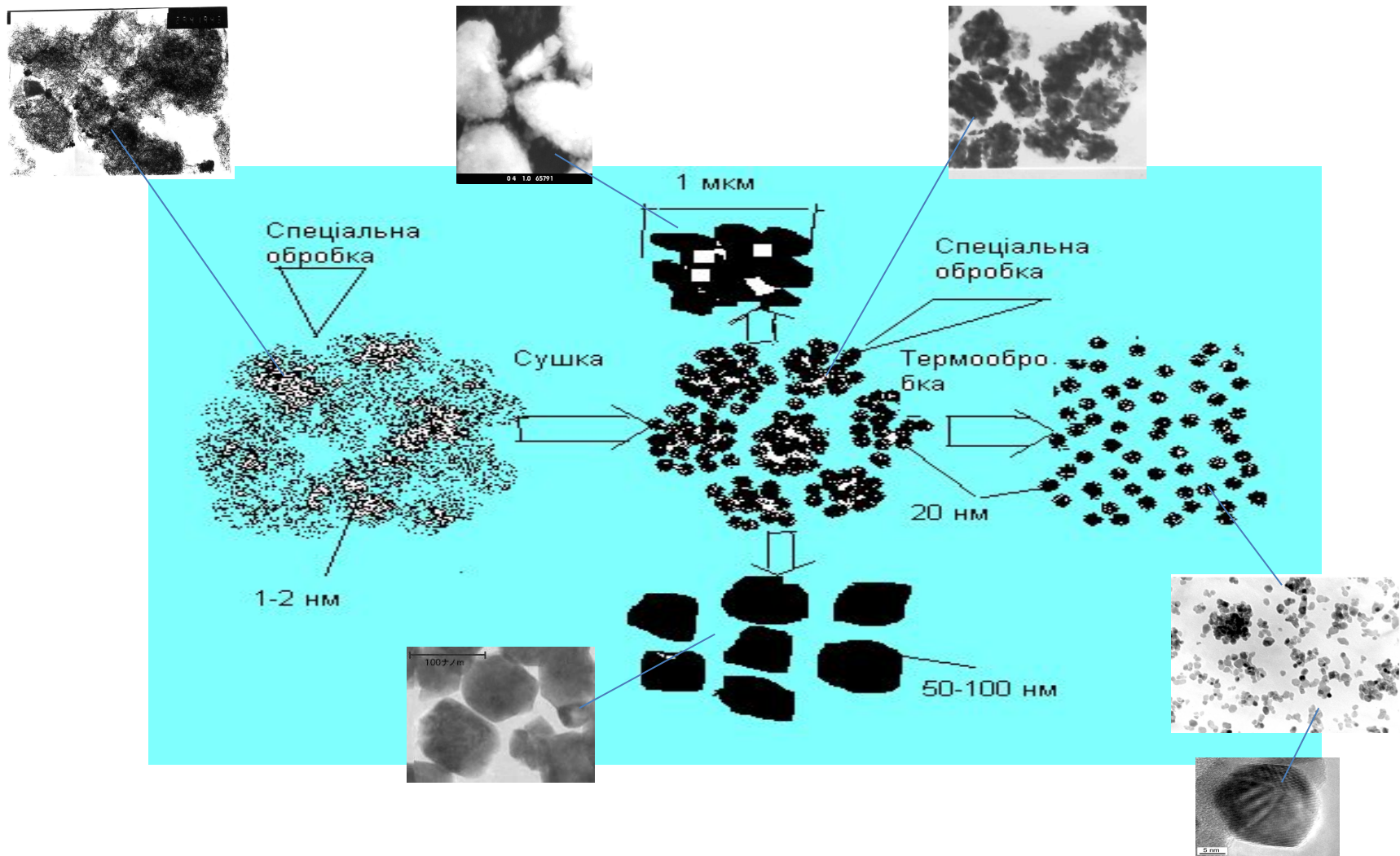


наночастка ZrO_2



частка ZrO_2

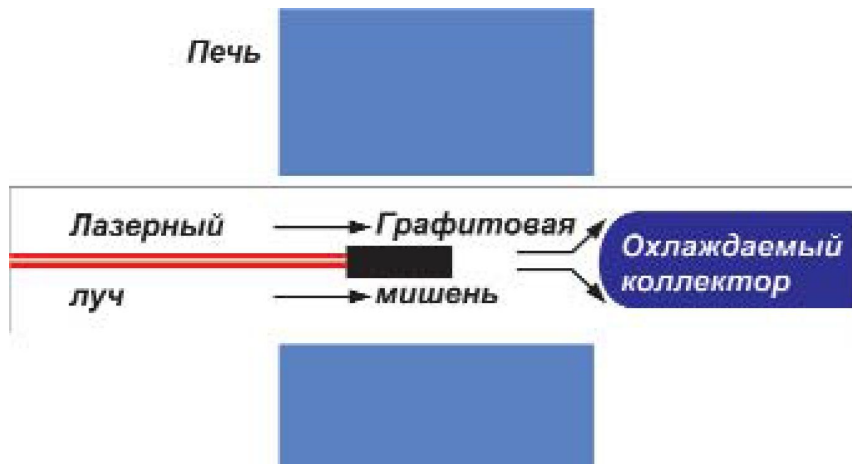
Узагальнена схема шляхів формування наноструктур стабілізованого діоксиду цирконію при отриманні його із гідроксидів



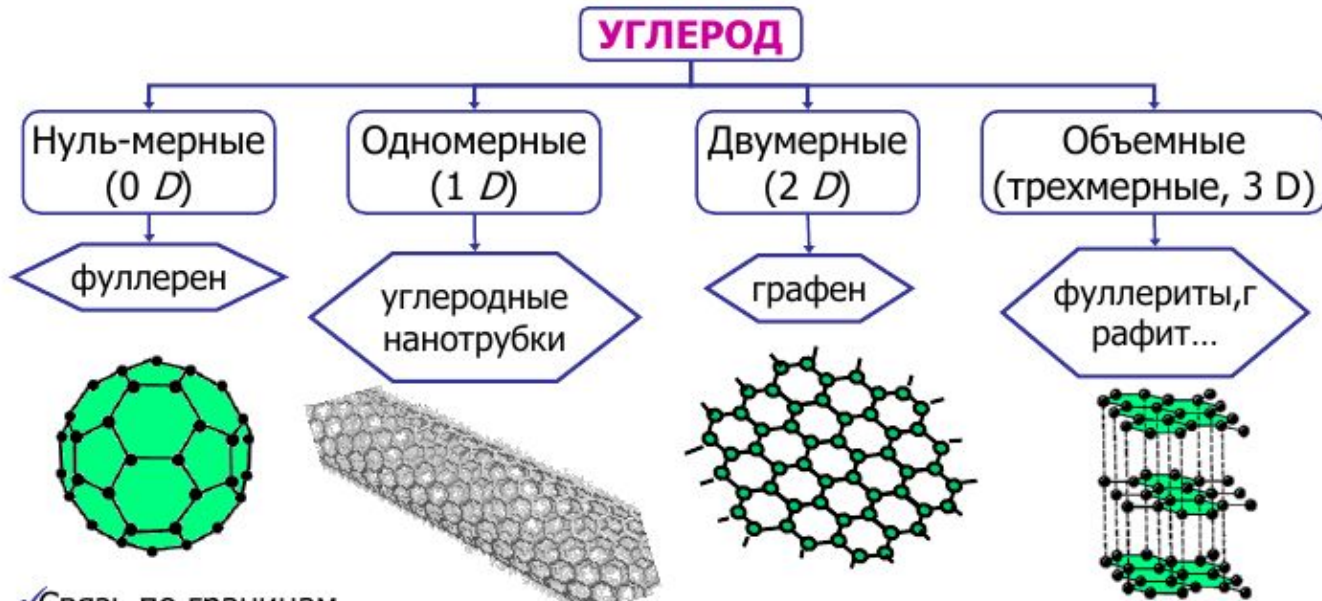
7. Основные классы неорганических наноматериалов

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

Методы получения углеродных наноматериалов



7.1. Углеродные наноматериалы

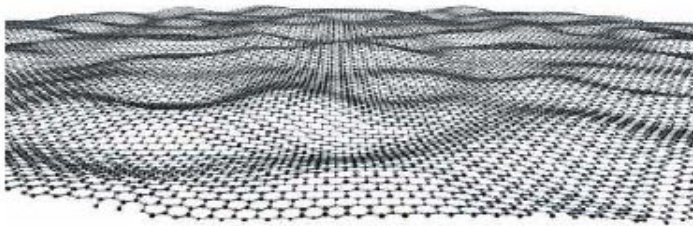


- ✓Связь по границам шестиугольник-шестиугольник: двойная (0,139 нм)
- ✓Связь по границам пятиугольник-шестиугольник: одинарная (0,144 нм)
- ✓Каждый атом имеет 2 одинарных и одну двойную связи

