

Нанотехнологии и наноматериалы с точки зрения химика

«нано» - «гном, карлик», одна миллиардная метра



Размер частиц меньше $R_{критич}$ ($10 \div 1000$ нм)
По рекомендации IUPAC $R_{критич} = 100$ нм



www.nanometer.ru
www.fnm.msu.ru

Нанообъекты

ПЭМ



СЗМ



ОМ



1 Ангстрем

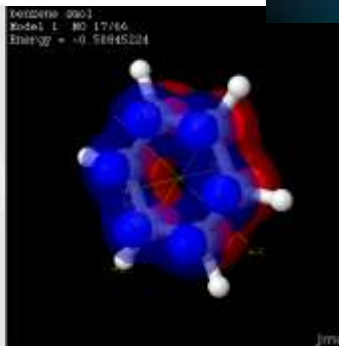
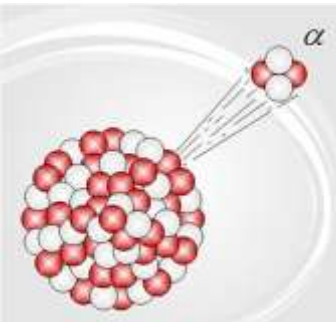
10^{-10} м

10^{-9} мм

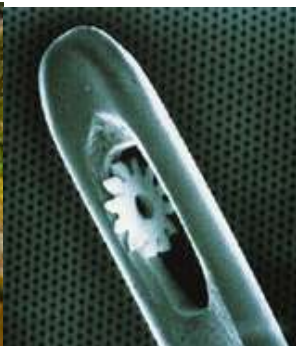
10^{-3} м

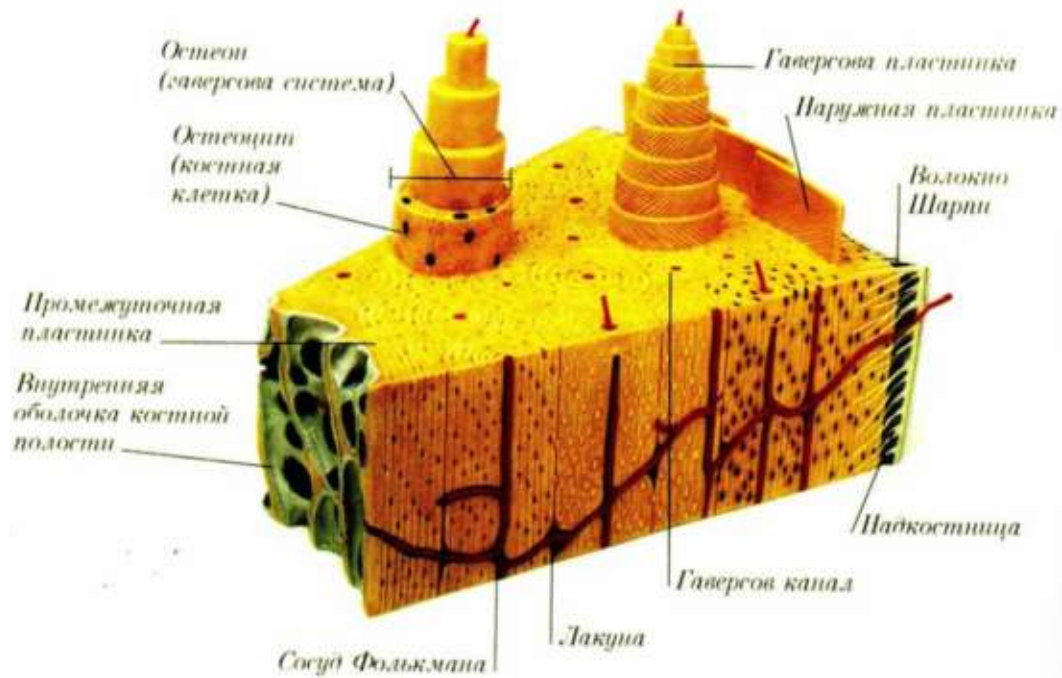
1 мкм

10^{-6} м



?



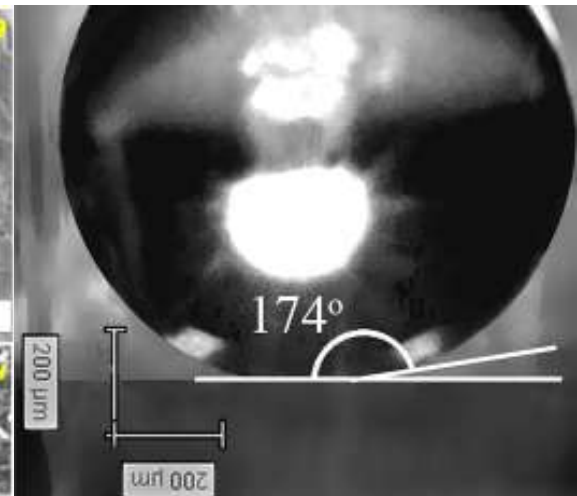
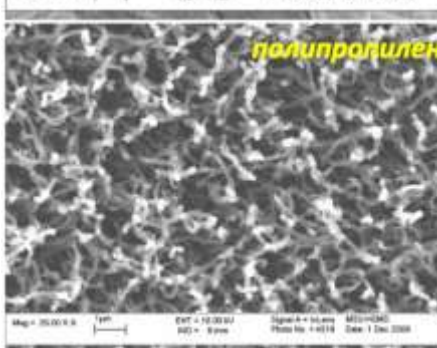
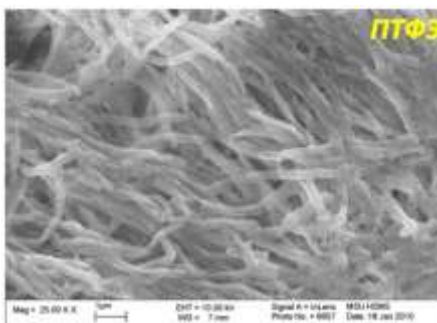
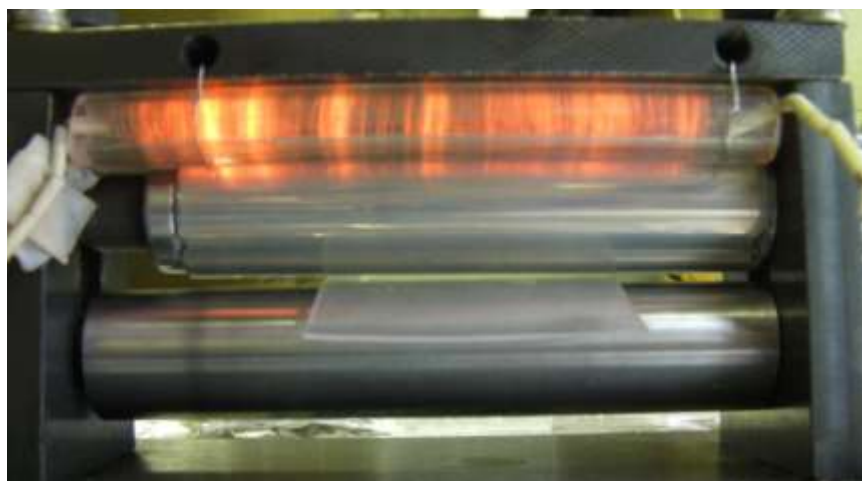
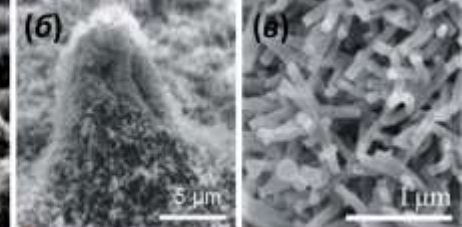
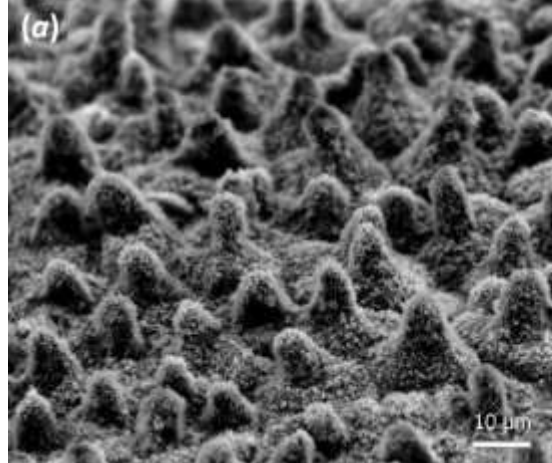
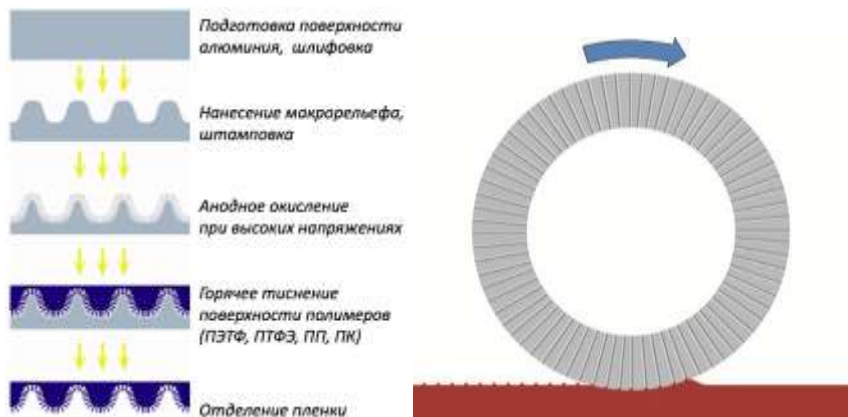


=10

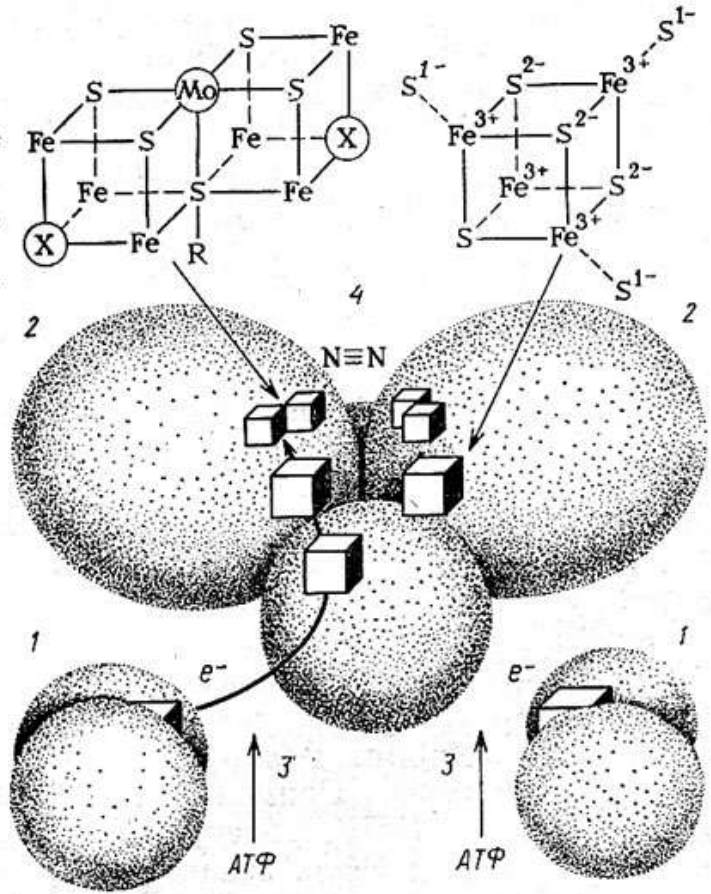
(площадь монослоя чешуек гидроксилапатита из нашего скелета составит десять футбольных полей)



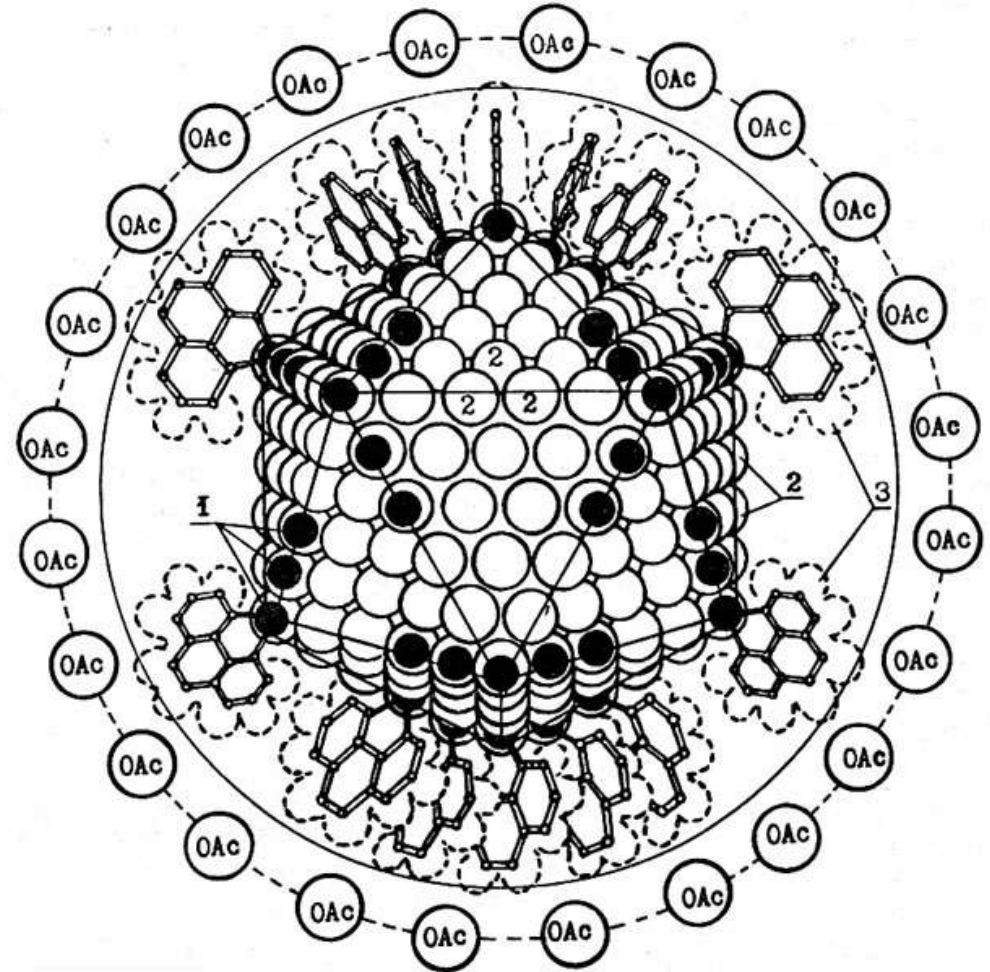
Эффект лотоса



Ферменты и кластеры



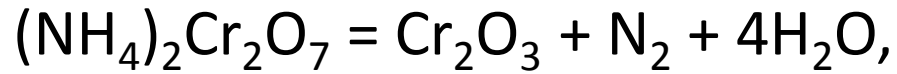
Модель фермента нитрогеназы:
 1 — Fe-белок; 2 — MoFe-белок; 3 — АТФазный центр; 4 — суб-
 связывающий центр. Вверху — предполагаемая структура Fe_4S_4 -
 теров и MoFe-кофактора.



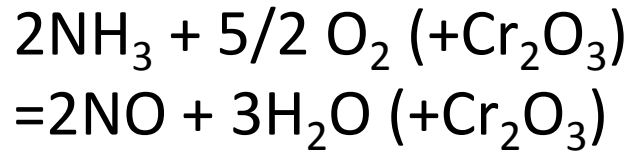
Предполагаемое строение гигантского кластера палладия
 $Pd_{561}L_{60}(O_2)_{180}(OAc)_{180}$

Катализаторы

«Вулканчик»:

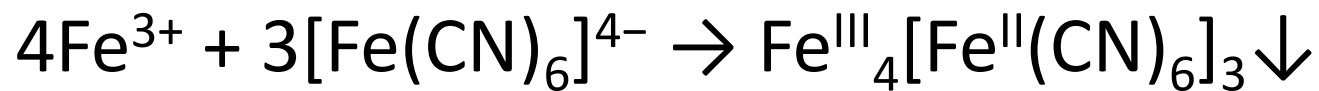


«Огненный дождь»:



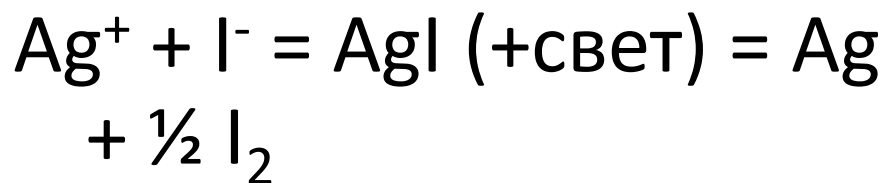
Электрокатализ

- Берлинская лазурь и сенсоры



Умные осадки

- Осаждение AgI и очки – хамелеоны (а также черно – белая фотография и ионная проводимость)



«Нанобио»



➤ Малый размер

⇒ могут проникать в капилляры, ткани и клетки

➤ Развитая поверхность

⇒ «контейнеры» для биологически активных в-в

⇒ частицы неорганических материалов можно сделать нетоксичными

⇒ свойства частиц зависят от состояния поверхности

➤ Необычные для свойства – магнитные и оптические



Создание новых биосовместимых наноматериалов с нетоксичной защитной оболочкой для медицинской диагностики, программируемой доставки лекарств и лечения онкологических заболеваний.

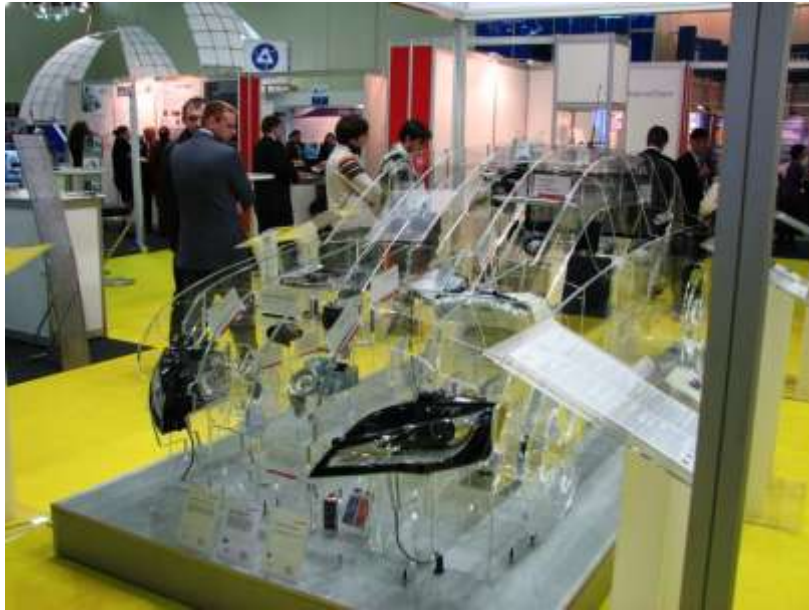
Материалы электроники

64 Гб = 25 нм

(линейный размер
записывающих
элементов
«флэшки» на
64 Гб составляет
в среднем 25 нм)



Конструкционные материалы



(ВИАМ, академик Е.Н.Каблов)

Наночастицы, наноструктуры и наноматериалы

- Размер
- Соотношение поверхность / объем
- Избыточная поверхностная энергия
- Отсутствие дефектов
- Квантовые эффекты
- Туннелирование между частицами
- Эффекты «близости»

Миниатюризация

Высокая плотность магнитной записи
MEMS, ...

