

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 05.05.2022 22:46:53

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabb75e949d4a48516a56a089

**МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)**

**Кафедра фундаментальной химии и химической технологии**



**Химия нанотехнологий**

Методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Химия нанотехнологий» для студентов направления подготовки 28.04.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2015

Составители: Н. А. Борщ, Л.М. Миронович

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры  
«Фундаментальная химия и химическая технология»  
С.Д. Пожидаева

**Химия нанотехнологий:** методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Химия нанотехнологий» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н. А. Борщ, Л. М. Миронович, Курск, 2015. 66 с.: Рис.: 14. Библиогр.: с. 16.

Методические указания соответствуют требованиям программы по дисциплине «Химия нанотехнологий».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» очной и заочной формы обучения, а также могут быть полезны для специалистов, аспирантов химического профиля обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать  
Усл. печ. л.      Уч.-изд. л.      Формат 60x84 1/16  
Тираж 30 экз. Заказ  
Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемые методические указания составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия нанотехнологий».

Содержат разработки практических работ по дисциплине «Химия нанотехнологий». Указываются общие теоретические сведения, необходимые для проведения практических занятий. Приведены примерные вопросы для дискуссии.

### КОЛЛОКВИУМ №1

#### **ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

##### ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Уяснить цели и задачи нанонауки.
2. Оценить место нанохимии как одной составляющей нанонауки.
3. Ознакомиться с основными типами наноразмерных систем, которые изучает нанохимия

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Нанонаука развивается на стыке химии, физики, материаловедения и компьютерных технологий. Она имеет множество приложений. Использование наноматериалов в электронике, как предполагают, позволит увеличить емкость запоминающих устройств в тысячу раз, а, следовательно, уменьшить их размер. Доказано, что введение в организм наночастиц золота в комбинации с рентгеновским облучением подавляет рост раковых клеток. Интересно, что сами по себе наночастицы золота не оказывают лечающего действия. Их роль сводится к поглощению рентгеновского излучения.

Медики ожидают завершения клинических испытаний биодатчиков на основе наночастиц для диагностики онкологических заболеваний. Уже сейчас наночастицы используют для транспортировки лекарств к тканям организма и увеличения эффективности всасывания труднорастворимых лекарственных препаратов. Нанесение на упаковочные пленки наночастиц серебра

позволяет продлить срок хранения продуктов. Наночастицы используют в новых типах солнечных батарей и топливных элементов – устройств, преобразующих энергию сгорания топлива в электрическую. В будущем их применение позволит отказаться от сжигания углеводородного топлива на тепловых электростанциях и в двигателях внутреннего сгорания автотранспорта – а ведь именно они вносят наибольший вклад в ухудшение экологической обстановки на нашей планете. Так наночастицы служат задаче создания экологически чистых материалов и путей производства энергии.

Задачи нанонауки сводятся к исследованию механических, электрических, магнитных, оптических и химических свойств нанообъектов – веществ и материалов.

*Нанохимия* как одна из составляющих нанонауки занимается разработкой методов синтеза и изучением химических свойств нанообъектов. Она находится в тесной связи с материаловедением, поскольку нанообъекты входят в состав многих материалов. Очень важно применение нанохимии в медицине, включающие синтез веществ, родственных природным белкам, или нанокапсул, служащих для транспортировки лекарств.

Достижения нанонауки служат основой для развития *нанотехнологий* – технологических процессов производства и применения нанообъектов. Нанотехнологии имеют мало общего с традиционными химическими производствами. Это и неудивительно – ведь нанотехнологам приходится манипулировать объектами с размерами 1–100 нм, т.е. имеющими размер отдельных крупных молекул.

Существует строгое определение нанотехнологии: *это – совокупность методов и приемов, применяемых при изучении, проектировании, производстве и использовании структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1–100 нм) для получения объектов с новыми химическими, физическими, биологическими свойствами.* Ключевой в этом определении является последняя часть, подчеркивающая, что основная задача нанотехнологий – получение объектов с новыми свойствами.

*Размерный эффект.* Наночастицами принято называть объекты, состоящие из атомов, ионов или молекул и имеющие размер менее 100 нм. Примером могут служить частицы металлов. Известно, что многие физические свойства вещества, например его окраска, тепло- и электропроводность, температура плавления зависят от размера частиц. Например, температура плавления наночастиц золота размером 5 нм оказывается на  $250^{\circ}$  ниже, чем у обычного золота. По мере увеличения размера наночастиц золота температура плавления возрастает и достигает значения, характерного для обычного материала (который по-другому называют объемной фазой, или макрофазой). Стекло приобретает окраску, если содержит частицы, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, т.е. имеют наноразмер. Именно этим и объясняется яркая окраска средневековых витражей, в составе которых находятся различной величины наночастицы металлов или их оксидов. А электропроводность материала определяется длиной свободного пробега – расстоянием, которое проходит электрон между двумя соударениями с атомами. Оно также измеряется в нанометрах. Если размер наночастицы металла оказывается меньше этого расстояния, то у материала следует ожидать появления особых электрических свойств, не характерных для обычного металла.

Таким образом, нанообъекты характеризуются не только малым размером, но и особыми свойствами, которые они проявляют, в составе материала. Например, окраска стекла «золотой рубин» или коллоидного раствора золота вызвана не одной наночастицей золота, а их ансамблем, т.е. большим количеством частиц, расположенных на определенном расстоянии друг от друга.

Отдельные наночастицы, содержащие не более 1000 атомов, называют *нанокластерами*. Свойства таких частиц значительно отличаются от свойств кристалла, в котором содержится огромное число атомов. Это объясняется особой ролью поверхности. Лежащие на поверхности атомы обладают большей энергией, т.к. у них меньше соседей в кристаллической решетке. Постепенное уменьшение размера частиц приводит к увеличению общей площади поверхности, росту доли атомов на поверхности и

возрастанию роли поверхностной энергии. Особенно велика она у нанокластеров, где на поверхности находится большинство атомов.

Так, алюминий устойчив на воздухе, а наночастицы алюминия мгновенно окисляются кислородом воздуха, превращаясь в оксид  $Al_2O_3$ . Другой пример: хорошо известно, что обычное серебро не растворимо в разбавленных кислотах (кроме азотной). Однако совсем маленькие наночастицы серебра (не больше 5 атомов) будут растворяться с выделением водорода даже в слабых кислотах типа уксусной, для этого достаточно создать кислотность раствора  $pH = 5$ .

Зависимость физических и химических свойств наночастиц от их размера называют *размерным эффектом*. Это – один из важнейших эффектов в нанохимии. Он уже нашел теоретическое объяснение с позиций классической науки, а именно – химической термодинамики.

*Классификация нанообъектов.* Все нанообъекты подразделяют на два больших класса – сплошные («внешние») и пористые («внутренние»):



Сплошные объекты классифицируют по размерности: 1) объемные трехмерные (3D) структуры, их называют нанокластерами; 2) плоские двумерные (2D) объекты – нанопленки; 3) линейные одномерные (1D) структуры – нанонити, или нанопроволоки; 4) нульмерные (0D) объекты – наноточки, или квантовые точки.

К пористым структурам относят нанотрубки и нанопористые материалы, например аморфные силикаты.

Эта классификация, как и любая другая, не является исчерпывающей. Она не охватывает довольно важный класс наночастиц – молекулярные агрегаты, полученные методами супрамолекулярной химии.

Одни из наиболее активно изучаемых структур – *нанокластеры* – состоят из атомов металлов или относительно простых молекул. Поскольку свойства кластеров очень сильно зависят от их размеров (размерный эффект), то для них разработана своя классификация – по размерам (табл. 1).

Таблица 1 - Классификация нанокластеров металлов по размерам

Число атомов в нанокластере	Диаметр, нм	Доля атомов на поверхности, %	Число внутренних слоев	Тип кластера
1	0,24 – 0,34	100	0	–
2	0,45 – 0,60	100	0	–
3 – 12	0,55 – 0,80	100	0	Малый
13 – 100	0,8 – 2,0	92 – 63	1 – 3	Средний
$10^2 – 10^4$	2 – 10	63 – 15	4 – 18	Большой
$10^4 – 10^5$	10 – 30	15 – 2	> 18	Гигантский
$> 10^6$	> 30	< 2	много	Коллоидная частица

Форма нанокластеров существенно зависит от их размеров, особенно при небольшом числе атомов. Так, нанокластеры золота, содержащие 13 и 14 атомов, имеют плоское строение, в случае 16 атомов – трехмерную структуру, а в случае 20 – образуют гранецентрированную кубическую ячейку, напоминающую структуру обычного золота. Казалось бы, при дальнейшем увеличении числа атомов эта структура должна сохраняться. Однако это не так. Частица, состоящая из 24 атомов золота, в газовой фазе имеет необычную вытянутую форму. Используя

химические методы, к кластерам удается прикреплять другие молекулы, которые способны их организовывать в более сложные структуры.

Интересно, что нанокластеры присутствуют даже в обычной воде. Они представляют собой агломераты из отдельных молекул воды, соединенных друг с другом водородными связями. Подсчитано, что в насыщенном водяном паре при комнатной температуре и атмосферном давлении на 10 миллионов одиночных молекул воды приходится 10 000 димеров  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , 10 циклических тримеров  $(\text{H}_2\text{O})_3$  и один тетрамер  $(\text{H}_2\text{O})_4$ . В жидкой воде обнаружены и частицы гораздо большей молекулярной массы, образованные из нескольких десятков и даже сотен молекул воды. Некоторые из них существуют в нескольких изомерных модификациях, различающихся формой и порядком соединения отдельных молекул. Особенно много кластеров содержится в воде при низкой температуре, вблизи точки плавления. Такая вода характеризуется особыми свойствами – она имеет большую плотность по сравнению со льдом и лучше усваивается растениями. Это еще один пример того, что свойства вещества определяются не только его качественным или количественным составом, т.е. химической формулой, но и его строением, в том числе и на наноуровне.

Среди других нанообъектов наиболее полно изучены нанотрубки. Так называют протяженные цилиндрические структуры, имеющие размеры нескольких нанометров. Углеродные нанотрубки в сто раз прочнее стали, многие из них хорошо проводят тепло и электрический ток. Недавно ученым удалось синтезировать нанотрубки нитрида бора, а также некоторых металлов, например золота.

Примером одномерных нанообъектов служат *нанонити*, или *нанопроволоки* – так называют протяженные наноструктуры с сечением менее 10 нм. При таком порядке величин объект начинает проявлять особые, квантовые свойства. Известны нанопроволоки металлов (никеля, золота, меди) и полупроводников (кремния), диэлектриков (оксида кремния). Высокая прочность нановолокон делает возможным армирование ими различных материалов, в том числе полимеров, с целью увеличения их жесткости. А замена традиционного угольного

анода в литий-ионных батареях стальным анодом, покрытым нанонитями кремния, позволила на порядок увеличить емкость этого источника тока.

Примером двумерных нанообъектов служат *нанопленки*. Благодаря очень малой толщине (всего в одну или две молекулы) они пропускают свет и незаметны для глаза. Полимерные нанопокрывания из полистирола и других полимеров надежно защищают многие предметы, используемые в быту, – экраны компьютеров, окошки сотовых телефонов, линзы очков.

Одиночные нанокристаллы полупроводников (например, сульфида цинка ZnS или селенида кадмия CdSe) размером до 10–50 нм называют *квантовыми точками*. Их считают нуль-мерными нанообъектами. Такие нанообъекты содержат от ста до ста тысяч атомов. При облучении квантового полупроводника возникает пара «электрон–дырка» (экситон), движение которой в квантовой точке ограничено по всем направлениям. Благодаря этому энергетические уровни экситона дискретны. Переходя из возбужденного состояния в основное, квантовая точка испускает свет, причем длина волны зависит от размера точки. Эту способность используют для разработки лазеров и дисплеев нового поколения. Квантовые точки можно использовать и в качестве биологических меток (маркеров), соединяя их с определенными белками.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Что называют нанонаукой? Нанотехнологией?
2. Прокомментируйте фразу «каждое вещество имеет наноуровень».
3. Опишите место нанохимии в нанонауке.
4. Чем отличаются физические и химические способы получения наночастиц?
5. Объясните значение терминов: «наночастица», «кластер», «нанотрубка», «нанопроволока», «нанопленка», «нанопорошок», «квантовая точка».
6. Объясните смысл понятия «размерный эффект». В каких свойствах он проявляется?
7. Нанопорошок меди, в отличие от медной проволоки, быстро растворяется в йодоводородной кислоте. Как это объяснить?

8. Почему окраска коллоидных растворов золота, содержащих наночастицы, отличается от цвета обычного металла?
9. Сферическая наночастица золота имеет радиус 1,5 нм, радиус атома золота – 0.15 нм. Оцените, сколько атомов золота содержится в наночастице.
10. К какому типу кластеров относится частица Au<sub>55</sub>?
11. В чем сходство и отличие воды, полученной плавлением льда, и воды, образующейся при конденсации пара?
12. Приведите примеры нанообъектов размерности 3; 2; 1; 0.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Книжный дом Университет, 2006.
2. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. М., 2005.
3. [www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru) – информационный сайт, посвященный нанотехнологиям;
4. [www.nanojournal.ru](http://www.nanojournal.ru) – российский электронный «Наножурнал»

## КОЛЛОКВИУМ №2

### МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ

#### ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Ознакомить с классификацией методов синтеза наночастиц.
2. Изучить химические методы синтеза наночастиц «снизу вверх».
3. Рассмотреть конкретные примеры синтеза наночастиц металлов и их оксидов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

*Классификация методов синтеза наночастиц.* Существует два основных подхода к синтезу наночастиц: «снизу вверх» – из отдельных атомов и молекул, используя преимущественно химические реакции; «сверху вниз» – механическим или иным дроблением более крупных частиц.

Все методы «снизу вверх» можно разделить на два больших класса: 1) осаждение наночастиц из газовой фазы и 2) образование наночастиц в коллоидном растворе. Если осаждение из газовой фазы происходит с изменением состава вещества, его называют химическим, если химической реакции при осаждении нет, его именуют физическим (рис. 1).