Графитоподобные структуры

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

Графен



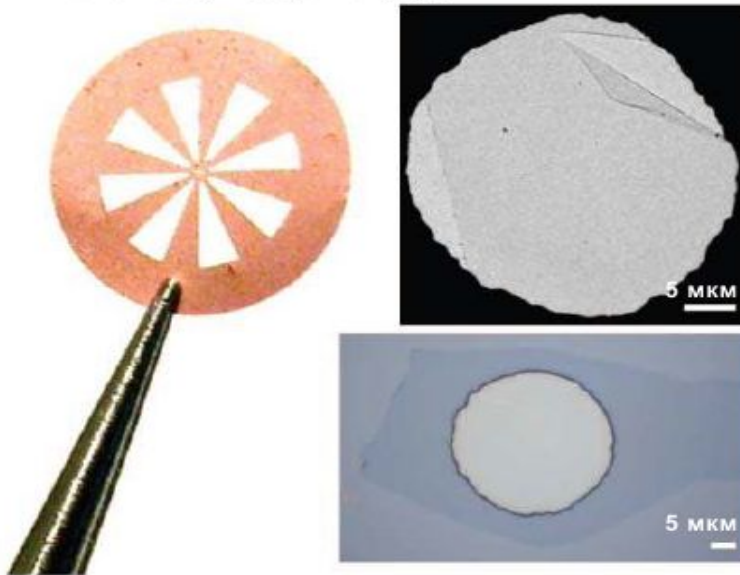
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

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

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

Толщина плоского слоя = 0,35 нм.

Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.

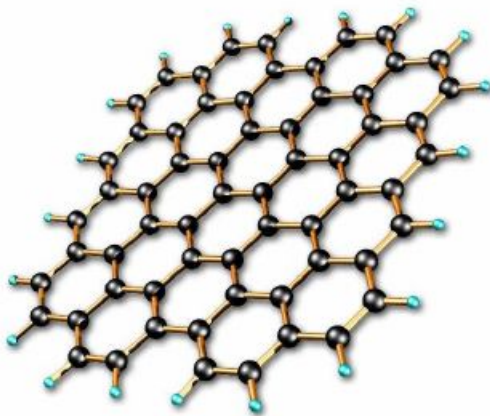


$$\frac{\text{Толщина}}{\text{Длина}} = \frac{0,35 \text{ нм}}{35 \text{ мкм}} = 10^{-5} = \frac{1 \text{ мм}}{100 \text{ м}}$$

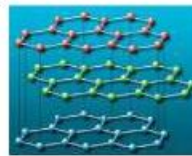
При отношении поперечных размеров к толщине $10^5 \dots 10^7$ моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, существенно превышающей его собственный вес.

Графен, фуллерен

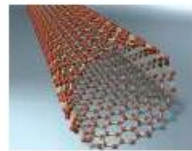
Графен (graphene) – моноатомный слой углерода



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



Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слой графена в виде цилиндров.



Углеродные наноконусы – слой графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

