

**Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев,
С.В. Рябов, О.О. Хромишева**

НАНОХІМІЯ

підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних
університетів

**Мелітополь
Мелітопольський державний педагогічний університет
імені Богдана Хмельницького
2014**

ББК 35.119.я73
УДК 66.011-022.532(075.8)
Н 25

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11-7186 від 14.05.2014р.)*

РЕЦЕНЗЕНТИ:

- Ю.Ю. Керча – доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України, заслужений діяч науки і техніки України, головний науковий співробітник ІХВС НАН України;
- В.Л. Авраменко – кандидат технічних наук, професор, завідувач кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;
- Д.О. Мішуров – кандидат хімічних наук, доцент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Н 25 Нанохімія: підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів / Уклад.: Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев, С.В. Рябов, О.О. Хромишева. – Мелітополь: Видавництво МДПУ ім. Б. Хмельницького, 2014. – 206 с.

ISBN

В підручнику розглянуті сучасні уявлення про наноб'єкти, класифікація наноматеріалів, основні досягнення в нанохімії, особливі властивості речовини в нанорозмірному стані, способи одержання та дослідження наночастинок. Підручник призначений для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів денної, заочної та дистанційної форми навчання.

ББК 35.119.я73
УДК 66.011-022.532(075.8)
© Т.І. Хорошилова,
В.О. Хромишев,
С.В. Рябов, О.О. Хромишева

ISBN

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА АВТОРІВ	7
РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ НАНОХІМІЇ	8
1.1. Історія розвитку нанохімії.....	8
1.2. Загальні відомості про наночастинки.....	12
1.3. Класифікація наноматеріалів за стандартами ISO/TC 27687:2008 і 80004-1:2010	19
Питання для самоконтролю	28
Тестові запитання для самоконтролю	29
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК	31
2.1. Синтез методом хімічного відновлення.....	32
2.2. Фізичні методи синтезу наночастинок металів	34
2.2.1. Газофазний синтез.....	36
2.2.2. Кріохімічний синтез наночастинок металів.....	41
2.3. Осадження з колоїдних розчинів	51
2.3.1. Темплатний синтез	52
2.3.2. Золь-гель-процес	53
2.4. Синтез за участі високої енергії	54
2.4.1. Плазмохімічний синтез	58
2.4.2. Лазерна абляція.....	61
2.5. Синтез наночастинок з використанням вибуху.....	63
2.5.1. Детонаційний синтез і електровибух.....	63
2.5.2. Термічне розкладання.....	65
2.6. Реакції у міцелярних і макромолекулярних порожнинах	66
2.7. Механосинтез	70
Питання для самоконтролю	72
Тестові запитання для самоконтролю	73

РОЗДІЛ 3. СТАБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ.....	75
3.1. Стабілізація хімічними речовинами	75
3.2. Низькотемпературна стабілізація	75
3.3. Стабілізація в інертних матрицях	76
3.4. Стабілізація полімерами	76
Питання для самоконтролю	86
Тестові запитання для самоконтролю	86
РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК.....	89
4.1. Електронна мікроскопія.....	90
4.1.1. Трансмісійна електронна мікроскопія	90
4.1.2. Сканувальна електронна мікроскопія	91
4.2. Зондова мікроскопія	92
4.3. Дифракційні методи	99
4.3.1. Рентгенографія.....	99
4.3.2. Дифракція нейтронів	100
4.4. Інші методи.....	100
4.4.1. Рентгено-флуоресцентна спектроскопія	100
4.4.2. Мас-спектроскопія	101
4.4.3. Фотоелектронна спектроскопія.....	101
4.5. Порівняння спектральних методів аналізу елементів.....	101
Питання для самоконтролю	103
Тестові запитання для самоконтролю	103
РОЗДІЛ 5. ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК І НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	106
5.1. Розмір і форма наночастинок	107
5.2. Нанорозмірні ефекти в нанохімії	109
5.2.1. Вплив розміру наночастинок металу на їхню відносну активність при різній температурі	110

5.2.2. Каталітичні властивості наночастинок металів	111
5.2.3. Вплив розміру наночастинок на температуру плавлення	114
5.3. Реакційна здатність нанорозмірних оксидів металів	116
5.4. Нанотехнологічна здатність наночастинок до самоорганізації. Супрамолекулярна хімія	118
Питання для самоконтролю	131
Тестові запитання для самоконтролю	132
РОЗДІЛ 6. ОСНОВНІ ТИПИ НАНООБ'ЄКТІВ І НАНОСИСТЕМИ НА ЇХ ОСНОВІ.....	134
6.1. Фулерени	135
6.1.1. Структурні властивості фулеренів	136
6.1.2. Фізичні властивості і прикладне значення фулеренів. Фулерити	138
6.1.3. Ендоедральні сполуки	140
6.2. Карбонові нанотрубки	141
6.2.1. Структура нанотрубок.....	142
6.2.2. Багатошарові нанотрубки	144
6.3. Неорганічні наноматеріали	145
6.3.1. Нановіскери.....	145
6.3.2. Манганіти	147
6.3.3. Високотемпературні надпровідники.....	149
6.3.4. Фотонний кристал.....	150
6.3.5. Біокераміка	153
6.4. Алмазоїди.....	154
6.5. Газові гідрати	157
6.6. Кластери в газах	160
Питання для самоконтролю	161
Тестові запитання для самоконтролю	162

РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	164
7.1. Компактування порошків	164
7.2. Осадження на підкладку	165
7.3. Епітаксія	166
7.3.1. Молекулярно-пучкова епітаксія	167
7.3.2. Газофазна епітаксія	168
7.3.3. Епітаксія з рідкої фази.....	169
7.3.4. Топохімічні процеси	169
7.4. CVD- і PVD-процеси	170
7.5. Кристалізація аморфних сплавів	175
7.6. Інтенсивна пластична деформація	176
7.7. Літографія	178
Питання для самоконтролю	182
Тестові запитання для самоконтролю	183
РОЗДІЛ 8. НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ НА СЛУЖБІ ЛЮДИНИ.....	185
8.1. Медицина й нанотехнології	185
8.2. Нанотехнології в автомобільній індустрії	189
8.3. Нанотехнології в будівництві	190
8.4. Нанотехнології в електроніці.....	192
8.5. Нанотехнології у сільському господарстві та охороні навколишнього середовища	193
8.6. Техніка безпеки при роботі з наноматеріалами	195
Питання для самоконтролю	196
Тестові запитання для самоконтролю	197
ЛІТЕРАТУРА	199

ПЕРЕДМОВА АВТОРІВ

Розвиток нанотехнологій відкриває великі перспективи при розробці нових матеріалів, удосконаленні зв'язку, розвитку біотехнології, мікроелектроніки, енергетики й охорони здоров'я. Серед найбільш імовірних наукових проривів експерти називають значне підвищення продуктивності комп'ютерів, відновлення людських органів із використанням відтвореної тканини, отримання нових матеріалів, створених безпосередньо із заданих атомів і молекул, а також нові відкриття у хімії та фізиці.

Бурхливий розвиток нанонауки й нанотехнологій зумовив необхідність введення до програми педагогічних університетів курсу «Нанохімія», а відсутність в Україні підручників із нанохімії для студентів вищих навчальних закладів педагогічного спрямування спонукала до написання цієї книги. При написанні підручника автори спиралися на фундаментальні праці корифеїв нанохімії: Г.Б. Сергеева, М.Г. Рамбіді, Ж.-М. Лена, Н. Кобаясі, І.В. Меліхова та багатьох інших.

Підручник «Нанохімія» відзначається фундаментальністю, доступністю й ілюстративністю; це дасть читачеві змогу сформуванню повне й чітке уявлення про класифікацію об'єктів нанохімії, основні типи нанооб'єктів і наносистем на їх основі, методи отримання нанокристалічних частинок і порошків та їхні властивості.

Цей підручник призначений для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів зі спеціальності 8.04010101 Хімія* в рамках багатоступеневої системи навчання: бакалавр, спеціаліст, магістр; для студентів денної і заочної форм навчання, для студентів стаціонару, які працюють за індивідуальним планом, для студентів дистанційної форми навчання.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ НАНОХІМІЇ

1.1. Історія розвитку нанохімії

Людина здавна намагалася проникнути в таємниці Всесвіту і, зокрема, в таємниці будови матерії. Близько 400 р. до н. е., описуючи найдрібнішу частинку речовини, грецький філософ Демокрит уперше вжив слово «атом», що в перекладі з грецького означає «неподільний». «Світ складається з атомів»,

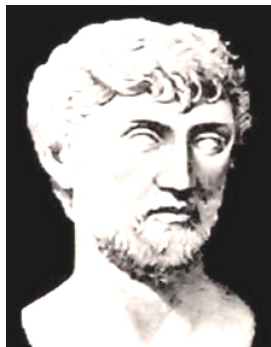


Рис. 1.2. Тит Лукрецій Кар

– стверджував Демокрит майже 2400 років тому. З огляду на це його можна вважати прабатьком, який стояв біля витоків фундаментальних основ сучасної нанохімії.

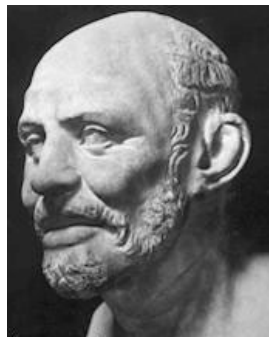


Рис. 1.1. Демокрит Абдерський

Давньоримський поет Тит Лукрецій Кар присвятив атому поему «Про природу речей», де писав, що атоми різняться розміром і вагою.

Але побачити й описати атом змогли тільки у ХХ столітті: наприклад, атом Феруму у 10^{20} разів менше тенісного м'яча; у краплі дощу вміщується 10^{20} атомів.

Днем народження нанонауки вважається 29 грудня 1959 р., коли професор Каліфорнійського інституту Річард Філіпс Фейман (Нобелівський лауреат 1965 р.) під час лекції «Як багато місця там, унизу...», прочитаної перед Американським фізичним товариством, звернув увагу на



Рис. 1.3. Річард Філіпс Фейман

можливість використання атомів як будівельних частинок. Відтоді починається створення атомно-силових і сканувальних тунельних мікроскопів, які можуть не тільки давати тривимірні рисунки розташування атомів, а й переміщувати їх. У теорії нанороботів відправною точкою можна вважати роботу «Машини творення» американського вченого Еріка Дрекслера. Він описує мініроботів, які функціонують за заданою програмою і збирають із молекул будь-які вироби, зокрема й себе.

Річард Фейман стояв біля витоків нанотехнологій: йому належить нове формулювання квантової механіки, він заклав підвалини фізики надтекучого рідкого гелію, теорії слабких взаємодій і кварк-глюонної картини будови речовин.

Річард Фейман зробив припущення про можливість механічного переміщення окремих атомів за допомогою маніпулятора відповідного розміру, і такий процес не суперечить відомим на сьогодні фізичним законам. Учений запропонував таку технологію. Спочатку необхідно побудувати механізм, який би створив на порядок меншу копію. Новий механізм теж створить свою копію, знову ж таки на порядок меншу, і так доти, доки розмір механізму не стане сумірним із розміром атома. При цьому необхідно врахувати зміни в будові цього механізму, оскільки сили гравітації, що діють у макросвіті, будуть мати дедалі менший, а сили міжмолекулярної взаємодії – дедалі більший вплив на роботу механізму.

Останній етап – одержаний механізм збере свою копію з окремих атомів. Принципово кількість таких копій необмежена, тож можна швидко створити скільки завгодно таких машин. Своєю чергою вони зможуть формувати мікропредмети атомного складання. Це дасть змогу створювати предмети на порядок дешевші – таким роботам достатньо дати певну кількість молекул (атомів) і енергію та записати програму складання. Досі ніхто не зміг спростувати таку можливість, але й нікому поки що не пощастило створити подібний механізм. Недолік такого робота – принципова неможливість створення механізму з одного атома.

Ідеї Річарда Феймана про створення і використання маніпуляторів-роботів збігаються практично дослівно з фантастичним оповіданням письменника Бориса Житкова «Мікроруки», надрукованого в 1931 році.

У відомому творі російського письменника Миколи Лескова «Лівша» є цікавий фрагмент: «Якби – каже – був би кращий «мелкоскоп», який би збільшував у п'ять мільйонів разів, то ви б зволили побачити, що на кожній підківці написано ім'я майстра, який цю підківку робив».

Збільшення у 5000000 разів забезпечують сучасні електронні й атомно-силові мікроскопи, які є основним інструментом нанотехнологій. Таким чином, літературного героя Лівшу можна вважати першим в історії нанотехнологом.

Уперше термін «нанотехнологія» вжив японський вчений Норіо Танігуті у 1974 р. Так він назвав виробництво нанорозмірних предметів. У 80-х роках ХХ ст. Ерік К. Дрекслер використовував цей термін у працях, присвячених математичним обчисленням пристроїв розміром у кілька нанометрів.

У принципі, створення наноманіпуляторів може призвести до виникнення «сірого слизу». «Сірий слиз» – гіпотетичний сценарій кінця світу, коли некеровані нанороботи поглинуть усю біомасу Землі, виконуючи свою програму саморозмноження. Цей сценарій відомий іще під назвою «екофагія». Під цим терміном розуміють величезну масу самовідтворюваних наномашин. Наномашини зможуть здійснювати космічні польоти. Матерія навколоземного простору також перетворюється на «сірий слиз». Катастрофа може бути спричинена навмисно або ж статися внаслідок випадкової мутації наномашин, створених для роботи в природному середовищі. Щоб цього уникнути, необхідно контролювати маніпуляції з атомами і молекулами, а тому треба відкрити закономірності перебігу процесів на нанорівні: очевидно, що механіку Ньютоні і сили гравітації до нанопроцесів пристосувати не можна, на відміну від квантової

фізики і законів міжатомної і міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса, дисперсні сили тощо).

Визнанням певного внеску в розвиток теорії маломасштабних частинок є присудження Нобелівської премії у 2000 р. російському вченому Ж.І. Алферову за роботи в галузі напівпровідникових гетероструктур.

Понад 50 країн світу зробили заяви про старт досліджень у галузі нанотехнологій, серед яких: США, Китай, Росія, Японія та ін. Найважливішими Центрами розвитку нанотехнологій є такі:

США:

- Центри нанотехнологій (НТ), які фінансуються Національним науковим фондом NSF.
- Сітка НТ, що налічує 13 організацій. Головні – Корнельський університет, університет Масачусетса, університет Іллінойса, Північно-східний університет, Каліфорнійський університет, компанія Nanotix та ін.

Росія:

- Держкорпорація «Роснанотех».
- Федеральна програма «Розвиток інфраструктури нанотехнологій у РФ».
- НДІ фізичних проблем імені Ф.В. Лукіна.
- Національний дослідний університет «МІЕТ».
- ВАТ «Високотехнологічний науково-дослідний інститут неорганічних матеріалів імені академіка А.А. Бочвара».
- Дослідний центр імені М.В. Келдиша.
- Національний дослідний центр «Курчатовський інститут».
- Центральний науково-дослідний інститут конструкційних матеріалів «Прометей».
- Всеросійський науково-дослідний інститут авіаційних матеріалів.
- Центральний НДІ хімії і механіки.

Створення такої розгалуженої мережі наукових і технологічних закладів свідчить про актуальність пошуків і формування нових напрямів фундаментальних досліджень і практичного застосування нанотехнологій.

1.2. Загальні відомості про наночастинки

Нанохімія – одна з актуальних сучасних наук на перетині матеріалознавства, фізики й хімії. Нанохімія – це система знань про закономірності існування речовини на нанорівні.

Термін «нанохімія» у реферативній літературі з'явився наприкінці 90-х рр. ХХ ст.; цей напрям почав розвиватися активніше, особливо, коли відбулися перші міжнародні конференції з наноматеріалів, і з'явилися перші спеціалізовані журнали. Наразі питання, пов'язані з наночастинками, нанокластерами, нанокompозитами, нанотехнологіями тощо входять як самостійні або складові вітчизняних і міжнародних конгресів, конференцій, симпозіумів.

Сучасні тенденції дослідження нанорозмірних частинок у фізиці, хімії, біології дають змогу стверджувати, що предметом їхньої уваги й далі будуть об'єкти нанометричних розмірів. Зацікавлення хіміків наночастинками пояснюється низкою причин. Дослідження наночастинок різних елементів періодичної системи відкриває нові напрями розвитку хімії. Особливу увагу науковці приділяють частинкам, меншим за 1 нм. Наприклад, металічна наночастинка містить близько 10 атомів, які формують її поверхню. Така частинка не має об'єму і характеризується високою хімічною активністю. Водночас відомо, що хімічні властивості й активність можна змінити додаванням навіть одного атома чи молекули. Виявлення особливостей впливу розміру чи кількості атомів у частинці на її фізико-хімічні властивості та реакційну здатність є однією з фундаментальних проблем сучасної нанохімії.

У першій половині ХХ ст. найвагоміший внесок у розвиток нанохімії зробили науковці, що вивчали колоїди й аерозолі, а згодом – фахівці з полімерів, білків, фулеренів і тубуленів.

Фактично в наноауці тісно переплітаються дослідження в галузі хімії, фізики й біології, спрямовані на створення нових фундаментальних знань. На численних об'єктах доведено, що перехід від макророзмірів до розмірів 1–100 нм спричиняє якісні зміни фізико-хімічних властивостей окремих сполук і систем на їх основі.

Розвиток нанонауки протягом останніх 10–15 років загалом полягає в розробці нових способів одержання, вивчення та модифікації наночастинок і наноструктур. Вирішення цих проблем пов'язане передусім із нанохімією і спрямоване на дослідження двох важливих аспектів. Один із них – це розуміння особливостей хімічних властивостей і реакційної здатності частинок, що складаються з невеликої кількості атомів. Другий аспект полягає у використанні нанохімії для одержання, модифікації і стабілізації ізольованих наночастинок, які формують більш складні наноструктури. При цьому основну увагу привертає зміна властивостей одержуваних структур у результаті регулювання розміру й форми вихідних наночастинок.

У нанохімії, яка перебуває у стадії стрімкого розвитку, виникають питання, пов'язані з поняттями й термінами. Недостатньо впорядковані терміни «кластер», «наночастинка». Термін «кластер» частіше використовують на позначення частинок, які містять невелику кількість атомів; термін «наночастинка» – великих агрегатів атомів, зазвичай при описуванні металів і Карбону.

Класифікація наночастинок подається різними авторами неоднаково – залежно від діаметра частинки, від кількості атомів у частинці; враховується також відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних. Класифікація наночастинок недосконала, недосконалі й методи їх дослідження, вони безперервно розвиваються, змінюються.

Наночастинки і кластери металів – важливий стан конденсованої фази. Такі системи мають багато особливостей, а хімічні та фізичні властивості таких систем раніше не спостерігалися. Наночастинки можна розглядати як проміжне утворення між окремими атомами і твердим макротілом, де існує залежність від розміру і широко змінюється набір властивостей. Таким чином, наночастинки можна визначити як об'єкти розміром від 1 до 100 нм, які складаються з атомів одного або кількох елементів. Допускається, що це структуровані частинки з довільною зовнішньою формою і

чіткою структурною організацією. Вивчення різних властивостей відокремлених наночастинок – один із напрямів нанохімії. Другий напрям пов'язаний із вивченням розташування атомів всередині структури, сформованої з наночастинок.

У природі і в технології нанооб'єкти – це, зазвичай, системи з великою кількістю частинок, що можна охарактеризувати різноманітними термінами: «нанокристал», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «наноконпоненти» та ін. Основу всіх названих об'єктів становлять індивідуальні ізольовані наночастинок. Наприклад, «наноструктуру» можна визначити як сукупність наночастинок певного розміру з наявністю функціональних зв'язків. Такі системи, маючи обмежений об'єм, у процесі взаємодії з іншими хімічними речовинами можна розглядати як своєрідні хімічні реактори. «Наноконпозити» – це об'єкти, де наночастинок структуровані в макроскопічний зразок, у якому завдяки взаємодії між частинками маскуються властивості ізольованих частинок.

Для кожного виду взаємодії важливо знати, як змінюються властивості матеріалу у зв'язку з його розмірами. Необхідно також зауважити, що зі зменшенням розміру частинки поняття «фаза» виражене нечітко: важко провести межу між гомогенною і гетерогенною фазами, між аморфним і кристалічним станом речовини. Звичні уявлення в хімії, зокрема такі взаємопов'язані поняття, як «склад – властивості», «структура – функція», тепер доповнюються поняттями розміру й самоорганізації, які приводять до виявлення нових фактів і закономірностей. Однак сучасні досягнення нанохімії не дають змоги відповісти на питання про зв'язок розміру частинок, наприклад металу, з його властивостями.

Наночастинок металів розміром менше ніж 10 нм – це системи, які мають надлишкову енергію і високу хімічну активність. Частинок розміром близько 1 нм практично без енергії активації вступають у процеси агрегації, які ведуть до утворення наночастинок металів; вступають у реакції з іншими хімічними речовинами, утворюючи сполуки з новими

властивостями. Накопичена енергія таких об'єктів визначається передусім некомпенсованістю зв'язків поверхневих і приповерхневих атомів. Це може привести до виникнення незвичайних поверхневих явищ і реакцій.

Утворення наночастинок із атомів супроводжується двома процесами: формуванням ядер різного розміру і взаємодією між ними.

Практично при всіх методах синтезу наночастинок утворюються у нерівноважному метастабільному стані. З одного боку це ускладнює вивчення і використання їх у нанотехнології для одержання стабільних наноструктур. З іншого – нерівноважність системи дає змогу здійснити нові незвичайні і важко прогнозовані хімічні перетворення.

Встановлення зв'язку між розміром частинки та її реакційною здатністю – одна з найважливіших проблем нанохімії. Для наночастинок металів прийнято розрізняти два типи ефектів, які визначаються розміром частинки. Перший ефект – власний (або внутрішній), пов'язаний зі специфічними змінами поверхневих, об'ємних і хімічних властивостей частинки. Другий – зовнішній, який є розмірно-залежною відповіддю на зовнішню дію сил, не пов'язаних із внутрішнім ефектом.

Специфічні розмірні ефекти сильніше проявляються у малих частинках і особливо характерні для нанохімії. Залежність активності від розміру частинок, що беруть участь у реакції, може бути пов'язана зі зміною властивостей частинок при їх взаємодії з адсорбованим реагентом, із кореляцією між геометричною структурою і структурою електронної оболонки, з симетрією межових орбіталей металічної частинки відносно орбіталей адсорбованої молекули.

Нанохімія, як уже зазначалося раніше, досліджує синтез і хімічні властивості частинок і об'єктів, розмір яких хоча б в одному напрямі менший ніж 10 нм. При цьому найцікавіші перетворення пов'язані з частинками, розмір яких близько 1 нм. Виявлення закономірностей, які впливають на активність таких частинок, є однією з основних проблем сучасної нанохімії, хоча

кількість частинок – величина більш фундаментальна порівняно з розміром.

Залежність хімічної активності від розміру реагуючих частинок пояснюється тим, що властивості індивідуальних атомів елементів і сформованих із атомів кластерів і наночастинок відрізняються від властивостей аналогічних мікročастинок. У першому наближенні для розуміння й аналізу хімічних розмірнозалежних властивостей можна порівнювати реакційну здатність компактних речовин, наночастинок і атомно-молекулярних кластерів. Межа між розмірами цих утворень змінюється для кожного елемента і її слід вивчати спеціально.

У нанохімії взаємодія кожної частинки з оточенням має свою специфіку. У дослідженні фундаментальних властивостей таких частинок основну увагу треба приділяти якісній зміні властивостей частинки залежно від її розміру. Крім того, властивості ізольованих наночастинок мають значний статистичний розкид, який змінюється із часом і потребує спеціального вивчення.

Внутрішній розмірний ефект у нанохімії може виникати зі зміною структури частинки і збільшенням локалізації електронів під дією поверхні. Властивості поверхні впливають на стабілізацію частинок і на їхню реакційну здатність.

У наночастинках значна кількість атомів перебуває на поверхні, і частка їх зростає зі зменшенням розміру. Відповідно збільшується внесок поверхневих атомів у енергію системи. Звідси виникає низка термодинамічних наслідків, наприклад залежність температури плавлення від розміру наночастинок.

З розміром, який впливає на реакційну здатність, пов'язані й такі властивості наночастинок, як зміна температури поліморфних перетворень, збільшення розчинності, зсув хімічної рівноваги.

Експерименти й теоретичні дослідження термодинаміки малих частинок дають змогу стверджувати, що розмір частинки є активною змінною, яка разом з іншими термодинамічними змінними визначає стан системи та її реакційну здатність. Для

наномасштабних частинок можливі реакції, в які не вступають речовини в компактному стані. Встановлено, що зміна розміру нанокристала металу керує переходом метал-неметал. Це явище спостерігається при розмірі частинок не більше 1–2 нм і також може впливати на реакційну здатність системи. На активність частинок впливають і міжатомні відстані. Теоретичні оцінки, на прикладі частинок золота, доводять, що середня міжатомна відстань збільшується з нуклеарністю частинок.

Зазвичай висока активність наночастинок металів призводить до того, що існування їх у вільному стані, без взаємодії з довкіллям, можливе лише у вакуумі. Процеси висадження атомів металів, зокрема Аргентуму, не впливають на форму і геометрію кластера. Можна порівнювати оптичні властивості та реакційну здатність наночастинок металів у газовій фазі і в інертних матрицях.

Інша картина спостерігається при одержанні наночастинок у рідкій фазі й на поверхні твердих тіл. У рідкій фазі процес формування з атомів металічного ядра супроводжується взаємодією їх із навколишнім середовищем. Конкуренція цих двох процесів залежить від багатьох факторів, із котрих, окрім фізико-хімічних властивостей атомів металу, реакційної здатності і стабілізуючих властивостей лігандів середовища, важливе значення мають температура та співвідношення реагентів.

Взаємодія з твердою поверхнею атомів і кластерів металу – складне явище. Процес залежить від властивостей поверхні (гладенька у монокристалів і розвинута шорстка в адсорбентів) і енергії осаджуваних частинок.

Як уже відзначалося, одна з основних проблем нанохімії – це встановлення впливу розміру частинок на їхню хімічну активність. На основі експериментального матеріалу можна сформулювати термін «розмірні ефекти в хімії» – явища, які проявляються в якісній зміні хімічних властивостей і реакційної здатності залежно від кількості атомів чи молекул у частинці речовини.

Розмір одержаних наночастинок металів важко регулювати. Часто він визначається способом синтезу. Наведені чинники обмежують кількість робіт, автори яких аналізують вплив розміру частинок на їхню реакційну здатність. Останнім часом такі реакції найактивніше досліджуються у газовій фазі.

Зміна хімічних і фізичних властивостей наночастинок металів, утворених з атомів, відбувається з певною періодичністю залежно від кількості атомів у частинці, форми і способу їх організації. У зв'язку з цим тривають спроби створити електронну й геометричну таблиці кластерів і наночастинок металів за аналогією з періодичною системою Д.І. Менделєєва.

Для кластерів натрію, які містять кілька тисяч атомів, виявлено явище періодичності стабільності частинок. При наявності у частинці понад 1500 атомів Натрію переважає геометрична упаковка в закриті оболонки, подібно до інертних газів.

У деяких роботах показано, що розмір частинок, які містять десятки тисяч атомів, може по-різному впливати на їхню активність. В одному випадку переважає електронна структура кожного кластера, в іншому – на реакцію великий вплив має будова геометричної оболонки частинки. В реальних частинках електронна й геометрична структури тісно пов'язані і відокремити їхній вплив не завжди можливо.

З проблемою встановлення залежності хімічних властивостей від розміру взаємодіючих частинок тісно пов'язане виявлення закономірностей утворення наномасштабних твердих фаз у процесах кристалізації. При взаємодії атомів у газовій і рідкій фазі чи при співударах з поверхнею спочатку утворюються невеликі кластери, які потім можуть збільшуватися і перетворюватися на нанокристал. У рідкій фазі такі утворення супроводжуються кристалізацією і закінчуються формуванням твердої фази.

В нанохімії частинок металів, складених із невеликої кількості атомів, відсутня чітка межа між фазами і недостатньо розвинуті уявлення про те, скільки атомів певного елемента

потрібно для спонтанного виникнення кристалічного зародка, який ініціює утворення наноструктури.

У нанохімії при дослідженні впливу частинки елемента на його властивості особливого значення набуває поверхня, на якій перебуває частинка, і природа стабілізуючого ліганда.

На сьогодні детально вивчена нанохімія тільки окремих елементів періодичної системи, а інших – у край фрагментарно.

1.3. Класифікація наноматеріалів за стандартами ISO/TC 27687:2008 і 80004-1:2010

У другій половині ХХ ст. нанохімія і нанотехнологія почали активно розвиватися і широко застосовуватися в усіх сферах діяльності людини. Питання про стандартизацію у цій галузі набуло актуальності.

У 2005 р. у Міжнародній організації стандартизації (International Organization for Standardization, ISO) було створено технічний комітет ISO/TC 229 «Нанотехнологія».

Стосовно термінології ISO опублікувала три стандарти під загальною назвою «Нанотехнології – словник». Обговорені терміни «наношкала», «нанооб'єкт», «наночастинка», «нанопластинка», «нановолокно», «нанодріт», «нанотрубка», «нанострижень», «квантова точка», які ввійшли до стандарту ISO/TC 27687:2008 (табл. 1.1). Цих термінів ми й будемо дотримуватися у підручнику.

Таблиця 1.1

Визначення термінів за стандартом ISO/TC

Терміни	Визначення
Наноматеріал	Матеріал із принаймні одним зовнішнім розміром у наношкалі або матеріал, який має внутрішню чи поверхневу нанорозмірну структуру
Наношкала	Інтервал розмірів приблизно від 1 нм до 100 нм
Нанооб'єкт	Матеріальне тіло з одним, двома або трьома зовнішніми розмірами, які відповідають наношкалі

Терміни	Визначення
Наночастинка	Нанооб'єкт із трьома зовнішніми розмірами в наношкалі
Наноструктурний матеріал	Матеріал, який має внутрішню або поверхневу наноструктуру
Нанонаука	Галузь наукових досліджень, предметом яких є вивчення речовини з розмірами в наношкалі, котра здатна виявляти розмірно- й структурнозалежні властивості та поведінку, на відміну від окремих атомів і молекул або масиву матеріалу
Нанотехнологія	Застосування наукового знання для впливу на речовину з розмірами в наношкалі та контролю такої речовини
Наноструктура	Композиція зі взаємозалежних складових частин, в якій хоча б одна являє собою область із розмірами в наношкалі
Спеціалізований наноматеріал	Наноматеріал, призначений для певної мети або функції
Промисловий наноматеріал	Наноматеріал із заданими властивостями та складом, спеціально виготовлений із комерційною метою
Побічний наноматеріал	Наноматеріал, згенерований як випадковий побічний продукт процесу
Нановиробництво	Цілеспрямований синтез і формування чи контроль наноматеріалів або етапи виготовлення виробів із розмірами у наношкалі з комерційною метою
Нановиробничий процес	Сукупність дій для цілеспрямованого синтезу, формування чи контролю наноматеріалів або етапи виготовлення виробів із розмірами в наношкалі з комерційною метою
Нанорозмірне явище	Явище, властиве нанооб'єктам або області з розмірами в наношкалі
Нанорозмірна властивість	Характеристика нанооб'єкта або області з розмірами в наношкалі

Терміни	Визначення
Нановолокно	Нанооб'єкт із двома меншими зовнішніми розмірами в наношкалі й третім значно більшим розміром
Нанопластинка	Нанооб'єкт з одним зовнішнім розміром у наношкалі та двома іншими значно більшими зовнішніми розмірами
Нанодріт	Електропровідне або напівпровідне нановолокно
Нанотрубка	Порожнисте нановолокно
Нанострижень	Суцільне нановолокно
Квантова точка	Кристалічна наночастинка, що має розмірнозалежні властивості внаслідок ефектів квантової локалізації на електронних рівнях

Лінійні розміри нанооб'єктів вимірюються у наношкалі. Слід зауважити, що визначення терміну «наношкала» (інтервал розмірів приблизно від 1 нм до 100 нм) установлює, що фактичний розмірний діапазон нанооб'єктів може виходити за рамки точних меж, верхня і нижня межі є приблизними.

Для створення єдиного термінологічного масштабу до нього включають терміни стосовно наномасштабних частинок, нанооб'єктів, наноматеріалів, уживані в нанонауці, нанохімії та в нанотехнологіях.

Окреме місце серед нанооб'єктів посідають карбонові наноматеріали (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Терміни для визначення карбонових наноматеріалів

Терміни	Визначення
Загальні нанооб'єкти	
Нанооніон	Сферична наночастинка з концентричною багат шаровою структурою оболонки
Наноконус	Нановолокно або наночастинка конічної форми
Нанострічка	Нанопластинка з одним із двох найбільших розмірів у наношкалі та другим значно більшим розміром

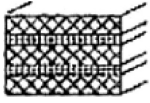
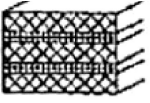

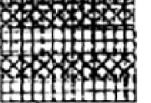


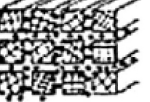





Терміни	Визначення
Наносполуки	
Фулерен	Молекула, що складається винятково з парної кількості атомів Карбону, які формують закриту багатоциклічну систему з 12 п'ятикутних граней і приєднаних шестикутних граней, наприклад, фулерен C ₆₀ , що має сфероподібну форму із зовнішнім розміром близько 1 нм
Похідні фулерену	Сполуки, які можуть формуватися з фулерену шляхом заміщення Карбону або ковалентного прикріплення компонента
Ендоедричний фулерен	Фулерен із додатковим атомом чи атомами, які вкладено всередину оболонки фулерену
Метало-фулерен	Ендоедричний фулерен із прониклим металічним йоном або йонами
Карбоновий нанооніон	Нанооніон, який складається з Карбону
Специфічні нанооб'єкти	
Карбонове нановолокно	Нановолокно, яке складається з Карбону
Графітове нановолокно	Карбонове нановолокно, яке складається з графену багатозарової структури
Карбонова нанотрубка	Нанотрубка, яка складається з Карбону
Одностінна карбонова нанотрубка	Карбонова нанотрубка з однозаровою циліндричною стінкою з графену
Багатостінна карбонова нанотрубка	Карбонова нанотрубка, яка складається зі вкладених концентричних або майже концентричних листів графену з міжплощинною відстанню, подібною до відстані між площинами графіту
Двостінна карбонова нанотрубка	Багатостінна карбонова нанотрубка, яка складається тільки з двох вкладених концентричних одностінних карбонових нанотрубок

Терміни	Визначення
Чашоподібна карбонова нанотрубка	Карбонова нанотрубка, яка складається з упакованих зрізаних наноконусів графену
Карбоновий наностручок	Лінійна множина фулеренів, вміщених у карбонову нанотрубку
Карбоновий наноріг	Коротка карбонова нанотрубка неправильної форми з наноконусною вершиною
Карбонова нанострічка	Нанострічка з Карбону

Однією з найпоширеніших класифікацій для основних типів неpolімерних наноматеріалів є класифікація Г. Глейтера (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Класифікація наноматеріалів за Г. Глейтером

Хімічний склад	Склад та розподіл			
	Однофазний	Багатофазний		
		Статистичний		Матричний
		Ідентичні межі	Неідентичні межі	
Форма				
Пластинчаста				
Стовбчаста				
Рівновісна				

За хімічним складом і розподілом фаз виділяють чотири типи структури: однофазну, статистичну багатофазну з ідентичними та неідентичними межами розподілу й матричну багатофазну. Також виділяють три типи структури за формою:

пластинчасту, стовбчасту й рівновісну (структура, що має рівновісні вclusions).

Деякі автори пропонують двобазисну класифікацію нанорозмірних структур – за відмінністю походження наноструктур і за неперервністю.

У технічній доповіді ISO/TR 11360:2010 для класифікації обрано систему «Класифікаційне дерево», яка найчастіше використовується у науці й техніці. Автори доповіді дали назву цій системі «нанодерево». Здійснені за такою системою класифікація (систематизація) та створення узагальнювальних понять (категорій) забезпечують логічну ієрархію між різними секторами номінальних показників продукту. У системі «нанодерево» вибрано чотири базових критерії. З огляду на беззаперечну роль **розміру** для формування властивостей наноматеріалів він є першою з-поміж чотирьох основних гілок нанодерева (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Спрощена схема будови нанодерева

Класифікація у другій гілці здійснюється за будовою (внутрішньою та зовнішньою структурою) наноматеріалів. Третя гілка бере до уваги хімічну природу наноматеріалів. Завершує нанодерево гілка властивостей наноматеріалів.

Окремі фрагменти, що ілюструють результати класифікації ISO/TR 11360:2010, наведено на рис. 1.5.

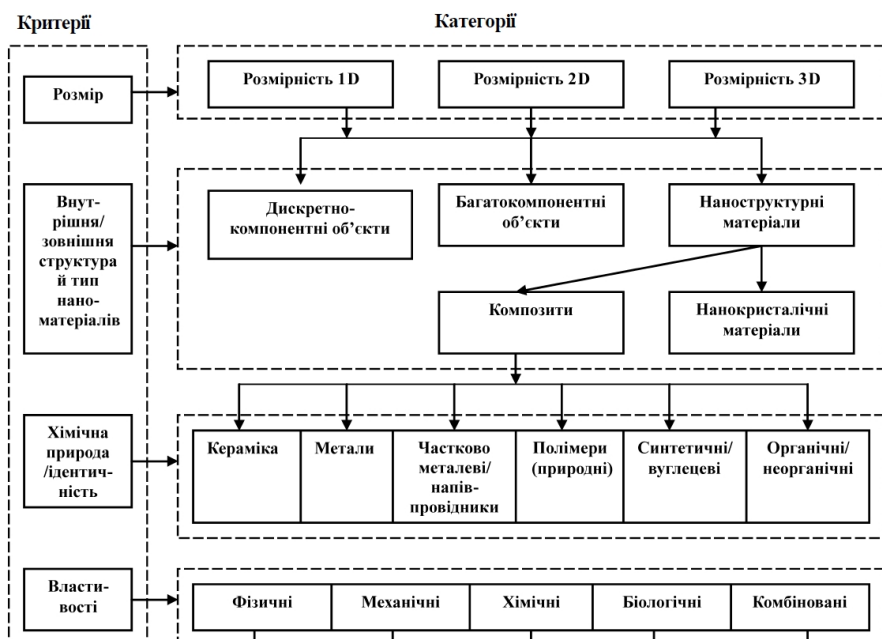


Рис. 1.5. Критерії та категорії наноматеріалів

У гілці з критерієм «розмір» наноматеріали розбито на три категорії з розмірністю 1D (тільки один розмір об'єкта відповідає наношкалі), 2D та 3D (відповідно два й три розміри за наношкалою).

У гілці з критерієм «внутрішня/зовнішня структура й тип наноматеріалів» наноматеріали поділено на об'єкти й наноструктурні матеріали. Усі вони можуть мати розміри з будь-якої категорії. Об'єкти і наноструктурні матеріали, які належать до відповідних структур, утворюють окрему гілку нанодерева (табл. 1.4).

**Належність нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів
до відповідних структур**

Категорії будови Розмірні категорії	Дискретно-компонентні нанооб'єкти	Багатокомпонентні нанооб'єкти	Наноструктурні матеріали
Розмірність 1D	Наночастинки й наноплівки, нанопластинки	Наночастинки й наноплівки, нанопластинки	Нанокompозити (наприклад наноглинисті композити)
Розмірність 2D	Нановолокна, нанотрубки, нанострижні, нанодріт	Нановолокна, нанотрубки, нанострижні, нанодріт	Нанокompозити (наприклад композитні нанотрубки)
Розмірність 3D	Наночастинки, нанокапсули, квантові точки, дендримери, фулерени, алмазоїди, нанооніони	Наночастинки, капсульовані наночастинки	Масивні нанопористі матеріали, масивні нанокристалічні матеріали, масивні нанокompозити

Дискретно-компонентні об'єкти являють собою матеріальні тіла, що існують самостійно.

Багатокомпонентні нанооб'єкти складено з окремих однакових елементів або з поєднаних елементів, які відрізняються один від одного.

Наноструктурні матеріали містять структурні нанорозмірні елементи. До наноструктурних матеріалів належать прості випадкові композиції нанооб'єктів, такі як агрегати і агломерати, або упорядковані композиції, такі як кристали фулеренів чи карбонові нанотрубки, а також нанокompозити з нанооб'єктами у вигляді включень у твердій матриці. Стандарт ISO/TC 80004-1:2010 пропонує схему розподілу наноматеріалів на нанооб'єкти й наноструктурні матеріали, яка наведена на рис. 1.6.

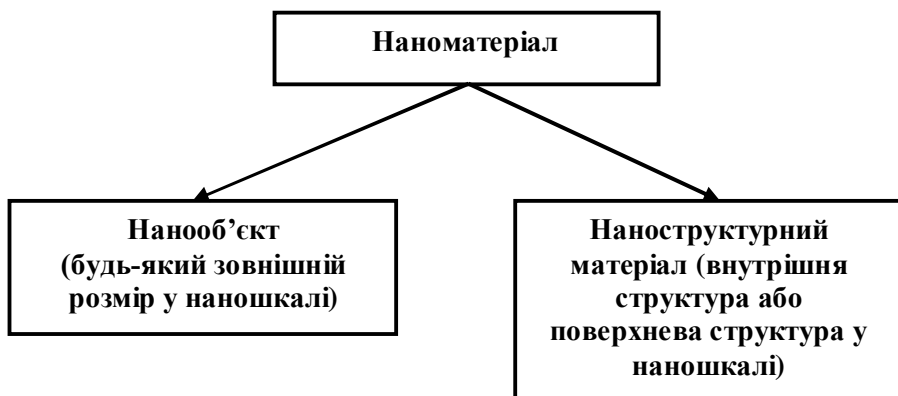


Рис. 1.6. Схема розподілу наноматеріалів

Третю гілку класифікації визначають за критерієм «хімічна природа / ідентичність» наноматеріалів. До цієї гілки належать не нанооб'єкти, а тільки нанокомпозити. Останні за цією ознакою поділені на метали, керамічні, полімери (синтетичні або природні), сполуки на основі металів (напівпровідники), карбоні та органічні/неорганічні.

Таким чином, наведені три гілки класифікації свідчать про те, що на відміну від традиційних матеріалів, на властивості яких впливають два чинника – структурна і хімічна природа або тип сполуки, на загальні властивості наноструктурних матеріалів діє ще й третій – розмірний чинник.

Четверта гілка нанодерева класифікує нанокомпозити за властивостями – фізичними, механічними, хімічними, біологічними та комбінованими. Ці категорії поділяють на підкатегорії – типи показників властивостей.

Класифікаційна система «нанодерево» відображає сучасне розуміння будови наноматеріалів та зв'язку між ними з огляду на розмір і традиційні функціональні властивості, за допомогою яких можна відрізнити наноматеріали один від одного. Актуальність такої системи полягає у складанні номенклатури різних типів наноматеріалів, що важливо для широкого ознайомлення суспільства з різновидами виготовленої та використовуваної продукції, для комерційного застосування і обговорення з метою

подальшого розвитку стандартизації. Система «нанодерево» має і надалі удосконалюватися з огляду на результати використання інших адекватних систем класифікації у сфері нанотехнологій.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть основні етапи розвитку нанохімії.
2. Чому 29 грудня 1959 р. вважається днем народження нанонауки?
3. Який вплив на розвиток нанонауки справила книга Е. Дрекслера «Машини творення»?
4. За яким сценарієм може статися кінець світу згідно з теорією «сірого слизу» (англ. *grey goo*)?
5. Назвіть найважливіші Центри розвитку нанотехнологій у світі.
6. Дайте визначення поняття «нанохімія».
7. Яка проблема є основною у нанохімії?
8. З якою метою у Міжнародній організації стандартизації створено три стандарти під загальною назвою «Нанотехнології – словник»?
9. Поясніть різницю між термінами «кластер» і «наночастинка».
10. Наведіть терміни для визначення карбонових наноматеріалів.
11. Наведіть класифікацію для основних типів неполімерних наноматеріалів за Г. Глейтером.
12. Що таке класифікація за системою «Класифікаційне дерево»?
13. Які базові критерії обрано в системі «нанодерево»?
14. Обґрунтуйте зв'язок між розмірністю нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів за належністю їх до відповідних структур.
15. Зобразіть схему розподілу наноматеріалів на нанооб'єкти й наноструктурні матеріали за стандартом ISO/TC 80004-1:2010.
16. Наведіть класифікацію нанокомпозитів за властивостями.
17. Дайте визначення терміну «розмірні ефекти в хімії».

18. Які властивості наночастинок, окрім реакційної здатності, пов'язані з розміром?
19. Які особливості кінетики реакцій у системах з обмеженою геометрією?
20. Чим пояснюється залежність хімічної активності від розміру взаємодіючих частинок?

Тестові запитання для самоконтролю

1. Уперше термін «нанотехнологія» використав:
 - а) Річард Ф. Фейман;
 - б) Норіо Танігуті;
 - в) Ерік К. Дрекслер;
 - г) Ж.-М. Лен.
2. Засновником нанонауки є:
 - а) Річард Ф. Фейман;
 - б) Норіо Танігуті;
 - в) Ерік К. Дрекслер;
 - г) Ж.-М. Лен.
3. Один нанометр дорівнює:
 - а) 10^{-6} м;
 - б) 10^{-8} м;
 - в) 10^{-9} м;
 - г) 10^{-10} м.
4. Для опису кінетики процесів на поверхні наночастинок використовують:
 - а) метод Монте-Карло;
 - б) метод Крамера;
 - в) метод Фрейда;
 - г) метод Хігча.
5. Лінійні розміри нанооб'єктів вимірюються:
 - а) нанолінійкою;
 - б) у наношкалі;
 - в) мікрометром;
 - г) нанотранспортиром.
6. Згідно зі стандартом ISO/TC 27687:2008 «нанооб'єкт» – це:
 - а) матеріал із принаймні одним зовнішнім розміром у наношкалі або матеріал, який має внутрішню чи поверхневу нанорозмірну структуру;

- б) матеріальне тіло з одним, двома або трьома зовнішніми розмірами, які відповідають нанощкалі;
 - в) матеріал, який має внутрішню або поверхневу наноструктуру;
 - г) наноматеріал із заданими властивостями та складом, спеціально виготовлений з комерційною метою.
7. Згідно зі стандартом ISO/TC 27687:2008 «квантова точка» – це:
- а) наноб'єкт з одним зовнішнім розміром у нанощкалі та двома іншими значно більшими зовнішніми розмірами;
 - б) наноб'єкт із двома меншими зовнішніми розмірами в нанощкалі й третім значно більшим розміром;
 - в) кристалічна наночастинка, що має розмірнозалежні властивості внаслідок ефектів квантової локалізації на електронних рівнях;
 - г) наноматеріал, згенерований як випадковий побічний продукт процесу.
8. Згідно зі стандартом ISO/TC 27687:2008 визначенню «Сферична наночастинка з концентричною багат шаровою структурою оболонки» відповідає:
- а) нанооніон;
 - б) наноконус;
 - в) нанострічка;
 - г) нанодріт.
9. Однією з найпоширеніших класифікацій для основних типів неpolімерних наноматеріалів є класифікація:
- а) Е.К. Дрекслера;
 - б) Ж.-М. Лена;
 - в) Ч. Педерсена;
 - г) Г. Глейтера.
10. До карбонових наноматеріалів належать:
- а) біокераміка;
 - б) фулерени;
 - в) манганіти;
 - г) фотонні кристали.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК

Наночастинки металів мають властивість утворювати агломерати, тобто злипатися. Це пояснюється високою активністю наночастинок, яку можна знизити за допомогою стабілізаторів. Тому в нанохімії стабілізатори відіграють дещо іншу роль, ніж у макрохімії, а саме – знижують активність наночастинок.

Стабілізаторами в нанохімії можуть бути не тільки низькомолекулярні хімічні речовини, а й інертні гази та високомолекулярні сполуки з внутрішніми порожнинами, наприклад цеоліти, макромолекули (поліетилену, поліакрилонітрилу), міцели, дендримери тощо. Наднизька температура теж чинить стабілізувальну дію.