Катализ

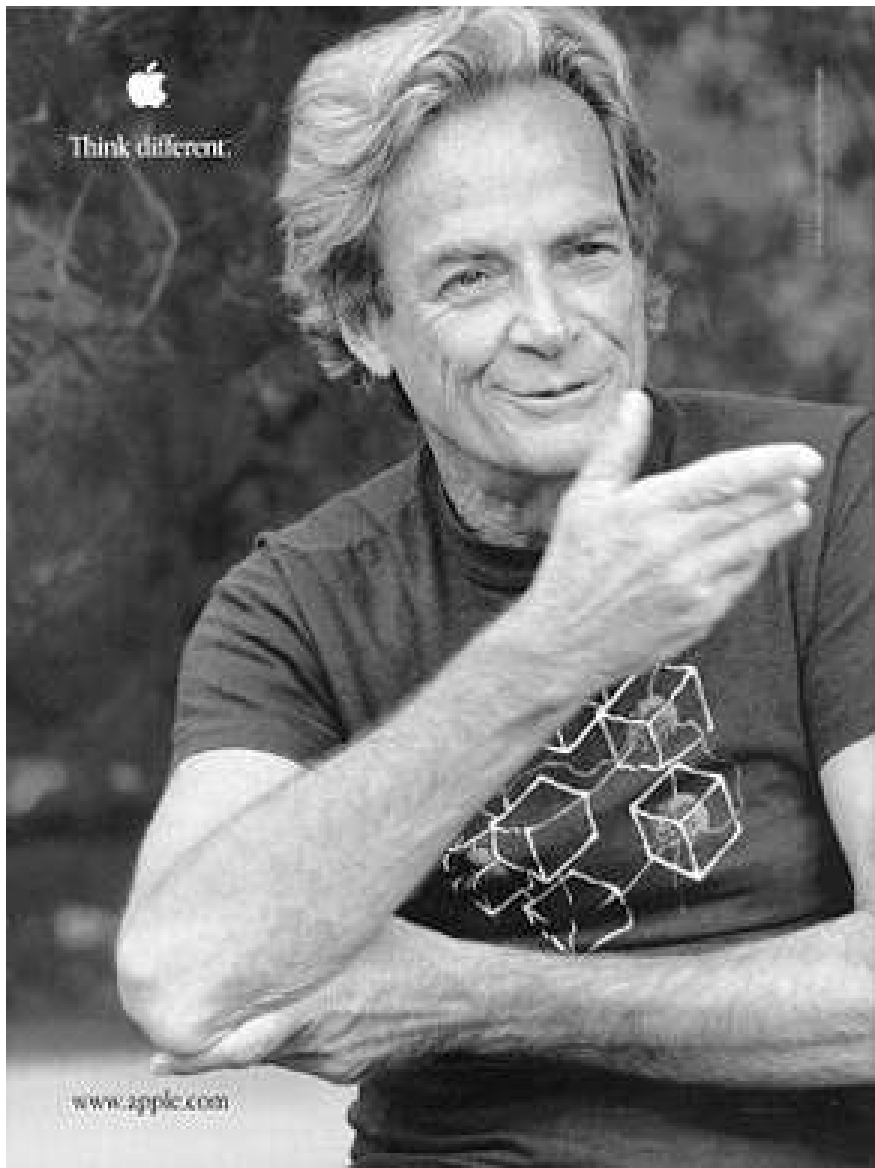
Эффективность

Новые эффекты/свойства

Суперпарамагнетизм
Квантовые точки

Реакционная способность

Необходимость изоляции
Модификация пов-ти

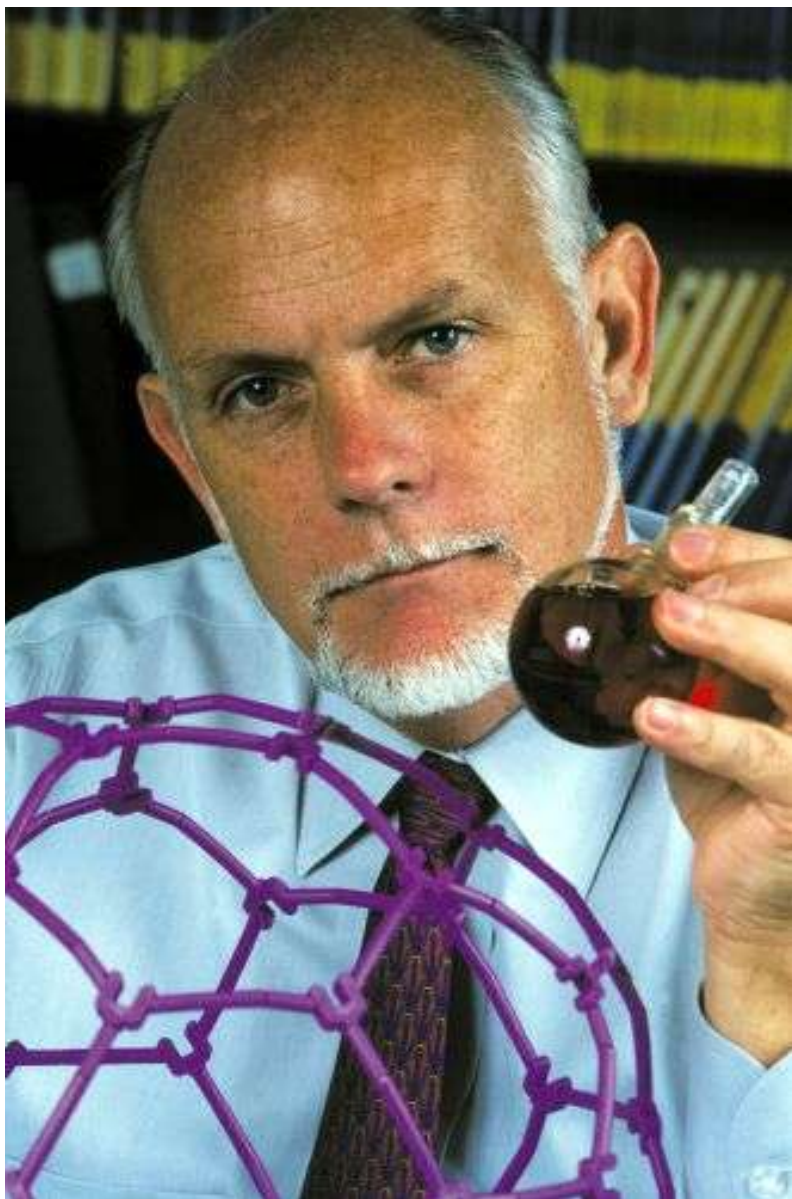


29 декабря 1959 г. Нобелевский лауреат **Р.Фейнман** прочитал в Калифорнийском университете свою знаменитую рождественскую лекцию **«Там, внизу, много места»**

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

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 (**ГК «РоснаноТех»**).

Ричард Фейнман (Richard Feynman)



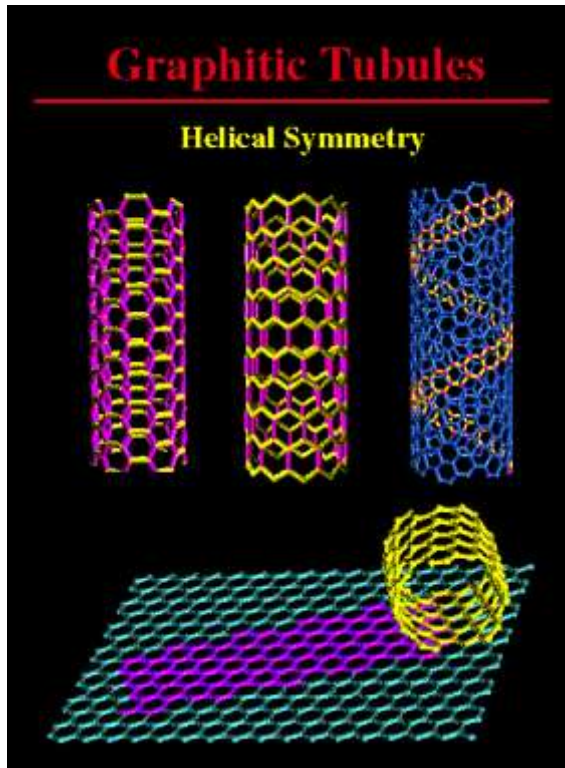
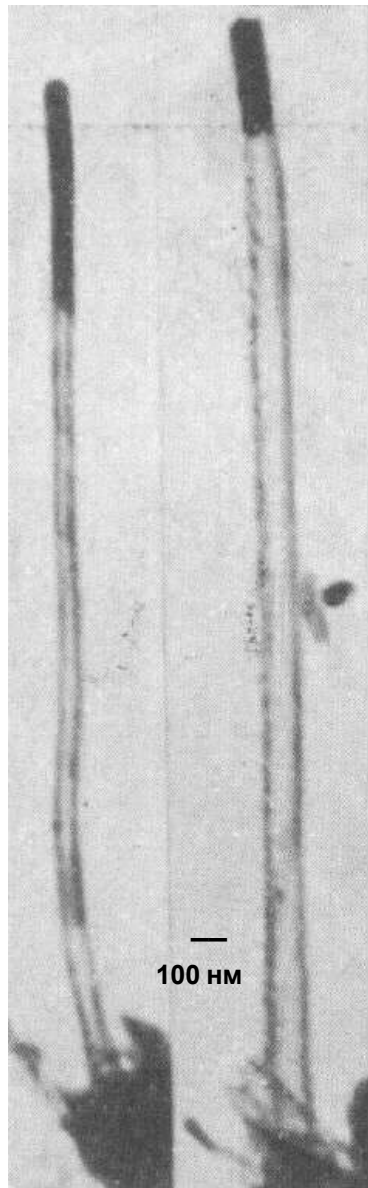
Ричард Смолли (Richard Smalley)

В **декабре 2003 г.** Нобелевский лауреат **Ричард Смолли** также резко критиковал подходы **Дрекслера** на страницах журнала «**Chemical and Engineering News**»

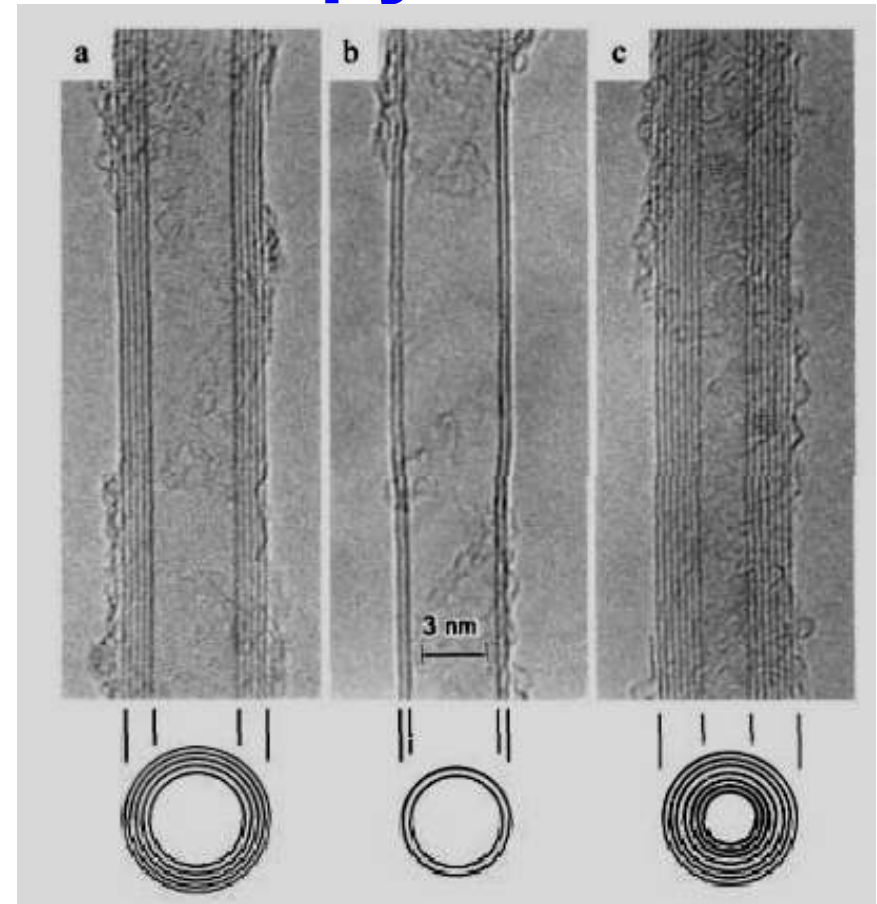
Р.Смолли: «...если бы возможность саморазмножения нанороботов и существовала, то нанороботу, способному мультиплицировать себя со скоростью **силлион атомов в секунду**, потребовалось бы **20 миллионов лет**, чтобы накопить одну унцию продукта саморазмножения. Однако и этот скромный по результатам процесс невозможен, т.к он потребовал бы огромных энергетических затрат...»

Первые РЭМ наблюдения углеродных нанотрубок

Л.В.Радужкевич, В.М.Лушкинович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железе ЖФХ (1952)



получены СНТ < 10 нм, метод CVD (Oberlin, M. Endo, T. Koyama. J. Cryst. Growth 32, 335 (1976)).



ТЕМ наблюдение J.Iijima (*Nature*, 1991) коаксиальных многостенных нанотрубок (катод осадок в угл дуге) различными внутренними и внутренними диаметрами и числом оболочек с различной хиральностью

Оксид графена

*Nano Center. MSU
Kostya Minin*

12.011
A2 Hex
4492^{g/mol}
3825^{g/mol}
2.25
2.55
[He]2s²sp²
Carbon

Что такое sp² углерод?

6
2,4
C

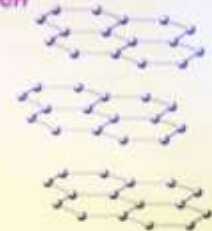
графит

алмаз



стабилен

метастабилен
(постепенно превращается в графит)



известен < 500 лет

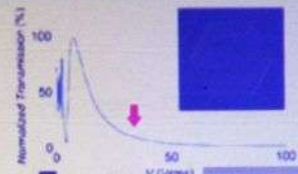
известен > 3000 лет

sp²

Возможные приложения

Оптические приложения
(Samsung roadmap: 2012)

Фотодетекторы



Дисплеи

Touch-screens

Солнечные батареи

Тактильные дисплеи



Электроника

Транзисторы

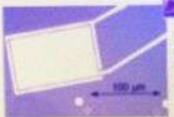


Газовые датчики

Спиновые транзисторы

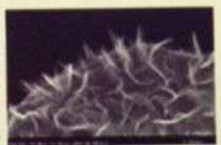
Варикап

Механические датчики



Композитные материалы

прочные, проводящие, оптически прозрачные, гибкие



Суперконденсаторы

РОСНАНО



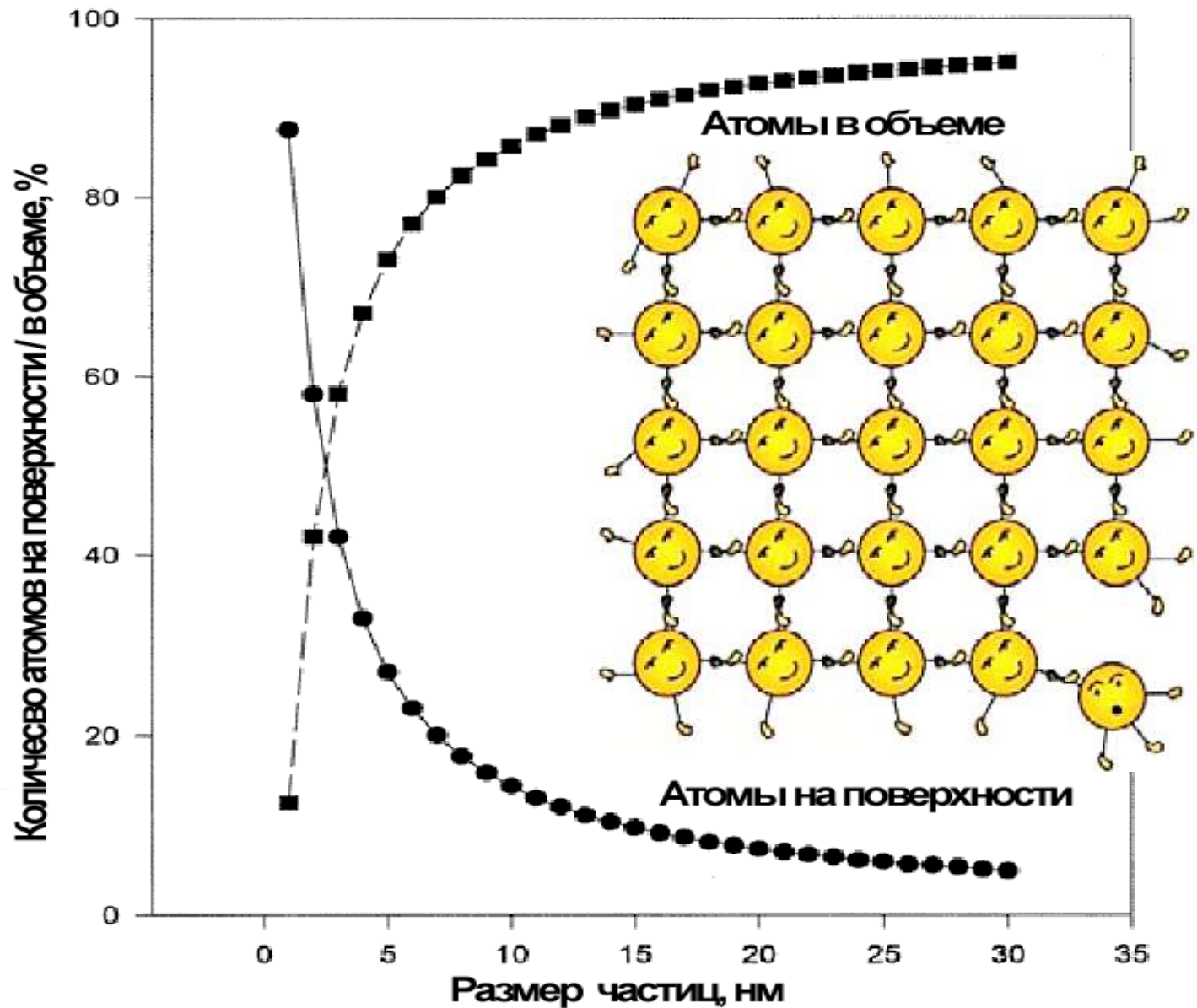
Отечественные научные школы

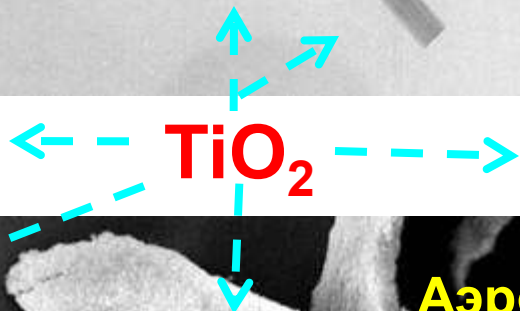
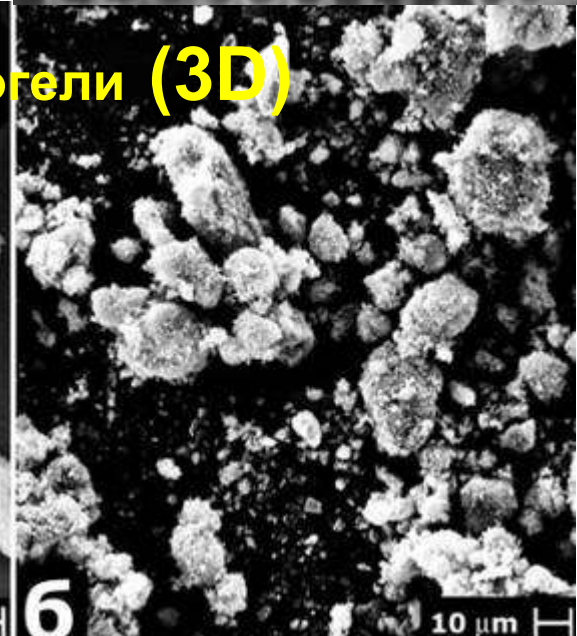
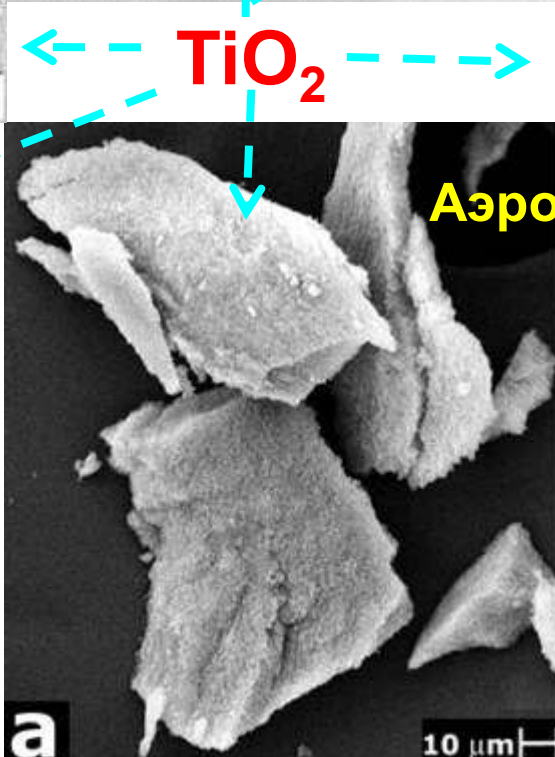
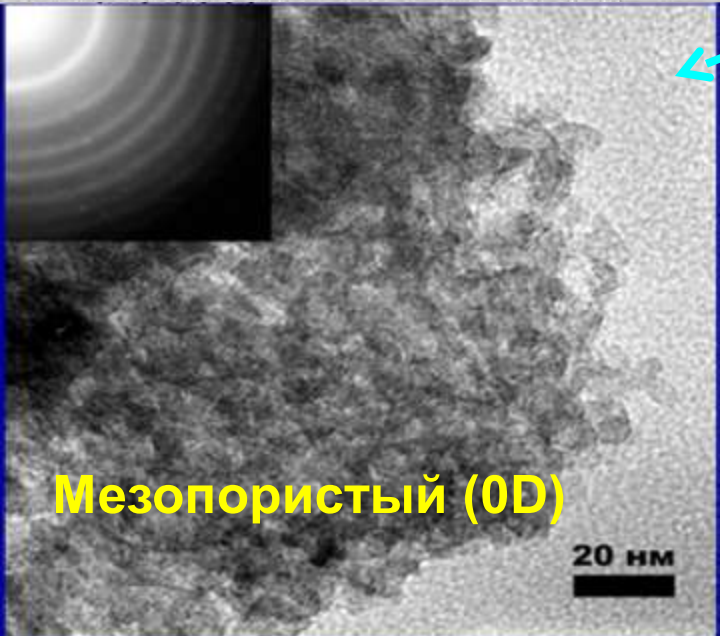
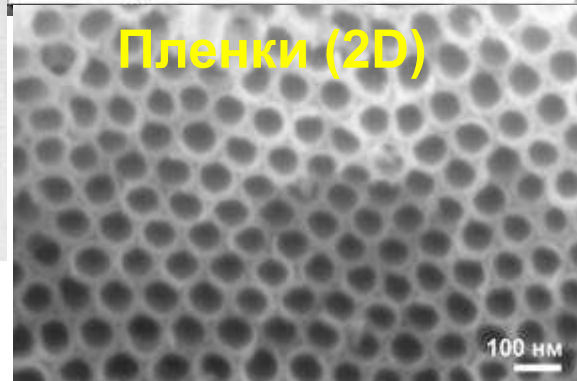
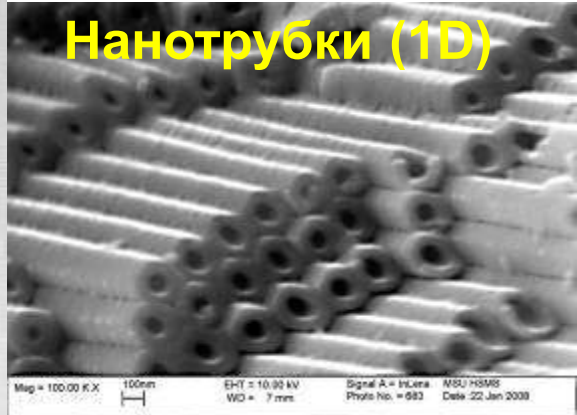
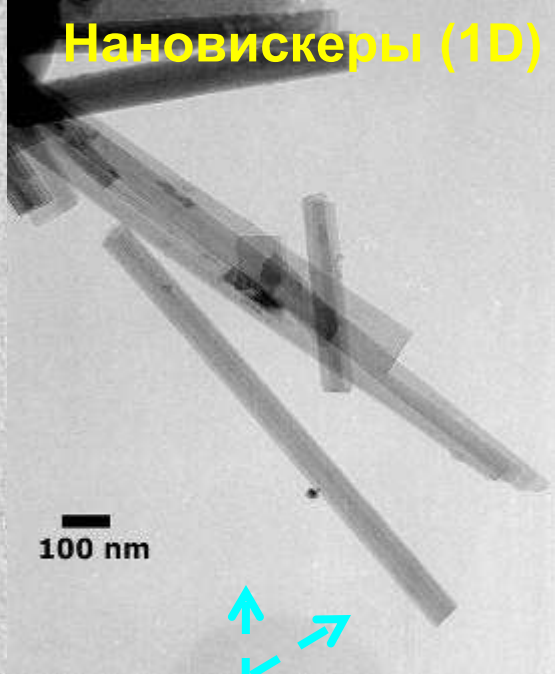
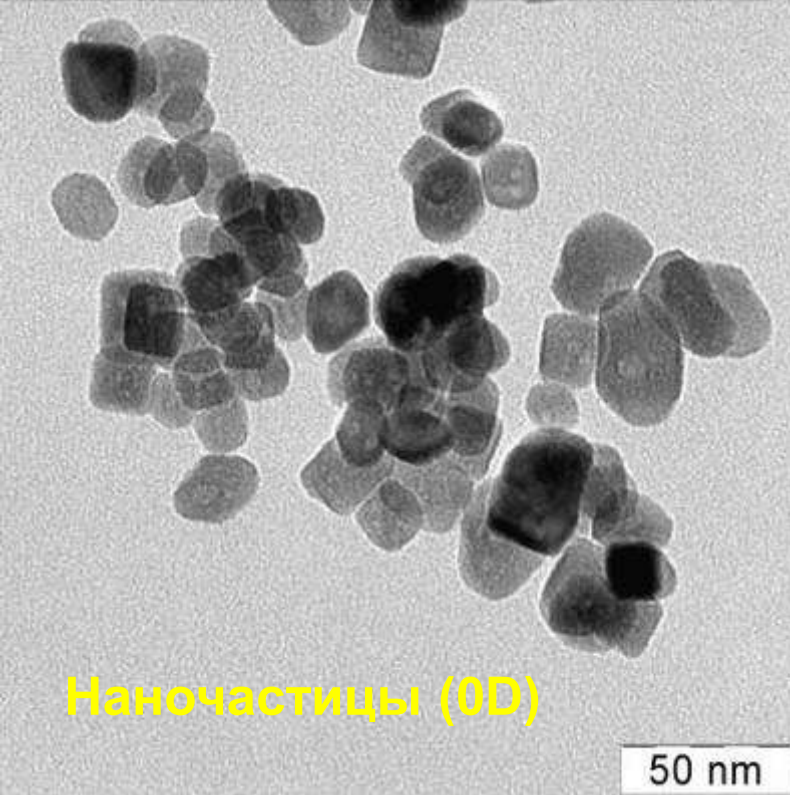