8. Наноматериалы в технологии адсорбентов и катализаторов

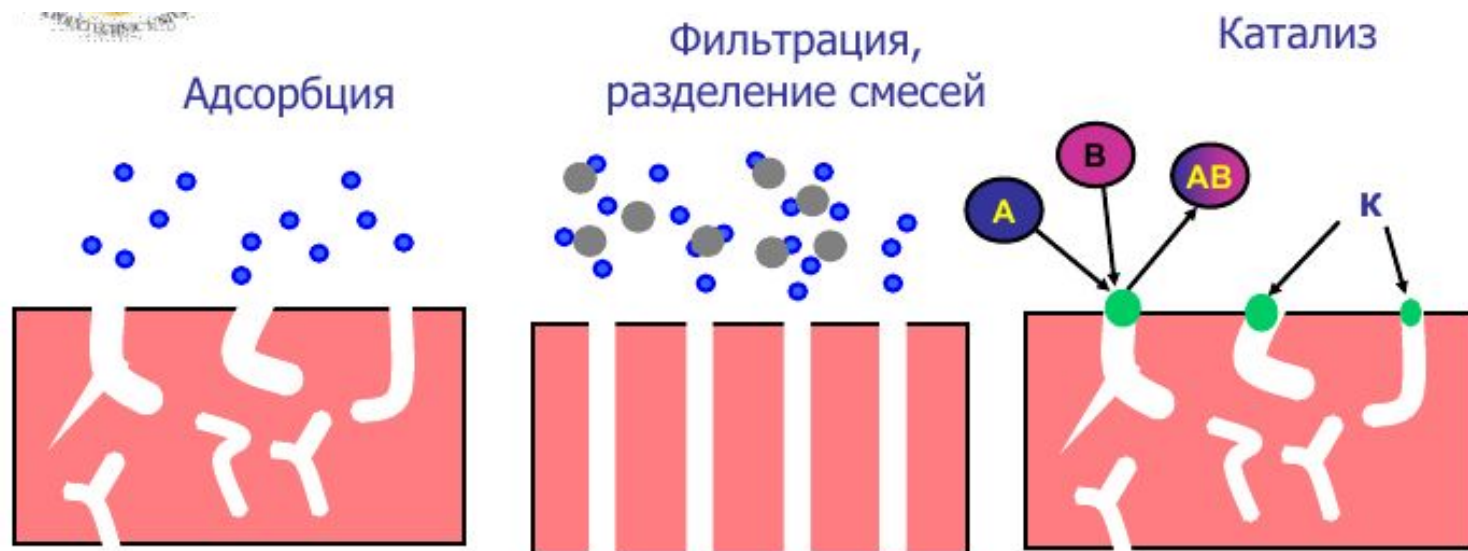
Нанопористые материалы можно рассматривать как нанокпозиционные, в которых поры играют роль второй фазы, случайно или закономерно распределенной в матрице.

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

Структура нанопористых материалов

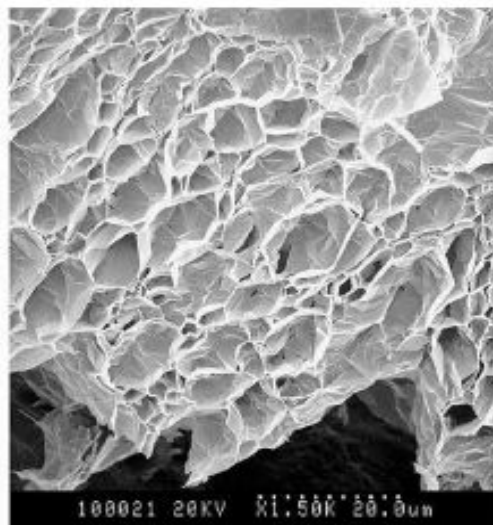
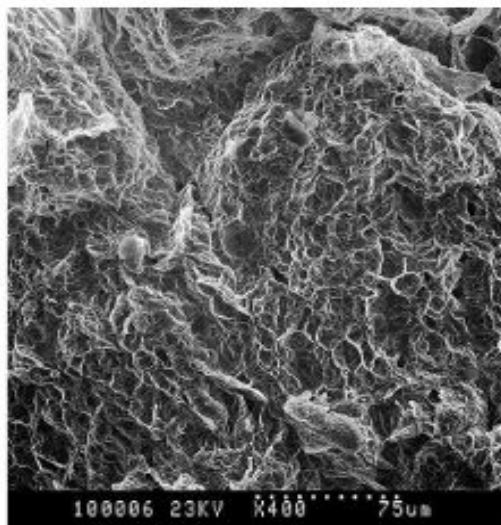
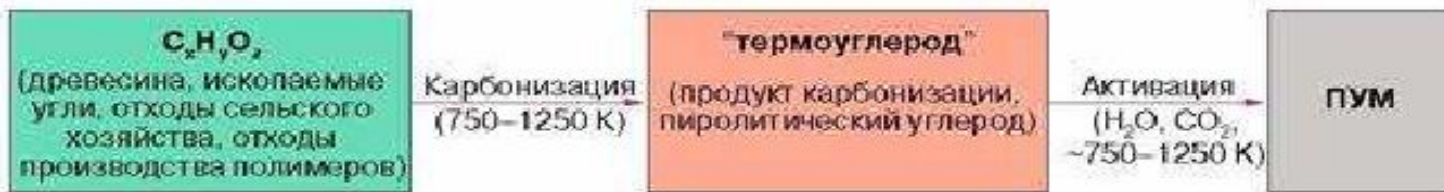