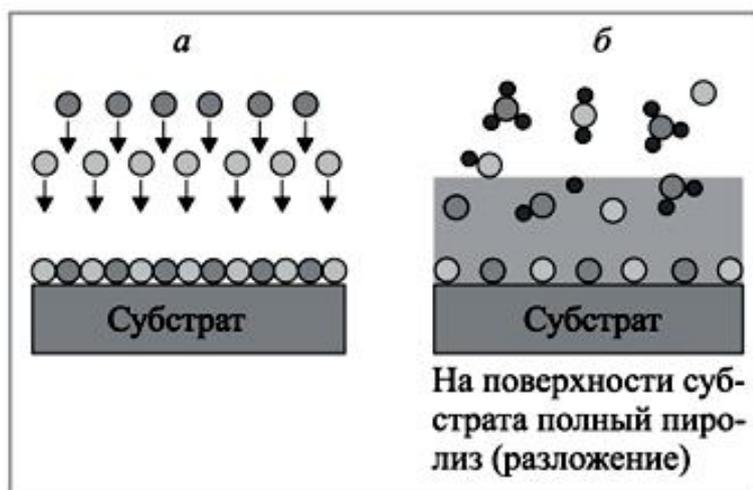


Рисунок 1 - Сравнение физического (а) и химического (б) осаждения

**Физическое осаждение** из газовой фазы обычно используют для получения наночастиц простых веществ – преимущественно металлов и некоторых неметаллов. Для этого вещество испаряют, полученный пар переносят в место осаждения и охлаждают.

При охлаждении атомы или молекулы из газовой фазы осаждаются в виде наночастиц на специальной поверхности – подложке (субстрате), это могут быть грани кристаллов, тонкие пленки и др. Размер и форма образующихся наночастиц существенно зависят от условий осаждения (температура, давление, скорость потока газа) и свойств подложки. Так получают нанокластеры металлов – серебра, золота, платиновых металлов, железа, кобальта, а также оксидов металлов, например  $ZnO$ ,  $TiO_2$  и др. Изменяя условия осаждения, можно получать одномерные металлические нити или более сложные наноансамбли.

При *химическом осаждении* из газовой фазы на поверхности подложки адсорбируются атомы и молекулы веществ, образующихся в результате химических реакций, которые протекают, как правило, при высокой температуре – от 600 до

1000 °С. Реагенты, используемые для химического осаждения, называют *прекурсорами*, в переводе с латинского – «предшественниками» синтезируемых наночастиц. Многие реакции химического осаждения требуют присутствия катализатора, который играет роль затравки для кристаллизации.

*Химические методы синтеза «снизу вверх».* Для углеродных нанотрубок прекурсорами служат метан или бензол. При термической диссоциации метана в присутствии катализатора (наночастиц переходных металлов) образуются атомы углерода:



которые последовательно, один за одним, формируют углеродную трубку, причем частицы катализатора выступают в роли зародышей. Атомы углерода осаждаются на поверхности субстрата, диффундируют через наночастицу металла и соединяются в нанотрубку (рис. 2), которая растет снизу вверх.



Рисунок 2 - Образование углеродной нанотрубки при разложении метана

Диаметр образующейся трубки определяется размером частицы катализатора. Вместо метана для химического осаждения углерода можно использовать и другие доступные углеводороды: этилен, ацетилен, этан. При разложении бензола трубка формируется уже не из атомов, а из углеродных шестичленных

циклов (гексагонов), которые соединяются друг с другом путем отщепления молекул водорода.

Для получения *нанокластеров* металлов обычно используют летучие соединения, способные разлагаться на атомы металла и молекулы газа. Примером может служить карбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – бесцветная жидкость, которая при нагревании легко распадается с выделением металлического никеля:



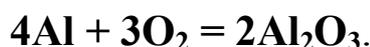
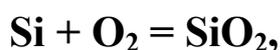
Другой пример – разложение азида лития  $\text{LiN}_3$ :



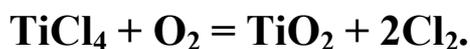
позволяющее получить кластеры металла диаметром менее 5 нм.

Отдельные нанокластеры металлов легко вступают в реакции и поэтому неустойчивы. Для их стабилизации, к атомам, находящимся на поверхности, присоединяют органические молекулы – *лиганды*.

Наночастицы оксидов более устойчивы к внешним воздействиям. Их обычно получают не разложением, а сжиганием веществ в пламени. Распыляя в пламени мелкие порошки кремния, алюминия и других металлов, получают наночастицы оксидов этих элементов:



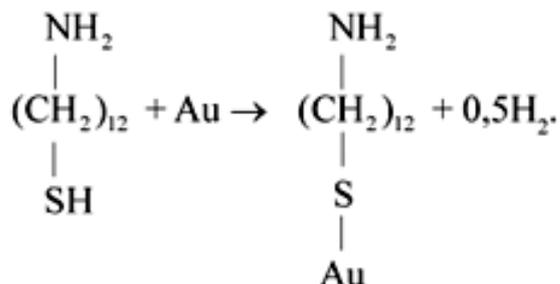
При окислении паров хлорида титана (IV) кислородом образуются наночастицы оксида титана:



Во всех этих реакциях сначала образуются отдельные зародыши оксидов, а затем более крупные наночастицы. Важно, чтобы частицы оксидов находились в зоне реакции незначительное время – порядка тысячных долей секунды, иначе они укрупнятся настолько, что намного превысят «наноуровень».

Наночастицы можно получать и в гораздо более мягких условиях, например в жидкой фазе. Обычно наночастицы металлов

получают восстановлением различных соединений золота (III), например солей. Молекулы аминокантиола (аминотиольные лиганды) покрывают поверхность образующихся наночастиц за счет реакции с атомами золота:



и защищают их от взаимодействия друг с другом и укрупнения до макроразмеров (рис. 3).

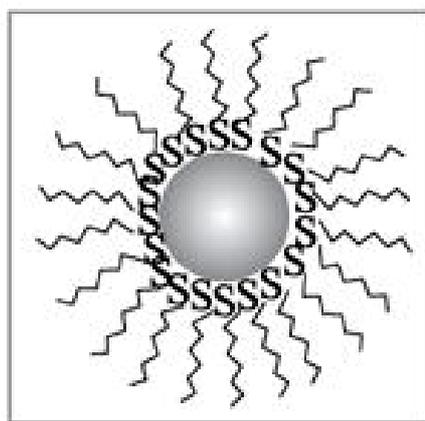


Рисунок 3 - Наночастица золота, покрытая слоем молекул аминокантиола

Кроме того, аминогруппы на поверхности наночастиц делают их «растворимыми» в воде – разумеется, это раствор не истинный, а коллоидный. Ковалентная связь Au–S – довольно прочна, поэтому наночастицы устойчивы в растворе. Размер наночастиц зависит от концентрации стабилизирующего их аминокантиола.

Для получения наночастиц золота в органическом растворителе используют более современный способ, так называемый *метод Брюста–Шифрина*. Он заключается в следующем. Водный раствор золотохлороводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с избытком раствора в толуоле бромида тетраоктиламмония  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$ . Последнее вещество в

органическом растворителе образует «нанореактор» – коллоидную частицу, внутренняя часть которой гидрофильна, а наружная – гидрофобна (обращенная мицелла) (рис. 4). Во внутреннем объеме таких частиц растворяется золотохлороводородная кислота, которая из водной фазы переходит в органическую.



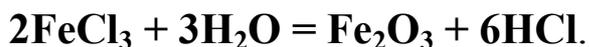
Рисунок 4 - Схема обращенной мицеллы, образованной бромидом тетраоктиламмония в растворе толуола

К полученной смеси добавляют боргидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ , который служит восстановителем. Внутри обращенной мицеллы  $\text{HAuCl}_4$  ион золота восстанавливается до золота, атомы которого слипаются в наночастицы, покрытые слоем  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$ . Размер образующихся наночастиц – от 2 до 6 нм в зависимости от концентрации исходных растворов. При желании можно получить наночастицы в твердом виде – для этого достаточно испарить органический растворитель при небольшом нагревании. Атомы золота не очень прочно связаны с четвертичной аммониевой солью, поэтому для повышения устойчивости наночастиц в раствор добавляют серосодержащее органическое вещество, например додецилтиол  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ .

Кластеры золота можно поместить и внутрь нанотрубок из оксида титана. Под действием ультразвука готовят суспензию нанотрубок в воде, а затем добавляют в раствор необходимое количество золотохлороводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4$ . В раствор вводят также органические вещества, стабилизирующие кластеры, например тиомочевину  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Они же выступают и в роли восстановителей. Образующиеся наночастицы золота, проникают

внутри нанотрубок, застревая в них. Остается лишь отделить нанотрубки от раствора и нагреть их для удаления органических веществ.

Для получения наночастиц оксидов в растворах часто прибегают к гидролизу при повышенной температуре. Так, нагреванием раствора хлорида железа (III) при 95 °С получают нанопорошок оксида железа (III):



Гидролиз в данном случае протекает необратимо, т.к. образующийся хлороводород плохо растворим в горячей воде и выделяется в виде газа. В результате равновесие гидролиза смещается вправо. Образующийся, первоначально при гидролизе гидроксид железа (III), разлагается с образованием оксида.

Часто при гидролизе отдельные наночастицы объединяются в более крупные агрегаты или образуют коллоидный раствор – золь, далее переходящий в нерастворимый гель. Например, гидролиз сложных эфиров ортокремниевой кислоты (тетраалкоксисиланов) приводит к образованию геля кремниевой кислоты:



Если нужно получить отдельные наночастицы оксида кремния, то в раствор необходимо ввести вещество, которое будет препятствовать объединению отдельных частиц. В этой роли выступают сложные эфиры непредельных кислот, которые например, полимеризуясь, формируют пространственную сетку (матрицу), заключающую в себя отдельные наночастицы оксида кремния.

Наночастицы полупроводниковых материалов осаждают из растворов, используя обменные реакции. Например, наночастицы селенида цинка получают, пропуская ток селеноводорода через слабый раствор ацетата цинка:



Для того чтобы предотвратить слипание частиц и образование крупнокристаллического осадка, в раствор соли добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), например олеиновую

кислоту. Именно так получают квантовые точки – нанокристаллы полупроводников, ограниченные во всех трех пространственных измерениях.

Надо отметить, что все перечисленные методы синтеза приводят к образованию наночастиц, характеризующихся некоторым распределением по размерам. Чем уже распределение, тем выше качество синтетического метода. Например, при восстановлении соединений палладия (II) водородом образуются кластеры диаметром 1.3-2.6 нм, а средний диаметр составляет 2.0 нм (рис. 5).

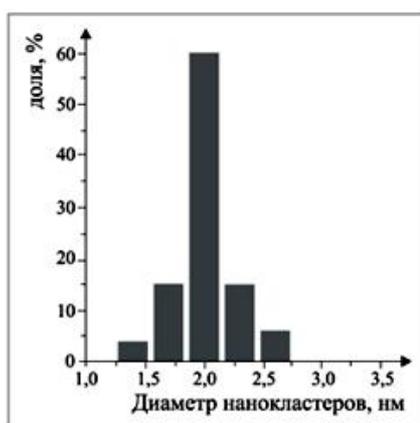


Рисунок 5 - Распределение нанокластеров Pd по размерам

В то же время во многих нанотехнологиях требуются частицы совершенно одинакового размера – монодисперсные. Для получения монодисперсных систем полученную обычными методами смесь наночастиц разделяют по размерам, используя разнообразные физические методы – седиментацию, электрофорез или селективную адсорбцию молекулярными ситами. В последнем случае в качестве адсорбента используют пористые материалы на основе оксида кремния со строго фиксированными размерами пор.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Какие основные способы получения наночастиц вы знаете?
2. Чем отличаются физическое и химическое осаждение из газовой фазы?
3. Нанокластеры молибдена получают химическим осаждением из газовой фазы, используя в качестве прекурсора карбонил

молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Напишите уравнение реакции, происходящей в газовой фазе.

4. Предложите эксперимент по внедрению наночастиц серебра в нанотрубки из оксида титана.

5. Предположите, какие соединения можно использовать в качестве прекурсоров для химического осаждения из газовой фазы наночастиц золота и серебра.

6. Выберите правильный ответ: химические методы синтеза приводят к образованию наночастиц, характеризующихся:

- а) некоторым распределением по размерам;
- б) каталитическими свойствами;
- в) окислительными свойствами;
- г) восстановительными свойствами.

7. Наночастицы серебра, в отличие от обычного серебра, способны растворяться в уксусной кислоте с выделением водорода. Напишите уравнение этой реакции.

8. Объясните, почему вода, находящаяся внутри некоторых пористых материалов, замерзает при температуре на несколько градусов ниже  $0^\circ\text{C}$ .

9. Напишите уравнения или схемы химических реакций, которые можно использовать для получения наночастиц: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{TiO}_2$ ; в) Pd; г) Au; д) Li; е) ZnSe.

10. Получение и исследование наночастиц золота в настоящее время является актуальной задачей. Метод Брюста–Шифрина позволяет легко получать термически стабильные и устойчивые на воздухе наночастицы золота с небольшим разбросом по размерам и контролируемым диаметром в интервале от 1,5 до 5,2 нм. Методика их получения сводится к следующему. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с раствором бромида тетра-*n*-октиламмония в толуоле. Полученную смесь обрабатывают додекантиолом, а затем прибавляют избыток  $\text{NaBH}_4$ . Об образовании наночастиц золота свидетельствует мгновенное отчетливое потемнение толуольной фазы смеси. Примерно через 24 ч толуол удаляют на роторном испарителе, а полученный твердый продукт промывают на фильтре этанолом и гексаном для удаления избытка додекантиола. Полученные наночастицы золота могут быть многократно выделены и повторно переведены в раствор с помощью

органических растворителей без необратимой агрегации или разрушения.

Ответьте на вопросы:

- 1) Является ли описанный способ получения наночастиц золота диспергированием («сверху вниз») или агрегацией («снизу вверх»)?
- 2) Для межфазного переноса также может использоваться бромид триметил-*n*-октиламмония. Он переносит  $\text{AuCl}_4^-$  из водной фазы в органическую. Какое свойство бромида триметил-*n*-октил-аммония обуславливает его использование для межфазного переноса?
  - а) Один конец частицы заряжен положительно, а другой – отрицательно;
  - б) один конец частицы является гидрофильным, а второй – гидрофобным;
  - в) один конец частицы проявляет кислотные свойства, а второй – основные.
- 3) В чем заключается роль  $\text{NaBH}_4$  в описанном выше синтезе?
  - а) является восстановителем;
  - б) является окислителем;
  - в) необходим для нейтрализации;
  - г) является комплексообразователем.

#### ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Книжный дом Университет. 2006.
2. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.А. Барыбин, В.А. Бахтина, В.И. Томилин, Н.П. Томилина; разработ.: центр обучающих систем ИНТК СФУ. – Красноярск: СФУ. - 2011. – 236 с. // Режим доступа - <http://bibiioclub.ru>.

#### КОЛЛОКВИУМ №3

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Ознакомить с методами исследования наноразмерных систем.

2. Изучить принцип работы просвечивающего электронного микроскопа.

3. Изучить принцип работы сканирующего электронного микроскопа.

4. Изучить принцип работы атомно-силового микроскопа.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Развитие нанонауки оказалось возможным благодаря доступности методов определения строения и структуры нанообъектов. Среди них важнейшая роль принадлежит электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (точнее было бы говорить «наноскопии»). Обычный оптический микроскоп не дает возможности разглядеть не только отдельные атомы, но и наночастицы. Это связано с тем, что в нем для получения изображения используют видимый свет, длина волны которого составляет 400–700 нм. Из волновой оптики известно, что излучение с длиной волны  $\lambda$  не позволяет различить два объекта, если расстояние между ними значительно меньше  $\lambda$ . Поэтому в оптический микроскоп можно увидеть живые клетки, размер которых составляет микроны (т.е. тысячи нанометров), но более мелкие объекты видны не будут. Для этого требуется излучение со значительно меньшей длиной волны.

Вместо света можно использовать поток электронов, который, как известно, обладает волновыми свойствами, причем движущемуся электрону соответствует определенная длина волны, которая зависит от его энергии. На этом принципе работает *электронный микроскоп*, способный увеличивать изображение в 90 млн раз и добиваться пространственного разрешения в 0.06 нм, что меньше размера большинства атомов.

В электронном микроскопе в качестве источника электронов используется электронная пушка, для фокусировки пучка электронов применяют электромагнитные линзы, а в качестве детектора – люминесцентный экран.

По методике измерения различают просвечивающие и сканирующие (растровые) электронные микроскопы. Они дают различную информацию об объекте и часто используются совместно.

В *просвечивающем электронном микроскопе* (ПЭМ) пучок электронов проходит через очень тонкий ( $< 100$  нм) слой вещества, давая информацию о его внутренней микроструктуре. Микроскоп представляет собой устройство, состоящее из длинной широкой трубы – электронной пушки, конденсора (электронная линза) и люминесцентного экрана, соединенного с фотокамерой или компьютером, на котором и возникает изображение. Электронная пушка содержит вольфрамовую нить, раскаляемую добела электрическим током. При такой температуре атомы вольфрама начинают испускать электроны. Весь путь электронов от пушки до объекта проходит в высоком вакууме, т.к. электроны ионизируют любой газ. В более мощных микроскопах электроны генерируют при помощи кристалла кремния, находящегося в сильном электрическом поле. Объект помещают на предметный столик не в виде куска, а в форме пленки или тонкого среза. При работе микроскопа объект просвечивают пучком электронов. Часть электронов, взаимодействуя с атомами вещества, отклоняется, попадая в системы магнитных линз, которые и формируют на люминесцентном экране изображение внутренней структуры объекта. Рассеянные электроны задерживают при помощи диафрагм, позволяющих регулировать контрастность изображения. Все микрофотографии по сути своей черно-белые, они не способны передавать цвет, хотя им часто придают ту или иную окраску. Поскольку электроны поглощаются молекулами, входящими в состав воздуха, то в пространстве, через которое проходит электронный пучок в микроскопе, создают вакуум. Образец также помещают в отсек, который вакуумируют, т.е. откачивают из него воздух специальным насосом. Электронный микроскоп – очень дорогое оборудование, он доступен лишь крупным исследовательским лабораториям.

В отличие от просвечивающих, *сканирующие электронные микроскопы* (СЭМ) строят изображение внешней поверхности образца, сканируя ее с помощью электронного луча, сжатого магнитными линзами до размера порядка 5 нм. После взаимодействия луча с поверхностью электроны рассеиваются и попадают на детектор, регистрирующий сигнал и преобразующий его в изображение поверхности. Интенсивность сигнала зависит от рельефа поверхности, размера частиц и их химического состава.

Все это можно определять с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Существуют и другие виды сканирующих устройств. *Сканирующий туннельный микроскоп* (СТМ) содержит миниатюрный *зонд* – тончайшую иглу из золота, которая скользит по исследуемой поверхности образца. Конец этой иглы настолько тонкий, что состоит всего из одного атома! Именно он и приближается к образцу на расстояние около одного нанометра. На поверхности иглы возникает небольшой положительный заряд, поэтому электроны с поверхности образца переходят на зонд. При этом зонд не соприкасается с поверхностью, хотя и сильно приближен к ней! Такое явление беспрепятственного прохождения частиц через потенциальный барьер называют *туннельным эффектом*. Зонд сканирует поверхность, перемещаясь над образцом при помощи специальных миниатюрных двигателей, способных задавать шаг вплоть до 0,01 нм! Обычно зонд перемещают вдоль поверхности на постоянной высоте, при этом фиксируют изменение величины туннельного тока, т.е. потока электронов через зонд. Его и преобразуют в изображение поверхности. В другом методе кончик зонда перемещают вдоль поверхности образца таким образом, чтобы туннельный ток был постоянен, при этом фиксируют изменение расстояния от зонда до поверхности. Траектория движения острия зонда также отображает поверхность образца.

В *атомно-силовом микроскопе* (АСМ), устроенном аналогично СТМ, вместо туннельного тока измеряют силу вандерваальсовского отталкивания зонда от поверхности образца. Зонд имеет нанометровые размеры и закреплен на микропружине – *кантилевере* (рис. 6).



## Рисунок 6 - Схематическое изображение и электронная микрофотография типичного кантилевера с зондом

Силовое взаимодействие конца зонда с изучаемым нанообъектом приводит к изгибу кантилевера, который обычно детектируется с помощью оптической системы, выполненной по схеме оптического рычага (рис. 7). В этой схеме изгиб кантилевера приводит к перемещению пятна отраженного лазерного луча на четырехсекционном фотодиоде. Это перемещение изменяет соотношение фототоков от различных секций, которое измеряется с помощью электронных схем.

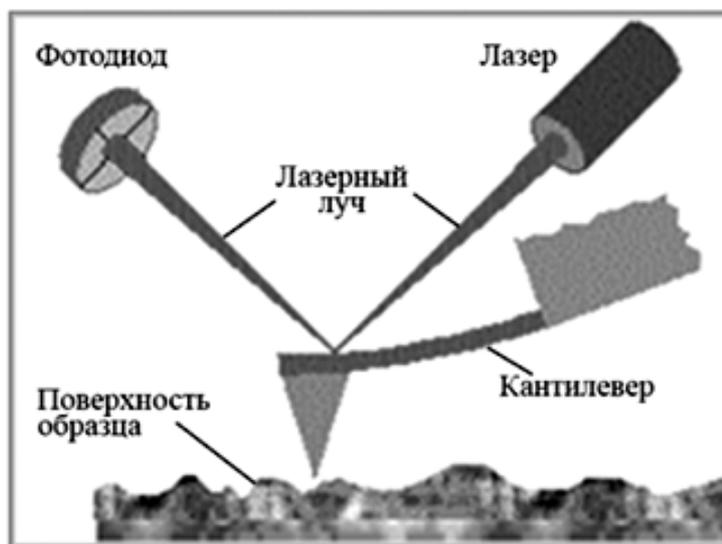


Рисунок 7 - Схема системы детектирования изгиба кантилевера оптической системой

Самым простым режимом работы АСМ является измерение нанорельефа поверхности. При этом образец перемещается под зондом по заданной траектории, а с помощью оптической системы детектирования измеряется изгиб кантилевера (и сила взаимодействия конца зонда с наночастком поверхности). Пространственное разрешение АСМ зависит от размера кантилевера и кривизны его острия и, в принципе, может превышать разрешение СЭМ (рис. 8). В отличие от последнего, АСМ не требует сверхвысокого вакуума и может работать в обычной воздушной или даже жидкой среде, что позволяет изучать биологические объекты. К недостаткам АСМ относится то, что по скорости сканирования они значительно уступают СЭМ.

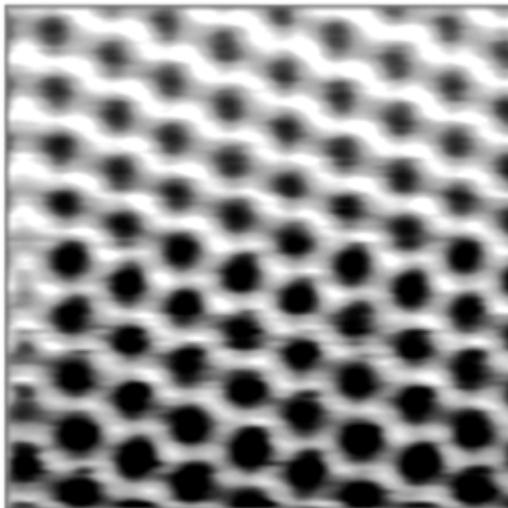


Рисунок 8 - АСМ-изображение поверхности графита. Размер изображения  $(2 \times 2) \text{ нм}^2$

С помощью АСМ можно не только изучать расположение атомов на поверхности образца, но и изменять саму структуру поверхности. Для этого можно использовать физическое взаимодействие зонда с поверхностью, индуцировать с помощью зонда ее электрохимическое окисление или, используя взаимодействие поверхностных атомов с зондом, механически перемещать их с места на место, осуществляя тем самым процесс литографии на наноуровне.

Помимо различных видов микроскопии для исследования нанообъектов используют и многие другие физические методы, такие, как рассеяние рентгеновских лучей, спектроскопия, масс-спектрометрия. Различные методы хорошо дополняют друг друга, и можно утверждать, что в настоящее время существует возможность детально описывать реальную структуру наночастиц с высоким пространственным разрешением. Однако экспериментальное оборудование для подобных исследований настолько дорогое, что зачастую недоступно даже крупным исследовательским центрам. В этом случае на помощь приходят так называемые Центры коллективного пользования, поддерживаемые содружеством заинтересованных организаций. Один из таких региональных центров действует в ЮЗГУ.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. На чем основан принцип действия электронного микроскопа?
2. Опишите, как работает сканирующий туннельный микроскоп.
3. Почему образец, исследуемый при помощи электронного микроскопа, не может находиться на воздухе?
4. От чего зависит увеличение сканирующего электронного микроскопа?
5. Каковы преимущества и недостатки атомно-силовой микроскопии по сравнению со сканирующей электронной микроскопией?
6. Используя представление о структуре графита, оцените, сколько атомов углерода изображено на рис. 8.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел. Соросовский образовательный журнал. 2000, т. 6, № 11.
2. Рашкович Л.Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе. Соросовский образовательный журнал. 2001, т. 7, № 10.
3. [www.ctr-nano.phys.msu.ru](http://www.ctr-nano.phys.msu.ru) – сайт Центра коллективного пользования МГУ им. М.В.Ломоносова.

## КОЛЛОКВИУМ №4

### НАНОТЕХНОЛОГИЯ

#### ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Ознакомить с основными направлениями и дать определение нанотехнологии.
2. Дать представление о механических наноустройствах.
3. Ознакомить с магнитными наноматериалами.
4. Ознакомить с достижениями и перспективами применения нанотехнологий в медицине.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

*Нанотехнологии – совокупность методов и приемов, применяемых при изучении, проектировании, производстве и использовании структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1–100 нм) для получения объектов с новыми химическими, физическими, биологическими свойствами.* В этом определении, во-первых, определен масштаб наноэлементов – от 1 до 100 нм хотя бы в одном измерении. Во-вторых, подчеркнута, что эти наноэлементы должны обуславливать новые свойства по сравнению с объектами, состоящими из макрофазы вещества такого же состава. На самом деле, в составе любого вещества есть наноструктуры, но далеко не всегда они определяют свойства вещества. Например, размер элементарных ячеек кристаллов фуллерена превышает 1 нм, а в составе обычной жидкой воды существуют нанометровые кластеры; но порошок фуллерена и воду не относят к объектам нанотехнологии. В-третьих, определение отражает *междисциплинарный характер нанотехнологии* – в ее развитии участвуют все ключевые естественные науки, а также математика и информационные технологии. Научное содержание нанотехнологии передается словом «изучение». Все существующие технологии, и «нано» – не исключение, основаны на достижениях фундаментальной науки. И, наконец, в определении указаны цели нанотехнологии – проектирование, производство и использование наноструктур. Главное слово в определении цели – последнее, «использование». Основная цель нанотехнологии, как и любой другой технологии, – производство товара и получение прибавочной стоимости, поэтому состояние и развитие нанотехнологии определяются рыночными механизмами. В контексте нанотехнологий часто употребляют слово «инновация», означающее научное открытие, доведенное до уровня практического использования. Инновационный путь включает ряд этапов:



Нанотехнология, в принципе, охватывает все этапы этой цепочки, тем самым объединяя в себе научную, производственную и экономическую стороны деятельности.

*Механические наноустройства.* Одну из научных основ нанотехнологии составляет *наномеханика*, исследующая механические свойства наносистем. Для управления свойствами наномира надо овладеть, в первую очередь, механическим движением и научиться контролировать перемещения отдельных наночастиц – поступательные или вращательные. К числу самых интересных проблем наномеханики относится создание *наномоторов* – устройств, способных превращать тепловую, электрическую или световую энергию в движение. Другое название этих устройств – *актюаторы*. Такие моторы существуют и в природе – с их помощью перемещаются некоторые бактерии. Клетке бактерии прикреплен миниатюрный жгутик, колебания которого и приводят микроорганизм в движение. «Вал» этого двигателя представляет собой белковую молекулу, а «топливом» служит аденозинтрифосфат (АТФ).

Простейший искусственный наномотор работает под действием разности температур. Он представляет собой длинную цилиндрическую нанотрубку, на которую надета более короткая полая нанотрубка (рис. 9). Обе нанотрубки собраны из атомов углерода. Вторая трубка может перемещаться относительно первой под действием разницы температур – от более теплого края первой трубки к более холодному, причем амплитуду перемещения можно контролировать с точностью до диаметра одного атома. Более того, к движущейся нанотрубке можно прикрепить «груз» и тем самым превратить данное механическое устройство в наноконвейер. Движение в данной системе осуществляется за счет колебаний атомов в первой (неподвижной) нанотрубке.

