

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

Наноматериалы и нанотехнологии

Методические указания к самостоятельной работе

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
подготовки магистров 240100.68 «Химическая технология»
в качестве электронного издания для самостоятельной работы

Кемерово 2013

Рецензенты:

Горюнова И.П. – к.х.н., доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Пучков С.В. – к.х.н., доцент, зам. председателя учебно-методической комиссии направления подготовки 240100.68 «Химическая технология»

Черкасова Елизавета Викторовна. Наноматериалы и нанотехнологии [Электронный ресурс]: методические указания к самостоятельной работе для студентов направления подготовки магистров 240100.68 «Химическая технология» / Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина. – Электрон. дан. – Кемерово: КузГТУ, 2013. – Систем. требования: Pentium III; ОЗУ 8 Мб; Windows 98; мышь. – Загл. с экрана

Включают перечень вопросов для текущего контроля знаний студентов в виде письменного опроса по дисциплине «Наноматериалы и нанотехнологии». К каждой теме дан перечень того, что студенты должны знать и уметь. Приведены примеры решения задач или упражнений и домашние задания, способствующие более полному изучению материала. Приведен список рекомендуемой литературы. Предназначено для направления подготовки магистров 240100.68 «Химическая технология».

© КузГТУ
© Черкасова Е.В.
Черкасова Т.Г.
Татарина Э.С.

ПЛАН
самостоятельной работы студентов

Классификация систем по мерности форм дисперсной фазы: нульмерные, одномерные, двух- и трехмерные материалы
Получение наночастиц методом испарения-конденсации. Получение нанопорошков распылением расплавов. Электро- и плазмохимические методы получения наночастиц. Электроэрозионный и детонационный синтезы. Биохимические методы получения наноматериалов.
Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Электродуговой синтез углеродных нанотрубок (УНТ). Методы компактирования порошков. Влияние размерных факторов на свойства наноматериалов. Механические свойства компактных наноматериалов.
Аттестация наноматериалов. Методы определения размерных характеристик. Методы определения элементного и фазового состава. Методы исследования поверхности наноматериалов.
Наноматериалы и защита окружающей среды. Наночастицы в окружающей среде. Использование наноматериалов для защиты окружающей среды. Экология в производстве и применении наноматериалов. Токсикологическое изучение наноматериалов.

Раздел 1

Перечень вопросов для текущего контроля теоретических знаний студентов в виде письменного опроса по теме: **Классификация систем по мерности форм дисперсной фазы: нульмерные, одномерные, двух- и трехмерные материалы**

1. Какие известны типы первичных наноразмерных строительных блоков?
2. Какой тип первичных наноразмерных строительных блоков составляет основу наночастиц, нанокластеров, нанокристаллов?
3. Какой тип первичных наноразмерных строительных блоков составляет основу нанотрубок, нановолокон, нанопроволоки?
4. Что такое «инкрементальная нанотехнология», «эволюционная нанотехнология»?
5. В чем разница между наночастицами и традиционными коллоидами?
6. Что такое «вискеры»?

Выполнение заданий по теме: **Классификация систем по мерности форм дисперсной фазы: нульмерные, одномерные, двух- и трехмерные материалы**

Термин «нанотехнология» введен японским ученым Н. Танигучи в 1974 г. Основное преимущество и основная особенность наноразмерных материалов – очень высокое отношение поверхности к объему, что приводит к очень высокой реакционной способности по отношению к окружающей среде. Еще одна исключительно важная особенность наноматериалов состоит в возможности очень плавного изменения их фундаментальных свойств по отношению к объемным материалам того же химического состава. В ближайшее время возрастет потребность в материалах, построенных *«снизу вверх»* на основе наноразмерных блоков по технологии самосборки наночастиц. Известны два основных типа первичных наноразмерных строительных блоков, составляющих основу материалов и устройств: 1) нульмерные (0D-наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы); 2) одномерные (1D-нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки).

Непосредственное введение этих нанодеталей в существующие материалы для улучшения их свойств называют *инкрементальной нанотехнологией*. Однако, самосборка наноразмерных строительных блоков в двух- и трехмерные структуры может привести к совершенно новым устройствам и функциональным возможностям. Это называется *эволюционной нанотехнологией*.

Нульмерные структуры соответствуют простейшим типам строительных блоков для создания наноматериалов. Их диаметр менее 100 нм и для их названия часто используют термины «наночастицы»,

«нанокластеры», «нанокристаллы». При этом термин **«наночастицы»** рекомендуется применять для обозначения всех нульмерных строительных блоков (независимо от их формы и размера), а также тех нанообъектов, которые аморфны и обладают неправильной формой. Их размеры более 10 нм, дисперсия по размеру > 15%. Для объектов меньшего размера с меньшей дисперсией используют термин **«нанокластеры»**. Агломерат некристаллических наноразмерных субъединиц называют **«нанопорошком»**.