Виды взаимодействий нанопористых материалов с окружающей средой

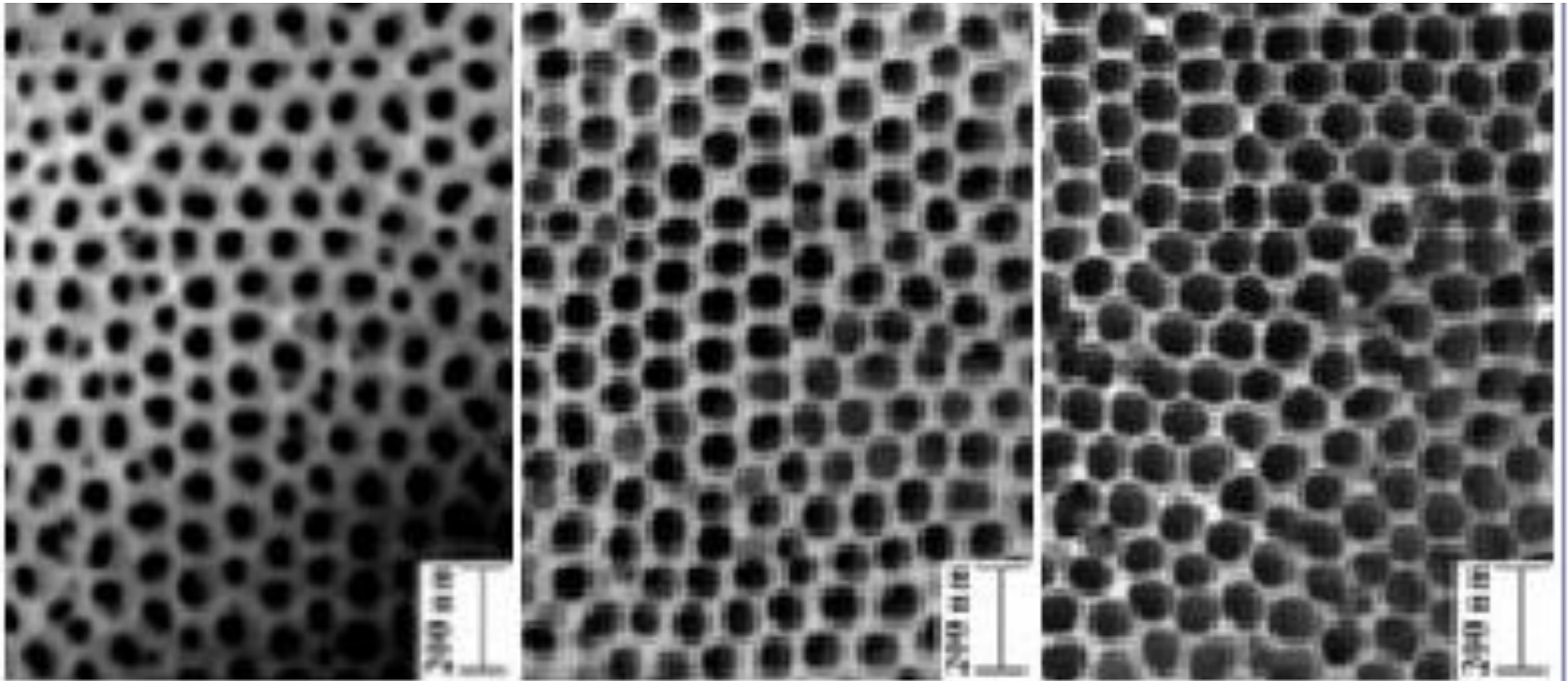


К – наночастицы катализатора;
А и В – исходные реагенты;
АВ – синтезируемый продукт

