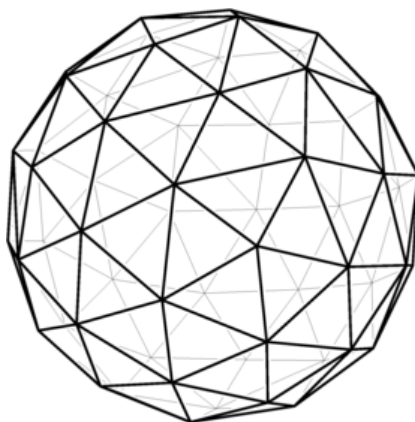


М.А. Ахметов

# ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИИ. ХИМИЯ

Учебное пособие для учащихся 10–11 классов  
средних общеобразовательных учреждений

Экземпляр для апробации в школах  
«Школьной лиги РОСНАНО»



Санкт-Петербург, 2012

УДК 573  
ББК 28.0  
С 95

**Ахметов М.А.**

Введение в нанотехнологии. Химия. Учебное пособие для учащихся 10–11 классов средних общеобразовательных учреждений. – СПб: Образовательный центр «Участие», Образовательные проекты, 2012. – 108 с. (Серия «Наношкола»).

Учебное пособие в доступном изложении познакомит старшекласников с понятием «нанотехнологии». Прочитав книгу, школьники узнают о значении химии в развитии этой новой области человеческого знания, о практическом применении и перспективах развития нанотехнологий, а также о роли нанотехнологий в создании новых веществ и материалов, уникальных приборов и оборудования. Пособие содержит много иллюстраций, любопытных фактов, а также задания, включенные в текст параграфов, что сделает обучение эффективным.

Серия «Наношкола»

Пособие подготовлено в рамках проекта «Школьная Лига Роснано»

© Ульяновский Государственный университет, 2011  
© АНО «Образовательный центр «Участие», 2011  
© Путра Г.С., дизайн обложки

АНО «Образовательный центр «Участие»  
196196, Санкт-Петербург, ул. Стахановцев, 13а  
Телефон/факс: (812) 444-38-62  
www.fondedu.ru

Подписано в печать 16.05.2012  
Заказ № Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Издательство «ЛЕМА»  
Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., 24 Телефон/факс: (812) 401-01-74  
e-mail: izd\_lemma@mail.ru

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| Введение.....   | 4         |
| <b>Глава 1. Что такое нанотехнологии</b>                                      |           |
| 1.1 Основные понятия нанотехнологий.....                                      | 7         |
| 1.2 Уникальные химические свойства наноструктур.....                          | 13        |
| 1.3 Современное состояние и перспективы развития нанотехнологии.....          | 16        |
| <b>Глава 2. Наноструктуры, наноматериалы, наноустройства</b>                  |           |
| 2.1. Наноструктуры и их свойства.....   | 22        |
| 2.2 Уникальные свойства наноматериалов.....                                   | 30        |
| 2.3 Наноустройства.....   | 35        |
| <b>Глава 3. Методы получения наночастиц</b>                                   |           |
| 3.1. Инструменты нанотехнологий.....  | 41        |
| 3.2. Основные методы получения наноструктур.....                              | 45        |
| 3.3. Химические методы получения наноструктур.....                            | 50        |
| <b>Глава 4. Наноматериалы и перспективы их применения</b>                     |           |
| 4.1 Наноматериалы на основе углерода.....                                     | 57        |
| 4.2 Нанопорошки и их применение.....  | 64        |
| 4.3 Полимерные нанокомпозиты.....   | 69        |
| <b>Глава 5. Применение нанотехнологий в медицине и экологии</b>               |           |
| 5.1 Роль нанотехнологий в диагностике заболеваний.....                        | 75        |
| 5.2 Нанотехнологии и лечение болезней.....                                    | 79        |
| 5.3 Нанотехнологии и окружающая среда. Опасность наночастиц.....              | 83        |
| <b>Глава 6. «Нанохимия в задачах».....</b>                                    | <b>88</b> |
| Рекомендации по созданию учебных проектов по нанотехнологиям и нанохимии..... | 103       |
| Примерные темы проектных работ.....   | 105       |
| Дополнительная литература для учащихся.....                                   | 107       |
| Основные интернет-ресурсы.....  | 107       |
| Ответы на расчётные задачи.....   | 108       |