Таким чином, поняття «синтез» у нанохімії охоплює не тільки одержання наночастинок, а й стабілізацію їх.

Синтез наночастинок відбувається в умовах, що описуються термінами з префіксом «над»: при надвисокій енергії і наднизькій температурі, при надглибокому вакуумі, наднизьких концентраціях і за участі надмалих частинок.

Методів одержання наночастинок різних розмірів багато. Всі методи можна розділити на дві групи:

1. Одержання наночастинок шляхом збільшення окремих атомів (так званий «підхід знизу»). Цей метод використовують для хімічного синтезу простих речовин.

2. Різні варіанти диспергування, що більш характерно для фізичних методів синтезу наночастинок (так званий «підхід згори»).

До першої групи методів синтезу можна віднести конденсацію при наднизькій температурі, а також деякі варіанти хімічного, фотохімічного і радіаційно-хімічного відновлення, лазерне випаровування.

До другої групи належать методи механохімічного подрібнення, конденсації з газової фази, плазмохімічні методи. Такий підхід дає змогу одержувати наноматеріали і нанокompозити.

Структура наночастинок однакового розміру, одержаних шляхом диспергування (друга група) і шляхом побудови з атомів (перша група), може різнитися.

При диспергуванні матеріалів до нанорозмірів у наночастинках зберігається структура вихідного зразка. Наночастинки, утворені агрегацією атомів, можуть мати інше просторове розташування атомів, що впливає на їхню електронну структуру.

Відомі такі методи синтезу наночастинок:

- хімічне відновлення;
- фізичні методи синтезу;
- осадження з колоїдних розчинів;
- синтез за участі високої енергії;
- синтез наночастинок з використанням вибуху;
- реакції у міцелярних і макромолекулярних порожнинах;
- механохімічний синтез.

Така класифікація методів синтезу є умовною, оскільки кожен із них передбачає використання кількох технологічних прийомів і компонентів технологічного процесу (відновник, стабілізатор, матриця та ін.).

2.1. Синтез методом хімічного відновлення

Хімічне відновлення поширене в рідкій фазі, у водному і неводному середовищі. Широке використання методу хімічного відновлення пов'язане з його простотою і доступністю.

Зазвичай сировиною виступають водні розчини солей металів, а відновниками – алюмогідриди, борогідриди, гіпофосфіти, формальдегід, солі шавлевої та винної кислот. Стабілізатори – тетрабутиламоніакбромід, Натрій поліакрилат, блокспівполімер стирену з етиленоксидом, поверхнево-активні речовини, поліетилен, дендримери на основі поліамідоамінів.

Приклад одержання наночастинок золота. Готують три розчини: 1) тетрахлоороаурату (III) гідрогену (золотохлористоводневої кислоти) у воді; 2) Натрій карбонату у воді; 3) Натрій гіпофосфіту в етоксиметані (діетиловому етері). Далі суміш трьох розчинів нагрівають упродовж години до 343 К. У

результаті одержують наночастинки золота діаметром 2–5 нм. Недоліком методу є велика кількість домішок в одержаній колоїдній системі наночастинок золота. Зменшити кількість домішок можна за допомогою іншого відновника – Гідрогену.

Поведінка металічної частинки в розчині загалом визначається різницею $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$, де E – рівноважний окисно-відновний потенціал частинки, $E_{\text{редокс}}$ – відповідний потенціал розчину.

При $\Delta E > 0$ відбувається зростання частинок,
при $\Delta E < 0$ відбувається розчинення частинок,
при $\Delta E = 0$ спостерігається стан нестійкої рівноваги.

Ситуація ускладнюється тим, що окисно-відновний потенціал частинки металу визначається кількістю атомів у ній, а тому процес хімічного відновлення здійснюється в термодинамічно і кінетично нестабільних умовах. Окрім того, хімічне відновлення є багатофакторним процесом, перебіг якого залежить від підбору пари окисник-відновник та їх концентрації. Значний вплив на процес чинять температура, рН середовища, дифузійні та сорбційні характеристики.

Останнім часом широке розповсюдження мають процеси, в яких відновник одночасно виконує ще й функцію стабілізатора. До таких сполук належать N–S-вмісні поверхнево-активні речовини, тіоли, нітрати й полімери з функціональними групами.

Найчастіше для відновлення іонів металів використовують тетрагідроборати лужних металів (MeBH_4). У такий спосіб відновлюють більшість катіонів перехідних і важких металів. Це пояснюється високим редокс-потенціалом MeBH_4 (у лужному середовищі це 1,24 В), тоді як стандартні редокс-потенціали багатьох іонів металів входять в інтервал 0,5–1,0 В; внаслідок окисно-відновного процесу утворюється боран BH_3 , який каталітично розпадається на поверхні частинок металу.

Для одержання наночастинок металів використовують також відновник гіпофосфіт гідразину та його похідні. Хімічна взаємодія в системі «відновлюваний іон металу – відновник» може бути пов'язана з перенесенням електрона від відновника

до іона металу завдяки утворенню проміжного комплексу або за безпосередньої участі поверхні сформованої частинки металу. Такий механізм утворення наночастинок металу названо електрохімічним, хоча й сам механізм і його кінетика потребують дальшого вивчення стадій зростання і стабілізації частинок.

Методами хімічного й електрохімічного відновлення одержано наночастинок металів Au (2–5 нм), Ag (2–5 нм), Pt (1–3 нм), Co (2–4 нм), Cu (20–40 нм), Rh (1–2 нм), Ru (1–2 нм), наносистему Ni-Ag.

Одним із методів одержання високодисперсних металічних порошків є відновлення сполук металів (гідроксидів, хлоридів, нітратів, карбонатів) у потоці водню за температури близько 500 К. Перевагою цього методу є низький вміст домішок і вузький розподіл частинок порошків за розмірами.

2.2. Фізичні методи синтезу наночастинок металів

Існує багато різних фізичних методів одержання наночастинок металів. Одним з основних є процес, який ґрунтується на поєднанні випаровування металу в потоці інертного газу з подальшою конденсацією в камері з певною температурою. До фізичних методів синтезу наночастинок металів належать методи, які використовують низькотемпературну плазму, молекулярні пучки і газове випаровування, лазерну електродисперсію, катодне розпилення, ударну хвилю, електровибух, надзвукові струмені, механічне диспергування.

Ми наведемо лише кілька схем установок, розроблених наприкінці ХХ ст.

Оригінальна установка (рис. 2.1) використовує замкнений газовий цикл. Частинок металу, наприклад срібла, висаджуються на фільтрі, з якого струшуються пульсацією газу. У такий спосіб можна здійснювати практично безперервний процес одержання пористих агрегатів наночастинок.

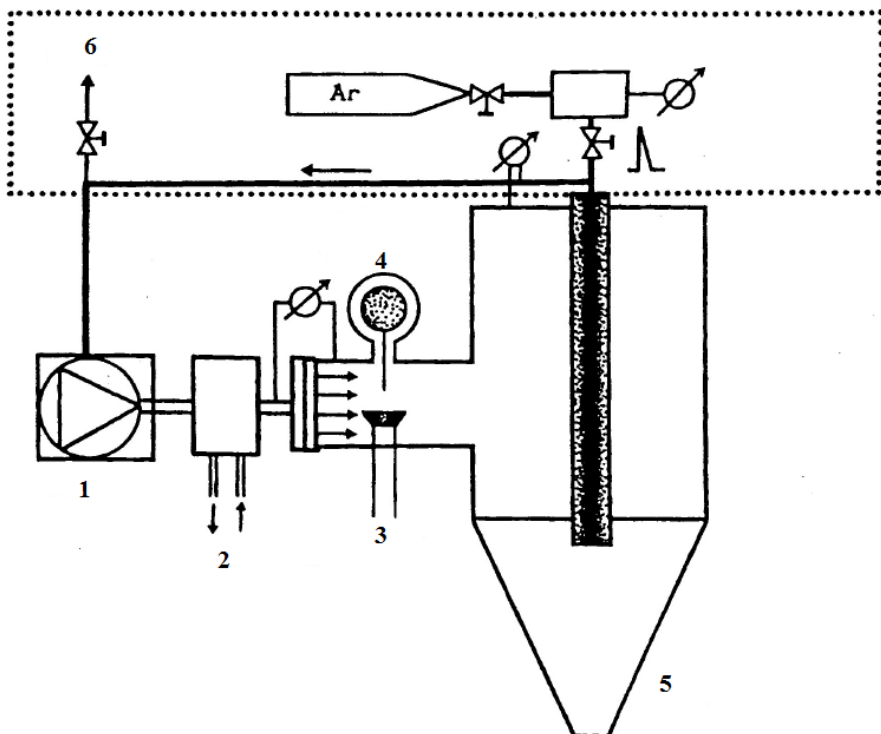


Рис. 2.1. Схема установки для непрерывного одержання високопористих металів за рахунок агрегації металевих наночастинок: 1 – газовий компресор, 2 – теплообмінник, 3 – тигель, 4 – срібний дріт, 5 – фільтр, 6 – вакуумний насос

Розроблено установки з використанням лазерного випаровування для нанесення покриттів на різні частинки, а також установки, в яких скомбіновано горіння й хімічне висадження. Джерелом полум'я є суміш водню й кисню (рис. 2.2).

Розглянуті вище фізичні методи отримання наночастинок належать до групи конденсаційних. Поряд із ними широко застосовують різні варіанти механічного диспергування. Ці методи в деяких аспектах перегукуються з хімічними (механохімічне диспергування).

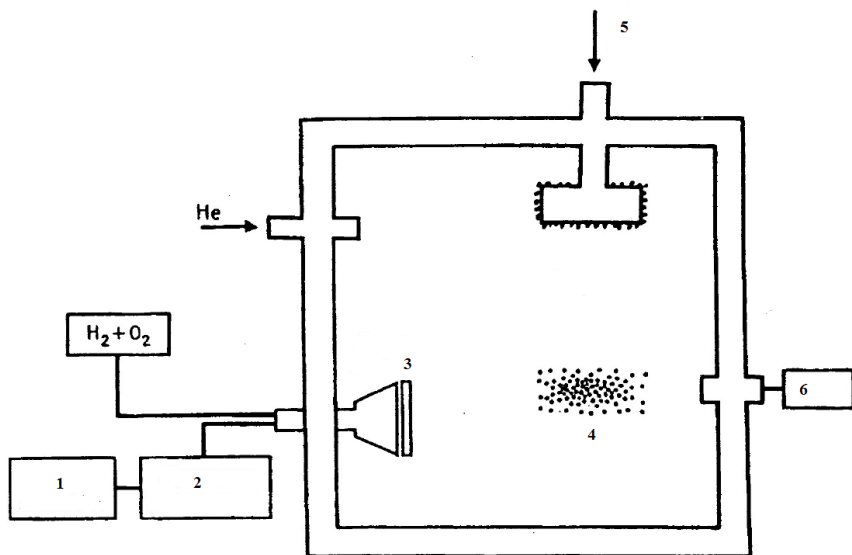


Рис. 2.2. Схема установки синтезу наночастинок, яка поєднує процеси горіння та хімічної конденсації у вакуумі: 1 – газ-носіє, 2 – джерело сировинних попередників (прекурсорів), 3 – камера горіння, 4 – холодний субстрат, 5 – рідкий азот, 6 – насос

Основне завдання хіміків полягає в тому, щоб синтезувати і стабілізувати частинки розміром 1 нм і менше. Саме такі частинки є найцікавішим об'єктом хімічних досліджень.

2.2.1. Газофазний синтез

Ізольовані наночастинки зазвичай одержують випаровуванням речовини при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або безпосередньо на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб одержання нанокристалічних порошків з огляду на його високу продуктивність. На відміну від випаровування у вакуумі атоми речовини, випареної у розрідженій інертній атмосфері, швидше витрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють кластери.

Установки, які використовують принцип випаровування-конденсації, різняться способом підведення випаровуваного

матеріалу й енергії для випаровування, організацією процесу конденсації, системою збирання одержаного порошку.

Метал може випаровуватися з тигля або надходити в зону нагрівання і випаровування у вигляді дроту, впорскуваного металевого порошку чи в струмені рідини.

Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагріванням, пропусканням електричного струму крізь дріт, електродуговим розрядом у плазмі, індукційним нагріванням за допомогою струму високої і надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електронно-струменевим нагріванням.

Конденсація парогазової суміші з температурою від 5000 до 10000 К може відбуватися в камері з великим перерізом і об'ємом, заповненій холодним інертним газом; охолодження здійснюється як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою. Також унаслідок турбулентного змішування знижується температура пари металу і відбувається швидка конденсація.

Сприятливі умови конденсації пари металу створюються при адіабатному розширенні у соплі Лавалля (технічний пристрій для прискорення газового потоку, який проходить по соплу, до надзвукової швидкості), коли внаслідок швидкого розширення виникає значний градієнт температури і відбувається майже миттєва конденсація пари.

Збирання одержаного конденсацією нанокристалічного порошку – окреме (самостійне) завдання. Річ у тім, що окремі частинки нанопорошку такі дрібні, що перебувають у постійному броунівському русі й залишаються у завислому стані, не висаджуються під дією сили тяжіння. Для збирання їх використовують спеціальні фільтри й застосовують спосіб відцентрового осадження; у деяких випадках для цього використовують рідку плівку.

Основні закономірності утворення нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації:

1. Наночастинки утворюються при охолодженні пари в зоні конденсації, яка збільшується при зменшенні тиску пари; внутрішня межа зони конденсації знаходиться поблизу

випарника, а її зовнішня межа може вийти за межі реактора; за тиску кількохсот Па зовнішня межа зони конденсації знаходиться всередині реакційної камери діаметром не менше 0,1 м.

2. При збільшенні тиску газу до кількохсот Па середній розмір частинок спочатку швидко збільшується, а згодом, в області тиску понад 2500 Па, повільно наближається до граничного значення.

3. Збільшення густини газу, наприклад при переході від гелію до ксенону, супроводжується зростанням розміру частинок у кілька разів (за однакового тиску газу).

Залежно від умов випаровування металу (тиску газу, розташування і температури підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсатів більш характерні частинки сферичної форми, а частинки поверхневого конденсату мають огранку. За однакових умов випаровування і конденсації метали з вищою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру.

Газофазний синтез дає змогу одержувати частинки розміром від двох до кількохсот нанометрів.

Високодисперсні осади срібла й міді на склі одержують випаровуванням металів у інертній атмосфері за тиску 0,01–0,13 Па. Цим методом одержують також кластери Li_n , де $n \leq 15$. Нанокристалічні порошки оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 синтезують випаровуванням оксидних мішеней в атмосфері гелію, магнетронним розпилюванням цирконію в суміші аргону й кисню, контрольованим окисненням нанокристалів ітрію. Для одержання високодисперсних порошоків нітридів перехідних металів використовують електронно-хвильове нагрівання мішеней з відповідних металів, випаровування здійснюють в атмосфері азоту чи амоніаку за низького тиску.

Для одержання нанокристалічних порошоків використовують також плазмовий, лазерний і дуговий способи нагрівання. За допомогою імпульсного лазерного нагрівання металів у розрідженій атмосфері метану, кисню, азоту чи амоніаку отримують наночастинки карбідів, оксидів і нітридів відповідно. Імпульсне лазерне випаровування металів у атмосфері інертного

газу (He чи Ar) і газу-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) дає змогу одержувати суміші нанокристалічних оксидів різних металів, оксидно-нітридні чи карбідно-нітридні суміші. Склад і розмір наночастинок можна контролювати зміною тиску і складу атмосфери (інертний газ і газ-реагент), потужністю лазерного імпульсу, температурного градієнта між випаровуваною мішенню і поверхнею, на якій відбувається конденсація.

Метод конденсації пари в інертному газі часто використовують у наукових дослідженнях – для одержання невеликої кількості нанопорошків. Одержані порошки майже не агломеруються, не спікаються при порівняно низькій температурі. Метод конденсації було модифіковано з метою одержання керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів (рис. 2.3). У трубчастому реакторі-випарнику прекурсор змішується з інертним газом і розпадається. Утворюваний безперервний потік кластерів або наночастинок потрапляє з реактора в робочу камеру і конденсується на холодному циліндрі у процесі його обертання. Успішне здійснення процесу забезпечується низькою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням і охолодженням газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском у робочій камері.

Одержані цим способом нанопорошки за своїми характеристиками (дисперсний склад, схильність до агломерації, температура спікання) не відрізняються від нанопорошків, синтезованих стандартним методом випаровування і конденсації.

Газофазний синтез із використанням лазерного випромінювання для утворення і підтримки плазми, в якій відбувається хімічна реакція, виявився ефективним методом одержання молекулярних кластерів.

Молекулярні кластери – нова алотропна модифікація речовини з нанометровими розмірами структурних елементів. Молекулярні кластери посідають особливе місце серед речовин із наноструктурою. Найвідоміші серед них – фулерени, нова алотропна модифікація Карбону поряд із графітом і алмазом.

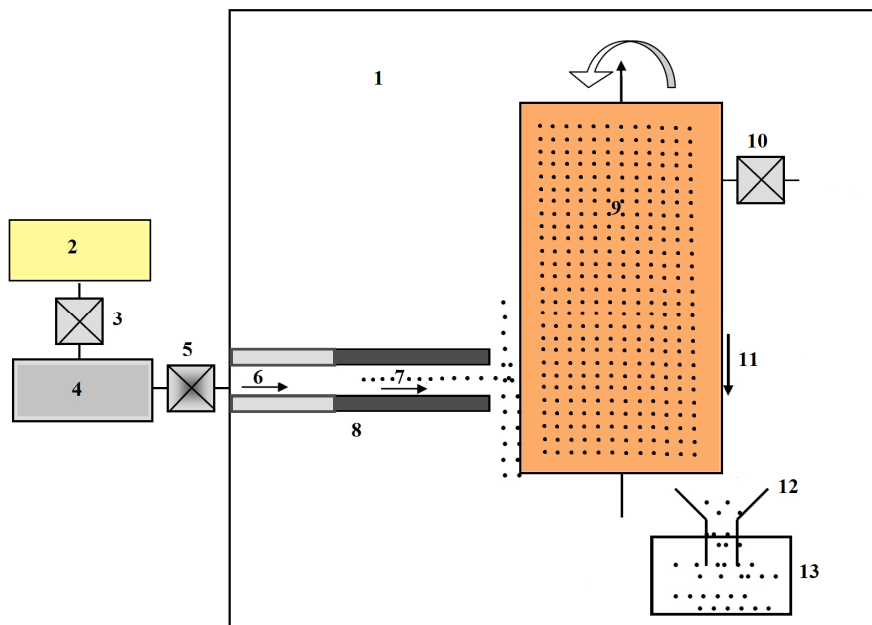


Рис. 2.3. Схема апарату для одержання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пари: 1 – робоча камера (тиск газу 1–50 Па), 2 – газ-носіє, 3 – регулятор потоку, 4 – джерело прекурсора, 5, 10 – клапан, 6 – газ, 7 – частинки, 8 – нагрівальний трубчастий реактор, 9 – охолоджуваний циліндр, 11 – скребок, 12 – лійка, 13 – колектор

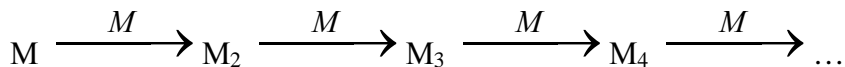
Пошуки нових молекулярних кластерів увінчалися відкриттям у 1992 р. нового надзвичайно стабільного зарядженого кластера Ti_8C_{12} у формі пентагондодекаедра. Кластери Ti_8C_{12} отримали методом плазмохімічного газофазного синтезу. Як інертний газ використовували гелій, реагентами були вуглеводні (метан, етилен, ацетилен, пропілен, бензол) і пара титану; тиск газової суміші в реакторі становив 93 Па. Для випаровування обертового металевого титанового дроту і створення іонізованого пучка пари металу використовували випромінювання Nd-лазера з довжиною хвилі 532 нм. Нейтральні та іонізовані кластери виділяли з продуктів реакції і аналізували за допомогою мас-спектрометра.

2.2.2. Кріохімічний синтез наночастинок металів

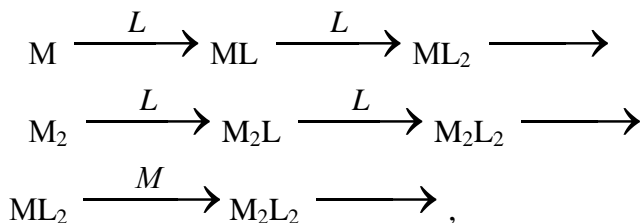
Висока активність атомів і малих кластерів металів за відсутності стабілізаторів призводить до агрегації і укрупнення частинок. Процес агрегації атомів металів відбувається без енергії активації. Стабілізацію активних атомів практично всіх елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва було здійснено за низької (77 К) і наднизької (4–10 К) температури методом матричної ізоляції. Суть цього методу полягає у використанні інертних газів за наднизької температури, найчастіше це аргон і ксенон, узяті, наприклад, у тисячократному надлишку газу на поверхні з температурою 4–12 К. Розведення інертним газом і низька температура практично виключають можливість дифузії атомів металів і в конденсаті вони стабілізуються. Фізико-хімічні властивості таких атомів досліджували спектральними і радіоспектральними методами.

Для здійснення хімічних реакцій за низької температури потрібні рухливі стабілізовані у конденсаті активні частинки. Загалом матрична ізоляція і хімічні перетворення – взаємовиключні процеси. При дослідженні зразків, одержаних методом матричної ізоляції, у процесі нагрівання здійснено низку нових незвичайних хімічних реакцій атомів різних металів зі спеціально введеними в низькотемпературний конденсат хімічними сполуками. Такі перетворення відбуваються у двох напрямках:

1) перший напрям – агрегація атомів металів і утворення димерів, тримерів і наночастинок:



2) другий напрям – взаємодія атомів металів із лігандами і подальше формування комплексів і металоорганічних сполук:



де М – метал; L – хімічна сполука (ліганд).

Це схема послідовно-паралельних конкуруючих реакцій.

Описані за наведеною вище схемою процеси в низькотемпературному конденсаті є нерівноважними і залежать від багатьох факторів:

- співвідношення метал-ліганд;
- температури охолоджуваної поверхні;
- швидкості конденсації;
- тиску пари реагентів у кріостаті;
- швидкості нагрівання зразка.

Але найбільший вплив на формування наночастинок у процесі кріоконденсації мають такі фактори:

- швидкість надходження атомів до охолоджуваної поверхні;
- швидкість втрати атомами надлишкової енергії через взаємодію з конденсатом;
- швидкість видалення кластерів з області підвищеної концентрації атомів.

Одержання наночастинок металів шляхом конденсації на холодній поверхні дає змогу легко вводити до їх складу різні речовини (додатки), які можуть змінювати фізико-хімічні властивості системи.

Можна відзначити ще деякі особливості отримання зразків для кріохімічних реакцій за участі атомів, кластерів і наночастинок металів.

Атоми металів можна отримати, використовуючи різні способи нагрівання. Пару деяких металів (лужних, лужноземельних) можна одержувати прямим нагріванням. Такі метали легко випаровуються. Для нагрівання використовують низьковольтний (5 В) трансформатор, який дає потужну силу струму (300 А). Трубки, які підводять до зразка металу, охолоджують. Зразок металу, що підлягає випаровуванню, може мати форму дроту, спіралі, стрічки. Метали з високою електропровідністю (Cu, Ag, Au) випаровують із комірки Кнудсена за допомогою прямого або непрямого нагрівання. В

умовах непрямого нагрівання температура комірки більш однорідна.

При дослідженні хімічних реакцій у низькотемпературному конденсаті важливо виключити хімічні перетворення у процесі одержання зразка, що досягається шляхом використання режиму молекулярних пучків.

Для кріохімічного синтезу і вивчення спектральними методами кластерів і наночастинок металів розроблено ряд кріореакторів. На рис. 2.4 наведено схему кріореактора, який використовують для матричної ізоляції і спектральних досліджень активних металів у температурному інтервалі 12–70 К.

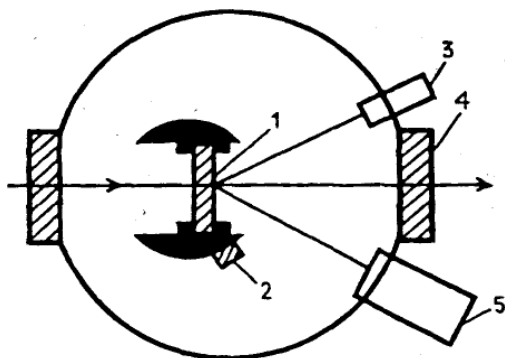


Рис. 2.4. Схема кріореактора (поперечний переріз на рівні віконця кріостату): 1 – віконце з утворюваним зразком, 2 – кварцові мікроваги, 3 – вхід газу, 4 – зовнішні віконця, 5 – випарник металу

На рис. 2.5 наведено схему мікрореактора, який використовують для конденсації наночастинок металів за температури рідкого азоту (77 К) і вище.

Основну частину мікрореактора становить мідний полірований куб, попередньо охолоджений до 77 К. Після осадження досліджуваних сполук зразок повертають на 180° і у відбитому (віддзеркаленому) режимі знімають ІЧ-спектри.

Кріореактор дає змогу одержувати спектри в ультрафіолетовій і видимій областях за різної температури, підтримувати і контролювати температуру зразка. Також

розроблено реактори для одержання спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

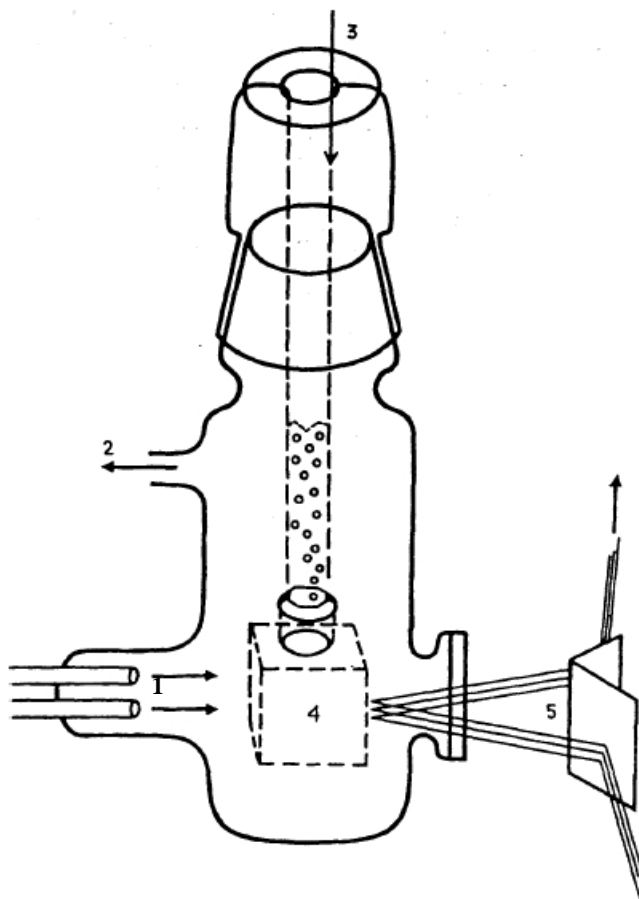


Рис. 2.5. Схема мікрореактора-криостата для низькотемпературної криоскопії: 1 – пара реагентів, 2 – вхід до вакуумметра, 3 – рідкий азот, 4 – охолоджуваний мідний куб, 5 – джерело ІЧ-променів

Кріохімічний синтез композиційних матеріалів запропонувала американська фірма «Nanophase Technologies Corp.» на початку 90-х рр. ХХ ст. Схему цього синтезу наведено на рис. 2.6.

Два метали випаровують у вакуумі і конденсують на «палець», охолоджуваний рідким азотом. За деякий час

конденсат зіскрібають зі стінок і збирають у нижній частині реактора. Конденсат пресують при низькому й високому тиску і перетворюють на біметалічний консолідований у вакуумі нанокompозит. Продуктивність установки – 50 г конденсату на годину. На початку 1990-х рр. цей процес був економічно вигідним.

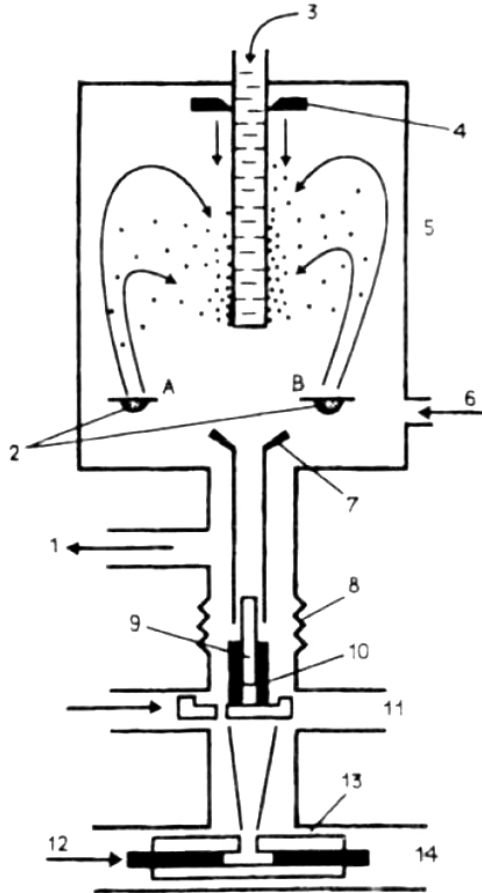


Рис. 2.6. Схема реактора для препаративного одержання об'ємних композиційних матеріалів: 1 – до вакуум-насосів, 2 – випаровувані зразки, 3 – рідкий азот, 4 – скребок, 5 – головна вакуумна камера, 6 – вхід газу, 7 – лійка, 8 – міхи, 9 – поршень (зафіксований), 10 – ковадло, 11 – блок компактизації низького тиску, 12 – поршень, 13 – рукав, 14 – блок компактизації високого тиску

Японська компанія «Vacuum Metallurgical Co. LD» створила напівпромислову установку для одержання наноферромагнітних матеріалів, ізольованих наночастинок металів, керамічних і плівкових матеріалів. Схему такої установки наведено на рис. 2.7.

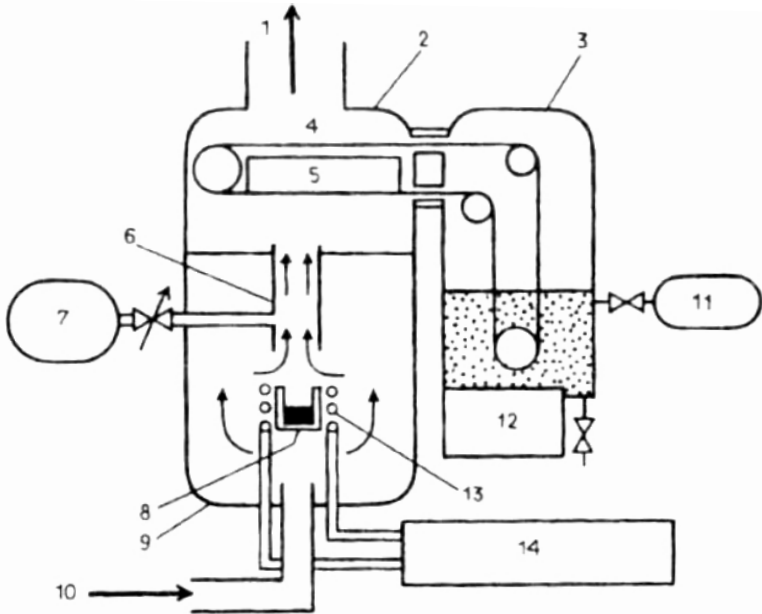


Рис. 2.7. Схема реактора для препаративного одержання наночастинок металів та їх оксидів: 1 – вакуум-насос, 2, 3 – ємності для одержання і збирання наночастинок, 4 – транспортер, 5 – охолоджувач, 6 – труба подавання частинок, 7 – подавання органічного розчинника, 8 – випарник, 9 – вакуумна камера, 10 – вхід інертного газу, 11 – вхід ПАР, 12 – ультразвукова мішалка, 13 – спіраль індукційного нагрівання, 14 – блок живлення індукційного нагрівача

В установці скомбіновано два способи стабілізації наночастинок – з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) і ультразвуку. Установка має дві камери для одержання і збирання наночастинок, вона поєднує аерозольну техніку з криохімією.

Японські дослідники запропонували поєднати використання низької температури зі струменевими, аерозольними методами.

Схему апаратури, яка працює при різному тиску, наведено на рис. 2.8. Потік гелію виносить наночастинки металу з нагрівальних камер. Якщо тиск вище 0,5 кПа, до потоку гелію додають органічний розчинник (гексан) і суміш конденсують у пастці, охолоджуваній рідким азотом. Якщо тиск менше 0,2 кПа, пару гексану додають безпосередньо в камеру нагрівання і суміш прокачують над поверхнею, охолоджувану рідким азотом. Одержані зразки розморожують у потоці азоту і додають стабілізатор – ПАР. Розмір синтезованих наночастинок срібла й міді становить 3 нм, при цьому розміри частинок можна регулювати зміною тиску гелію, поданого в камеру.

Нові можливості для дослідження атомів, кластерів, метастабільних молекул і слабкозв'язаних комплексів відкриває використання нанокрапель надтекучого гелію He_N ($N = 10^{-2} - 10^{-5}$). Нанокраплі гелію виконують роль матриць, тобто стабілізаторів. Нанокраплі одержують надзвуковим розширенням газоподібного гелію під високим тиском і за низької температури. Поверхнєве випаровування охолоджує краплю і підтримує температуру всередині крапель 0,380 К. Молекули, кластери і слабкозв'язані комплекси синтезуються при включенні їх атомів або молекул у нанокраплі гелію. З використанням цього методу отримали кластери натрію та срібла. На відміну від інших атомів або молекул атоми лужних металів утворюють слабкозв'язаний стан завдяки кулонівському відштовхуванню електронних оболонок гелію і валентних електронів металів. На поверхні нанокрапель утворюються кластери металів із ван-дер-ваальсовими зв'язками.

Всі розглянуті методи використання низької температури є різними варіантами методу хімічної конденсації пари. Його широко використовують на практиці для одержання і нанесення різних антикорозійних покриттів.

Методом низькотемпературної конденсації були одержані наночастинки амоній нітрату, гексогену $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ та їх сумішей. Частинок амоній нітрату мали розмір близько 50 нм, а гексогену – близько 100 нм.

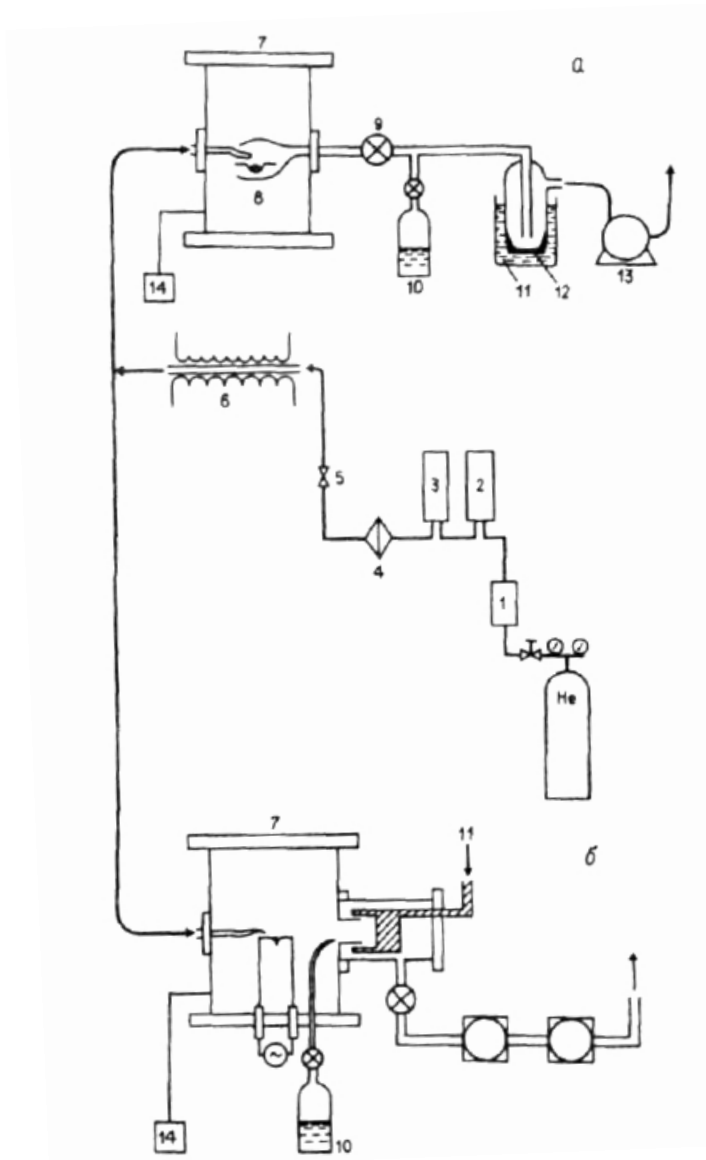


Рис. 2.8. Схема аерозольної установки, в якій поєднуються методи струменевий і кріохімії, при $P > 0,5$ кПа (а) і $P < 0,2$ кПа (б):
 1 – реометр, 2 – сушильна колонка, 3 – відновник, 4 – фільтр,
 5, 9 – клапан, 6, 8 – нагрівач, 7 – вакуум-камера, 10 – гексан,
 11 – рідкий азот, 12 – матриця, 13 – вакуум-насос, 14 – вакуумметр

Процес низькотемпературної співконденсації пари металів і пари різних органічних сполук хіміки активно використовують для синтезу нових металоорганічних сполук із надзвичайними властивостями. У цьому напрямі працюють учені різних країн.

Як приклад можна навести установку, розроблену в Оксфордському університеті (рис. 2.9).

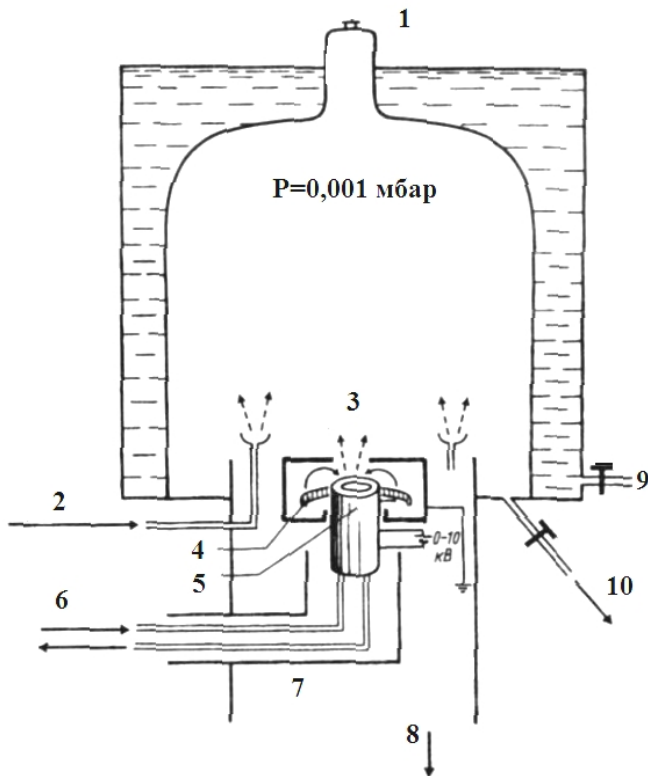
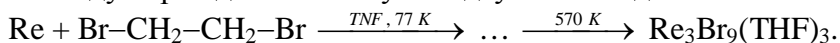


Рис. 2.9. Установка для препаративного одержання металоорганічних сполук при криоскопії: 1 – введення розчинника, 2 – пара ліганду, 3 – пара металу, 4 – вольфрамова нитка, 5 – мідний сердечник, 6 – водяне охолодження, 7 – ізолятор, 8 – турбомолекулярний насос, 9 – витік рідкого азоту, 10 – витік продукту

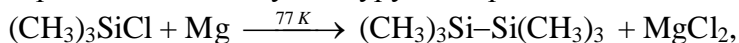
На установці здійснено реакцію одержання сольватованого галогеніду перехідного металу за відсутності води:



Простіший прийом використали японські дослідники: в літровій ємності, охолодженій рідким азотом, випаровують і конденсують на стінку ліганд, потім конденсують метал, витримують 60 хвилин та повільно нагрівають і аналізують. У такий спосіб одержують нові металоорганічні сполуки. Японські дослідники отримали продукти прищеплення за зв'язками Si–Cl і Ge–Cl типу Si–Me–Cl і використали їх у реакціях з різними лігандами.

Російські вчені довели, що в режимі молекулярних пучків при співконденсації Mg і $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ утворюється силіційевий аналог реактиву Грін'яра. В умовах класичного органічного синтезу така реакція не відбувається.

Запропоновано схему конкуруючих реакцій:



На одержання силіційевого аналога реагента Грін'яра вказує взаємодія R_3SiMgCl з парою води, HCl, третинним бутиловим спиртом.

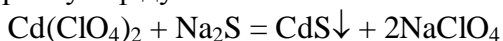
При застосуванні кріохімічних та інших методів одержання наночастинок металів дослідники зустрічаються з проблемою, яку умовно називають «макро-нано». Суть проблеми полягає в тому, що в зразках, одержуваних, наприклад, у реакторах для спектральних досліджень, ми маємо справу з наночастинками одного розміру і з визначеними хімічними властивостями. Спроби відтворити одержаний результат на великій кількості речовини часто призводять до утворення частинок інших розмірів і з іншими характеристиками. Буває й навпаки, коли проведення експерименту на макрорівні не реалізується на нанорівні.

Розв'язання цієї проблеми – одне з основних завдань нанохімії.

Великий внесок у розвиток кріохімії зробив Г.Б. Сергеев, професор Московського державного університету імені М.В. Ломоносова.

2.3. Осадження з колоїдних розчинів

Традиційний спосіб одержання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів здійснюється за такою схемою: при змішуванні розчинів починається взаємодія реагентів і утворюються колоїдні частинки осаду; в потрібний момент реакцію переривають і систему переводять із рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Так, нанокристалічні порошки сульфідів металів одержують за допомогою реакції H_2S або Na_2S із водорозчинною сіллю металу. Наприклад нанокристалічний CdS одержують шляхом осадження з розчину Кадмій перхлорату і Натрій сульфіду:



Збільшення розмірів наночастинок переривають стрибкоподібним підвищенням рН розчину чи використанням ПАР (рис. 2.10).

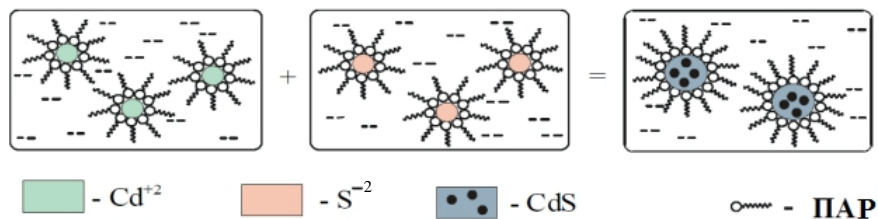


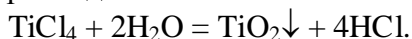
Рис. 2.10. Синтез наночастинок Кадмій сульфіду, контрольований за допомогою ПАР

Металічні або напівпровідникові кластери можуть формуватися у порожнинах молекулярного цеоліту. Ізоляція кластерів у порожнинах зберігається при нагріванні до надвисокої температури.

Метод осадження з колоїдних розчинів відзначається найвищою селективністю серед інших методів одержання ізольованих наночастинок і нанопорошків. Він забезпечує одержання стабільних нанокластерів із дуже вузьким розподілом наночастинок за розміром, що має велике значення при використанні наночастинок як каталізаторів, а також при виробництві пристроїв мікроелектроніки.

Колоїдні частинки і кластери стабілізують за допомогою молекул ліганду (полімеру). Одержані таким чином металічні кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів.

Нанокристалічні оксиди Титану, Цирконію, Алюмінію, Ітрію можна одержати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоритів. Наприклад:



Високодисперсний оксид Титану одержують також гідролізом Титан оксид-сульфату з наступним прожарюванням осаду при 1000–1300 К. Для стабілізації колоїдних розчинів використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони.

Колоїдні розчини напівпровідникових оксидних і сульфідних наночастинок безпосередньо (без осадження) використовують у фотокристалічних процесах синтезу й деструкції органічних сполук, розкладанні води.

Для одержання високодисперсних порошків з колоїдних розчинів використовують також криогенне сушіння.

Для одержання наночастинок Au-Pd використовували сонохімічний метод. Частинки синтезували у водному розчині NaAuCl₄ і NaCl з додаванням Натрій додецилсульфату, який виконував функції стабілізатора. Одержані наночастинок являли собою ядро з атомів Ауруму, вкритого оболонкою з атомів Паладію. Розміри ядра й оболонки вимірювали методом електронної мікроскопії. Вміст золота й паладію в наночастинках експериментально визначали за допомогою рентгенівської спектроскопії. Біметалічні частинки Au-Pd виявили високу каталітичну активність у реакціях гідрування.

2.3.1. Темплатний синтез

Темплатний (від англ. template – шаблон) синтез використовують для одержання матеріалів із порожнинами заданих розміру й форми (рис. 2.11), наприклад мезопористого SiO₂ (рис. 2.12).

Матеріали на основі мезопористого Силіцій оксиду надзвичайно привабливі для науки і промисловості як носії для каталізаторів і матриці для багатьох функціональних

композитних матеріалів. Темплатами слугують поверхнево-активні речовини, що утворюють рідкокристалічну фазу. Джерелом Силіцію є тетраетоксисилан. Як темплат можна використовувати D-глюкозу та її похідні (крохмаль, гуміарабік).

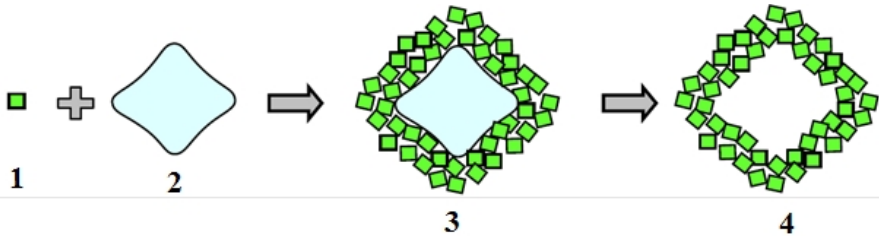


Рис. 2.11. Схема темплатного синтезу: 1 – мономер, 2 – органічний темплат, 3 – темплат у матриці, 4 – порожнина, яка зберегла форму й розмір органічного темплату

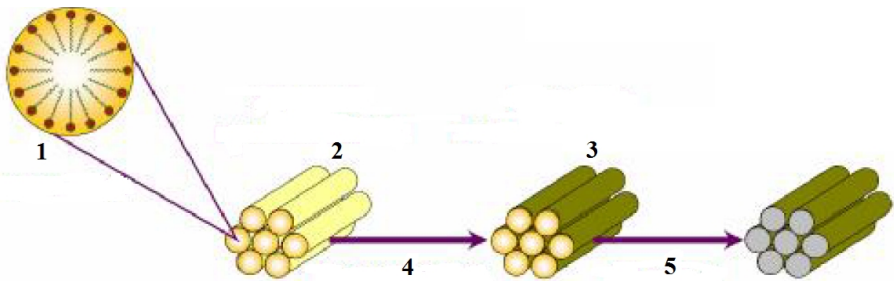


Рис. 2.12. Схема синтезу мезопористого Силіцій оксиду: 1 – міцела ПАА, 2 – рідкий кристал ПАА, 3 – темплат у матриці, 4 – введення тетраетоксисилану, 5 – відпал у потоці O_2

2.3.2. Золь-гель-процес

Золь-гель-процес – технологія одержання матеріалів із визначеними хімічними і фізичними властивостями, яка включає одержання золя і наступний перехід його в гель.