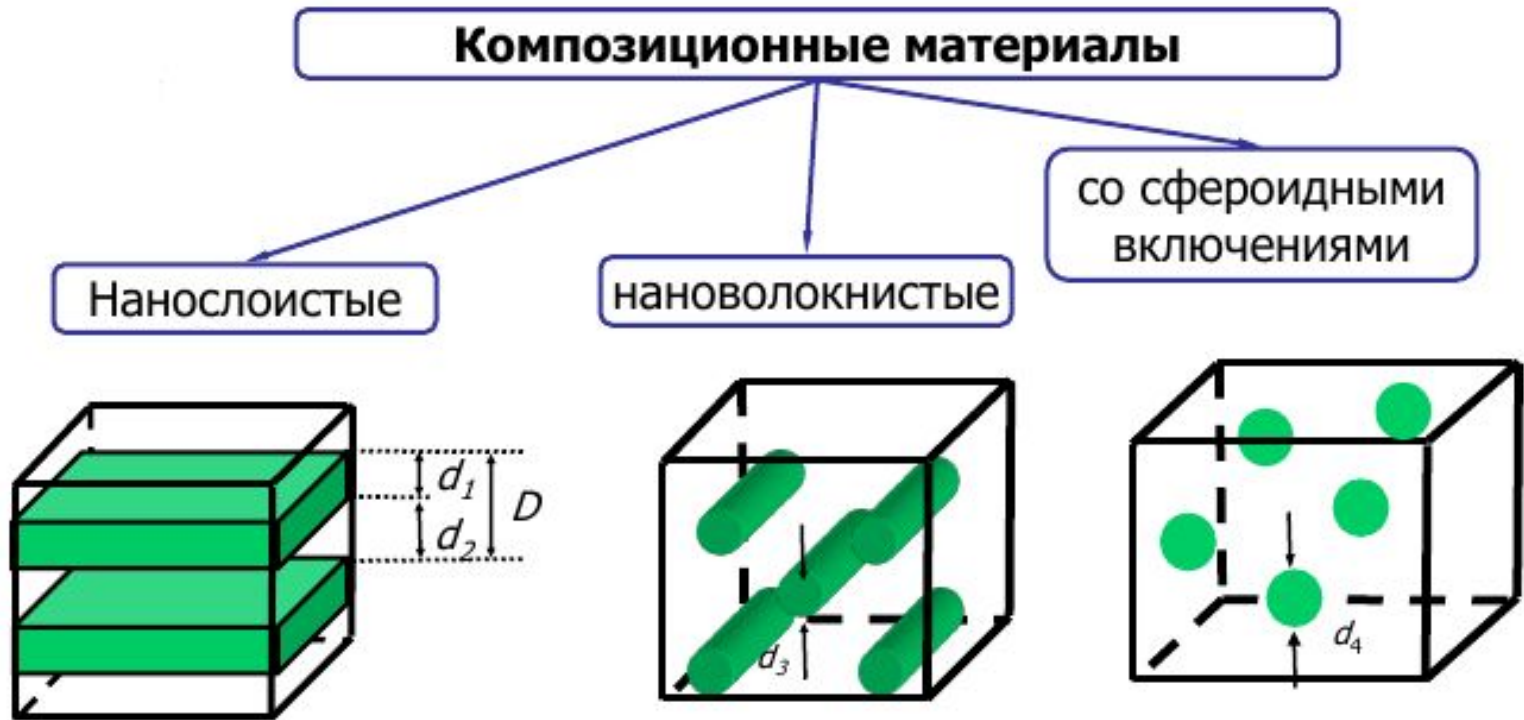
Технология получения пенографита



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



Структура композиционных материалов



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

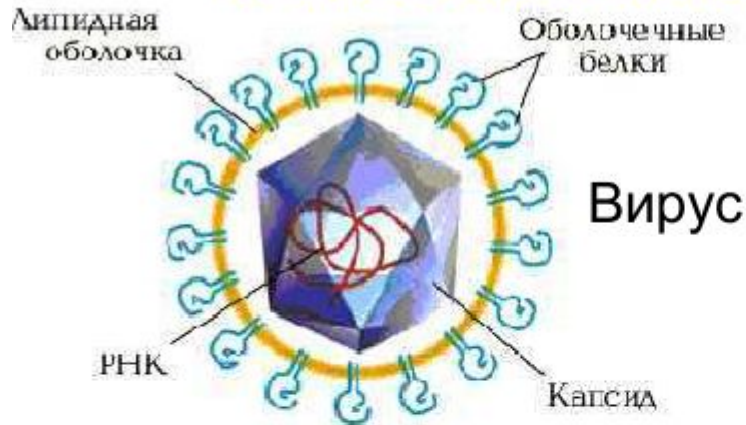
Основная литература:

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

Вопросы для самопроверки

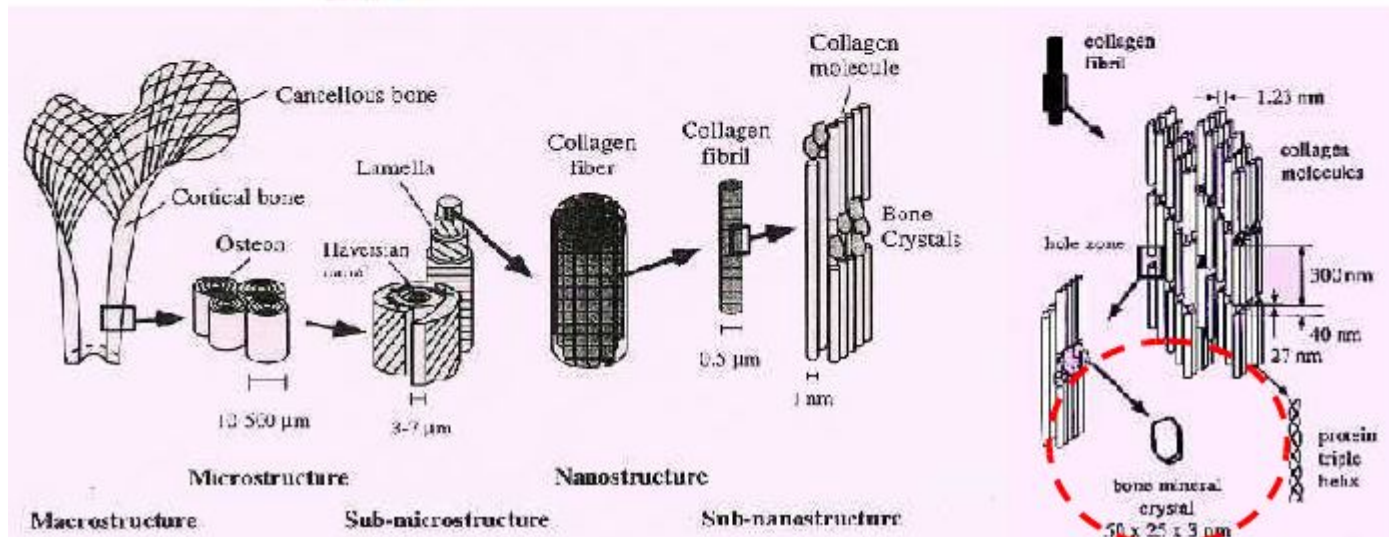
- 1. Дать определение наноматериалов, нанотехнологий и наносистем
- 2. Размерные шкалы неорганической и органической природы.
- 3. Основные этапы развития науки о наноматериалах
- 4. Основные структурные элементы наноматериалов
- 5. Назвать причины «нанобума».
- 6. Чем вызвано многообразие наноматериалов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

Мы состоим из наночастиц



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

Кости скелета





Сверхвысокий профессиональный сканирующий электронный микроскоп
Ortega 5300 HV

Анализатор поверхности
Nova e-series 4200

Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2000

Профилизатор
Labconco Freezone

Оптический микроскоп с термостабилизатором
Nikon Eclipse 600

СЗМ Интегра-Аура

Цифровой электронный микроскоп Leo Stereo 50 VP SEM / EDX / WDX

Рамановский спектрометр
Renishaw inVia Reflex

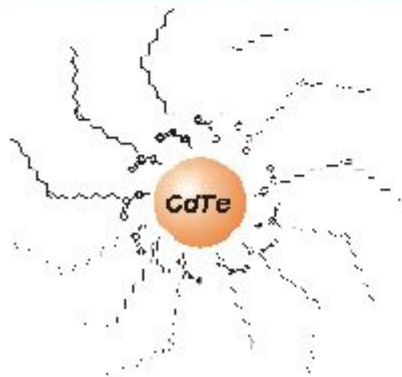
Термоанализатор
Perkin Elmer Pyris Diamond

Спектрометры
Perkin Elmer
Spectrum One (IR),
Lambda 35 (UV),
LS 55 (люминесц.)