# Введение

*Законы природы дают много возможностей для прогресса, и давление мировой конкуренции всегда толкает нас вперёд. Хорошо это или плохо, но самое большое технологическое достижение в истории ожидает нас впереди.*  
Эрик Дрекслер «Машины создания»

Человек стремится жить всё лучше и лучше. Для этого нужно, чтобы машины и механизмы были надёжными, созданные материалы и устройства — безопасными, а методы лечения болезней — эффективными. Чтобы жить лучше, нужно иметь не только глубокие знания, но и передовые технологии, позволяющие создать совершенные устройства, машины и механизмы, функциональные мобильные телефоны, быстрые и надёжные компьютеры. Сегодня с появлением нанотехнологий появилась уверенность, что такие машины будут созданы.

Слово «нано» происходит от греческого «нанос», что означает карлик или «гном». Нанометр очень и очень мал. Разделите мысленно 1 м на 1000 частей, получится 1 миллиметр. Если 1 миллиметр разделить на 1000 частей, то получится 1 микрометр. При делении 1 микрометра на 1000 частей получится 1 нанометр. Таким образом, нанометр — это 1 миллиардная часть метра или  $1 \times 10^{-9}$  м. Замечательно, что человек научился манипулировать такими маленькими частицами вещества.

**Нанотехнологии — это методы, с помощью которых люди могут работать с мельчайшими частицами, складывая из них, как их кубиков, различные вещества и материалы с заданными свойствами, нужные человеку устройства и механизмы.**

Польский писатель-фантаст Станислав Лем так видел будущее: «Мир задыхается от благоденствия. В каждом доме стоит комбайн, который превращает любой подручный материал: грязь, мусор в еду, драгоценности или даже произведения искусства. Проблемы здоровья не существует: внутри человека работают микроскопические роботы-врачи, исцеляющие на атомарном уровне. Преступности нет: микророботы-полицейские следят за разухой в умах: они там работают. Нарушить закон теперь не может прийти в голову. Массовое потребление обслуживает новое поколение копироваль-



Маленький гномик — «Один Нанометр» готов поработать во славу Человека

ных аппаратов. Дома, автомобили, мебель просто копируются. Расходный материал — картриджи с необходимыми атомами». В 1982 году в своём письме к другу Станислав Лем напишет: «Это благоденствие наступит уже через 500 лет». Современные темпы развития нанотехнологий позволяют надеяться, что эра нанотехнологий наступит уже через 50 лет.

«Уважаемые господа! Практически всё, что необходимо современному человеку для жизни и деятельности может быть изготовлено из атомов и молекул, всё от продуктов питания до ядерных электростанций дадут нам молекулярные нанороботы. Из грязи, оставшейся на коврике, после того как вы вытерли ноги», — так написал нобелевский лауреат Жорес Алфёров в послании от Академии наук Федеральному собранию в 2008 г.

Дорогие ребята, если вы взяли в руки эту книгу, то, вероятно, вам интересно подробнее узнать о том, что такое «нанотехнологии», или, возможно, в перспективе получить профессию, связанную с нанотехнологиями, разрабатывать и внедрять в жизнь материалы, и оборудование, создание которых ещё в относительно недалёком прошлом считалось невозможным. Понятие «нанотехнологии», обозначающее технологию изготовления и применения конструкций из мельчайших частиц материи, вошло в наш лексикон совсем недавно. Мы все чаще слышим по радио или телевидению о необыкновенных свойствах наноматериалов, которые позволяют улучшить потребительские свойства привычных вещей, а также получить новые предметы и устройства.

Рассмотрите внимательно рисунок на стр. 6, в котором художник в шуточной форме показал, как наночастицы будут помогать человеку, облегчая его жизнь. Попробуйте понять, в каких областях жизни будут работать наночастицы.

① Какие задачи, с точки зрения художника, смогут решать наночастицы?