Золь – вискодисперсна колоїдна система з рідким дисперсійним середовищем.

Гель – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем, у якій частинки дисперсної фази утворюють

просторову сітку. Гелі являють собою твердоподібні (драглисті) тіла, пружні та пластичні, здатні зберігати форму.

Золь-гель-процес складається з трьох стадій:

1) Формування хімічного складу продукту (хімічна форма речовини та співвідношення компонентів), який одержують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золя. Розмір частинок дисперсної фази становить 1–3 нм.

2) Початок структурування – утворення геля.

3) Видалення дисперсійного середовища. На цій стадії формуються міцні фазові контакти й механічне руйнування структури стає незворотним.

При висушуванні гель перетворюється на тверде тонкопористе тіло (ксерогель) з конденсаційно-кристалізаційною структурою. Завдяки високій дисперсності ксерогелів (розмір частинок 10–1000 нм) шляхом формування і спікання виробляють міцні щільні вироби певної геометричної форми з тугоплавких матеріалів, наприклад з оксидів, карбідів, нітридів, при цьому температура спікання на 100–300 градусів нижча, ніж при використанні порошкових методів.

Золь-гель-процес схематично зображено на рис. 2.13.

Золь-гель-процес використовують у виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки, скла, склокераміки, волокон, керамічного ядерного палива та ін.

2.4. Синтез за участі високої енергії

Наночастинки металів одержують в умовах впливу на хімічну систему високої енергії. Високу енергію генерують високоактивні сильні відновники – електрони, радикали і збуджені частинки.

Фотохімічне (фотоліз) і радіаційно-хімічне (радіоліз) відновлення різняться енергією. Для фотолізу типові значення енергії до 60 еВ, для радіолізу – 103–104 еВ.

До особливостей хімічних процесів під впливом випромінювання високої енергії відносять:

- нерівноважність у розподілі частинок за енергією;
- багатоканальність і нестационарність процесів у взаємодіючих системах.

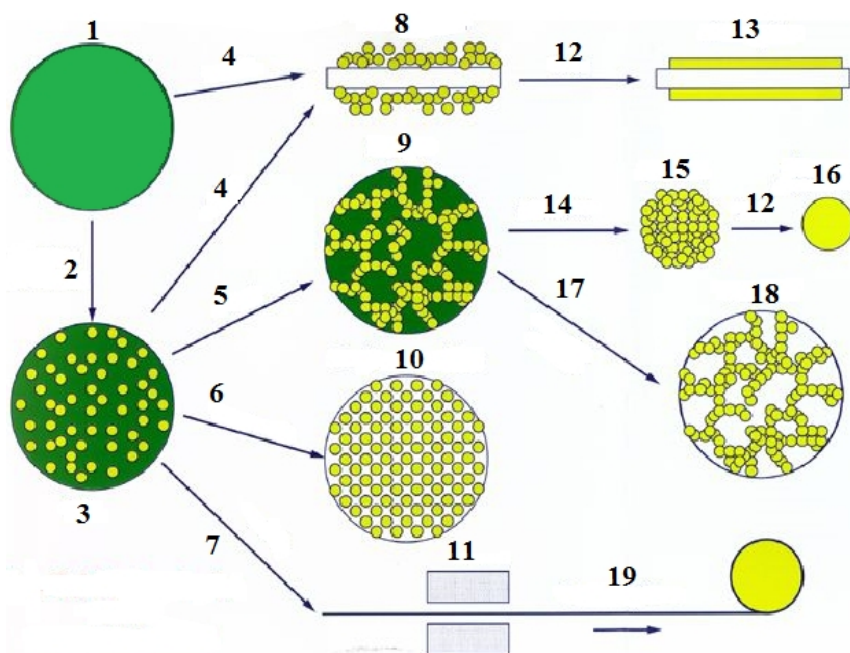
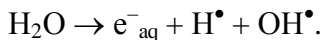


Рис. 2.13. Схема золь-гель-процесу та його продукти: 1 – розчин алкоксидів металів, 2 – гідроліз, полімеризація, 3 – золь, 4 – нанесення покриття, 5 – гелеутворення, 6 – осадження, 7 – прядіння, 8 – плівка ксерогеля, 9 – вологий гель, 10 – упорядковані частинки, 11 – піч, 12 – нагрівання, 13 – щільна плівка, 14 – випаровування, 15 – ксерогель, 16 – щільна кераміка, 17 – видалення розчинника, 18 – аерогель, 19 – керамічні волокна

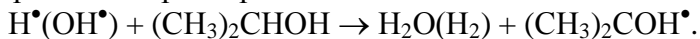
Фото- і радіаційно-хімічне відновлення порівняно з хімічним має деякі переваги – більша чистота утворених наночастинок, а також можливість синтезу наночастинок у твердому середовищі і за низької температури.

Фотохімічне відновлення у розчинах використовують для синтезу наночастинок благородних металів. При одержанні таких наночастинок із відповідних солей як середовище використовують розчини їх у воді, спирті й органічних

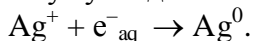
розчинниках. У цих розчинниках під дією світла утворюються активні частинки:



У реакціях зі спиртами атом Гідрогену і гідроксил-радикал утворюють спиртові радикали:



Сольватований електрон взаємодіє, наприклад, з іоном Аргентуму і відновлює його до металу:



У процесі фотовідновлення в УФ-спектрі поглинання спочатку з'являються смуги 277 і 430 нм, які відповідають кластерам Ag^+_4 і наночастинкам срібла розміром 2–4 нм. Зі збільшенням часу опромінювання максимум смуги поглинання може зміщуватися в бік і коротких, і довгих хвиль. Короткохвильове зміщення свідчить про зменшення середнього розміру частинок срібла, а довгохвильове – про агрегацію частинок.

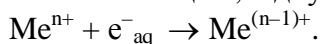
Під дією світла в результаті фотовідновлення відбуваються як процеси одержання наночастинок певного розміру, так і формування більш об'ємних агрегатів. Наприклад, внаслідок опромінювання ртутною лампою смуга поверхневого плазмону Ауруму при довжині хвилі 523 нм згасить і зникне; з'являється нова смуга поглинання при 840 нм і підсилюється смуга 277 нм (плазмон – квазічастинка, що відповідає квантуванню плазмових коливань, які представляють собою колективні коливання густини заряду вільного електронного газу). Руйнування смуги плазмону вчені пояснюють диполь-дипольною взаємодією частинок в агрегатах. Після опромінювання впродовж 20 годин відбувається повне осідання частинок золота.

Встановлено, що швидкість агрегації залежить від природи розчинника і довжини хвилі світла. Порівняно з видимим світлом УФ-опромінювання діє активніше, що пояснюють посиленням ван-дер-ваальсових зв'язків і зміною кулонівської взаємодії поверхневих зарядів.

Механізм агрегації частинок срібла пов'язаний з виникненням під дією світла частинок, які мають заряди різного знаку.

Радіаційно-хімічне відновлення для синтезу наночастинок набуває дедалі ширшого розповсюдження через доступність і відтворюваність дослідів. У рідкій фазі при одержанні наночастинок металів дуже важливе значення мають стадії, пов'язані з просторовим розподілом первинних проміжних продуктів. При радіолізі, на відміну від фотолізу, розподіл одержаних проміжних частинок відбувається рівномірніше і сприяє синтезу більш вузькодисперсних за розміром наночастинок.

Методом імпульсного радіолізу одержано активні частинки металів із незвичайним ступенем окиснення. Процес взаємодії іонів металу з гідратованим електроном e^-_{aq} , який має високий відновний потенціал, відбувається за схемою:



При радіаційно-хімічному відновленні спочатку утворюються атоми і невеликі кластери металів, які потім перетворюються на наночастинки. Для їх стабілізації використовують ті самі речовини, що й при хімічному відновленні. На початкових стадіях утворюються прості заряджені кластери типу Ag^+_2 , Ag^+_4 . При подальшій взаємодії кластерів формуються наночастинки. Механізм цієї взаємодії поки що не встановлено.

Методами стаціонарного та імпульсного радіолізу одержали наночастинки різних металів.

З використанням радіолізу розроблено методи синтезу біметалічних і триметалічних наночастинок металів зі структурою ядро-оболонка. Наночастинки, сформовані з двох чи більше різних металів, особливо цікаві для створення матеріалів із новими властивостями, оскільки на нанорівні можна одержати інтерметалічні сполуки і сплави, які не вдається отримати з компактних металів.

Радіаційним відновленням розчинів солей були одержані наночастинки з двох і трьох металів. Частинок Au-Hg синтезували в дві стадії. Спочатку одержували частинки золота

розміром 46 нм. Далі до золя золота додавали $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ та ізопропиловий спирт. Це приводило до висадження на частинках золота іонів Меркурію, далі іони Меркурію відновлювалися за допомогою вільних радикалів, утворених при радіолізі.

Відновлення Гідрогеном солі Na_2PdCl_4 у присутності Натрій цитрату як стабілізатора були одержані частинки паладію діаметром 4 нм з вузьким розподілом за розміром. Додавання $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ до золя частинок паладію в метанолі і подальше γ -опроміювання приводило до відновлення іонів Ауруму. При цьому все золото осідало на частинках паладію, створюючи зовнішній шар (окремі частинки золота не формувалися). На одержані частинки Pd-Au вдалося висадити шар срібла. Таким чином, синтезовані частинки склалися з ядер паладію і двох оболонок – золота й срібла. Багатошарові кластери Pd-Au-Ag використовують в електронних процесах.

Частинки Fe-TiH одержували з суміші заліза і Титан гідриду. Нанорозмірні композити Fe-W синтезували методом одночасного відновлення механічної суміші Ферум (III) гідроксиду $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ і Вольфрам (VI) моногідрат триоксиду (вольфрамової кислоти) H_2WO_4 при витримці у потоці водню при 1013 К упродовж однієї години.

2.4.1. Плазмохімічний синтез

Плазмохімічний синтез – це один із найпоширеніших хімічних методів одержання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, боридів і оксидів. Головними відмінностями цього методу є перебіг реакції у нерівноважних умовах і висока швидкість утворення зародків нової фази за малої швидкості їх зростання.

У реальних умовах плазмохімічного синтезу одержання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолодження потоку плазми, в якій відбувається конденсація з газової фази; завдяки цьому зменшується розмір утворюваних частинок, а також стримується зростання частинок у процесі їх злипання. При плазмохімічному синтезі використовується низькотемпературна азотна, амоніачна,

аргонова плазма дугового, жевріючого, високо- або надвисокочастотного розрядів (рис. 2.14, 2.15). Як вихідну сировину використовують прості речовини, галогеніди та ін. Характеристики одержаних порошоків залежать від сировини, технології синтезу й типу плазмотрона – генератора плазми.

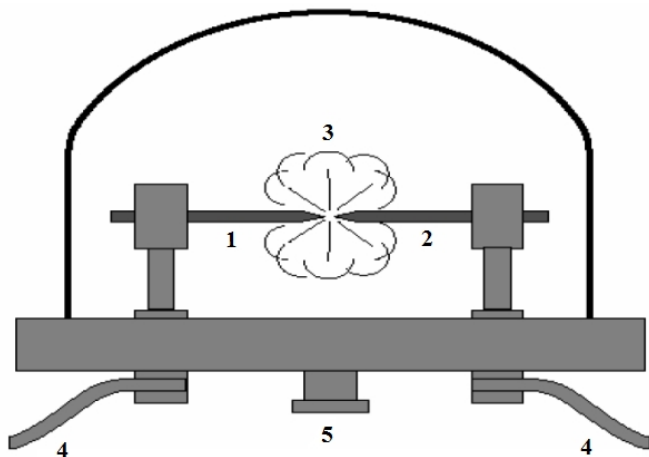


Рис. 2.14. Схема плазмохімічної установки для одержання фулеренів шляхом термічного випаровування графіту: 1 – катод, 2 – анод, 3 – зона вибухового термічного випаровування графіту, 4 – вихід до джерела напруги, 5 – вихід до вакуумного насоса і джерела гелію

Плазмотрон – технічний пристрій, у якому утворюється плазма при протіканні електричного струму крізь розрядний проміжок. Температура плазми визначає наявність у ній іонів, електронів, радикалів і нейтральних частинок, які перебувають у збудженому стані. Наявність таких частинок забезпечує високу швидкість взаємодії і стрімкий перебіг реакцій (10^{-3} – 10^{-6} с). Висока температура зумовлює перехід практично всіх вихідних речовин у газоподібний стан із подальшою взаємодією і конденсацією продуктів.

Плазмохімічний синтез налічує кілька етапів:

- 1) утворення активних частинок у дугових, високочастотних і надвисокочастотних плазмотронах;
- 2) гартування;

3) виділення продуктів взаємодії.

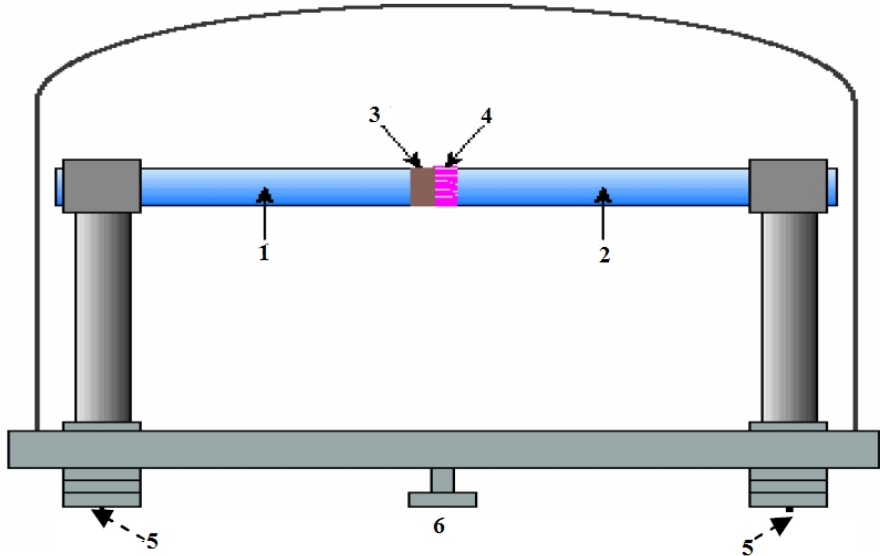


Рис. 2.15. Схема плазмохімічної установки для одержання нанотрубок: 1 – катод, 2 – анод, 3 – шар осаду, який містить нанотрубки, 4 – плазма дуги, 5 – вихід до джерела напруги, 6 – вихід до вакуумного насоса і джерела гелію

Найвищу потужність і коефіцієнт корисної дії мають дугові плазмотрони, але одержані наночастинки забруднені продуктами ерозії електродів; безелектродні високочастотні і надвисокочастотні плазмотрони позбавлені цього недоліку. Одержані плазмохімічним синтезом порошки являють собою монокристали правильної форми розміром 10–100 нм.

Плазмохімічні порошки карбідів металів, Бору й Силіцію зазвичай одержують взаємодією хлоридів відповідних елементів з воднем і метаном або іншими вуглеводнями в аргонівій високочастотній чи дуговій плазмі. Нітриди одержують взаємодією хлоридів з амоніаком або сумішшю азоту й водню у низькотемпературній надвисокочастотній плазмі. За допомогою плазмохімічного синтезу можна одержувати також багатокомпонентні ультрадисперсні порошки, наприклад,

суміші карбиду й нітриду, нітриду й бориду, нітридів різних елементів тощо.

Плазмохімічний синтез забезпечує високу швидкість утворення і конденсації сполуки і відзначається досить високою продуктивністю. Головні недоліки методу – низька селективність процесу і високий вміст домішок.

Плазмохімічним методом одержано високодисперсні порошки нітридів Титану, Цирконію, Гафнію, Ітрію й Алюмінію.

Загалом плазмохімічний синтез із різними способами створення плазми – один із найперспективніших методів одержання різноманітних наноструктурних матеріалів (рис. 2.16.).

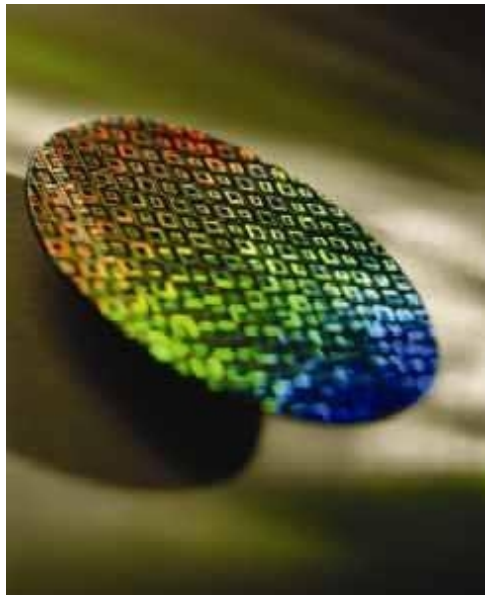


Рис. 2.16. Підкладка з напиленим кремнієм для сонячного модуля

2.4.2. Лазерна абляція

Абляція (лат. *ablation* – віднімати, забирати) – багатозначний фізичний термін, який означає процес винесення речовини з поверхні твердого тіла під дією випромінювання і

обтічного потоку гарячого газу. Схематично процес абляції зображено на рис. 2.17.

Лазерна абляція – метод видалення речовини від поверхні лазерним імпульсом. За низької потужності лазера речовина випаровується або сублимується у вигляді вільних молекул, атомів, іонів, тобто над опромінюваною поверхнею утворюється слабка плазма, у даному разі темна (вона не світиться). Цей режим інакше називають лазерною десорбцією. Якщо щільність потужності лазерного імпульсу перевищує поріг режиму абляції, то відбувається мікрровибух: на поверхні зразка утворюються кратер і світла плазма разом із твердими і рідкими частинками (аерозоль), що розлітаються. Режим лазерної абляції іноді називають лазерною іскрою за аналогією з традиційною електричною іскрою в аналітичній спектроскопії.

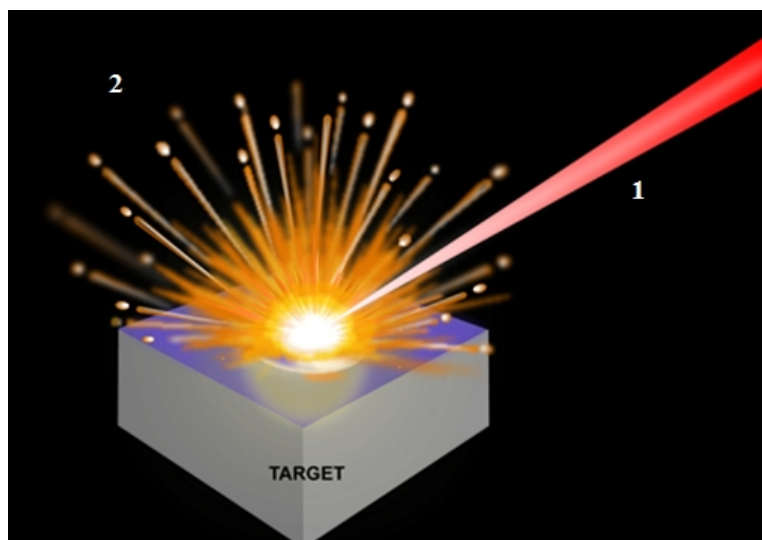


Рис. 2.17. Лазерна абляція: 1 – імпульсний лазерний промінь, 2 – атоми, іони, молекули, кластери

Лазерну абляцію використовують для точної технічної обробки поверхонь і в синтезі одностінних карбонових нанотрубок, в аналітичній хімії та геохімії для прямого локального і пошарового аналізу зразків. При лазерній абляції

невелику частину поверхні зразка переводять у стан плазми, а потім аналізують методами емісійної або мас-спектрометрії. Відповідними методами аналізу твердих проб виступають лазерно-іскрова емісійна спектрометрія і лазерно-іскрова мас-спектрометрія.

2.5. Синтез наночастинок з використанням вибуху

Зазвичай вибух супроводжує ударна хвиля. Ці два фактори (вибух і ударна хвиля) зумовлюють утворення наночастинок металів. У момент вибуху розвиваються надвисокі температура і тиск, внаслідок чого наночастинок виникають за десятки частки мікросекунди.

Синтез із застосуванням вибуху й ударної хвилі використовують для одержання алмазного порошку, високодисперсних порошоків вісмуту, заліза, свинцю тощо.

2.5.1. Детонаційний синтез і електровибух

Існує вид механічної дії, яка одночасно створює умови і для синтезу кінцевого продукту, і для його диспергування. Це ударна хвиля і електровибух (рис. 2.18).

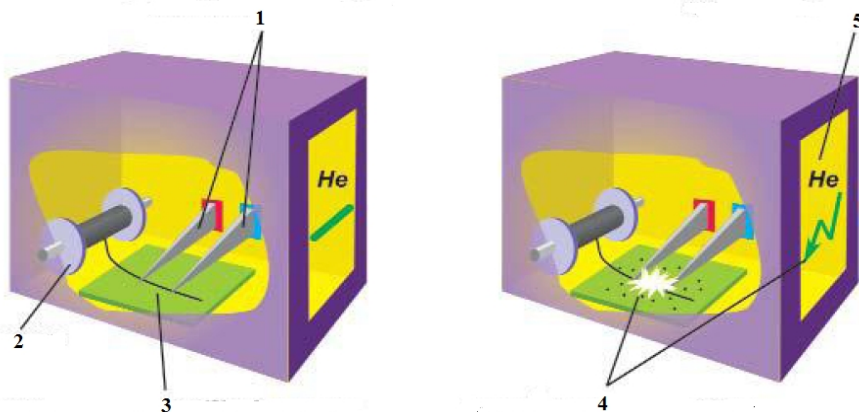


Рис. 2.18. Схема синтезу наночастинок за допомогою електровибуху: 1 – великі тугоплавкі електроди, 2 – котушка, 3 – металевий дріт, закріплений між електродами, 4 – зона електровибуху (дріт розпадається на наночастинок), 5 – зона інертного газу (гелію).

За допомогою ударнохвильової обробки графіту одержують нанокристалічні алмазні нанопорошки з середнім розміром частинок 4 нм. В ударній хвилі розвивається тиск до кількох десятків ГПа. Більш технологічним є спосіб отримання алмазних порошоків шляхом вибуху органічних речовин із високим вмістом Карбону і відносно низьким вмістом Оксигену.

Детонація вибухових речовин, тобто енергія вибуху, широко використовується для здійснення фазових переходів у речовинах і для детонаційного синтезу.

Уперше детонаційний синтез алмазу з ромбодричного графіту було здійснено шляхом ударно-хвильового навантаження до 30 ГПа. При цьому не вдалося встановити розмір алмазних частинок, з яких склалися зерна вибухового алмазу. Спостереження проводили за допомогою оптичного мікроскопа. Після 1983 р. у літературі з'явилися праці, в яких обговорювалися питання про можливість утворення дрібнодисперсних алмазних частинок при детонації конденсованих вибухових речовин з негативним оксигеновим балансом. Розкладаються такі речовини з виділенням вільного вуглецю, з якого й формується алмазна фаза.

Розрізняють «сухий» і «водний» детонаційний синтез алмазних частинок. «Сухий» синтез передбачає охолодження алмазних частинок у газовій фазі, а «водний» – у водяному охолоджувачі.

Синтезований алмазний порошок утворюється в зоні хімічного розкладання протягом 0,4 мкс і складається з компактних кубічних частинок розміром близько 4 нм. Використання потужніших вибухових речовин дає змогу одержувати більші (до 1 мкм) частинки алмазу. Тиск у сотні тисяч атмосфер і температура до кількох тисяч градусів характеризують детонаційний процес, який відповідає області термодинамічної стійкості алмазної фази. Для одержання ультрадисперсних алмазних порошоків використовують суміші тринітротолуену й гексогену в масовому співвідношенні 50:50 або 60:40.

«Сухий» детонаційний синтез здійснюють у спеціальних вибухових камерах, заповнених інертним або вуглекислим газом, що запобігає окисненню утворених алмазних частинок і перетворенню їх на графіт. У промисловості освоєно конверсійний метод одержання алмазного нанопорошку шляхом вибуху боєприпасів у спеціальних камерах. При цьому розвиваються високі тиск і температура та відбувається синтез алмазу з карбонвмісних вибухових речовин, а частинки й пара металу з оболонки боєприпасів каталізують цей процес.

2.5.2. Термічне розкладання

Для термічного розкладання використовують складні елементо- й металоорганічні сполуки, гідроксиди, карбоніли, формиати, нітрати, оксалати, амідни, які за певної температури розкладаються з утворенням синтезованої речовини і виділенням газової фази. Наприклад, піролізом формиатів Ауруму, Кобальту, Ніколу, Купруму у вакуумі або в інертному газі при температурі 470–530 К одержують дисперсні порошки металів. Середній розмір частинок становить 100–300 нм.

Варіантом піролізу є розкладання металоорганічних сполук в ударній трубці, після чого вільні атоми металу конденсуються з пересиченої пари (рис. 2.19). Деталі процесу: закрити з обох боків довгу сталеву трубу перегороджують на дві неоднакові частини тонкою полімерною діафрагмою чи фольгою з алюмінію. Довшу частину труби заповнюють аргоном під тиском 1000–2500 Па і додають 0,1–2,0 % (мол.) металоорганічної сполуки. Другу частину труби заповнюють гелієм або сумішшю гелію з азотом доти, поки мембрану не розірве ударна хвиля, на фронті якої температура може сягати 1000–2000 К. Ударне нагрівання газу приводить до розкладання металоорганічної сполуки впродовж кількох мікросекунд після проходження фронту хвилі, при цьому вільні атоми металу утворюють пересичену пару, здатну швидко конденсуватися. У такий спосіб одержують високодисперсні порошки заліза, вісмуту і свинцю. Комбінація термічного розкладання і конденсації забезпечує надзвуковий потік газів із камери через сопло у вакуум. У камері підтримують сталі тиск і температуру.

У цьому процесі теплова енергія молекул газу трансформується в кінетичну енергію надзвукового потоку, а газ при розширенні охолоджується і перетворюється на пересичену пару, де можуть утворюватися кластери, які містять від двох атомів до мільйона.

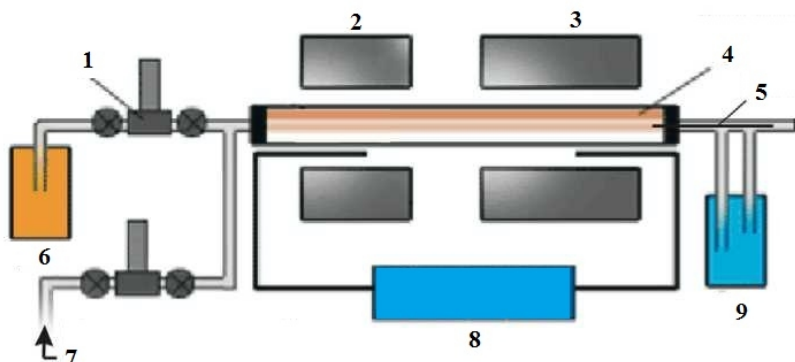


Рис. 2.19. Схема установки каталітичного піролізу вуглеводнів:
 1 – розпилювальна камера, 2 – піч попереднього нагрівання (≈ 520 K),
 3 – піч піролізу (≈ 1170 K), 4 – кварцова трубка, 5 – стрижень,
 6 – вхід аргону, 7 – вхід реакційної суміші,
 8 – контролер температури, 9 – вода

Основним недоліком процесу термічного розкладання є порівняно невисока селективність. Продукт реакції зазвичай являє собою суміш цільового продукту й інших сполук.

2.6. Реакції у міцелярних і макромолекулярних порожнинах

Для одержання наночастинок металів використовують міцели, емульсії, дендримери, цеоліти. Їх розглядають як своєрідні нанореактори, які дають змогу синтезувати наночастинок заданого розміру. Такими реакторами можуть слугувати різні типи міцел. З використанням толуену і ПАР одержано, наприклад, частинки кобальту розміром 3 нм. Схема синтезу наведена на рис. 2.20.

Фактично у таких синтезах розмір одержуваних частинок визначається розміром порожнини міцели. У наведеному випадку формуються стрижнеподібні частинки кобальту завдовжки 11 нм і діаметром 3–4 нм.

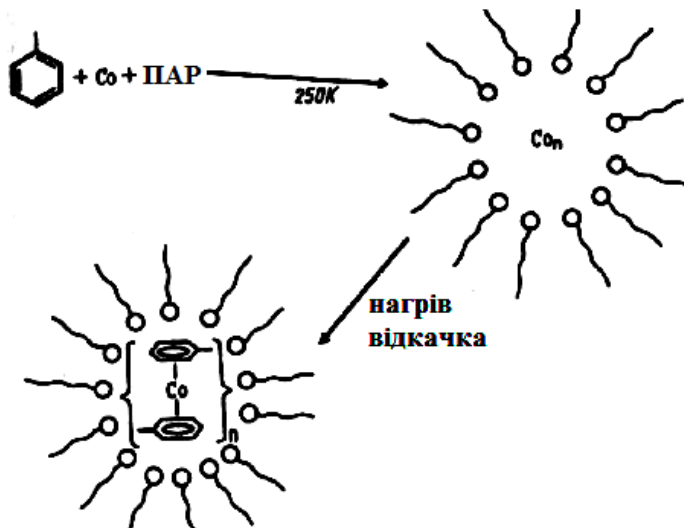


Рис. 2.20. Схема синтезу і стабілізації наночастинок у міцелах.
ПАР – Натрій біс-(2-етилгексил)сульфосукцинат

Наночастинки кристалічного вісмуту розміром до 19 нм синтезували відновленням розчинених у воді солей Бісмуту всередині міцел на основі Натрій дізооктилсульфосукцинату в атмосфері аргону; якщо для захисту від окиснення використовували полімер, то розмір наночастинок збільшувався до 20 нм.

При відновленні у воді солей Родію у присутності стабілізатора (блокспівполімеру стирену з етиленоксидом) і ПАР, наприклад, Натрій додецилсульфату, утворюються наночастинки родію діаметром 2–3 нм.

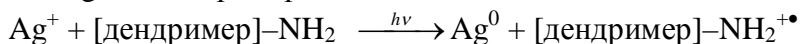
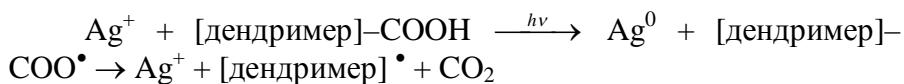
Одержано люмінесцентні наноматеріали з оксиду Ітрію, при цьому використовували мікроемульсії на основі поліетиленоксиду та інших етерів.

Тривають активні пошуки макромолекул, які можуть слугувати матрицями для синтезу наночастинок. У таких методах молекули стабілізатора (матриці) взаємодіють з поверхнею металеві частинки і впливають на її зростання.

Розроблено оригінальний метод використання поліетилену високого тиску для стабілізації наночастинок металів. Поліетилен містить порожнини, в яких наночастинок можуть стабілізуватися. Щоб вони були більш доступними для металовмісних сполук, поліетилен диспергують у нагрітому мінеральному маслі. Молекули масла проникають всередину полімерних глобул і роблять їх більш доступними; при термодеструкції металовмісних сполук утворюються наночастинок металів. Так одержують порошкоподібні металовмісні полімери. Концентрацію металу і склад наночастинок можна змінювати в широкому діапазоні.

Методом фотохімічного відновлення іонів Ag^+ у присутності дендримерів з кінцевими карбоксилатними і аміногрупами синтезовано наночастинок срібла (7 нм).

Імовірний механізм утворення наночастинок наведено на схемі:



Розмір частинок можна контролювати, змінюючи природу дендримерів. Останнім часом для стабілізації наночастинок металів активно застосовують дендримери на основі поліамідоамінів та їх модифікацій.

Дендримери (рис. 2.21) – це дуже розгалужені макромолекули, які містять центральне ядро, проміжні повторювані одиниці (ланки) й кінцеві функціональні групи. Дендримери являють собою новий тип макромолекул, які характеризуються високою молекулярною масою, низькою в'язкістю розчинів, об'ємною формою і просторовою структурою. Розміри дендримерів змінюються у діапазоні 2–15 нм. Дендримери з невеликою кількістю проміжних ланок існують у «відкритій» формі, а з великою кількістю ланок – утворюють сферичні тривимірні структури. Кінцеві групи дендримерів можна модифікувати гідроксильними, карбоксильними і вуглеводневими групами.

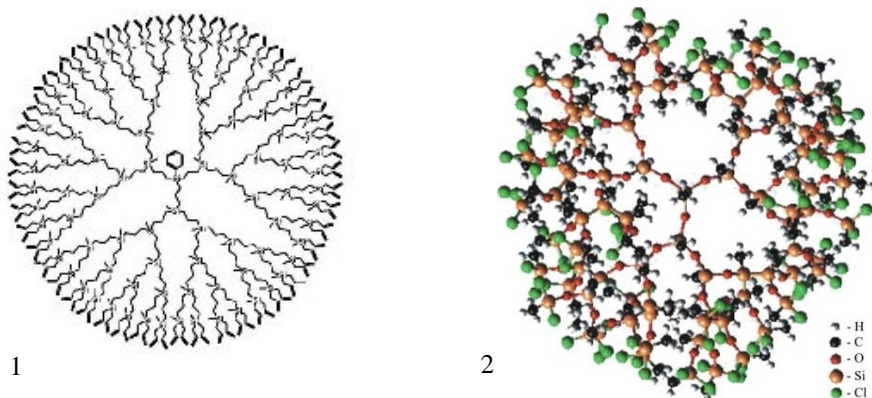


Рис. 2.21. Дендримери: 1 – поліалілкарбоксилановий дендример, 2 – дендример полісилоксану

Методом відновлення солей Ауруму й Аргентуму за допомогою модифікованих дендримерів одержано наночастинки розміром 2–6 нм.

До методів одержання наночастинок металів за участю міцел, емульсій і дендримерів також належить синтез у пористих структурах. Активно використовують пористі неорганічні матеріали типу цеолітів. Тверді цеоліти, які мають пори і канали чітко визначеного розміру, є зручними матрицями для стабілізації наночастинок із наперед заданими властивостями. При одержанні наночастинок у порах цеолітів користуються двома методами: а) прямою адсорбцією пари металу в порах цеолітів; б) хімічним перетворенням введених у пори попередників у вигляді солей металів, металокомплексних і металоорганічних сполук. Останній спосіб застосовують частіше. Таким методом у каналах молекулярних сит було одержано нанодріт, який мав діаметр 3 нм і в сотні разів більшу довжину.

Стінки цеолітів, як і наднизька температура чи інертний газ, виконують роль стабілізатора наночастинок, тобто зменшують їхню активність і тим самим запобігають їх злипанню.

Якщо силікати, модифіковані органічними сполуками, використати як матрицю і стабілізатор, це дасть змогу в одну

стадію одержувати золі, гелі та біметалічні наночастинки. Дослідження частинок Pd-Pt методом сканувальної електронної мікроскопії підтвердило, що вони складаються з паладієвих ядер, вкритих платиновою оболонкою. Такі силікатні плівки з біметалічними наночастинками було використано для електрокаталітичного окиснення аскорбінової кислоти.

Цей приклад показує, що комбінація двох металів може суттєво і часто непередбачувано змінювати властивості наноматеріалів. При нанесенні другого металу на стандартний металевий каталізатор можна одержувати унікальні поверхні з новими властивостями.

Висока термічна та хімічна стійкість цеолітів з прониклими наночастинками дає підстави вважати цеоліти найперспективнішими каталізаторами при синтезі наночастинок.

2.7. Механосинтез

«Механохімія, – як сформулював В.Ф. Оствальд іще в 1891 р., – вивчає хімічні й фізичні зміни речовин у всіх агрегатних станах, пов'язані з дією на речовини механічної енергії». Вона вивчає процеси, в яких механічний рух керує хімічною реакцією, зближуючи молекули, а також забезпечуючи їх енергією активації.

У природі механохімія представлена в реакціях, які проходять у рідких кристалах і в активних центрах ензимів.

Різні автори неоднаково трактують механосинтез. З одного боку механосинтез – це механічна обробка твердих сумішей, унаслідок якої відбувається подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенесення і здійснюється перемішування компонентів суміші на атомному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів. З іншого боку – це хімічний синтез, який здійснюється механічними системами і дає змогу позиціонувати реагенти з високим ступенем точності.

Інструментом механосинтезу є атомно-силовий мікроскоп.

Для проведення механохімічних реакцій у молекулярній нанотехнології необхідно мати інструменти, здатні взаємодіяти з реагентами, а також дотримуватися певних умов – забезпечити інертне середовище, надвисокий вакуум і низьку температуру.

Функція інструментів механосинтезу полягає в тім, щоби позиціонувати реагент і механохімічним способом приєднати його до певного місця конструйованої молекулярної структури. Створюється хімічний зв'язок, сполука стабілізується й інструмент звільняється від реагента. Для здійснення цієї схеми треба, щоб реагент був слабо зв'язаний із захватом-«базою»: тоді він легко прореагує, відокремившись від «базис».

Сучасні сканувальні електронні мікроскопи можна використовувати для створення ковалентних зв'язків. Але для формування складних багатоатомних структур необхідні спеціально спроектовані інструменти. Один із них розроблено для відокремлення Нітрогену. Він готує реагент до механосинтетичної реакції. Запропонований інструмент відокремлення Нітрогену ґрунтується на властивостях пропінілового радикала C_3H_3 , який характеризується великою спорідненістю з Нітрогеном (рис. 2.22 а).

тримач наноманіпулятора

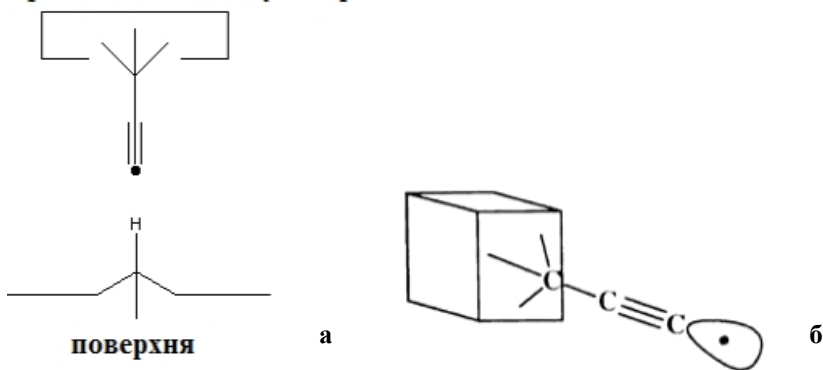


Рис. 2.22. Інструмент відокремлення Нітрогену на основі пропінілового радикала Ральфа Меркле (а) і ацетиленового радикала Еріка Дрексlera (б)

При цьому один кінець радикала являє собою sp^3 -пропініловий радикал, стабільний у вакуумі. Його з'єднують з тримачем маніпулятора, а другий кінець являє собою безпосередньо інструмент відокремлення Нітрогену.

Також було запропоновано інструмент на основі ацетиленового радикала (рис. 2.22 б). Він теж є хімічно стабільним і може бути приєднаним до зонда атомно-силового чи сканувального тунельного мікроскопа. Таким інструментом можна відокремити Нітроген за кімнатної температури.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть основні методи одержання наночастинок.
2. Поясніть синтез наночастинок методом хімічного відновлення на прикладі одержання наночастинок золота.
3. Які існують фізичні методи синтезу наночастинок?
4. У чому сутність методу газозфазного синтезу наночастинок?
5. Які основні закономірності утворення нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації?
6. Опишіть спосіб одержання керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів.
7. Які фактори впливають на процеси у низькотемпературних конденсатах?
8. Назвіть особливості одержання зразків для кріохімічних реакцій за участі атомів, кластерів і наночастинок металів.
9. Зобразіть схему будови кріореактора.
10. Зобразіть схему реактора для препаративного одержання об'ємних композиційних матеріалів.
11. Наведіть схему установки для препаративного одержання металоорганічних сполук кріоскопічним методом.
12. Як одержують наночастинки осадженням із колоїдних розчинів?
13. Опишіть одержання наночастинок Au-Pd сонохімічним методом.
14. Опишіть одержання наночастинок за допомогою темплатного синтезу.
15. Назвіть стадії золь-гель-процесу.

16. Наведіть галузі застосування золь-гель-процесу.
17. Які особливості хімічних процесів під впливом випромінювання високої енергії?
18. Опишіть синтез наночастинок благородних металів способом фотохімічного відновлення.
19. Опишіть синтез наночастинок способом радіаційного відновлення на прикладі частинок Au-Hg.
20. Які основні етапи плазмохімічного синтезу наночастинок?
21. Де використовується лазерна абляція?
22. Опишіть детонаційний синтез алмазів.
23. У чому різниця між «сухим» і «водним» детонаційним синтезом алмазних частинок?
24. Як одержують високодисперсні порошки заліза і свинцю методом термічного розкладання?
25. Назвіть методи синтезу наночастинок у пористих структурах.
26. Опишіть отримання наночастинок за допомогою механосинтезу.

Тестові запитання для самоконтролю

1. Синтез наночастинок методом хімічного відновлення відбувається за участі:
 - а) алюмогідридів, борогідридів, гіпофосфітів;
 - б) макромолекул силікатів;
 - в) наднизької температури;
 - г) високої енергії.
2. Роль своєрідних нанореакторів можуть виконувати:
 - а) міцели, цеоліти, дендримери;
 - б) полімери, гелі, золі;
 - в) мономерні, макромолекули;
 - г) полярні речовини.
3. Кріохімічний синтез наночастинок металів потребує використання:
 - а) наднизької температури;
 - б) надглибокого вакууму;

РОЗДІЛ 3. СТАБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ

Нанорозмірну частинку не можна отримати без стабілізатора. Це було доведено при синтезі наночастинок металів різними методами (розділ 2). Так, при синтезі наночастинок методом хімічного відновлення стабілізаторами слугували тетрабутиламоній бромід, Натрій поліакрилат, блокспівполімер стирену з етиленоксидом, поверхнево-активні речовини, поліетилен, дендримери на основі поліамідоамінів тощо.

У синтезах за участі високої енергії для стабілізації при одержанні біметалічних наночастинок Pd-Pt використовують Натрій цитрат, силікати, модифіковані органічними сполуками.

Метод одержання наночастинок у міцелах, емульсіях, дендримерах і цеолітах передбачає використання таких стабілізаторів, як блокспівполімер стирену з етиленоксидом (частинки родію Rh діаметром 2–3 нм), поліетилен високого тиску, дендримери (Ag – 7 нм, Au – 2 нм), цеоліти, поліетиленоксид та інші етери, інертний газ або наднизька температура, ПАР – Натрій додецилфосфат (Co – 5 нм), Натрій діізооктилсульфосукцинат (Bi – 20 нм).

3.1. Стабілізація хімічними речовинами

Для кожного конкретного металу і умов синтезу нанорозмірних частинок використовують свій стабілізатор. У розділах 2 і 5 розглянуто синтез, наприклад, частинок Паладію, стабілізованих за допомогою 1,10-фенантроліну, 2-*n*-бутилфенантроліну, Натрій цитрату.

3.2. Низькотемпературна стабілізація

Системи, одержані за схемою взаємодії атома металу з лігандом M+L (див. підрозділ 2.2.2), є нерівноважними. За рівнянням Арреніуса зі зниженням температури швидкість реакції зменшується. Звідси впливає можливість використання

низької температури для стабілізації активних частинок і продуктів взаємодії їх із лігандами. При цьому очевидно: що частинка активніша, то нижчою має бути температура, при якій відбувається стабілізація. Переваги методу низькотемпературної стабілізації:

- необмежений вибір металу;
- відсутність домішок на зразок іонів і продуктів окисно-відновних реакцій;
- можливість вивчення атомів і невеликих кластерів у інертних матрицях та їх реакцій в активних матрицях.

Таким чином, за низької і наднизької температури проявляються специфічні властивості нанооб'єктів.

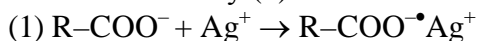
3.3. Стабілізація в інертних матрицях

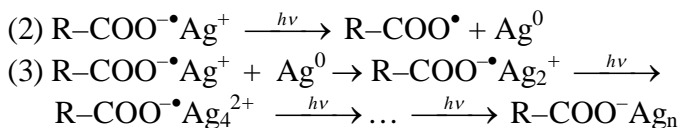
Атоми більшості металів стабілізуються за температури 4–10 К в інертних матрицях при розведенні, наприклад, аргоном в 1000 разів. Цей метод матричної ізоляції, який широко використовують для стабілізації активних частинок не лише атомів і невеликих кластерів металів, а й вільних радикалів типу OH, CH₃, NH₂ тощо.

Роль матриці, окрім інертних газів, можуть виконувати карбонові нанотрубки.

3.4. Стабілізація полімерами

Дослідження підтверджують, що макромолекули можуть не тільки забезпечувати високу стабільність одержаної дисперсної системи, а й безпосередньо брати участь у процесі її формування, контролювати розмір і форму частинок під час зростання. Наприклад, полікарбонові кислоти акрилового ряду завдяки присутності іонізованих карбоксильних груп взаємодіють із катіонами металів, зокрема з катіонами Аргентуму, зв'язуючи їх у міцний комплекс (1), відновлюють їх під дією світла безпосередньо в комплексі (2) і стабілізують послідовно утворені під час синтезу малі заряджені кластери і наночастинки металу (3):





Таким чином, весь процес формування наночастинок від вихідного катіона до кінцевої частинки здійснюється у безпосередньому контакті з полімерною матрицею. Одним із визначальних факторів є вміст у полімері іонізованих карбоксилатних груп, який можна варіювати, змінюючи молекулярну масу полікарбонових кислот, ступінь їх іонізації або використовуючи співполімери.

За допомогою потенціометричного аналізу було доведено, що зв'язування катіонів Аргентуму з поліакрилат-аніонами (ПА) молекулярної маси 450000 (ПА₄₅₀₀₀₀) і 1250000 (ПА₁₂₅₀₀₀₀) при ступені іонізації $\alpha = 1,0$ відбувається кооперативно, тобто зі збільшенням вмісту катіонів Аргентуму в розчині зростає й концентрація ланцюгів макромолекул, на 100% заповнених іонами Ag^+ . Опроміювання водного розчину комплексу $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПА}$ світлом ртутної лампи високого тиску супроводжується фотовідновленням катіонів Ag^+ . Одержані наночастилки срібла мають сферичну форму, їх середній розмір не залежить від вмісту катіонів у всій області кооперативного зв'язування: він не перевищує теоретично розрахованого і становить 1–2 нм у разі використання ПА₄₅₀₀₀₀ і 4–5 нм – для ПА₁₂₅₀₀₀₀. Відновлення катіонів і зростання частинок відбувається всередині макромолекулярного клубка, який відіграє роль нанореактора фотохімічного синтезу наночастинок.

Зв'язування катіонів Аргентуму з поліакрилат-аніоном з молекулярною масою 2000 (ПА₂₀₀₀) здійснюється некооперативно, тобто зі збільшенням вмісту катіонів рівномірне заповнення макромолекул катіонами Ag^+ супроводжується значним зростанням концентрації вільних катіонів Аргентуму. Таким чином, в умовах некооперативного зв'язування катіонів молекулярна маса полімеру не впливає на розмір наночастинок.

Одержання матеріалів, які містять наночастинки металів, ускладнюється високою активністю наночастинок. Нещодавно запропоновано новий спосіб стабілізації нанорозмірних частинок металів. Суть методу полягає у використанні мономерів, які полімеризуються за низької температури.

Схему установки для одержання металокомпозитних полімерів наведено на рис. 3.1. В установці розділено зону плазмового одержання наночастинок і зону покриття їх мономером. У зону розряду разом із гелієм вводять сировинні попередники хлоридів, карбонілів, металоорганічних сполук. Утворені частинки мають заряд, який захищає їх від взаємного зіткнення і взаємодії з утворенням кластерів. Наночастинки переміщуються до зони покриття мономером, здатним полімеризуватися за низької температури, де відбувається процес полімеризації. У такий спосіб одержують частинки оксидів, сульфідів і карбідів металів розміром 5–20 нм.