- академик В.А. Каргин, становление науки о полимерах как интегрированной области знания
- академик П.А. Ребиндер, становление и развитие многих областей коллоидной химии
- академик Б.В. Дерягин, учение о поверхностных силах и их влиянии на расклинивающее давление и свойства тонких жидких пленок
- академик И.В. Тананаев, впервые предложивший дополнить классические диаграммы «состав-структура-свойство» координатой дисперсности
- академик И.И.Моисеев и М.Н.Варгафтик, создание «гигантских кластеров» палладия, ядро которых насчитывает около 600 атомов металла
- пионерские работы В.Б. Алесковского по развитию методов «химической сборки»
- создание и внедрение в атомную энергетику оригинальных технологий получения ультрадисперсных (нано-) порошков, выполненное группой советских ученых под руководством И.Д. Морохова
- Вице-президент РАН, Нобелевский лауреат Ж.И. Алферов, полупроводниковые гетероструктуры



Вклад поверхности







«Наночуровень» структуры (1 - 100 нм) существует всегда, и если он предопределяет свойства материала, то говорят о наноматериале.

«Сверху» или «снизу»?..

Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами...

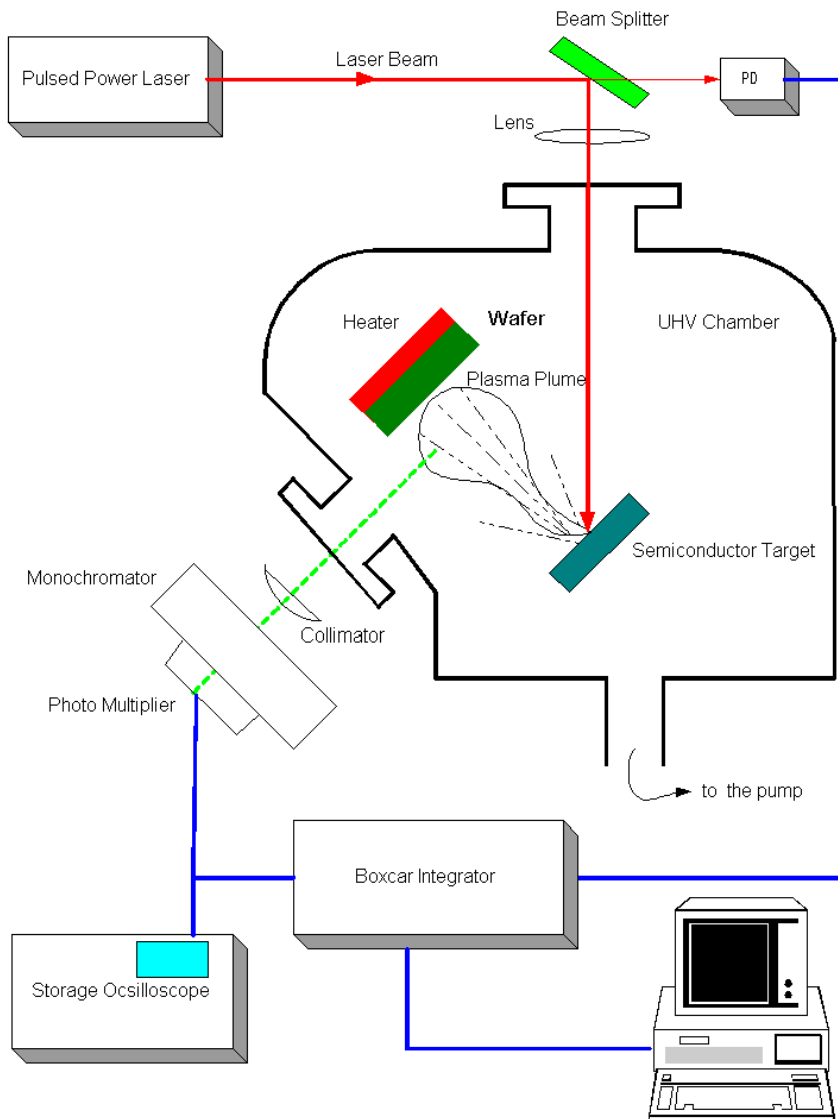
Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «снизу вверх»



- Получение кластеров («сборка»)
- Самосборка
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты
- ...

Физические методы осаждения



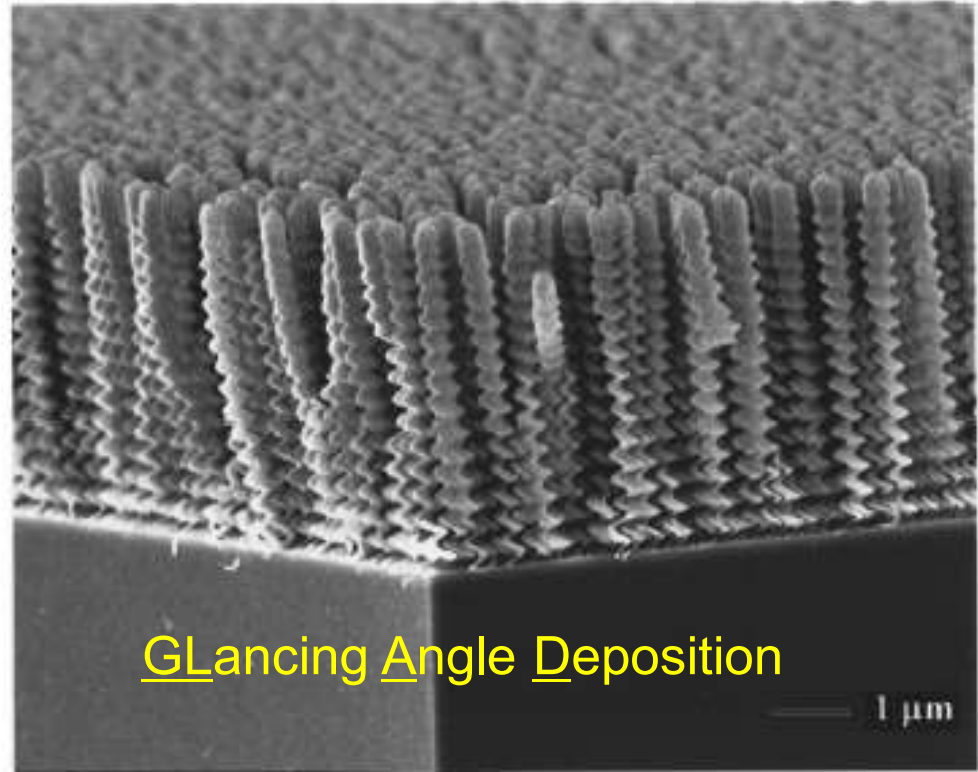
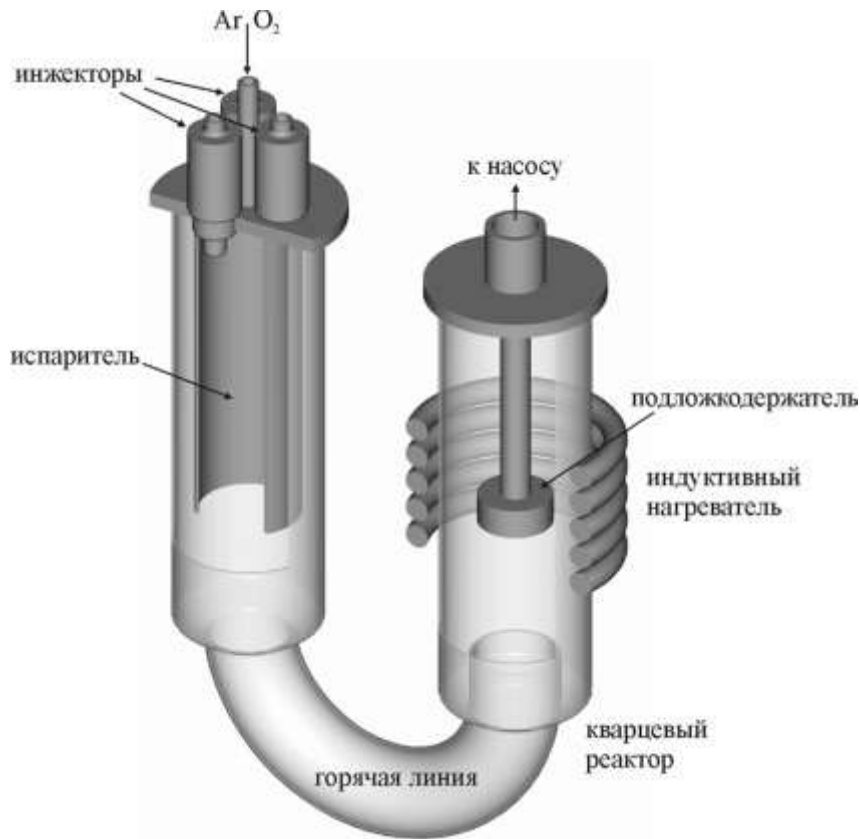
- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

Требования:

- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

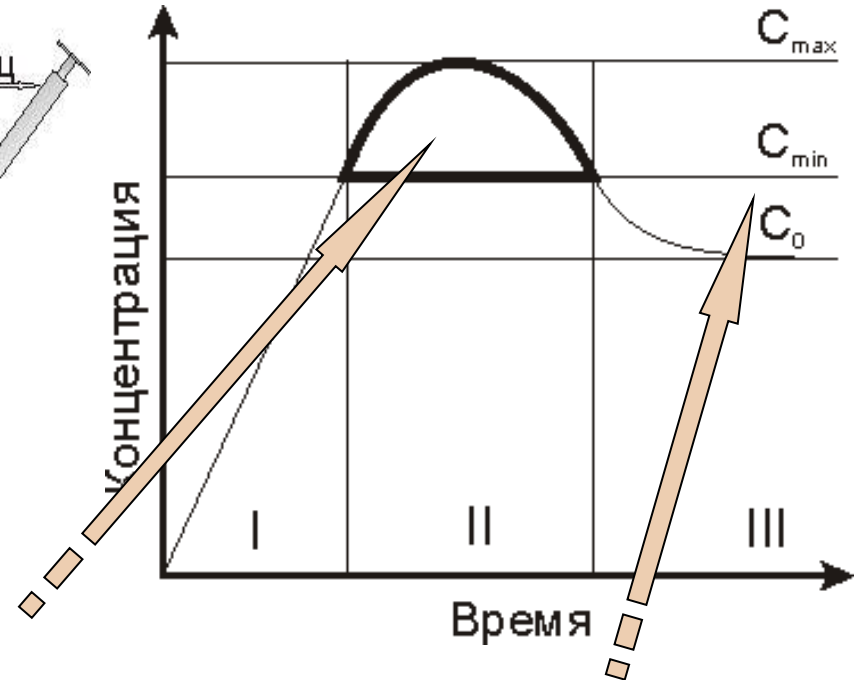
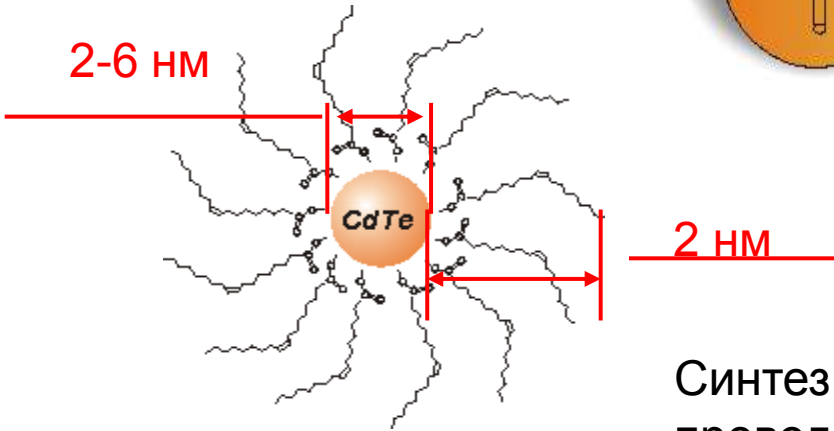
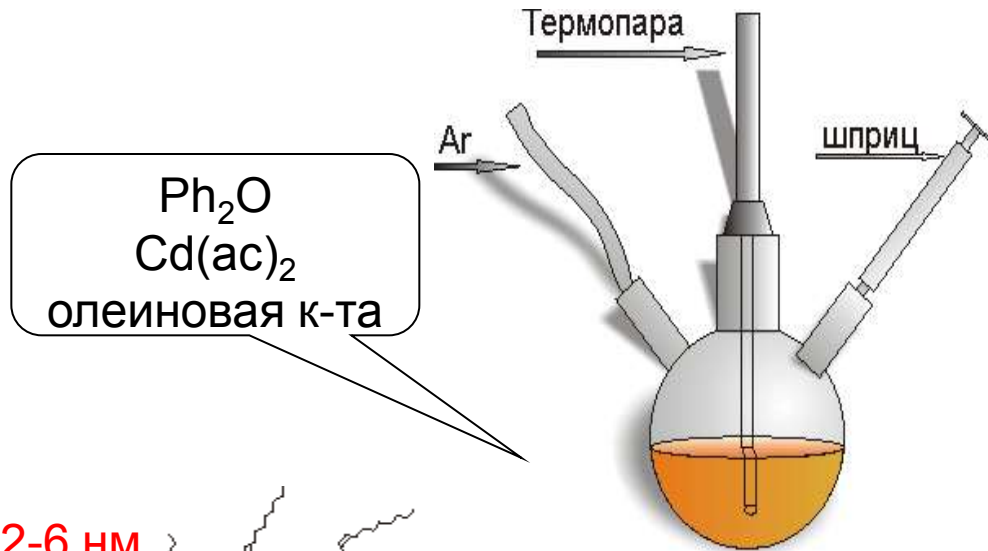
послойная сборка (гетеро)структур, структурный дизайн

Химическое осаждение (CVD)



Синтез летучих прекурсоров - Испарение (*контроль состава пара*)
– Транспорт (*выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе*) – Осаждение (*контроль T , pO_2 , pCO_2 , скорости осаждения*)

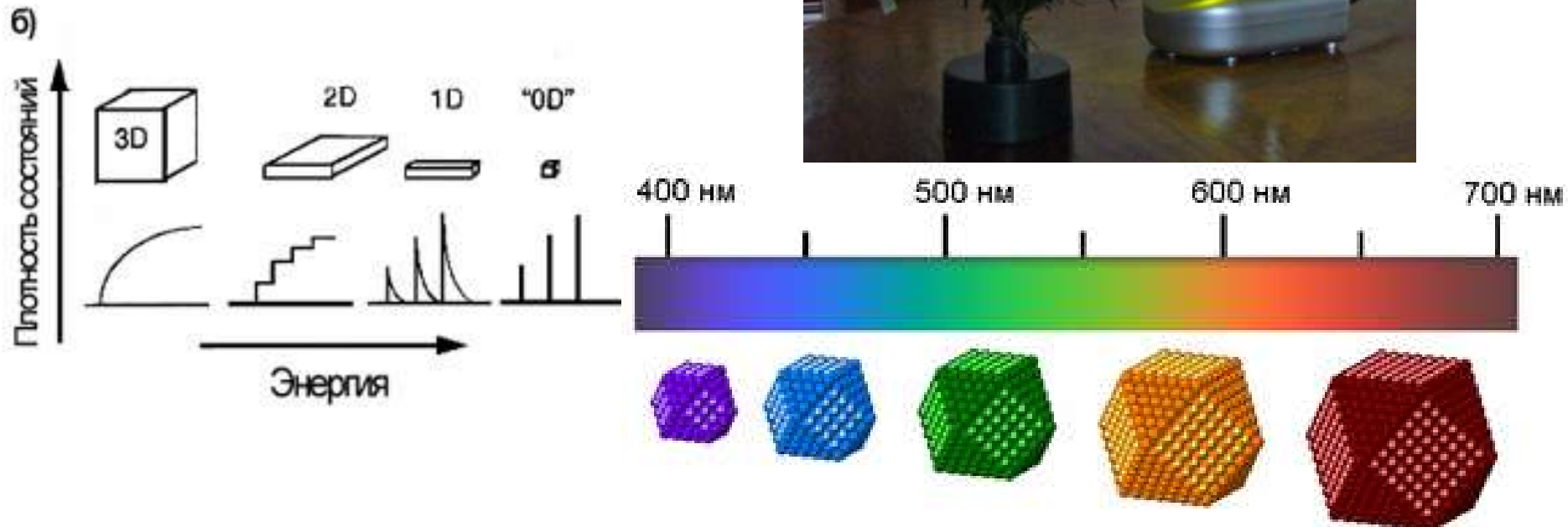
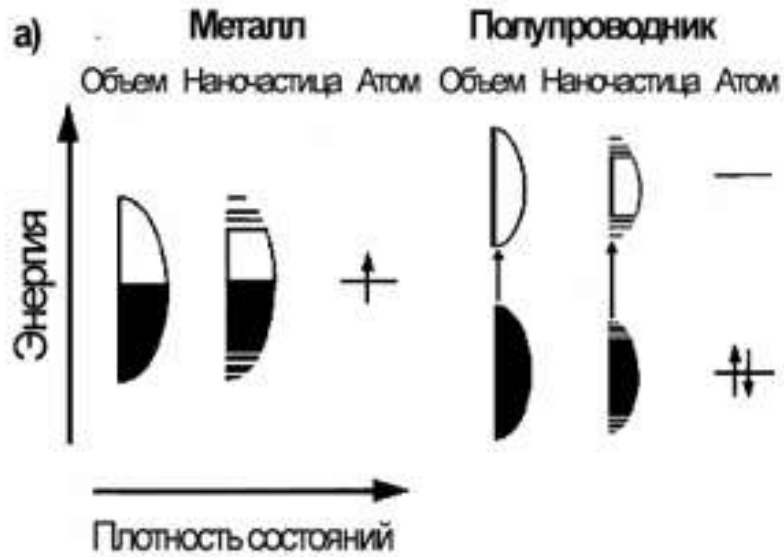
Химический синтез квантовых точек



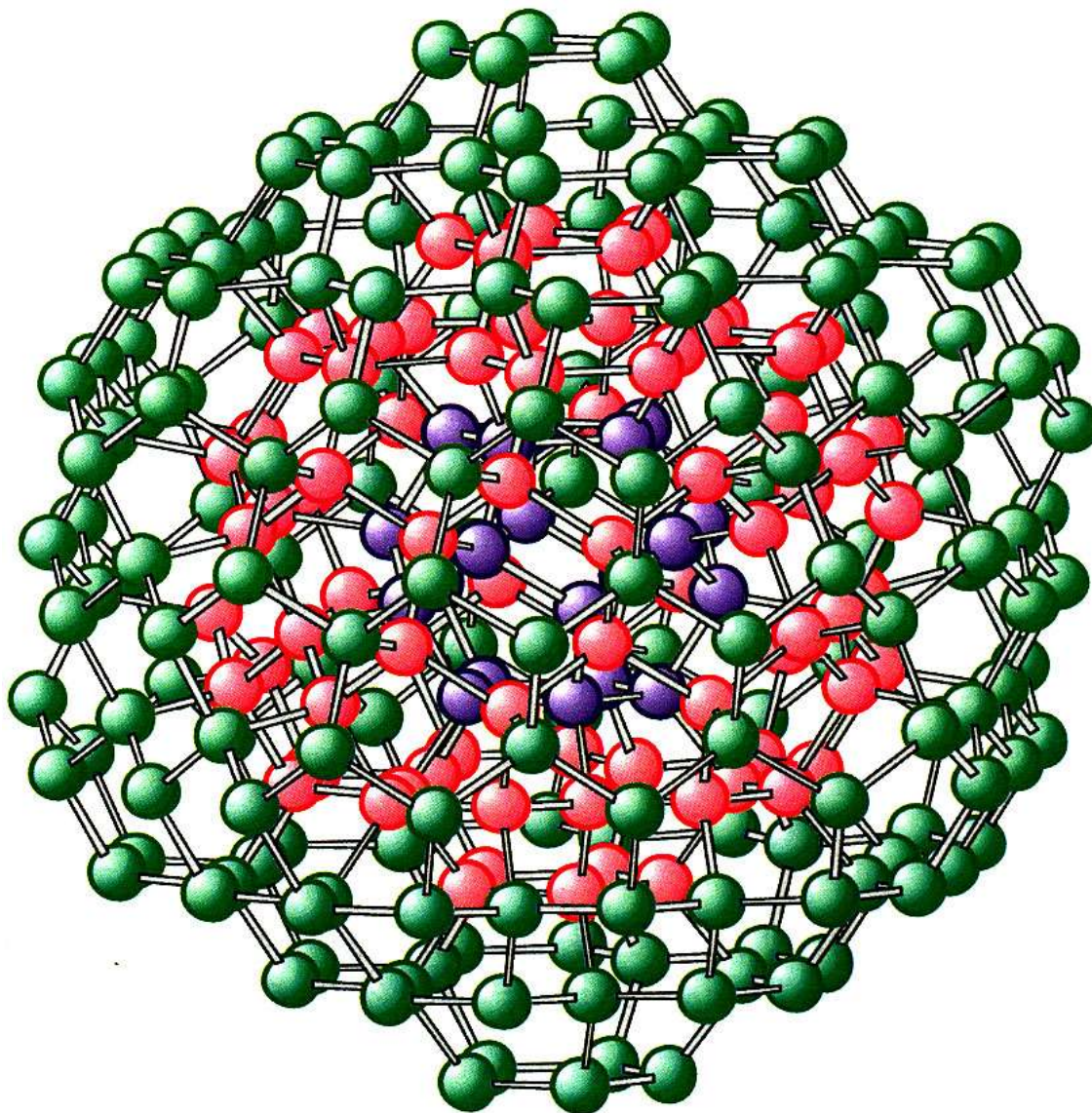
Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