Не огорчайтесь, если вы ещё не всё понимаете. Изучив материал этой книжки, вы узнаете, почему наночастицы обладают уникальными свойствами, как ученые и технологи получают наночастицы и создают на их основе



Станислав Лем (1921-2006), польский писатель-фантаст, футуролог.



Жорес Иванович Алфёров, советский и российский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 2000 года.

новые материалы и уникальное оборудование, что такое нанонаука, какова роль химии в нанонауке, каковы перспективы развития этой области человеческого знания.

Мы постарались максимально облегчить поиск ответов на эти вопросы, создав данное учебное пособие. Пособие написано доступным языком, в структуру параграфов включены вопросы, учебные задания и учебные проблемы, позволяющие сделать работу с пособием интересной, развивающей, и максимально полезной.

Желаем вам успехов в освоении курса!



Наночастицы в работе (журнал ГЕО, июнь 2008)

# ГЛАВА 1.

## Что такое нанотехнологии

*Нанотехнологии произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую произвели компьютеры в манипулировании информацией.*

Ральф Меркле

### 1.1 Основные понятия нанотехнологий

Первое упоминание методов, которые впоследствии были названы нанотехнологией, связывают с известным выступлением Ричарда Фейнмана «Там внизу много места» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom»). Этот доклад был сделан им в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте (США) на ежегодной встрече Американского физического общества (научная организация, объединяющая физиков, основанная в 1899 г). Ричард Фейнман предположил, что будут созданы манипуляторы, позволяющие механически перемещать одиночные атомы.



Манипулятор Фейнмана – художественная интерпретация (fiz.1september.ru)

Для создания такого устройства, как считал Р.Фейнман, необходимо построить механизм, который сможет создать свою копию, только в 10 раз

меньшую. Созданный меньший механизм должен опять создать свою копию, снова в 10 раз меньшую и так далее.

При этом, как полагал Р. Фейнман, копия мельчайшего устройства должна немножко отличаться от большого механизма, так как силы гравитации, действующие в макром мире, будут оказывать все меньшее влияние, а силы межмолекулярных взаимодействий будут все больше влиять на работу механизма.

① Запишите формулу для расчёта силы гравитационного взаимодействия. Объясните, почему силы гравитации оказывают меньшее влияние в наном мире?

На завершающем этапе – полученный механизм соберёт свою копию из отдельных атомов.

② Как вы думаете, сколько копий первоначального механизма должно быть создано, чтобы достичь размеров порядка нескольких атомов?

За короткое время, таким образом, можно создать неограниченное число подобных машин. Эти машины смогут способом поатомной сборки создавать макро вещи и макроустройства. Это позволит сделать вещи на порядок дешевле. Поскольку поатомную сборку будут осуществлять очень маленькие роботы, их называли нанороботами. Таким нанороботам нужно будет дать только необходимое количество атомов различного вида и энергию, а также написать программу для сборки необходимых материалов и устройств.

Интересно, что изложенные Р. Фейнманом идеи о способах создания и применения таких манипуляторов совпадают с сюжетом, описанным в фантастическом рассказе известного советского писателя Бориса Житкова «Микроруки», опубликованным в 1931.

В известном произведении русского писателя Н. Лескова «Левша» есть любопытный фрагмент: «Если бы, – говорит, – был лучше микроскоп, который в пять миллионов увеличивает, так вы изволили бы, – говорит, – увидеть, что на каждой подковинке мастерово имя выставлено: какой русский мастер ту подковку делал».

Увеличение в 5000000 раз обеспечивают современные электронные и атомно-силовые микроскопы, считающиеся основными инструментами

нанотехнологий. Таким образом, литературного героя Левшу можно считать первым в истории нанотехнологом.

Впервые термин «нанотехнология» употребил Норио Танигути в 1974 году. Он назвал этим словом производство изделий размером несколько нанометров. В 1980-х годах этот термин использовал Эрик Дрекслер в своей книге: «Машины создания: грядёт эра нанотехнологии». Центральное место в его исследованиях играли математические расчёты, с помощью которых можно было проанализировать работу устройства размерами в несколько нанометров.