Основная разница между наночастицами и коллоидными частицами состоит в том, что размер и состав наночастиц и нанокластеров, в отличие от коллоидов, можно контролировать.

Любой кристаллический наноматериал считается **нанокристаллическим**.

Чтобы сохранить контроль за составом, формой и размерами нульмерных частиц, необходимо знать механизм их самосборки. Обобщенный четырехстадийный механизм роста и агломерации нанокристаллов состоит из следующих этапов. На первом этапе происходит медленное прогрессирующее образование зародышей кластеров с размером, существенно меньшим 1 нм. Когда размер зародыша достигает критической величины, скорость присоединения атомов к поверхности резко возрастает-начинается процесс автокаталитического роста поверхности. Последние два этапа роста нанокристаллов включают их агломерацию.

Первые сложные нульмерные структуры-это углеродные нанокластеры фуллерены. Термин **«фуллерен»** относится не только к молекуле C₆₀, но и к целому классу клеточных углеродных кластеров, содержащих точно 12 пятичленных циклов и переменное количество шестичленных. Первый синтез фуллерена проведен в 1989 г. Хуфманом и Кречмером горением электрической дуги между графитовыми электродами в атмосфере гелия под давлением 100 атм. Позже разработаны методики высокотемпературного сгорания бензола и графито-дуговой процесс.

Наиболее предпочтительны методы роста наночастиц металлов и их соединений, основанные на процессах, протекающих в «мягких» условиях, в частности, при использовании мягких восстановителей. В данном случае ключевым звеном роста наночастиц является стабилизирующий агент, который изолирует растущие частицы друг от друга.

Создание более сложных структур из полученных и стабилизированных нульмерных структур при подходе «снизу-вверх» состоит в разработке поэтапных методов создания сложных архитектур из индивидуальных наноразмерных блоков.

Вторая многочисленная группа наноразмерных строительных блоков, называемых одномерными-это материалы, два размера которых находятся в нанобласти, в отличие от третьего, который гораздо больше.

Диаметр всех этих структур располагается в диапазоне 1-100 нм, в то время как длина может достигать нескольких микрон. **Нанотрубка** - это полая внутри одномерная структура. **Нановолокно** - это аморфная непроводящая одномерная наноструктура. **Нанопроволока** - это кристаллический нанообъект, обладающий проводящими или полупроводящими свойствами. Под **наностержнем** понимают типичную одномерную наноструктуру, длина которой сопоставима с шириной, т.е. все размеры находятся в области 1-100 нм. «Стержнеобразный нанокристалл» – это игольчатый монокристалл, в то время как нанотрубки, нановолокна и нанопроволоки обычно получают в виде спутанных клубков. Наностержни не обнаруживают отклонения от линейности и могут наслаиваться друг на друга с образованием сложных двух- и трехмерных структур, что достаточно сложно при работе с другими одномерными структурами, по поведению больше напоминающими вермишель. Нитевидные нанокристаллы называются **вискерами**.

Углеродные нанотрубки состоят из одной или нескольких графитовых сеток, образованных sp^2 -гибридными атомами углерода (графена), закрученными в сетку. Исходя из количества листов, составляющих нанотрубки, их классифицируют на одностенные, двустенные и многостенные. Диаметр углеродных нанотрубок меняется в диапазоне от 1 нм (одностенные) до более 30 нм (многостенные), при этом отношение длины к диаметру варьирует от 10^2 до 10^6 и более. Существуют три первичных метода роста нанотрубок: лазерное испарение графитовых мишеней, электродуговой процесс и химическое нанесение из пара (CVD-метод). Для получения одностенных нанотрубок необходимо присутствие металлических катализаторов. CVD-методом можно выращивать упорядоченные массивы нанотрубок на частицах катализатора, иммобилизованных на поверхности. Упорядоченные массивы-это пример самоорганизации за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между трубками.

Нанотрубки образует не только углерод. В последнее время получены нанотрубки многих других неорганических веществ-металлов, оксидов, карбидов, боридов и т.д. Из-за отсутствия sp^2 -гибридных атомов углерода и невозможности сворачивания сеток, сходных с графитовыми, процессы самосборки на частицах катализатора здесь невозможны.

Примером нанотехнологии «**сверху вниз**» является метод «мягкой литографии», где нанесение рисунка осуществляется с помощью штампа, на поверхности которого находится наноструктурированный рельеф [1, гл.6].

Студенты должны **знать** классификацию систем по мерности форм дисперсной фазы: основные особенности и преимущества наноразмерных материалов;

- нульмерные и одномерные материалы;

- двух- и трехмерные материалы;
- инкрементальная и эволюционная нанотехнологии;
- различие между наночастицами и коллоидными частицами;
- нанотехнологии «снизу вверх» и «сверху вниз»;
- специальную терминологию.