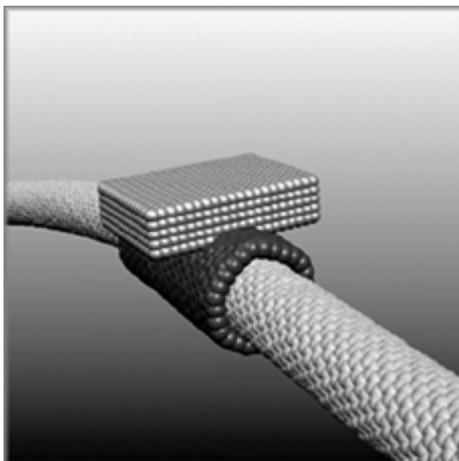
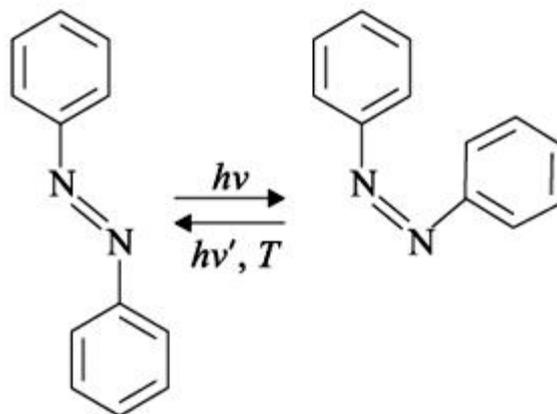


Рисунок 9 - Тепловой наномотор на основе углеродных нанотрубок

Другой пример искусственного актюатора, преобразующего энергию света в механическую работу, действие которого основано на способности азобензола изомеризоваться под действием света. При УФ облучении трансизомер превращается в цисформу, а обратная реакция происходит при нагревании или под действием видимого (синего) света:



При изомеризации одна часть молекулы поворачивается относительно другой, при этом совершается механическая работа, которая может быть использована в наномоторе.

Создан наноаналог настоящего электродвигателя. Он состоит из крошечной золотой пластинки, размещенной на «нановалу» – углеродной нанотрубке. Вся эта система находится в окружении электродов. При подаче на них переменного электрического напряжения пластинка начинает вращаться – электромагнитная энергия преобразуется в механическую работу.

Механическое движение можно осуществлять и за счет химической энергии. На этом основана работа каталитического наномотора. Он состоит из цилиндрических стержней, содержащих сегменты платины и золота длиной по 1 мкм и диаметром 370 нм (рис. 10). Топливом служит пероксид водорода, который в присутствии платины разлагается на кислород и воду. Выделяющийся газ создает избыточное давление, которое обеспечивает поступательное движение стержней со скоростью до 20 мкм/с.

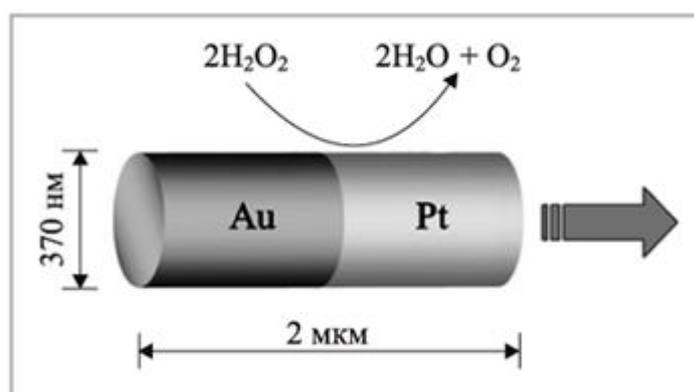
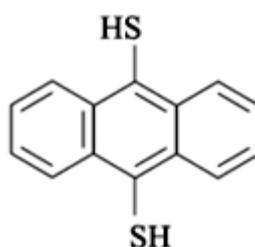


Рисунок 10 - Каталитический наномотор

Создан и молекулярный прототип лунохода – молекула, способная прямолинейно перемещаться по ровной поверхности. Химическое название этого соединения – 9,10-дитиоантрацен:



Его молекула содержит два атома серы, которые выступают из циклического остова и действуют как «ноги». Большинство других молекул перемещаются по поверхности хаотично, т.е. в произвольном направлении, а данная молекула – исключение. Два атома серы работают как ноги, поочередно переступая которыми молекула передвигается по подложке вдоль прямой линии (рис. 11), не изменяя своего направления. Такие «ходячие молекулы» могут быть использованы для создания новых молекулярных средств хранения данных чрезвычайно большой

емкости. Но с их помощью можно и переносить вещества – удалось нагрузить ходячую молекулу, присоединив к ней две молекулы  $\text{CO}_2$ .

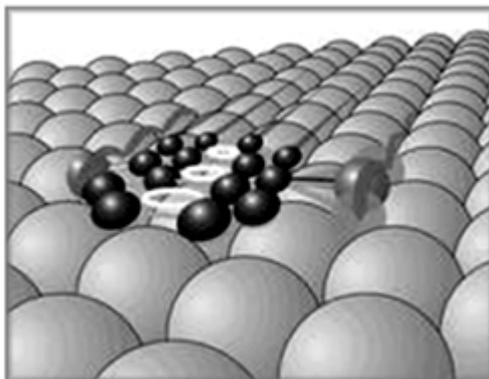


Рисунок 11 - «Нанопешеход» – 9,10-дитиоантрацен на поверхности меди

В последнее время созданы и «самоходные устройства», по внешнему виду отдаленно напоминающие автомобили. В роли корпуса автомобиля выступает органическая молекула, а колесами служат фуллерены  $\text{C}_{60}$ . Созданы и машины с мотором, по принципу действия напоминающим колесные пароходы. Роль вращающегося колеса, служащего мотором, играет молекула карборана, напоминающая шар с лопастями. Такой «лопастный» двигатель может вращаться только в одну сторону – «задний ход» молекулы не дают.

Пока сборку подобных устройств проводят практически «вручную». Для этого чаще всего используют иглу атомно-силового микроскопа. Так, шаг за шагом, молекула за молекулой создаются интересные и полезные наноструктуры.

*Магнитные наноматериалы.* Атомы с неспаренными электронами обладают собственным магнитным моментом. Вещества, в состав которых входят такие атомы, под действием внешнего магнитного поля намагничиваются и втягиваются в него. Такое свойство называют *парамагнетизмом*, а вещества – *парамагнетиками*. Частицы, из которых построены парамагнетики (атомы, молекулы, ионы), обладают собственным магнитным моментом, но в отсутствие внешнего поля моменты отдельных частиц ориентированы случайным образом, так что их сумма равна нулю. Во внешнем поле магнитные моменты атомов парамагнитных веществ упорядочиваются и ориентируются

преимущественно по полю. Это создает в веществе небольшой суммарный магнитный момент.

В некоторых веществах и материалах, например железе, магнитные моменты отдельных атомов ориентированы в одну и ту же сторону даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Это свойство называют *ферромагнетизмом*, а вещества – *ферромагнетиками*. Они притягиваются к постоянным магнитам и обладают самопроизвольной намагниченностью. К их числу принадлежат некоторые металлы (железо, кобальт, никель, гадолиний), сплавы, интерметаллиды ( $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ), а также оксиды (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ферромагнитные свойства вещества исчезают при нагревании его до определенной температуры, называемой температурой Кюри. Для железа она составляет  $770^\circ\text{C}$ , для никеля –  $358^\circ\text{C}$ . При низких температурах ферромагнетизмом обладают и некоторые соли, комплексные соединения. Наиболее сильные постоянные магниты получают сплавлением железа, неодима и бора. Их применяют в электромоторах, генераторах, различных датчиках.

Магнитные материалы используют и для хранения информации в компьютерных элементах памяти. Основной механизм хранения информации заключается в намагничивании в определенном направлении малой области магнитного материала, называемой битом. Объем сохраняемой информации принято выражать в байтах, один байт позволяет хранить 8 бит информации.

При плотности хранения информации в 1 гигабит (т.е. один миллиард бит) на квадратный дюйм ( $1 \text{ дюйм} = 2,54 \text{ см}$ ,  $1 \text{ дюйм}^2 = 6,45 \text{ см}^2$ ) отдельный бит занимает область длиной 45 нм и шириной 1 мкм. Для увеличения плотности записи информации требуется производить наноразмерные магнитные порошки, т.е. состоящие из наночастиц. Каждая частица (домен) должна находиться в одном из двух состояний (их называют «логический 0» и «логическая 1») и при внешнем воздействии переключаться с одного состояния на другое. Отдельные домены, взаимодействуя между собой, формируют структуру, которая и выступает хранителем информации.

Чем меньше размер магнитных частиц, тем большей плотности информации удастся достичь. Сейчас уже созданы

диски с плотностью записи более 20 Гбит на квадратный дюйм. Это позволяет хранить на 3,5-дюймовом жестком диске около 27 Гбайт данных, что составляет более 25 тыс. книг карманного формата или 20 кинофильмов, записанных с высоким качеством. Такой успех оказался возможным благодаря использованию магнитных нанозерен сплава железа с платиной. Для их получения соединения железа и платины нагревали в присутствии восстановителя. Для стабилизации образовавшихся наночастиц использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) – олеиновую кислоту. Молекулы олеиновой кислоты адсорбировались на поверхности наночастиц сплава, препятствуют их слипанию и образованию более крупных агрегатов. Раствор, содержащий наночастицы, наносили на подложку и упаривали. При этом на подложке образовывалась тонкая пленка, состоящая из отдельных наночастиц. Для упрочнения ее нагревали. Размер наночастиц сплава, образующих пленку, составляет всего три нанометра.

Особый тип магнитных наноматериалов представляют собой пористые диамагнетики, в пустотах которых находятся ферромагнитные наночастицы. Примером может служить *ферритин* – особый белок, ответственный за хранение железа в организме.

В ряду ферромагнитных наноматериалов особое место занимают *ферромагнитные жидкости*. Может ли жидкость притягиваться магнитом? На первый взгляд кажется, что нет. Ведь ферромагнетизмом обладают лишь некоторые металлы и их соединения, а они все при комнатной температуре представляют собой твердые вещества. Однако ферромагнитные жидкости все-таки существуют. Только представляют собой они не индивидуальные вещества, а коллоидные растворы, в которых ферромагнитные частицы равномерно распределены в жидкой фазе. Обычно используют наночастицы магнетита  $Fe_3O_4$  или ферриты. А чтобы они не оседали на дно, к ним прикрепляют молекулы ПАВ. Размеры коллоидных частиц меняются в широких пределах – от пяти до десятков тысяч нанометров. В качестве жидкой фазы при создании магнитных жидкостей используют воду, этанол, а также неполярные растворители – углеводороды, силиконы. Магнитные жидкости сохраняют устойчивость в

течение нескольких лет. Они обладают не только хорошими магнитными свойствами, но и высокой текучестью.

Магнитные жидкости уже сейчас находят применение в технике. С их помощью можно осуществлять преобразование механической энергии в электрическую. Если ампулу с магнитной жидкостью поместить внутрь индукционной катушки, соединенной с конденсатором, то при каждом сотрясении ампулы жидкость будет перемешиваться, а ее частицы располагаться вдоль магнитного поля. Выделяющейся при этом энергии может хватить на работу небольшого радиоприемника, карманных часов. Предлагается создать основанные на этом принципе устройства, преобразующие энергию капель дождя в электрический ток. А если магнитную жидкость пустить по специальным каналам, вырытым в земле, то ее частицы будут ориентироваться под действием магнитного поля Земли, а затем отдавать эту энергию катушке. Так энергия магнитного поля Земли преобразуется в электрическую. Подобные системы уже с успехом применяются для снабжения электроэнергией отдельных загородных домов.

Для приготовления магнитной жидкости необходимо получение нано- или микрочастиц магнитного вещества, которое ее образует. Используют для их получения как физические (измельчение или лазерное испарение металла), так и химические методы.

*Нанотехнологии в медицине.* Новая революция в медицине ожидается в XXI в. с появлением приборов и систем, работающих полностью на молекулярном уровне. Путь к этой цели лежит через нанотехнологию и молекулярное производство.

Молекулярные машины, управляемые нанокomпьютерами, откроют перед врачом новые возможности. Они представляют собой системы, объединяющие сенсоры, программы и молекулярные инструменты, которые могут проводить обследование и «чинить» элементарные компоненты конкретных клеток. С их появлением хирургия перейдет в молекулярную область. Если в течение десяти-пятнадцати лет в разработке [молекулярных] ассемблеров произойдет качественный скачок, то к 2020 г. можно ожидать появления совершенно новой области – наномедицины».

Сейчас под наномедициной скромно понимают «применение макромолекул и наночастиц для диагностики и лечения заболеваний, а также восстановления поврежденных тканей». Однако ожидается, что в будущем наномедицина может обеспечить всесторонний мониторинг, контроль, построение, восстановление, защиту и усовершенствование всех биологических систем человека на молекулярном уровне с использованием наноразмерных технических устройств и наноструктур.

В XXI в. наномедицина вооружит врача новейшими техническими средствами. Они облегчат и ускорят процедуру лечения и существенно повысят его эффективность, результативность и точность. На сегодняшний день наномедицина повлияла наибольшим образом на диагностику и лечение некоторых заболеваний.

В последние десятилетия важнейшими средствами диагностики стали *магнитный резонанс* и *компьютерная томография*. Нанотехнология помогает резко увеличить порог чувствительности этих методов, довести его до клеточного или даже субклеточного уровня и, как следствие, обнаружить заболевание на его самой ранней стадии. Так, вводя в кровь магнитные наночастицы железа, которые вследствие своего размера свободно перемещаются по кровеносной и лимфатической системам, можно с помощью магнитного резонанса обнаружить области с нарушенным кровотоком, например метастазы.

Другие частицы, например *квантовые точки*, способны накапливаться в злокачественных опухолях. При облучении квантовые точки начинают светиться – флуоресцируют, благодаря чему их можно обнаружить даже в очень малой концентрации. Широкому применению квантовых точек препятствует их токсичность, однако в последние годы научились наносить на них защитные покрытия без потери флуоресцентных свойств.

В области терапии наибольшие перспективы наномедицины связаны с доставкой лекарств. В первую очередь это относится к противоопухолевым препаратам. Для некоторых видов рака уже созданы технологии доставки традиционных лекарств в нанокапсулах непосредственно к клеткам опухоли. Разрабатываемые в настоящее время лекарства нового поколения

будут проникать непосредственно внутрь пораженных клеток и уничтожать их.