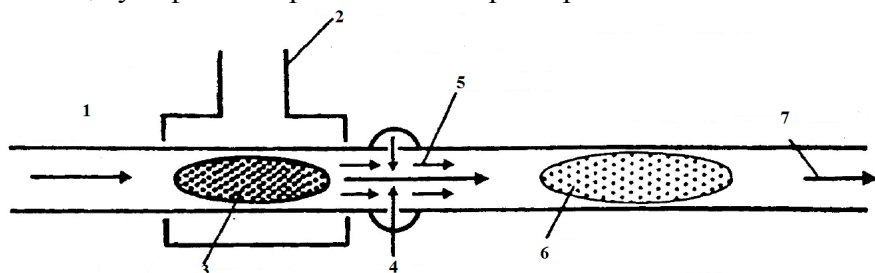
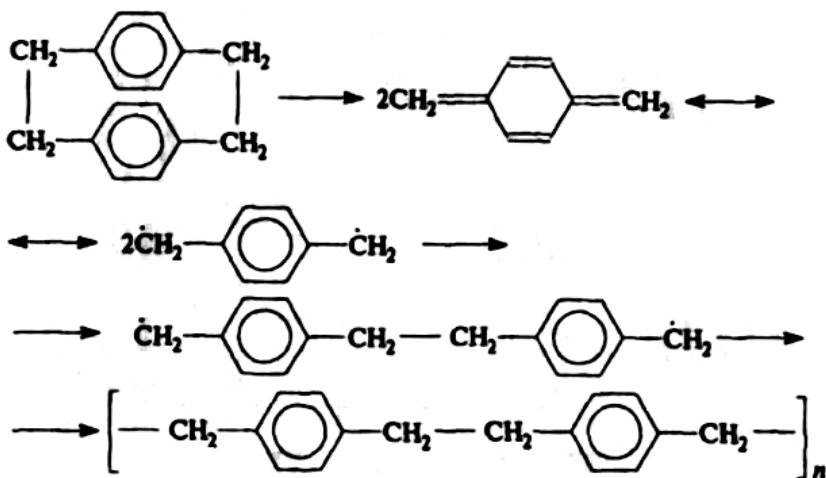


Рис. 3.1. Схема процесу безперервного одержання наночастинок, покритих полімером: 1 – введення сировинних попередників (прекурсорів) і реакційних газів, 2 – мікрохвильове джерело, 3 – зона плазми, де утворюються наночастинки, 4 – введення мономеру, 5 – УФ-світло від плазми, 6 – зона конденсації мономеру на наночастинках і полімеризації, 7 – видалення наночастинок, покритих полімером

Виявлено, що під час спільної конденсації на холодній поверхні пари металів і пари *n*-ксилилену при подальшому нагріванні співконденсату до 110–130 К чи опромінюванні ртутною лампою при 80 К утворюються полімерні плівки, які інкорпують агрегати атомів металів. Процес полімеризації здійснюється за схемою:



Полімер інкорпорує і стабілізує кластери металу. Плівки полі-*n*-ксилилену з інкорпорованими наночастинками досліджував професор МГУ Г.Б. Сергеев. Результати дослідження показали, що частинки мають розмір 2–8 нм. На рис. 3.2 наведено гістограму розподілу частинок за розміром.

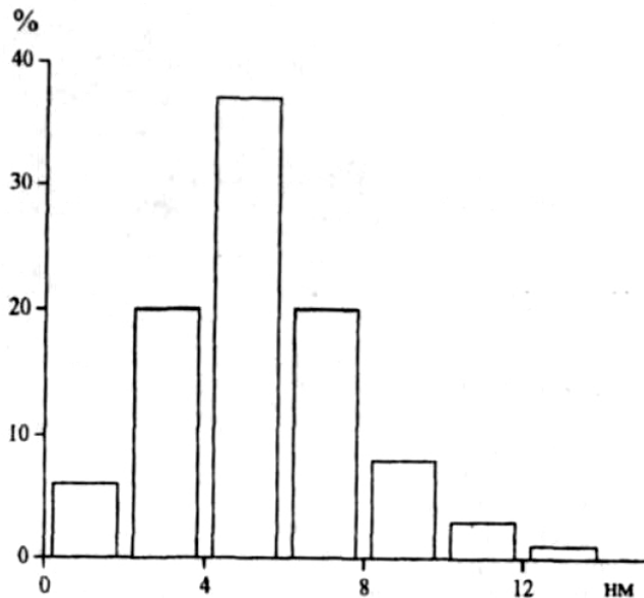


Рис. 3.2. Розподіл за розміром наночастинок свинцю, ізольованих у полімерній плівці

У полі-*n*-ксилиленових плівках були стабілізовані нанорозмірні частинки Pb, Zn, Cd, Ag, Mg, Mn.

Інформацію про процеси стабілізації наночастинок різних металів у полімерних плівках надає ІЧ-спектроскопія. Виявлено, що Zn, Pb і Ag не вносять помітних змін у ІЧ-спектри систем мономер-метал і полімер-метал. Це свідчить про відсутність сильної взаємодії, яка привела б до утворення металоорганічних сполук.

Іншу картину спостерігали для Магнію, коли у співконденсатах Магній-*n*-ксилилен з'явилися нові смуги 1210 і 1483 см^{-1} , що, ймовірно, пов'язано з перенесенням електрона від Магнію на бензенові кільця в комплексі Магній-*n*-ксилилен. При нагріванні з'являються нові смуги при 720 і 740 см^{-1} , що свідчить про перетворення низькотемпературного π -комплексу на σ -комплекс (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Смуги поглинання у спільних конденсатах металів із полі-*n*-ксилиленом (ППК) при 80–300 К

Метал	Смуги поглинання, см^{-1}	Т, К	Комплекси
Zn	855 1900 (підсил.)	80 120–300	π -комплекс групи $=\text{CH}_2$ з Zn π -комплекс Zn з ППК
Cd	855 1900 (підсил.)	80 120–300	π -комплекс групи $=\text{CH}_2$ з Cd π -комплекс Cd з ППК
Pb	865 1900 (підсил.)	80 120–300	π -комплекс групи $=\text{CH}_2$ з Pb π -комплекс Pb з ППК
Ag	860 1900 (підсил.) 1790	80 120–300 120–300	π -комплекс групи $=\text{CH}_2$ з Ag π -комплекс Ag з ППК π -комплекс Ag з ППК
Mg	1500 1483 1210 740 720	80 80–300 80–00 140–300 140–300	КПЗ Mg з ППК π -комплекс Mg з ППК π -комплекс Mg з ППК σ -комплекс Mg з ППК σ -комплекс Mg з ППК
Mn	1592 1578	80–300 80–300	стійкий π -комплекс Mn з мономером

Примітка: КПЗ – комплекс із перенесенням заряду

У просторових поліакриламідних гелях і згорнутих міцелах на основі Натрій дізооктилсульфосукцинату одержували наночастинки срібла.

При вивченні реакційної здатності наночастинок металів важливе значення має природа розчинника, особливо його полярність. Залежність радіуса сольватованих частинок від природи розчинника вивчено на прикладі наночастинок срібла, стабілізованих полімером полі-2-диметиламіноетил-метакрилатом. Із трьох розчинників – води, ацетону, толуену – найменший розмір частинок срібла (5 нм) спостерігали в ацетоні.

Полімери з інкорпорованими наночастинками металів відкривають широкі можливості для створення нових матеріалів. Наприклад, плівки полі-*n*-ксилилену, які утримують частинки срібла, виявили каталітичну активність у реакції окиснення метанолу. Встановлено високу чутливість плюмбумвмісних плівок до амоніаку. Запропоновано використовувати їх для виготовлення сенсорів на амоніак. Такі плівки мають на 4–5 порядків більшу чутливість порівняно з іншими.

Детально досліджено використання мономерів акрилового ряду для стабілізації наночастинок різних металів, особливо срібла. Одержані результати наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Низькотемпературна співконденсація пари металів і мономерів акрилового ряду

Співконденсовані компоненти	Продукти	Вихід полімеру
Монометалічні системи		
Акрилова кислота (АК)	АК	0%
Ag	Ag _n -ПАК (тверда плівка + АК)	≥ 30–50%, співконденсація ≤ 5–10%, конденсація прошарками

Співконденсовані компоненти	Продукти	Вихід полімеру
Mn	Mn _n -ПАК (тверда плівка + АК)	> 50%
Метилакрилат (МА)	МА	0%
Ag-МА розмір частинок 10–15 нм	Ag _n -(МА+ПМА) (золь) Ag _n -ПМА	1–3%, повільна полімеризація в атмосфері аргону
Mn-МА	Mn-ПМА	повільна полімеризація в атмосфері аргону
Sm-МА	Sm-ПМА (тверда плівка)	50%
Sn-МА	Sn-ПМА (тверда плівка)	50%
Pb-МА розмір частинок 5 нм	Pb _n -МА (суспензія)	0%
Біметалічні системи		
(Pb-Ag)-МА розмір частинок 5 нм	(Pb-Ag _n)-МА (золь) (Pb _n -Ag _n)-ПМА	0%, повільна полімеризація в атмосфері аргону
(Ag-Mn)-МА	(Ag _n -Mn _n +Mn)-ПМА	повільна полімеризація в атмосфері аргону

Примітка: ПАК – поліакрилова кислота, ПМА – поліметилакрилат

Створено установку (рис. 3.3), яка дає змогу одержувати біметалічні кріоорганодисперсії методом низькотемпературної конденсації у вакуумі пари двох різних металів і органічної сполуки (мономеру).

Конденсація пари металів, ліганду і, за необхідності, стабілізатора відбувається на стінках скляного реактора, охолоджуваного рідким азотом. Після закінчення конденсації зразок нагрівають і збирають на дні скляного реактора, звідки його беруть для дальших досліджень без порушення вакууму. В

результаті одержують різні типи золів і органодисперсій металів.

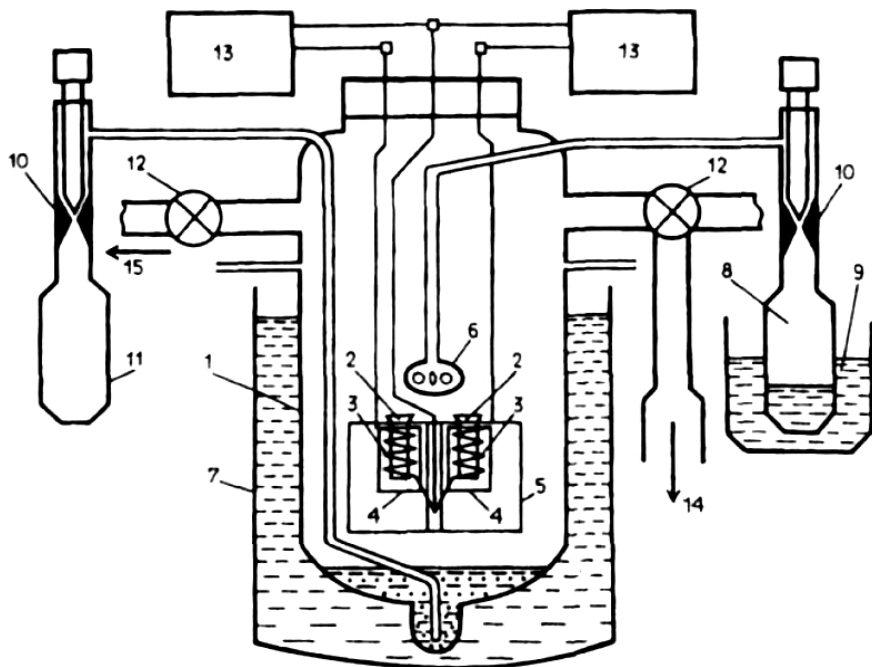


Рис. 3.3. Схема кріореактора: 1 – скляний реактор (0,1 Па), 2 – кварцові тиглі, 3 – вольфрамові випарники металів, 4 – керамічні трубки, 5 – екрануюча комірка випарників металів, 6 – сопло подавання пари органічного компоненту, 7 – склянка Д'юара з рідким азотом, 8 – скляна ампула з органічним лігандом, 9 – баня-термостат, 10 – тефлонові вентиля, 11 – колектор продуктів кріосинтезу, 12 – замкові вентиля, 13 – блоки живлення випарників металів, 14 – вихід до вакуумметра, 15 – вакуумна лінія

Перевага цього типу реакторів полягає у відносній простоті експерименту. При одночасній або послідовній конденсації пари металів і різних лігандів одержано низку нових металоорганічних молекул. Недоліком описаного кріореактора є складність визначення співвідношення реагентів та їх кількості.

Біметалічні кріоорганодисперсії одержували, використовуючи два незалежні випарники, змонтовані у напівпрепаративному скляному реакторі.

Вміст металів в органозолях визначали методом атомно-емісійної спектроскопії і рентгено-флуоресцентного аналізу.

Органозолі, які утворюються при повільному (протягом 1 години) нагріванні низькотемпературних співконденсатів, стійкі в атмосфері аргону впродовж кількох днів. Аналогічно поводить ся досліджена паралельно система Рb-МА. З органозолів Рb-МА і Ag-Rb-МА можна кількісно видалити випарений при кріосинтезі метилакрилат, що свідчить про відсутність полімеризації в умовах експерименту.

Отже, можна стверджувати, що Плюмбум, на відміну від Аргентуму, не ініціює полімеризацію метилакрилату. Більше того, навіть у подвійних системах Ag-Rb-МА наявність Плюмбуму перешкоджає полімеризації метилакрилату. Така поведінка, можливо, пояснюється неадитивною зміною властивостей наночастинок при переході від подвійних систем Рb-МА і Ag-МА до потрібної системи Ag-Rb-МА, або ж Плюмбум виступає інгібітором реакції полімеризації метилакрилату, а Аргентум – ініціатором.

Метилакрилат є менш ефективним стабілізатором наночастинок, ніж поліметилакрилат, який створює на поверхні наночастинок полімерну оболонку, що перешкоджає агрегації. Тому наночастинки свинцю й біметалічні частинки Ag-Rb в органозолях утворюють агрегати. В обох випадках розмір частинок не перевищує 5 нм, тобто менше діаметра наночастинок срібла (7–15 нм), одержаних в аналогічних умовах. У біметалічних системах спостерігається ефект впливу другого металу, його введення обмежує зростання провідності плівки з підвищенням температури.

Методами УФ-спектроскопії та динамічного світлорозсіювання вивчено властивості наночастинок срібла, стабілізованих полімерами. Здійснювали сумісну конденсацію пари срібла і 2-диметиламіноетилметакрилату у вакуумі на стінках скляної ємності, яку охолоджували рідким амоніаком.

При нагріванні до кімнатної температури одержані наночастинки срібла розміром 5–12 нм стабілізуються полімером.

На прикладі системи Ag-Pb-2-диметиламіноетилметакрилат було досліджено взаємний вплив металів. Синтез моно- і біметалічних частинок здійснювали сумісною низькотемпературною конденсацією пари компонентів на охолоджену до 77 К поверхню вакуумного реактора. Метод оптичної мікроскопії показав, що при підвищенні температури співконденсату в процесі плавлення формуються біметалічні наночастинки з рівномірним розподілом металів.

Встановлено, що в процесі низькотемпературного синтезу незначна частина (1–2%) 2-диметиламіноетилметакрилату полімеризується. Утворений полімер стабілізує органо-дисперсію, яка формується при плавленні співконденсату. За відсутності Плюмбуму частина Аргентуму окиснюється при полімеризації і зберіганні зразків на повітрі. Плюмбум має вищий відновний потенціал, ніж Аргентум. Присутність у співконденсаті Плюмбуму чи іншого відновника, наприклад гідроксіону, обмежує окиснення Аргентуму.

На прикладі системи Ag-Pb показано, що стійкість до окиснення одного з компонентів (Аргентуму) можна підвищити шляхом введення активнішого металу (Плюмбуму).

Наприкінці 1950-х рр. пару натрію, калію, магнію використовували для ініціювання низькотемпературної полімеризації. Найактивнішим виявився магній. Співконденсати пари магнію з акрилонітрилом, метилакрилатом, акриламідом та іншими мономерами швидко полімеризувалися у твердій фазі за низької температури.

Стабілізація наночастинок полімерами – найперспективніший напрям розвитку технології нанорозмірних частинок металів. Зусилля вчених спрямовані на розроблення нових видів мономерів і полімерів та використання природних полімерних матеріалів для стабілізації частинок металів.

Питання для самоконтролю

1. Чому при одержанні наночастинок необхідно використовувати стабілізатори?
2. Які переваги методу низькотемпературної стабілізації?
3. Наведіть приклади стабілізації наночастинок полімерами.
4. Опишіть пристрої для одержання металокомпозитних полімерів.
5. Які нанорозмірні частинки можуть бути стабілізовані у полі-*n*-ксилиленових плівках?
6. Обґрунтуйте залежність радіуса сольватованих частинок від природи розчинника.
7. Як одержують біметалічні кріоорганодисперсії?
8. Наведіть приклади практичного використання полімерів з утримуваними наночастинками.
9. Чому система з двома металами (Ag, Pb) щодо полімеризації метилакрилату (МА) поводить ся як система Pb-МА, а не як система Ag-МА?
10. Чому стабілізація наночастинок полімерами є найперспективнішим напрямом розвитку технології нанорозмірних частинок металів?

Тестові запитання для самоконтролю

1. При синтезі наночастинок методом хімічного відновлення як стабілізатор не використовують:
 - а) Натрій поліакрилат;
 - б) поверхнево-активні речовини;
 - в) халькогени;
 - г) поліетилен.
2. При одержанні наночастинок родію зі стабілізатором – блокспівполімером стирену з етиленоксидом – утворюються наночастинки діаметром:
 - а) 2–3 нм;
 - б) 4–5 нм;
 - в) 5–10 нм;
 - г) 10–15 нм.

3. У полі-*n*-ксилиленових плівках були стабілізовані нанорозмірні частинки таких металів:
- а) Na;
 - б) Mg;
 - в) Ti;
 - г) Cu.
4. Який метал спричинює помітні зміни ІЧ-спектрів систем мономер-метал і полімер-метал:
- а) Zn;
 - б) Mg;
 - в) Pb;
 - г) Ag.
5. Вміст металів в органозолях визначають методом:
- а) просвічувальної електронної мікроскопії;
 - б) сканувальної електронної мікроскопії;
 - в) зондової мікроскопії;
 - г) атомно-емісійної спектрометрії.
6. Одержання матеріалів, які містять наночастинки металів, ускладнюється:
- а) низькою температурою;
 - б) високим тиском;
 - в) високою активністю наночастинок;
 - г) великим розміром наночастинок.
7. Зв'язування катіонів Аргентуму з поліакрилат-аніонами молекулярної маси 450000 і 1250000 при ступені іонізації $\alpha = 1,0$ відбувається:
- а) кооперативно;
 - б) скоординовано;
 - в) хаотично;
 - г) некооперативно.
8. При одержанні наночастинок у міцелах, емульсіях, дендримерах і цеолітах як стабілізатори використовують:
- а) Натрій фосфат;
 - б) Натрій додецилфосфат;
 - в) Натрій сукцинат;

г) Натрій стеарат.

9. Плівки полі-п-ксилилену, які утримують наночастинки срібла, виявляють каталітичну активність у реакції:

а) відновлення оцтового альдегіду;

б) окиснення метанолу;

в) окиснення метанолу;

г) відновлення карбонових кислот.

10. Плівки полі-п-ксилилену, які утримують наночастинки свинцю, виявляють високу чутливість до:

а) NO_2 ;

б) NO ;

в) NH_3 ;

г) N_2O .

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК

Для вивчення атомної будови конструкційних матеріалів на нанорівні останнім часом зазвичай використовують ефекти квантової хімії. Розмір і фізико-хімічні властивості наночастинок тісно пов'язані і мають велике значення при вивченні хімічних перетворень. При цьому існують деякі відмінності у підході до дослідження властивостей частинок на поверхні і в об'ємі.

До основних методів визначення розміру і властивостей наночастинок у газовій фазі належать:

- іонізація фотонами й електронами з подальшим аналізом одержуваних мас-спектрів;
- атомне розпилення і селекція за масами нейтральних кластерів;
- електронна трансмісійна мікроскопія на сітках (інформація про розмір і форму частинок).

Для одержання інформації про частинки на поверхні використовують:

- трансмісійну і сканувальну електронну мікроскопію (інформація про розмір/форму частинок, їх розподіл і топологію);
- дифракцію електронів (інформація про розмір, фазу (тверда/рідка), про структуру і довжину зв'язку);
- сканувальну тунельну мікроскопію (визначення розміру, форми частинки і внутрішньої структури);
- адсорбцію газів (інформація про площу поверхні);
- фотоелектронну спектроскопію (визначення електронної структури);
- електропровідність (інформація про провідну зону).

Для визначення розміру і деяких властивостей наночастинок в об'ємі і в матриці також використовують різні методи.

Трансмісійна і сканувальна електронна мікроскопія, а також дифракція електронів дають знання про частинки в об'ємі. Для частинок в об'ємі використовують і низку інших методів.

Наприклад, за допомогою рентгенографії можна визначити розмір і внутрішню структуру частинок.

Методи електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) і ядерного магнітного резонансу (ЯМР) дають інформацію про електронну структуру. Для визначення внутрішньої структури елементів, передусім такого важливого елемента, як Ферум, активно використовують мессбауерівську спектроскопію і резонансне поглинання гамма-квантів ядрами атомів твердого тіла (гамма-резонанс). Енергія гамма-квантів невелика (150 кеВ); коли гамма-квант поглинається – ядро збуджується. Умова резонансу – однакова енергія збудження ядра і енергія квантового переходу, тобто різниця внутрішньої енергії ядра у збудженому і основному стані. Енергія переходу залежить від природи ядра і дає інформацію про мікроскопічну структуру твердих тіл. Метод прийнятний не до всіх елементів, найбільш інформативний він для аналізу Fe, Sn, Te.

4.1. Електронна мікроскопія

Мікроскопія – це основний метод визначення розміру наночастинок. Ідеться насамперед про електронну мікроскопію, де застосовують промінь із пучка прискорених електронів, і про різні варіанти зондових мікроскопів.

Електронна мікроскопія, в свою чергу, розвивається у двох основних напрямках:

- трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), у якій останнім часом виокремлюють мікроскопію високої роздільності;
- растрова сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ).

4.1.1. Трансмісійна електронна мікроскопія

Об'єкт у вигляді тонкої плівки просвічують пучком прискорених електронів з енергією 50–200 кеВ у вакуумі порядку 10^{-6} Па. Електрони, які пройшли крізь об'єкт і відхилилися його атомами на малі кути, потрапляють у систему магнітних лінз. У результаті на екрані і на фотоплівці

формується зображення внутрішньої структури. Досягається роздільність 0,1 нм, що відповідає збільшенню в 10^6 разів.

Роздільність залежить від природи об'єкта і способу його підготовки. Зазвичай досліджують плівки завтовшки 0,01 мкм, для збільшення контрастності використовують карбонові репліки. Сучасні ультрамікроскопи дають змогу отримати зріз завтовшки 10–100 нм. Метали досліджують у вигляді фольги. За допомогою трансмісійного мікроскопа можна одержувати дифракційні картини, які дають інформацію про кристалічність об'єкта.

4.1.2. Сканувальна електронна мікроскопія

Цей метод використовують здебільшого для вивчення поверхні частинок. Електронні промені стискаються магнітними лінзами в тонкий (1–10 мм) зонд, який послідовно переміщається по об'єкту, тобто сканує його. При взаємодії електронів з об'єктом виникає кілька типів випромінювання:

- вторинні і відбиті (віддзеркалені) електрони;
- електрони, які пройшли крізь зразок;
- рентгенівське гальмівне випромінювання;
- світлове випромінювання.

Будь-який із перелічених типів випромінювання можна реєструвати і перетворювати на електричні сигнали. Одержані сигнали підсилюються і передаються на електронно-променеву трубку. Аналогічна ситуація спотерігається в кінескопі телевізора. На екрані формується зображення, яке за потреби можна сфотографувати. Основна перевага методу – висока інформативність, а значний недолік – велика тривалість процесу. Висока роздільна здатність реалізується лише за малої швидкості розгортки. Метод використовують для частинок розміром понад 5 нм. Проблема пов'язана з товщиною зразка, яка обмежує використання методу. Для електронів з енергією 5 кеВ товщина зразка становить близько 50 нм. Щоб запобігти руйнуванню зразків, використовують спеціальні способи їх приготування. Крім того, завжди слід мати на увазі, що у зразках може відбуватися агрегація частинок під дією променя.

Одним із способів підготовки зразків є застосування ультрамікротомів. Використовують також хімічні методи, зокрема розчинення матриці. Вигляд одержуваної при мікроскопічному дослідженні гістограми часто залежить від методу одержання зразка.

У 80-х рр. ХХ ст. в електронній мікроскопії відбувся потужний прорив. Були створені мікроскопи з комп'ютерним аналізом елементного складу на базі спектрометра енергетичних витрат. Спектрометрію енергетичних витрат використовували в комбінованих методах ПЕМ і СЕМ. Перекомпонування системи магнітних призм дало змогу регулювати контрастність зображення, яка залежить від кута падіння, атомного номера й коефіцієнта віддзеркалення. На сучасних приладах можна одержувати селективні зображення елементів від Бору до Урану з роздільністю 0,5 нм і чутливістю до 10^{-20} г, що для Кальцію, наприклад, становить 150 атомів. Отримати таку інформацію можна за допомогою електронної мікроскопії високої роздільності.

Важливий етап у розвитку електронної мікроскопії пов'язаний із розробленням методів комп'ютерної обробки зображень. Комп'ютерна обробка дає змогу одержувати гістограми форми, орієнтації і розмірів. Можна виокремлювати елементи структури, проводити статистичну обробку, обчислювати локальну мікроконцентрацію, визначати параметри кристалічної решітки. За допомогою вмонтованих у прилади процесорів можна гнучко керувати комп'ютером.

4.2. Зондова мікроскопія

Зондові мікроскопи – це базові фізичні метрологічні інструменти ХХІ століття. За допомогою їх можна не тільки вимірювати, а й формувати і досліджувати наноструктури. У 1981 р. Г.К. Бінніг і Г. Рорер створили сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ або STM – *scanning tunneling microscope*), а в 1986 р. вони одержали Нобелівську премію. Мікроскоп дає змогу досліджувати поверхню з нанометровою просторовою роздільністю. Всі сканувальні зондові мікроскопи об'єднує

спосіб отримання інформації про властивості досліджуваної поверхні.

Основна деталь такого мікроскопа – зонд, який перебуває в механічному контакті з поверхнею. При цьому між зондом і зразком встановлюється баланс взаємодії. Цей баланс врівноважує сили притягання і відштовхування (електричні, магнітні, ван-дер-ваальсові), процеси обміну тунельними електронами і фотонами.

Після встановлення балансу починається сканування. Зонд пересувається рядок за рядком над ділянкою поверхні. Рух здійснюється за допомогою п'єзоманіпулятора. Зразок може переміщуватися у трьох напрямках.

Сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ) – один із найважливіших сучасних методів дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою просторовою роздільною здатністю. Хоча стосовно наночастинок термін «мікроскопія» не відображає сутності процесу і слід було б говорити про «наноскопію».

Останнім часом створено кілька різновидів сканувальних зондових мікроскопів – приладів, у яких досліджувана поверхня сканується спеціальною голкою-зондом, а результат реєструється у вигляді тунельного струму (тунельний мікроскоп), механічного відхилення мікродзеркала (атомно-силовий мікроскоп), локального магнітного поля (магнітний силовий мікроскоп), електростатичного поля (електростатичний силовий мікроскоп) та іншими способами.

Сканувальний зондовий мікроскоп схематично зображено на рис. 4.1.

Зонд являє собою тонке металеве (вольфрамове) вістря, на кінці якого міститься лише один атом; діаметр вістря – 0,2 нм (рис. 4.2, 1). П'єзоелектричні датчики дають змогу встановлювати зонд на відстані 1–2 нм від досліджуваної поверхні (рис. 4.2, 3).

Зонд переміщується уздовж поверхні (рис. 4.2, 2), виконуючи растрове сканування. При цьому зміна напруги на електроді п'єзоелемента у ланцюзі зворотного зв'язку, з

великою точністю повторюючи рельєф поверхні зразка, записується у пам'яті комп'ютера у вигляді залежності $Z = f(x, y)$, а потім відтворюється за допомогою спеціального програмного забезпечення засобами комп'ютерної графіки.

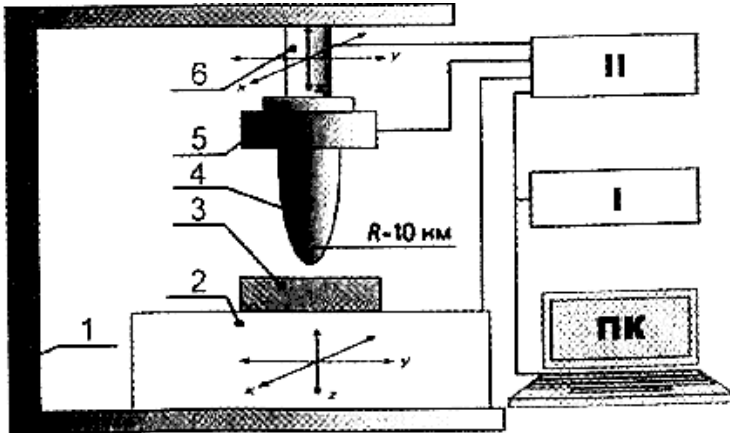


Рис. 4.1. Типова схема сканувального зондового мікроскопа (I – програмне забезпечення комп'ютера; II – контролер):
 1 – станина, 2 – трикоординатний автоматичний столик,
 3 – досліджувана поверхня, 4 – зонд, 5 – датчик положення зонда,
 6 – просторовий п'єзодатчик

За змінами напруги на зонді комп'ютер будує тривимірне зображення поверхні. При цьому роздільна здатність мікроскопа досягає атомного рівня, тобто можна побачити окремі атоми, розміри яких становлять 0,2 нм.

За допомогою сканувального тунельного мікроскопа можна «розтинати» молекулу; відірвавши від молекули кілька атомів, досліджувати їхні електронні властивості; можна примусити атоми притягуватися до вістря зонда або відштовхуватися від нього; можна також пересувати атоми вздовж поверхні.

У всіх зондових пристроях аналіз відповідної взаємодії здійснюється при підтримці сталого зазору між зондом і зразком за схемами режиму контакту або переривчастого контакту.

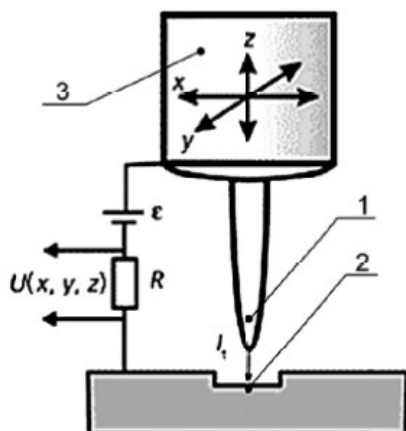


Рис. 4.2. Схема сканувального тунельного мікроскопа: 1 – зонд, 2 – досліджувана поверхня, 3 – п'єзодатчик

Принцип дії атомно-силового мікроскопа (АСМ або *AFM* – *atomic-force microscope*) ґрунтується на використанні сили міжатомних зв'язків речовини. На малій відстані між двома атомами ($\approx 1 \text{ \AA}$) виникають сили відштовхування, а на великій – сили тяжіння. Як відомо, аналогічні сили діють між будь-якими зближуваними тілами. В атомно-силовому мікроскопі є сканувальна поверхня (рис. 4.3, 3) і зонд у вигляді алмазної голки (рис. 4.3, 1). Електронна хмара вістря алмаза тисне на електронні хмари окремих атомів зразка, породжуючи відштовхувальну силу, яка змінюється відповідно до рельєфу поверхні.

У більшості атомно-силових мікроскопів використовують оптичні датчики. Промінь лазера падає під кутом на поверхню левера і віддзеркалюється у центр чотирисекційного фотодіода. При згинанні левера виникає різниця сигналів відповідних ділянок фотодіода. Різниця сигналів правого й лівого сегментів, які відображають сили тертя при скануванні, вводиться у комп'ютер, фіксується на моніторі, проходить крізь пропорційні й інтегральні ланки зворотного зв'язку, порівнюється з опорним; різниця підсилюється і передається на електрод п'єзоманіпулятора. В результаті зразок переміщується у вертикальному напрямку.

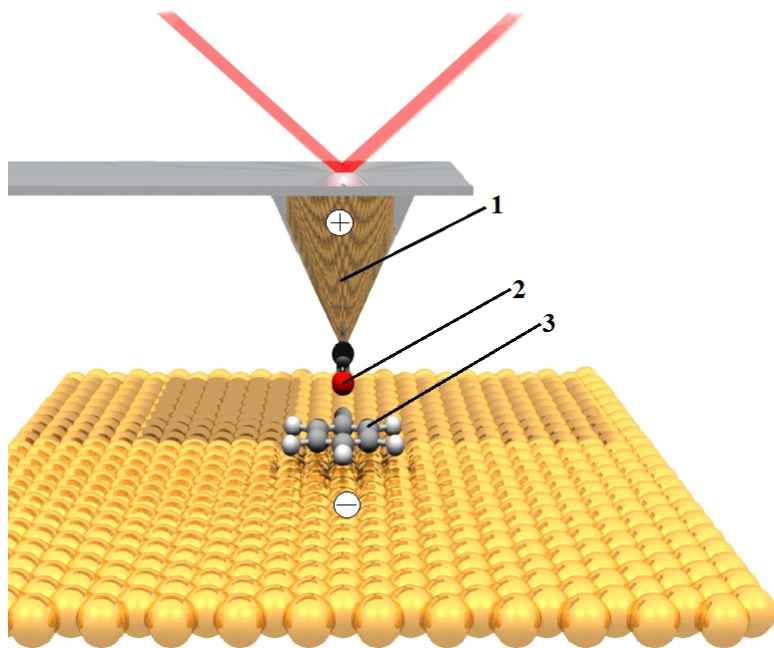


Рис. 4.3. Принцип дії атомно-силового мікроскопа: 1 – голка зонда, 2 – електрон, 3 – досліджувана поверхня

В атомно-силовому мікроскопі можливий також режим переривчастого контакту. Для цього застосовують додатковий п'єзоманіпулятор, який генерує вимушені коливання левера. Сили взаємодії зонда і зразка, їхня фізична природа і характер складні. Вони визначаються поверхневими й геометричними характеристиками матеріалу зонда і зразка, властивостями середовища, в якому проводять дослідження. Тиск зонда значний, близько 10^9 Па, він може перевищувати міцність багатьох матеріалів. Для підкладок зазвичай використовують слюду і графіт. Ці матеріали пластинчасті і мають гладеньку поверхню. АСМ уможливають дослідження без руйнування зразків.

За допомогою атомно-силової мікроскопії можна не тільки побачити окремі атоми, а й вибірково впливати на них, зокрема переміщувати атоми на поверхні. Використовуючи метод АСМ, учені розробили двовимірні наноструктури. Наприклад, у

дослідному центрі компанії ІВМ шляхом послідовного переміщення атомів Ксенону на поверхні монокристалу нікелю працівники змогли викласти літери логотипу компанії, при цьому використали 35 атомів Ксенону. При виконанні таких маніпуляцій виникають чималі труднощі. Зокрема, необхідно створити умови для надвисокого вакууму (10^{-9} Па), охолоджувати підкладку й мікроскоп до наднизької температури (4–10 К); поверхня підкладки має бути атомарно чиста і атомарно гладенька, для чого використовують спеціальні методи її підготовки. Охолоджують поверхню для зменшення поверхневої дифузії висаджуваних атомів.

Атомно-силовий мікроскоп можна використовувати для визначення рельєфу поверхні різних речовин (провідників, ізоляторів, напівпровідників) на нанорівні. За його допомогою можна спостерігати будь-які дефекти структури, локалізовані на досліджуваній поверхні, а також домішки. Крім того, АСМ дає змогу виявити межі різних блоків, наприклад доменів у кристалах. На перших мікроскопах такого типу тиск вістря був надто високий і спотворював форму багатьох біологічних молекул, розчавлював їх або виштовхував із зони сканування.

У нових моделях сканувальних мікроскопів тиск зонда на досліджувану поверхню знизили у 10 разів. Відтоді вчені за допомогою АСМ почали ефективно вивчати біологічні об'єкти, наприклад віруси, гени, а передусім ДНК. Так було відкрито шлях до розвитку біомолекулярної нанотехнології.

Бельгійські та італійські хіміки розробили методика, яка дає змогу за допомогою АСМ переносити на підкладку окремі органічні молекули. Для експерименту, який здійснювали за кімнатної температури, використовували довгі полімерні молекули у формі ланцюгів, що утримувалися за рахунок хемосорбції на голці АСМ, покритій шаром золота.

При зближенні голки з кремнієвою підкладкою, покритою спеціальною речовиною з хімічними активними групами $-NH_2$, виникав міцний ковалентний зв'язок між ланцюгом і підкладкою. Цей зв'язок був міцніший, ніж зв'язок $C-Au$, за рахунок якого ланцюг тримався на голці АСМ. Тому при

віддаленні голки від підкладки ланцюг відривався і залишався на підкладці.

Результат цього дослідження свідчить про принципову можливість здійснення хімічних реакцій між кількома молекулами, доставленими голкою АСМ у задану точку поверхні.

Зонд растрового термічного мікроскопа являє собою найменший у світі термометр; він дає змогу вимірювати поверхневі зміни температури в десятитисячні частки градуса на довжині кількадесят нанометрів. Це вольфрамовий дріт із нікелевим покриттям. Між покриттям і дротом є прошарок діелектрика, і лише в точці вершини вольфрам і нікель контактують. Такий вольфрамо-нікелевий зонд працює як термопара, генеруючи напругу, пропорційну температурі навколишнього середовища. Таким чином, зміна теплоти проявляє топографію досліджуваної поверхні.

Російські науковці розробили комплекс нанотехнологічного обладнання «УМКА» (рис 4.4) для роботи на атомно-молекулярному рівні в галузях фізики, хімії, біології, медицини, генетики та інших фундаментальних і прикладних наук.

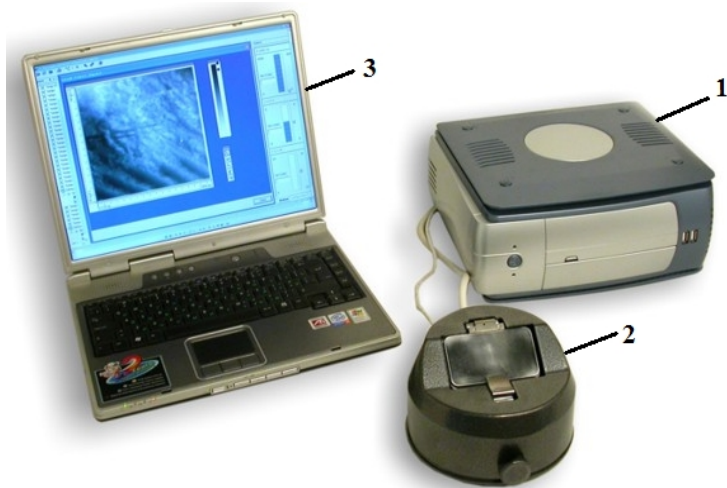


Рис. 4.4. Нанотехнологічне обладнання «УМКА»: 1 – система віброзахисту, 2 – тунельний мікроскоп, 3 – комп’ютер зі спеціальним програмним забезпеченням

Комплект «УМКА» використовують для аналізу стану покриттів і поверхонь оброблюваних деталей, для експрес-аналізу в криміналістичних і медичних лабораторіях, для дослідження електропровідних поверхонь.

4.3. Дифракційні методи

Ці методи охоплюють дифракцію рентгенівських променів і нейтронів і порівняно з електронною мікроскопією є вузькоспеціалізованими. Водночас аналіз дифракційних рефлексів, зумовлених структурою атомів окремих частинок, придатний для дуже малих частинок.

4.3.1. Рентгенографія

Взаємодія рентгенівських променів із кристалами, частинками металів, молекулами зумовлює їх розсіювання. З початкового пучка променів із довжиною хвилі $\lambda = 0,5\text{--}5 \text{ \AA}$ виникають вторинні промені такої самої довжини хвилі, спрямованість та інтенсивність яких пов'язані з будовою об'єкта. Інтенсивність дифрагованого променя залежить також від розміру й форми об'єкта. Полікристалічні частинки зумовлюють виникнення конусів вторинних променів, кожен конус відповідає визначеній сім'ї кристалічних площин. Якщо кристалики малі і їх багато – конус буде суцільний, про що свідчить нерівномірна чорнота кільця.

Кристал – це природна дифракційна кристалічна решітка, яка має чітку періодичність. Кристали для дослідження повинні мати розмір близько 0,1 мм і абсолютно правильну структуру. Для визначення структури середньої складності, яка налічує 50–100 атомів в елементарній комірці, вимірюють інтенсивність сотень і навіть тисяч відбитків. Цей процес здійснюють, використовуючи мікроденсиметри і дифрактометри, керовані ЕОМ. Раніше для таких операцій потрібні були місяці, а зараз це можна зробити за один день.

Досліджуючи аморфні матеріали і не до кінця упорядковані частинки в полікристалах, за допомогою рентгенографії можна визначити фазовий склад, розміри й орієнтацію зерен (текстуру).

Широко використовується метод малокутового розсіювання, який дає змогу вивчати просторову неоднорідність із розміром 5–10 Å. Застосовують цей метод для дослідження пористих високодисперсних матеріалів, сплавів.

Рентгенографія матеріалів – це галузь досліджень рівноважного й нерівноважного стану матеріалів, фазового складу, фазових діаграм, залишкового напруження тощо на основі рентгенівських дифракційних методів.

4.3.2. Дифракція нейтронів

Нейтрон – це частинка, яка за своїми властивостями підходить для аналізу різних матеріалів. Ядерні реактори дають теплові нейтрони з максимальною енергією 0,06 eV, якій відповідає хвиля де Бройля з $\lambda = 1 \text{ Å}$, сумірна з величинами міжатомних відстаней. На цьому ґрунтується метод структурної нейтронографії. Сумірність енергії теплових нейтронів із тепловими коливаннями атомів і груп молекул використовують для аналізу в нейтронній спектроскопії, а наявність магнітного моменту створює основу магнітної нейтронографії.

4.4. Інші методи

4.4.1. Рентгено-флуоресцентна спектроскопія

Метод заснований на збудженні атомів досліджуваної речовини випромінюванням малопотужної рентгенівської трубки. При цьому виникає вторинне флуоресцентне випромінювання, яке потрапляє на диспергувальний кристал-аналізатор і, відбившись від нього, реєструється пропорційним детектором. Кристал-аналізатор і детектор переміщуються гоніометром. При цьому кожному зафіксованому положенню гоніометра відповідає певна довжина хвилі вторинного випромінювання, обрана аналізатором. Елементний склад зразка характеризується спектральними лініями, а їхня інтенсивність зумовлена кількісним вмістом елементів у зразку. Концентрацію зазвичай обчислюють за допомогою ЕОМ шляхом порівняння з результатами аналізу стандартних зразків.

Рентгено-флуоресцентний метод дає змогу швидко і з високою точністю аналізувати практично всі елементи періодичної системи у твердих, рідких, порошкоподібних і плівкових зразках.

4.4.2. Мас-спектроскопія

Метод використовує розподіл іонізованих частинок за їхньою масою на основі взаємодії магнітного й електричного полів. У динамічних приладах аналізують час, протягом якого іони долають певну відстань. У квадрупольному мас-спектрометрі розділення іонів здійснюється в поперечному електричному полі, яке створює квадрупольний конденсатор. Важкі іони відстають у польоті від легких. Відбувається розшарування іонного пакету. Це пояснюється тим, що у вихідному пакеті енергія всіх іонів однакова, а їх швидкість і час прольоту аналізатора зворотно пропорційні квадратному кореню з маси.

4.4.3. Фотоелектронна спектроскопія

Метод заснований на вимірюванні енергії спектрів електронів, які вилітають при фотоелектронній емісії. Аналізується випускання електронів твердими тілами під дією фотонів. Метод дає змогу досліджувати розподіл електронів у зоні провідника, аналізувати склад речовини, тип хімічного зв'язку.

У металах відбуваються значне відбиття фотонів і взаємодія з електронами провідності, квантовий вихід малий ($\approx e/1$ фотон), що обмежує використання методу.

4.5. Порівняння спектральних методів аналізу елементів

У даному розділі розглянуто не всі методи, які використовують для аналізу наночастинок різних елементів.

Порівняти між собою методи аналізу елементів практично неможливо через їхнє розмаїття й різні умови використання. Тому обмежимося варіантами деяких найпоширеніших спектральних методів (табл. 4.1). Важливими характеристиками будь-якого методу є межа виявлення і маса (об'єм) проби.

Таблиця 4.1

Порівняльний аналіз спектральних методів

Метод	Межа виявлення, %	Маса (об'єм) проби
Атомно-емісійний спектральний аналіз	10^{-7} – 10^{-4}	10–100 мг
Атомно-абсорбційний аналіз	10^{-8} – 10^{-5}	0,1–1,0 мг
Атомно-флуоресцентний аналіз	10^{-8} – 10^{-6}	1–5 мл
Рентгено-флуоресцентний аналіз	10^{-5} – 10^{-4}	0,1 мг
Спектрофотометрія	10^{-4} – 10^{-3}	0,2–10 мл
Лазерна мас-спектрографія	10^{-8} – 10^{-5}	5–100 мг

Деякі проблеми аналізу малих кластерів і наночастинок металів пов'язані з відтворенням розмірів наночастинок, одержаних різними методами, на мікро- й макрорівнях.

Ускладнення при дослідженні наночастинок виникають при одночасному використанні кількох методів аналізу. Розв'язання цієї проблеми має особливе значення для нанохімії. Для більшості хімічних перетворень за участі частинок розміром близько 1 нм, які містять до 10 атомів, неможливо встановити стехіометричне рівняння реакції. Це пов'язано з тим, що ці реакції здійснюються здебільшого в нерівноважних умовах і практично неможливо проконтролювати зміни концентрації та складу вихідних речовин і кінцевих продуктів. Методи дослідження складу, розміру, властивостей наночастинок потребують дальшого розвитку й удосконалення.

Таким чином, для вивчення індивідуальних наночастинок у газовій фазі і в об'ємі наноструктур використовують різні методи. Але для всебічного дослідження наночастинок металів, які мають високу активність і здатні змінювати її залежно від кінетичних і термодинамічних умов, необхідний розвиток нових методів. При цьому такі методи повинні не тільки вимірювати, а й детально контролювати зміну властивостей наночастинок у

процесі їх утворення, подальшої самоорганізації і встановлення на цій основі функціонуючого нанотехнологічного обладнання.

Питання для самоконтролю

1. Які методи використовують для визначення розміру й деяких властивостей наночастинок у газовій фазі?
2. Які методи використовують для визначення розміру й деяких властивостей наночастинок в об'ємі і в матриці?
3. Які основні напрями розвитку електронної мікроскопії?
4. Поясніть сутність трансмісійної електронної мікроскопії.
5. Для чого здебільшого використовують сканувальну електронну мікроскопію?
6. Які існують модифікації зондових мікроскопів?
7. Які методи належать до дифракційних?
8. На чому заснований метод рентгено-флуоресцентної спектроскопії?
9. Чим відрізняється мас-спектроскопія від фотоелектронної спектроскопії?
10. Наведіть межу виявлення і величину маси (об'єму) проб у спектральних методах.