Студенты должны **уметь**:

- относить наноматериалы к определенному виду в соответствии с классификацией;
- дать характеристики систем разной мерности;
- охарактеризовать фуллерены;
- описать нанокластеры;
- охарактеризовать нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки;
- описать наностержни;
- охарактеризовать метод мягкой литографии.

Образцы задач и упражнений по данной теме приведены в [1, гл. 6].

Варианты домашних заданий:

1. Утверждается, что углеродные нанотрубки могут хранить большое количество водорода, что важно для топливных элементов. Посмотрите литературу и сделайте вывод, где может находиться водород-внутри нанотрубок или на поверхности в сорбированном виде?
2. Обычно постулируется, что углеродные наноструктуры растут по механизму «пар-жидкость-кристалл (ПЖК)». Посмотрите литературу и приведите несколько современных примеров роста углеродных нанотрубок или нановолокон при температурах существенно ниже точек плавления наночастиц катализаторов.
3. Какие новые устройства, содержащие как нанокластеры, так и нанотрубки (нановолокна) можно получить методом нанолитографии?
4. Приведите примеры создания наноматериалов, в которых использовались бы оба подхода - «сверху вниз» и «снизу вверх».
5. В современной литературе имеются указания, что нанотрубки, допированные азотом менее токсичны, чем чисто-углеродные одно- или многослойные. Предложите объяснения этим наблюдениям.

Раздел 2

Перечень вопросов для текущего контроля теоретических знаний студентов в виде письменного опроса

по темам: Получение наночастиц методом испарения-конденсации.

Получение нанопорошков распылением расплавов.

Электро- и плазмохимические методы получения наночастиц.

Электроэрозионный и детонационный синтезы. Биохимические методы получения наноматериалов.

1. Основные подходы к получению твердых наноразмерных частиц.
2. Физические методы получения наноматериалов.
3. Химические методы получения наноматериалов.
4. Биохимические методы получения наноматериалов.
5. Чем определяется выбор способа получения наноматериала?

Выполнение заданий по темам: Получение наночастиц методом испарения-конденсации. Получение нанопорошков распылением расплавов.

Электро- и плазмохимические методы получения наночастиц.

Электроэрозионный и детонационный синтезы. Биохимические методы получения наноматериалов.

Диапазон методов получения твердых наночастиц весьма широк. К настоящему времени сформировались два основных подхода к получению наноразмерных твердых частиц. Для одного из них используют процессы дробления (процессы разделения «сверху вниз»). При этом применяют механические методы получения наночастиц за счет воздействия на крупные исходные макроразмерные материалы больших деформирующих нагрузок (давления, вибрации, трения, кавитации и т.п.). В основе другого метода используют процессы укрупнения или «сборки» наночастиц из отдельных атомов, молекул или ионов в ходе фазовых превращений (процессы синтеза «снизу вверх»). При этом используют физические, химические и биологические методы.

Физические методы получения наноматериалов основываются на фазовых превращениях в процессах испарения, конденсации, возгонки, кристаллизации, закалки и т.п.

В **химических способах** основным поставщиком формируемых частиц служат химические превращения в процессах, но образование новой фазы связано с фазовым переходом (физическим процессом).

Биологические методы получения наноматериалов основаны на использовании биохимических процессов, происходящих в белковых телах.

Процесс получения наноматериалов обычно проходит в неравновесных условиях окружающей среды.

Одним из наиболее перспективных физических методов получения нанокристаллических порошков является **способ вынужденного распыления (диспергирования) струи расплава**. Он основан на том, что на тонкие струи расплава, вытекающие из отверстий диспергирующих устройств, накладываются возмущения с внешней стороны. В результате получают мелкие капли расплава, которые быстро охлаждаются и превращаются в твердые кристаллические частицы требуемого размера. В качестве рабочих сред, разбивающих струю расплава, используют газы (аргон или азот) и жидкости (воду, спирты, ацетон, ацетальдегид). **Способ двойного распыления** является усовершенствованной разновидностью метода и в настоящее время применяется для получения металлических порошков. По этому способу расплав насыщают растворимым газом при высоком давлении, а затем производят распыление такого расплава другим, нерастворимым газом. В ходе интенсивного охлаждения пересыщенных газом капель и сброса внешнего давления происходит взрывное выделение растворенного газа и разрушение кристаллизуемой глобулы на более мелкие частицы. Получают порошки размером от 1 до 10 нм.

Способы получения наноматериалов **методом испарения-конденсации** основаны на быстрой смене агрегатного состояния вещества в результате фазового перехода пар-твердое тело или пар-жидкость-твердое тело. По этому методу жидкие или твердые вещества испаряют при интенсивном нагреве и контролируемой температуре в вакууме или атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах. Различные варианты метода классифицируют по рабочей среде, способам охлаждения и подводу энергии для испарения материала.