**НАНОТЕХНОЛОГИИ – это современные инструментальные методы получения структур, веществ и материалов, путём манипулирования объектами, размеры которых составляют около одной миллиардной части метра ( $1 \times 10^{-9}$  м).**

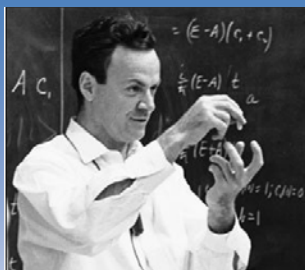
③ Атомный радиус (половина межъядерного расстояния) углерода составляет 0,077 нм. Сколько атомов углерода поместится на отрезке, длина которого составляет 1 нм, если их выстроить в цепочку?

Традиционные способы приводят к получению веществ и материалов, имеющих дефекты кристаллической решётки, и, следовательно, обладающих заурядными свойствами. Другое дело вещества, полученные методами нанотехнологий, в них практически отсутствуют изъяны, значит и свойства этих материалов исключительны.

④ Какого размера должны быть манипулирующие узлы устройства, чтобы можно было оперировать с отдельными атомами, либо молекулами?

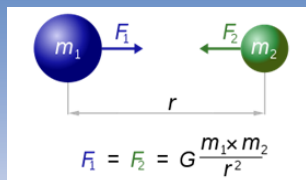
Учёные считают, что нанотехнологии в XXI веке произведут такую же революцию в жизни человека, какую в XX века совершили компьютеры. Предполагается, что развитие нанотехнологий изменит жизнь человечества больше, чем освоение письменности, создание паровой машины или открытие электричества.

Разработками в сфере нанотехнологий занимается новая междисциплинарная область – **нанонаука**, одним из направлений которой является **нанохимия**. Развитие новых методов исследования: электронной микроско-



Ричард Фейнман (Richard Feynman), выдающийся американский физик. Один из основателей квантовой электродинамики.

А вы знаете что...  
В рамках классической механики гравитационное взаимодействие описывается законом всемирного тяготения Ньютона:



Борис Житков (1882-1938)  
русский и советский писатель.



Н. С. Лесков (1831-1895)

А вы знаете что...  
межмолекулярное взаимодействие, взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами называют Ван-дер-Ваальсовыми силами.

пии, высокоселективной масс-спектрометрии, в сочетании со специальными методами получения образцов, позволило получать информацию о частицах, содержащих небольшое, менее сотни, количество атомов. На рисунке представлены сравнительные размеры различных объектов.



Шкала размеров объектов наномира (www.foresight.org)

**Объекты микромира, хотя бы один из линейных размеров которых не превышает 100 нм, принято относить к НАНОСТРУКТУРАМ.**

Классификация наноструктур может осуществляться на основе линейных размеров частицы по направлениям тех самых координатных осей x, y, z:

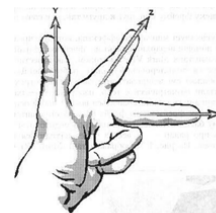
- объемные трехмерные (3D) структуры, их называют нанокластерами (*cluster* – скопление, гроздь);
- плоские двумерные (2D) объекты – это нанопленки;



Эрик Дрекслер, род. в 1955 году.

Энциклопедический словарь определяет технологию от греч. «*techne*» – «искусство», «мастерство», «умение» + «*logos*».

По прогнозам журнала «*Scientific America*» уже в ближайшее время появятся медицинские устройства размером с почтовую марку. Устройство достаточно будет наложить на рану, и оно самостоятельно проведёт анализ крови, определит, какие медикаменты необходимо использовать и впрыснет их в кровь.



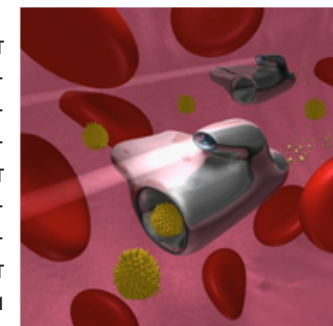
Оси координат X, Y, Z

- линейные одномерные (1D) структуры – нанонити и нанопроволоки (*nanowires*);
- нульмерные (0D) объекты – наноточки, или квантовые точки.
- пористые структуры – нанотрубки, нанопористые материалы (цеолиты).
- дендримеры – ветвистые структуры.