Тестові запитання для самоконтролю

1. Межа виявлення атомно-флуоресцентного аналізу становить:
 - а) 10^{-7} – 10^{-4} %;
 - б) 10^{-8} – 10^{-6} %;
 - в) 10^{-8} – 10^{-5} %;
 - г) 10^{-5} – 10^{-4} %.
2. Межа виявлення лазерної мас-спектрографії становить:
 - а) 10^{-7} – 10^{-4} %;
 - б) 10^{-8} – 10^{-6} %;
 - в) 10^{-8} – 10^{-5} %;
 - г) 10^{-5} – 10^{-4} %.
3. Об'єм проби, який використовується для аналізу зразків методом спектрофотометрії, становить:
 - а) 1,0–5,0 мл;

- б) 5,0–10,0 мл;
 - в) 0,2–10,0 мл;
 - г) 10,0–100,0 мл.
4. Маса проби, яка використовується для аналізу зразків атомно-абсорбційним методом, становить:
- а) 0,1–1,0 мг;
 - б) 1,0–5,0 мг;
 - в) 0,2–5,0 мг;
 - г) 5,0–10,0 мг.
5. Метод фотоелектронної спектроскопії ґрунтується:
- а) на дифракції рентгенівських променів і нейтронів;
 - б) на використанні розподілу іонізованих частинок за масою на основі взаємодії магнітного й електричного полів;
 - в) на вимірюванні енергії спектрів електронів, які вилітають при фотоелектронній емісії;
 - г) на збудженні атомів досліджуваної речовини випромінюванням малопотужної рентгенівської трубки.
6. Метод мас-спектроскопії ґрунтується:
- а) на дифракції рентгенівських променів і нейтронів;
 - б) на використанні розподілу іонізованих частинок за масою на основі взаємодії магнітного й електричного полів;
 - в) на вимірюванні енергії спектрів електронів, які вилітають при фотоелектронній емісії;
 - г) на збудженні атомів досліджуваної речовини випромінюванням малопотужної рентгенівської трубки.
7. Метод рентгенофлюоресцентної спектроскопії ґрунтується:
- а) на дифракції рентгенівських променів і нейтронів;
 - б) на використанні розподілу іонізованих частинок за масою на основі взаємодії магнітного й електричного полів;
 - в) на вимірюванні енергії спектрів електронів, які вилітають при фотоелектронній емісії;
 - г) на дослідженні речовини за допомогою випромінювання малопотужної рентгенівської трубки.
8. До методів визначення розміру і властивостей наночастинок у газовій фазі не належать:

- а) іонізація фотонами й електронами з дальшим аналізом одержуваних мас-спектрів;
 - б) атомне розпилення і селекція за масою нейтральних кластерів;
 - в) електронна просвічувальна мікроскопія на сітках;
 - г) дифракція електронів.
9. Для одержання інформації про наночастинки на поверхні не використовують метод:
- а) просвічувальної і сканувальної електронної мікроскопії;
 - б) атомного розпилення і селекції за масою нейтральних кластерів;
 - в) електронної трансмісійної мікроскопії на сітках;
 - г) дифракції електронів.
10. Інформацію про наночастинки в об'ємі дає такий метод:
- а) трансмісійна і сканувальна електронна мікроскопія;
 - б) атомне розпилення і селекція за масою нейтральних кластерів;
 - в) електронна трансмісійна мікроскопія на сітках;
 - г) іонізація фотонами й електронами з дальшим аналізом одержуваних мас-спектрів.

РОЗДІЛ 5. ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК І НАНОМАТЕРІАЛІВ

За класифікацією «нанодерево» (див. розділ 1.3) властивості нанокompозитів поділяються на фізичні, механічні, хімічні, біологічні та комбіновані. На рис.5.1 наведено схему категорій четвертої гілки «нанодерева» – властивості.

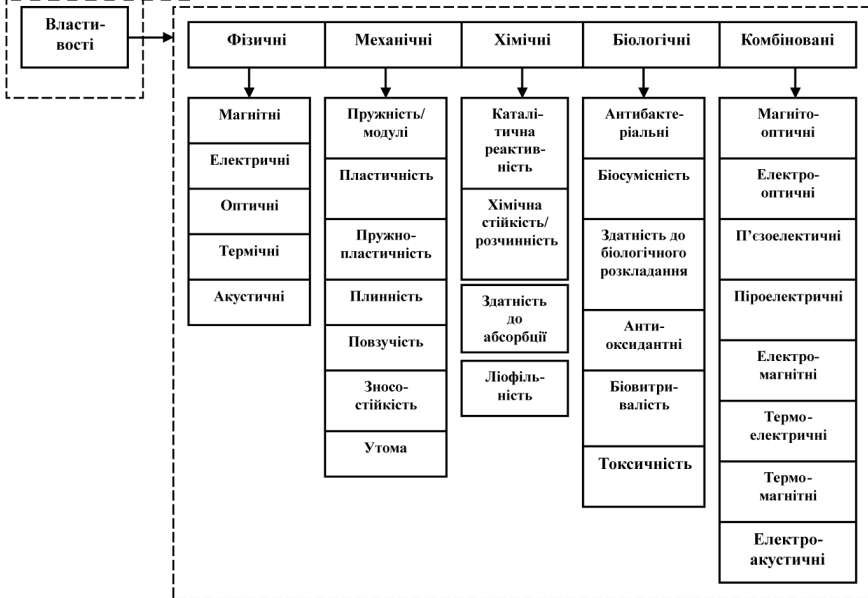


Рис. 5.1. Схема категорій критерію «Властивості наноструктурних композитів»

Висока активність кластерів і наночастинок металів пов'язана передусім із некомпенсованістю поверхневих зв'язків. Фактично атоми, кластери й частинки металів поділяються на вільні, тобто безлігандні, та ізольовані, або сольватовані, які складаються з ядра і стабілізуючого ліганда. Вплив лігандної оболонки на властивості металевого ядра не вивчено через відсутність квантово-хімічних методів дослідження. Стабільність і активність безлігандних та ізольованих частинок неоднакові. Перетворення вихідних частинок на продукти

реакції зазвичай пов'язане з подоланням потенційного бар'єра, який називається енергією активації ($E_{\text{акт}}$) хімічної реакції. Наявність потенційного бар'єра зумовлена тим, що кожна хімічна частинка – молекула, радикал, іон, атом – енергетично є більш-менш сталим утворенням. Перебудова реагуючих частинок потребує розриву чи послаблення окремих хімічних зв'язків, для чого необхідно витратити енергію.

Згідно зі схемою, наведеною нижче, це багатofакторний процес конкуруючих послідовно-паралельних реакцій з енергією активації $E_{\text{акт}} = 0$.



Очевидно, що кожне утворення на схемі можна ототожнити з вихідним станом і розглядати його як нанореактор. Таким чином здійснюються реакції у газовій фазі, коли зі збільшенням кількості атомів відбувається формування металевого ядра як носія властивостей компактного металу.

На властивості наночастинок впливають насамперед їх розмір і кількість атомів у частинці. Наразі не всі елементи вивчено досконально; бракує спеціальних методів і приладів. Тому загальні висновки про властивості наночастинок робити не можна. Розглянемо окремі приклади і тенденції.

5.1. Розмір і форма наночастинок

Відомо, що основною відзнакою наночастинок і наноматеріалів є залежність їхніх властивостей від розміру частинок. Цю особливість можна проілюструвати таким простим і наочним прикладом. Якщо ми виготовимо з Натрій хлориду (кухонної солі) куб із ребром 1 м, його смак, поза сумнівом, буде солоний. З цього куба випиляємо менший, із ребром 1 см. Смак при цьому не зміниться. Ще зменшимо довжину ребра до 1 мм (10^{-3} м), до 1 мкм (10^{-6} м) – кубики будуть солоні. Коли ж наш уявний кубик зменшити до довжини ребра 100 нм (10^{-7} м), ми з подивом відчуємо, що смак його став солодким. При довжині ребра 50 нм кубик зробиться кислим, а при 20 нм – зовсім утратить смак. Це, звісно, приблизна і досить

груба аналогія, яка, втім, допомагає зрозуміти специфіку властивостей наноб'єктів.

Вимірюваний розмір наночастинки завжди залежить від конкретного методу, який використано для вивчення, вимірювання та візуалізації частинок. Будь-яка вимірювана частинка взаємодіє з навколишнім середовищем відповідно до своїх специфічних фізичної будови та хімічного складу. Це означає, що розміри частинки, встановлені різними методами, можуть різнитися.

Префікс нано- загалом означає одну мільярдну частку основної одиниці, наприклад, метра, кілограма, секунди тощо. Нанометр – дуже мала величина. Такий розмір мають великі молекули або дрібні, невидимі неозброєним оком частинки. Властивості таких частинок відрізняються як від окремих атомів, так і від речовини, що містить значно більшу кількість атомів. В табл. 5.1 наведено розміри об'єктів нанохімії.

Таблиця 5.1

Об'єкти нанохімії

	Одиничні атоми	Кластери	Наночастинки	Компактна речовина
Діаметр, нм	0,1–0,3	0,3–10	10–100	понад 100
Кількість атомів	1–10	10–10 ⁶	10 ⁶ –10 ⁹	понад 10 ⁹

Контролювати розмір наночастинок можна за допомогою полімерної матриці, наприклад з полі(октадецилсилоксану). В цьому разі матриця відіграє роль стабілізатора. Також можна контролювати розмір наночастинок за рахунок зміни діаметра дендримеру чи його кінцевих функціональних груп.

Наночастинки найчастіше мають сферичну форму, хоча можуть утворюватися частинки інших форм, зокрема й неправильної форми, що залежить від багатьох факторів: рН середовища, матеріалу, з якого виготовлено катод і анод (в електрохімічних процесах). Наприклад, на платинових катодах

утворюються наночастинки срібла сферичної форми, а на катодах з алюмінію осідають тільки плівки.

Методом фотовідновлення Аргентум(I) нітрату в присутності полікарбонових кислот можна отримувати наночастинки потрібних форми й розміру. В такий спосіб одержали сферичні і стрижнеподібні частинки срібла, стрижнеподібні частинки кобальту, кубічні алмазні частинки.

Але це окремі приклади, а загальної теорії, згідно з якою можна було б передбачувати розмір і форму одержуваних у конкретному процесі частинок, сьогодні не існує.

5.2. Нанорозмірні ефекти в нанохімії

Розмірні ефекти – це явища, які проявляються у зміні фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності речовини залежно від кількості атомів або молекул у частинці; розмірні ефекти відбуваються в області менше 100 атомно-молекулярних діаметрів.

Виявлення розмірних ефектів – одна з основних відмінностей нанохімії від хімічних перетворень за звичайних умов перебігу реакції. Розрізняють два типи розмірних ефектів: внутрішній і зовнішній. Внутрішній, або власний розмірний ефект, пов'язаний зі специфічними змінами в об'ємних і поверхневих властивостях як індивідуальних частинок, так і одержаних унаслідок їх самоорганізації ансамблів.

Зовнішній ефект є розмірно залежною відповіддю на зовнішнє поле чи дію сил, незалежних від внутрішнього ефекту.

Експерименти з внутрішнім розмірним ефектом спрямовані на вирішення проблем електронних і структурних властивостей кластерів. До них належать хімічна активність, потенціал іонізації, енергія зв'язку між атомами в частинці і між частинками, кристалографічна структура, температура плавлення й оптичні властивості.

Специфічні розмірні ефекти сильніше проявляються у малих частинках, особливо характерних для нанохімії, де переважає нерегулярна залежність властивостей від розмірів.

Зменшення розміру частинок різко збільшує відносну величину адгезивних сил між частинками.

Залежність активності від розміру частинок, які беруть участь у реакції, може бути пов'язана зі зміною властивостей частинок при їх взаємодії з адсорбованим реагентом, із кореляцією між геометричною структурою електронної оболонки, симетрією межових орбіталей металевої частинки відносно орбіталей адсорбованої молекули.

У нанохімії частинок металів, складених із невеликої кількості атомів, відсутня чітка межа між фазами, тож замало розвинути уявлення про те, скільки атомів того чи того елемента потрібно для спонтанного виникнення кристалічного зародка, який ініціює утворення наноструктури. При дослідженні впливу частинки елемента на його властивості важливого значення також набуває поверхня, на якій перебуває частинка, і природа стабілізуючого ліганда.

5.2.1. Вплив розміру наночастинок металу на їхню відносну активність при різній температурі

Дослідження активності наночастинок металів у широкому температурному діапазоні дає змогу одержати важливу інформацію про сумісний вплив температури й розміру на активність наночастинок. При вивченні безлігандних кластерів експериментатори зіткнулися з підвищенням активності частинок при зниженні температури.

На рис. 5.2 наведено лінійну залежність відносної активності частинок від їх розміру. Наразі вже відомо, що залежність активності від розміру частинок змінюється не лінійно, як показано на рис. 5.2, а має оптимум. Пошуки таких оптимумів – одне з завдань нанохімії.

Як видно з рисунка, найвищу хімічну активність мають найменші наночастинки. У процесі конденсації, якщо вона не ускладнена агрегацією, атоми й невеликі кластери металів можуть утворювати молекулярні комплекси і навіть вступати в реакції за наднизької температури. При цьому активність димерів може бути вищою навіть порівняно з активністю атомів.

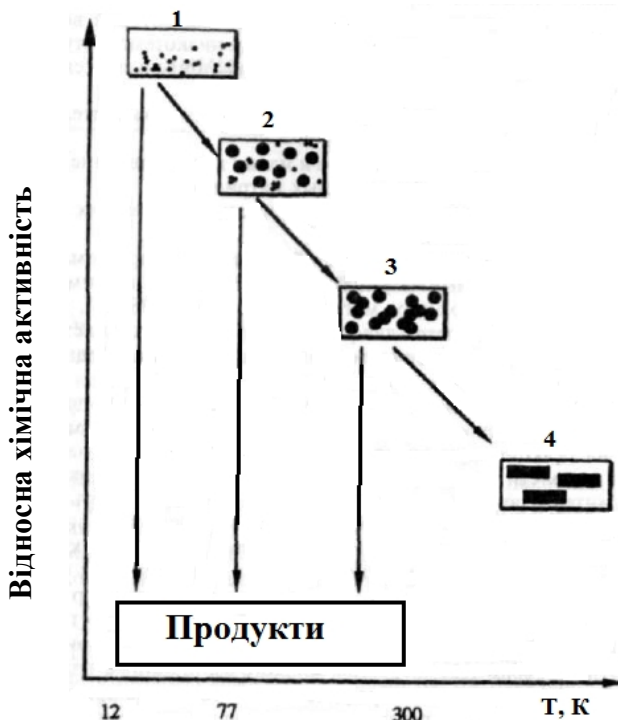


Рис. 5.2. Вплив розміру частинок металу на їх хімічну активність за різної температури: 1 – атоми, димери, тримери (1 нм), 2 – наночастинки, комплекси (1–10 нм), 3 – органозолі, наночастинки, агрегати (≥ 10 нм), 4 – компактний метал

Фактори, які впливають на хімічну активність частинок металів:

- швидкість конденсації;
- співвідношення метал/ліганд;
- температура підкладки;
- тиск у кріохімічному реакторі.

5.2.2. Каталітичні властивості наночастинок металів

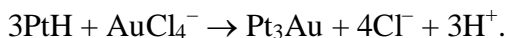
Результати дослідження об'єктів нанохімії найчіткіше проявилися в каталізі на наночастинках. Наприклад, кристалічний нанорозмірний Барій гексаалюмінат демонструє високу каталітичну активність у реакції горіння метану при

670 К. Це дає великі переваги в економії енергії і покращенні екологічного стану довкілля, адже відомо, що горіння метану без наночастинок стабільно відбувається за температури понад 1570 К, при цьому виділяються токсичні оксиди Нітрогену, виникає смог. Каталізатор Барій гексаалюмінат можна додатково модифікувати церієм, кобальтом, марганцем і лантаном. При модифікації Церій(IV) оксидом одержують композит, який забезпечує горіння метану за температури нижче 670 К.

Виявлено каталітичну здатність наночастинок паладію, платини, родію, іридію, наприклад у реакціях окиснення і гідрування. Діаметр частинок Ir – 0,74 нм, Rh – 1,94 нм, Pd – 2,2 нм, Pt – 1,2–2,2 нм.

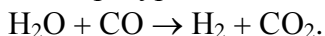
Високу каталітичну активність мають наночастинки з металічного ядра й зовнішньої оболонки. Так, наночастинки золота розміром 2 і 5 нм, оточені молекулами декантіолів, каталізують електрохімічний метод окиснення Карбон(II) оксиду. Каталітичне окиснення Карбон(II) оксиду використовують для очищення повітря, конверсії автомобільних викидів, у технології нових паливних елементів, які ґрунтуються на процесі окиснення метанолу та інших вуглеводнів. Оптимальні каталізатори можна отримати способом зміни форми ядра, структури молекулярної оболонки чи її властивостей, зміни природи зв'язку ядра й оболонки, які впливають на активні місця, упаковку дефектів і колективні електронні властивості наночастинок.

Активізувалися дослідження з використанням у каталізі систем із двох металів, наприклад біметалічні каталізатори Pt-Au на графіті. При рН = 1 утворюються біметалічні частинки згідно з реакцією:



Середній розмір частинок становить 10 нм.

Іони Ауруму Au^{n+} ($1 \leq n \leq 3$) на цеолітах активно каталізують реакцію за температури 323 К:



Моделлю нанесених металічних каталізаторів слугували літографічні системи, складені з наночастинок Pt на SiO_2 і Ag на Al_2O_3 , які одержували за допомогою електронних пучків. Середній розмір наночастинок становив 20–50 нм, відстань між частинками – 100–200 нм. Модельний каталізатор Pt на SiO_2 (розмір частинок 28 нм) удвічі прискорює реакції гідрування й дегідрування при 370 К порівняно з платиновою фольгою; при цьому селективність каталізу утричі вища.

Останнім часом у каталізі та фотокаталізі почали активно використовувати напівпровідникові наночастинок. Вивчено порівняльну каталітичну активність різних нанорозмірних частинок напівпровідникових оксидів і сульфідів у полярних органічних розчинниках. Дослідження виконували на прикладі фотоокиснення фунгіциду пентахлорфенолу; частинки Молибден дисульфід діаметром 3 нм прискорюють процес окиснення пентахлорфенолу. Кластерні аніони, які містять 368 атомів Молибдену, дають змогу здійснювати реакції за вибраними реакційними центрами.

Новий напрям у нанохімії пов'язаний зі здійсненням хімічних реакцій за допомогою зондів атомно-силового і сканувального тунельних мікроскопів.

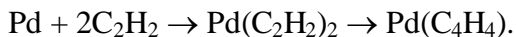
Каталітичні реакції на наночастинках, на поверхні каталізатора поділяються на такі стадії:

- адсорбція вихідних речовин на поверхні каталізатора;
- міграція та хімічна реакція;
- десорбція продуктів реакції.

Ефективність каталізатора визначається узгодженістю всіх стадій процесу, а елементарні реакції можуть по-різному залежати від розміру наночастинок металу. Для глибшого розуміння каталітичної активності необхідно знати кількість частинок і кількість атомів металу, які беруть участь у каталітичному процесі.

Розглянемо каталітичні властивості одиничного атома Паладію. Атом Паладію і плівка MgO – це кластер. Поверхня MgO та її точкові дефекти мають донорські властивості і збільшують електронну густину на атомі Паладію. Атом

Паладію дифундує у поверхню і активує дві молекули ацетилену за схемою:



Утворений комплекс $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_4)$ далі активує третю молекулу ацетилену. Активація пов'язана зі збільшенням переносу заряду від атома Паладію до адсорбованої молекули. Утворений бензен, слабо зв'язаний з атомом Паладію, десорбується. Лімітує процес реакція атома Паладію з F-центрами на поверхні Магній оксиду.

Використання наночастинок металів для розроблення нових каталізаторів продовжує привертати увагу дослідників. Проте навіть досягнуті успіхи в розвитку нанохімії поки що не дають однозначної відповіді на запитання про зв'язок розміру наночастинок, наприклад металу, з його каталітичними властивостями.

5.2.3. Вплив розміру наночастинок на температуру плавлення

Температура плавлення металів змінюється залежно від розміру наночастинок. Зі зменшенням розміру наночастинок температура плавлення може знижуватися на кількесот градусів; наприклад $T_{\text{пл}}$ компактного золота – 1340 К, а $T_{\text{пл}}$ наночастинок золота розміром 2 нм – 340 К.

З температурою плавлення пов'язаний перехід із твердої фази в рідку; кристалічна структура твердої фази змінюється неупорядкованим станом рідини. Значне зниження температури плавлення може позначатися на активності й селективності наночастинок. Дійсно, як було показано раніше, виявлена висока реакційна здатність нанорозмірних частинок золота. Раніше золото не використовували в каталізі, а зараз на його наночастинках виконано низку хімічних перетворень. Наночастинок золота активні у процесах низькотемпературного горіння, окиснення вуглеводнів, гідрування ненасичених сполук, відновлення Нітроген оксидів.

Залежність температури плавлення від розміру наночастинок металу можна розглядати за допомогою двох

моделей: одна з них використовує уявлення термодинаміки, а друга – коливання атомів.

З позицій термодинаміки перехід із твердого стану до рідкого при підвищенні температури починається з виникнення на поверхні наночастинки нескінченно тонкого рідкого шару, при цьому ядро частинки залишається твердим. Таке плавлення зумовлене поверхневим натягом, що змінює енергію системи.

Залежність температури плавлення наночастинок металів від розміру пояснюється критеріями, які запропонував Ф.А. Ліндеманн. Згідно з його уявленнями, кристал плавиться, коли середньоквадратичне зміщення атомів у кристалі досягає більшої частини внутрішньоатомних відстаней. При підвищенні температури амплітуда коливань зростає. За певної температури ці коливання зростають настільки, що руйнують кристалічну решітку. Тверде тіло починає плавитися.

Поверхневі атоми порівняно з об'ємними зв'язані слабо, і в реальних умовах це може спричинити збільшення амплітуди їх коливань (за тієї ж температури). Таким чином, ми маємо зміщення атомів на поверхні і всередині частинки. Частка поверхневих атомів у сферичних наночастинках розміром 3 нм досягає 50%, коливання їх сильно впливає на ефект Ліндеманна.

Для опису властивостей наночастинок розроблено рівняння, до якого входить температура плавлення нанокристала і компактного металу, а також висота монопрошарку атомів у кристалічній структурі. За допомогою цього рівняння можна обчислити, як знизиться температура плавлення нанокристалів.

На рис 5.3. наведено залежність температури плавлення золота від розміру частинок. З рисунка видно, що експериментальні й теоретично обчислені дані співпадають ідеально.

Таким чином, для вільних наночастинок металів температура плавлення завжди знижується при зменшенні розмірів наночастинок.

Деякі нанокристалічні частинки являють собою матеріали, в яких один метал включено в інший. У цьому разі при зміні розміру наночастинок температура плавлення може як

знижуватися, так і підвищуватися порівняно з компактним металом. Графіки залежності температури плавлення індію в матриці алюмінію та індію в матриці заліза від розміру частинок довели задовільне узгодження з експериментом. Досліди з визначення температури плавлення залежно від розміру наночастинок проводили у високому вакуумі без використання стабілізаторів.

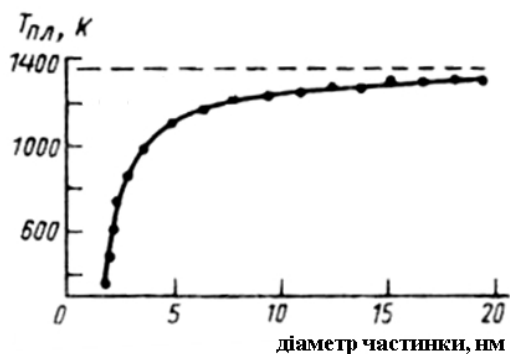


Рис. 5.3. Залежність температури плавлення золота від розміру частинок: крапки – експериментальні дані; суцільна лінія – розраховані за рівнянням

Хоча для нанохімії велике значення має вплив на температуру плавлення розмірів наночастинок металу, стабілізованих різними лігандами, проте наразі досліджено температуру плавлення тільки вільних частинок (без лігандів).

5.3. Реакційна здатність нанорозмірних оксидів металів

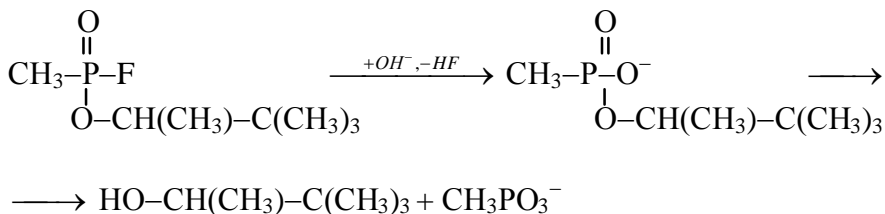
Реакційна здатність оксидів металів нижча порівняно з металами, а тому стабілізувати наночастинки металів можна переведенням їх в оксидну форму. За участі наночастинок оксидів металів здійснено низку реакцій, важливих для нанохімії.

Нанокристалічний Цинк оксид (розмір частинок 3–5 нм) активніший за комерційний препарат. На нанокристалічному

Цинк оксиді адсорбується Сульфур(IV) оксид і розкладає діетил-4-нітрофенілфосфат – отруйну фосфорорганічну сполуку.

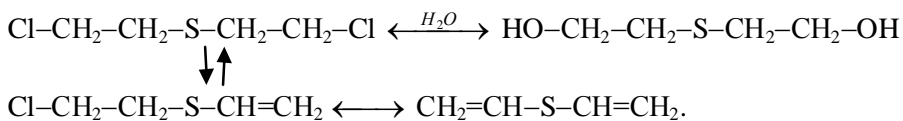
Висока активність нанокристалічних оксидів металів реалізується в реакціях зі сполуками, які використовують як хімічну зброю. Нанокристалічні Магній і Кальцій оксиди легко взаємодіють з фосфорорганічними сполуками. Наприклад, 3,3-диметил-2-бутилметилфосфоксофторид

$\text{CH}_3\text{-P(=O)(F)O-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)}_3$ – нервово-паралітична сполука, більш відома як «зоман» – реагує з нанокристалічним Магній оксидом за схемою:



Магній оксид відриває HF і, використовуючи гідроксильні групи з поверхні оксиду, повністю перетворює токсичну сполуку на нетоксичні MgF_2 і H_2O .

Нанокристалічні оксиди лужноземельних металів успішно використовують для дезактивації іприту та інших отруйних речовин. Автокаталітичне дегідрогалогенування 2,2'-дихлордіетилсульфіду за участю нанокристалічного Кальцій оксиду відбувається за схемою:

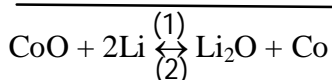
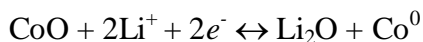
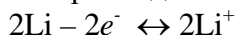


Кінетика взаємодії сполук з CaO характеризується початковою стадією з високою швидкістю і уповільненою наступною стадією, яку лімітує дифузія.

У наведених прикладах нетоксичні сполуки утворюються за кімнатної температури, а швидкість реакції обмежує перенесення взаємодіючих речовин. Присутність незначної

кількості води сприяє детоксикації і каталітичному дегідрогалогенуванню.

Наночастинки оксидів Co, Ni, Cu, Fe розміром 1–5 нм було використано як матеріал для електродів у літєвих батареях. У цьому разі на електродах із наночастинок CoO відбуваються реакції утворення і розкладання Li₂O, а також відповідні їм реакції відновлення й окиснення наночастинок. Схему оборотних реакцій на прикладі CoO подано нижче:



Реакція (1) імовірна і термодинамічно можлива. Реакція (2) для електрохімії незвична. Оксид Li₂O раніше оцінювали як електрохімічно неактивний. Можливість реалізації реакції (2) пов'язана з участю наночастинок CoO і зростанням їхньої електрохімічної активності зі зменшенням розміру.

Методом дифракції синхронного випромінювання незвичайний структурний стан було виявлено в порошках наночастинок Цирконій оксиду. Доведено, що в наночастинці ZrO₂ одночасно можуть бути присутні дві або й три структури ZrO₂: моноклінна, тетрагональна й кубічна. Такі частинки одержали назву «кентаври». Вони є свідченням того, що в окремі наночастинці можуть відбуватися різні поліморфні перетворення.

5.4. Нанотехнологічна здатність наночастинок до самоорганізації. Супрамолекулярна хімія

Результати дослідження наночастинок слугують для розвитку не лише фундаментальної науки, а й нанотехнології, завдання якої – створювати нанооб'єкти і використовувати їх на практиці.

Нанотехнологія – міждисциплінарна галузь фундаментальної та прикладної науки і техніки, яка має справу з

сукупністю теоретичного обґрунтування, практичних методів дослідження, аналізу й синтезу, а також методів виробництва і використання продукції із заданою атомною структурою шляхом підконтрольного маніпулювання атомами та молекулами.

Центральне місце у дослідженнях Е. Дреклера посідають математичні розрахунки, за допомогою яких можна проаналізувати роботу пристроїв розміром у кілька нанометрів.

Нанотехнологія перебуває нині на початковій стадії розвитку; основні винаходи, які передбачали б події у галузі наноструктур, ще не зроблено. Проте дослідження дають практичні результати вже сьогодні. Використання в нанотехнології передових наукових результатів дає змогу віднести її до високих технологій.

Одне з важливих запитань, яке стоїть перед нанотехнологією: як примусити молекули групуватися у певний спосіб, щоб у результаті одержати нові матеріали чи обладнання. Цією проблемою займається розділ хімії – **супрамолекулярна хімія**. Вона вивчає не окремі молекули, а взаємодію між молекулами, які, організуючись у певний спосіб, можуть утворювати нові речовини.

Уперше термін «супрамолекулярна хімія» запровадив лауреат Нобелівської премії французький хімік Жан-Марі Лен у 1978 р.; цей термін має таке тлумачення: супрамолекулярна хімія – хімія складних утворень, які є результатом асоціації двох (або більше) хімічних частинок, пов'язаних разом міжмолекулярними зв'язками. Префікс «супра-» відповідає українському префіксу «над-».

Ж.-М. Лен вивчав процес спонтанного утворення неорганічних комплексів і запровадив поняття «самозбирання» і «самоорганізація», запозичені з біохімії, оскільки біосинтез у природі здійснюється спонтанно.

Супрамолекулярне самозбирання полягає у спонтанній асоціації як мінімум двох (або більше) компонентів, яка приводить до утворення дискретних супрамолекул або

витагнутих полімолекулярних ансамблів (молекулярні комірки, плівки тощо).

Найяскравішим проявом самозбирання у природі є самозбирання молекул нуклеїнових кислот, матричний синтез білків. Білки можуть не лише згортатися у глобулярну форму, а й утворювати комплекси – структури, які містять кілька молекул протеїнів.

Визначальна роль у самозбиранні належить ферментам і рецепторам певної структури.

У супрамолекулярній хімії самоорганізація означає спонтанну генерацію в заданих умовах. У синтезі супрамолекул беруть участь рецептори і субстрат.

Для процесу самозбирання велике значення має:

1. Оригінальна будова молекули рецептора: найчастіше молекула рецептора має внутрішню порожнину.
2. Комплементарність іншої складової супрамолекул – субстрату, при цьому комплементарність субстрату визначається величиною і формою внутрішньої порожнини рецептора.

Перелік субстратів ширший, ніж рецепторів, і до них нема ніяких вимог; зазвичай субстрати просто підбирають під конкретний рецептор залежно від геометричної й енергетичної відповідності рецептору.

Найчастіше нанотехнологи використовують такі рецептори: краун-етери, криптанди, сферанди, кавітанди, клатрати, циклодекстрини, каліксарени та ін.

Рецептори використовують як блоки для побудови наноструктур, які утворюються шляхом їх самоорганізації і входять у нанопристрої, нанообладнання, наномашини. Схеми деяких рецепторів наведено на рис. 5.4.

Отже, як уже сказано вище, супрамолекулярна (надмолекулярна) хімія – міждисциплінарна галузь науки, до складу якої входять хімічні, фізичні та біологічні аспекти вивчення складніших за молекули хімічних систем, пов'язаних в єдине ціле за допомогою міжмолекулярної (нековалентної) взаємодії.

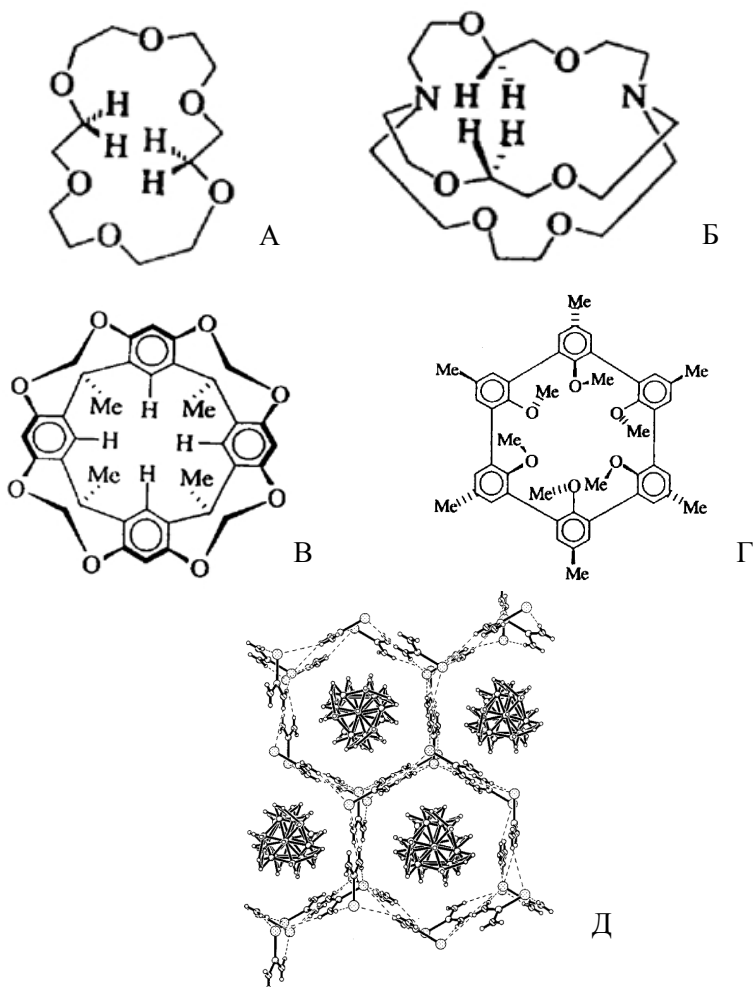


Рис. 5.4. Структура рецепторів: А – краун-етер; Б – криптанд; В – сферанд; Г – кавітанд; Д – клатрат (клатратний комплекс тіосечовини з адамантаном)

Об'єктами супрамолекулярної хімії є супрамолекулярні ансамблі, побудовані спонтанно з комплементарних (геометрично й енергетично відповідних) фрагментів, подібно до самочинного самозбирання складних просторових структур у живій природі. Одним із фундаментальних завдань сучасної хімії є спрямоване конструювання таких систем, створення з

молекулярних «будівельних блоків» високовпорядкованих супрамолекулярних сполук із заданими структурою і властивостями. Супрамолекулярні утворення характеризуються просторовим розташуванням компонентів, архітектурою, «супраструктурою», а також типами міжмолекулярної взаємодії. Основні види зв'язків у супрамолекулярній хімії – водневий зв'язок, електростатична і донорно-акцепторна взаємодія, сили Ван-дер-Ваальса, дисперсні сили до 2 ккал/моль, іонний та металічний зв'язки. Також мають значення такі властивості середовища, як сольвофобність чи сольвофільність. Загалом міжмолекулярна взаємодія значно слабша від ковалентного зв'язку, а тому супрамолекулярні асоціати менш стабільні з погляду термодинаміки, кінетично лабільніші і динамічно гнучкіші, ніж молекули.

Супрамолекулярну хімію можна умовно поділити на два напрями, які частково перекриваються і розглядають відповідно:

– макромолекули – дискретні олігомолекулярні утворення, які виникають за рахунок міжмолекулярних компонентів (рецептора й субстрату) згідно з принципами «молекулярного розпізнавання»;

– супрамолекулярні ансамблі – полімолекулярні асоціати, утворені в результаті спонтанної асоціації невизначено великої кількості компонентів у специфічну фазу, яка характеризується більш-менш певною організацією на мікроскопічному рівні та мікроскопічними властивостями, які залежать від природи фази (плівка, прошарок, мембрана, кристал).

Ж.-М. Лен навів приклади супрамолекулярних ансамблів (рис. 5.5).

Ж.-М. Лен запропонував схему переходу від молекулярної хімії до супрамолекулярної (рис. 5.6).

Окрім Ж.-М. Лена, необхідно відзначити Ч. Педерсена і Д.Дж. Крама, чії дослідження відіграли важливу роль у розвитку супрамолекулярної хімії. У 1987 р. ці вчені були удостоєні Нобелівської премії з хімії «за значний внесок у

розвиток хімії макрогетероциклічних сполук, здатних вибірково утворювати молекулярні комплекси типу «хазяїн-гість».

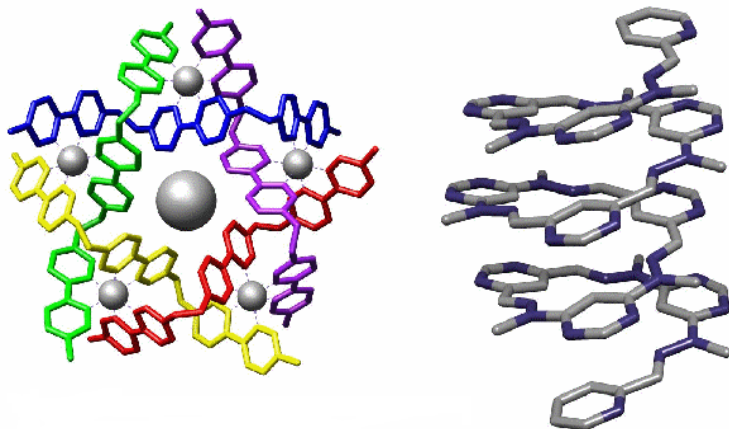


Рис. 5.5. Приклади супрамолекулярних ансамблів

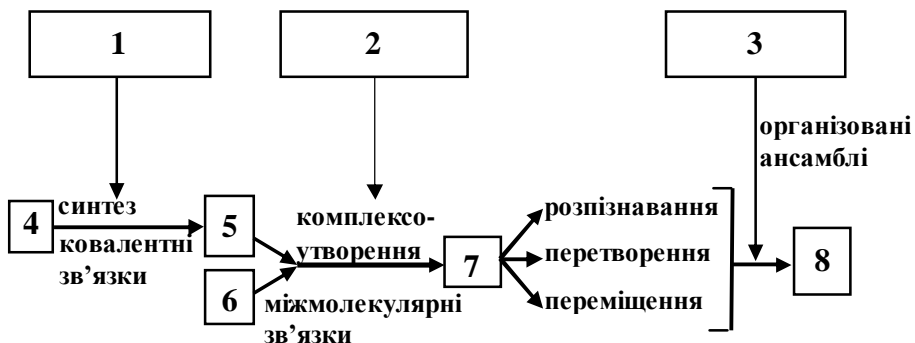


Рис. 5.6. Схема переходу від молекулярної хімії до супрамолекулярної: 1 – молекулярна хімія, 2 – супрамолекулярна хімія, 3 – полімолекулярна хімія, 4 – вихідні сполуки, 5 – рецептор, 6 – субстрат, 7 – супрамолекула, 8 – молекулярне і супрамолекулярне обладнання, наномашини тощо

Супрамолекулярна хімія почалася з антибіотика валіноміцину. Цей циклічний депсіпептид, побудований із залишків аміно- й гідроксикислот, зв'язаних між собою амідними і естерними зв'язками, був першим серед мембранно-активних комплексонів, або іонофорів. Ці речовини утворюють

комплексні сполуки з катіонами лужних металів у розчинах і можуть переносити зв'язаний катіон крізь біологічні мембрани. З відкриттям іонофорів стає реальною можливість цілеспрямованого регулювання іонних потоків у живих системах. За роботи в галузі мембрано-активних комплексів радянському вченому Ю.А. Овчинникову та його колегам у 1978 р. було присуджено Ленінську премію.

Важливий етап у розвитку супрамолекулярної хімії пов'язаний з відкриттям Ч. Педерсеном у 1962 р. краун-етерів (рис. 5.4, А). Загалом Ч. Педерсен синтезував і дослідив близько 60 макроциклічних (від 12- до 60-членних) поліетерів із кількістю атомів Оксигену від 4 до 20. Він виявив, що краун-етери утворюють із катіонами лужних і лужноземельних металів міцні комплекси, які можна виділити у кристалічному стані.

У 1968 р. Ж.-М. Лен одержав перший тривимірний аміноетер і назвав його криптаном (рис. 5.4, Б). На початку 1980-х рр. синтезовано сферанди й кавітанди (рис. 5.4, В і Г) – своєрідні чаші, стінки яких викладені ароматичними ядрами, а заглиблення, куди потрапляють частинки-гості, – атомами Оксигену. Одержані сполуки утворюють стійкіші комплекси з катіонами лужних металів порівняно з краун-етерами і криптандами. До чаші кавітанда можуть потрапити і міцно там утримуватися невеликі нейтральні молекули, такі як CH_2Cl_2 , CH_3CN , SO_2 .

До клатратних комплексів належать також циклодекстрини (рис. 5.7).

Циклодекстрини – це циклічні олігосахариди, молекули яких побудовані з шести, семи чи восьми ($n = 6, 7, 8$) D-глюкопіранозних ланок, пов'язаних між собою α -1,4-глікозидним зв'язком. Молекули циклодекстринів мають форму зрізаного конуса (відерця), порожнього всередині, в якому по колу нижнього вінця розташовано 6–8 первинних ОН-груп, а по колу верхнього вінця – 12–16 вторинних ОН-груп. Циклодекстрини відкрив А. Вілієрс у 1891 р. Відтоді ці природні рецептори є об'єктом дослідження багатьох учених, зокрема науковців Інституту високомолекулярних сполук НАН України.

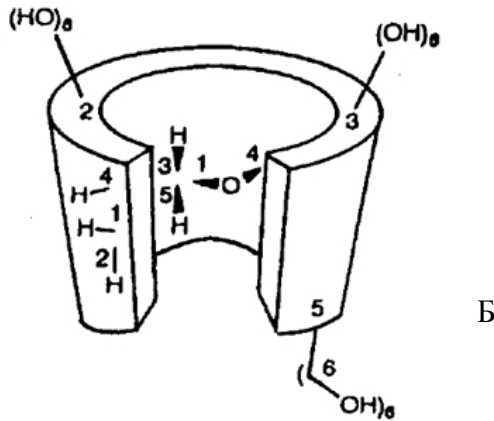
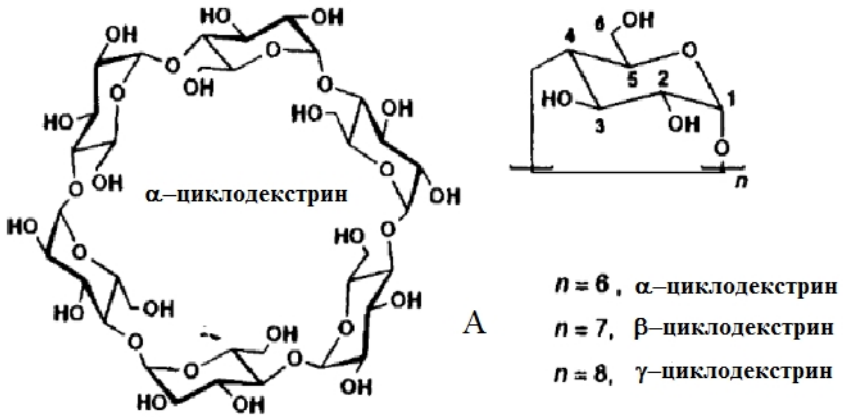


Рис. 5.7. Будова циклодекстринів: А – α -циклодекстрин, Б – внутрішня порожнина молекули циклодекстрину у вигляді зрізаного конуса

У лабораторіях Інституту виконано фундаментальні дослідження комплексотвірної здатності циклодекстринів. Важливою для практичного застосування властивістю циклодекстринів є їхня спроможність утворювати комплекси включення типу «хазяїн-гість» (рис. 5.8) із органічними, органометалічними, металоорганічними сполуками, які можуть бути нейтральними, катіонними, аніонними чи містити вільні радикали. Утворення комплексу змінює властивості і «хазяїна»,

й «гостя», що підтверджено експериментальними методами. Здатність до формування комплексів використовують для молекулярного розпізнавання.

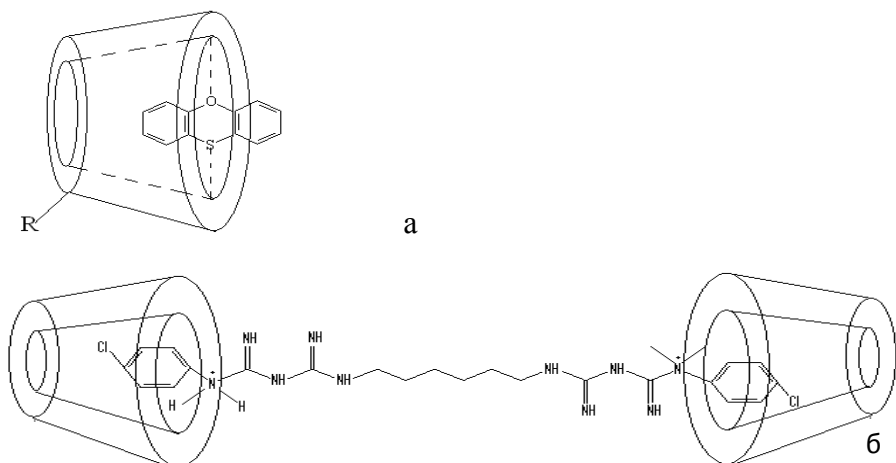


Рис. 5.8. Схематичне зображення будови комплексу включення циклодекстрину з феноксатієм (бензо-1,4-оксатієном) (а) і подвійного комплексу включення хлоргексидину з двома молекулами циклодекстрину (б)

Розвиток промисловості на сучасному етапі супроводжується значним екологічним тиском (забруднення природної води, атмосфери, поверхневого шару ґрунту). Відомі речовини, здатні поглинати забрудників довкілля – жмих, червоний шлам, цеоліти, глина й деякі відходи виробництва (пил, вугільні крихти). Ці матеріали класифікують як дешеві сорбенти, проте їх виготовлення технологічно складне, оскільки вони потребують цілої низки операцій для регенерації та підвищення ефективності. Тому надзвичайно актуальним є пошук альтернативних сорбентів. Перспективний об'єкт цих досліджень – полімерні сорбенти, сформовані на основі сполук природного походження, зокрема циклодекстрину.

Молекули циклодекстрину можна приєднати ковалентним зв'язком до нерозчинної матриці, зазвичай це сполуки неорганічної природи, наприклад силікагель (рис. 5.9А).

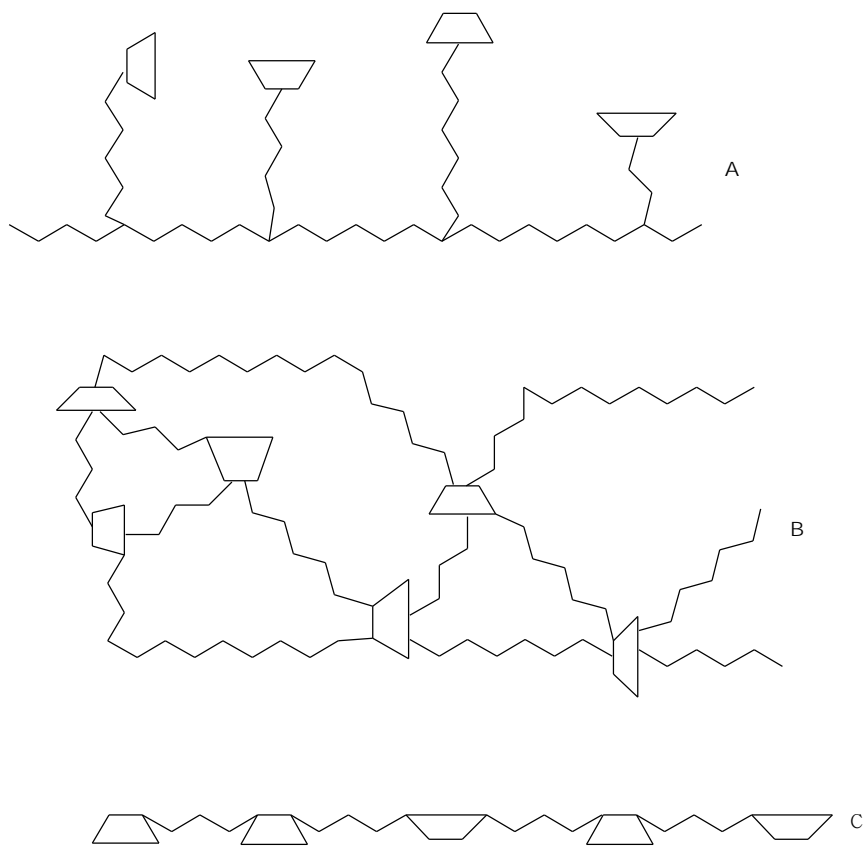


Рис. 5.9. Схематичне зображення циклодекстринвмісних полімерів різної будови

Можна також здійснити реакцію між гідроксильними групами молекул циклодекстрину і зшивальним агентом, внаслідок чого утворюються олігомери й полімери розгалуженої (рис. 5.9В) чи лінійної будови (рис. 5.9С).