Электрохимический метод получения наночастиц связан с выделением на катоде вещества в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов. Суть электрохимического конструирования наноструктурных материалов заключается в формировании в ходе кинетически контролируемого электровосстановления двумерных монослоев металлических наночастиц под монослойными матрицами ПАВ.

Плазмохимический синтез—один из самых распространенных химических методов получения нанодисперсных порошков металлов, тугоплавких бинарных соединений и их смесей. Характерно очень быстрое (10^{-3} - 10^{-6} с) протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при относительно малой скорости их роста. Используют низкотемпературную (4000-8000 К) азотную, аммиачную, углеводородную, аргонную плазму, получают частицы с размерами от 10 до 100 нм и более.

Электроэрозионный метод заключается в образовании плазменной дуги между электродами, погруженными в ванну с жидкостью. В этих условиях вещество электродов частично диспергируется и взаимодействует с жидкостью с образованием дисперсного порошка. Твердый осадок отделяют от жидкой фазы методами фильтрации, электрофореза, центрифугирования и затем сушат и производят термообработку и в процессе дезагрегации получают частицы нужного размера.

Ударно-волновым (детонационным) синтезом наночастицы получают в плазме, образованной в процессе взрыва бризантных взрывчатых веществ во взрывной камере (детонационной трубе). Воздействие на материал осуществляется за очень короткий период времени (десятые доли микросекунд) при температуре более 3000 К и давлении несколько десятков гигапаскаль. В таких условиях возможен фазовый переход в веществах с образованием упорядоченных наноразмерных структур.

Наноматериалы могут производиться и в биологических системах. Бактерии, простейшие организмы производят минеральные вещества с частицами и микроскопическими структурами в нанометровом диапазоне. Живые организмы могут быть использованы как прямой источник нанодисперсных материалов, свойства которых могут быть изменены путем варьирования биологических условий синтеза или переработки. Ультрадисперсные материалы, полученные **биохимическими методами** синтеза, могут быть исходными для некоторых уже опробованных методов синтеза. В настоящее время наноматериалы получают из ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо, магнетических бактерий и микроорганизмов, извлекающих некоторые металлы из природных соединений.

Студенты должны **знать** получение наночастиц методом испарения-конденсации, распылением расплавов, электро- и плазмохимические методы, электроэрозионный и детонационный синтезы, биохимические методы получения наноматериалов;

- сущность метода получения наночастиц методом испарения-конденсации;
- метод получения наноматериалов испарением расплавов;
- основы электро- и плазмохимического методов получения наночастиц;
- основы электроэрозионного синтеза;
- основы плазмохимического синтеза;
- биохимические методы получения наноматериалов.

Студенты должны **уметь**:

- обосновать и выбрать нужный метод синтеза наночастиц;

- дать характеристику каждого метода синтеза, его недостатки и преимущества;
 - охарактеризовать перспективы развития методов синтеза.
- Методы получения наноматериалов приведены в [2, гл. 2,3].

Варианты домашних заданий:

1. Опишите механические методы получения нанопорошков.
2. Криохимическая нанотехнология.
3. Методы получения нанопленок методом химического осаждения из газовой фазы.
4. Методы получения нановолокон.
5. Методы получения объемных наноструктур.

Раздел 3

Перечень вопросов для текущего контроля теоретических знаний студентов в виде письменного опроса

по темам: Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).

Электродуговой синтез углеродных нанотрубок (УНТ). Методы компактирования порошков. Влияние размерных факторов на свойства наноматериалов. Механические свойства компактных наноматериалов.

1. Какими методами осуществляют синтез наноструктур на твердофазных поверхностях?
2. Какие материалы относят к нановолокнам?
3. Методы компактирования нанопорошков?
4. Влияние размерных факторов на свойства наноматериалов?
5. Механические свойства компактных наноматериалов?

Выполнение заданий по темам: Молекулярно-лучевая

эпитаксия (МЛЭ). Электродуговой синтез углеродных нанотрубок (УНТ). Методы компактирования порошков.

Влияние размерных факторов на свойства наноматериалов.

Механические свойства компактных наноматериалов.

Выращивание сверхтонких пленок *методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ)* осуществляется осаждением молекулярного или атомного пучка, испаряемого в глубоком вакууме вещества при соударении с поверхностью подложки, нагретой до требуемой температуры. Толщина пленки при данной температуре и концентрации испаряемого вещества определяется временем пропускания реагента. Для прекращения процесса на пути пучка испаряемого материала устанавливают механическую заслонку. В методе МЛЭ образование наночастиц происходит непосредственно

на поверхности подложки. Попадающие на чистую поверхность кристалла атомы и молекулы адсорбируются и слой за слоем образуется сплошная монокристаллическая пленка заданного состава.

Электродуговой синтез УНТ осуществляется термическим испарением графитового электрода в плазме дугового разряда, образуемого в атмосфере гелия. Катализатор впрессовывается в канал одного из электродов. Испаряющийся с анода углерод конденсируется на катоде в виде осадка преимущественно цилиндрической формы.