Новый метод может быть эффективным на ранней стадии заболевания, поскольку, в отличие от химиотерапии, которая действует на весь организм, он предусматривает обработку отдельных его участков.

Другой перспективный подход основан на использовании специально сконструированных супрамолекулярных наночастиц, ядро которых составляют *дендримеры* – сильно разветвленные объемные молекулы, содержащие на внешней поверхности большое число активных функциональных групп.

К некоторым из этих групп присоединяют молекулы фолиевой кислоты. Опухолевые клетки связывают фолиевую кислоту значительно прочнее, чем здоровые. А с другими функциональными группами дендримера соединены молекулы противоопухолевого вещества, и когда пораженная клетка поглощает дендример с фолиевой кислотой, она вместе с ним принимает смертоносное для себя лекарство. Кроме того, лекарственное средство, как в капсуле, может располагаться и в пространстве между цепочками дендримера (так называемая внутренняя сфера). Попадая внутрь опухоли, молекула дендримера меняет конформацию цепей, и лекарство высвобождается. Эксперименты на мышах показали, что применение таких супрамолекулярных лекарственных средств оказывается намного эффективнее традиционной химиотерапии. Клинические испытания на людях начнутся в ближайшее время, а широкое использование препарата ожидается не ранее, чем через 10 лет.

Достижения наномедицины пока еще довольно скромны. Однако огромные инвестиции в эту перспективную область неизбежно приведут к тому, что через несколько десятков лет медицину так же невозможно будет представить без нанотехнологий, как сейчас – без анализа крови или рентгеновских аппаратов.

*Развитие нанотехнологий.* Количество работ в сфере «нано» резко увеличивается с каждым годом. Многие из проектов имеют под собой реальную основу, например эффективный водородный двигатель, системы детектирования злокачественных опухолей, устройства хранения информации со сверхвысокой плотностью

записи. Другие, такие, как космический лифт или медицинские нанороботы, более фантастичны и, скорее всего, так и останутся нереализованными. Однако до сих пор общество возлагает на нанотехнологии большие надежды, связанные с созданием новых источников энергии, обеспечением потребностей в чистой воде и воздухе, улучшением здоровья и увеличением продолжительности жизни, развитием информационных технологий.

Перспективы развития нанотехнологий будут определяться многими факторами, суммарное воздействие которых предсказать невозможно. Однако некоторые утверждения, связанные с будущим нанотехнологий, выглядят бесспорными.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Объясните, чем отличается нанонаука от нанотехнологии.
2. Какие этапы включает инновационная цепочка?
3. Что может служить источником энергии для наномоторов?
4. Приведите пример природного нанодвигателя.
5. Опишите устройство наномотора, преобразующего световую энергию в механическую работу.
6. Что вызывает перемещение наноавтомобиля по поверхности?
7. Среди перечисленных ниже веществ выберите: а) диамагнетики; б) парамагнетики; в) ферромагнетики.  
*Кислород, железо, натрий, оксид углерода(IV), алюминий, оксид железа(II, III).*
8. Что такое ферритин? Какую роль он играет в организме?
9. Дайте определение наномедицине.
10. В чем, на ваш взгляд, может состоять преимущество наномедицины перед традиционной?
11. Верите ли вы в будущее нанотехнологий?

### ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. [www.rusnano.com](http://www.rusnano.com) – сайт госкорпорации Роснанотех.
2. <http://www.nanomedicine.ru>
3. <http://www.nanomedicine.com>
4. Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологии [Текст] / пер. с англ. Д. О. Чаркина, В. В. Уточниковой; под ред. Ю. Д. Третьякова, Е. А. Гудилина. - Долгопрудный: Интеллект. - 2011. - 464 с.

5. Нанотехнологии в электронике [Текст]. Вып. 2 / под ред. чл.-кор. РАН Ю. А. Чаплыгина. – М.: Техносфера. - 2013. – 688 с.
6. Сенатская И., Байбуртский Ф. Магнитная жидкость. Наука и жизнь. – 2002. - № 11.

## КОЛЛОКВИУМ №5

### УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

#### ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Ознакомить с углеродными наноматериалами как одним из направлений нанохимии.
2. Дать представление о способах синтеза и применении наноалмазов.
3. Дать представление о способах синтеза и применении фуллеренов.
4. Дать представление о синтезе и применении углеродных нанотрубок.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

*Аллотропные формы углерода – «нано» и «не нано».* Углерод – уникальный элемент: он единственный среди всех может образовывать длинные (до сотен тысяч атомов) цепочки связанных между собой атомов – углеродные скелеты органических молекул. Кроме того, атомы углерода могут образовывать между собой разные виды связей: одинарные, двойные и тройные, каждой из которых соответствует свое гибридное состояние атома углерода. Именно разнообразием углеродных скелетов и типов химических связей между атомами углерода объясняется большое число известных к настоящему времени аллотропных форм углерода. Из них две формы – алмаз и графит – известны человечеству с незапамятных времен, а молекулярная форма (фуллерены) и «наноформы» (наноалмаз и нанотрубки) открыты всего несколько десятилетий назад.

*Наноалмазы.* Среди всех «наноформ» углерода наноалмазы ближе всего к природному состоянию углерода. Обычный размер

кристаллов искусственных алмазов, получаемых из графита под действием высокого давления и температуры, составляет от одного до сотен микрометров (микрон). Наноалмазы имеют такую же кристаллическую структуру, как и обычный алмаз, но их кристаллы значительно меньше по размерам: от 2 до 8 нм. Благодаря этому большая часть атомов углерода находится на поверхности, где свойства атомов отличаются от свойств в объеме. Большая доля связей на поверхности наноалмазов приводит к тому, что она очень активна, и благодаря этому реакционная способность нанокристаллов алмаза намного выше, чем у кристаллов обычных размеров. Обычный алмаз переходит в графит при нагревании в инертной атмосфере до  $1800^{\circ}\text{C}$ , а наноалмаз – всего до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Обычный алмаз окисляется на воздухе только при температуре выше  $900^{\circ}\text{C}$ , а наноалмаз – уже при  $450^{\circ}\text{C}$ . Размер частиц влияет не только на химические, но и на термодинамические свойства алмаза. Так, при комнатной температуре обычный алмаз считается эндотермическим веществом, т.к. теплота реакции его образования из графита отрицательная. Напротив, алмаз с диаметром частиц 5 нм – экзотермическое вещество. Атомы углерода, находящиеся на поверхности, в отличие от атомов в объеме, имеют свободные валентности и могут присоединять атомы других элементов. Наличие активных групп атомов облегчает химическую модификацию поверхности и создает возможности управления свойствами наноалмазов. Во всем остальном наноалмазы обладают свойствами обычных алмазов, в частности очень высокой твердостью и химической инертностью.

Получают наноалмазы, главным образом, *детонационным синтезом*. При взрыве смеси тротила и гексогена в отсутствие кислорода в эпицентре взрыва создается температура свыше  $3000^{\circ}\text{C}$ , а давление – более 200 тыс. атмосфер. В этих условиях более устойчивой формой углерода оказывается не графит, а алмаз, поэтому образовавшийся при разложении органических веществ углерод превращается в сверхтонкий порошок, состоящий из смеси примерно равных количеств алмаза и графита. Время реакции составляет всего 100–500 наносекунд – за такой малый промежуток крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы. Для удаления графита полученную смесь нагревают до  $250^{\circ}\text{C}$  со

смесью концентрированных азотной и серной кислот. Кислоты-окислители растворяют графит, но не действуют на алмаз. Чистота получаемых наноалмазов достигает 99.5 %.

Детонационный наноалмаз представляет собой черно-серый, очень мелкий порошок со средним размером зерен 20–50 нм. Каждое зерно состоит из нескольких десятков кристаллов, имеющих почти идеальную сферическую форму. Интересно, что диаметр кристаллов почти не зависит от условий детонации и составляет всегда от 2 до 8 нм.

Другой метод получения наноалмазов – *химическое осаждение из газовой фазы*. Алмаз осаждается на твердой поверхности (подложке) в результате химических реакций, протекающих с газообразными веществами. Обычно используют разложение углеводородов – метана и ацетилен – или более сложных органических соединений, таких как камфора  $C_{10}H_{16}O$  при нагревании до 600–800°C. При химическом осаждении на поверхности подложки получают тонкие алмазные пленки различной толщины. В качестве подложки обычно используют кремний.

Наноалмазы в виде пасты применяют как абразивный материал для сверхтонкой полировки поверхностей, с их помощью можно получить зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы, не имеющую дефектов. Благодаря малым размерам наноалмазы легко использовать в виде добавок к другим материалам. Создание композиционных материалов из наноалмазов с металлами дает возможность заметно повысить твердость металлических покрытий и их устойчивость к износу. Введение наноалмазов в состав полимеров, резины и пластмасс также увеличивает их прочность, рабочий диапазон температур и срок службы. Близкая к сферической форма кристаллов наноалмазов позволяет использовать их в составе смазочных масел.

Другие области применения наноалмазов основаны на их поверхностной активности. Наноалмазы имеют высокую удельную поверхность, химическую природу которой можно изменять путем введения различных функциональных групп. Кроме того, доказано, что наночастицы алмаза биосовместимы и обладают низкой токсичностью. Все это позволяет использовать их в биологии и

медицине. Так, в биологии наноалмазы уже применяют в качестве сорбентов для выделения и очистки белков методами хроматографии. В медицине они могут использоваться как адсорбенты для выведения из организма нежелательных и токсичных соединений (продукты метаболизма, тяжелые металлы, радионуклиды), а также как носители препаратов, применяемых в лечебных целях (лекарства, ферменты, изотопы и т.д.). Интенсивные исследования в этой области сейчас проводятся на животных.

*Фуллерены и их производные.* Так называют аллотропную модификацию углерода состава  $C_n$  ( $n > 20$ ), молекулы которой имеют форму сферических многогранников. Самой устойчивой из них является молекула, содержащая 60 атомов углерода,  $C_{60}$ , которую и называют собственно фуллереном. Фуллерен обладает многими необычными физическими и химическими свойствами, которые делают его очень перспективным объектом как для научных исследований, так и для создания нанотехнологий.

Фуллерен называют «самой круглой молекулой, найденной в природе»: все атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов) (рис. 12, а). Всего имеется 20 гексагонов и 12 пентагонов, причем все пентагоны окружены только гексагонами, т.е. изолированы друг от друга. Радиус сферы составляет 0,357 нм. По форме и расположению пентагонов и гексагонов молекула совершенно аналогична футбольному мячу (рис. 12, б).

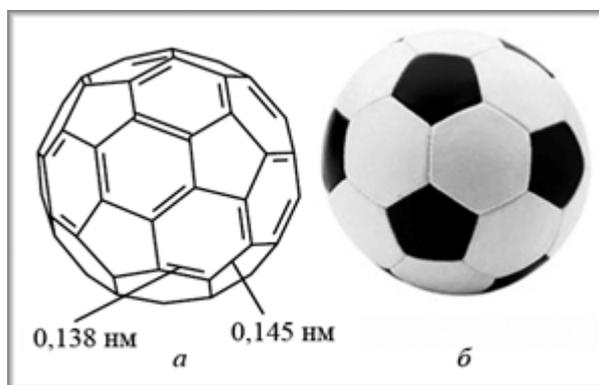


Рисунок 12. Молекула фуллерена  $C_{60}$  (а) и футбольный мяч (б)

Молекулы других фуллеренов имеют далеко не столь симметричную форму и термодинамически менее устойчивы, чем  $C_{60}$ .

Все атомы углерода в  $C_{60}$  находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Каждый атом соединен с тремя соседями одинарными  $\sigma$ -связями. На это уходят три из четырех валентных электронов. Четвертый электрон участвует в образовании общей  $p$ -электронной системы молекулы. Однако, в отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы, а длины связей одинаковы, в фуллерене можно выделить двойные и одинарные связи (см. рис. 12, а), их длины составляют 0,138 и 0,145 нм соответственно. Поэтому, а также в силу неплоской структуры, фуллерен не считают ароматической молекулой. Напротив, его рассматривают как сферический полиалкен, т.к. он содержит 30 двойных связей, слабо сопряженных между собой. Все они сосредоточены исключительно в шестичленных циклах.

Фуллерен в макроколичествах был синтезирован электродуговым методом. В электродуге температура достигает нескольких тысяч градусов, что приводит к испарению графита с электродов. В более холодных частях установки, вне дуги газообразный углерод оседает в виде сажи, которая содержит до 12 % фуллеренов, в основном  $C_{60}$  с добавками  $C_{70}$ . При добавлении к саже толуола или других органических растворителей фуллерены переходят в раствор. Отделить  $C_{60}$  от  $C_{70}$  можно на хроматографической колонке. Электродуговой метод в различных модификациях и остается основным способом лабораторного и промышленного получения фуллеренов, причем достичь их выхода выше 12 % в промышленных масштабах не удастся. В природе фуллерены пока не найдены.

Твердый фуллерен имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы  $C_{60}$ . Они неполярны, поэтому вандерваальсовы связи между ними обусловлены дисперсионным взаимодействием (притяжение наведенных дипольных моментов). Элементарная ячейка имеет форму куба: молекулы расположены в вершинах куба и в серединах его граней – такую ячейку называют кубической гранецентрированной (ГЦК). Между молекулами в решетке имеются довольно объемные пустоты, в которые могут встраиваться атомы щелочных металлов,

образуя с фуллереном соединения состава  $M_3C_{60}$ , где  $M = K, Rb, Cs$ . Эти соединения называют фуллеридами. В отличие от самого фуллерена, фуллериды имеют ионную кристаллическую решетку.

При нагревании в инертной атмосфере фуллерен возгоняется, не плавясь, а при охлаждении до 260 К происходит изменение кристаллической структуры: образуется твердая фаза с примитивной кубической решеткой. Плотность фуллерена составляет  $1.7 \text{ г/см}^3$ , что значительно меньше, чем у алмаза и графита. Это неудивительно – ведь в фуллерене много пустот как внутри молекул  $C_{60}$ , так и между ними. Будучи неполярным, фуллерен очень плохо растворим в воде и гораздо лучше (несколько граммов на литр) – в неполярных органических растворителях. Это единственная аллотропная форма углерода, которая хоть в чем-то растворима.