Циклодекстрини утворюють міцні комплекси зі сполуками різної природи і функціональності. Завдяки цьому методом супрамолекулярного самозбирання вдалося отримати різноманітні складні полімерні сітки. Один із таких «самозбірних» полімерів одержали змішуванням розчинів функціоналізованих циклодекстринів й похідних адамантану (рис. 5.10).

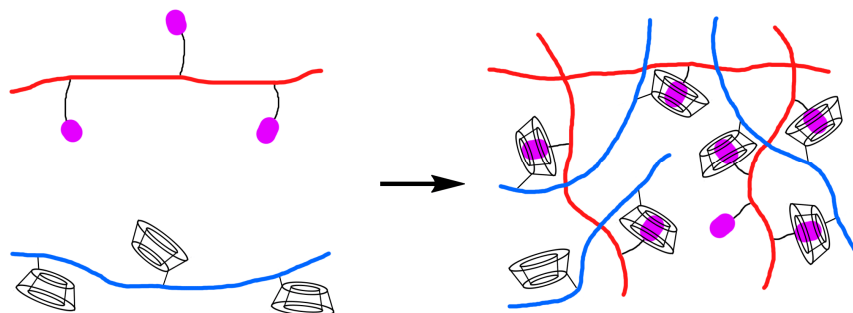


Рис. 5.10. Схема утворення полімерного комплексу включення циклодекстрин-адамантан

Було запропоновано новий підхід до створення рецепторів для нанорозмірних молекул-«гостей», який полягає в тому, щоби просторово розмістити молекули «хазяїна» таким чином, аби кожна з них співпадала з певним фрагментом (функціональною групою) заданого «гостя». За цих умов тільки одна нанорозмірна частинка в аналізованій системі може бути селективно зв'язаною. Кожна молекула «хазяїна» в такому впорядкованому ансамблі зв'язує певний фрагмент «гостя», тому ансамбль як ціле розпізнає виключно заданого «гостя». Зв'язування інших «гостей» унеможлиблюється через нестачу зв'язків у двох (або більше) молекулах «хазяїна» та наявність стеричних перешкод. У межах цієї методології масштаб молекулярного розпізнавання можна змінювати від ангстремів до нанометрів.

Щоб сформувати такі впорядковані ансамблі, використовують метод молекулярного імпринтингу, де в ролі «хазяїна» виступає циклодекстрин. Хімічну активність молекул циклодекстрину можна регулювати шляхом попереднього модифікування. Підібравши способи хімічного модифікування й відповідні реагенти, можна функціоналізувати молекулу циклодекстрину по обох вінцях чи по якомусь одному. Наприклад, реакція обміну має переваги перед прямим ацилюванням, оскільки в такому разі утворюються циклодекстрини, функціоналізовані тільки по нижньому вінцю,

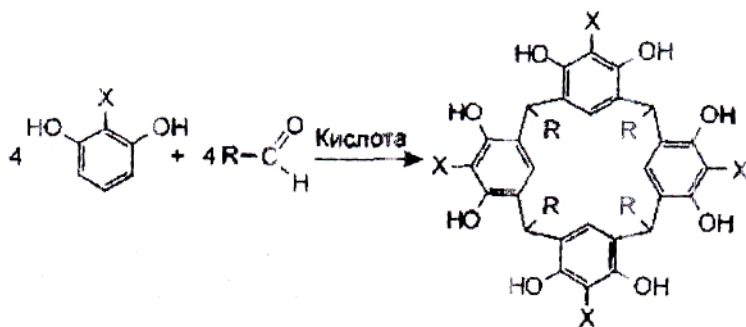
які мають вузький розподіл за кількістю приєднаних функціональних груп.

Спочатку молекули «хазяїна» зв'язуються із заданим «гостем» у розчині – утворюються комплекси «хазяїн-гість». Далі молекули «хазяїна» зшиваються, тобто формують полімерну структуру. Згодом кожна молекула «хазяїна» точно розпізнає невеликий, але «свій» фрагмент (наприклад, $5 \times 5 \text{ \AA}$) заданого нанорозмірного «гостя», разом вони утворюють рецептор і таким чином селективно зв'язують «гостя». За цією схемою створено штучні рецептори для похідних пептидів, антибіотиків тощо.

Синтезовані в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України молекулярно-імпринтовані полімери на основі циклодекстринів можна застосовувати як сорбенти при видаленні чи концентруванні органічних сполук із навколишнього середовища та як елементи сенсорних систем для детекції пари шкідливих речовин.

Завдяки здатності утворювати комплекси включення, низькій ціні і доступності циклодекстрини та їхні функціоналізовані похідні широко використовують в аналітичній хімії, у процесах розділення, у каталізі, косметичі, текстильній, харчовій, пакувальній промисловості. Активно досліджуються можливості фармацевтичного і біомедичного застосування, зокрема з метою сповільненого вивільнення і цільової доставки біоактивних субстанцій (наприклад, низькомолекулярних продуктів, пептидів, протеїнів, генетичного матеріалу – ДНК і РНК), а також для тканинної інженерії, медичного аналізу, захисту рослин, у виробництві косметики й харчових добавок.

Функціональні каліксарени – одні з найперспективніших будівельних блоків для сучасної супрамолекулярної хімії та нанохімії. Загальним методом синтезу калікс[4]резорцинаренів є конденсація резорцину чи його 2-заміщених похідних з еквімолярною кількістю альдегідів у присутності каталізатора – кислоти:



де R = H, алкіл, арил, гетарил, фероценіл, бензо-18-краун-6

Провідною тенденцією сучасної хімії є створення нековалентно організованих молекулярних контейнерів. Концепція відкритих і замкнених ковалентно зв'язаних молекулярних порожнин – кавітандів, гемікарцерандів і карцерандів, яку розробив лауреат Нобелівської премії Д. Крам, на новому етапі розвитку супрамолекулярної хімії трансформувалася у концепцію самоорганізованих молекулярних капсул і відкритих молекулярних порожнин, стабілізованих нековалентними зв'язками. Гнучкість нековалентного зв'язку і відносно простий синтез каліксаренових субодиниць дали змогу отримати молекулярні порожнини з різноманітними розмірами та властивостями. Особливе місце належить дослідженням нанорозмірних молекулярних капсул, які, на відміну від класичних карцерандів і гемікарцерандів, здатні інкорпорувати кілька «гостей».

Як вважає О.М. Шиванюк, автор монографії «Супрамолекулярна хімія функціональних каліксаренів», магістральним напрямом розвитку хімії каліксаренів є використання їх для створення таких функціональних наноструктур, як молекулярні машини й логічні пристрої, а також молекулярні реактори і контейнери для проведення біомолекулярних реакцій і стабілізації нестійких сполук.

Питання для самоконтролю

1. З чим пов'язана висока активність кластерів і наночастинок металів?
2. Які фактори впливають на властивості наночастинок?
3. Як можна контролювати розмір наночастинок?
4. Назвіть нанорозмірні ефекти в нанохімії. Які є типи розмірних ефектів?
5. Як впливає розмір частинок металу на їхню хімічну активність?
6. Які фактори впливають на хімічну активність частинок металів?
7. Назвіть стадії перебігу каталітичних реакцій на поверхні наночастинок.
8. Які наночастинки мають високу каталітичну активність?
9. Як змінюється температура плавлення металів залежно від розміру наночастинок: а) для вільних наночастинок металів; б) для наночастинок металів у матрицях?
10. Опишіть залежність температури плавлення наночастинок металів від розміру. Наведіть критерії Ліндемманна.
11. Наведіть приклади реакційної здатності нанорозмірних оксидів металів.
12. Назвіть предмет і об'єкти супрамолекулярної хімії.
13. Наведіть приклади супрамолекулярних ансамблів.
14. Чим відрізняється супрамолекулярна хімія від молекулярної?
15. Що таке циклодекстрини?
16. Опишіть основні функції супрамолекул.
17. Як практично використовують сферанди й кавітанди?
18. Опишіть загальний метод синтезу каліксаренів.
19. Опишіть схему утворення комплексів включення типу «хазяїн-гість». Які властивості мають складники цих комплексів?
20. У чому полягає метод молекулярного імпринтингу?
21. Назвіть сфери застосування циклодекстринів та їхніх похідних.

Тестові запитання для самоконтролю

1. Діаметр кластера в середньому становить:
 - а) 0,1–0,3 нм;
 - б) 0,3–10 нм;
 - в) 10–100 нм;
 - г) понад 100 нм.
2. Кількість атомів у наночастинці становить:
 - а) 1–10;
 - б) 10–10⁶;
 - в) 10⁶–10⁹;
 - г) понад 10⁹.
3. Наночастинки мають переважно:
 - а) сферичну форму;
 - б) кубічну форму;
 - в) циліндричну форму;
 - г) тетраедричну форму.
4. Найбільшу хімічну активність мають наночастинки:
 - а) найменші;
 - б) середні;
 - в) найбільші;
 - г) розмір не має значення.
5. До клатратних комплексів належать:
 - а) циклодекстрини;
 - б) адамантани;
 - в) циклоалкани;
 - г) катехіни.
6. Супрамолекулярна хімія почалася з вивчення будови антибіотика:
 - а) азасерину;
 - б) валіноміцину;
 - в) доксицикліну;
 - г) латамоксефу.
7. Молекули кавітандів мають форму:
 - а) циліндра;

- б) конуса;
- в) чаші;
- г) тетраедра.

8. Зі зменшенням розміру наночастинки температура плавлення металу:
- а) знижується;
 - б) підвищується;
 - в) не змінюється;
 - г) залежно від умов може як знижуватися, так і підвищуватися.
9. До основних функцій супрамолекул не належить:
- а) розпізнавання;
 - б) перетворення;
 - в) переміщення;
 - г) перемішування.
10. Циклодекстрини відкрив:
- а) Ч. Педерсен;
 - б) А. Вілієрс;
 - в) Ж.-М. Лен;
 - г) Д.Дж. Крам.

РОЗДІЛ 6. ОСНОВНІ ТИПИ НАНООБ'ЄКТІВ І НАНОСИСТЕМИ НА ЇХ ОСНОВІ

Нанооб'єкти поділяються на три основні класи:

1. Тривимірні частинки, які одержують вибухом провідників, плазмовим синтезом, відновленням тонких плівок тощо.

2. Двовимірні об'єкти – плівки, які одержують способом молекулярного або іонного нашарування, методами CVD (*Chemical vapor deposition* – хімічного парофазного осадження), ALD (*Atomic layer deposition* – атомно-шарового осадження) та ін.

3. Одновимірні об'єкти – нановіскери, які одержують методом молекулярного нашарування, введення речовин у циліндричні мікропори тощо.

Також існують нанокompозити – матеріали, одержані введенням наночастинок у матрицю. Нині широко використовується лише метод мікролітографії, який дає змогу отримувати на поверхні матриць плоскі острівні об'єкти розміром від 50 нм; використовують цей метод в електроніці. Методи CVD і ALD застосовують для створення мікронних плівок.

Інші методи використовують здебільшого з науковою метою. Особливо варто відзначити методи іонного і молекулярного нашарування, з їхньою допомогою можливе формування монопрошарків.

Серед величезного розмаїття наночастинок можна виокремити кілька найпоширеніших нанооб'єктів, які формують наносистеми в різному агрегатному стані (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Основні об'єкти нанохімічних досліджень

Наночастинки	Наносистеми*
Фулерени	Кристали, розчини
Нанотрубки	Агрегати, розчини
Молекули білків	Розчини, кристали
Полімерні молекули	Золі, гелі

Наночастинки	Наносистеми*
Неорганічні нанокристали	Аерозолі, колоїдні розчини
Міцели	Колоїдні розчини
Наноблоки	Тверді тіла
Плівки Ленгмюра–Блоджетт	Тіла з плівкою на поверхні
Кластери в газах	Аерозолі
Наночастинки у прошарках речовини	Наноструктуровані плівки

* Під наносистемою розуміють дисперсію наночастинок розміром не більше 100 нм у певному середовищі

6.1. Фулерени

Фулерени (бакіболи або букіболи) – молекулярні сполуки, які належать до класу алотропних форм Карбону (інші форми – алмаз, карбін, графіт) і являють собою опуклі замкнені багатогранники, складені з парної кількості трикоординованих атомів Карбону. Своєю назвою ці сполуки зобов'язані американському інженеру-дизайнеру Річарду Бакмінстеру Фулеру, який за цим принципом створював архітектурні конструкції. Спочатку зазначений клас сполук обмежувався структурами з п'яти- і шестикутними гранями. Згідно з теоремою Ейлера, необхідною умовою існування таких замкнених багатогранників є наявність дванадцяти п'ятикутних і десяти шестикутних граней.

Історія відкриття фулеренів почалася в 1985 р., коли група дослідників – Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі, Джим Хіт, Шон О'Брайєн і Юань Ліу – досліджували мас-спектри пари графіту за допомогою лазерного опромінювання твердого зразка і виявили піки з максимальною амплітудою, які відповідали кластерам з 60 і 70 атомів Карбону. Вони припустили, що піки відповідають молекулам C_{60} і C_{70} . Учені висунули гіпотезу, що молекула C_{60} має форму зрізаного ікосаедра сферичної симетрії (рис. 6.1).

Для молекули C_{70} була запропонована структура з витягнутою еліпсоподібною формою симетрії. Поліедричні

кластери Карбону одержали назву фулеренів, а найпоширеніша молекула C_{60} – бакмінстерфулерену.

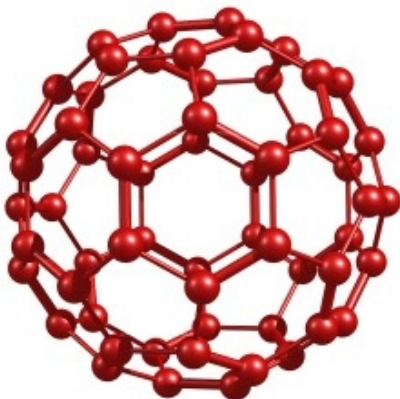


Рис. 6.1. Молекула фулерену C_{60}

За відкриття фулеренів Х. Крото, Р. Смоллі, Р. Керл у 1996 р. отримали Нобелівську премію з хімії. Проте відкриття фулеренів мало свою передісторію. Імовірність існування фулеренів припустили ще в 1971 р. в Японії, а за два роки теоретично обґрунтували радянські вчені.

6.1.1. Структурні властивості фулеренів

Фулерени у значній кількості містить сажа, яка утворюється в дуговому розряді графітових електродів.

У молекулах фулеренів атоми Карбону розташовані у вершинах правильних п'яти- і шестикутників, з яких складена поверхня сфери чи еліпсоїда. Найбільш симетричний і найповніше досліджений представник цієї родини – фулерен C_{60} , в якому карбонові атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч. Всі атоми в C_{60} – еквівалентні, кожен атом Карбону належить одночасно двом шестикутникам і одному п'ятикутникові. Але не всі карбон-карбонові зв'язки мають однакову довжину. Зв'язок $C=C$ є спільною стороною двох шестикутників і становить $1,39 \text{ \AA}$, а зв'язок $C-C$, спільний для шестикутника і п'ятикутника, дорівнює $1,44 \text{ \AA}$. Крім того,

зв'язок першого типу – подвійний, а другого – одинарний, що має суттєве значення в хімії фулерену C_{60} .

Наступним за поширенням є фулерен C_{70} . Він відрізняється від фулерену C_{60} наявністю смуги з 10 атомів Карбону в «екваторіальній» зоні молекули. Внаслідок цього молекула C_{70} видовжується і нагадує своєю формою м'яч для гри в регбі.

Так звані вищі фулерени, які містять сотні атомів Карбону (близько 400), утворюються у значно меншій кількості і мають складний ізомерний склад. Серед них найповніше досліджено сполуки C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} .

Як пояснити стабільність деяких наночастинок, наприклад фулеренів і нанотрубок? Незважаючи на свої нанометрові розміри, вони чудово існують «поодиноці», не прагнуть об'єднуватися. Завдяки цій унікальній здатності фулерени, нанотрубки й деякі інші наночастинок називають «магічними», а кількість атомів, з яких вони утворені, – «магічними числами». Наприклад, для лужних металів магічні числа – 8, 20, 40; для d-перехідних металів 13, 55, 137 і 255; для карбонових кластерів – 60, 70, 90 і т. д. (рис. 6.2).

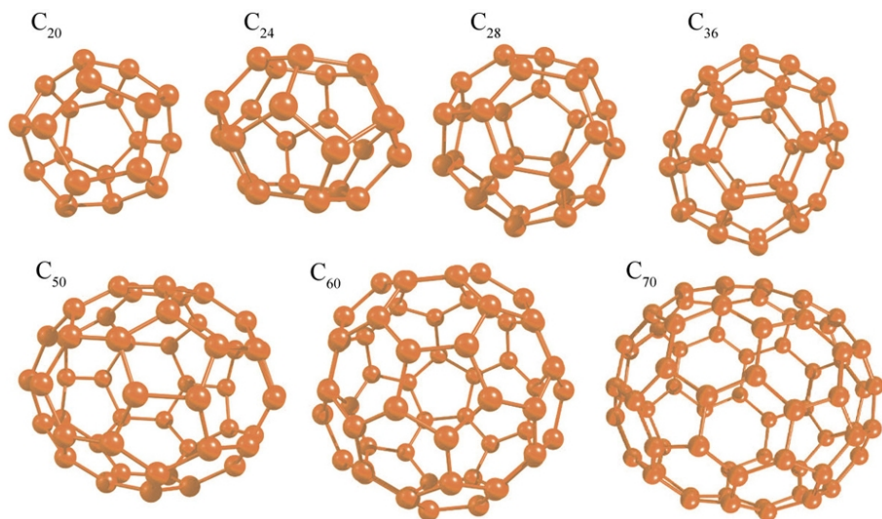


Рис. 6.2. Родина фулеренів C_{20} – C_{70}

6.1.2. Фізичні властивості і прикладне значення фулеренів.

Фулерити

Фулерити – молекулярні кристали, продукти об'ємної полімеризації сферичних карбонових молекул фулеренів C_{60} і C_{70} за тиску понад 90 тисяч атмосфер і температури близько 600 К. Цей матеріал повністю зберігає жорстку структуру фулеренів, які при полімеризації з'єднуються між собою міцними алмазоподібними зв'язками. Так створюється просторовий каркас із аномально високими жорсткістю і твердістю.

Уперше твердий фулерит отримали В. Кретчмер і Д. Хаффман у травні 1990 р. в лабораторії Інституту ядерної фізики в м. Гейдельберзі (Німеччина). Фулерит є третьою формою чистого Карбону, що принципово відрізняється як від алмазу, так і від графіту. З літератури відомо про ймовірність утворення фулеритів у природних умовах (у класифікації мінералів фулерити додано до класу самородних елементів групи Карбону).

Фулерит має високий ступінь кристалічного порядку. Молекули C_{60} за кімнатної температури конденсуються у структуру з щільною упаковкою, де кожна молекула має 12 найближчих сусідів. Існують дві щільноупаковані структури – гранецентрована кубічна (ГЦК) (рис. 6.3) і гексагональна кристалічна решітка. У кристалічному фулериті молекули фулеренів утворюють ГЦК-решітку. Оскільки 60-атомна молекула має діаметр 0,71 нм, розміри елементарної комірки ГЦК-решітки досить великі: довжина ребра дорівнює 1,42 нм, а відстань між найближчими сусідами становить близько 1 нм. У кристалах, що складаються з атомів і мають ГЦК-решітку, довжина ребра зазвичай не перевищує 0,4 нм, а відстань між найближчими сусідами – 0,3 нм.

Методом ЯМР доведено, що молекули C_{60} , займаючи певні місця у гранецентрованих решітках, за кімнатної температури постійно обертаються навколо положення рівноваги з частотою 1012 с^{-1} . Таке обертання стає суттєвою перешкодою, коли треба визначити положення атомів Карбону в самій молекулі C_{60} .

Проте при охолодженні рух молекул сповільнюється і за дуже низької температури припиняється.

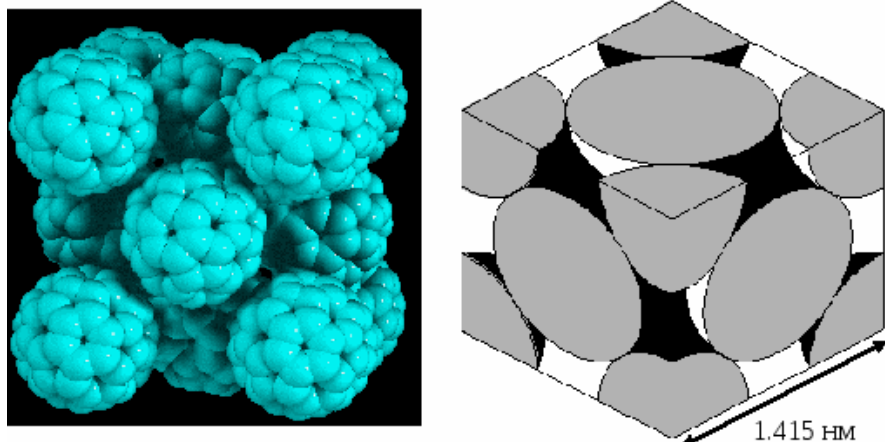


Рис. 6.3. Кристал C_{60} (ГЦК)

При зниженні температури до 249 К у фулериті здійснюється фазове перетворення першого роду, при якому ГЦК-решітки перебудовуються у прості кубічні. При цьому об'єм фулериту збільшується на 1%.

Фулерит не відзначається високою хімічною активністю. Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері аргону до температури близько 1200 К. Однак у присутності кисню вже при 500 К спостерігається значне окиснення з утворенням CO і CO_2 .

Фулерити досить легко розчиняються у таких неполярних розчинниках, наведених у порядку зменшення розчинності фулеритів: сірковуглець (CS_2), толуен (C_7H_8), бензен (C_6H_6), тетрахлорметан (CCl_4), декан ($C_{10}H_{22}$), гексан (C_6H_{14}).

Атоми Карбону в молекулі фулерену зв'язані σ - й π -зв'язками, натомість хімічних зв'язків між окремими молекулами фулеренів у кристалі немає. Тому в конденсованій системі окремі молекули зберігають свою індивідуальність. Молекули утримуються в кристалі силами Ван-дер-Ваальса.

Попри те, що фулерен був відкритий близько 30 років тому, його вплив на живі організми досі до кінця не з'ясовано. Теоретично доведено, що фулерени не є токсичними, однак їхня безпечність для людей поки що обговорюється. У квітні 2012 р. група французьких учених опублікувала статтю з результатами досліджень на щурах. У роботі йдеться про те, що тварини, яким щодня давали з оливковою олією певну дозу фулерену C_{60} , прожили вдвічі довше від тих, які фулерену не вживали. Вважають, що такий ефект можна пояснити поглинанням фулеренами вільних радикалів, які пришвидшують старіння. Проте невідомо, чи будуть вони мати такий самий ефект у людей.

6.1.3. Ендоедральні сполуки

Хімія ендоедральних сполук – це новий розділ хімії фулеренів.

Ендоедральні сполуки являють собою комплекси фулеренів, які всередині молекули містять атоми інших елементів. Наприклад, при синтезі фулеренових молекул у результаті випаровування графіту у вольтовій дузі в атмосфері гелію всередині молекули може виявитися атом інертного газу, тобто утворюється комплекс, який записують з використанням символу @. Символ @ показує наявність якогось атома або групи атомів усередині молекули фулерену, наприклад $He@C_{60}$.

Якщо у складі графіту містяться, скажімо, домішки Лантан оксиду чи карбїду, утворюються комплекси складу $La@C_{60}$, $La@C_{70}$, $La@C_{74}$, $La@C_{82}$ (рис 6.4а). За участі інших рідкісноземельних елементів описано ендоедральні комплекси Іттрію, Скандію (рис 6.4б), Церію, Неодиму, Самарію, Європію, Гадолінію, Тербію, Диспрозію, Гольмію, Ербію.

Дослідженнями доведено, що атом металу всередині фулерену має ступінь окиснення +3, а фулеренова оболонка заряджена негативно, тобто ендоедральний комплекс одночасно є комплексом із переносом заряду.

Ендоедральний комплекс $Sc_3N@C_{80}$ (рис 6.4в) вміщує усередині фулерена не один, а кілька типів атомів. У наведеному випадку це метал і Нітроген, а може бути метал і Карбон тощо.

Такі комплекси належать до неklasичних ендоедральних сполук. Комплекс $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ має діаманітні властивості.

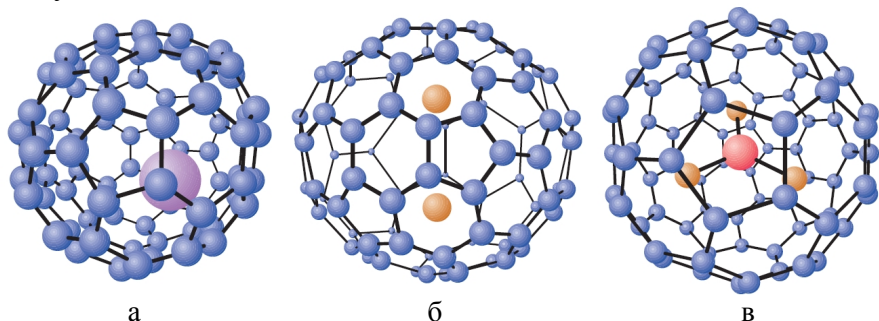


Рис. 6.4. Ендоедральні сполуки:
а – $\text{La}@C_{82}$; б – $\text{Sc}_2@C_{82}$; в – $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$

Синтезовано також неklasичні ендоедральні сполуки $\text{Sc}_2\text{C}@C_{82}$, $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}$, $\text{Y}_2\text{C}_2@C_{82}$. Синтезовано неklasичний ендофулерен $\text{ScYErN}@C_{80}$ з чотиригетероатомним кластером усередині. У ньому фулеренова решітка має симетрію ікосаедра, а кластер ScYErN здійснює швидке обертання. Цей ендофулерен має надзвичайно високу стабільність. Реакційна здатність фулеренової оболонки залежить від природи захоплених кластером атомів.

6.2. Карбонові нанотрубки

Карбонові нанотрубки – це циліндричні структури діаметром від одного до кількох десятків нанометрів і завдовжки до кількох міліметрів.

Карбонові нанотрубки побудовані з однієї або кількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються, зазвичай, напівсферичною голівкою (рис. 6.5).

Неможливо назвати точну дату відкриття карбонових нанотрубок. Над цією проблемою працювало багато учених:

1952 р. – у статті радянських учених Л.В. Радушкевича і В.М. Лук'яновича повідомляється про електронно-мікроскопічне спостереження

волокон діаметром близько 100 нм, одержаних шляхом термічного розкладання Карбон(II) оксиду на залізному каталізаторі.

1974–1975 рр. – М. Ендо зі співавторами опублікували низку робіт з описом нанотрубок діаметром до 100 Å, синтезованих методом конденсації з пари, проте структуру детально не досліджували.

1991 р. – японські дослідники С. Іджима та Т. Ісіхаша описали структуру багатошарових нанотрубок.

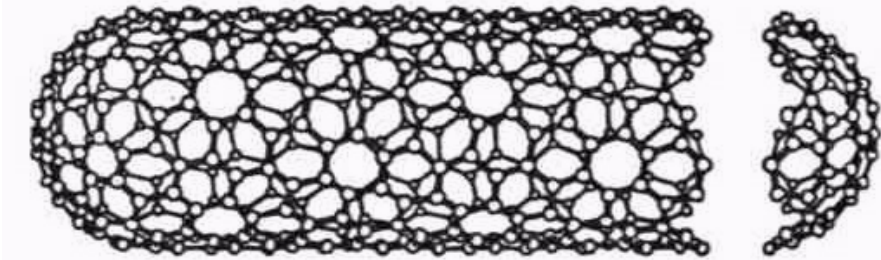


Рис. 6.5. Ідеалізована модель одношарової карбонової нанотрубки

Існує багато теоретичних робіт, у яких передбачено існування цієї алотропної форми Карбону.

6.2.1. Структура нанотрубок

Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту й рухливої осі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику нанотрубки, яка дістала назву «хіральність». Хіральність характеризується двома цілими числами (m , n). Вони показують місце того шестикутника сітки, який при згортанні має накластися на шестикутник, який знаходиться на початку координат. На рис. 6.6 наведено частину гексагональної графітної сітки, при згортанні якої в циліндр утворюються одношарові нанотрубки з різною хіральністю.

Серед одношарових нанотрубок особливо цікаві нанотрубки, в яких $m = n = 10$. У 1996 р. уперше синтезовано нанотрубки з $d = 1,36$ нм, що відповідає хіральності (10, 10). Нанотрубки з такою структурою мають металічну провідність і підвищену стабільність порівняно з трубками іншої хіральності.

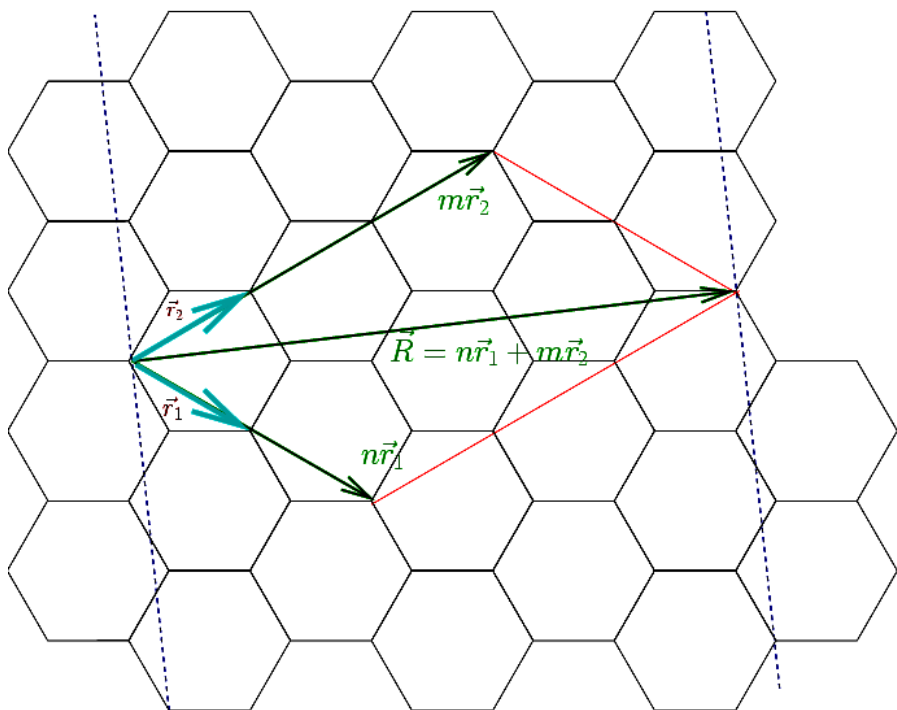


Рис. 6.6. Модель утворення нанотрубок при згортанні у циліндр гексагональної сітки графену

Для одержання нанотрубки (m, n) графітну площину (графен) треба розрізати по пунктирних лініях і згорнути уздовж напрямку вектора R , як показано на рис.6.6.

За значенням параметрів m і n нанотрубки класифікують таким чином (рис. 6.7):

- 1) $m = n$ – «кріслоподібні» або «зубчасті» нанотрубки;
- 2) $m = 0$ або $n = 0$ – зигзагоподібні нанотрубки;
- 3) $m \neq n$ – спіральні (хіральні) нанотрубки.

Розрізняють металічні та напівпровідникові карбонові нанотрубки.

Металічні нанотрубки проводять електричний струм за температури абсолютного нуля. Натомість провідність напівпровідникових трубок за цих умов дорівнює нулю і зростає

при нагріванні. Трубка буде металічною, якщо розв'язок рівняння $\frac{m-n}{3}$ дає ціле число. Металічними є всі трубки типу «крісла».

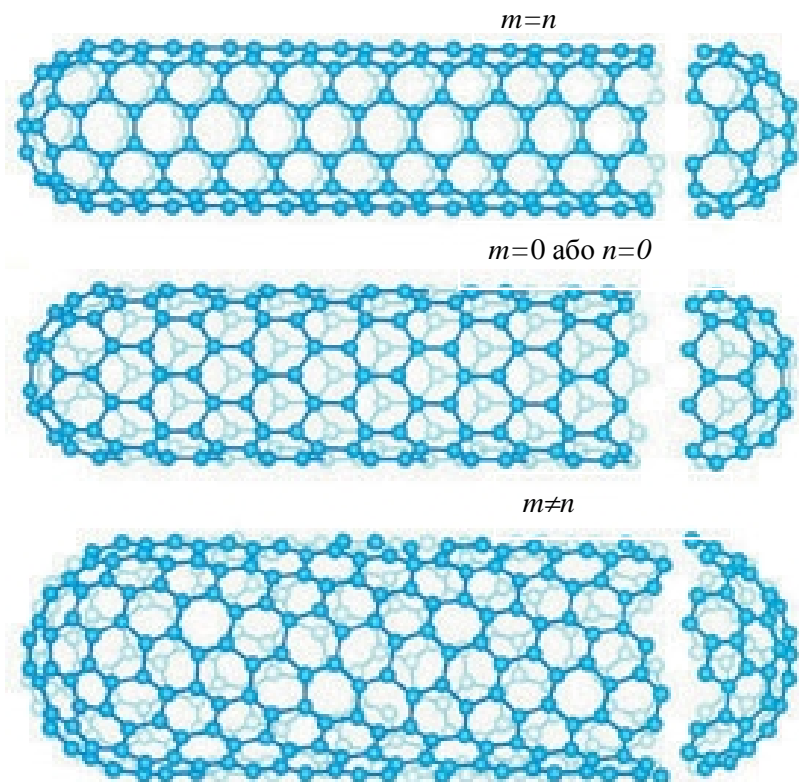


Рис. 6.7. Структура нанотрубок Карбону

6.2.2. Багат шарові нанотрубки

У реальних умовах трубки нерідко виходять багат шаровими, тобто являють собою кілька одношарових нанотрубок. Багат шарові нанотрубки відрізняються від одношарових більшим різноманіттям форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної структури багат шарових нанотрубок наведено на рис. 6.8.

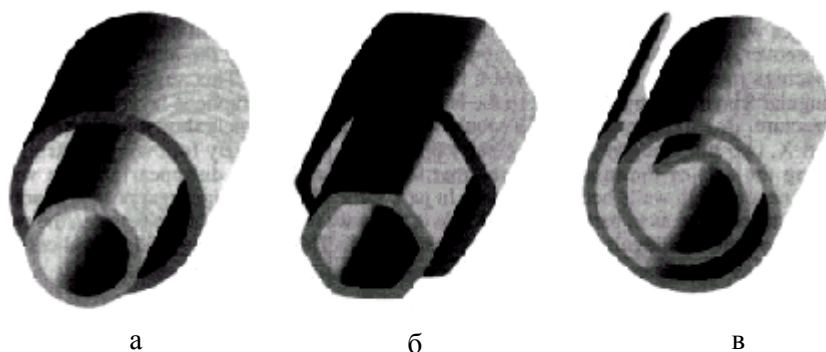


Рис. 6.8. Моделі поперечного перерізу багат шарових нанотрубок: а – «матрьошка» (*Russian doll*); б – шестигранна призма (*hexagonal prism*); в – згорток (*scroll*)

Для всіх розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарами, як і в графіті, становить 0,34 нм.

6.3. Неорганічні наноматеріали

6.3.1. Нановіскери

Нановіскери – різновид ниткоподібного кристала (віскера) діаметром 1–100 нм і відношенням довжини до діаметра понад 100. Загалом віскери (від англ. *whisker* – волосина) мають такі параметри: діаметр від 1 до 10 мкм і відношення довжини до діаметра понад 1000 (рис. 6.9, 6.10).

Нановіскери – найперспективніші кристалічні матеріали з унікальним комплексом властивостей. Зазвичай вони мають майже ідеальну безлокаційну будову, що наближує їхню міцність до теоретичного порога. Нановіскери в десятки і навіть у сотні разів міцніші за звичайні кристали, їм притаманні дивовижна гнучкість, висока корозійна стійкість і кристалографічна анізотропія властивостей. Синтез «вусів» надчистих металів і алмазу, ниткоподібних кристалів кремнію чи надпровідних нановіскерів $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ став класикою сучасної хімії функціональних матеріалів. Така незвичайна форма кристалів цікава не лише щодо механізму їх утворення, а й з огляду на специфічні фізико-хімічні характеристики.

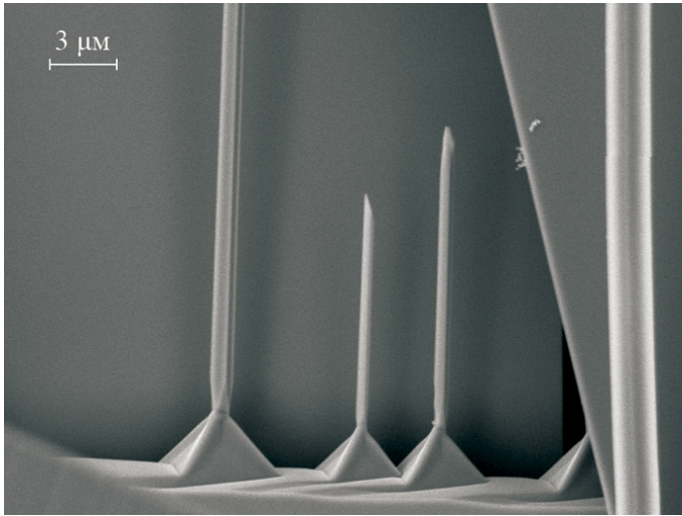


Рис. 6.9. Ниткоподібні кристали Станум(IV) оксиду

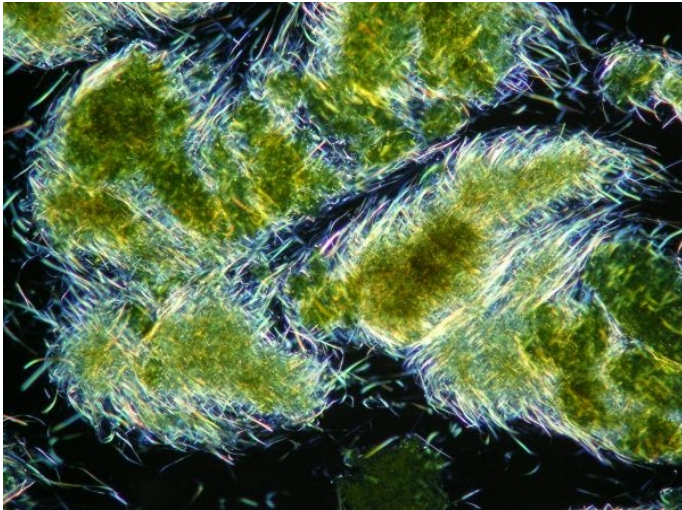


Рис. 6.10. Нановіскери ванадієвої бронзи

І хоча ниткоподібні кристали відомі вже майже півстоліття, використання їх і досі обмежене. Більшість із них застосовують виключно як армувальні волокна для створення конструкційних композитних матеріалів із покращеними механічними властивостями (карбонові волокна, SiC, Al₂O₃), при цьому обсяг

виробництва зростає з кожним роком. Останнім часом розвивається напрям, пов'язаний із практичним використанням класичних кремнієвих нановіскерів для атомно-силової і магнітно-силової мікроскопії. Упорядковані ансамблі нановіскерів мають унікальні оптичні властивості, в яких проявляються квантові ефекти (квантові точки, квантові нитки). Кристалічна структура нановіскерів зумовлює змішану електронно-іонну провідність і високу рухливість іонів у внутрішніх порожнинах структури, завдяки чому їх можна використовувати для створення електродних і мембранних матеріалів нового покоління, в яких унікально поєднуються високі механічні властивості і суперіонна провідність. До позитивних властивостей потенційних електродів із ниткоподібних кристалів можна також зарахувати можливість легкого надання їм бажаної форми і невисока вартість.

6.3.2. Манганіти

З початку 20-х років минулого століття було відомо, що електрони, які створюють струм в електричному ланцюзі, мають власний магнітний момент, спіні. З практичною метою це явище не використовувалося. У новому тисячолітті з'явилася нова галузь науки – магнітоелектроніка, яка займається вивченням і практичним використанням спіну електрона.

Спінелектроніка вивчає магнітні і магнітооптичні взаємодії у металічних і напівпровідних структурах, а також квантові магнітні явища у структурах нанометрового розміру. Розвиток спінелектроніки почався з дослідження магнітних та електричних властивостей багатошарових плівок, у яких чергуються магнітні й немагнітні матеріали. У таких плівках виникає низка унікальних фізичних явищ, зумовлених тим, що магнітні моменти у тришарових плівках можуть бути паралельними (ферромагнітна конфігурація – ФМ) або антипаралельними (антиферромагнітна конфігурація – АФМ).

У ферромагнітних матеріалах вирізняють два типи електронів залежно від орієнтації їхніх спінів: «спін-угору» і «спін-униз».

Виявилось, що коли орієнтація спіна не збігається з магнітним моментом шару (АФМ-конфігурація), то електрон не може потрапити в цей шар і електронний опір збільшується. Після переходу з АФМ-конфігурації до ФМ-конфігурації і при зростанні зовнішнього магнітного поля електрон здатний перескочити в суміжний шар і опір значно зменшиться. Цей ефект називають колосальним магнітоопором.

Відкриття ефекту колосального магнітоопору (КМО) започаткувало розробку й вивчення матеріалів з ефектом КМО у зв'язку з можливістю використання їх для зчитування і зберігання інформації, у сенсорах магнітного поля. Наприклад, манганіти – сполуки з ефектом колосального магнітоопору. Ефект КМО виявлено у родині манганітів загальної формули $Ln_{1-x}A_xMnO_3$, де Ln – рідкісноземельний елемент, А – лужний або лужноземельний елемент. У 2012 р. японський дослідник Я. Тагучі отримав манганіт з унікальною комбінацією властивостей – він проявляє одночасно магнітні та сегнетоелектричні властивості (рис. 6.11).

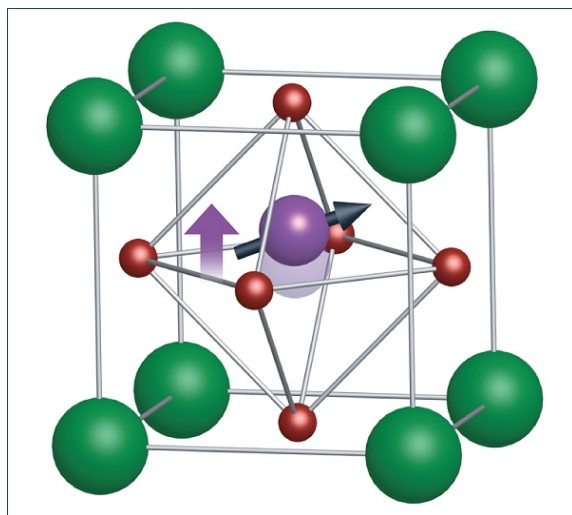


Рис. 6.11. Стронцій-барієвий манганіт $(Sr,Ba)MnO_3$. Атом Мангану – бузкова кулька. Спін Мангану (чорна стрілка) робить матеріал магнітним; зсув атома Мангану (бузкова стрілка) надає сегнетоелектричних властивостей. Оксиген – червона кулька, Стронцій і Барій – зелені.

Відомі й інші матеріали, які проявляють ефект КМО: халькогени на основі Хрому, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, родина пірохлору, $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ та ін.

Останнім часом відкрито нові родини манганітів $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$, для яких характерна висока чутливість до слабких магнітних полів і краща температурна стабільність.

6.3.3. Високотемпературні надпровідники

Високотемпературні надпровідники – матеріали класу надпровідної кераміки із загальною структурною особливістю – відокремленими метал-оксигеновими площинами.

Історія надпровідності почалася ще в 1911 р., коли голландський фізик Г. Камерлінг-Оннес уперше одержав рідкий гелій і виявив, що при 4,2 К звичайна металічна ртуть цілком втрачає електричний опір. У 1933 р. В.Ф. Мейснер і Р. Оксенфельд довели, що надпровідники (НП) являють собою ще й ідеальні діамагнетики, тобто мають здатність виштовхувати лінії магнітного поля з об'єму надпровідника. Це явище називають ефектом Мейснера (рис. 6.12).

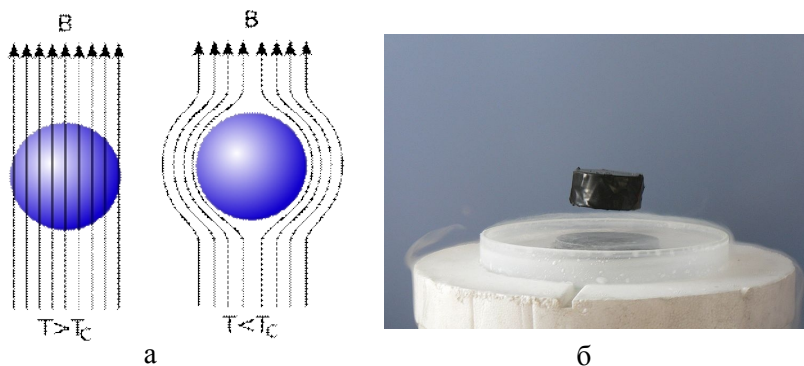


Рис. 6.12. Ефект Мейснера: а – лінії магнітного поля (B) пронизують надпровідник за температури вище від критичної і обтікають його за температури нижче від критичної; б – левітація магніту над надпровідником, охолодженим рідким азотом

Практичне використання надпровідності тривалий час обмежувала низька температура переходу в надпровідний стан, яку назвали критичною температурою T_c . У 1986 р. Г. Беднорц і

К. Мюллер виявили здатність кераміки на основі оксидів Купруму, Лантану й Барію ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) переходити у надпровідний стан при 30 К.

У 1993 р. Є.В. Антипов, С.М. Путилін та ін. відкрили низку меркурійвмісних надпровідників складу $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+2+d}$ ($x = 1-6$). Фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{g+d}$ (Hg-1223) має найвищу критичну температуру (135 К), а за тиску 350 тисяч атмосфер температура переходу зростає до 164 К, що лише на 19 градусів нижче від мінімальної температури, зареєстрованої у природних умовах Землі. Таким чином, у процесі «хімічної еволюції» надпровідність пройшла шлях від металічної ртуті (4,2 К) до меркурійвмісних високотемпературних надпровідників (164 К).

6.3.4. Фотонний кристал

Фотонний кристал – це матеріал зі структурою, яка характеризується періодичною зміною показника заломлення у просторових напрямках (рис. 6.13).