Основные **методы получения компактных наноматериалов**:

- компактирование порошков давлением;
- кристаллизация аморфных сплавов (метод твердофазных превращений);
- интенсивная пластическая деформация.

Компактирование порошков-это технологический процесс уплотнения твердых дисперсных сред давлением с образованием изделия с заданными размерами, плотностью и формой. Процесс можно проводить непосредственно в процессе получения наночастиц после их конденсации из газовой фазы в инертной среде или с использованием традиционных технологий прессования и спекания. Процессы компактирования порошков можно разделить на статические, динамические и импульсивные. **При статических методах компактирования** внешние усилия на порошок в течение всего цикла его уплотнения остаются неизменными, весь объем материала находится в напряженно деформированном состоянии. К статическим методам компактирования относят прессование, прокатку, экструзию. **При динамических методах компактирования** порошков силовые факторы значительно изменяют свою величину по некоторым законам в короткие промежутки времени. Динамическое нагружение может быть слабым и сильным (импульсным). Использование того или иного способа компактирования нанопорошков зависит от их физико-химических свойств. **Импульсные способы компактирования** порошков позволяют осуществить процесс прессования ударными волнами.

Наноразмерная структура создается при быстрой **кристаллизации аморфных сплавов**. Наиболее распространенным способом аморфизации металлических сплавов является **спиннингование**, которое заключается в получении тонких лент с помощью быстрого, не менее 10^6 К/с, охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Для получения

нанокристаллической структуры отжиг проводят так, чтобы при фазовом переходе возникло как можно больше центров кристаллизации, а скорость роста кристаллитов новой фазы была низкой.

При интенсивной пластической деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, возрастает концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений приводит к образованию почти беспористой структуры с размером зерен не более 100 нм. Для достижения больших деформаций материала используют экструзию, прокатку, всестороннюю ковку и т.п.

Для наноматериалов характерно, что число атомов в объеме элемента структуры близко к числу атомов, находящихся на его поверхности, при этом поверхностная энергия приближается к объемной энергии. Поверхностные атомы оказывают определяющее влияние на физико-химические свойства материала. Элементы наноструктуры являются исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой. При линейном размере элемента порядка 2 нм доля атомов, расположенных на поверхностях раздела, достигает десятков процентов, уменьшаясь до нескольких процентов в случае элементов размерами около 100 нм. Важной размерной характеристикой материала является его гранулометрический состав, т.е. содержание частиц в определенном интервале размеров по отношению к их общему количеству. ***К размерным характеристикам наноматериалов относят величину удельной поверхности гранулы и отдельных частиц ее структуры, распределение частиц по размерам и средний размер частиц.***

Величина удельной поверхности - одна из важнейших характеристик дисперсного материала, определяющая активность протекания физико-химических процессов, многие технологические свойства, взаимодействие с окружающей средой. Нанодисперсные порошковые материалы по своей структуре представляют дискретную систему десятков и сотен нанометровых частиц (кристаллитов), соединенных в агломераты или агрегаты. В агломератах присутствуют межчастичные пустоты, а в агрегатах их нет. Стремление наноразмерных систем к уменьшению их поверхностной энергии приводит к агрегатированию частиц порошка между собой. Образующиеся кристаллиты начинают контактировать со своими соседями, образуя поверхностные переемычки, прочность которых на несколько порядков меньше прочности самих частиц. Удельная поверхность порошков определяется дисперсностью,

формой, фазовым составом, состоянием поверхности частиц, степенью их агрегированности.

Большой разброс по размерам в ансамбле частиц усредняет свойства материала и может нивелировать особенности наносостояния. Поэтому на практике стремятся получать порошки с наиболее узким распределением частиц по размерам. Функция или плотность распределения частиц по размерам определяется, главным образом, условиями формирования частиц при различных методах их получения.

Практическое использование наноматериалов связано с их твердостью, прочностью, упругостью, пластичностью и другими механическими свойствами. **Твердость**-сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела. Для исследования микротвердости в нанометровом диапазоне разработан метод **наноиндентирования**, заключающийся в локальном прецизионном погружении зонда в поверхность образца на глубину нескольких нанометров и непрерывной регистрации кинетических характеристик прилагаемого усилия.

Уменьшение размера зерен является способом повышения прочностных свойств материалов. **Прочность** на растяжение нанокристаллических металлов в 1,5-8,0 раз выше, чем крупнозернистых металлов из-за затруднения в движении дислокаций и больших остаточных напряжений.