Чистый фуллерен не проводит электрического тока. Это связано с тем, что между молекулами в кристаллической решетке невозможен перенос электронов. Однако при облучении светом электрическое сопротивление кристаллов уменьшается – это означает, что фуллерен обладает фотопроводимостью. Увеличить проводимость можно и другим способом – добавляя к фуллерену атомы щелочных металлов. Так, фуллериды состава  $M_3C_{60}$  при низких температурах становятся сверхпроводниками. Самая высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние (38 К) зафиксирована для фуллерида цезия,  $Cs_3C_{60}$ . Механизм сверхпроводимости в такого рода соединениях пока не выяснен.

Строго говоря, фуллерен в макроскопических количествах, в виде порошка не является наноматериалом, хотя его частицы и состоят из молекул почти нанометрового размера. У такого вещества наноуровень не проявляется – для этого надо создать нанокластеры из молекул фуллерена или перевести его в коллоидный раствор, где частицы дисперсной фазы будут иметь размер десятков и сотен нанометров.

Фуллерен  $C_{60}$  обладает довольно высокой реакционной способностью. С момента открытия фуллерена уже получены десятки тысяч соединений на его основе, поэтому можно считать, что фуллерен стал одним из основных строительных блоков органической химии. Его роль в современной химии сравнивают с ролью бензола как родоначальника огромного класса

ароматических соединений. Все производные фуллерена подразделяют на два класса: «эндо» (внутри) и «экзо» (снаружи). *Эндоэдральными* называют соединения включения, в которых атомы или небольшие молекулы заключены внутри фуллереновой сферы (обозначаются  $M@C_{60}$ ). Поместить частицы внутрь уже сформированной фуллереновой сферы путем разрыва связей C–C и сшивания пока не удалось, поэтому эндоэдральные производные готовят «в момент образования» фуллеренов. Если в состав электродов, используемых в электродуговом синтезе фуллерена, входят примеси металлов, то небольшая часть из них может попасть внутрь формирующейся в газовой фазе фуллереновой сферы. Первым было обнаружено эндоэдральное соединение лантана,  $La@C_{60}$ . Металл в нем не может выйти из углеродной клетки, но сохраняет присущие ему магнитные свойства и влияет на электронное состояние и реакционную способность углеродного каркаса. Эндоэдральные соединения находят применение в медицине, например соединение с забавным названием «гадофуллерен»  $Gd@C_{82}$  используется как метка в магнитно-резонансной томографии.

*«Экзо»-соединения* образуются в результате реакций присоединения к двойным связям фуллерена. В принципе молекула  $C_{60}$  может присоединить до 60 одновалентных атомов или групп атомов, однако полного присоединения практически не наблюдается, т.к. при этом очень сильно искажается углеродный скелет и продукт присоединения становится неустойчивым. Из простых веществ фуллерен в различных условиях присоединяет водород и галогены. Наиболее насыщенные водородом и фтором соединения имеют состав  $C_{60}H_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  соответственно. Реакции присоединения сложных веществ позволяют, во-первых, вводить различные функциональные группы в фуллереновое ядро и тем самым менять его химическую природу, например получать хорошо растворимые в воде биологически активные производные фуллерена. Во-вторых, с помощью подобных реакций фуллерен можно включать в сложные супрамолекулярные комплексы различной архитектуры.

Очень важны для приложений электронные свойства фуллерена. Будучи электронодефицитным соединением, фуллерен служит хорошим акцептором электронов. Он способен принимать

от одного до шести электронов. В качестве доноров могут выступать активные металлы, комплексные соединения переходных металлов или органические молекулы. Многие органические молекулы проявляют донорные свойства, находясь в возбужденном электронном состоянии, в которое они переходят, поглотив свет. Объединив в одном комплексе такие молекулы с акцепторами электронов типа фуллерена, получают устройства для преобразования световой энергии в электрическую.

Области применения фуллерена очень разнообразны. Уникальное сочетание электронных свойств, симметричной объемной структуры и высокой реакционной способности делает фуллерен идеальным компонентом для создания супрамолекулярных наноматериалов и электронных устройств. На его основе созданы электрохимические сенсоры для обнаружения ионов, твердые ион-селективные электроды, монослои, генерирующие ток при облучении, катализаторы для реакций окисления органических веществ. Супрамолекулярные наноконплексы фуллеренов и порфиринов, в которых происходит обратимый перенос электрона от порфиринов к фуллерену, – основа будущих устройств для искусственного фотосинтеза.

Производные фуллерена легко проникают через биологические мембраны, поэтому используются в качестве меток и индикаторов в медико-биологических исследованиях. Фуллерен легко присоединяет свободные радикалы и может выполнять в организме роль антиоксиданта. Эндоэдральные соединения, в которых внутри фуллерена заключен радионуклид, можно использовать при создании противораковых препаратов. Для этого фуллерен модифицируют такими функциональными группами, которые обеспечивают его накопление в клетках опухоли, после чего радиоактивное излучение от находящегося внутри нуклида будет уничтожать эти клетки. Главный барьер на пути использования фуллерена в медицине – его плохая растворимость – снимается путем химической модификации поверхности сферы и присоединения к ней гидрофильных групп.

Интересное применение нашел фуллерен в водородной энергетике. Создан новый композитный материал на основе фуллеренсодержащей сажи и гидрида магния, который способен обратимо поглощать рекордные количества водорода и может

служить хранилищем этого газа в энергетических установках. В порошок сажи, обработанный глицерином, добавили порошок гидрида магния и приготовили сорбент, который способен поглощать до 65 г/л водорода.

*Нанотрубки, их классификация и свойства.* Фуллеренам близка по структуре еще одна аллотропная модификация углерода – *нанотрубки*. Плоский двумерный слой правильных шестиугольников из атомов углерода называют *графеном*. Если из графенового слоя вырезать прямоугольник и соединить его противоположные края, получится полый цилиндр (рис. 13). Объекты такой формы называют *одностенными*, или *однослойными*, углеродными нанотрубками. Типичные трубки имеют диаметр несколько нанометров и длину от одного до нескольких микрометров, что позволяет считать их одномерными структурами. Трубки могут быть вложены одна в другую наподобие матрешек – такие трубки называют *многостенными*, или *многослойными* (рис. 13).

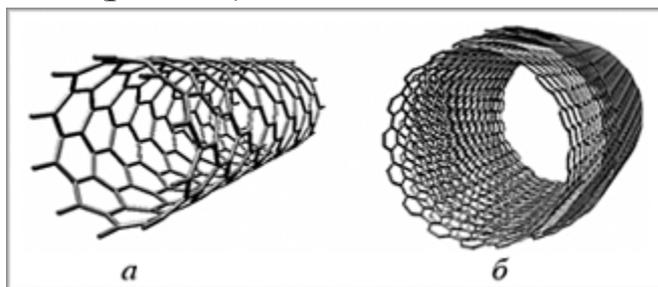


Рисунок 13 - Одностенные (а) и многостенные (б) углеродные нанотрубки

Нанотрубки были открыты не в результате целенаправленного научного поиска, а случайно. В настоящее время для получения нанотрубок используют три основных метода:

1. Электродуговой метод с графитовыми электродами, содержащими добавки катализаторов – железа или никеля, позволяет, помимо фуллеренов, получать смесь одно- и многостенных нанотрубок с низким выходом.
2. При химическом осаждении из газовой фазы над подложкой, нагретой до 600–800 °С, пропускают метан или пары этанола, которые разлагаются на простые вещества. Один из продуктов реакции – углерод – осаждается на поверхности подложки,

формируя нанотрубки. Этот метод позволяет получать многостенные трубки с высоким выходом, но и с большой концентрацией дефектов.

3. Самый современный метод основан на лазерном испарении графита, содержащего катализаторы. С его помощью получают самые ценные – одностенные – нанотрубки, причем их характеристики – длину и диаметр – можно контролировать, варьируя тип катализатора, температуру или подстраивая параметры лазерного излучения.

Нанотрубки – перспективный объект для будущих нанотехнологий. Во-первых, они обладают очень высокой механической прочностью – одностенные трубки во много раз прочнее стали. Надо сказать, что нанотрубки – далеко не первый углеродный материал на основе графита. Широко известны углеродные волокна, образованные из длинных и тонких слоев графита. Сочетая низкую плотность и высокую прочность, они широко используются для производства теннисных ракеток, современных велосипедов, гоночных автомобилей и др. Однако нанотрубки – это самые прочные углеродные волокна. В отличие от углеродных волокон, нанотрубки не являются хрупкими. Поэтому их используют как наполнители для полимерных композитов. Введение углеродных нанотрубок в состав композита может повысить тепло- и электропроводность материала, заметно улучшить его механические характеристики, придать композиту те или иные функциональные свойства (способность снимать статические заряды, рассеивать и поглощать радиоизлучение, рассеивать и поглощать лазерное излучение, усиливать электролюминесценцию).

Очень интересны электрические свойства нанотрубок. Напомним, что графит проводит электрический ток, по свойствам он находится между полупроводниками и металлами. Нанотрубки же могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства, в зависимости от их строения.

Как и наноалмазы, нанотрубки обладают высокой удельной поверхностью (от 100 до 1000 м<sup>2</sup>/г) и они являются неплохими адсорбентами. Наличие пор внутри трубок позволяет использовать их для хранения газообразных веществ или в качестве капсул для активных молекул.

Подобно фуллерену, поверхность нанотрубок можно модифицировать химическими способами, что позволяет переводить их в растворимое состояние. Нанотрубки способны образовывать супрамолекулярные комплексы с биологически активными молекулами – белками, полисахаридами, нуклеиновыми кислотами. Эти вещества могут адсорбироваться на поверхности трубок или соединяться с ними ковалентными связями, что позволяет использовать нанотрубки в системах доставки лекарств, генов и антигенов.

Благодаря высокой удельной поверхности нанотрубки можно использовать как подложку для гетерогенных катализаторов. Создан миниатюрный водородно-кислородный источник тока нового поколения для переносных устройств, в котором нанотрубки в виде агрегатов размером около 100 нм входят в состав электродов, где выполняют роль подложки для катализатора. Нанотрубки обладают по меньшей мере двумя преимуществами по сравнению с обычными электродами: во-первых, реагирующие газы – водород и кислород – легко проникают внутрь электрода, а во-вторых, на поверхность трубок нанесен катализатор – мелкодисперсная платина. В качестве проводящей среды используется полиэлектrolит. Энергоемкость нового источника в 10 раз превышает емкость литиевых батарей. Это позволит, например, обеспечить несколько дней непрерывной работы ноутбука. Новые источники тока – миниатюрные, они дают большую емкость, значительно быстрее перезаряжаются в аккумуляторах.

Уникальные электронные свойства нанотрубок находят применение в диодах, транзисторах, электронных пушках и зондовых микроскопах. Механическая прочность нанотрубок используется в композитных материалах, из которых можно изготавливать сверхлегкие и сверхпрочные ткани для одежды пожарных и космонавтов. Нанотрубки – это один из важных компонентов электромеханических наноустройств. Перечислить все возможные области применения нанотрубок нелегко – их уже очень много. Сейчас основная задача исследователей – создать такие технологии, которые позволят получать однородные нанотрубки заданных размеров и формы.

*Общие свойства наночорм углерода.* Несмотря на большое разнообразие свойств трех основных «наночорм» углерода, у них есть и ряд похожих черт. Во-первых, ни одна из наночорм углерода не существует в природе: на Земле нет условий, при которых они могли бы образоваться, потому что ни при каких температурах и давлениях эти формы не являются термодинамически стабильными. Их можно получить только в сильно неравновесных, специально подобранных условиях.

Методы получения разных наночорм углерода в целом также имеют много общего: сначала при высокой температуре получают газообразный углерод, из которого при быстром охлаждении («закалке») образуются фуллерены, наноалмазы или нанотрубки. К сожалению, общего способа направленного и селективного синтеза не существует – во всех случаях образуется смесь веществ, которую необходимо разделять. Поэтому «чистые» углеродные наноматериалы пока еще довольно дороги, что ограничивает их широкое применение.

В то же время, каждая наночорма углерода обладает целым комплексом уникальных физических и химических свойств, причем этими свойствами можно управлять, например, меняя размеры наноалмазов и нанотрубок или химически модифицируя поверхность фуллерена. Пока многие из этих свойств используются только в научных целях, но в будущем, несомненно, углеродные наноматериалы будут основой многих крупнотоннажных технологических процессов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Почему углеродных наноматериалов нет на фазовой диаграмме углерода?
2. Почему алмаз самопроизвольно не превращается в графит при комнатной температуре? Зачем для этой реакции необходимо высокое давление?
3. Напишите уравнения реакций углерода с концентрированными азотной и серной кислотами. Как вы думаете, почему графит вступает в эти реакции, а алмаз – нет?
4. Приведите примеры, подтверждающие отличие свойств наноалмаза от обычного алмаза.

5. Какие свойства наноалмазов обеспечивают им широкое практическое применение?
6. Почему молекулу  $C_{60}$  нельзя считать ароматической?
7. Почему при осаждении газообразного углерода практически не образуется высших фуллеренов?
8. Фуллерен – сильно эндотермичное вещество: при его образовании из графита поглощается 2350 кДж/моль. В то же время, при синтезе фуллерена из отдельных атомов углерода, находящихся в газовой фазе, выделяется большое количество теплоты. Объясните эти факты.
9. Как можно перевести фуллерен в водорастворимую форму? Предложите два способа.
10. Какие свойства фуллерена могут быть использованы на практике?
11. Реакция разложения метана  
 $CH_4 (г.) = C (тв.) + 2H_2 (г.)$   
протекает с поглощением теплоты. Какие факторы способствуют смещению равновесия в сторону твердого углерода?
12. Назовите несколько способов классификации нанотрубок.
13. Можно ли фуллерен считать углеродной нанотрубкой?
14. Перечислите основные способы синтеза углеродных нанотрубок.
15. Что общего есть у всех аллотропных наноформ углерода?

#### ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен. 2004.
2. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей. М.: ЛКИ. 2008.

## КОЛЛОКВИУМ №6

**НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ**

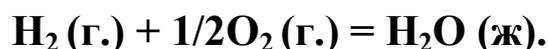
## ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

1. Ознакомить с перспективными направлениями использования нанохимии в энергетике.
2. Изучить строение и механизм действия топливного водородного элемента.
3. Дать представление о наноматериалах для хранения водорода.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Традиционные и альтернативные источники энергии. Традиционные источники энергии невозобновляемы, их запасы постепенно иссякают: одних хватит на сотни, а других – всего на несколько десятков лет. Потребности же человечества в энергии растут в геометрической прогрессии, поэтому в начале нового тысячелетия на самом высоком политическом уровне прозвучало предложение о разработке программы энергетического обеспечения устойчивого развития человечества и экологического оздоровления Земли. Один из наиболее перспективных путей реализации данной программы – водородная энергетика.