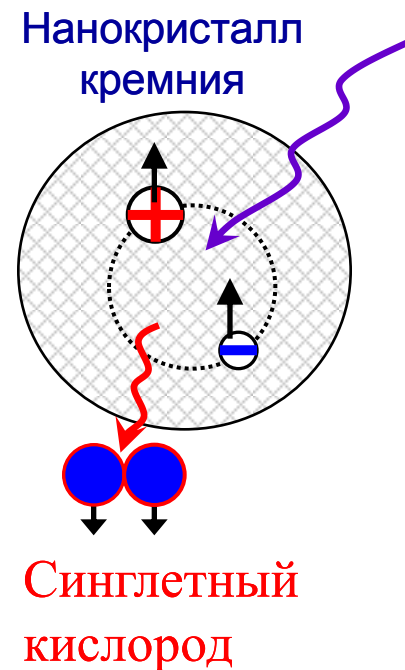
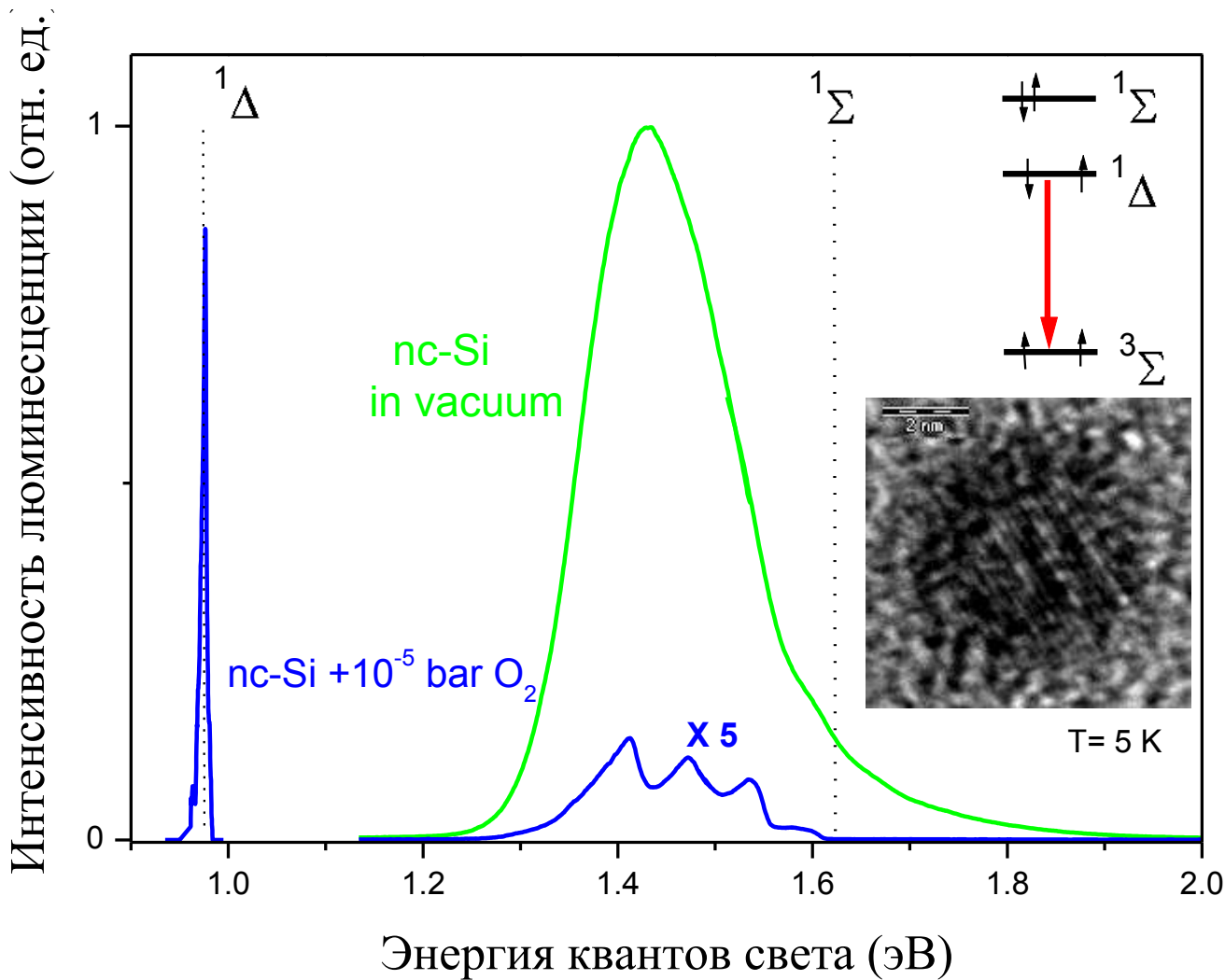
- мин. время
- макс. пересыщение
- > монодисперсная система



Наноалмаз



Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O₂



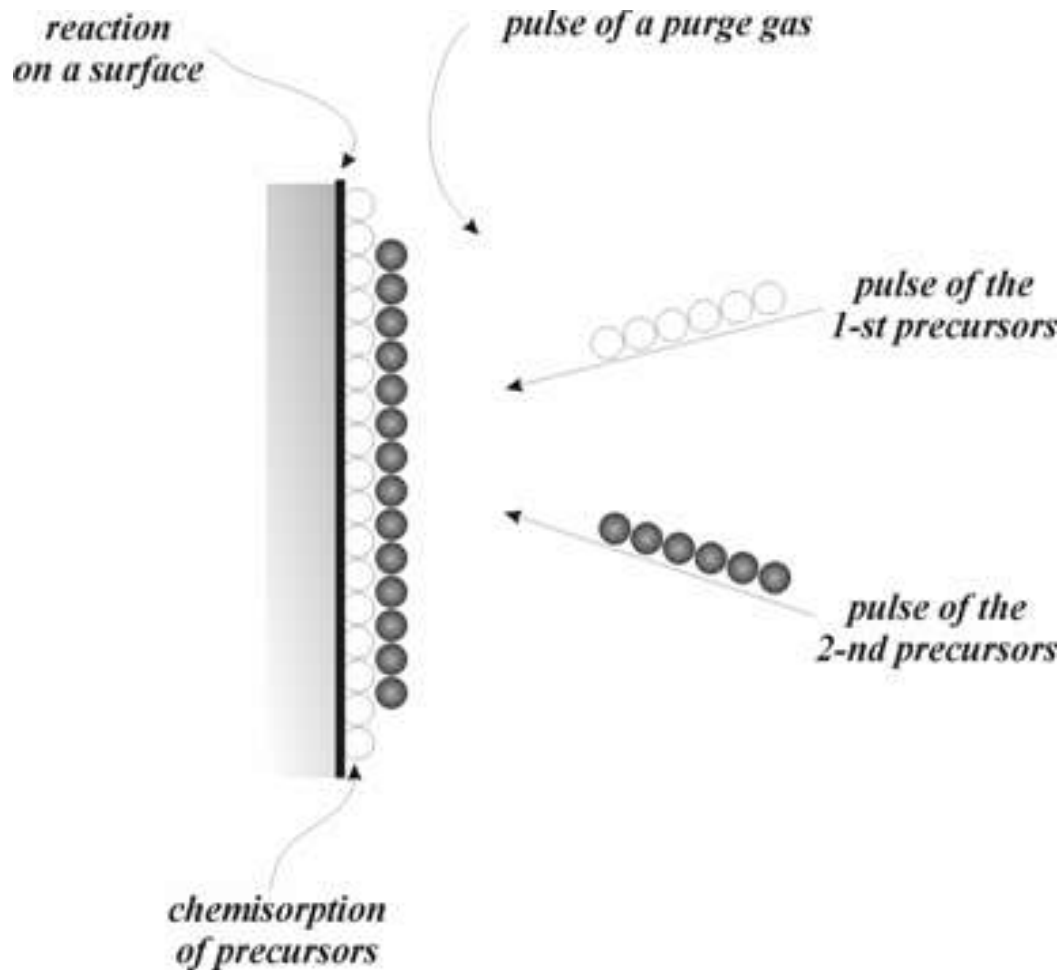
D. Kovalev, V. Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002)



Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

Послойная сборка (Atomic Layer Deposition)

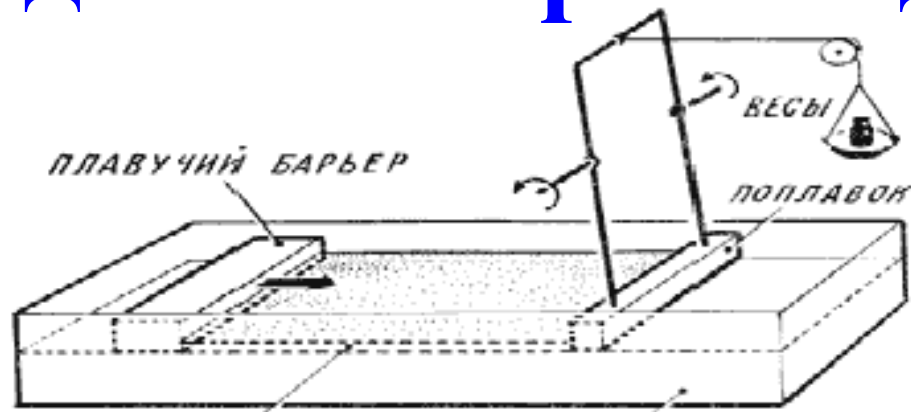


Член-корреспондент
РАН В.Б.Алесковский

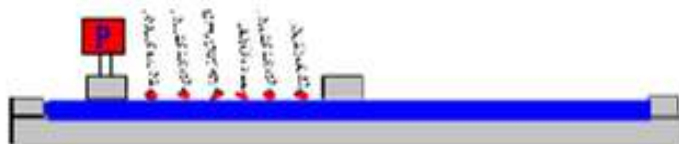
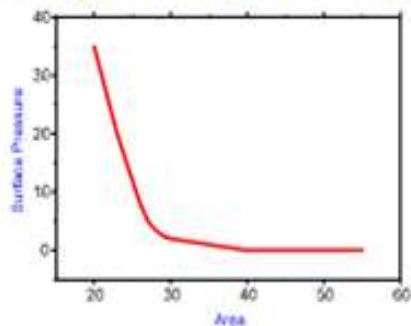
Требования к
ALD - прекурсорам:

- летучесть;
- термостабильность;
- быстрая хемосорбция;
- способность к гидролизу;

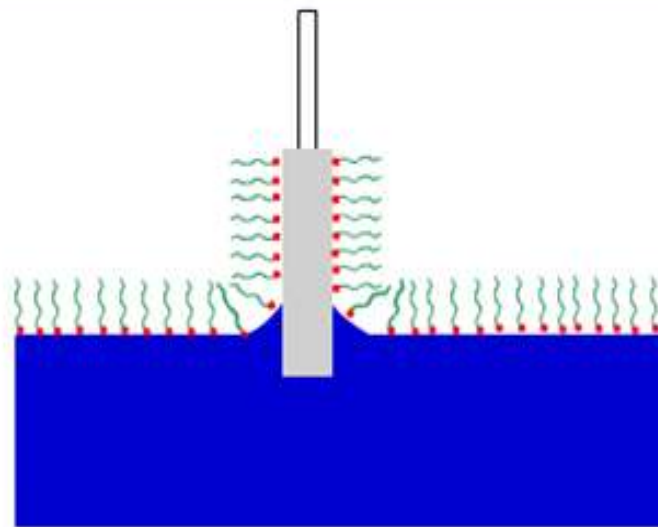
Метод Лэнгмюра-Блоджетт



Langmuir-Blodgett Technique

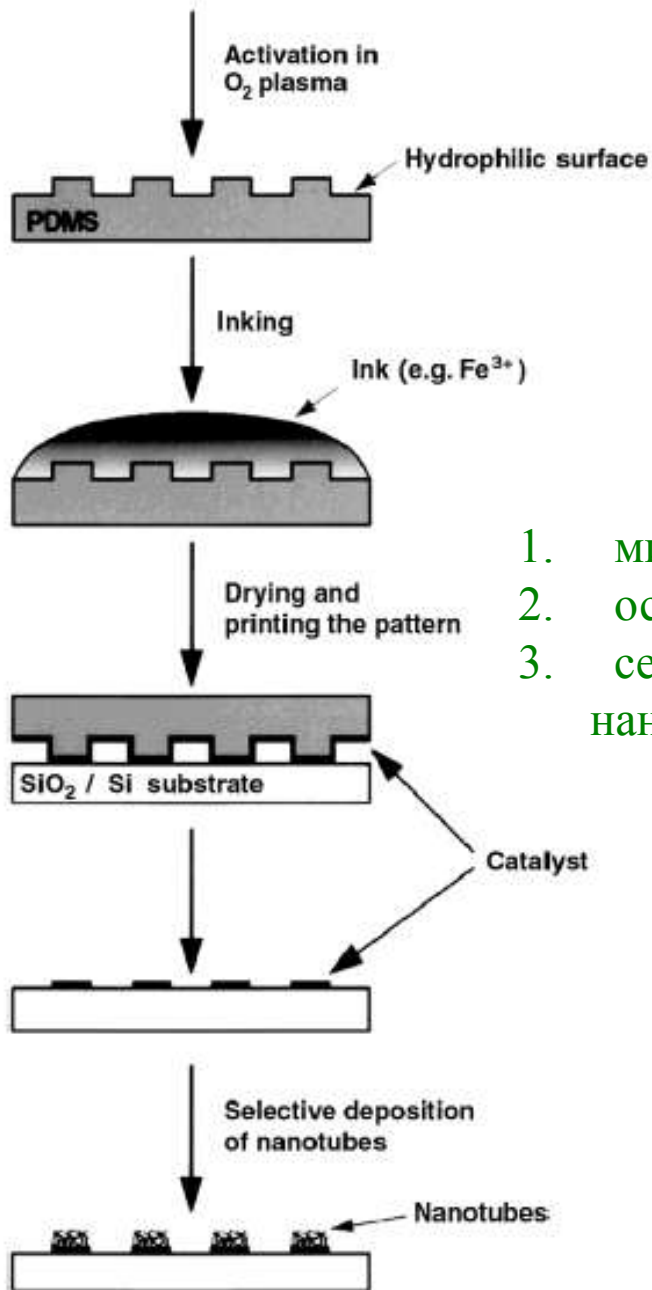


compression of monolayer



transfer of monolayer towards substrate

«Мягкая» литография



1. микрочасть
2. островки катализатора
3. селективное осаждение нанотрубок

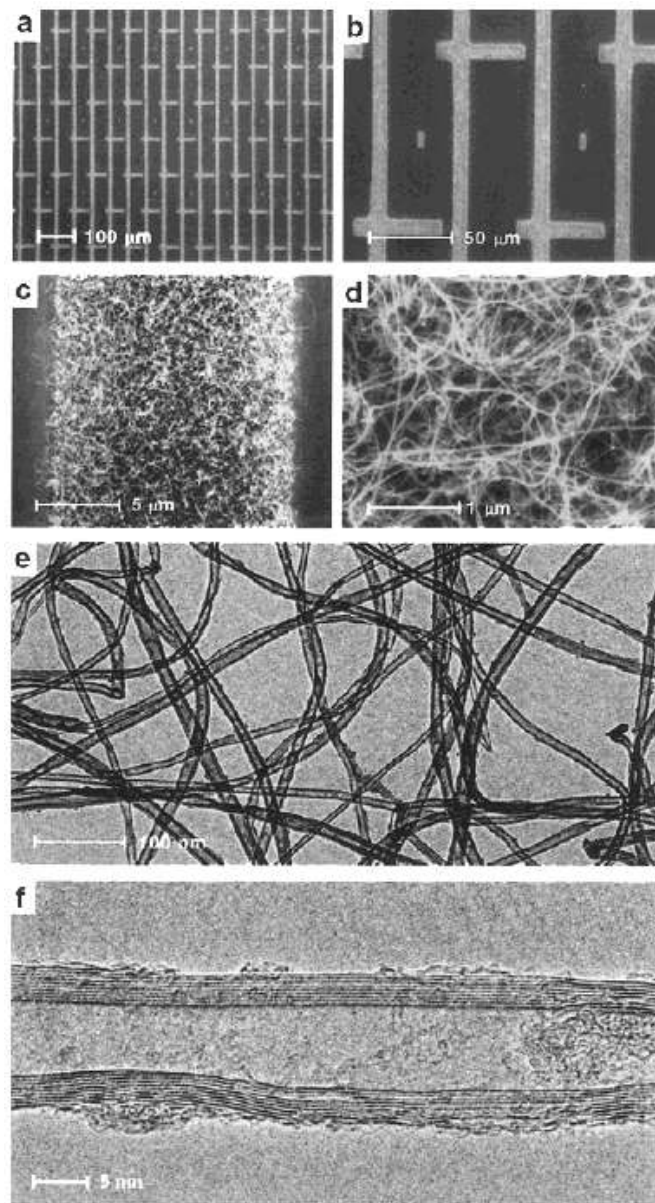
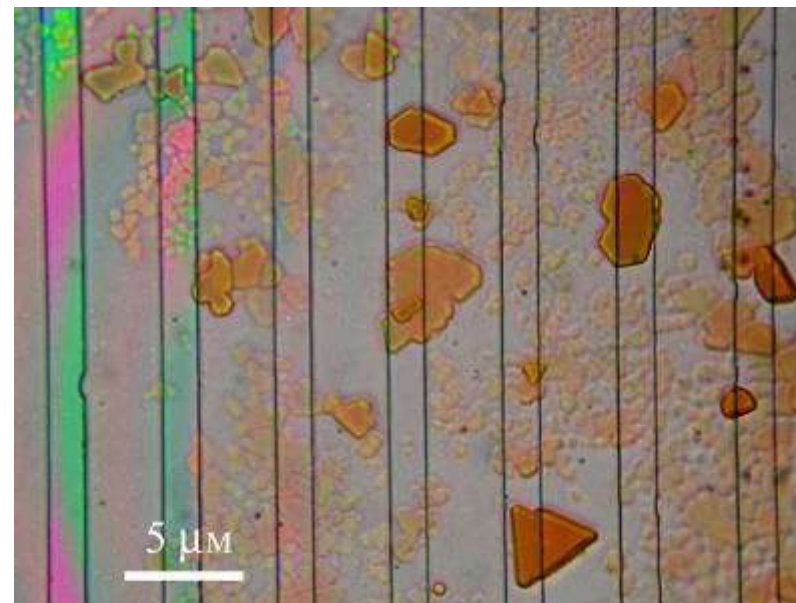
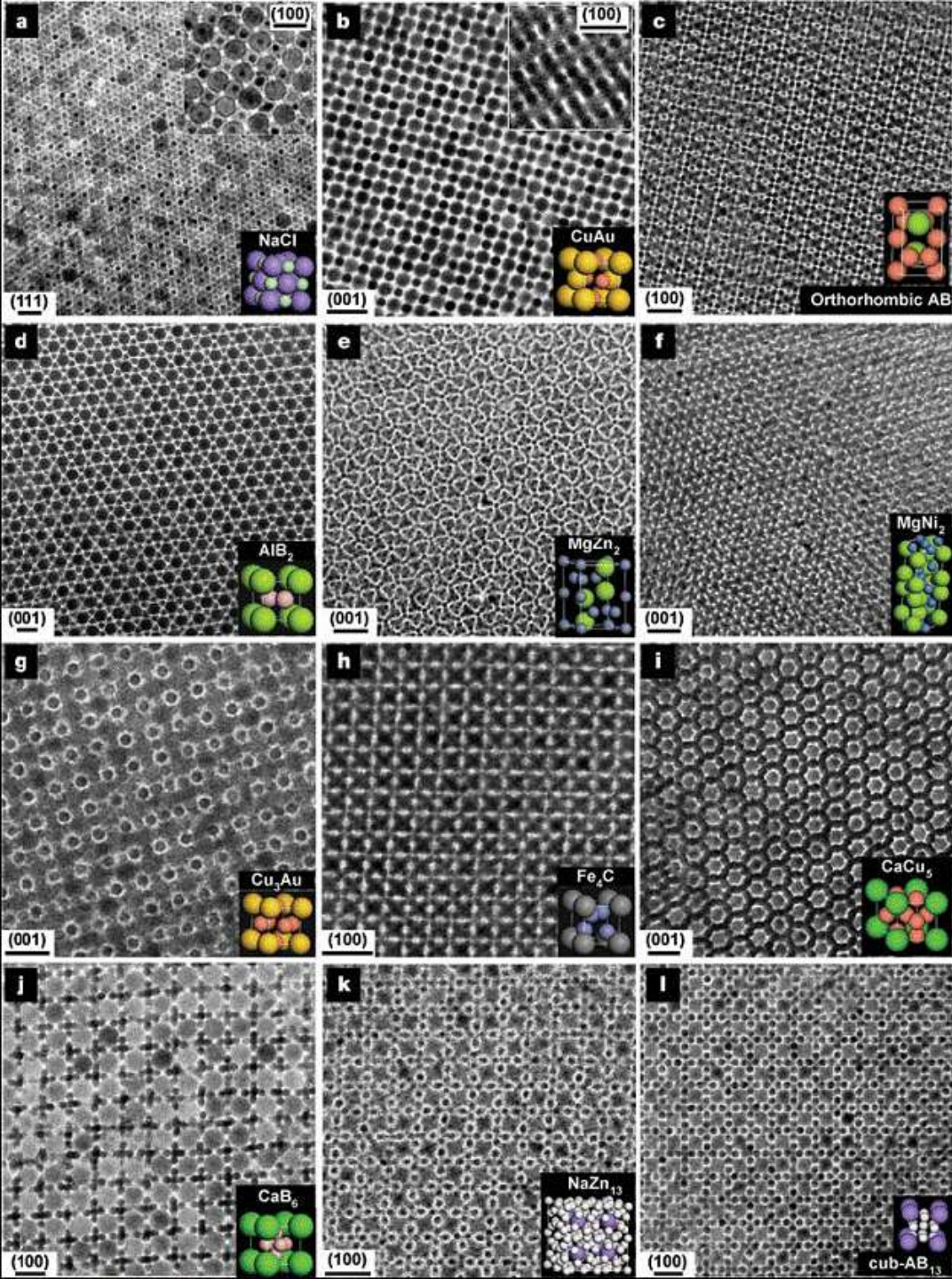


Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a-d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM Fe³⁺.