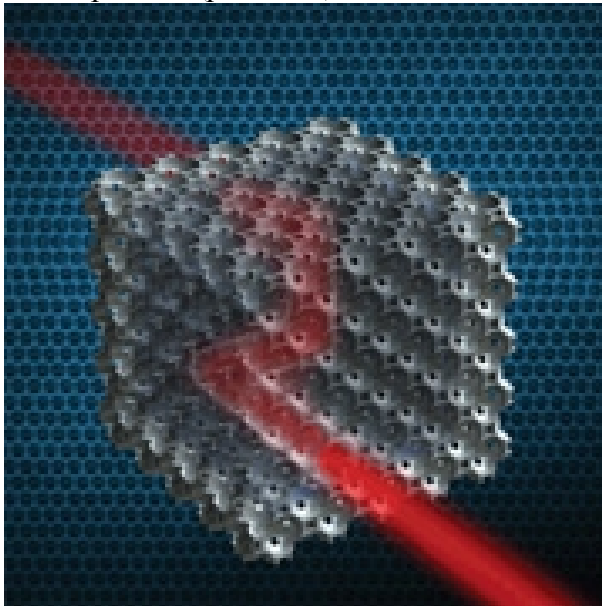


Рис. 6.13. Фотонний кристал

У фотонних кристалах завдяки зміні коефіцієнта заломлення з'являються дозволені і заборонені для енергії фотонів зони за

аналогією з напівпровідниковими матеріалами, в яких спостерігаються дозволені та заборонені для носіїв заряду зони. Практично це означає, що у фотонному кристалі може поширитися тільки фотон з енергією, яка відповідає дозволеній зоні зазначеного кристала. Фотони з енергією, що відповідає забороненій зоні, відбиваються від кристала. Інакше кажучи, фотонний кристал виконує функцію оптичного фільтра, саме його властивостями зумовлені яскраві барвисті кольори опалу (рис. 6.14).



Рис. 6.14. Опали

Класифікація фотонних кристалів

За характером зміни коефіцієнта заломлення фотонні кристали можна розподілити на три основні класи:

– **одновимірні кристали**, в яких коефіцієнт заломлення періодично змінюється в одному просторовому напрямку. Такі фотонні кристали складаються з паралельних шарів матеріалів із різними коефіцієнтами заломлення і можуть виявляти свої властивості в одному просторовому напрямку, перпендикулярному шарам.

– **двовимірні кристали**, в яких коефіцієнт заломлення періодично змінюється у двох просторових напрямках. Форма

областей з коефіцієнтами заломлення не обмежується прямокутниками, а може бути будь-якою (коло, еліпс тощо).

– тривимірні кристали, в яких коефіцієнт заломлення періодично змінюється у трьох просторових напрямках. Такі фотонні кристали можна зобразити як масив об'ємних фігур (сфер, кубів та ін.), упорядкованих у тривимірній кристалічній решітці.

Як і в електричному середовищі, залежно від ширини заборонених і дозволених зон фотонні кристали можна поділити на:

- 1) провідники, здатні проводити світло на великі відстані з малими витратами;
- 2) діелектрики – практично ідеальні дзеркала;
- 3) напівпровідники – речовини, здатні, наприклад, вибірково відбивати фотони певної довжини хвилі;
- 4) надпровідники, в яких завдяки колективним явищам фотони здатні розповсюджуватися практично на необмежену відстань.

З фотонними кристалами пов'язують майбутнє сучасної електроніки. Науковці інтенсивно вивчають властивості фотонних кристалів, розробляють теоретичні методи їх дослідження, проектують і випробовують різне обладнання з фотонними кристалами.

Реалізація теоретичних ефектів фотонних кристалів у майбутньому відкриває широкі перспективи:

- виробництво лазерів із фотонними кристалами для малосилової лазерної генерації, так званих малопорогових і безпорогових лазерів;
- виготовлення хвильоводів на фотонних кристалах – компактних і маловтратних;
- за допомогою фотонних кристалів можна створювати середовища з негативним коефіцієнтом заломлення, що дасть змогу фіксувати світло в точку розміром менше довжини хвилі («суперлінзи»);
- створення суперпризм на основі фотонних кристалів із дисперсними властивостями;

- розвиток нового класу дисплеїв;
- виготовлення оптичних запам'ятовуючих і логічних пристроїв;
- використання фотонних надпровідників як оптичних датчиків температури.

6.3.5. Біокераміка

Біокераміка – конструкційний матеріал, сумісний із біологічними об'єктами, який використовується у практичній медицині для протезування і виготовлення імплантатів (рис. 6.15).



Рис. 6.15. Титановий протез тазостегнового суглоба з керамічною головкою та поліетиленовою ацетабулярною чашкою

Мета наукових розробок у галузі біокераміки полягає в досягненні мінімальної біологічної реакції з боку фізіологічного середовища. Такі матеріали називаються «біоінертними».

У 1920 рр. де Джонг уперше виявив подібність між рентгенограмами мінеральної частини кістки і фосфаткальцієвої сполуки – гідроксіапатиту. Пізніше було встановлено хімічну формулу гідроксіапатиту – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 6.16) і

доведено високу стабільність гідроксіапатиту у водному середовищі (рН = 4,2–8,0) порівняно з іншими різновидами фосфаткальцієвої кераміки.

Незважаючи на досягнуті успіхи у використанні біокераміки в клінічній практиці, нині ще є необхідність у кращому розумінні реакції біологічних систем, у точному виявленні механізму зв'язування між мінеральною частиною кістки й колагеном.

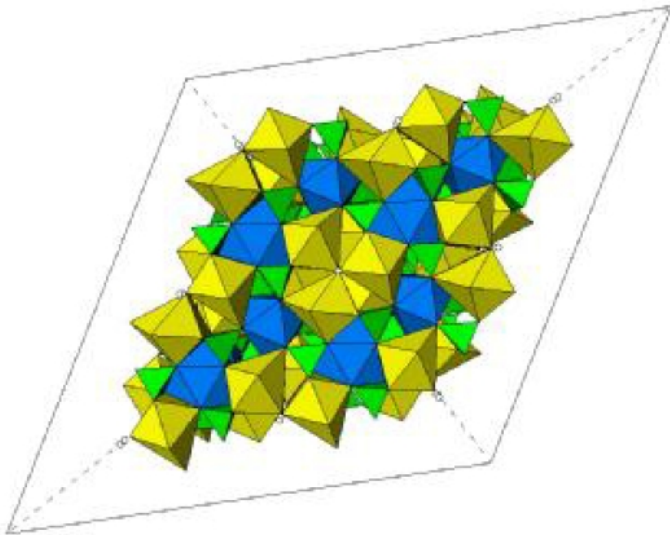


Рис. 6.16. Структура гідроксіапатиту

6.4. Алмазоїди

Алмазоїди – це вуглеводні, в яких атом Карбону утворює просторову тетраедричну решітку як в алмазі.

Унікальні властивості алмазу давно привертала увагу вчених. По-перше, завдяки тому, що кожен атом Карбону в кристалічній решітці алмаза зв'язаний з чотирма іншими атомами Карбону міцним ковалентним зв'язком С–С, алмаз відзначається феноменальною міцністю. Він здатний витримувати тиск близько 1050 ГПа і температуру понад 2000 К. По-друге, цей коштовний кристал побудовано з атомів Карбону – найпоширенішого на Землі елемента, який входить до складу

нафти, природного газу, деревини, вугілля, графіту та ін. Тому активно розробляються методи одержання синтетичних алмазів із дешевих карбонвмісних сполук.

З розвитком нанотехнологій зріс інтерес до одержання алмазних частинок нанометрового розміру та з'явилася ідея існування алмазоїдів – дуже дрібних «цеглинок», з яких складається кристал макроскопічного алмаза з тетраедричною просторовою структурою. Такі елементарні «цеглинки»-молекули одержали назву адамантану ($C_{10}H_{16}$), діадамантану ($C_{14}H_{20}$) і триадамантану ($C_{18}H_{24}$) (рис. 6.17).

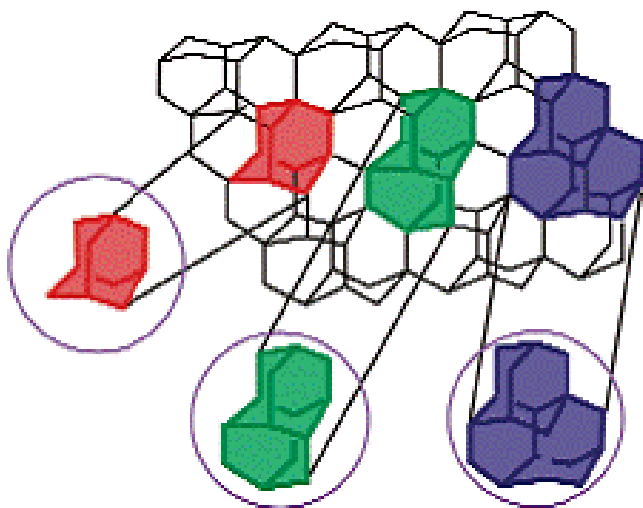


Рис. 6.17. Структура алмазоїдів: червоний – адамантан, зелений – діадамантан, фіолетовий – триадамантан

Передбачалося, що будь-який предмет, виготовлений з алмазоїдів, буде легкий, міцніший за сталь і матиме вищу температуру плавлення.

Тривалий час алмазоїди вважали гіпотетичними молекулами, бо їх не можна було одержати безпосередньо з навколишнього середовища чи методами термохімічного синтезу. Але в 1957 р. алмазоїди були виявлені у сирій нафті.

Завдяки характеристикам, близьким до властивостей алмазу, алмазоїди мають широкий спектр використання у різних галузях життєдіяльності людини. Це передусім мікро- й наноелектроніка, медицина, машинобудівництво, металообробка, авіабудівництво, транспорт.

Наведемо деякі приклади. Наноалмаз і алмазоїдні плівки застосовують у різних пристроях електроніки, електронно-променевих пристроях, польових транзисторах і оптичних комп'ютерах. Одним з основних сучасних напрямів використання наноалмазів є полірування електронних і оптичних матеріалів для електроніки, оптики, радіотехніки, медицини, машинобудування, ювелірної промисловості. Матеріали на основі наноалмазів дають змогу одержувати досконалу дзеркальну поверхню твердих тіл будь-якої геометричної форми, без дефектів, з висотою шорсткості рельєфу 2–8 нм.

Додавання наноалмазів до полімерів, гуми, пластичних мас збільшує їхні міцність і термін зношення. «Алмазні» шинні гуми стійкі до проколів, перепадів температури і вже чудово працюють в умовах далекої Півночі і в жарких пустелях.

Використання наноалмазів суттєво поліпшує властивості мікроабразивних і полірувальних засобів, мастил, абразивних інструментів, полімерних композитів, гум і каучуків, систем магнітного запису. Додавання наноалмазів до масел збільшує ресурс роботи двигунів і трансмісій.

Алмазоїд є першим претендентом у списку матеріалів, з яких у перспективі будуть виготовлені медичні наноінструменти і нанороботи (рис. 6.18).

Оскільки діятимуть такі медичні інструменти й нанороботи здебільшого всередині живого організму, необхідно, щоб їхня поверхня була цілком біосумісна з тканинами і клітинами організму. Відомо, що звичайний алмаз має високу біосумісність порівняно з іншими речовинами. Клінічні випробування порівняно грубої алмазної поверхні протезів та імплантатів довели, що вона хімічно інертна, нетоксична для

клітин, сприймається лейкоцитами як «своя» і не провокує виникнення запальних та інфекційних процесів.

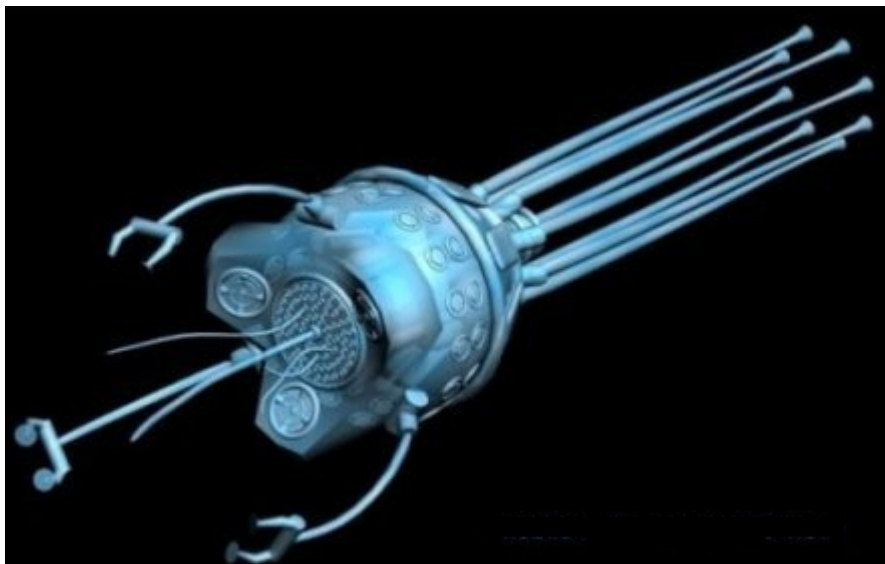


Рис. 6.18. Медичний наноробот з алмазоїдів

Очевидно, що завдяки своїм унікальним характеристикам алмазоїд стане універсальним і дешевим матеріалом XXI століття.

6.5. Газові гідрати

Газові гідрати (також гідрати природних газів або клатрати) – кристалічні сполуки, утворені за певних термобаричних умов з води й газу. Термін «клатрат» (від лат. «загратований») запропонував Г. Пауелл у 1948 р. Гідрати газу належать до нестехіометричних сполук, тобто мають змінний склад.

Уперше гідрати газів (Сульфур(IV) оксиду та хлору) спостерігали наприкінці XVIII ст. Дж. Прістлі, Б. Пельтє і В. Карстен. Перший опис гідрату хлору зробив Г. Деві в 1810 р. У 1823 р. М. Фарадей визначив приблизний склад гідрату хлору, в 1829 р. В. Левітт отримав гідрат бром, в 1840 р. Ф. Велер

одержав гідрат H_2S . П. Віллар одержав гідрати газів CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 і N_2O .

У 40-их рр. минулого століття радянські вчені висловили гіпотезу про наявність покладів газових гідратів у зоні вічної мерзлоти. Можливість існування газогідратних покладів у природних умовах було доведено в роботах І.М. Стрижова (1946 р.), М.П. Мохнаткіна (1947 р.). Через 20 років вони й справді відкрили перші родовища газових гідратів на півночі СРСР. Водночас можливість утворення гідратів у природних умовах підтверджують результати експериментальних досліджень Ю.Ф. Макогона.

Відтоді газові гідрати починають розглядати як потенційне джерело палива. Запаси вуглеводнів у гідратах становлять від $1,8 \cdot 10^{14}$ до $7,6 \cdot 10^{18}$ м^3 . Гідрати широко розповсюджені в океанах і кріолітозоні материків, вони нестабільні при підвищенні температури і зниженні тиску.

У 1969 р. почалася розробка Месояхського родовища в Сибіру, де вперше видобули природний газ безпосередньо з гідратів.

Природні газові гідрати – метастабільні мінерали, утворення і розкладання яких залежить від температури, тиску, хімічного складу газу й води, властивостей пористого середовища і т. д.

Завдяки своїй клатратній структурі один об'єм газового гідрату може вміщувати 160–180 об'ємів чистого газу. Густина гідрату нижча від густини води і льоду (для гідрату метану це близько 900 кг/м^3).

При підвищенні температури і зниженні тиску гідрат розкладається на газ і воду з поглинанням великої кількості тепла. Розкладання гідрату в замкненому об'ємі або в пористому середовищі (природні умови) призводить до значного підвищення тиску.

Кристалогідрати мають високий електричний опір, добре проводять звук, практично непроникні для молекул води й газу. Для них характерна аномально низька теплопровідність (уп'ятеро нижча, ніж для льоду).

Кристалічні модифікації газогідратів

У структурі газогідратів молекули води утворюють ажурний каркас (тобто решітку «господаря»), у якому є порожнини. Доведено, що порожнини каркаса зазвичай являють собою 12- («малі» порожнини), 14-, 16- і 20-гранники («великі» порожнини), трохи деформовані відносно ідеальної форми (рис. 6.19).

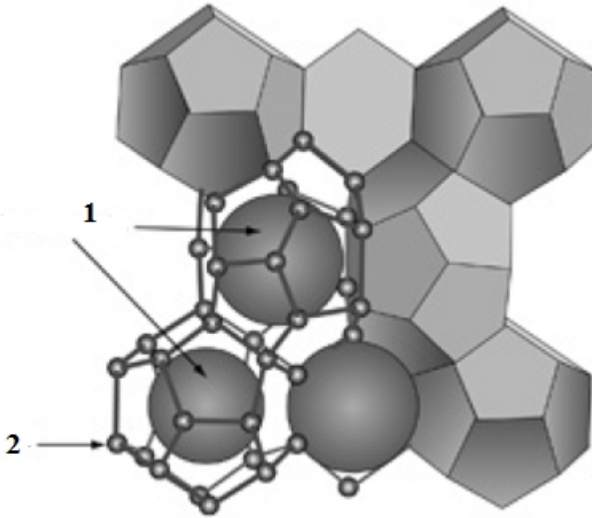


Рис. 6.19. Будова клатрата метану: 1 – газова молекула;
2 – молекула води

Ці порожнини можуть заповнювати молекули газу (молекули-«гості»). Молекули газу зв'язані з каркасом води вандер-ваальсовими зв'язками. У загальному вигляді склад газових гідратів описується формулою $M \cdot nH_2O$, де M – молекула газу-гідратотвірника; n – кількість молекул води, які припадають на одну прониклу молекулу газу, при цьому n – змінна величина, яка залежить від типу гідратотвірника, тиску й температури.

Порожнини комбінуються між собою, утворюючи суцільні структури різного типу. За загальноживаною класифікацією їх називають так: КС – кубічна структура, ТС – тетрагональна структура; ГС – гексагональна структура. У природі найчастіше

зустрічаються гідрати типів КС-I, КС-II (рис. 6.20), інші є метастабільними.

Газові гідрати використовують для опріснення морської води. Припускають, що їх можна застосовувати для збереження газів. Є пропозиції щодо захоронення на дні океану парникових газів у вигляді гідратів.

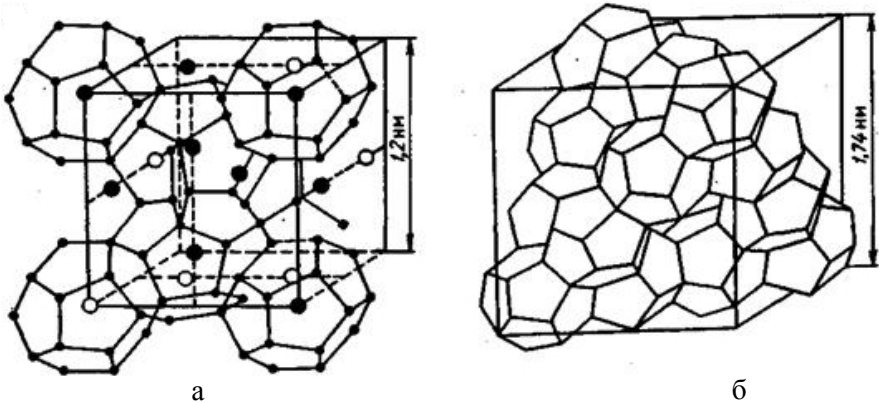


Рис. 6.20. Кристалічна кубічна решітка газового гідрату. Елементарна комірка гідрату структури I (а) і структури II (б)

Основною метою досліджень є вивчення стабільності гідратних родовищ в умовах глобального потепління і спроб промислової розробки, а також пошуки ефективних і безпечних методів добування вуглеводнів з газогідратів.

Роботи прикладного і технічного характеру спрямовано на дослідження процесів утворення гідратів у газопроводах і стволах нафтових свердловин, а також методів боротьби з ними.

6.6. Кластери в газах

Останнім часом швидкість глобального потепління і збільшення концентрації парникових газів в атмосфері Землі зростає на порядок. Кластеризація водяної пари являє собою фактор, який впливає на встановлення теплового балансу атмосфери. Атмосферна волога може перебувати в дисперсному стані, тобто у вигляді кластерів і дрібних крапель, де молекули зв'язані між собою водневими зв'язками. За рахунок розвинутої

поверхні та великої кількості зруйнованих Н-зв'язків ультрадисперсна водна система здатна абсорбувати леткі компоненти атмосфери, зокрема й електронейтральні молекули деяких парникових газів.

Питання для самоконтролю

1. Назвіть основні об'єкти нанохімічних досліджень.
2. Що являють собою фулерени?
3. Розкажіть історію відкриття фулеренів.
4. Які структурні властивості характерні для фулеренів?
5. Опишіть фізичні властивості і прикладне значення фулеренів.
6. Як пояснити стабільність деяких наночастинок, наприклад фулеренів і нанотрубок?
7. Чим відрізняються фулерити від фулеренів?
8. Поясніть вплив фулеритів на живі організми.
9. Які сполуки мають назву ендоедральних?
10. Опишіть будову ендоедральних сполук.
11. Назвіть етапи відкриття карбонових нанотрубок.
12. Поясніть особливості структури нанотрубок.
13. Завдяки чому нановіскери мають унікальний комплекс властивостей?
14. Який ефект називають «колосальним магнітоопором»?
15. У чому проявляється ефект Мейснера?
16. Чим зумовлено яскраві барвисті кольори опалу?
17. Наведіть класифікацію фотонних кристалів.
18. Які перспективи відкриває реалізація теоретичних ефектів фотонних кристалів?
19. Чому при виготовленні біокераміки найчастіше використовують гідроксіапатит?
20. Практичне використання наноалмазів і алмазоїдів.
21. Чому газові гідрати розглядають як потенційні джерела палива?
22. Назвіть кристалічні модифікації газових гідратів.

23. Чому кластеризація водяної пари в атмосфері являє собою фактор, який впливає на встановлення теплового балансу атмосфери Землі?
24. Коли вперше видобули природний газ безпосередньо з гідратів?
25. Як іще можна використовувати газові гідрати, крім як джерела палива?

Тестові запитання для самоконтролю

1. Для кластерів лужних металів «магічними числами» є:
а) 10; б) 20; в) 30; г) 50.
2. Фулерити досить легко розчиняються в:
а) неполярних розчинниках;
б) полярних розчинниках;
в) неполярних і полярних розчинниках;
г) немає правильної відповіді.
3. Ендоедральні сполуки являють собою комплекси:
а) фулеренів, які всередині молекули містять атоми інших елементів;
б) нанотрубок, які всередині молекули містять атоми інших елементів;
в) кластерів, які всередині молекули містять атоми інших елементів;
г) міцел, які всередині молекули містять атоми інших елементів.
4. При значенні параметрів хіральності $m = 0$ або $n = 0$ утворюються:
а) разгалужені нанотрубки;
б) зубчасті нанотрубки;
в) зигзагоподібні нанотрубки;
г) спіральні нанотрубки.
5. Ниткоподібні кристали з діаметром 1–100 нм і відношенням довжини до діаметра понад 100 мають назву:
а) манганіти;
б) нановіскери;

- в) алмазоїди;
 - г) фотонні кристали.
6. Ефект колосального магнітоопору (КМО) виявлено у родині:
- а) манганітів;
 - б) апатитів;
 - в) піритів;
 - г) кальцитів.
7. Елементарні «цеглинки»-молекули алмазоїдів мають назву:
- а) адамантан;
 - б) уротропін;
 - в) цеоліт;
 - г) декан.
8. Газові гідрати мають назву:
- а) сферанди;
 - б) криптанди;
 - в) клатрати;
 - г) кавітанди.
9. Термін «клатрати» запропонував:
- а) Дж. Пристлі;
 - б) Г. Деві;
 - в) Б. Пельтьє;
 - г) Г. Пауелл.
10. Завдяки своїй клатратній структурі один об'єм газового гідрата може вміщувати до:
- а) 60–100 об'ємів чистого газу;
 - б) 100–120 об'ємів чистого газу;
 - в) 160–180 об'ємів чистого газу;
 - г) 200–220 об'ємів чистого газу.

РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

7.1. Компактування порошків

Нині широкої популярності набув метод одержання компактних нанокристалічних матеріалів. Ця технологія використовує метод випаровування і конденсації в атмосфері інертного газу для формування нанокристалічних частинок, осаджених на холодну поверхню обертового циліндра (див. розділ 2). Частинки поверхневого конденсату зазвичай мають огранку. Метали з вищою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру. Осаджений конденсат спеціальним скребком знімають з поверхні циліндра і збирають у колектор. Після відкачування інертного газу у вакуумі здійснюють попереднє (під тиском 1 ГПа) і остаточне (під тиском 10 ГПа) пресування нанокристалічного порошку.

Зниження пористості нанокераміки й рівномірного розподілу за розміром пор досягають підбиранням умов пресування: температура пресування має бути нижчою за температуру інтенсивної рекристалізації.

Загалом для одержання компактних нанокристалічних матеріалів, особливо керамічних, перспективним є спосіб пресування з подальшим високотемпературним спіканням нанопорошків. Для реалізації цього способу слід контролювати розмір зерен на стадії спікання порошку. Запобігти укрупненню зерен можна при високій щільності пресування, коли процеси спікання здійснюються досить швидко і за відносно низької температури ($T \leq 0,5T_{пл}$). Одержання щільних пресованих зразків являє собою серйозну проблему, оскільки нанокристалічні порошки погано пресуються і традиційні методи статичного пресування не забезпечують високої щільності. Фізичною причиною незадовільного пресування нанопорошків є міжчастинкові адгезійні сили, відносна величина яких різко зростає при зменшенні розміру частинок.

Для компактування нанокристалічних порошків достатньо ефективним є магнітоімпульсний метод. Він дає змогу генерувати імпульсні хвилі з амплітудою до 5 ГПа і тривалістю до кількох мікросекунд. На відміну від стаціонарних методів пресування, імпульсні хвилі стиску супроводжуються інтенсивним розігріванням порошку через виділення енергії тертя частинок у процесі пакування. Підбиранням параметрів хвилі стиску можна реалізувати динамічне гаряче пресування ультрадисперсного порошку за рахунок високої поверхневої енергії останнього.

Магнітоімпульсний метод дає змогу одержувати щільніші компактні зразки, ніж метод стаціонарного пресування. Порошки Алюміній нітриду AlN пресуються магнітоімпульсним методом під тиском 2 ГПа до щільності 95% від теоретичної, Al_2O_3 – до 86%. Вироби зі щільністю понад 95% від теоретичної були одержані на основі надпровідної оксидної кераміки.

Магнітоімпульсний метод пресування використовують для формування виробів різної форми, при цьому вони здебільшого не потребують додаткової механічної обробки.

7.2. Осадження на підкладку

Осадженням на холодну або підігріту поверхню підкладки одержують плівки й покриття, тобто безперервні шари нанокристалічного матеріалу. На відміну від газофазного синтезу, утворення наночастинок за таких умов відбувається безпосередньо на поверхні підкладки, а не в об'ємі інертного газу поблизу охолоджуваної стінки. Завдяки отриманню компактного шару нанокристалічного матеріалу відпадає необхідність у пресуванні.

Осадження на підкладку може проходити з пари, плазми чи колоїдного розчину.

Осадження з пари відбувається шляхом випаровування металу у вакуумі, в атмосфері кисню чи азоту, і пара металу або утвореної сполуки (оксиду, нітриду) конденсується на підкладці. Розмір кристалів у плівці можна регулювати зміною швидкості

випаровування і температури підкладки. Найчастіше цим способом одержують нанокристалічні плівки металів. Плівка Цирконій оксиду, легованого Ітрій оксидом, із середнім розміром кристалів 10–30 нм була одержана за допомогою імпульсного лазерного випаровування металів у пучку іонів Оксигену і подальшого осадження оксидів на підкладку з температурою 350–700 К.

При осадженні з плазми для підтримки електричного розряду використовують інертний газ. Безперервність і товщину плівки, розміри кристалів у плівці можна регулювати шляхом зміни тиску газу й параметрів розряду. Джерелом іонів металу при осадженні з плазми є металеві катоди.

При осадженні з плазми зазвичай використовують реакційне робоче середовище (суміш аргону з азотом або вуглеводнями при тиску близько 0,1 Па) і металеві катоди. Основний недолік іонно-плазмового дугового розпилення – утворення дрібних крапель металу через часткове плавлення катода.

7.3. Епітаксія

Епітаксія – це закономірне нарощування одного кристалічного матеріалу на інший (від гр. – «упорядкування»), тобто орієнтоване формування одного кристала на поверхні другого як на підкладці. Ріст кристалів можна назвати епітаксійним: кожний наступний шар має таку саму орієнтацію, як і попередній. Розрізняють гетероепітаксію, коли речовини підкладки і нарощуваного кристала різноорієнтовані, і гомоепітаксію, коли вони однакові. Орієнтований ріст кристала в об'ємі іншого називають ендотаксією.

Епітаксія відбувається легко, якщо різниця між сталими кристалічних решіток не перевищує 10%. За великої розбіжності сполучаються площини і напрямки, упаковані найщільніше.

Описано такі типи епітаксій:

1. Молекулярно-пучкова.
2. Газофазна.
3. Осадження металоорганічних сполук із газоподібної фази.

4. Рідкофазна.
5. Топохімічні процеси.

7.3.1. Молекулярно-пучкова епітаксія

Молекулярно-пучкова або молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) – епітаксійний ріст в умовах надвисокого вакуума.

МПЕ дає змогу вирощувати гетероструктури заданої товщини з моноатомними гладенькими гетеромережами і заданим профілем легування. В установках МПЕ є можливість досліджувати якість плівок «*in situ*», тобто в камері під час росту.

Технологію молекулярно-пучкової епітаксії розробили наприкінці 1960-х рр. Дж.Р. Артур і А. Чо.

Технологія молекулярно-пучкової епітаксії

Основа методу полягає в тому, що речовина, випарена в молекулярному джерелі, осаджується на кристалічну підкладку. Хоча ідея достатньо проста, проте реалізація цієї технології потребує складних технічних рішень. Основні вимоги до установки епітаксії такі:

- у робочій камері установки необхідно підтримувати надвисокий вакуум (близько 10^{-8} Па);
- чистота випаровуваних матеріалів повинна досягати 99,999999%;
- необхідне молекулярне джерело, що дає змогу випаровувати тугоплавкі речовини з можливістю регулювання щільності й потоку речовини;
- слід підтримувати невисоку швидкість росту плівки (до 1000 нм/год).

Для випаровування використовують молекулярні джерела, які складаються з таких елементів:

- тигель із тугоплавкого матеріалу (чистий нітрид Бору або графіт). Від форми тигля залежить форма й однорідність молекулярного пучка. У сучасних джерелах використовують ефузійні комірки Кнудсена;

- нагрівач (намотана на тигель спіраль). Температура нагрівання досягає 1900 К;

- термопара для вимірювання температури тигля;
- заслін перед тиглем. З його допомогою можна швидко екранувати пучок для формування чітких меж у зразку.

При використанні тугоплавких матеріалів або речовин з високою хімічною активністю застосовується автотигельний метод випаровування. Електронний пучок потрапляє в речовину і розплавляє невелику ділянку, тобто сама речовина є тиглем.

Маніпулятор використовують для закріплення підкладки для її обертання й нагрівання.

Для покращення вакууму і виморожування молекул, які потрапили на підкладку, навколо маніпулятора встановлюють криопанелі – ємності, заповнені рідким азотом.

Молекулярно-пучкову епітаксію використовують для створення транзисторів з високою рухливістю електронів (High Electron Mobility Transistor – HEMT). Основні матеріали для виготовлення HEMT – GaAs і AlGaAs.

Основна перевага методу – можливість створення унікальних наноструктур з надвисокою чистотою, однорідністю і малою кількістю дефектів.

До недоліків методу слід віднести високу вартість обладнання і вихідних матеріалів, невелику швидкість росту і складність підтримки високого вакууму.

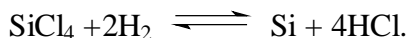
7.3.2. Газофазна епітаксія

Газофазна епітаксія – одержання епітаксійних плівок напівпровідника шляхом осадження з паро-газової фази. Існують два основні методи синтезу епітаксійних плівок кремнію з паро-газової фази:

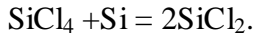
1. Відновлення Силіцій тетрахлориду (хлоридний метод).
2. Піролітичне розкладання моносилану (силановий метод).

Хлоридний метод

Реакція відбувається на поверхні підкладок, нагрітих до 1500 К (за температури нижче 1200 К росте полікристалічний кремній):



Реакція оборотна і при підвищенні температури йде у зворотному напрямку. Крім неї відбувається ще реакція:



Процес здійснюють за атмосферного тиску у проточній трубі. Пластини нагрівають за допомогою інфрачервоного випромінювання індукційним або резистивним способом. Швидкість зростання шару – 0,2–0,3 мкм/хв.

Силановий метод

В основу метода покладено реакцію:



Розкладання відбувається за температури 1320 К, що, порівняно з хлоридним методом, знижує дифузію і негативний ефект автолегування (проникнення домішок з підкладки в нарощуваний епітаксійний шар).

7.3.3. Епітаксія з рідкої фази

Епітаксія з рідкої фази використовується переважно для одержання багатошарових напівпровідникових сполук, таких як GaAs, CdSnP₂; вона також є основним способом одержання монокристалічного кремнію (метод Чохральського).

Готують шихту з речовини нарощуваного шару, легованої домішки (може бути у вигляді газу) й металу-розчинника, який має низьку температуру плавлення і добре розчиняє матеріал підкладки (Ga, Sn, Pb). Процес здійснюють в атмосфері азоту й водню (для відновлення оксидних плівок на поверхні підкладки і розплаву) або у вакуумі (попередньо відновивши оксидні плівки). Розплав наносять на поверхню підкладки, частково розчиняючи її та видаляючи забруднення й дефекти. Після витримання за максимальної температури 1270 К повільно охолоджують. Розплав із насиченого стану переходить у пересичений і надлишок напівпровідника осідає на підкладку, яка виконує роль затравки.

7.3.4. Топохімічні процеси

Топохімія – розділ хімії, який вивчає твердофазні реакції. Такі реакції протікають локально, у певних ділянках твердого тіла. Там локалізується і тверда фаза продукту.

Перебіг топохімічних реакцій має такі етапи:

1) утворення окремих молекул або елементарних комірочок продукту реакції на поверхні вихідної речовини;

2) виникнення окремих зародків (ядер) фази продукту реакції;

3) ріст ядер аж до змикання їх і утворення на поверхні вихідної речовини суцільного шару продукту реакції;

4) ріст суцільного шару продукту реакції за рахунок скорочення об'єму і поверхні речовин, які ще не прореагували.

Типові сфери використання топохімії: вилуговування гірських порід, відновлення металів із руд, відпал, деякі стадії фотографічного процесу, хімічне травлення.

7.4. CVD- і PVD-процеси

CVD-процес (англ. *Chemical vapor deposition*) – хімічний процес, який використовують для одержання високочистих твердих матеріалів.

У типовому CVD-процесі підкладка розміщується в парі однієї або кількох речовин, які, вступаючи у реакцію і/або розкладаючись, утворюють на поверхні підкладки необхідний продукт. За участі CVD-процесів виробляють матеріали з різною структурою: монокристали, полікристали, аморфні та епітаксійні тіла. Приклади матеріалів: кремній, вольфрам, карбонове волокно, карбонове нановолокно, карбонові нанотрубки, SiO₂, Силіцій карбід, Силіцій нітрид, Титан нітрид, різні діелектрики, тонкі плівки для індустрії напівпровідників, синтетичні алмази.

Види CVD

Процеси розрізняють за способом ініціювання хімічних реакцій і за умовами перебігу процесу.

Класифікація за тиском:

1. Атмосферний CVD (англ. *Atmospheric chemical vapor deposition* (APCVD)) – процес відбувається за атмосферного тиску.

2. CVD низького тиску (англ. *Low pressure chemical vapor deposition* (LPCVD)) – процес відбувається за тиску, нижчого за атмосферний. Зниження тиску усуває небезпеку виникнення

небажаних реакцій у газовій фазі й забезпечує рівномірне осадження плівки на підкладку. Більшість сучасних CVD-процесів здійснюються за атмосферного або низького тиску.

3. Вакуумний CVD (англ. *Ultra high vacuum chemical vapor deposition* (UHVCVD)) – процес відбувається за дуже низького тиску – 10^{-6} Па.

Класифікація за фізичними характеристиками пари:

1. Аерозольно підтримуваний CVD (англ. *Chemical vapor deposition* (AACVD)) – процес, у якому прекурсори транспортуються до підкладки в потоці рідинно-газового аерозоля, який можна створювати за допомогою ультразвуку.

2. CVD з прямою інжекцією рідини (англ. *Direct liquid injection chemical vapor deposition* (DLICVD)) – процес, при якому прекурсор подається у рідкій фазі. Рідину впорскують у камеру крізь інжектор. Ця технологія дає змогу досягнути високої продуктивності формування плівки.

Плазмові методи:

1. CVD, активований мікрохвильовою плазмою (англ. *Microwave plasma chemical vapor deposition* (MPCVD)).

2. Підсилений плазмою CVD (англ. *Plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD)) – процес, який використовує плазму для збільшення швидкості реакції прекурсорів. Цей метод використовують за низької температури (рис. 7.1).

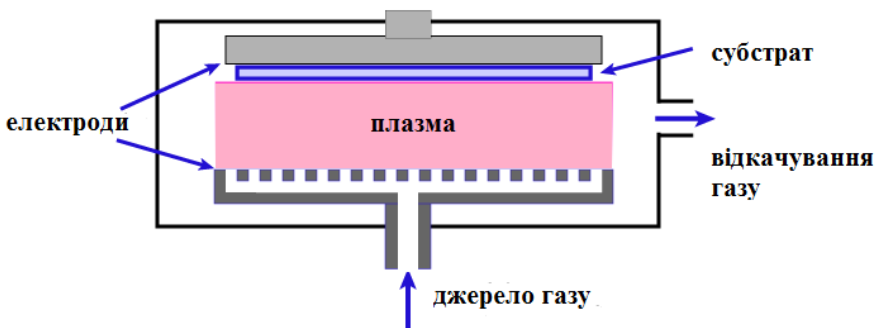


Рис. 7.1. Підсилений плазмою CVD

3. Підсилений непрямою плазмою (англ. *Remote plasma enhanced CVD* (RPECVD)). Цей метод відрізняється від PECVD

тим, що підкладка винесена за область розрядки плазми, це знижує температуру реакції до кімнатної.

4. CVD атомарного рівня (англ. *Atomic layer CVD* (ALCVD)) – формує послідовні шари матеріалів для створення багаторівневих кристалічних плівок.

5. CVD згоряння (англ. *Combustion chemical vapor deposition* (CCVD)) – процес згоряння у відкритій атмосфері.

6. CVD з гарячим дротом (англ. *Hot wire chemical vapor deposition* (HWCVD)) – також відомий як каталітичний (англ. *Catalytic chemical vapor deposition* (Cat-CVD)) або теплонаповнений (англ. *Hot filament CVD* (HFCVD)). Використовують гарячий носій для прискорення реакції газів.

7. Металоорганічний CVD (англ. *Metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD)) – процес, який використовує металоорганічні прекурсори (рис. 7.2).

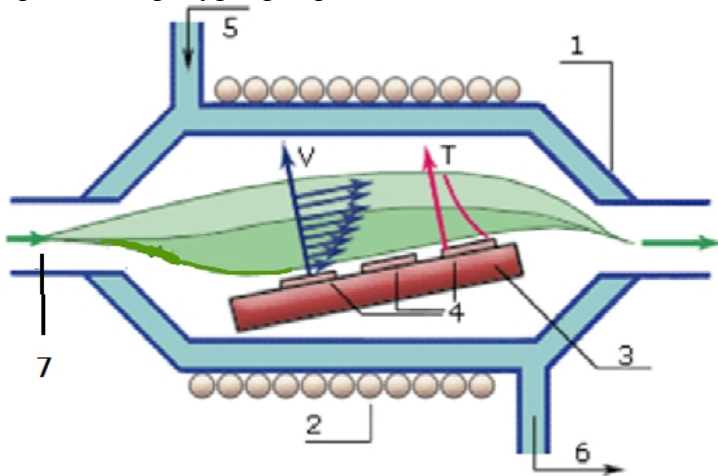


Рис. 7.2. Схема горизонтального реактора відкритого типу з охолоджуваними стінками для MOCVD. Схематично показано розподіл швидкості V і температури T : 1 – кварцовий корпус, 2 – котушка ВЧ-генератора для нагрівання підкладки, 3 – блок нагрівання підкладки, 4 – підкладка, 5 – водяне охолодження (впуск), 6 – водяне охолодження (випуск), 7 – прекурсор $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 + \text{H}_2$

8. Гібридне фізико-хімічне осадження (англ. *Hybrid physical-chemical vapor deposition* (HPCVD)) – процес, який

використовує і хімічну декомпозицію прекурсора, і випаровування матеріалу.

9. Швидкий термічний CVD (англ. *Rapid thermal CVD* (RTCVD)) – процес, який використовує лампи розжарювання чи інші методи швидкого нагрівання підкладки (рис. 7.3). Нагрівання підкладки без нагрівання газу дає можливість скоротити небажані реакції у газовій фазі.

10. Парова фаза епітаксії (англ. *Vapor phase epitaxy* (VPE)).

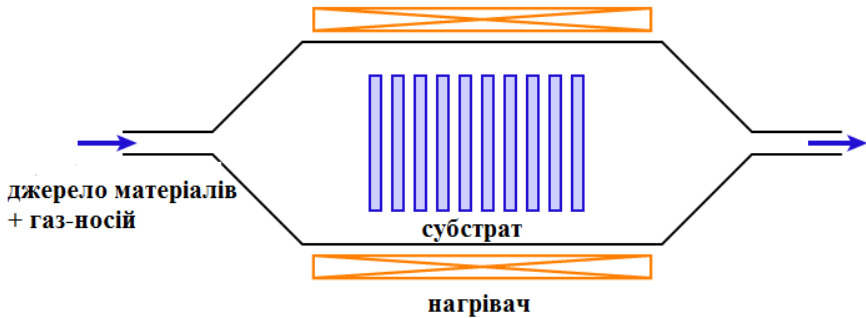


Рис. 7.3. Швидкий термічний CVD

11. Напилення конденсацією з парової (газової) фази (англ. *Physical vapour deposition*; PVD) – це група методів напилення покриттів (тонких плівок) у вакуумі, при яких покриття одержують шляхом прямої конденсації пари матеріалу (рис. 7.4).

Розрізняють такі стадії PVD-процесу:

1. Створення газу (пари) з частинок для напилення;
2. Транспортування газу до субстрату;
3. Конденсація пари на субстраті і формування покриття.

До групи PVD-методів належать такі технології:

1. Методи випаровування (англ. *Evaporative deposition*).
2. Термічне випаровування.
3. Випаровування електронним променем (англ. *Electron beam evaporation*).

4. Випаровування лазерним променем (англ. *Pulsed laser deposition, Pulsed laser ablation*), при цьому лазер працює в імпульсному режимі.

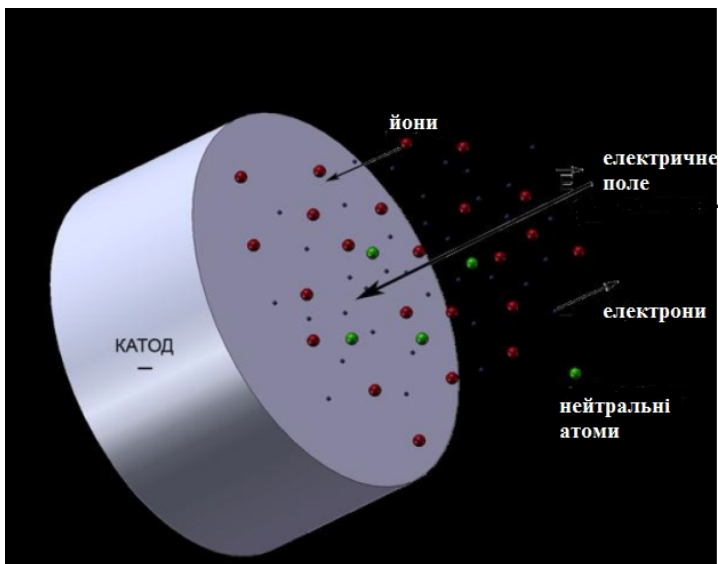


Рис. 7.4. Схема PVD-процесу

5. Випаровування електричною дугою (англ. *Arc evaporation*, Arc-PVD): атоми та іони звільнюються від вихідного матеріалу внаслідок дії електричного струму (в електричній дузі між двома електродами) і переходять у газову фазу.

6. Епітаксія молекулярним пучком (англ. *Molecular beam epitaxy*).

7. Розпилення (англ. *sputtering*): вихідний матеріал розпилюється бомбардуванням іонним потоком і переходить у газову фазу.

8. Напилення з підтримкою іонним променем (англ. *Ion beam assisted deposition*, IBAD).

9. Імплантація іонів.

PVD-процес використовують для створення на поверхні деталей, інструменту й обладнання функціональних покриттів – зносостійких, корозійностійких, антифрикційних, антиударних тощо. Його застосовують, наприклад, у виробництві годинників із золотим покриттям (рис. 7.5). За допомогою PVD отримують покриття до 5 мкм; зазвичай після нанесення покриття поверхня не потребує додаткової обробки.



Рис. 7.5. Годинники фірми Swatch із золотим покриттям, одержаним за допомогою PVD-процесу

Матеріалами для напилення слугують диски з титану, алюмінію, вольфраму, хрому та їх сплавів, ацетилен (для покриттів, які містять Карбон).

7.5. Кристалізація аморфних сплавів

Актуальним сучасним технологічним напрямом є розроблення методу кристалізації аморфних сплавів. У цьому методі нанокристалічна структура створюється в аморфному сплаві шляхом його кристалізації.

На першій стадії здійснюють спінінгування – одержують тонкі стрічки аморфних металічних сплавів за допомогою швидкого (швидкість не менше 10^6 К/с) охолодження розплаву на поверхні обертального диска чи барабана. Далі аморфну стрічку кристалізують – відпалюють за контрольованої температури. Для створення нанокристалічної структури відпал проводять таким чином, щоб виникла велика кількість центрів кристалізації, а швидкість росту кристалів була б малою. На першій стадії кристалізації можуть утворюватися дрібні кристали проміжної метастабільної фази.

Нанокристалічну стрічку (рис. 7.6) можна одержати також безпосередньо в процесі спінінгування. В такий спосіб отримали

стрічку зі сплаву $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, яка складалася з кристалів інтерметаліду NiAl із середнім розміром зерна близько 2 мкм; ці кристали своєю чергою мали дуже рівномірну мікроподвійну структуру з характерним розміром у кількадесят нанометрів. Така субструктура не дає поширюватися мікротріщинам і тим самим підвищує пластичність і в'язкість крихкого інтерметаліду NiAl .



Рис. 7.6. Нанокристалічна стрічка

Кристалізація аморфних сплавів особливо активно вивчається у зв'язку з можливістю створення нанокристалічних феромагнітних сплавів систем Fe-Cu-M-Si-B ($\text{M} - \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Zr}$), які мають надто низьку коерцитивну силу і високу магнітну проникність, тобто являють собою м'які магнітні матеріали.

7.6. Інтенсивна пластична деформація

В основі методу інтенсивної пластичної деформації (англ. *Severe Plastic Deformation*) лежить формування за рахунок значної деформації сильно фрагментованої і розорієнтованої структури, яка зберігає залишкові ознаки рекристалізованого аморфного стану.

Для досягнення значної деформації матеріалу використовують різні методи: кручення під квазігідростатичним тиском, рівноканальне кутове пресування, прокатка, всебічне

кування (рис. 7.7). Сутність цих методів полягає у багаторазовій інтенсивній пластичній деформації зсуву оброблюваних матеріалів.

Використання інтенсивної пластичної деформації дає змогу отримувати масивні зразки з практично безпористою структурою матеріалу, чого не можна досягти компактуванням високодисперсних порошоків.

Пластична деформація відома як ефективний засіб формування структури металів, сплавів. У процесі деформації підвищується щільність дислокацій, відбувається подрібнення зерна, зростає концентрація точкових дефектів і дефектів упаковки. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної мікроструктури. Основна роль у формуванні структури і властивостей матеріалу належить механіці процесу деформації. Якщо забезпечити однорідність напруженого і деформованого стану в усьому об'ємі матеріалу, процес деформації буде найефективнішим.