На основе наноструктур с применением нанотехнологий создают **наноматериалы**, которые, как правило, обладают какими-либо уникальными свойствами. В настоящее время технологии изготовления наноматериалов только развиваются. Однако уже достигнуты успехи в изготовлении целого ряда материалов. Например, созданы материалы, имитирующие костную ткань, эти материалы естественным образом сочетаются с живыми тканями, не отторгаются организмом, обладают достаточной прочностью и долговечностью.

Существуют различия в свойствах обычных материалов, и материалов, полученных с использованием нанотехнологий. Так, прочность металла, полученного средствами нанотехнологий, превышает прочность обычного металла в 1,5-2 раза, его твердость больше в 50-70 раз, а коррозионная стойкость в 10-12 раз.

⑤ Как вы думаете, в чём состоит причина уникальных свойств наноматериалов?



Нанороботы в кровяном русле

Считается, что нанотехнологии позволят создать различные наноустройства: нанодвигатели, наноманипуляторы, молекулярные наносы, высокоплотную память, элементы механизмов нанороботов. Эти устройства позволят существенно улучшить качество жизни человека. Например, с помощью механоэлектрических нанопреобразователей можно будет эффективно превращать один вид энергии в другой. Перспективным является создание устройств для преобразования солнечной энергии с КПД 90%.

С использованием наноустройств планируется создание нанороботов, которые, например, будучи помещёнными в кровеносную систему человека, смогут осуществлять необходимые медицинские манипуляции внутри самого организма.

Широкое применение находят наноустройства в электронике. Это связано с тем, что имеются потребности в уменьшении плотности записи информации, а также в уменьшении размера самих электронных устройств. Даже возникла область электроники, занимающаяся разработкой физиче-

ских и технологических основ создания интегральных электронных схем с характерными топологическими размерами элементов менее 100 нм, получившая названия **нанoeлектроники**.

6) Какие функциональные узлы компьютера вам известны? В развитии каких из них применяются и могут быть применены нанотехнологии?

### КРАТКАЯ ИСТОРИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Отцом нанотехнологии можно считать греческого философа Демокрита. Примерно в 400 г. до н.э. он впервые использовал слово «атом», что в переводе с греческого означает «неделимый».

**1905 год.** Швейцарский физик Альберт Эйнштейн опубликовал работу, в которой доказывал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр.

**1931 год.** Немецкие физики Макс Кнолл и Эрнст Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.

**1959 год.** Американский физик Ричард Фейнман впервые опубликовал работу, в которой оценивались перспективы миниатюризации.

**1968 год.** Альфред Чо и Джон Артур, сотрудники научного подразделения американской компании Bell, разработали теоретические основы нанотехнологии при обработке поверхностей.

**1974 год.** Японский физик Норио Танигучи ввел в научный оборот слово «нанотехнологии», которым предложил называть механизмы, размером менее одного микрона.

**1981 год.** Германские физики Герд Бинниг и Генрих Рорер создали микроскоп, способный показывать отдельные атомы.

**1985 год.** Американские физики Роберт Керл, Хэррольд Крото и Ричард Смэйли создали технологию, позволяющую точно измерять предметы, диаметром в один нанометр.

**1986 год.** Американский футуролог Эрик Дрекслер опубликовал книгу, в которой предсказывал, что нанотехнология в скором времени начнет активно развиваться.

**1989 год.** Дональд Эйглер, сотрудник компании IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона.

**1998 год.** Голландский физик Сеез Деккер создал транзистор на основе нанотехнологий.

**1999 год.** Американские физики Джеймс Тур и Марк Рид определили, что отдельная молекула способна вести себя так же, как молекулярные цепочки.

## 1.2 Уникальные химические свойства наноструктур

Исследователи выяснили, что наночастицы обладают высокой реакционной способностью и могут участвовать в реакциях, в которые не вступают обычные вещества.

1) Реагирует ли соляная кислота с серебром?