Сверхпластичность - свойство материалов испытывать очень большие растягивающие деформации без разрушения. Обычно это свойство проявляется в поликристаллических материалах с размерами зерен менее 10 мкм при их деформировании при $T = (0,5-0,6)T_{пл.}$ и скоростях деформации $10^{-3}-10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Студенты должны **знать** принципы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и электродугового синтеза углеродных нанотрубок (УНТ), методы компактирования порошков, влияние размерных факторов на свойства наноматериалов и основные механические свойства компактных наноматериалов;

- принцип выращивания тонких пленок методом МЛЭ ;
- как осуществляется электродуговой синтез;
- существующие методы компактирования нанопорошков;
- что относят к размерным характеристикам наноматериалов;
- влияние каждой размерной характеристики на свойства наноматериалов;
- механические свойства наноматериалов.

Студенты должны уметь:

- обосновать метод синтеза для определенного наноматериала;
- дать определения размерных характеристик наноматериалов;
- охарактеризовать механические свойства данного наноматериала.

Материалы приведены в [2, гл.5; 3, гл.3].

Варианты домашних заданий:

1. Особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах.
2. Приведите примеры и объясните влияние размерных эффектов на электронную структуру наноматериалов.
3. Как меняется прочность, твердость и пластичность при уменьшении размера зерен в наноматериалах? Что осложняет изучение этих характеристик?
4. Опишите методы компактирования нанопорошков. На какие группы они подразделяются и почему?
5. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии, его достоинства и недостатки.
6. Охарактеризуйте магнитные свойства наноматериалов.

Раздел 4

Перечень вопросов для текущего контроля теоретических знаний студентов в виде письменного опроса по темам: Аттестация наноматериалов. Методы определения размерных характеристик. Методы определения элементного и фазового состава. Методы определения поверхности наноматериалов.

1. Какие существуют методы аттестации наноматериалов?
2. Методы определения размерных характеристик?
3. Приборы для определения элементного и фазового состава?
4. Методы и приборы для исследования поверхности наноматериалов.

Выполнение заданий по темам: Аттестация наноматериалов. Методы определения размерных характеристик. Методы определения элементного и фазового состава. Методы определения поверхности наноматериалов.

Необходимо всестороннее изучение свойств наноматериалов, что требует разработки специальных методов их исследования. Основные сложности при изучении свойств наноматериалов связаны с малыми

размерами их структурных составляющих, большой протяженностью границ и поверхностей раздела фаз, высокой реакционной способностью. Все это не позволяет непосредственно использовать методы исследований и аттестации крупнокристаллических материалов.

К средним (интегральным) характеристикам наноматериалов относят:

- величину удельной поверхности, определяющую средний размер структурных элементов агрегатов;
- средний размер частиц;
- распределение частиц по размерам.

Разброс наночастиц по размерам сильно изменяет физико-химические свойства наноматериала. Поэтому кроме средних величин важной размерной характеристикой материала является его гранулометрический состав, определяющий содержание частиц в определенном интервале размеров к их общему количеству.

Величина удельной поверхности наноматериалов используется для характеристики растворимости, теплопроводности, звукопроницаемости и др., т.е. в тех случаях, когда свойства материала сильно зависят от площади поверхности его частиц. **Удельной поверхностью** называют площадь, которую имеет 1г или 1кг вещества. Для ее определения используют методы измерения газопроницаемости и адсорбции. В **методах газопроницаемости** оценивают фильтрационную способность прохождения газа через слой материала известной пористости. **Адсорбционные методы** определения удельной поверхности делятся на статические и динамические. Статические методы основаны на степени адсорбции газа твердым телом. О количестве адсорбированного газа судят по уменьшению его объема или по увеличению массы адсорбента. Динамические адсорбционные методы основаны на использовании газовой хроматографии. Сущность этих методов заключается в измерении количества газа, адсорбируемого порошком при охлаждении, а затем десорбированного при последующем нагреве.

При определении среднего размера частиц наноматериалов широко используют **микроскопические методы**. Растровые электронные микроскопы (РОМ) полезны для изучения структуры наночастиц с низкой температурой плавления. Электронная микроскопия позволяет прямо и непосредственно определять размеры микрочастиц и нанокристаллитов. Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) является вакуумным прибором с электромагнитной системой, позволяющей получать в проходящих электронных пучках изображение исследуемого объекта. Наноматериалы изучают на образцах, прозрачных для электронов (тонкие пленки, фольга, срезы толщиной 1-10 нм). Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ) дает информацию о внешней форме частицы и о видимых размерах, но не о ее строении. Сканирующая зондовая микроскопия используется для изучения атомной и молекулярной структур поверхности.

Для наноматериалов распределение частиц по размерам определяют с использованием:

- электронной микроскопии;
- дифракционных методов;
- химического способа.

Рентгеновский дифракционный метод основан на изменении формы профиля рентгеновских линий дифракционного отражения при уменьшении размера частиц. **Химические методы** основаны на превращении исходного анализируемого материала в новое вещество, которое обладает определенными свойствами, позволяющими определить его количество гравиметрическим или титриметрическим анализами. **Физические методы** определения элементного состава наноматериалов основаны на измерении свойств вещества в зависимости от его состава.