Самосборка наноструктур

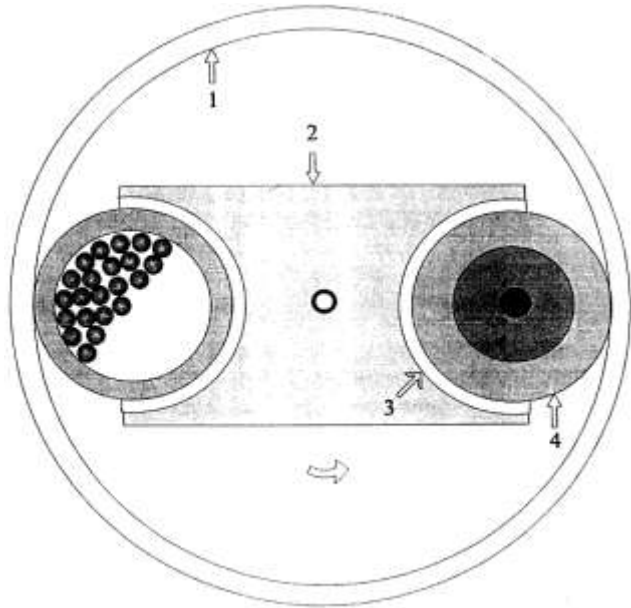


Коллоидный кристалл из квантовых точек (ФНМ МГУ)

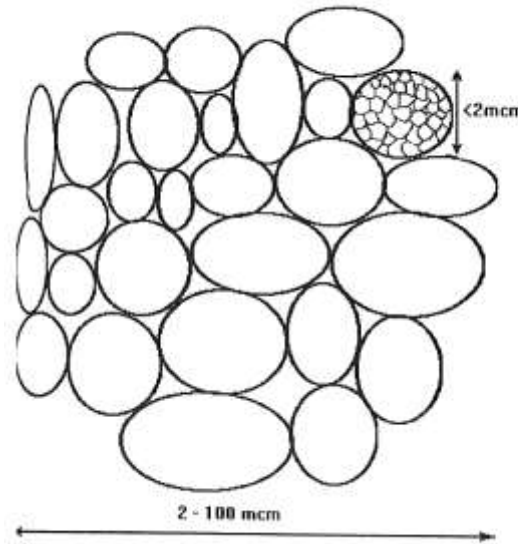
Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «сверху - ВНИЗ»

- Помол
- Физические и химические методы осаждения из газовой фазы
- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

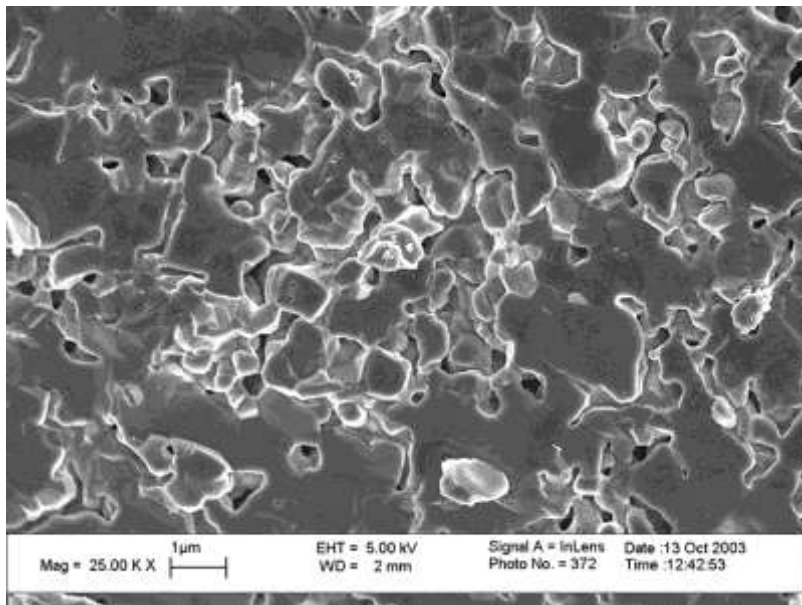
Помол-формование-спекание



Мельница планетарного типа



Агрегаты субмикронных частиц

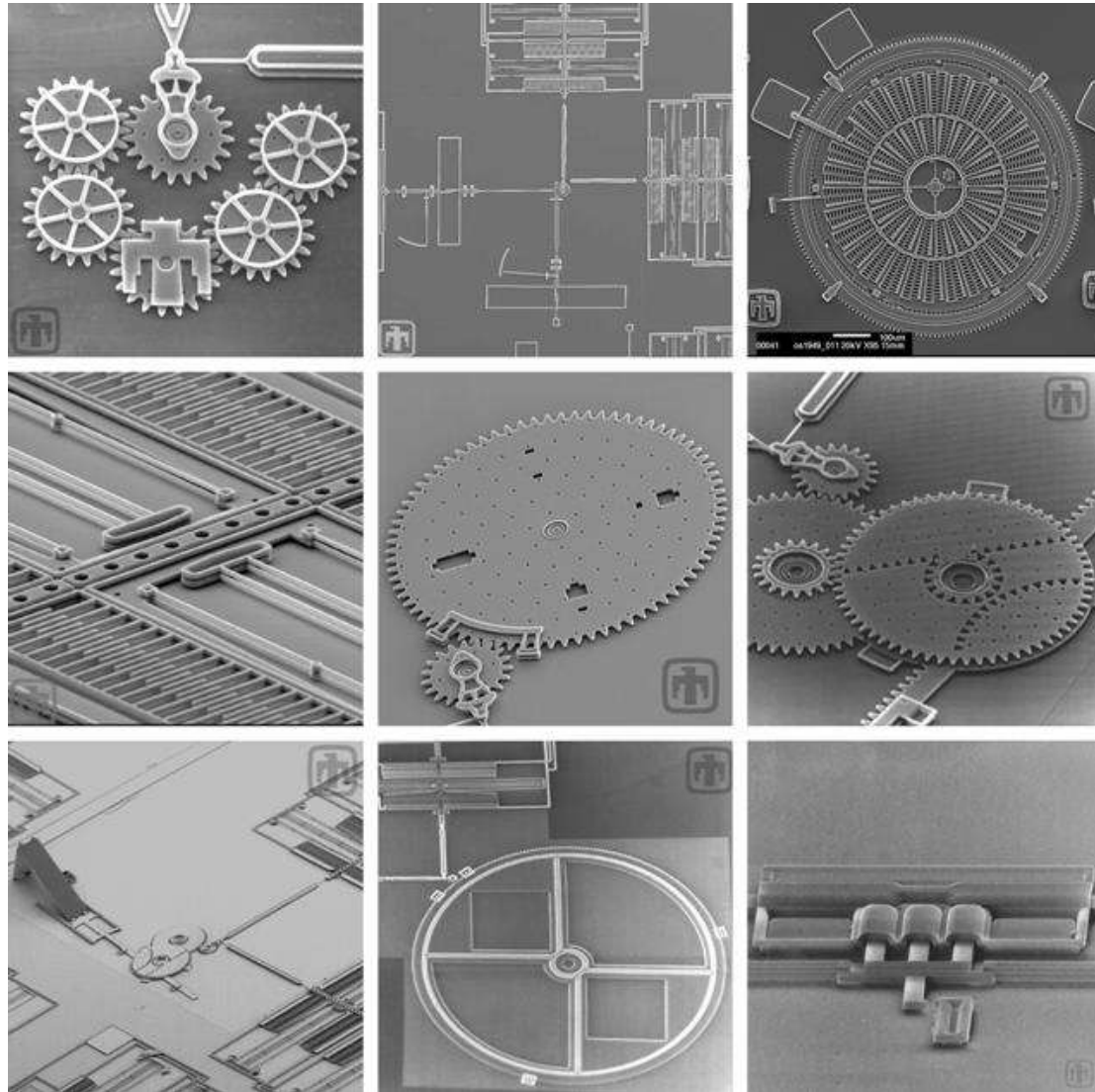
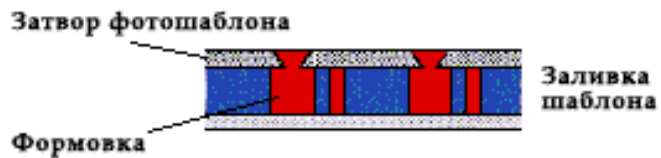
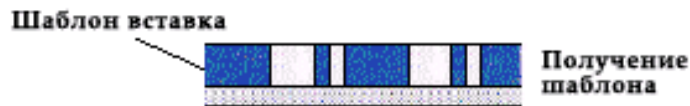
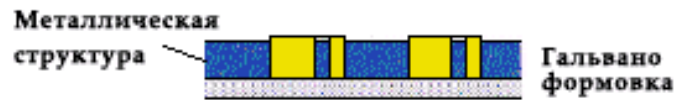
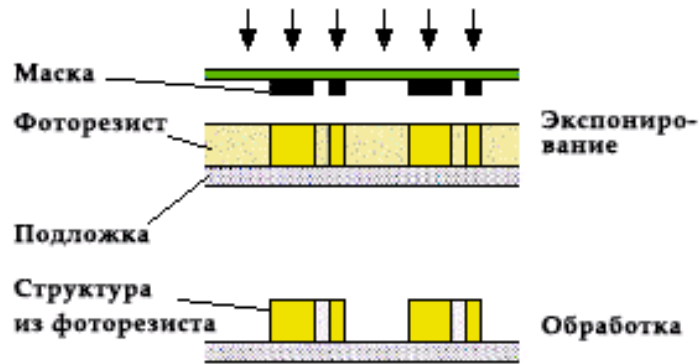


спекание

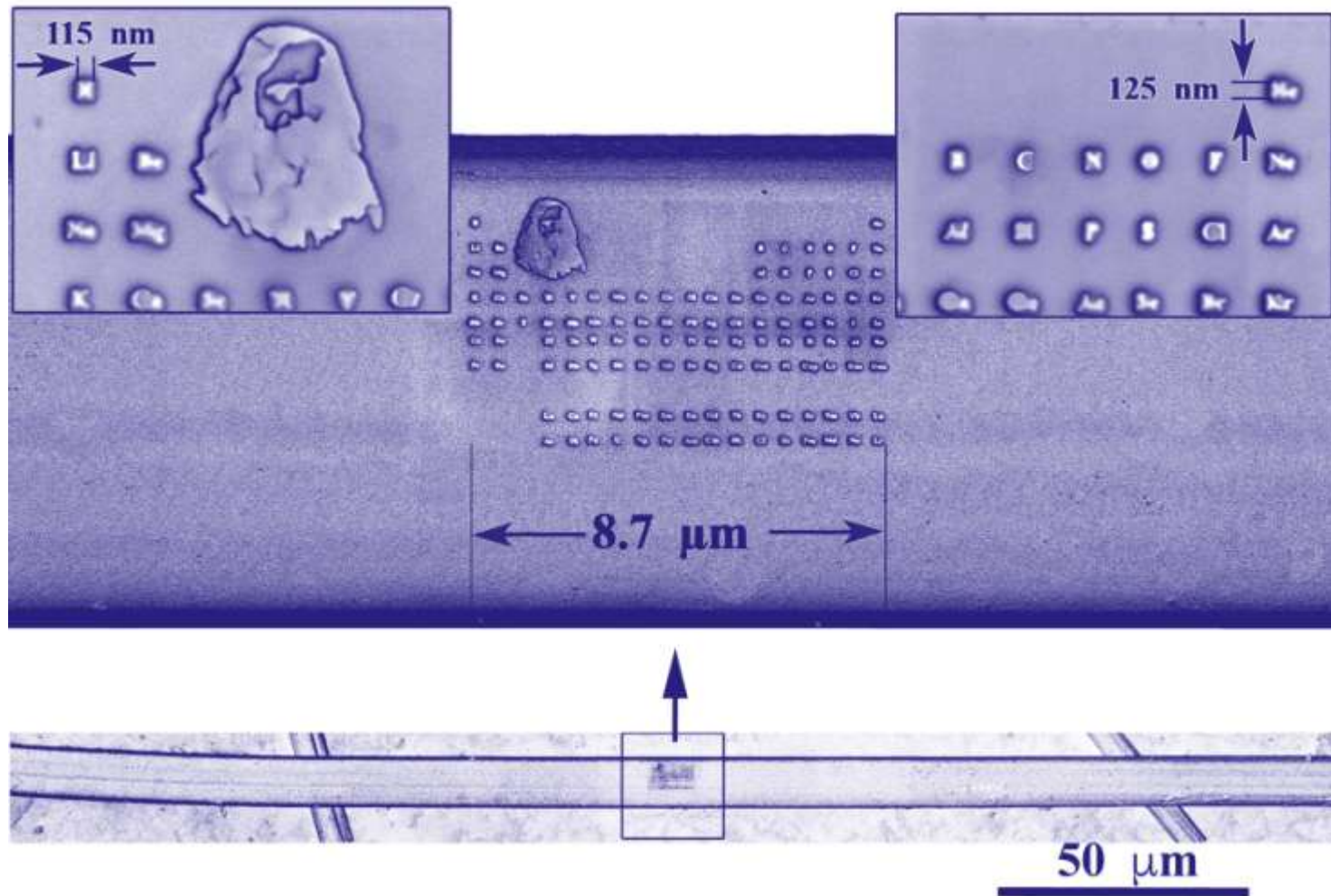
формование

«зерна»+перешейки+поры

MicroElectroMechanicSystems

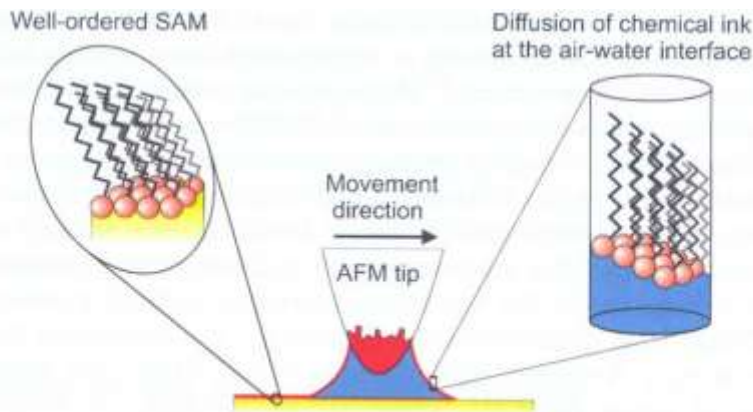


Литография фокусированным пучком заряженных частиц



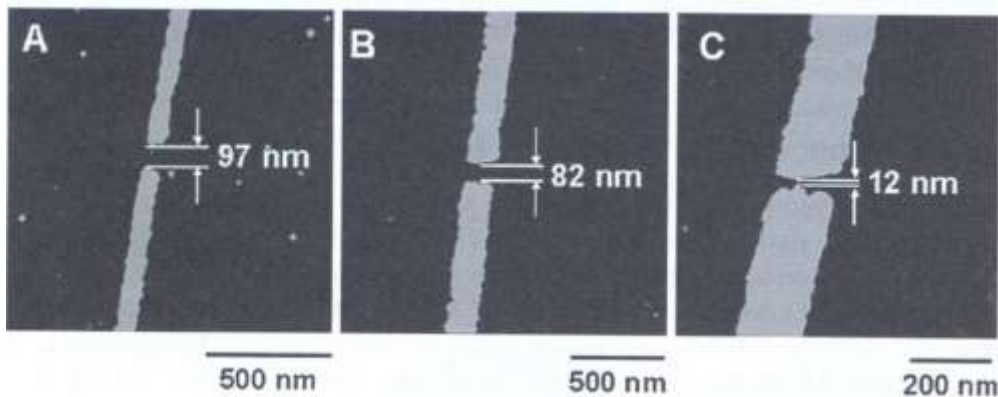
The Periodic Table of Elements (see the inset) depicted on a hair – thick fiber of the most popular “nanoelement” carbon by a focused beam of Eca – Aluminium (Gallium) predicted by the Table’s Father Dmitry Mendeleev (the original picture is presented by courtesy of N.A.Arkhara, A.S.Orekhov and A.S.Orekhov, Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences)

Принцип Dip-реп-наноитографии

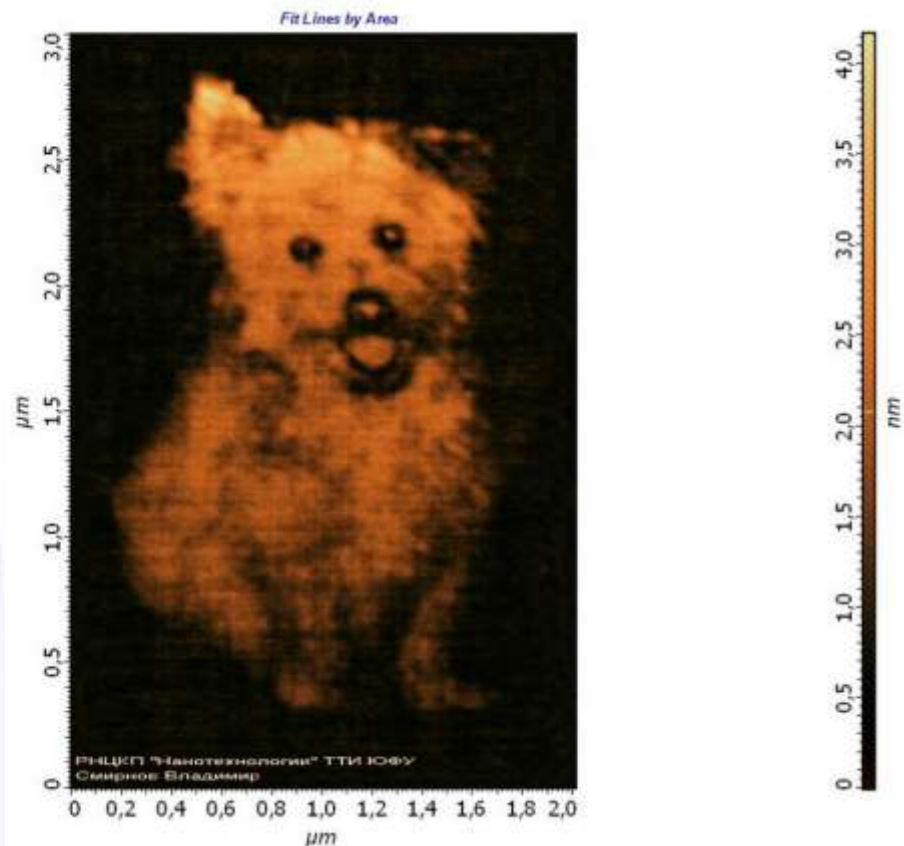


Principle behind DPN.

Перенос монослоя с нанокapлей



Nanolines with nanogaps made by DPN.



АСМ-зображення отримано зондовою наноитографією методом локального анодного окислення тонкої плівки титана на СЗМ [Solver P47 Pro](#) ("НТ-МДТ", г. Зеленоград) в полуконтактному режимі АСМ, кантилеверами NSG11 з проводячим W_2C покриттям, при відносній вологості 70%.