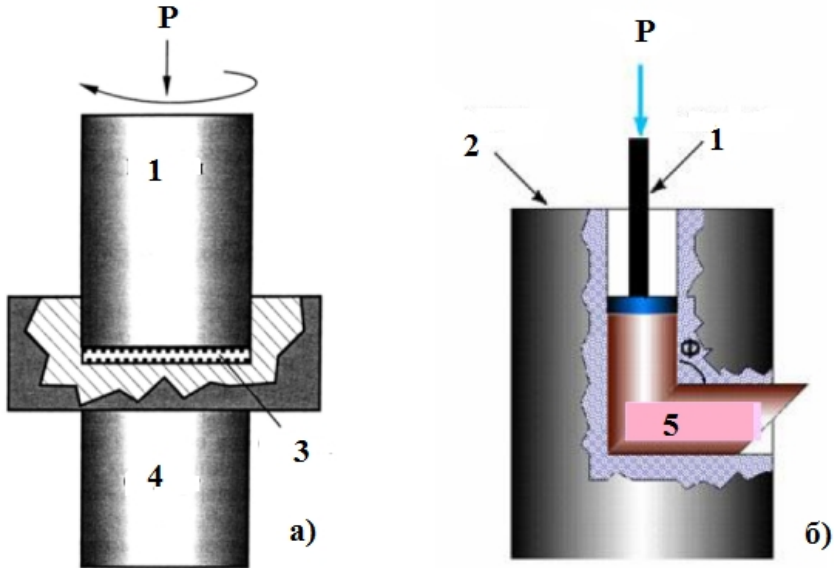


Рис. 7.7. Види деформації матеріалів – а) інтенсивна пластична деформація крученням під високим тиском; б) інтенсивна пластична деформація рівноканальним кутовим пресуванням:

1 – пуансон, 2 – матриця, 3 – зразок, 4 – супорт, 5 – заготівка

Традиційними методами пластичної деформації (прокаткою, волочінням, куванням, крученням тощо) можна досягти високого ступеня деформації за рахунок багаторазової обробки, проте вони не забезпечують однорідного розподілу параметрів напруженого і деформованого стану. Однорідна структура формується при здійсненні стаціонарного процесу деформування, суть якого полягає у продавлюванні заготовки крізь два перетнуті під кутом $2\Phi = 90\text{--}150^\circ$ канали однакового поперечного діаметра (рис. 7.7). Найдоцільніше використовувати кути близько 90° . Ця схема деформації називається рівноканальнокутовим (РКК) пресуванням. Порівняно з іншими методами пластичної деформації РКК-пресування дає змогу отримувати найбільш однорідну субмікроструктуралічну структуру матеріалу.

Основною особливістю структури матеріалів, одержаних деформаційними методами, є наявність нерівноважних границь між зернами. Вони є причиною виникнення значної пружної напруги. Іншим джерелом напруги є потрійні стики зерен. Зменшити напругу можна відпалом, що приводить до еволюції мікроструктури.

Методом інтенсивної пластичної деформації одержують компактні наддрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерен не більше 100 нм. Ці матеріали ще називають субмікроструктуралічними.

7.7. Літографія

Літографія – метод одержання рисунка на тонкій плівці, який широко використовується в мікроелектроніці та поліграфії.

Для одержання рисунка застосовують світлові хвилі певної довжини. Мінімальний розмір деталей рисунка – половина довжини хвилі (визначається дифракційною межею).

Фоторезист – спеціальний матеріал, який змінює свої фізико-хімічні властивості під дією світла.

Фотошаблон – прозора пластина для електромагнітного випромінювання. Пластина має рисунок, виконаний фарбою, непрозорою для даного випромінювання.

Етапи проведення літографії (рис. 7.8):

- підготовка поверхні;
- нанесення фоторезисту;
- суміщення і експонування;
- проявлення;
- травлення.

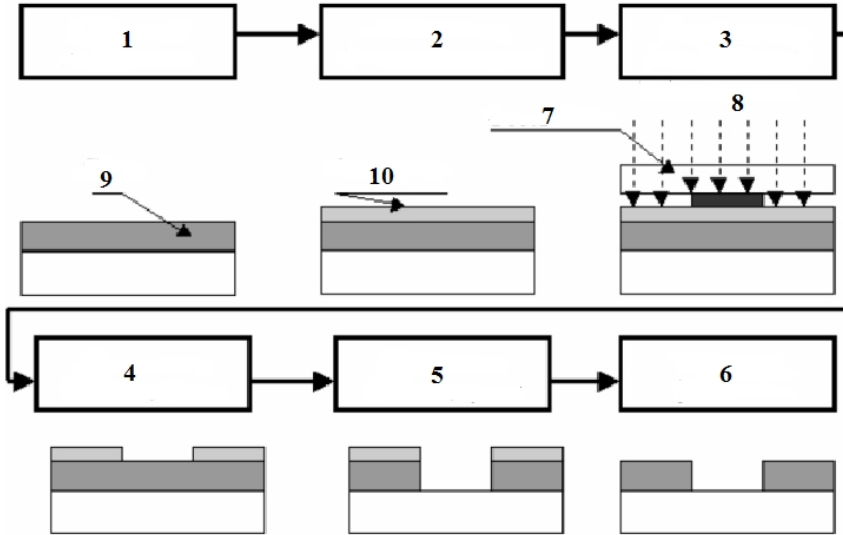


Рис. 7.8. Схема процесу фотолітографії: 1 – підготовка поверхні; 2 – нанесення фоторезисту, сушіння; 3 – суміщення і експонування; 4 – проявлення, відмивання, сушіння; 5 – травлення, відмивання, сушіння; 6 – видалення фотомаски; 7 – фотошаблон; 8 – УФ-випромінювання; 9 – кристал SiO_2 ; 10 – фоторезист

Підготовка форми

Підготовка поверхні перед нанесенням фоточару полягає в її обробці парою органічного розчинника жирових плям, які перешкоджають зчепленню фоторезисту з поверхнею. Відмивання надчистою (деіонізованою) водою видаляє сліди розчинника, а також мікрочастинки, здатні згодом утворити «проколи» в тонкому ($\ll 1$ мкм) шарі фоторезисту.

Нанесення фотошару

При нанесенні фотошару використовують розчин світлочутливого полімеру в органічному розчиннику (фоторезист). Для одержання тонких шарів фоторезисту на поверхні пластини його в'язкість має бути дуже низькою, що досягається значним розведенням розчину (концентрація полімеру – 5–20 мас.%).

Фотошар наносять центрифугуванням або розпиленням аерозоля. Швидкість обертання центрифуги близько 6000 об/хв.

Для центрифугування характерні такі недоліки:

1) складність одержання відносно товстих (у кілька мікронів) рівномірних плівок через погане розтікання в'язкого фоторезисту;

2) напружений стан нанесеної плівки, що на етапі проявлення спричинює релаксацію ділянок фотомаски і зміну їх розмірів;

3) наявність крайового потовщення як наслідок підвищення в'язкості у процесі розрівнювання, що погіршує контакт фотошаблону з фотошаром;

4) труднощі організації одночасної обробки кількох пластин.

При розпиленні аерозоля фоторезист подається з форсунки на пластини, які лежать на столі, а стіл виконує зворотно-поступальні рухи. Необхідна товщина формується поступово. Термін обробки залежить від в'язкості, витрачання і «факела» фоторезисту, від швидкості руху стола та відстані від форсунки до підкладки.

Розпилення аерозоля дає змогу уникнути недоліків центрифугування.

Суміщення

Під суміщенням (перед експонуванням) розуміють точну орієнтацію фотошаблону щодо пластини.

Процес суміщення проходить у три етапи:

1) попередня орієнтація;

2) попереднє приблизне суміщення щодо вертикальної осі Z;

3) точне суміщення, яке виключає зміщення рисунків фотошаблону щодо осей X і Y.

Проявлення

Проявлення прихованого зображення для негативних фоторезистів полягає в обробці фотошару органічними розчинниками. При цьому ділянки, не піддані опромінюванню, розчиняються, а опромінені ділянки, на яких під дією УФ-опромінювання відбувається розрив міжатомних зв'язків і перебудова структури (фотополімеризація), зберігаються.

Після промивання від слідів проявника і сушіння одержану фотомаску піддають тепловому дубленню при 390–450 К.

Травлення

При травленні у рідинах використовують водні розчини неорганічних сполук (зазвичай кислот). Хімічний склад і концентрація цих сполук у розчині підбирається таким чином, щоб поверхневий шар розчинявся активно, а шар, який знаходиться під поверхневим – не розчинявся. При травленні у розчинах іноді спостерігається таке явище, як «підтравлювання під фотомаску», що призводить до значних похибок у розмірах.

Для підвищення точності травлення використовують вакуум-плазмові, т. зв. сухі методи травлення, при яких руйнування шару відбувається механічним способом за рахунок бомбардування потоком заряджених частинок (іонів інертного газу). Оскільки рух іонів інертного газу (зазвичай аргону) відбувається по нормалі до поверхні пластини, витравлені ділянки точно відповідають розмірам вікон фотомаски, тобто ефект підтравлювання відсутній.

Питання для самоконтролю

1. Які методи використовуються для компактування нанокристалічних порошків?
2. Чому при осадженні на підкладку неперервних шарів нанокристалічного матеріалу відпадає необхідність у пресуванні?
3. Що таке епітаксія? Назвіть типи епітаксій.
4. Які основні вимоги до установки епітаксії?
5. Наведіть приклади практичного використання молекулярно-пучкової епітаксії.
6. Назвіть основні переваги й недоліки молекулярно-пучкової епітаксії.
7. Опишіть газофазну епітаксію на прикладі Силіцій тетрахлориду.
8. У чому полягає сутність методу епітаксії з рідкої фази?
9. Назвіть основні етапи топохімічних реакцій.
10. Дайте загальну характеристику CVD- і PVD-процесів.
11. Наведіть класифікацію видів CVD-процесу.
12. Які ви знаєте плазмові методи CVD-процесів?
13. Які технології належать до групи PVD-методу?
14. Наведіть приклади практичного використання PVD-процесу.
15. Як можна одержати нанокристалічну стрічку?
16. Що лежить в основі методу інтенсивної пластичної деформації?
17. Які методи використовують для досягнення значної деформації матеріалу?
18. Яка основна особливість структури матеріалів, одержаних деформаційними методами?
19. Назвіть основні етапи виконання літографії.
20. Фотошар наносять центрифугуванням. Які недоліки характерні для цього способу?
21. Назвіть основні етапи процесу суміщення в літографії.
22. Як підбирають хімічний склад і концентрацію кислот у розчині на стадії травлення в літографії?

Тестові запитання для самоконтролю

- Ефективним методом компактування нанокристалічних порошків є:
 - електромеханічний;
 - магнітоімпульсний;
 - плазмовий;
 - метод опромінювання.
- При осадженні з плазми на підкладку неперервних шарів нанокристалічного матеріалу для підтримки електричного розряду використовують:
 - азот;
 - інертний газ;
 - кисень;
 - водень.
- Орієнтований ріст одного кристала в об'ємі іншого називають:
 - епітаксією;
 - анізотропією;
 - пластичною деформацією;
 - ендотаксією.
- До типів епітаксій не належить:
 - молекулярно-пучкова;
 - молекулярно-кінетична;
 - газофазна;
 - рідкофазна.
- Технологію молекулярно-пучкової епітаксії наприкінці 1960-х рр. розробив:
 - Дж. Р. Артур і А. Чо;
 - Г. Пауелл;
 - В.Ф. Мейснер і Р. Оксенфельд;
 - В. Кретчмер і Д. Хаффман.
- До методів одержання епітаксійних плівок кремнію з парогазової фази належать:
 - хлоратний метод;
 - хлоридний метод;

- в) сульфатний метод;
 - г) силікатний метод.
7. Основним способом одержання монокристалічного кремнію є:
- а) метод Крамера;
 - б) метод Тойча;
 - в) метод Зелінського;
 - г) метод Чохральського.
8. До класифікації CVD-процесів за фізичними характеристиками пари належить:
- а) атмосферний CVD;
 - б) вакуумний CVD;
 - в) CVD згоряння;
 - г) аерозольно підтримуваний CVD.
9. До плазмових методів класифікації CVD-процесів не належить:
- а) CVD з гарячим дротом;
 - б) вакуумний CVD;
 - в) CVD згоряння;
 - г) металоорганічний CVD.

РОЗДІЛ 8. НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ НА СЛУЖБІ ЛЮДИНИ

У цьому розділі проаналізовано напрями використання наноматеріалів, де найповніше проявилися досягнення нанохімії.

8.1. Медицина й нанотехнології

Відомі такі основні напрями використання нанохімії у медицині:

- доставка активних лікарських речовин в організм людини;

- формування твердих тіл і поверхонь зі зміненою молекулярною структурою: це неорганічні й органічні сполуки, нанотрубки, біологічно сумісні полімери та інші матеріали, які імітують тканини живих організмів; такі матеріали можуть слугувати транспортними засобами для доставки ліків або імплантатами чи трансплантатами;

- діагностика захворювань;

- створення точних медичних маніпуляторів і діагностичних пристроїв.

Як сказав Р. Фрейтас, провідний учений у цій галузі, наномедицина – це «стеження, виправлення, конструювання і контроль над біологічними системами людини на молекулярному рівні з використанням розроблених нанопристроїв і наноструктур».

Індустрія спрямованого конструювання нових лікарських препаратів отримала назву «драг-дизайн» (від англ. drug – «лікарський препарат», design – «проектування, конструювання»). Основні поняття, що використовуються у драг-дизайні – мішень і лікувальний препарат. Мішень – це макромолекулярна біологічна структура, пов'язана з певною функцією, порушення якої веде до захворювання. Якщо в ролі мішені виступає рецептор, то лікувальний препарат швидше за все буде його лігандом, тобто речовиною, яка специфічним чином взаємодіє з центром рецептора. Взаємодія препаратів

(розмір частинки 1–10 нм) з біомішенню (білок чи система білків, розмір частинки до 100 нм) формує макромолекулярну структуру – комплекс ліганд-біомішень типу субстрат-рецептор або «хазяїн-гість». Компоненти такої системи є об'єктами нанохімії.

Системи доставки біологічно активних речовин

Наночастинки можна використовувати для доставки терапевтичних молекул, наприклад ліпосом – в аденовірус; полімерної наноструктури – у тканини-мішені; наночастинок – у дендримери; карбонових трубок – у судини; фітонаночастинок – у клітини органів-мішеней. Практичну значущість мають ліпосоми розміром 20–50 нм, які використовують як засіб доставки лікарського препарату до біологічної мішені. До наноносіїв можна віднести бактерії, віруси, аденовіруси, ліпідні нанотрубки, наночастинки й наноемульсії ліпідного походження, деякі циклічні пептиди, хітозани, наночастинки з нуклеїнових кислот. Полімерні наночастинки можна одержувати з природних чи синтетичних матеріалів, наприклад з полісахаридів, полімолочної та полігліколевої кислот, полілактидів, поліакрилатів, акрилових полімерів, поліетиленгліколю та інших. Полімерні матеріали мають цінні властивості для транспорту лікувальних препаратів – біосумісність і функціональну сумісність, здатність до біодеградації. Науковці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України синтезували молекулярно-імпринтовані полімери на основі β -циклодекстрину та його похідних і різних темплатів, зокрема медичного призначення: флуоцинолону ацетоніду, фуросеміду, диклофенаку натрію, ібупрофену, кверцетину, альбуміну.

Найчастіше використовують дендримери, бо їхній розмір і форму можна точно задавати в хімічній реакції. Дендримери одержують з мономерів, при цьому регулюють характер розгалуження макромолекули. Прикладом створення активної речовини на основі дендримерів є препарат Vivigel – гель, здатний захистити від ВІЛ-інфекції.

Для потреб медицини створені нанотрубки, які мають підвищену спорідненість до ліпідних структур, здатні утворювати стабільні комплекси з пептидами і ДНК-олігонуклеотидами і навіть можуть інкапсулювати ці молекули. Завдяки цим властивостям нанотрубки використовують у вигляді ефективних систем доставки вакцин і генетичного матеріалу.

Важливу транспортну функцію мають неорганічні речовини – оксиди Силіцію, а також Au, Ag, Pt; такі частинки мають кремнієве ядро й зовнішню оболонку з атомів металу і відзначаються унікальними властивостями. Зокрема їхню активність при вивільненні терапевтичного агента можна збільшити термічним впливом (ІЧ-випромінювання), а також дією магнітного поля.

Учені конструюють ліпосомний протираковий препарат, в якому термочутливі ліпосоми загорнуто в полімер і забезпечено антитілами, що визначають «адресу доставки». Є ще ефективніші носії – це наночастинки з фітосировини, так звані нанофітоліки, для лікування ВІЛ, малярії, туберкульозу, гіпертонії, бронхіальної астми, депресії, алергії.

Втім, не треба забувати, що системи доставки активних речовин пов'язані з ризиком побічної дії.

Нанотерапія

Загалом у біології та медицині існують два основні способи оцінки біологічної активності препаратів – *in vivo*, коли дослідження здійснюють на лабораторних тваринах, у яких моделюють певне захворювання, та *in vitro*, коли вивчають поведінку досліджуваного препарату у модельних розчинах, які імітують біологічні середовища – тканинну міжклітинну рідину, плазму крові, шлунковий сік. Це правило стосується й нанотерапії. Дію залізовмісних наночастинок на організм людини досліджували науковці Національної академії наук України методом *in vitro* в модельних розчинах. Як свідчать результати, ці добавки зберігають феромагнітні властивості й фазовий склад після взаємодії з біологічними середовищами і є

перспективними для розроблення нових матеріалів медичного призначення.

Нанометрові молекули можуть використовуватися як активні речовини, але вони мають недостатню біодоступність. Активну речовину можна вводити в організм у вигляді гранул, таблеток чи суспензії. При цьому не потрібна полімерна матриця, яка, за деякими свідченнями, може виділяти токсини в процесі деградації. Одним із нанокристалічних препаратів, упроваджених у клінічну практику ще в 1997 р., є Rapamune – імуносупресивний засіб, який використовують після трансплантації органів.

Перспективним напрямом є термотерапія за участі наночастинок. Наприклад, під дією ІЧ-променів нанотрубки починають вібрувати і нагрівають речовину навколо себе. Ефективність такої терапії велика. Контакт нанотрубки з тканиною клітини прискорює регенерацію тканини. Частинки нанозолота вбивають мікробів, розпізнають і руйнують ракові клітини. Нанофітоліки ефективні на 98%.

Наноантитіла – найдрібніші з відомих нині білкових антитіл – розпізнавальних молекул; їхній розмір – 2,4 нм. Такі антитіла вже мають функціональність і не потребують додаткової модифікації. З наноантитілами можна легко виконувати різноманітні генно-інженерні маніпуляції, наприклад, створювати більш ефективні комбіновані конструкції, які містять кілька наноантитіл, а також інші білкові домени чи функціональні групи.

Про безпечність використання нанооб'єктів у медицині

Розроблені з використанням досягнень нанохімічної науки біологічно активні добавки, так звані наноцвіттики, націлені на ефективне підсилення можливостей організму – від повного засвоєння активних компонентів їжі і до покращення розумової функції, а також на лікування багатьох хвороб. Проте не можна забувати про безпечність використовуваних матеріалів. Наприклад, наночастинки TiO_2 здатні накопичуватися у лімфоїдних тканинах і руйнувати ДНК, лімфоцити і клітини мозку. Фулерени й карбонові нанотрубки можуть спричинити

проблеми з органами дихання, серцем, печінкою, імунною системою і т. д., до того ж це – потенційно небезпечні мутагени. Давно відомий токсичний вплив наночастинок важких металів у вихлопах автомобілів. Цікаві результати дослідження шведських учених. Вони вважають, що особливо руйнівними для ДНК є наночастинок заліза, які містяться у повітрі метрополітену. Вони утворюються при терті коліс об рейки і при потраплянні в легені запускають механізм утворення вільних радикалів у клітинах організму. Слід зазначити, що лише нанофітоліки є чи не єдиним практично безпечним класом лікувальних засобів, оскільки їхня токсичність мінімальна.

Етичні проблеми використання нанотехнологій

У медичній практиці існує проблема згоди пацієнта (лікаря) на застосування препаратів і лікувальних методик. Такої згоди досягають на основі повної інформації. На думку експертів групи з етики в науці і нанотехнологіях Європейської комісії, у наномедицині це питання ускладнюється неповним розумінням основ нанонауки й механізмів дії наноб'єктів на організм людини.

8.2. Нанотехнології в автомобільній індустрії

Використання наночастинок для одержання конструкційних матеріалів дає змогу формувати корпуси автомобілів, літаків, суден тощо легші й міцніші від традиційних металевих. Зазвичай у цих виробках використовують нанотрубки й нановолокна для армування неметалевих матеріалів, наприклад полімерів.

У 2005 р. компанія Altair Nanotechnologies (Індіана, США) заявила про створення інноваційного матеріалу для електродів літій-іонних акумуляторів. Акумулятори з електродами на основі наночастинок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ мають термін зарядки 10–15 хв.

Наноматеріали дедалі ширше використовуються у різних препаратах сучасної автохімії:

- ремонтно-відновлювальні препарати;
- добавки до трансмісійних мастил і пластичні мастила-відновники;

- добавки до дизельного пального й бензину;
- поліролі-самоочисники;
- наноконспекти для шин («антибруд») тощо.

Останнім часом розробляється новий напрям в автохімії і в трибології загалом – «геотрибологія», тобто вивчення процесів тертя, зношування і змащування з використанням різних мінералів та інших сполук геологічного походження, які мають мікро- й нанорозміри. Російські технологи створили препарат на основі нанорозмірних комплексів органосорбента, одержаних за золь-гель-технологією з бентонітної глини.

Підвищити експлуатаційні властивості пального можна шляхом введення металовмісних добавок. При цьому велике значення має дисперсність частинок металу: що вони дрібніші, то ефективніша їхня дія. До складу добавок входять також сучасні мийні засоби, поверхнево-активні речовини, хімічні нанокаталізатори й регулятори процесу горіння пального.

В Україні дослідження з використання нанотехнологій в автомобіле-будуванні тривають уже понад півстоліття. Ще в 1960-х рр. на зустрічах Б. Патона і С. Корольова обговорювалися проблеми отримання нових металічних матеріалів і покриттів для аерокосмічного комплексу на основі двох передових технологій: електронно-променевого плавлення і електронно-променевого випаровування й конденсації речовин у вакуумі. Тоді на базі Інституту електрозварювання НАН України було створено електронно-променеві установки потужністю 250 кВт. Наукові розробки втілювалися на практиці на численних підприємствах авіаційної, суднобудівної та газової промисловості, зокрема на Південному турбінному заводі «Зоря» у м. Миколаєві.

8.3. Нанотехнології в будівництві

Досить інтенсивно розвиваються нанотехнології в будівництві. Створюються нові міцніші, легші й дешевші будівельні матеріали, розробляються опоряджувальні й захисні матеріали (покриття, лакофарбні матеріали тощо).

У 2008 р. шведсько-японська наукова група повідомила про створення «целюлозного нанопаперу» (рис. 8.1). Л. Берлунг і його колеги взяли за основу нанопаперу звичайну целюлозу у вигляді нановолокон. Саме це значно збільшує міцність матеріалу.

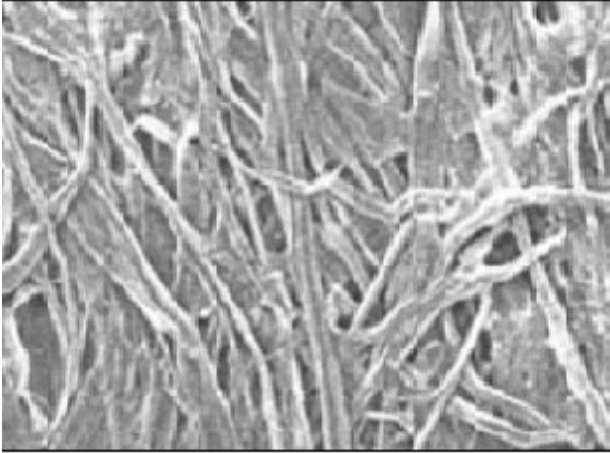


Рис. 8.1. Зріз нанопаперу під мікроскопом

Добре натягнутий нанопапір за міцністю не поступається сталі. Винахідники переконані, що нанопапір незабаром можна буде застосовувати як конструкційний матеріал і як армувальні добавки до бетону в будівництві. Межа міцності такого бетону у півтора раза вища від звичайного, морозостійкість – на 50%, а ймовірність появи тріщин – утричі менша. При цьому маса бетонних конструкцій, виготовлених із використанням наноматеріалів, знижується у шість разів, а кінцева вартість конструкції – у 2–3 рази.

Фірма Caparol розробила нове захисне силікатне покриття Silamur. Після висихання на ньому виникає мікропористий шар дрібних кварцових частинок діаметром кілька нанометрів, які зменшують площу контакту «брудних» частинок, внаслідок чого ці частинки майже не липнуть до поверхні і легко змиваються дощовою водою. Поверхня стін будівель, а також кузови автомобілів і потягів, оброблені такою «антивандальною» речовиною, захищені від написів і малюнків.

8.4. Нанотехнології в електроніці

Нині накопичення інформації у світі набуло лавиноподібного характеру. Ще в 1965 р. Гордон Мур, один із засновників корпорації Intel, виявив, що нові моделі мікросхем з'являлися досить регулярно – що 18–24 місяці після появи попередніх – і припустив, що загальна потужність обчислювальних пристроїв швидко зростатиме за експоненціальним законом. Оскільки досі закон Мура не порушувався, є всі підстави припустити, що найближчим часом становище не зміниться. Більше того, намічається тенденція скорочення цього циклу до 15 місяців, тобто можна чекати, що можливості комп'ютерів будуть подвоюватися майже щорічно.

Найпомітніші практичні кроки нанохімії і нанотехнології зроблено в галузі запису і зберігання інформації. Комп'ютерна пам'ять побудована на тому, що біт (одиниця інформації) задається станом середовища (магнітного, електричного, оптичного), в якому записується інформація. Теоретично можна реалізувати таку ситуацію на поверхні носія інформації, коли один біт буде записано у вигляді скупчення 100 або навіть 10 атомів. Якщо таку пам'ять буде створено, то вся бібліотека Конгресу США вміститься на одному диску діаметром 25 см замість 250 тисяч лазерних компакт-дисків.

У 2004 р. у Манчестерському університеті було одержано графен – моношар атомів Карбону – перспективний матеріал, який може замінити кремній в інтегральних мікросхемах. У 2005 р. компанія Intel створила прототип процесора, в якому найменший структурний елемент має розмір близько 65 нм. У перспективі компанія має намір зменшити розмір структурних елементів до 5 нм.

Головний конкурент компанії Intel – компанія AMD також використовує нанотехнологічні здобутки для виробництва своїх процесорів, розроблених спільно з компанією IBM. На сьогодні виготовлено робочі зразки процесорів із транзисторами розміром 45 і 32 нм.

Напівпровідникові наночастинки мають перспективу для лазерної техніки, для виготовлення плоских дисплеїв,

світловипромінювальних діодів і сенсорів. Нове покоління хімічних сенсорів можна синтезувати, використовуючи неоднорідні наносистеми: системи оксид-оксид ($\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$); метал-оксид (Cu-SnO_2); метал-полімер ($\text{Cu-полі-}n\text{-ксилилен}$). Сенсорну активність на водень, вологе повітря, амоніак визначали за зміною електропровідності.

Найближчим часом може розпочатися масовий перехід з кремнію (основного матеріалу у виробництві напівпровідникового обладнання) на карбонові нанотрубки, адже відомо, що багат шарові карбонові нанотрубки є напівпровідниками. Про це свідчать розробки провідних електронних фірм – Fujitsu, Seagate, Nantero та ін.

У 2007 р. у США надійшли у продаж комп'ютери з місткістю жорсткого диска 1 терабайт ($1 \text{ Тб} = 10^{12}$ байт). На ньому можна розмістити інформацію, рівноцінну 50 млрд друкованих сторінок (для виробництва такої кількості паперу необхідно переробити 50 тисяч дерев), або 380 годин (майже 16 діб) відеоматеріалу у форматі DVD, або 250 тис. музичних файлів (близько двох років безперервного прослуховування). Найшвидші та найпродуктивніші комп'ютери майбутнього будуть використовувати саме наноелектронну технологію, можливо спінтроніку чи фотоніку.

8.5. Нанотехнології у сільському господарстві та охороні навколишнього середовища

У сільському господарстві і в галузі захисту довкілля використання нанотехнологій може збільшити урожайність сільськогосподарських культур, забезпечити більш економічні способи фільтрації води і прискорити розвиток таких поновлюваних енергетичних джерел, як перетворення сонячної енергії. Це дасть змогу знизити забруднення навколишнього середовища і зекономити значні ресурси.

Основні напрями використання нанотехнологій і наноматеріалів у сільському господарстві такі:

– виробництво й переробка продукції агропромислового комплексу;

- генна інженерія;
- збереження якості продукції;
- очищення води й захист навколишнього середовища.

Найважливішою проблемою у сільському господарстві є підвищення врожайності сільськогосподарських культур. Чисельність населення Землі нині становить близько 6,5 млрд людей, а в 2050 р. досягне 8,9 млрд, що зумовить істотне збільшення споживання продуктів.

Існує припущення, що використання нанотехнологій змінить техніку обробки ґрунтів за рахунок використання наносенсорів, нанопестицидів і системи децентралізованого очищення води. Нанотехнології уможливають лікування рослин на генному рівні, створять високоврожайні сорти, стійкі до несприятливих екологічних умов.

У рослинництві використання нанопорошків, поєднаних з антибактеріальними компонентами, забезпечить підвищення стійкості рослин до несприятливих погодних умов і урожайності картоплі, зернових, овочевих і плодово-ягідних культур.

У тваринництві нанодобавки широко використовуються у приготуванні кормів. Це забезпечує підвищення продуктивності тварин у 1,5–3 рази, а також сприяє підвищенню опору інфекційним захворюванням і стресам. Нанорозмірність частинок кормових добавок дає змогу не тільки знизити витрату їх, а й забезпечує повніше й ефективніше засвоєння кормів тваринами. Група українських учених, серед яких є науковці Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України, Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Національного наукового центру «Інститут експериментальної та клінічної ветеринарної медицини» та Національного аграрного університету дослідили вплив залізовмісних наночастинок (частинок магнетиту Fe_3O_4 розміром близько 30 нм) на біологічні об'єкти. Дослідження виконували із залученням обох методів – *in vitro* та *in vivo*: експеримент проводили на курчатах-бройлерах на дослідній базі Харківської державної зооветеринарної академії. Наночастинки магнетиту додавали до корму протягом 38 днів, курчат ретельно обстежували. Було

встановлено, що курчата експериментальної групи швидше набирали вагу порівняно з контрольними. Аналіз показав, що їхнє м'ясо ні за фізико-хімічними, ні за органолептичними показниками не відрізняється від м'яса птиці контрольної групи.

Велике значення має використання нанотехнологій для очищення і дезінфекції води. Упровадження мембранних систем очищення, а також матеріалів на основі срібла сприяє спрощенню і підвищенню якості утримання сільсько-господарських тварин, забезпеченню їх якісною питною водою.

Не менш актуальною проблемою є забезпечення людства достатньою кількістю питної води. Запаси прісної води, придатної для використання, становлять лише 3% від усієї кількості води у Світовому океані, з яких населення Землі споживає 1%. Уже сьогодні 1,1 млрд людей не мають змоги споживати чисту прісну воду. Беручи до уваги сучасні поточні об'єми споживання води, ріст населення і розвиток промисловості, у 2050 р. дві третини населення Землі відчуватимуть брак прісної води, придатної для споживання.

Можна сподіватися, що за допомогою нанотехнологій вдасться знайти рішення цієї проблеми за рахунок використання децентралізованої системи очищення і опріснення води, систем відділення забрудників на молекулярному рівні і сучасних систем фільтрування.

8.6. Техніка безпеки при роботі з наноматеріалами

Як і кожна сучасна наука, нанохімія і нанотехнологія, окрім здобутків, несуть реальну і потенційну небезпеку. У 2002 р. американське Агентство захисту навколишнього середовища при NASA та міжнародна недержавна група захисту прав людини в технологічну еру за результатами спільного дослідження заявили, що ненавмисне вдихання нанотрубок, як це трапилося в команді астронавтів, призвело до захворювання легенів. За негативним впливом такі карбонові нанотрубки дуже схожі на звичайну сажу. Крім того, наночастинки можуть проникати у клітини крізь пори стінок і накопичуватися в органах.

Доведено також, що наночастинки дуже небезпечні для мембран клітин. Наприклад, клітини епітелію й печінки людини були наполовину зруйновані через 48 год після експонування в сильно розведеному (до 20 частин на мільярд) розчині фулеренів. З іншого боку, наявність гідроксильних груп, зв'язаних із фулеренами, зменшує токсичність у 10 млн разів. Проблема в тому, що модифіковані фулерени можуть відновити свою токсичність, наприклад, під дією ультрафіолетових променів, які руйнують гідроксильні групи.

При роботі з наноматеріалами рекомендується використовувати засоби індивідуального захисту – респіратори, рукавички, маски, окуляри, спецодяг. Враховуючи високу проникну здатність наночастинок, шкіру слід захищати спеціальними кремами, які утворюють буферний шар на поверхні.

Питання для самоконтролю

1. Які основні напрями використання нанохімії в медицині?
2. Яким чином нанооб'єкти забезпечують доставку лікувального препарату в організм людини?
3. Що таке нанотерапія?
4. У чому полягають етичні проблеми медичних нанотехнологій?
5. Які препарати на основі нанотехнологій випускає промисловість для автомобілебудування?
6. Що таке геотрибологія?
7. Які основні розробки нанотехнологій у галузі будівництва?
8. Як використовуються нанотехнології в області запису і зберігання інформації?
9. Що таке «закон Мура»?
10. Назвіть основні напрями використання нанотехнологій і наноматеріалів у сільському господарстві.
11. Які досягнення нанохімії можна використати у рослинництві? У тваринництві?
12. За рахунок чого використання нанотехнологій може змінити техніку обробки ґрунтів?

13. Як за допомогою нанотехнологій можна вирішувати проблему чистої питної води?
14. Яку небезпеку несе використання нанохімії та нанотехнологій?

Тестові запитання для самоконтролю

1. Індустрія спрямованого конструювання нових лікарських препаратів має назву:
- а) веб-дизайн; б) драг-дизайн;
в) футуродизайн; г) екодизайн.
2. Перспективним матеріалом, який може замінити кремній в інтегральних мікросхемах, може бути:
- а) фулерен; б) алмазоїд;
в) графен; г) манганіт.
3. У 2005 р. компанія Intel створила прототип процесора, в якому найменший структурний елемент має розмір близько:
- а) 45 нм; б) 55 нм; в) 65 нм; г) 100 нм.
4. Біологічно активні добавки, розроблені з використанням нанохімії, мають назву:
- а) нанобіотики; б) наноцевтики;
в) нанопігулки; г) гомеопатичні препарати.
5. Основними напрямками використання нанотехнологій і наноматеріалів у сільському господарстві є: 1) виробництво й переробка продукції агропромислового комплексу; 2) генна інженерія; 3) збереження якості продукції; 4) очищення води і захист навколишнього середовища.
- а) 1,2,3; б) 2,3; в) 1,3,4; г) 1,2,3,4.
6. Основними напрямками використання нанохімії у медицині є:
- 1) доставка активних лікарських речовин в організм людини;
2) формування твердих тіл і поверхонь зі зміненою молекулярною структурою; 3) діагностика захворювань; 4) створення точних медичних маніпуляторів і діагностичних пристроїв.
- а) 1,2,3; б) 2,3; в) 1,3,4; г) 1,2,3,4.

7. Спрощенню і підвищенню якості утримання сільськогосподарських тварин, забезпечення їх якісною питною водою сприяє упровадження мембранних систем очищення на основі:
- а) Аргентуму;
 - б) Ауруму;
 - в) Платини;
 - г) Паладію.
8. Токсичність фулеренів можна зменшити за рахунок:
- а) введення карбонільних груп;
 - б) введення карбоксильних груп;
 - в) введення гідроксильних груп;
 - г) введення сульфогруп.
9. За законом Г. Мура загальна потужність обчислювальних пристроїв збільшується вдвічі кожні
- а) 12–18 місяців;
 - б) 18–24 місяців;
 - в) 6–12 місяців;
 - г) 24–36 місяців.
10. Як називаються спеціальні добавки до пального на основі мінералів та інших сполук геологічного походження:
- а) нанокаталізатори;
 - б) геопромотори;
 - в) наносорбенти;
 - г) геоактиватори.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамян А.А. Основы прикладной нанотехнологии: Моногр. / А.А. Абрамян, В.И. Балабанов, В.И. Беклемышев и др. – М.: ИД"МАГИСТР-ПРЕСС", 2007. – 206 с.
2. Алфёров Ж.И. О программе Российской академии наук в области нанотехнологий / Ж. И. Алфёров // Вестн. РАН. – 2008. – № 5. – С.427-434.
3. Алымов М.И. Нанотехнологии и наноматериалы: история, перспективы развития, терминология и классификация /М.И. Алымов, А.Г. Колмаков // Технология металлов. – 2007. – №1. – С.49-55.
4. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб.пособие / Р.А.Андриевский, А.В. Рагуля – М.: Academia, 2005. – 187с.
5. Аршинов В. И. Философские проблемы развития и применения нанотехнологий / В.И. Аршинов, М. В. Лебедев //Философские науки. – 2008. – № 1. – С.58-79.
6. Балабанов В.И. Нанотехнологии: правда и вымысел / В.Балабанов, И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2010. – 384с.
7. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего / В.И. Балабанов. – М.: Эксмо, 2009. – 256с.
8. Борисенко В.Е. Наноэлектроника / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьёва, Е.А. Уткина. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2009. – 223с.
9. Бошицкая Н.В. Сравнительная устойчивость порошков нитридов кремния и алюминия в биологических и неорганических средах // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С.111-120.
10. Бошицкая Н.В. Композиционный магнетито-углеродный материал с высокими магнитными характеристиками и коррозионной стойкостью в биологических средах // Н.В. Бошицкая, Э.В. Прилуцкий, И.В. Уварова // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 4. – С. 77-83.

11. Бучаченко А.Л. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям нового века/ А.Л. Бучаченко //Успехи химии. – 2003. – Т.72. – №5. – С. 419-437.
12. Воробьев Л.Е. Оптические свойства наноструктур: Учеб.пособие / Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А.Фирсов, В.А. Шалыгин. – СПб.: Наука, 2001. – 187с.
13. Головин Ю.И. Наномир без формул / Ю.И. Головин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 543с.
14. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2007. – 493с.
15. Гончаров В.М. Применение нанодисперсных углеродных материалов различной структуры в эластомерных композициях /В.М. Гончаров, Д.В. Ершов //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48. – №8. – С.137-140.
16. Горбик П.П. Біофункціоналізація наноматеріалів і нанокompозитів / П.П. Горбик, С.В. Горобець, М.П. Турелик, В.Ф. Чехун, А.П. Шпак. – К.: Наукова думка, 2011. – 294с.
17. Горохов В.Г. Нанотехнология - новая парадигма научно-технической мысли /В Г. Горохов // Высшее образование сегодня. –2008. – №5. – С.36-41.
18. Горохов В.Г. Проблемы технонауки – связь науки и современных технологий / В. Г. Горохов // Философские науки. – 2008. – № 1. – С.33-57.
19. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии / Л.И. Гречихин. – Минск: Право и экономика, 2008. –74с.
20. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 410с.
21. Джарветсон С. Коммерциализация нанотехнологии. Работает ли закон Мура в микро- и наноэлектронике? / С. Джарветсон // Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. – М.: Техносфера, 2008. – 352с.
22. Драгунов В.П. Основы наноэлектроники: Учеб.пособие / В.П.Драгунов, И.Г.Неизвестный, В.А.Гридчин. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – 494с.

23. Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин; ред. Ю.Д. Третьяков. – М.: Физматлит, 2010. – 456с.
24. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: родословная форм и идей / Е. А. Кац. – М.: URSS: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 294с.
25. Кейси П. Технологии наночастиц и их применение / П. Кейси // Наноструктурные материалы; под ред. Р. Ханнинка, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009. – 488с.
26. Кизим М.О. Перспективи розвитку і комерціалізації нанотехнологій в економіках країн світу та України/ М.О. Кизим, І.Ю. Матюшенко. – Харків: ВД«ІНЖЕК», 2011. – 392с.
27. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию: Учеб. / Н. Кобаяси.– М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2005. – 134 с.
28. Ковальчук М. В. Нанотехнологии и научный прогресс / М.В. Ковальчук // Философские науки. – 2008.– № 1. – С. 28-32.
29. Куцевская Н.Ф. Разработка и применение нанопорошков на основе железа и магнетита в качестве кормовых добавок // Н.Ф. Куцевская, Н.В. Бошицкая, Т.Е. Бабутина, Л.В. Бусол, В.А. Бусол, В.Т. Лисовенко, Л.В. Коваленко, И.В. Уварова // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 104-111.
30. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Ж.-М. Лен. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334с.
31. Лозовский В.Н. Нанотехнология в электронике: Введ. в спец.:Учеб. пособие / В.И.Лозовский, Г.С.Константинова, С.В.Лозовский. – М.,Спб., Краснодар: Лань, 2008. – 327с.
32. Малинецкий Г. Нанотехнологии: достижения и перспективы / Г. Малинецкий // Наука в России. – 2008.– № 1.– С. 23-26.
33. Мартинес-Дуарт Дж.М. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники / Дж. М. Мартинес-Дуарт, Р.Дж. Мартин-Палма, Ф. Агулло-Руеда. – М.: Техносфера, 2007. – 368с.

34. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLIV. – С.7-14.
35. Мелихов И.В. Физикохимия наносистем: успехи и проблемы / И.В. Мелихов // Вестник Российской академии наук. – 2002. – Т.72. – №10. – С.900-904
36. Мелихов И.В. «Золотое сечение» нанотехнологической науки / И.В. Мелихов // Вестн. Российской акад. наук. – 2007. – № 11. – С. 987-990.
37. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии / Под ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна. (Составители Горбик П.П., Туров В.В.) – К.: Наукова думка, 2011. – 444с.
38. Нанотехнологии в электронике / ред. Ю.А. Чаплыгин. – М.: Техносфера, 2005. – 448с.
39. Нанотехнології у ХХІ столітті: стратегічні пріоритети та ринкові підходи до впровадження / Г.О. Андрощук, А.В. Ямчук, Н.В. Березняк та ін. – К.: УкрІНТЕІ, 2011. – 275с.
40. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам / ред. П.П. Мальцев. – М.: Техносфера, 2005. – 592с.
41. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. – М.: Техносфера, 2005. – 152с.
42. Окрепилов В.В. Словарь терминов и определений по стандартизации и метрологии в области нанотехнологий / В.В. Окрепилов. – СПб.: Наука, 2008. – 210с.
43. Павлов Н.Н. Принципы химической нанотехнологии функционализации синтетических волокон и изделий из них с помощью наночастиц комплексных соединений металлов / Н.Н. Павлов, В.М. Баранцев, С.В. Дегтярев / Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т.50, вып.12. – С.73-76.
44. Павлыго Т.М. Стандартизация в области нанотехнологий и наноматериалов / Т.М. Павлыго, Г.Г. Сердюк, В.И. Шевченко // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 3. – С. 70-80.

45. Павлиго Т.М. Класифікація наноматеріалів у системі міжнародної стандартизації / Т.М. Павлиго, Г.Г. Сердюк // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 4. – С. 92-99.
46. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс – М.: Техносфера, 2005. – 336с.
47. Рамбиди Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий /Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 454с.
48. Рамбиди Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры / Н.Г. Рамбиди. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 256с.
49. Розеншер Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер, Б. Винтер. – М.: Техносфера, 2006. – 592с.
50. Роко М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред.:М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса. –М.: Мир, 2002. – 292с.
51. Роко М.К. Конвергенция и интеграция / М.К. Роко // Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. – М.: Техносфера, 2008. – 352с.
52. Рыбалкина М. Нанотехнология для всех. Большое – в малом / М. Рыбалкина. – М.: Nanotechnology News Network, 2005. – 444с.
53. Рынок нано: от нанотехнологий – к нанопродуктам / Г.Л. Азоев и др.; под. ред. Г.Л. Азоева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 319с.
54. Сергеев Г.Б. Нанохимия. / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288с.
55. Сидоров Л.Н. Фуллерены / Л.Н. Сидоров,М.А.Юровская, А.Я.Борщевский и др. – М.: Экзамен, 2004. – 686с
56. Справочник Шпрингера по нанотехнологиям. В 3-х т. – М.: Техносфера. – Т.1. – 2010. – 862с.; Т.2. – 2010. – 1040с.; Т.3. – 2010. – 832с.
57. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: Учеб.пособие / В.В. Старостин. – М.: БИНОМ. Лаб.знаний, 2008. – 431с.

58. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 589с.
59. Сумм Б.Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 300-305.
60. Терещенко В.П. Медико-биологические эффекты наночастиц: реалии и прогнозы / В.П. Терещенко, Н.Т. Картель. – К.: Наукова думка, 2010. – 240с.
61. Туров В.В. Кластеризация воды и пути ее использования / В.В. Туров, В.М. Гунько. – К.: Наукова думка, 2011. – 313с.
62. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции: Свойства и применение/ К.Уорден. – М.: Техносфера, 2006. – 223с.
63. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Том 1. / Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – К.: Наукова думка, 2007. – 431с.
64. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Том 2. / Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – К.: Наукова думка, 2007. – 440с.
65. Чекман І.С. Нанонаука: перспективи наукових досліджень / І.С. Чекман // Наука та інновації. – 2009. – Т. 5. – №3. – С.89-93.
66. Шафмейстер Х. Молекулярный конструктор / Х.Шафмейстер // В мире науки. – 2007. – № 9. – С.55-61.
67. Шиванюк О.М. Супрамолекулярна хімія функціональних каліксаренів / О.М. Шиванюк. – К.: Наукова думка, 2007. – 231с.
68. Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and Cognitive Science / Edited by M.C. Roco, W.S. Bainbridge. – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. – 482p.

69. Gun'ko V.M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena / V.M. Gun'ko, V.V. Turov. – New York: Taylor & Francis, 2013. – 1072p.
70. *ISO/TR 11360:2010* Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials. – Ed. 2010–07–15. – ISO, 2010. – 32p.
71. *ISO/TR 12885:2008* Nanotechnologies. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. – Ed. 2008–10–01. – ISO, 2008. – 86p.
72. *ISO/TS 80004-1:2010* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms. – Ed. 2010–10–15. – ISO, 2010. – 4p.
73. *ISO/TS 80004-3:2010* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 3: Carbon nano-objects. – Ed. 2010–05–01. – ISO, 2010. – 7p.
74. *ISO/TS 27687:2008* Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. – Ed. 2008–08–15. – ISO, 2008. – 7p.
75. Sol-Gel Methods for Materials Processing / Plinio Innocenzi, Yuriy L. Zub, Vadim G. Kessler. – Dordrecht: Springer, 2008. – 505p.

Навчальне видання

Хорошилова Таміла Іванівна
Хромишев Віталій Олександрович
Рябов Сергій Володимирович
Хромишева Олена Олександрівна

НАНОХІМІЯ

підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних
університетів

Упорядник: З.О. Митяй

Підписано до друку 20.05.2014 р. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. акр. 12,03. Тираж 500 примірників. Замовлення № 992.

Видавець

Мелітопольський державний педагогічний університет
імені Богдана Хмельницького
Адреса: 72312, м. Мелітополь, вул. Леніна, 20, тел. (0619) 44 04 64
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виробників і розповсюджувачів видавничої
продукції від 16.05.2012 р. серія ДК № 4324

Надруковано ФО-П Однорог Т.В.
72313, м. Мелітополь, вул. Героїв Сталінграду, 3а, тел. (067) 61 20 700
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виробників і розповсюджувачів видавничої
продукції від 29.01.2013 р. серія ДК № 4477