Получение энергии из водорода основано на реакции его окисления кислородом до воды:



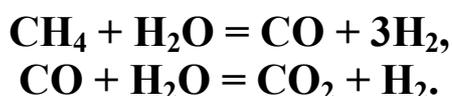
Изменение энтальпии в этой реакции составляет  $\Delta H = -286$  кДж/моль, а изменение энергии Гиббса –  $\Delta G = -237$  кДж/моль. Это означает, что при сгорании 1 моль, или 2 г, водорода выделяется 286 кДж теплоты, из которых 237 кДж (т.е. 83 %, или пять шестых) могут быть превращены в полезную работу, в частности электрическую. Остальные 49 кДж/моль (или больше, поскольку КПД любых устройств не достигает 100 %) рассеиваются в виде теплоты.

Водород как источник энергии обладает многими преимуществами перед углеводородным сырьем. Во-первых, на

Земле этого элемента очень много. Пятнадцать из каждых 100 атомов в земной коре – это водород. Только в Мировом океане содержится около 100 тысяч миллиардов ( $10^{14}$ ) тонн водорода. А ведь есть еще нефть, природный газ и биомасса. Во-вторых, водород – самое энергоемкое топливо. Удельная теплота его сгорания составляет 143 кДж/г, тогда как для углеводов она в 3 раза меньше. Кроме того, водород можно считать экологически чистым топливом, т.к. продукт его переработки – чистая вода. Даже при смешанном питании автомобильных двигателей водородом и бензином выбросы оксидов азота и углерода, а также несгоревших углеводов снижаются в несколько раз.

Однако наряду с достоинствами у водорода много и недостатков. Во-первых, для получения энергии необходим водород в свободном состоянии. Водорода на Земле много, но в виде простого вещества он практически отсутствует. Это связано с его физическими и химическими свойствами. Водород – самый легкий из всех газов, поэтому сила его притяжения к Земле – наименьшая, а скорость движения – наибольшая, и за время существования Земли весь водород улетучился в космическое пространство. Кроме того, в состав воздуха входят только те газы, которые не реагируют с кислородом, а водород легко взаимодействует с ним при поджигании.

Таким образом, водород надо получать, а это требует больших затрат энергии. В настоящее время основной способ получения водорода (85 % от мирового производства) базируется на паровой конверсии метана – основной части природного газа:



Главный недостаток этого способа – образование побочного продукта – углекислого газа.

Другие методы выделения  $\text{H}_2$  – это паровая конверсия угля, электролиз воды и водных растворов, пиролиз биомассы. При нагревании биомассы (отходы древесины) без доступа кислорода до температуры 500–800°C выделяются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ .

Самой распространенной технологией получения водорода в будущем, станет электролиз воды. В настоящее время из-за

высокой стоимости электроэнергии доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 5 %. Другие перспективные методы получения водорода – биохимическое расщепление воды с использованием специально выведенных водорослей и микроорганизмов и фотокаталитическое разложение воды (фотолиз) с использованием солнечной энергии. Последний метод выглядит наиболее многообещающим и может в будущем послужить основой солнечно-водородной энергетики, хотя в настоящий момент эффективность использования человечеством солнечной энергии является очень низкой.

Другой недостаток водорода – его взрывоопасность. Смеси водорода с воздухом взрываются в широких пределах концентраций. Однако высокая скорость диффузии  $H_2$  препятствует созданию его высоких концентраций, поэтому в реальных условиях водород не так взрывоопасен, как природный газ. Наконец, водород трудно перевести в жидкое состояние, поскольку температура его кипения очень низка, а при высоких давлениях он «просачивается» через стенки баллона или газопровода. Поэтому использовать применительно к водороду существующую инфраструктуру транспортировки природного газа можно только после соответствующей доработки, стоимость которой оценивается в триллионы долларов.

Таким образом, для создания водородных технологий необходимо разработать эффективные, экономически выгодные и безопасные способы: а) производства водорода; б) его транспортировки и хранения; в) окисления водорода для получения энергии.

Непосредственная реакция между водородом и кислородом используется для получения энергии только в космонавтике, где жидкий водород служит топливом для ракетных двигателей, а жидкий кислород – окислителем. Для автомобильных двигателей внутреннего сгорания такой метод себя не оправдывает, т.к. при горении водорода развивается слишком высокая температура, при которой компоненты воздуха интенсивно реагируют между собой с образованием токсичных оксидов азота.

Наноматериалы в топливных элементах. При гораздо более умеренных температурах происходит окисление водорода в топливных элементах – так называют устройства, в которых

энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию. В топливном элементе реакции окисления и восстановления происходят на разных электродах – катоде и аноде – и разделены в пространстве. Между электродами находится электролит – как правило, раствор щелочи или кислоты. КПД топливных элементов – наибольший среди различных устройств, производящих электроэнергию; для лучших образцов он может достигать 90 %.

Разработано много типов водородных топливных элементов, которые отличаются друг от друга типом электролита, рабочей температурой, мощностью и коэффициентом полезного действия. Один из современных типов водородного топливного элемента – топливный элемент с протонопроводящей мембраной (рис. 14). В нем используются пористые электроды с нанесенным катализатором (мелкодисперсные платиновые металлы), а в роли электролита выступает твердая полимерная мембрана, которая в водном растворе пропускает протоны, но не проводит электрического тока. На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода ( $H^+$ ) и электроны. Ионы  $H^+$  проникают через мембрану к катоду, где при участии катализатора реагируют с кислородом воздуха и превращаются в воду. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь. Суммарная химическая реакция:



В сравнении с другими источниками тока, такие топливные элементы дают большую мощность на единицу массы, они компактны, легки и работают при низкой температуре, около 80°C. Благодаря этим качествам они считаются наиболее перспективными источниками энергии, способными заменить автомобильные двигатели внутреннего сгорания.

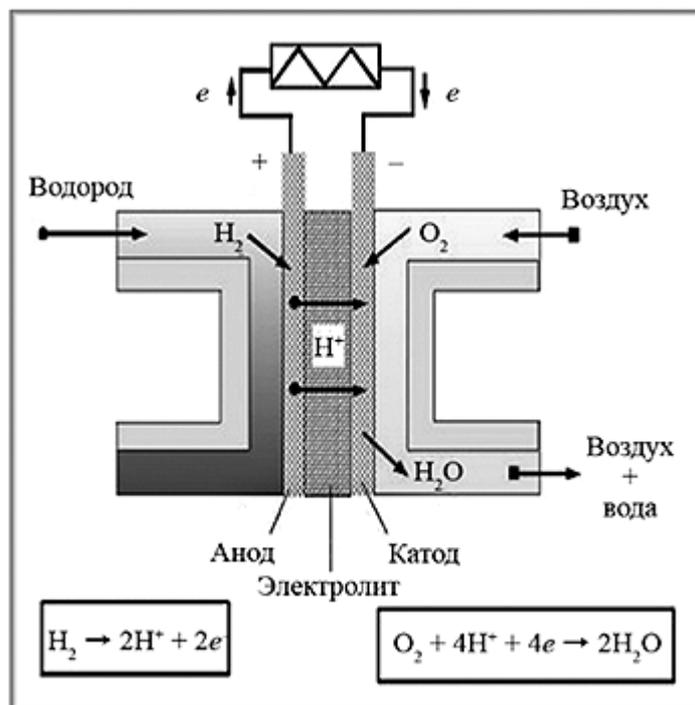
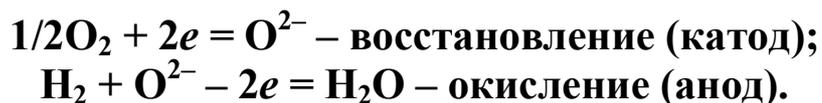


Рисунок 14 - Устройство твердополимерного топливного элемента

Щелочные топливные элементы применяют в автономных энергосистемах в космонавтике и в военно-морском флоте. Их основной недостаток – необходимость использования в качестве окислителя не воздуха, а чистого кислорода ввиду того, что присутствие  $\text{CO}_2$  в реагирующих газах недопустимо.

В твердооксидных топливных элементах роль проводника электричества выполняют ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Электролитом служит тонкий слой керамического материала, проводящего ионы  $\text{O}^{2-}$ . Керамика представляет собой *наноструктурированный композит* на основе металлического никеля и оксида циркония, легированного оксидом иттрия ( $\text{Ni} - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ ). В композите  $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$  служит для транспорта ионов  $\text{O}^{2-}$ , а металлический Ni необходим для отвода электронов и, в некоторой степени, для атомизации молекулярного водорода. Он также должен находиться в высокодисперсной форме для увеличения реакционной поверхности. Композит представляет собой пористый материал, который содержит упаковку ажурных горизонтальных трубок из диоксида циркония с внутренним диаметром и толщиной стенок 3–5 нм, свободно пропускающих газообразный водород и начиненных нанокластерами металлического никеля.

При работе элемента на катоде молекулы кислорода присоединяют электроны, восстанавливаясь в ионы, которые проходят через композит и участвуют в окислении молекулярного водорода до воды:



Выделяющиеся электроны поступают во внешнюю цепь, что и создает электрический ток.

Твердооксидные элементы работают при температуре от 600 до 1000°C – это самая высокая температура среди всех химических источников тока. Их КПД также один из самых высоких – около 60 %. Кроме того, для твердооксидных элементов не требуются дорогостоящие катализаторы, а требования к чистоте реагирующих газов весьма скромны. Все это делает твердооксидные топливные элементы основным кандидатом на роль источников тока во многих отраслях промышленности.

Нанохимия способствует развитию водородной энергетики. Одно из приложений – это синтез наноструктурированных материалов для ионопроводящих мембран. Другое – связано с нанесением катализаторов на поверхность электродов. В щелочных и кислотных топливных элементах в качестве катализатора окисления и восстановления используется дорогостоящая платина. Для создания экономически выгодных источников количество платины в них необходимо уменьшить по сравнению с существующим минимум в 4 раза (при сохранении общей каталитической активности). Для этого можно просто уменьшить размеры частиц катализатора до нанометровых, что позволит увеличить удельную поверхность катализатора. Другой, более красивый, способ состоит в том, чтобы готовить частицы катализатора не только заданного размера, но и требуемой формы, которая обеспечит наибольшее число реакционных центров на единицу поверхности. Все эти задачи решаются методами нанохимии и могут быть доведены до уровня технологий. И, наконец, для экономии катализатора можно использовать добавки более дешевых металлов, например никеля.

Наноструктурированные материалы используют и для производства электродов. Так, углеродные нанотрубки могут

выполнять роль электродов в миниатюрных источниках тока. Создавая трубки специальной формы, можно резко увеличить не только проницаемость электродов для газов, но и активность нанесенного на трубки катализатора. Управление структурой и свойствами системы «электрод–катализатор» на нанометровом уровне – это основа будущих технологий водородной энергетики.

*Наноматериалы для хранения водорода.* Еще одна важная проблема, в решение которой нанохимия вносит существенный вклад, – это компактное и безопасное аккумулирование и хранение водорода для использования в топливных элементах. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большое количество водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок.

Все способы хранения водорода можно разбить на три больших класса: физические, физико-химические (адсорбционные) и химические. У каждого из них есть свои достоинства, недостатки и область применимости. Самые традиционные – физические методы. Газообразный водород хранят в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких кубометров под давлением 35 атм, жидкий водород – в специальных криогенных резервуарах при низкой температуре. Основные преимущества баллонного хранения – простота и отсутствие энергозатрат для получения газа; недостатки – низкая объемная плотность и возможность утечек.

Среди материалов, способных адсорбировать водород, особое внимание привлекают углеродные материалы. Уже давно известно, что активированный уголь низкой плотности способен поглощать до 7–8% (мас.) водорода при давлении 4 МПа и температуре 65–75 К. В последнее десятилетие внимание ученых приковано к углеродным наноматериалам – нанотрубкам и фуллеренам, с которыми связаны атомы переходных металлов. Эти материалы относительно дешевле и легче возобновляемы, чем другие, кроме того, они имеют небольшую плотность. Главное преимущество углеродных нанотрубок – возможность хранить водород при низком давлении. Они способны адсорбировать значительное количество водорода – особенно перспективны в этом отношении двустенные трубки. Повысить адсорбционную емкость углеродных

материалов можно в результате добавления металлов – катализаторов диссоциации водорода, среди которых одним из лучших является палладий.

Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, т.е. адсорбция водорода  $H_2$  на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Полное насыщение водородом всех атомов углерода позволит достичь массовой доли связанного водорода 7,7 %. Правда, хемосорбция не очень удобна для хранения водорода, поскольку извлечь связанный водород трудно: связи C–H полностью разрываются лишь при  $600^\circ C$ . Гораздо более приемлемым механизмом является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода за счет вандерваальсова взаимодействия. Кроме того, даже несвязанный физически или химически водород может заполнять полости внутри нанотрубки или между стенками многостенных трубок. Расчеты показывают, что при диаметре трубки 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15 %. Однако пока работа с углеродными наноматериалами не вышла за пределы лабораторий, и промышленного применения в хранении водорода они не нашли.

Среди материалов, химически связывающих водород, самыми многообещающими считаются легкие и активные металлы, такие, как магний или кальций. Магний образует с водородом ионный гидрид, который содержит 7,6 % (мас.) водорода. Правда, реакция между обычным металлическим магнием и газообразным водородом протекает слишком медленно. Для ее ускорения магний применяют в виде микро- и наночастиц или используют сплавы, например  $Mg_2Ni$  или  $Mg_2Cu$ .

Более перспективный подход основан на создании композитных материалов, объединяющих достоинства своих компонентов и лишенных их недостатков. Так, предложен новый композитный материал на основе фуллеренсодержащей сажи и гидрида магния, который способен обратимо поглощать 65 г водорода на 1 л сорбента. Скорость и температуру реакций поглощения и выделения водорода композитными материалами можно регулировать с помощью каталитических добавок и формирования наноструктурированных материалов. Поэтому гидриды легких металлов остаются одними из самых

перспективных объектов для создания технологий хранения водорода.