Основные методы «мокрой и мягкой» химии:

- соосаждение
- золь-гель метод
- пиролиз аэрозолей
- сольвотермальная обработка
- криохимическая технология

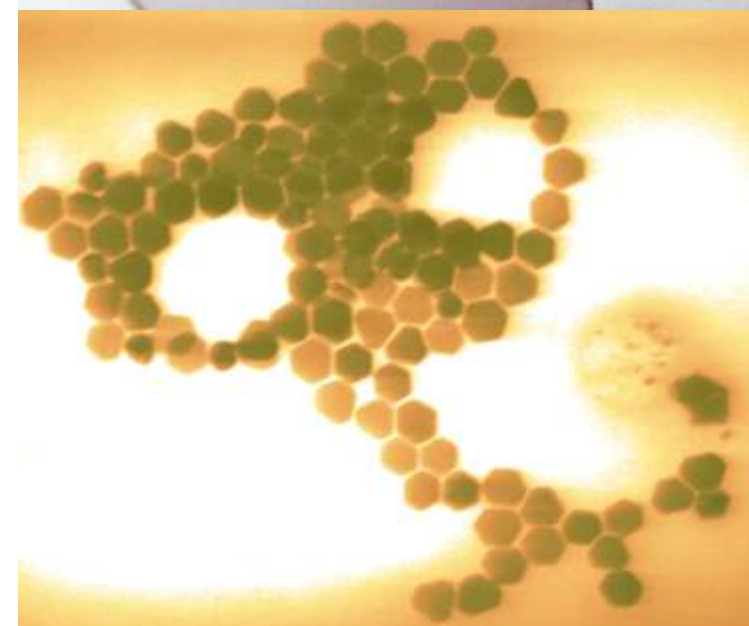
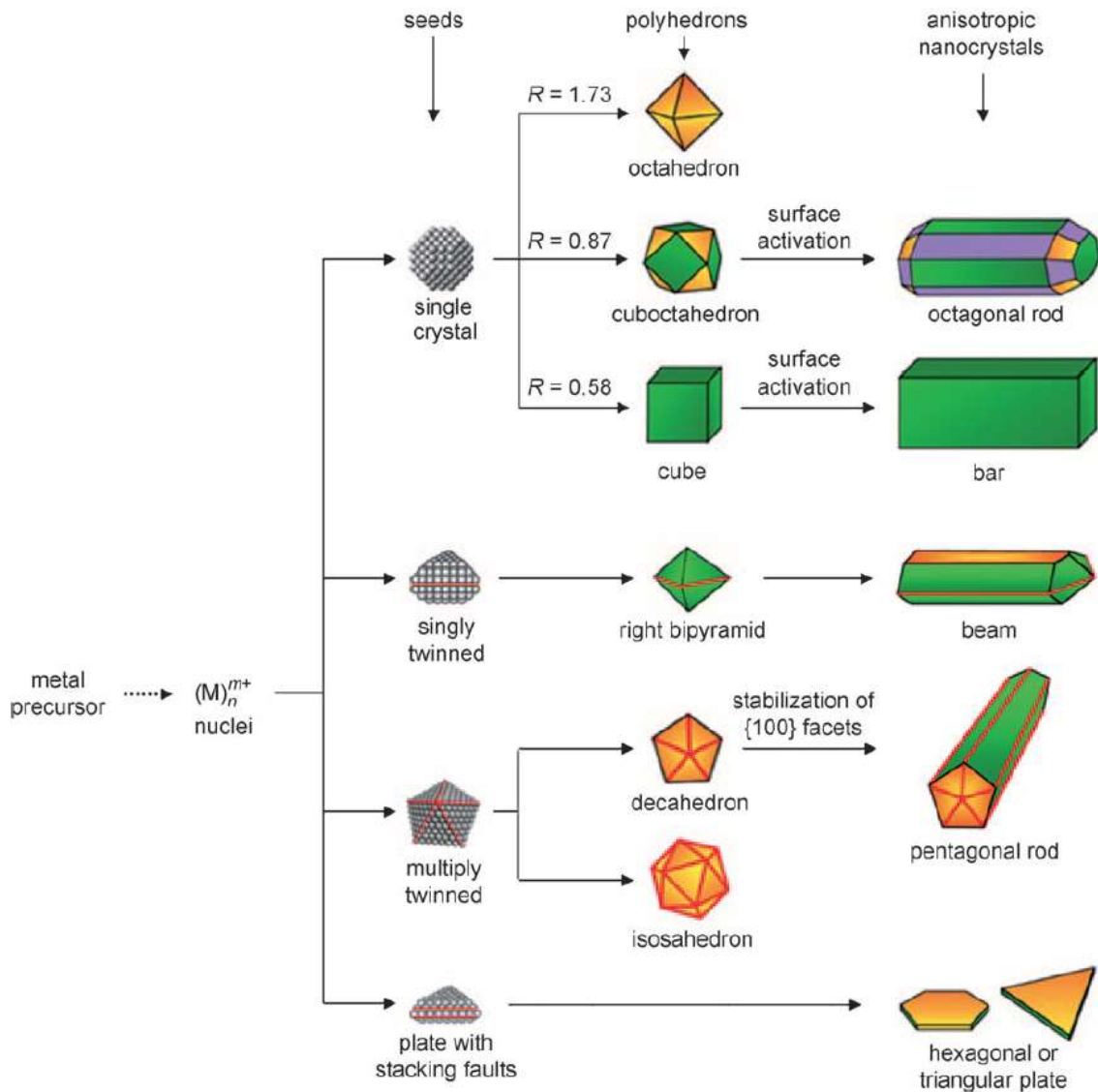


Figure 5. Reaction pathways that lead to fcc metal nanocrystals having different shapes. First, a precursor is reduced or decomposed to form the nuclei (small clusters). Once the nuclei have grown past a certain size, they become seeds with a single-crystal, singly twinned, or multiply twinned structure. If stacking faults are introduced, then plate-like seeds will be formed. The green, orange, and purple colors represent the $\{100\}$, $\{111\}$, and $\{110\}$ facets, respectively. Twin planes are delineated in the drawing with red lines. The parameter R is defined as the ratio between the growth rates along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions (modified with permission from ref. [26], copyright 2007 Wiley-VCH).

Нанобиочастицы

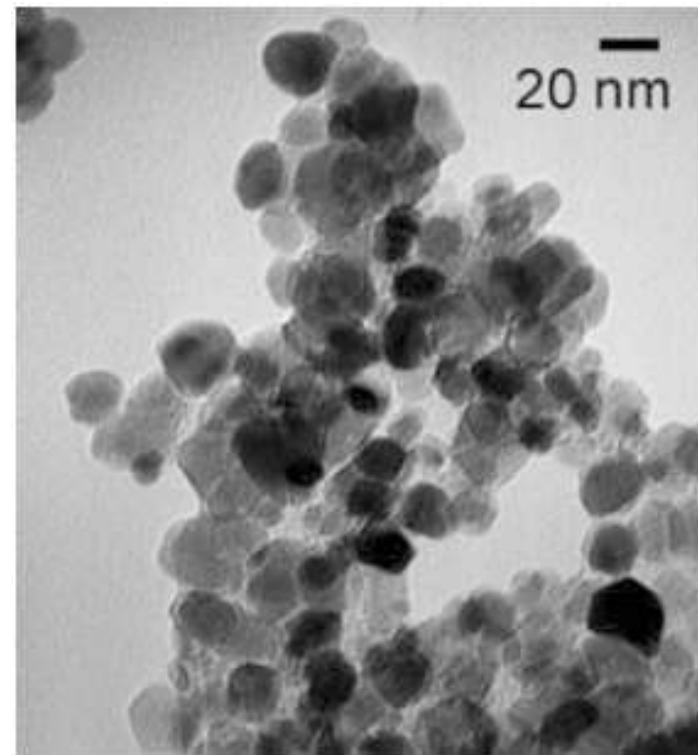
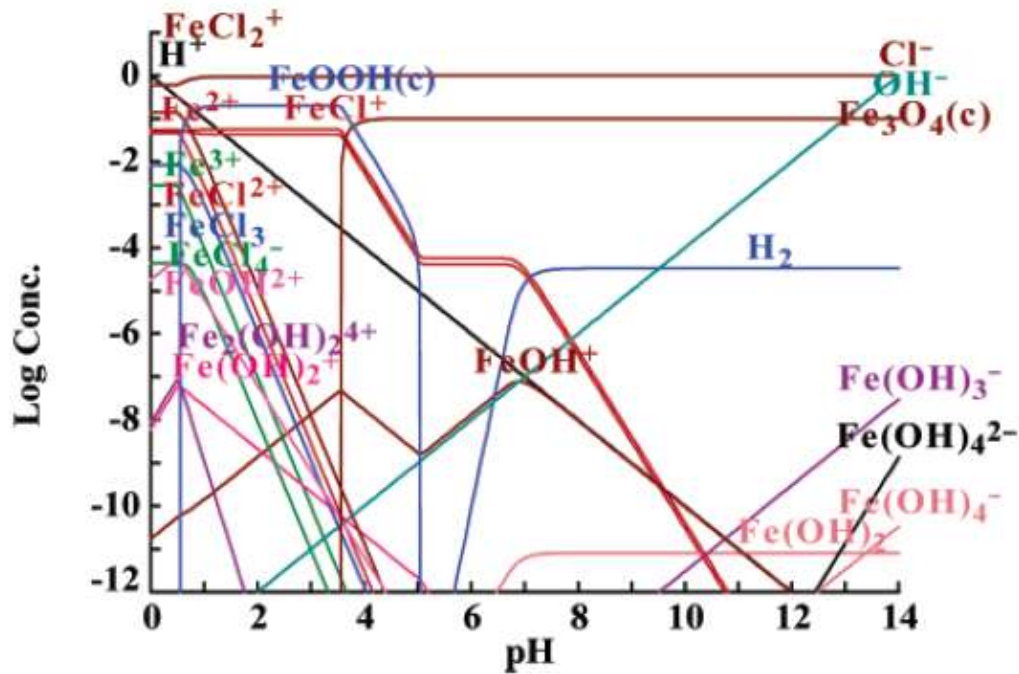
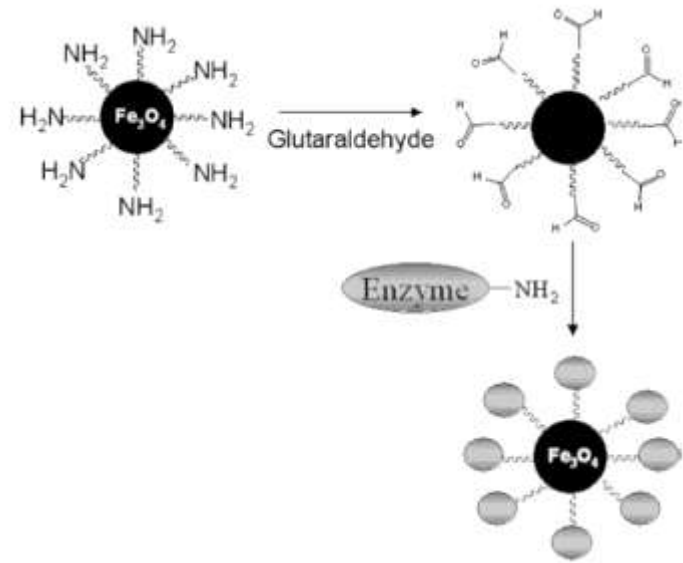
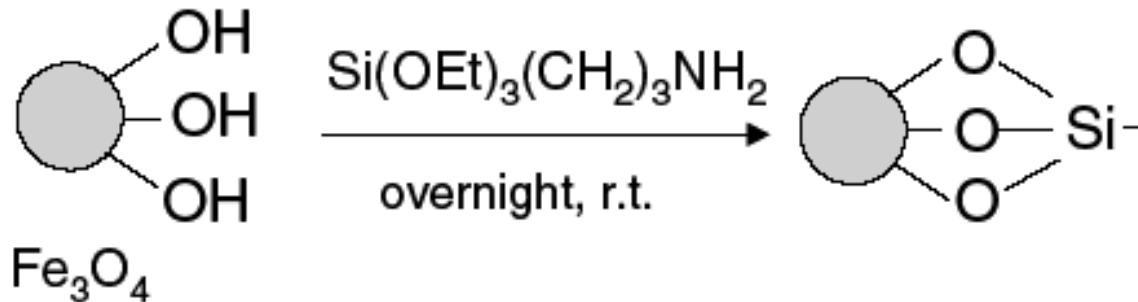
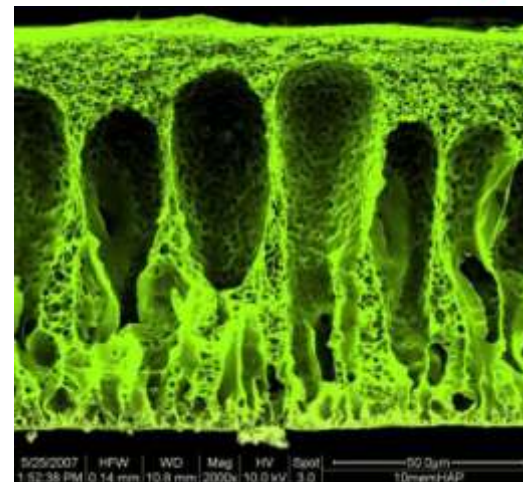
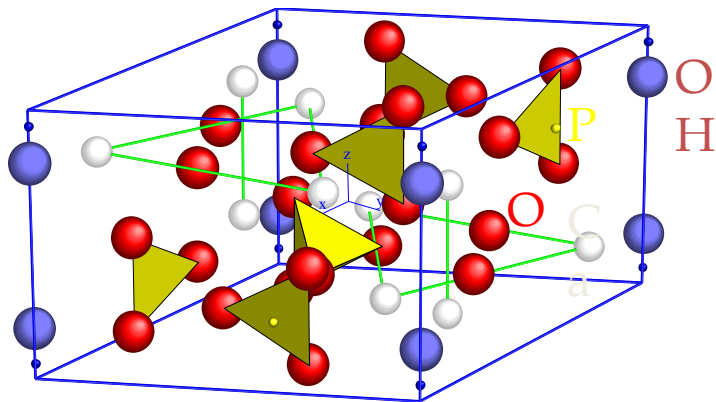
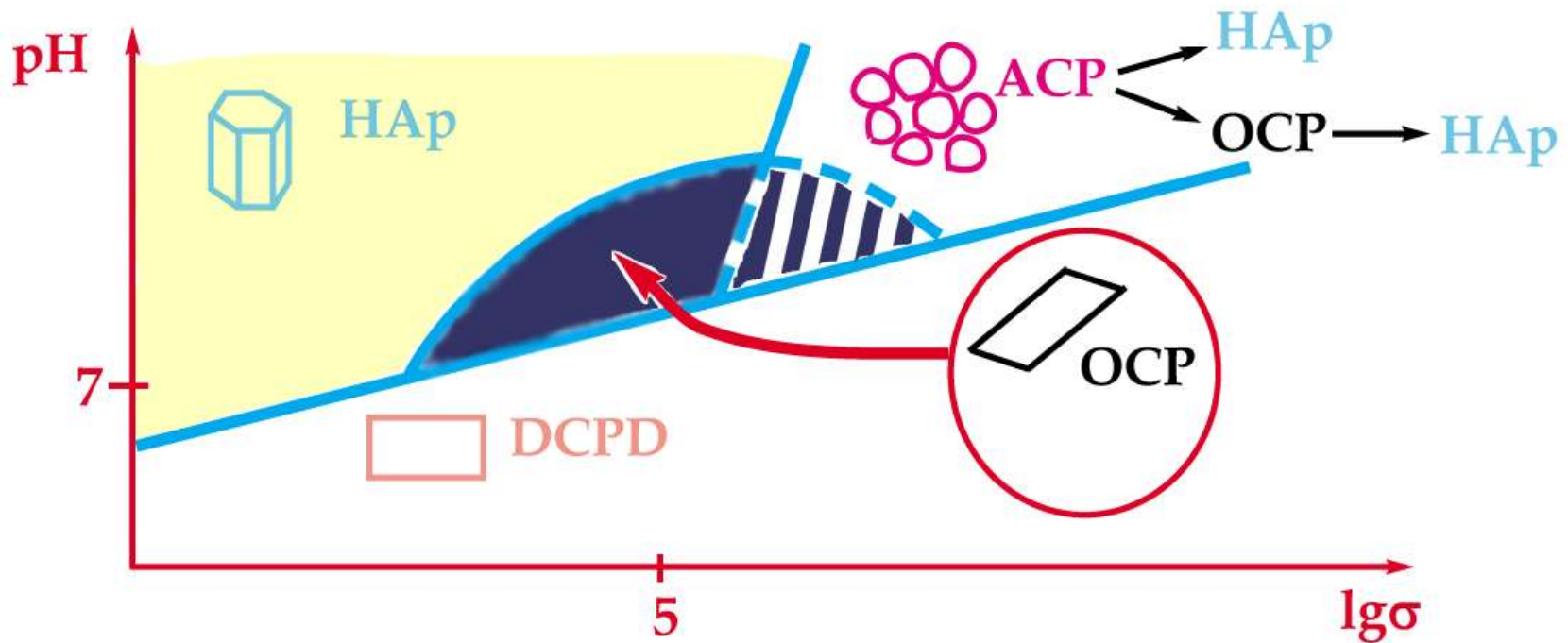


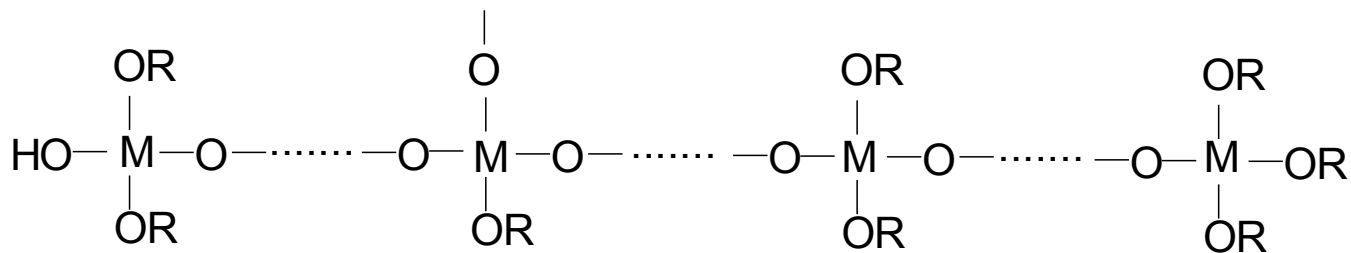
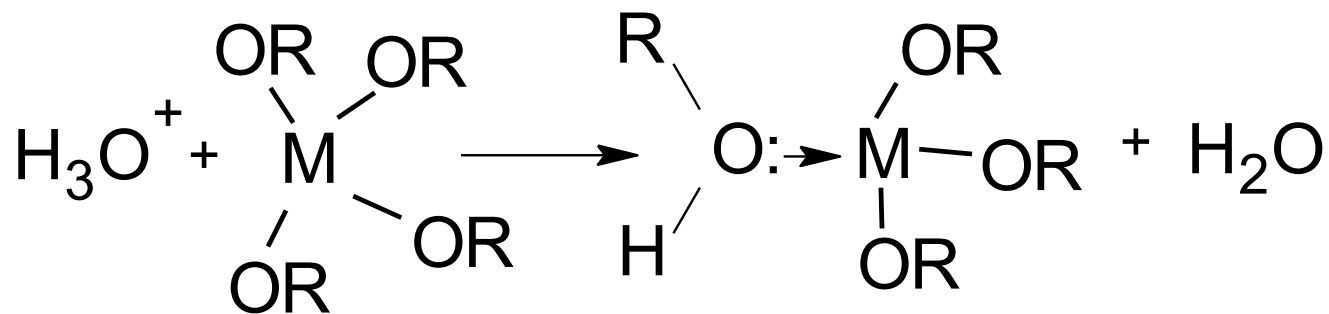
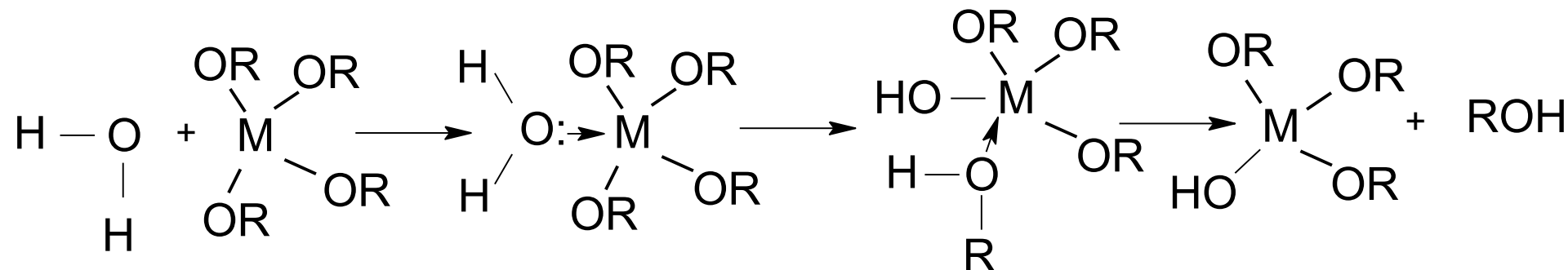
Figure 2. Thermodynamic calculations of the concentrations of all Fe^{2+} and Fe^{3+} species formed at different solution pHs. Initial conditions are $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$, and $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$.