Для ответа на данный вопрос следует обратиться к электрохимическому ряду металлов. Те металлы, которые расположены в данном ряду правее водорода, не вступают в реакцию с обычными кислотами. Соляная кислота с обычным серебром не реагирует. Однако наночастицы серебра реагируют с соляной кислотой с выделением водорода. Причина такого поведения наночастиц связана с так называемыми поверхностными эффектами. Дело состоит в том, что в маленькой частице существенно увеличивается доля атомов, находящихся на поверхности. У этих атомов есть оборванные связи, и как следствие, они обладают более высокой энергией и активностью.

2) Составьте уравнение реакции между наночастицей серебра  $Ag_n$  и соляной кислотой. Почему обычное серебро не взаимодействует с соляной кислотой?

3) Нанопорошок меди в отличие от обычной меди растворяется в йодоводородной кислоте. Из раствора был выделен йодид меди. Какая формула этой соли? Ответ обоснуйте.

4) Участвуют ли алканы в реакциях присоединения?

Алканы ещё называют насыщенными углеводородами. Это связано с тем, что алканы не содержат кратных связей. Следовательно, алканы не имеют валентных возможностей для присоединения каких-либо молекул.



Создана бактерицидная краска на основе наночастиц серебра.

А вы знаете, что серебро относится к металлам, которые известны человеку с древности? Кроме серебра (Ag) к этим металлам относят золото (Au), олово (Sn), медь (Cu), свинец (Pb), ртуть (Hg), железо (Fe).

Вместе с тем наночастицы магния настолько активны, что могут присоединиться к метану. Двухвалентный атом магния внедряется между атомами углерода и водорода.

5 Каким образом магнию удаётся присоединиться к метану? Изобразите структурную формулу продукта реакции магния с метаном, если известно, что вещества реагируют в молярном соотношении 1:1.

Химики знают, что для проведения многих химических реакций, необходимы катализаторы. **КАТАЛИЗАТОРЫ – вещества, ускоряющие химическую реакцию, но не расходующиеся при этом.** Катализаторы играют огромную роль, как в производстве, так и в реакциях, протекающих в живых организмах. Можно выделить два типа катализаторов: гомогенные и гетерогенные. При гомогенном катализе как реагирующие вещества, так и катализаторы находятся в одной фазе: жидкой или газообразной. Жидкости при этом должны быть смешивающимися. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты находятся в различных фазах. Этими фазами могут быть газ и жидкость, газ и твёрдое вещество, жидкость и другая не смешивающаяся с первой жидкость, два твёрдых вещества.

Так как наночастицы имеют высокую химическую активность, то многие из них являются прекрасными **катализаторами**. Причина такого поведения наночастиц связана с атомами, находящимися на поверхности наночастиц, которые хуже связаны с другими атомами, и поэтому обладают дополнительной энергией. Хорошими катализаторами являются углеродные нанотрубки, все атомы которых тоже находятся на поверхности: и на внешней и на внутренней. Чтобы получить ещё более мощный катализатор в углеродные нанотрубки вводят наночастицы. Эксперимент показал, что такой наноконкомплекс катализаторов способен запустить реакцию с участием синтез-газа. Синтез-газ – это смесь оксида углерода (II) и водорода. Этот газ в промышленности получается различными методами в результате взаимодействия метана с водяным паром, парциальным окислением метана и в результате реакции угля с водяным паром.

6 Составьте уравнения трёх химических реакций, в результате которых может быть получен синтез-газ.



Создан наноконкомплекс для волос и кожи головы. Препарат содержит наночастицы серебра, магния, меди и цинка в нановодной оболочке.



Костюм-невидимка, созданный с помощью нанотехнологий, позволяет человеку стать частично невидимым.

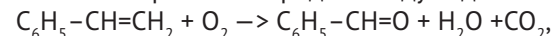
**Кластеры** – набор в определённом порядке связанных атомов или молекул, образующих единую структуру; минимальные строительные «кирпичики» наночастиц.

Пропустив синтез-газ через этот комплекс катализаторов, можно получить этиловый спирт.

7 Составьте уравнение химической реакции получения этанола из синтез-газа.