Исследования различных аспектов водородной энергетики интенсивно ведутся во многих научных лабораториях, и пока трудно предсказать, какие из них выйдут на уровень технологий. В одном можно быть твердо уверенными – без нанохимии эти технологии не обойдутся. В то же время не следует ждать от нанохимии кардинальных прорывов и решений в области энергетики, это – всего лишь один из разделов химии, грамотное применение которого способно заметно улучшить количественные характеристики традиционных материалов и создать новые материалы, обладающие необходимыми свойствами.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Каковы достоинства и недостатки водорода как источника энергии?
2. Перечислите основные задачи, которые необходимо решить для развития водородной энергетики.
3. Почему на Земле нет молекулярного водорода в свободном состоянии? Объясните этот факт, исходя из физических и химических свойств водорода.
4. Перечислите важнейшие методы получения водорода. Попытайтесь оценить экологические последствия их применения.
5. Какая часть водорода при паровой конверсии метана выделяется из воды, а какая – из метана?
6. Какие типы водородно-кислородных топливных элементов вы знаете? Чем они отличаются друг от друга и что у них есть общего?
7. Напишите уравнения электродных полуреакций, протекающих в карбонатном топливном элементе.
8. Рассчитайте массу водорода в баллоне объемом 100 л, находящемся при комнатной температуре.

### ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос. хим. журн., 2006, т. 50, № 6, с. 5–18.

2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода. Рос. хим. журн., 2006, т. 50, № 6, с. 34–48.

## КОЛЛОКВИУМ №7

### НАНОКАТАЛИЗ

#### ЦЕЛЬ КОЛЛОКВИУМА:

Ознакомить с основными тенденциями применения нанохимии в катализе.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Одно из самых перспективных применений наночастиц связано с катализом. *Катализ – это изменение скорости реакции в присутствии катализатора.* Катализ считают положительным, если скорость реакции увеличивается, и отрицательным, если скорость уменьшается. Отрицательный катализ по-другому именуют *ингибированием*.

*Катализатором* называют вещество, направляющее химическую реакцию по другому пути и тем самым изменяющее ее скорость. Катализатор участвует в реакции, но в ней не расходуется, т.е. после ее окончания остается в неизменном виде и количестве.

Хорошие катализаторы должны сочетать в себе три основных качества – активность, селективность и устойчивость. *Активность* катализатора показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции в его присутствии. Зачастую вместе с основной реакцией ускоряются и побочные, которые приводят к образованию ненужных или вредных продуктов. Чтобы этого не происходило, катализатор должен обладать *селективностью*, т.е. в идеале изменять скорость только нужной реакции и не влиять на конкурирующие с ней процессы. В ходе работы катализатор постепенно утрачивает свои качества. Это происходит потому, что со временем загрязняется его поверхность, забиваются поры или

меняется форма активных центров. *Устойчивость* катализатора характеризуется его сроком службы. Создание высокоактивных устойчивых катализаторов, обладающих хорошей селективностью, – одно из приоритетных направлений современной химической науки.

Поиск подходящего катализатора для химической реакции – это настоящее искусство. Здесь учитывается все: размеры молекул, их энергия, ориентация в пространстве, доступность, возможный экономический эффект и много других факторов. Не случайно, что состав большинства катализаторов, используемых в химической промышленности, запатентован, а многие даже засекречены. Создание нового эффективного катализатора – это серьезное научное открытие, которое часто удостоивается престижных премий. За открытия в области катализа были присуждены шесть Нобелевских премий по химии.

*Общие свойства катализаторов.* Катализаторы чрезвычайно разнообразны по типу, составу и способам получения, однако все они обладают рядом общих свойств. Механизм действия всех катализаторов, в принципе, один и тот же: катализаторы выступают в роли посредника между реагентами и продуктами реакции. Они реагируют с исходными веществами и образуют промежуточные соединения, которые в дальнейшем превращаются в продукты, и при этом катализатор регенерируется, т.е. возвращается в исходное состояние.

Константа равновесия химической реакции не зависит от наличия катализатора, катализатор не может сместить положение химического равновесия и повлиять на выход продуктов. Все, что он может, – это ускорить или замедлить достижение состояния равновесия. Невозможность изменить термодинамические функции химической реакции – принципиальное свойство катализаторов. Оно фактически следует из определения. Согласно ему, катализатор не меняет состояние реагентов и продуктов. Если бы он мог это делать, то он был бы не катализатором, а обычным участником реакции – реагентом или продуктом.

Не меняя термодинамику, катализатор кардинально влияет на кинетику процесса. Он направляет реакцию по другому пути и меняет ее механизм. Новый путь характеризуется другой *энергией*

*активации* – меньшей в случае положительного и большей в случае отрицательного катализа.

Простейший механизм катализа включает минимум две стадии и образование одного устойчивого промежуточного вещества – комплекса реагента с катализатором АК.

*Классификация каталитических реакций.* Все химические реакции с участием катализаторов можно подразделить на два больших класса – *гомогенные*, т.е. протекающие в однородной системе – газовой фазе или растворе, и *гетерогенные* – те, которые происходят на поверхности раздела между веществами. В отдельный класс можно выделить *ферментативные* реакции, происходящие под действием биологических катализаторов – ферментов.

Наибольший практический интерес представляют гетерогенные каталитические реакции. К ним относятся очень многие промышленные реакции, в которых газообразные вещества реагируют между собой в присутствии твердых катализаторов, например синтез  $\text{SO}_3$  или  $\text{NH}_3$ . Окисление выхлопных газов в автомобильных конвертерах также идет с участием твердых катализаторов. Интересно, что именно благодаря гетерогенным процессам в космическом пространстве образуются органические молекулы – это происходит на поверхности частиц космической пыли.

В гетерогенных реакциях, где реагирующие вещества и катализатор находятся в разном агрегатном состоянии, активную роль играет поверхность катализатора. Адсорбция веществ на поверхности катализатора обычно приводит к значительному ослаблению химических связей и облегчает их разрыв, поэтому энергия активации гетерогенных реакций  $E_{\text{гетерог}}$ , как правило значительно, на сотни кДж/моль, ниже, чем у тех же реакций, протекающих в газовой фазе без катализатора  $E_{\text{гом}}$ .

*Принципы структурного и энергетического соответствия.* Для успешного протекания реакции катализатор должен обладать определенными свойствами – структурными и энергетическими. В первую очередь, для эффективного образования комплекса с реагентом (АК) структура катализатора должна соответствовать структуре реагентов. Этот принцип называют *структурным соответствием*.

Для эффективного катализа очень важно, чтобы катализатор хорошо связывал исходные вещества, а после реакции быстро избавлялся от связанных с ним продуктов реакции. Иными словами, часть химических связей должна легко образовываться, а другая часть – легко разрываться. В этом – суть принципа *энергетического соответствия*: энергия связи катализатора с реагентом должна быть достаточно большой для эффективного связывания, но не слишком, чтобы комплекс «реагент–катализатор» легко превращался в продукты. Если связь между катализатором и реагентом – непрочная, то катализатор оказывает слабое действие на скорость реакции. Напротив, если катализатор будет очень прочно удерживать продукт реакции, то последний этап катализа окажется медленным, и катализ опять-таки будет неэффективным. Должно иметь место оптимальное соотношение между энергиями связи катализатора с реагентами и с продуктами. Принципы структурного и энергетического соответствия – важнейшие в подборе катализаторов для промышленных реакций.

*Катализ на наночастицах и цеолитах.* Катализ наночастицами перспективен по двум причинам. Во-первых, при уменьшении размера частиц все большая доля атомов оказывается на поверхности, и все меньшая – в объеме, поэтому катализатор, состоящий из наночастиц, обладает большой удельной поверхностью и может быть очень активным в гетерогенных реакциях. Во-вторых, существует размерный эффект: многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому, изменяя последний, можно управлять не только активностью, но и селективностью нанокатализатора.

Впервые каталитические свойства наночастиц были обнаружены в середине 1990-х гг. Оказалось, что нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, катализируют окисление угарного газа кислородом:



при низких температурах, вплоть до  $-70^\circ\text{C}$ . В этих условиях обычное золото не проявляет никакой активности. При уменьшении размера частиц до 5 нм и ниже меняется кристаллическая структура металла и появляется каталитический эффект. Аналогичная картина наблюдается и для других

благородных металлов – платины, родия, палладия. Выход реакции зависит от числа атомов в кластере металла и температуры. Для каждого кластера существует оптимальная температура, при которой катализатор наиболее эффективен.

Сами по себе нанокластеры – еще не катализаторы. Для производства катализаторов наночастицы металлов готовят либо в виде коллоидных растворов, либо наносят на твердый носитель. В последнем случае кластеры металлов получают в газовой фазе, разделяют их по размерам (числу атомов) и затем осаждают на подложке – тонкой пленке оксида металла ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Толщина пленки составляет несколько нанометров, или около десятка молекулярных слоев. Толщина пленки и ее структура оказывают большое влияние на свойства катализатора: наиболее активными оказываются те кластеры, которые расположены вблизи точечных дефектов пленки. Интересно, что даже единственный атом металла, нанесенный на пленку, может служить катализатором.

Другой тип катализаторов, активные центры которых имеют нанометровые размеры, – это микропористые кристаллические алюмосиликаты, или *цеолиты*. По составу их можно рассматривать как смешанные оксиды алюминия, кремния и щелочных или щелочно-земельных металлов. Они также могут включать кристаллизационную воду. Например, природный цеолит фожазит имеет состав:  $29\text{MO} \cdot 29\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 134\text{SiO}_2 \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}$ . Свойства цеолитов определяются наличием в их структуре множества каналов и полостей, в которых могут размещаться посторонние ионы или нейтральные молекулы. Алюмосиликатные каналы и полости достаточно прочны, поэтому цеолиты могут служить средой для протекания в них химических реакций. Благодаря этому они давно используются во многих промышленных процессах, однако только в последние два десятилетия разработаны технологии направленного синтеза цеолитов с заданными нанометровыми размерами каналов и полостей. Это открыло путь к созданию целых классов высокоселективных катализаторов для нефтехимической отрасли промышленности.

Селективность нанокатализаторов может быть связана не только со структурным, но и с энергетическим эффектом. Совсем

недавно обнаружено, что нанокластеры золота Au<sub>55</sub>, нанесенные на поверхность диоксида кремния, служат катализаторами селективного окисления стирола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub> кислородом воздуха до бензальдегида, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO; селективность процесса превышает 80 %. Это объясняется тем, что наночастицы адсорбируют молекулярный кислород и способствуют его диссоциации на поверхности до атомарного кислорода. Последний, и служит окислителем, причем окисление происходит лишь частичное и останавливается на стадии альдегида.

Одно из интересных и многообещающих применений наночастиц связано с фотокаталитическими реакциями. *Фотокатализом* называют изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора. Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних – свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других – свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение.

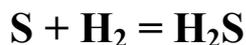
Исследования в области нанокатализа уже привели к созданию ряда новых технологий. Так, в Японии создан катализатор разложения метана. Он представляет собой сетку тонких углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы соединения никеля. При пропускании метана через сетку, нагретую до 500 °С, происходит его разложение на простые вещества:



Эта технология может быть использована в водородных топливных элементах, поскольку образующийся водород отличается высокой чистотой.

Одно из наиболее перспективных приложений нанокатализа – получение углеводородного топлива из каменного угля. При нагревании угля в присутствии катализаторов происходит удаление примесей, содержащих серу и азот. Образующийся чистый углерод гидрируют с образованием жидких углеводородов, которые используют как дизельное топливо. Именно такую технологию планируют реализовать в Китае, обладающем большими природными запасами угля. Современные требования к качеству жидкого топлива очень строги. В частности, во многих

странах приняты довольно жесткие стандарты на содержание серы в бензине и дизельном топливе. Для очистки сырой нефти от серы используют процесс, который называют десульфуризацией, или обессериванием. Его катализатором служит дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$ . Нанокластеры  $\text{MoS}_2$  размером 2–3 нм эффективно связывают атомы серы, которые затем на поверхности кластера легко реагируют с водородом:



и в виде сероводорода удаляются из очищаемого образца. Добавление небольших количеств никеля и кобальта (рис. 13) на порядок увеличивает активность катализатора.

Работы по созданию и применению нанокатализаторов находятся в стадии активных исследований, и часть из них уже дошла до уровня технологий.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ

1. Перечислите общие свойства катализаторов.
2. Изобразите простейшую энергетическую кривую гетерогенной каталитической реакции. Сколько максимумов и минимумов она содержит?
3. Объясните суть принципов структурного и энергетического соответствия.
4. Какие свойства наночастиц позволяют им играть роль катализаторов?
5. Перечислите известные вам типы нанокатализаторов.
6. Кроме окисления  $\text{CO}$ , наночастицы золота ускоряют и другие реакции: гидрохлорирование ацетилен, синтез пероксида водорода, разложение озона, разложение сернистого газа, восстановление оксидов азота пропен. Напишите уравнения перечисленных реакций.
7. Объясните, к каким вредным последствиям может привести повышенное содержание серы в автомобильном бензине.

### ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕМЕ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Книжный дом Университет. - 2006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Книжный дом Университет, 2006.
2. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. М., 2005.
3. [www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru) – информационный сайт, посвященный нанотехнологиям;
4. [www.nanojournal.ru](http://www.nanojournal.ru) – российский электронный «Наножурнал»
5. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.А. Барыбин, В.А. Бахтина, В.И. Томилин, Н.П. Томилина; разработ.: центр обучающих систем ИНТК СФУ. – Красноярск: СФУ. - 2011. – 236 с. // Режим доступа - <http://bibiioclub.ru>.
6. Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел. Соросовский образовательный журнал. 2000, т. 6, № 11.
7. Рашкович Л.Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе. Соросовский образовательный журнал. 2001, т. 7, № 10.
8. [www.ctr-nano.phys.msu.ru](http://www.ctr-nano.phys.msu.ru) – сайт Центра коллективного пользования МГУ им. М.В.Ломоносова.
9. Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологии [Текст] / пер. с англ. Д. О. Чаркина, В. В. Уточниковой; под ред. Ю. 10. <http://www.nanomedicine.com>
11. Нанотехнологии в электронике [Текст]. Вып. 2 / под ред. чл.-кор. РАН Ю. А. Чаплыгина. – М.: Техносфера. - 2013. – 688 с.
12. Сенатская И., Байбуртский Ф. Магнитная жидкость. Наука и жизнь. – 2002. - № 11.
13. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены. М.: Экзамен. 2004.
14. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей. М.: ЛКИ. 2008.
15. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос. хим. журн., 2006, Т. 50, № 6, с. 5–18.
16. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода. Рос. хим. журн., 2006, Т. 50, № 6, с. 34–48.