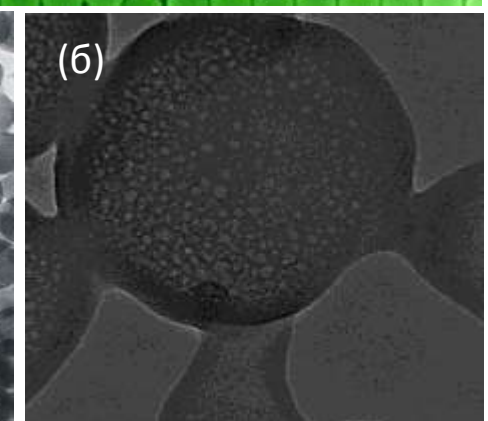
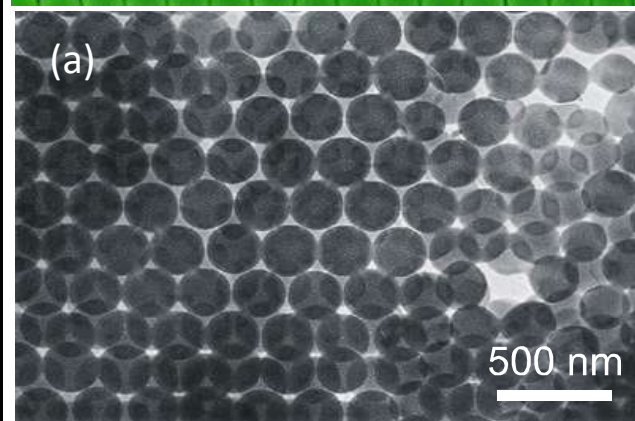
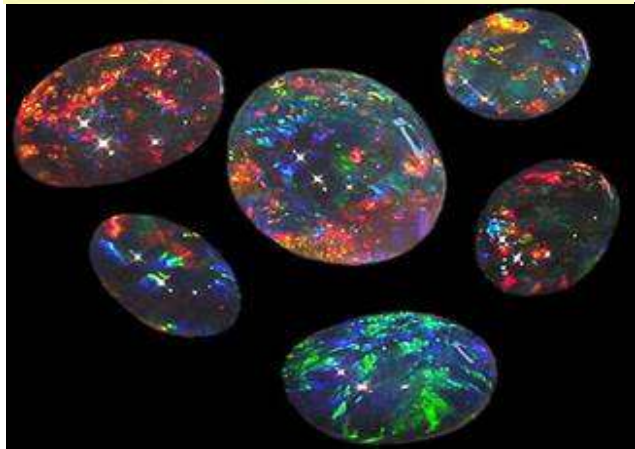
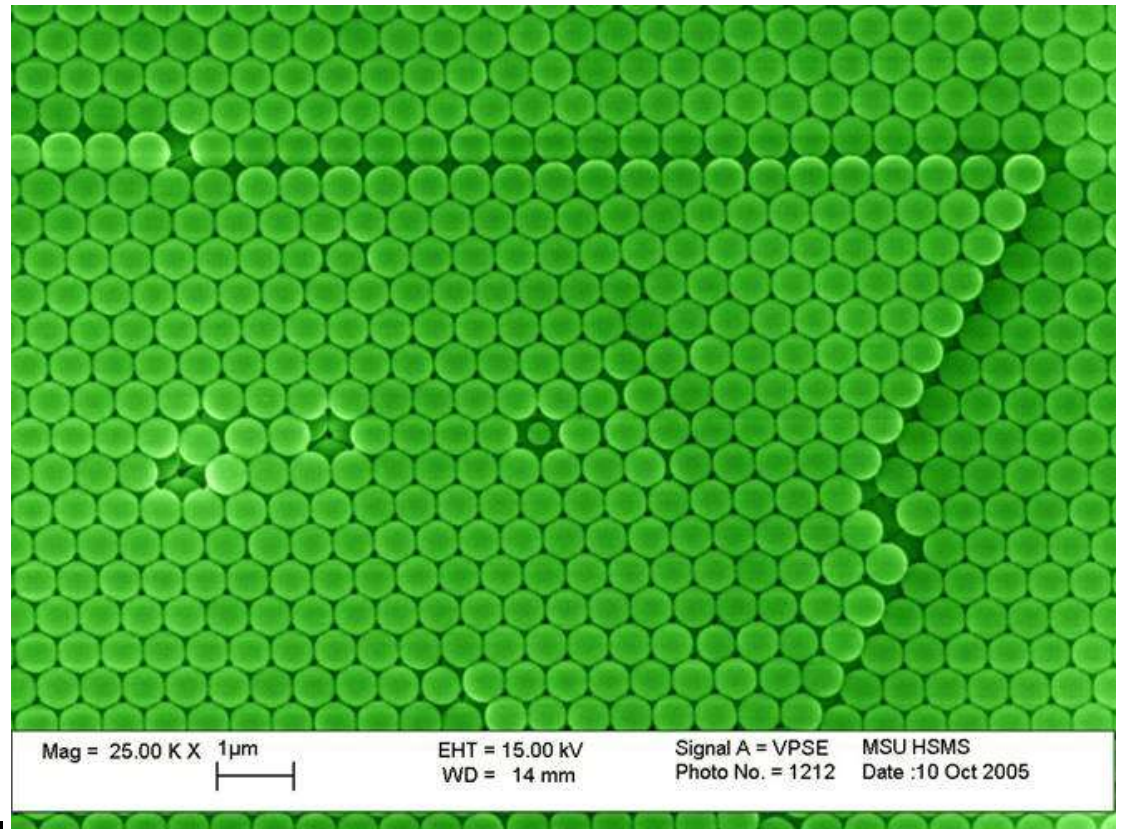
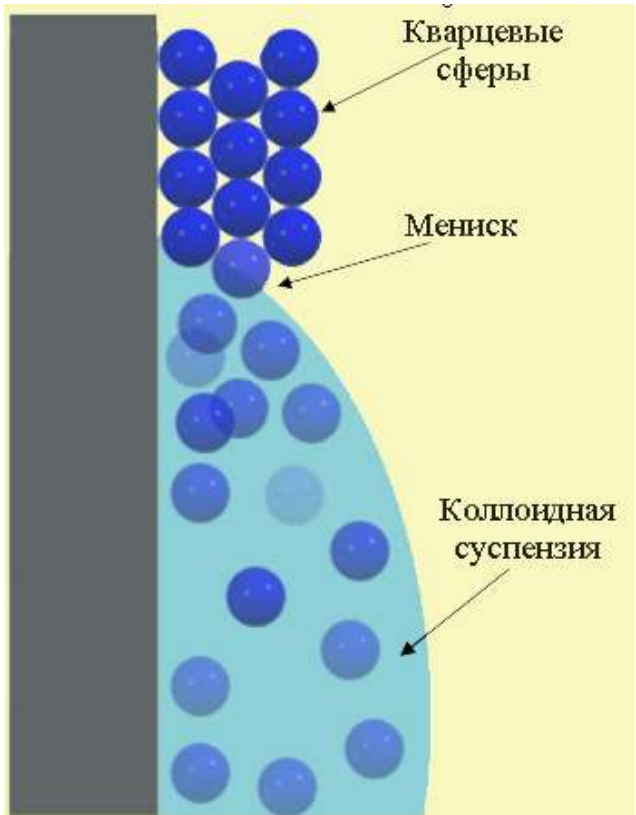
ГАП: влияние условий синтеза



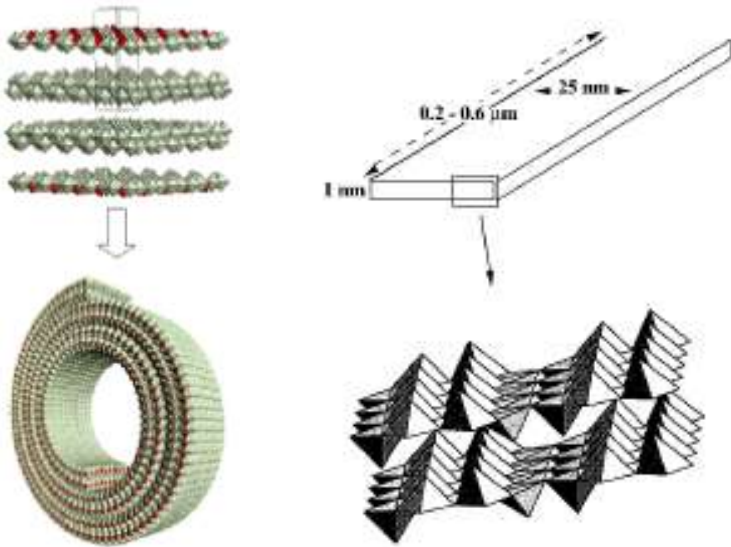
Гидролиз



Фотонный кристалл



Наноструктурированные оксиды ванадия



(a)
Hydrated powder

One dimensional swelling

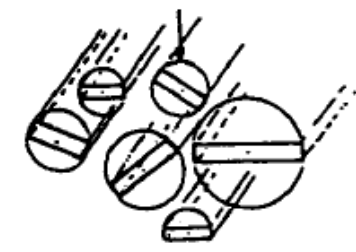


(b)
Inelastic paste



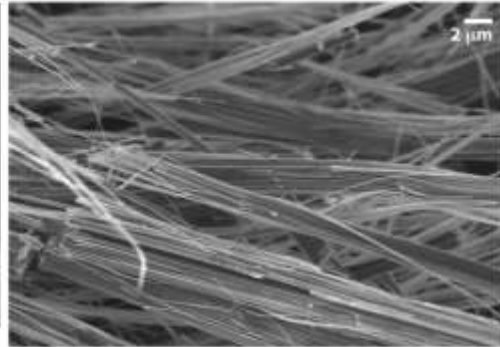
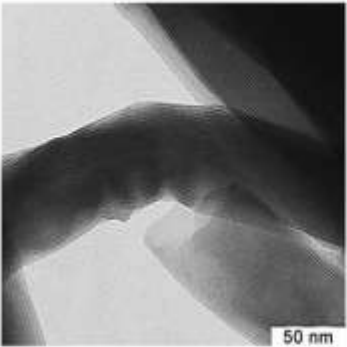
Cooperative rotation possible

(c)
Thixotropic elastic gel



Free rotation possible

(d)
Viscous liquid



VO₂ polyhedra

a.

b.

c.



[VO(OH)₂(H₂O)₂]²⁺ polyhedra with different orientation

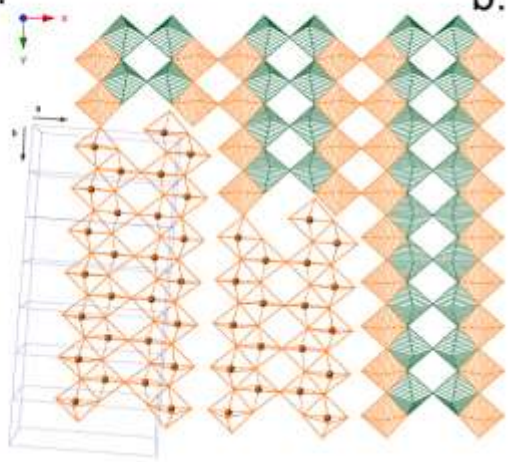
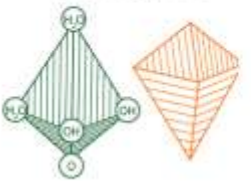
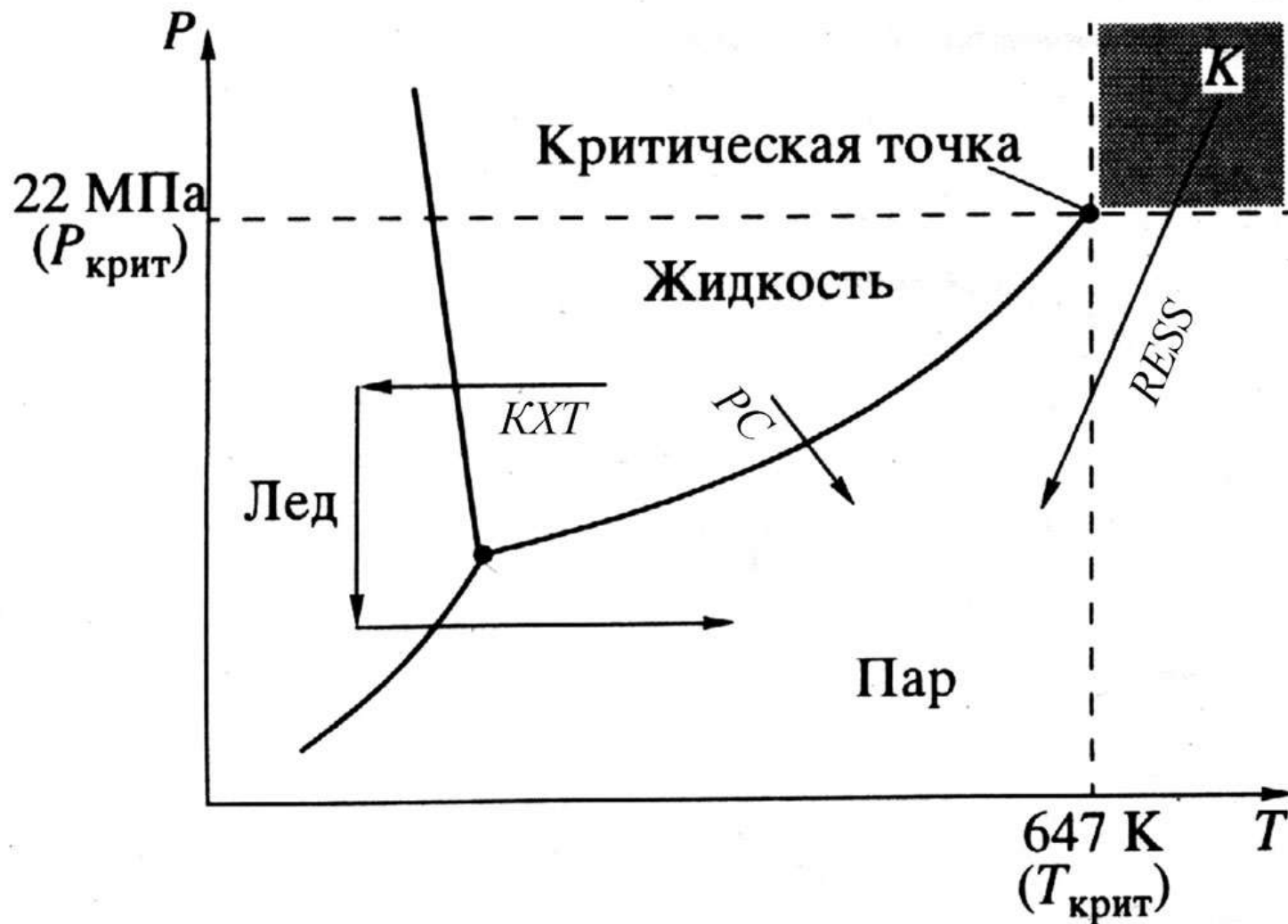
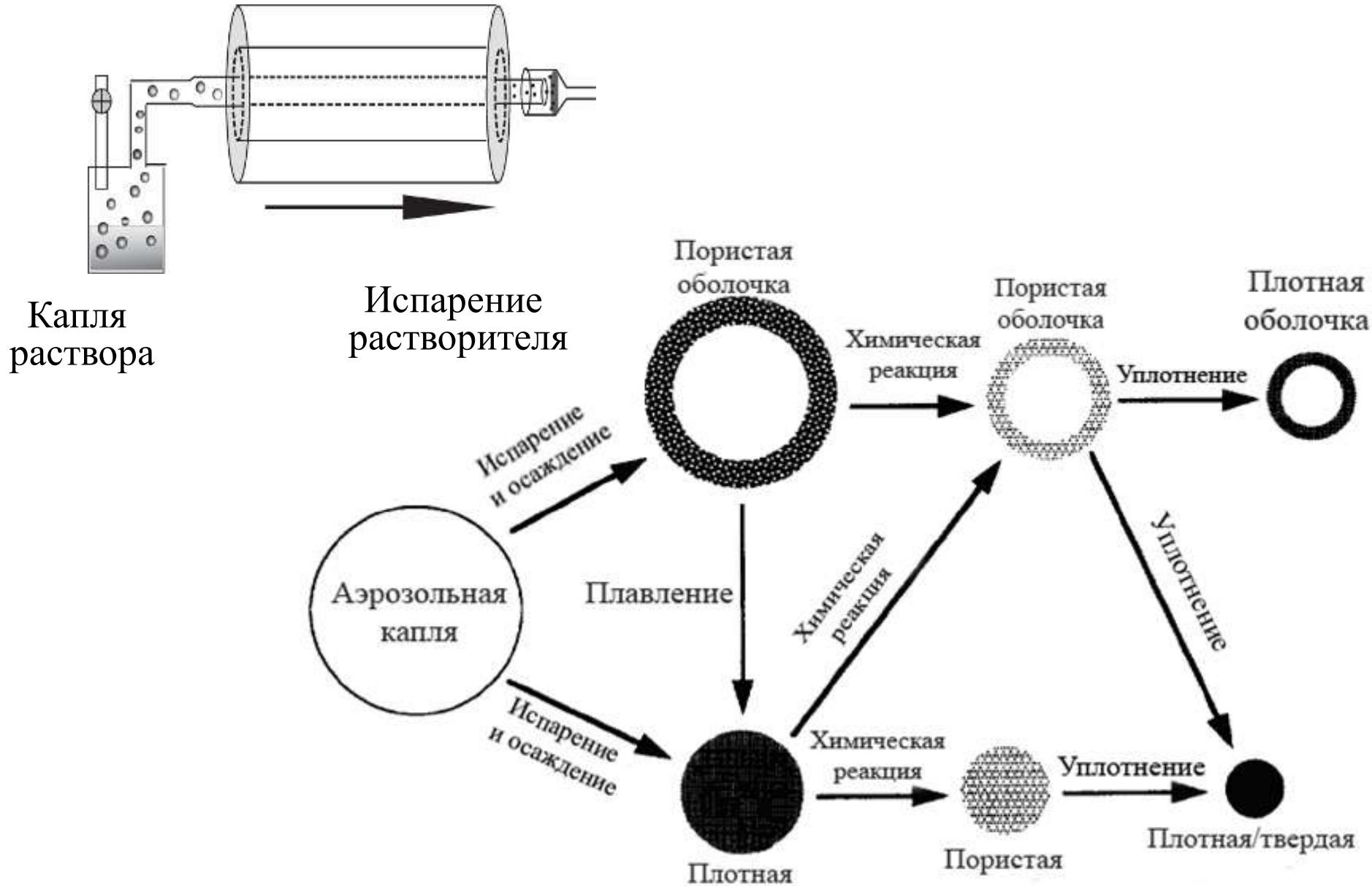


Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

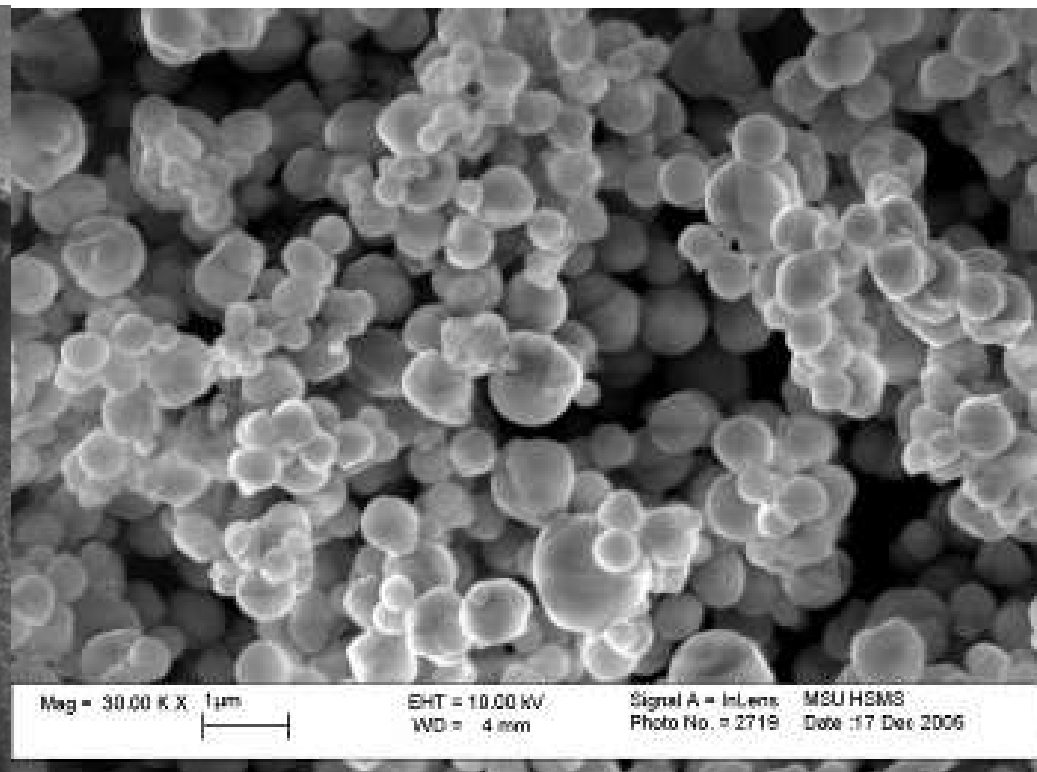
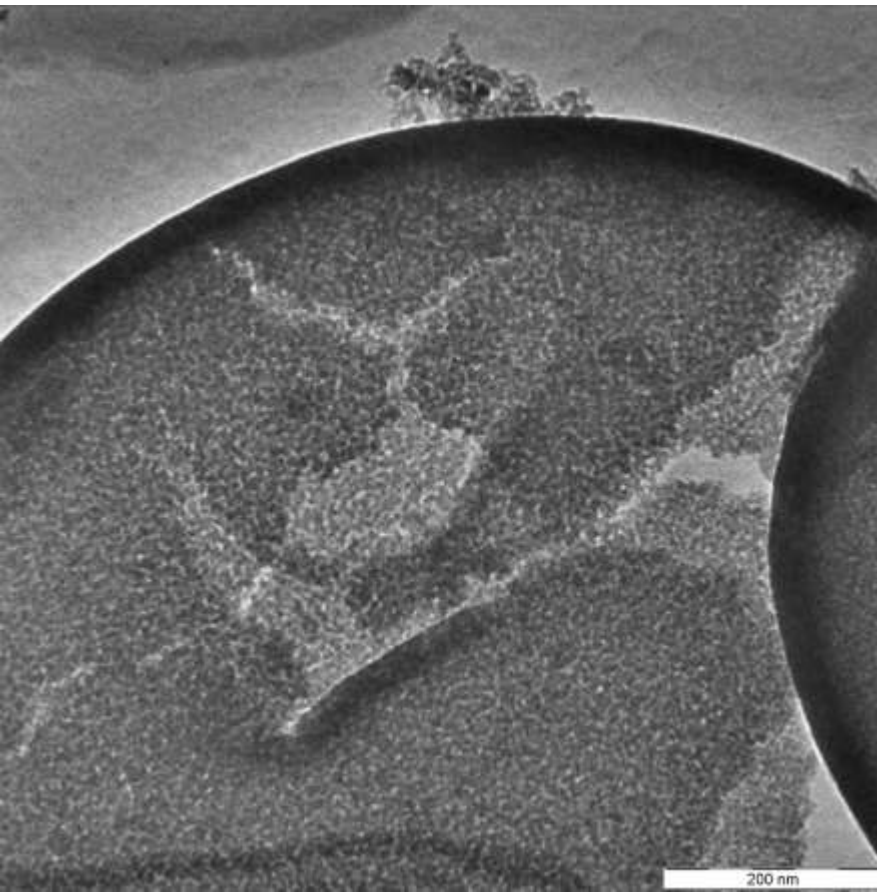
Методы химической гомогенизации



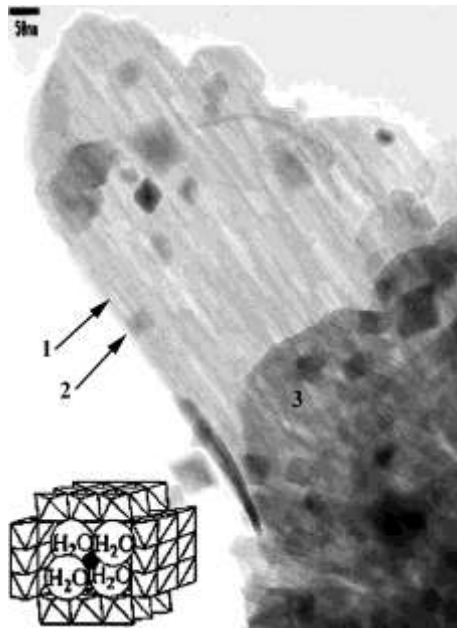
Пиролиз аэрозолей



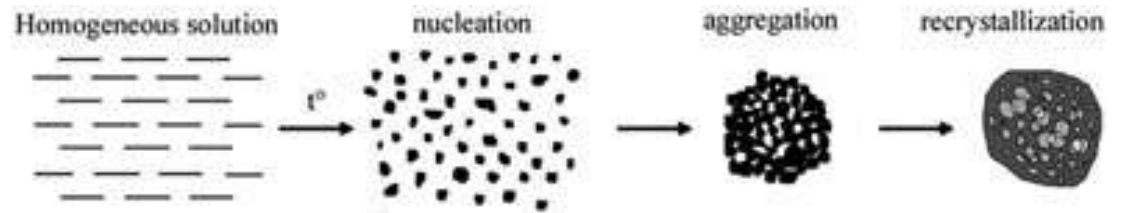
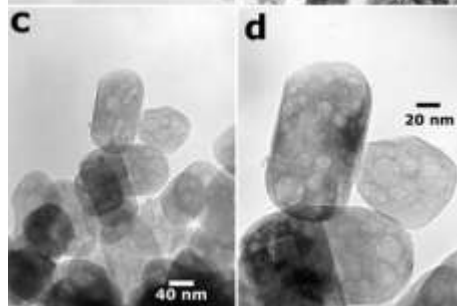
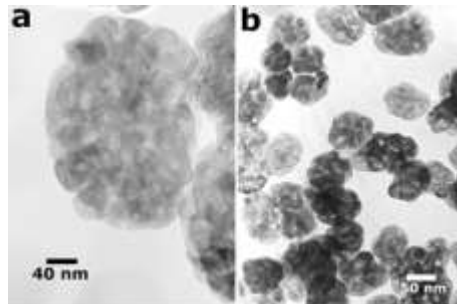
Магнитные оксиды железа (SPION) в соляных капсулах