Для определения фазового состава наиболее часто используют рентгенодифракционный анализ. Идентификацию фаз осуществляют сопоставлением спектров образцов с эталонными. Кроме того используют дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), а также методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и Электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Межфазные границы обуславливают многие поверхностные явления, оказывают значительное влияние на свойства наноматериалов. Морфологию поверхности твердых тел наиболее часто исследуют с использованием растровой электронной и зондовой микроскопии.

Студенты должны **знать** методы аттестация наноматериалов: определение размерных характеристик, элементного и фазового состава, поверхности наноматериалов;

- интегральные характеристики наноматериалов;
- методы определения интегральных характеристик и гранулометрического состава;
- микроскопические методы определения среднего размера частиц;
- химические и физические методы определения элементного состава наноматериалов;
- методы исследования поверхности наноматериалов;
- основные приборы для изучения свойств наноматериалов.

Студенты должны **уметь**:

- объяснить принципы работы рентгеновского оборудования;
- объяснить сущность химических методов определения элементного состава;
- объяснить принципы физических методов определения элементного состава.

Материалы приведены в [2, гл.6; 4].

Варианты домашних заданий:

1. Обосновать и охарактеризовать методы исследования нанопленок.
2. Обосновать и охарактеризовать методы исследования объемных наноматериалов.
3. Описать приборы для исследования интегральных размерных характеристик наноматериалов.
4. Химические методы определения элементного состава наноматериалов. Привести примеры.
5. Спектроскопические методы исследования наноматериалов.
6. Химические свойства наноматериалов. Привести примеры.

Раздел 5

Перечень вопросов для текущего контроля теоретических знаний студентов в виде письменного опроса

по теме: Наноматериалы и защита окружающей среды.

Наночастицы в окружающей среде. Использование наноматериалов для защиты окружающей среды. Экология в производстве и применении наноматериалов. Токсикологическое изучение наноматериалов.

1. Какие существуют источники атмосферных наночастиц?
2. Токсичные наночастицы.
3. Наноматериалы в защите окружающей среды.
4. Связь нанотехнологий с проблемами энергетики и химической промышленности.
5. Особенности токсикологических свойств наноматериалов.

Выполнение заданий по темам: Наноматериалы и защита окружающей среды. Наночастицы в окружающей среде. Использование наноматериалов для защиты окружающей среды. Экология в производстве и применении наноматериалов. Токсикологическое изучение наноматериалов

По мере становления и развития нанотехнологий все в большем масштабе будет сказываться ее влияние на решение проблем, связанных с окружающей средой.

Главным источником *атмосферных наночастиц* является выдуваемая из почв минеральная пыль и образующиеся в океане частицы морской соли. Самыми крупными поставщиками наночастиц

на большие высоты в атмосфере служат вулканы, выбрасывающие вулканическую пыль. Выделяющиеся наночастицы сульфидных минералов переносятся на огромные расстояния, не растворяясь в морской воде. Концентрация наночастиц в атмосфере различна и сильно изменяется во времени. Наночастицы в гидросфере образуются большей частью в вершинах так называемых «черных курильщиков». Выделяющиеся тонкодисперсные сульфиды, сульфаты, оксиды металлов имеют обычно черный цвет. Гидротермальные растворы содержат наночастицы, температура которых составляет примерно 400° С. Эти наночастицы при смешении с холодной водой превращаются в видимые частицы и образуют отложения - рудные месторождения. Исследование воздушной среды показало наличие в атмосфере **техногенных наночастиц**. Воздух, содержащий до 6000 аэрозольных частиц в 1см^3 , считается чистым. На высоте около 6 км над уровнем моря в 1см^3 содержится только 20 наночастиц. В крупных городах на высоте примерно 100м от поверхности земли их количество оценивается величиной 45000 на 1см^3 . Для городских территорий примерно половину ультрамелких частиц составляют органические соединения, оставшаяся часть – оксиды редких металлов, элементарный углерод, сульфатные и нитратные соединения, хлориды и аммиак. Реакции в тропосфере с участием наночастиц существенно влияют на концентрацию в воздухе оксидов азота, серы и других газообразных загрязнителей. Эти реакции влияют на формирование облаков, рассеивание и поглощение света, здоровье человека и окружающую среду. Токсичные наночастицы возникают в атмосфере в результате выбросов радиоактивного материала при ядерных авариях и катастрофах. Производство наночастиц может вызвать загрязнение окружающей среды, связанное с уже существующими технологиями и производствами (наночастицы в выхлопных газах дизельных двигателей, в отходах промышленных, теплоэнергетических, строительных, сельскохозяйственных систем и т.п.), а также с новыми развивающимися технологиями.

Наноматериалы с их уникальными свойствами уже сейчас находят широкое применение во многих производствах, связанных с охраной окружающей среды:

- в очистке промышленных отходящих и выхлопных автомобильных газов;
- в тонкой комплексной доочистке питьевой воды от тяжелых металлов и органических загрязнителей;
- в переработке промышленных отходов.