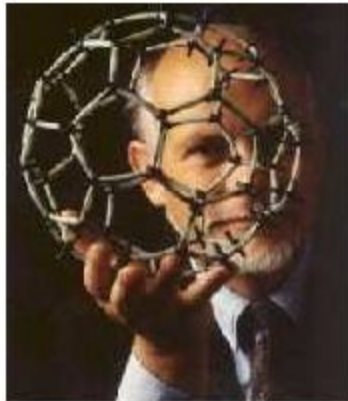
Электрохимический анализатор
Solartron

СКВИД магнетометр
S700 (Cryogenics)

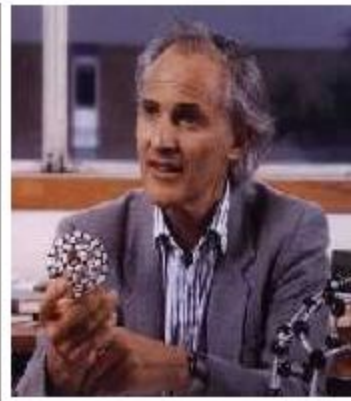
Квантовые эффекты



Нобелевская премия по химии 1996 г.



Richard E. Smalley



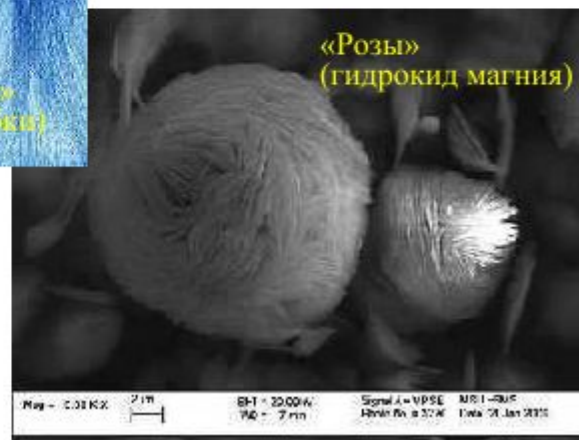
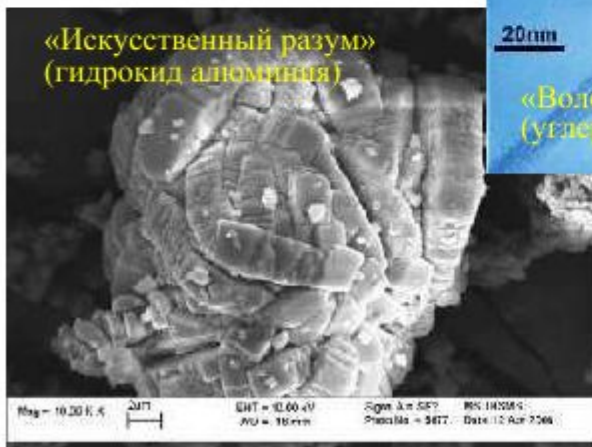
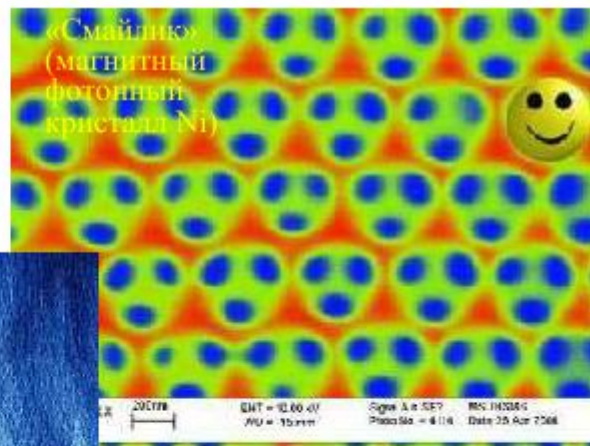
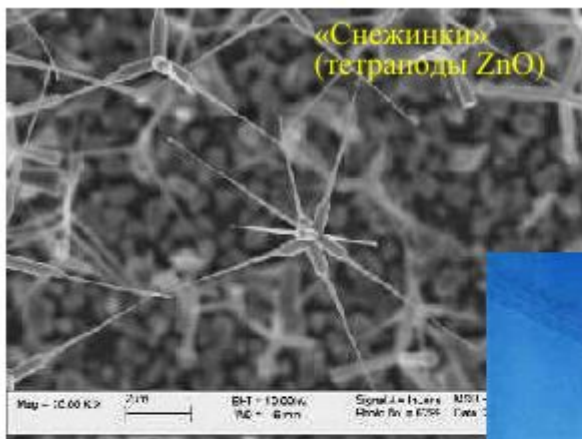
Harold W. Kroto



Robert F. Curl



Высокая плотность тока $I = 150-300$ А, DC, высокое давление газа > 300 тор, Ag, фиксированный зазор 1-3 мм



**Благодарю за
внимание**