Гидротермальный синтез

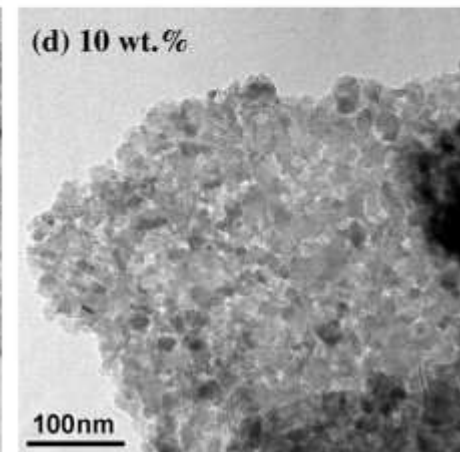
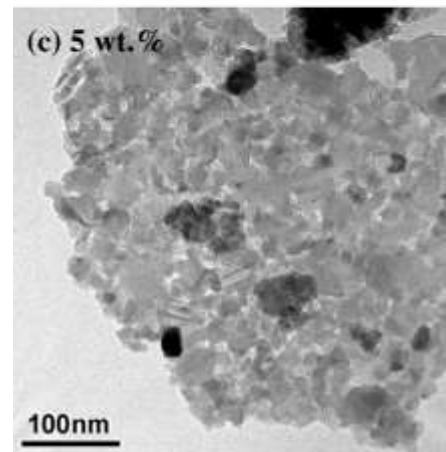
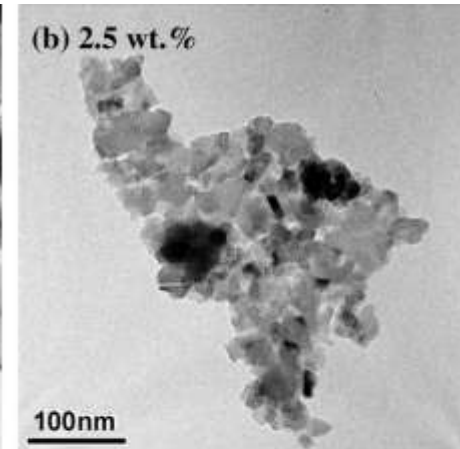
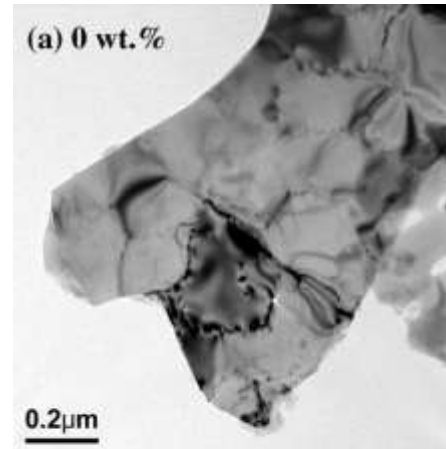
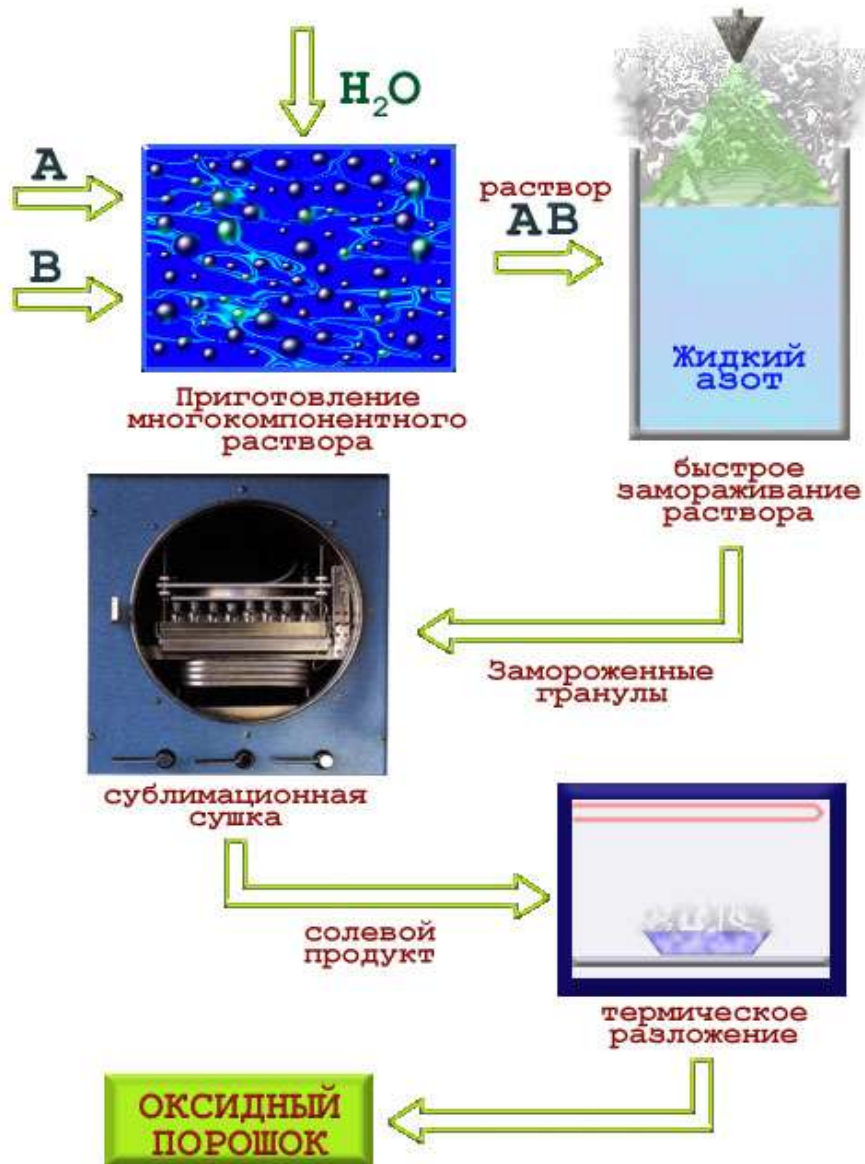


Тодорокит
 $Mg_xMnO_2 \cdot yH_2O$



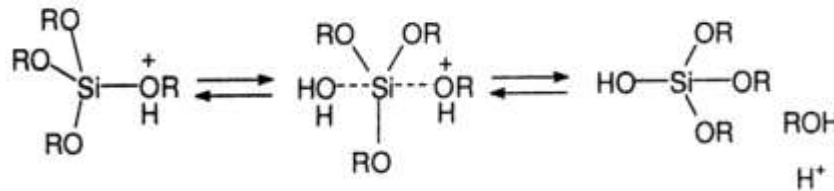
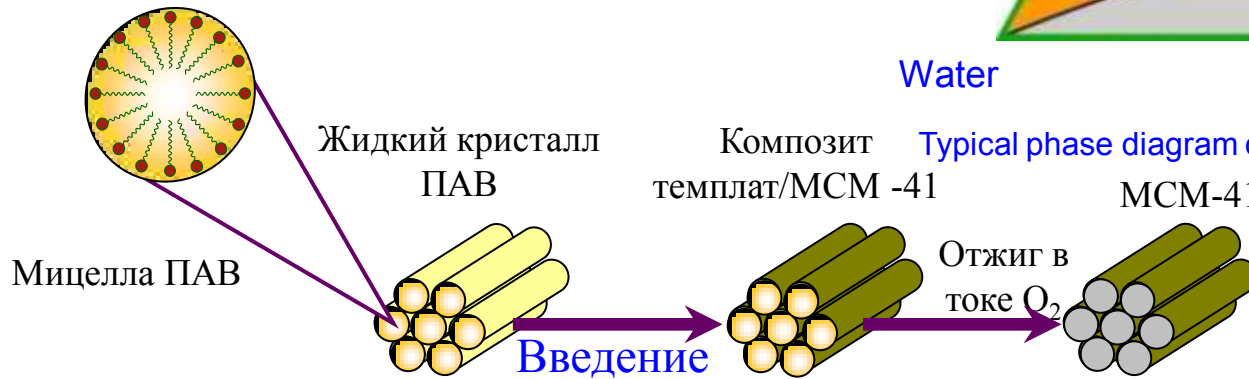
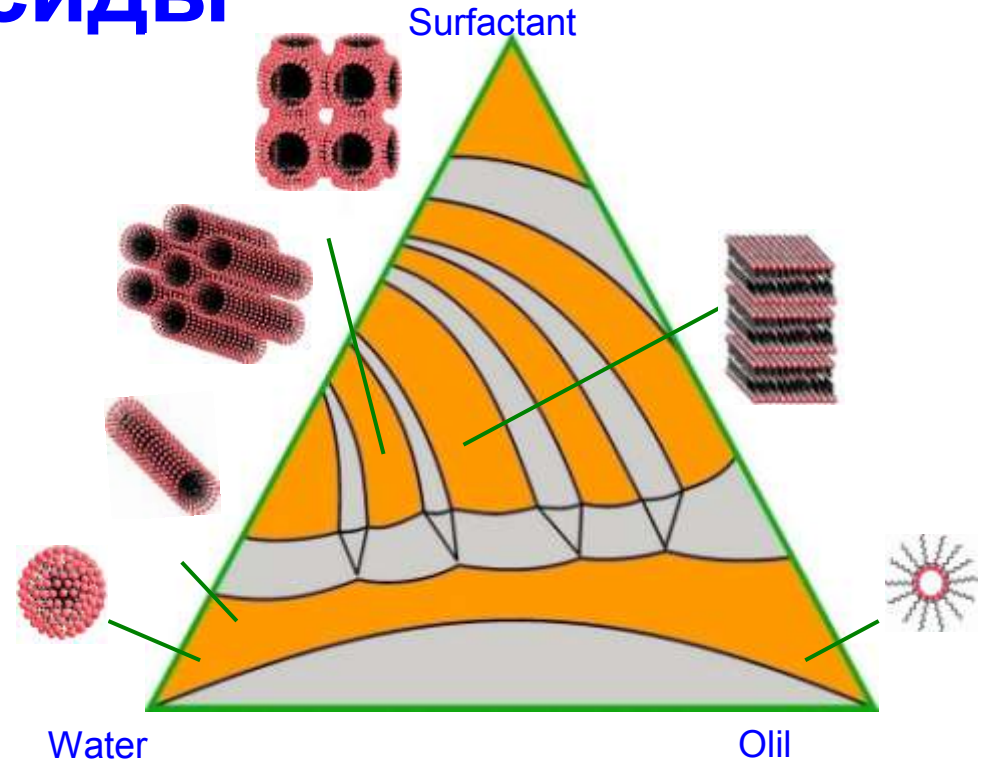
A scheme of mesoporous TiO_2 particles formation.

СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц

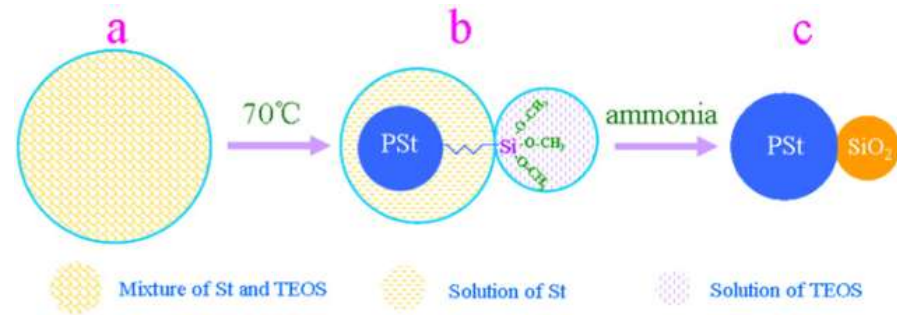
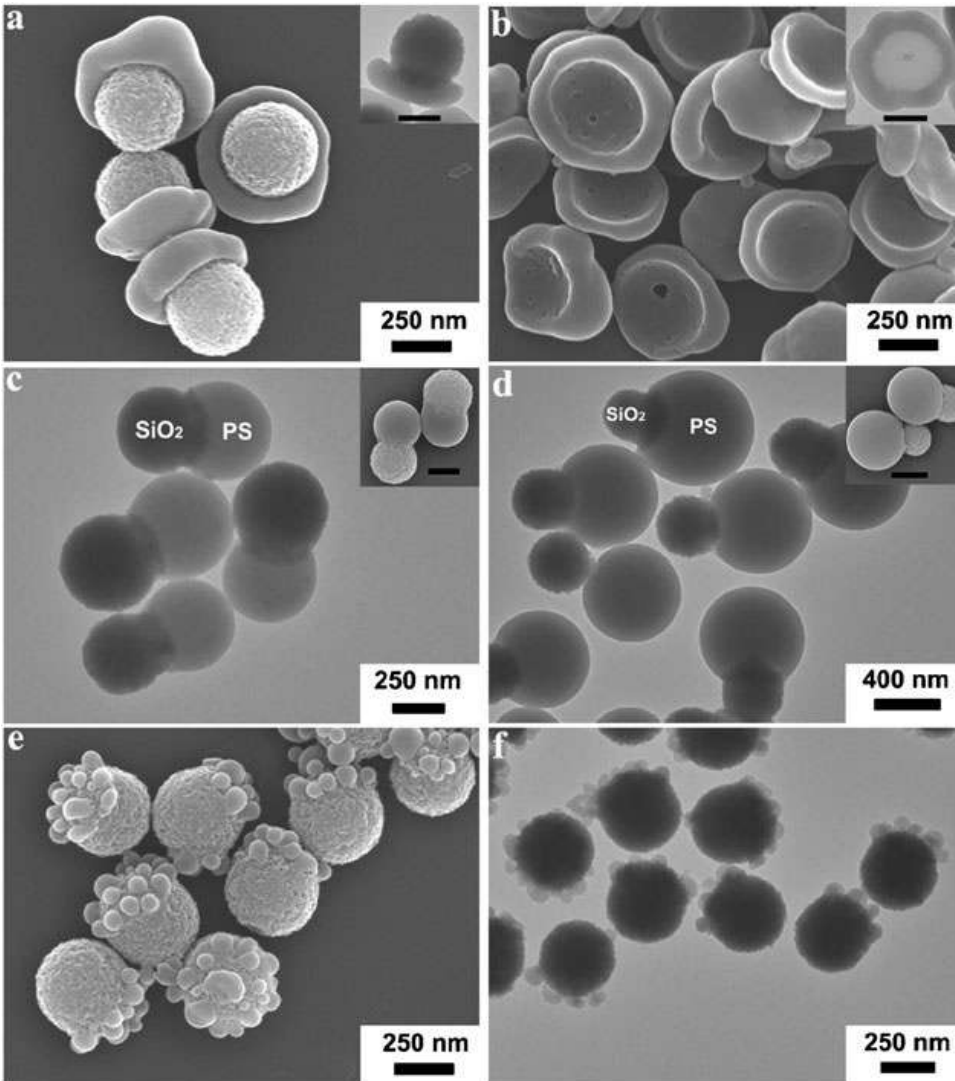


Одномерные реакторы

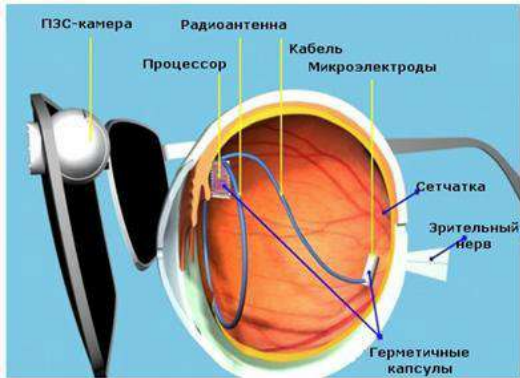
↓ карбонил железа, ...

Магнитный нанокompозит

SiO₂-полистирол (частицы - янусы)

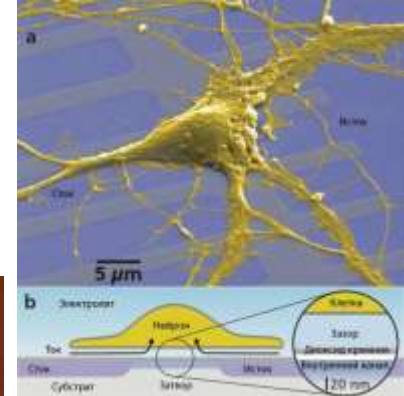
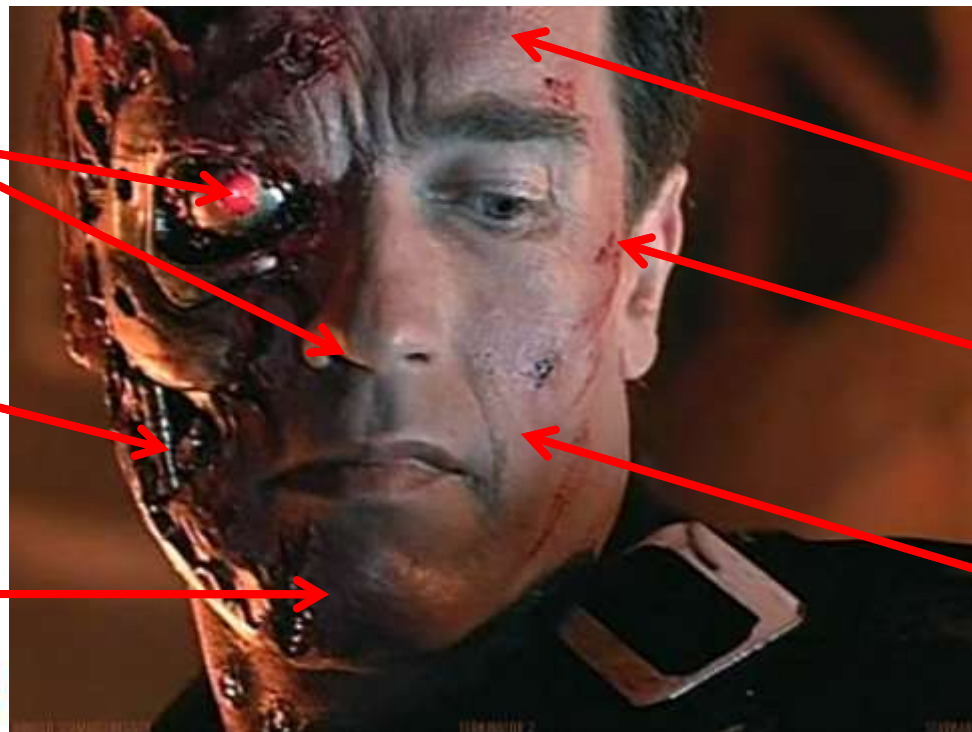
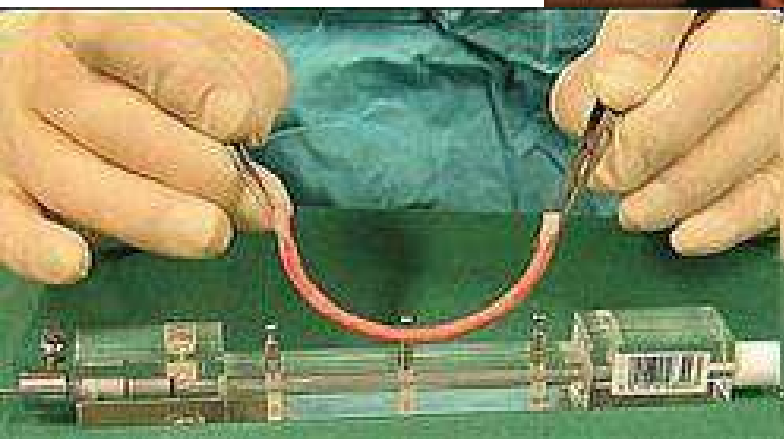
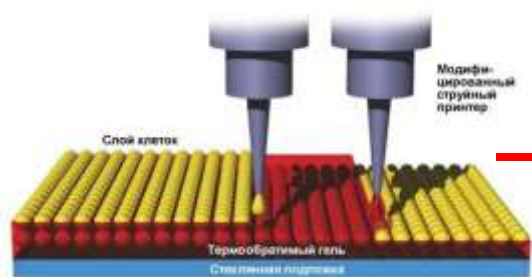


Материалы для биологии



Сенсоры

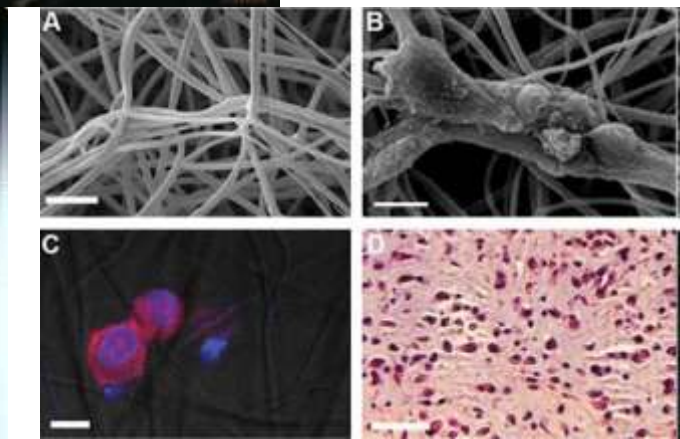
Нанокерамика и сплавы



Гибридные материалы

Терапевтические, диагностические наночастицы

Полимеры, нанокompозиты



Периодическая таблица наноэлементов