Наноматериалы могут эффективно использоваться для создания различных средств защиты в качестве компонентов свето- и теплопоглощающих материалов; поглотителей электромагнитного излучения, радиационной и биологической защиты. Нанодисперсные порошки могут найти применение в качестве средств защиты от некоторых вирусов биологического происхождения.

Аэрозоли из наноразмерных частиц постоянно участвуют в разнообразных атмосферных физико-химических процессах. Точная оценка воздействия наночастиц на биологические системы осложняется отсутствием аппаратуры для контроля их содержания и воздействия. Кроме того, нет достаточно полных представлений о фундаментальных процессах взаимодействия наночастиц и наноструктурных материалов с окружающей средой и в особенности с биологическими системами.

Производство наноматериалов неразрывно связано с решением вопросов промышленной токсикологии и гигиены труда на предприятиях. Ряд уникальных физико-механических характеристик наночастиц и наноматериалов определяют особенности их токсикологических свойств:

- высокая проницаемость через клеточные мембраны и гистогематические барьеры;
- поступление в лимфокровоток;
- накопление в клеточных органеллах;
- пониженный клиренс из легких и других органов;
- способность к ретроградному транспорту по нервным проводникам в центральную нервную систему.

Действие наночастиц связано с повышением риска аллергических заболеваний, тромбообразования, развития атеросклероза, воспалительных реакций в органах и тканях, потенциальный риск развития опухолей. В настоящее время во всем мире интенсивно развиваются исследования в области **промышленной и экологической нанотоксикологии**, главная цель которых заключается в определении уровня безопасности наноматериалов для человека и окружающей среды.

Студенты должны **знать** о наночастицах в окружающей среде, использовании наноматериалов для защиты окружающей среды, роли экологии в производстве и применении наноматериалов и токсикологическом изучении наноматериалов;

- источники и виды атмосферных наночастиц;

- влияние на окружающую среду реакций в тропосфере с участием наночастиц;
- наноматериалы в охране окружающей среды;
- антропогенные токсичные наночастицы;
- наноматериалы как средства защиты;
- особенности токсикологических свойств наночастиц.

Студенты должны уметь:

- объяснить возникновение наночастиц в атмосфере;
- объяснить влияние наночастиц на здоровье человека;
- объяснить влияние наночастиц на окружающую среду;
- объяснить роль и значение развития промышленной и экологической нанотоксикологии.

Материалы приведены в [2, гл.6; 5].

Варианты домашних заданий:

1. Нанотехнологии: новые возможности и новые опасности
2. Нанотехнологии и проблемы защиты окружающей среды.
3. Возможные применения нанотехнологий в экологии и энергетике.
4. Нанотехнологии и развитие наук о жизни.
5. Связь нанотехнологий с биологией и медициной.
6. Нанотехнологии и сельское хозяйство.
7. Токсикологическое изучение наноматериалов.

Список рекомендованной литературы

Основная:

- 1 Фахльман, Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. – Долгопрудный: Изд. дом ИНТЕЛЛЕКТ, 2011. – 464 с.
2. Генералов, М.Б. Основы технологии нанодисперсных материалов. – СПб.: Изд-во ПРОФЕССИЯ, 2011. –264 с.

Дополнительная:

3. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы/ Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля.–М. : ИЦ «Академия», 2005. – 192 с.
4. Рамбиди, Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий/ Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин.– М. : Физматлит, 2009. – 456 с.
5. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.

Примерный перечень вопросов к экзамену

1. Нанотехнология: истоки, особенности становления и исходные принципы.
2. Наноразмерные строительные блоки и их применение.
3. Нульмерные наноматериалы.
4. Одномерные наноструктуры.
5. Общие сведения о нанодисперсных материалах.
6. Методы получения нанодисперсных порошков.
7. Методы получения наноразмерных пленок, волокон и объемных наноструктур.
8. Физико-химические основы получения наноматериалов.
9. Получение нанодисперсных структур по механизму «снизу вверх».
10. Получение нанодисперсных структур по механизму «сверху вниз».
11. Получение и применение углеродных нанотрубок.
12. Получение наночастиц методом испарения-конденсации.
13. Электро- и плазмохимические методы получения наночастиц.
14. Электроэрозионный и детонационный синтезы наночастиц.
15. Получение нанопленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии.
16. Методы компактирования нанопорошков.
17. Влияние размерных факторов на свойства наноматериалов.
18. Механические свойства компактных наноматериалов.
19. Аттестация наноматериалов. Методы определения размерных характеристик.
20. Методы определения элементного и фазового состава наноматериалов.
21. Методы исследования поверхности наноматериалов.
22. Наноматериалы и защита окружающей среды.
23. Токсикологическое изучение наноматериалов.
24. Применение наноматериалов в технике, биотехнологии и фармацевтике.