Очень высокой реакционной способностью обладают молекулы оксида титана (IV). При ультрафиолетовом облучении молекулы кислорода ( $O_2$ ) на поверхности, составленной из наночастиц  $TiO_2$ , распадаются на отдельные атомы. В результате на поверхности пластинки из  $TiO_2$  происходит полное окисление практически всех органических веществ. Поэтому наночастицы диоксида титана могут быть использованы для очистки воды, воздуха и различных поверхностей от органических веществ, а также для поглощения ультрафиолета.

Нанокластеры золота, содержащие 55 атомов (диаметр 1,4 нм), нанесённые на поверхность  $TiO_2$ , служат хорошими катализаторами селективного окисления стирола кислородом воздуха до бензальдегида (*Nature*, 2008):



Интересно, что частицы диаметром более 2 нм, а тем более обычное золото, совсем не проявляют каталитической активности.

**Катализаторы, ускоряющие реакции в живых организмах, называются ФЕРМЕНТАМИ.** Ферменты являются органическими веществами. Одной из причин каталитического действия ферментов является их нанометровый размер. Оптимальной температурой для действия большей части ферментов, работающих в организме человека, является 37 °С.

На свежесрезанный клубень картофеля, яблока или сырого мяса добавьте несколько капель пероксида водорода. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнение химической реакции.

Фермент каталаза, участвующий в разложении пероксида водорода до воды и кислорода, входит в состав клеток как животного, так и растительного происхождения. Он необходим для разложения пероксида водорода, образующегося в клетке в результате биохимических процессов.

Фермент амилаза, катализирующий гидролиз крахмала, входит в состав слюны человека. Приготовьте хлебный мякиш. Примерно 1/3 часть мякиша оставьте, а 2/3 тщательно разжуйте так, чтобы хлеб полностью пропитался слюной. Разделите перемешанный со слюной мякиш на 2 равные части. Одну из частей поместите в сухую пробирку и поставьте на 10 минут на водяную баню с температурой 37 °С. Через указанное время пробирку снимите с водяной бани и добавьте к каждому из экспериментальных образцов мякиша по несколько капель водного раствора йода. Сравните окраску образцов. Что наблюдаете? Почему окраска йода изменилась в различной степени на каждом из экспериментальных образцов. С чем это связано?

Нанокластеры золота, содержащие от 8 до 20 атомов, способны катализировать окисление угарного газа кислородом. Дальнейшие исследования



показали, что наночастицы золота ускоряют гидрохлорирование ацетилена (присоединение HCl к ацетилену), разложение озона и сернистого газа.

8 Составьте уравнения следующих химических реакций, протекающих в присутствии нанокатализаторов а) оксида углерода (II) с кислородом; б) хлороводорода с ацетиленом; в) разложения озона; г) разложения сернистого газа.

### 1.3 Современное состояние и перспективы развития нанотехнологии

В настоящее время нанотехнологии применяются для изготовления:

- высокопрочных материалов;
- тонкопленочных компонентов микроэлектроники и оптоэлектроники нового поколения;
- магнитомягких и магнитотвердых материалов;
- нанопористых материалов для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, фильтры и сепараторы);
- интегрированных микроэлектромеханических устройств;
- негорючих нанокомпозитов;
- электрических аккумуляторов и других преобразователей энергии;
- биосовместимых тканей для трансплантации;
- лекарственных препаратов.

1 Какая область применения нанотехнологий вам представляется наиболее важной? Почему?

Наиболее крупным на сегодняшний день является производство высокопрочных конструкционных материалов, главным образом металлов и сплавов.

Разработаны составы и технологии нанесения сверхтвердых покрытий толщиной около 1 мкм, уступающих по твердости только алмазу. При этом

резко увеличивается износостойкость режущего инструмента, жаростойкость, коррозионная стойкость изделия, сделанного из сравнительно дешевого материала.

Ученые научились выращивать однослойные и многослойные углеродные нанотрубки. Нанотехнологи могут получить как проволоку нанометрового диаметра с металлическим типом проводимости, так и с запрещенной зоной заданной ширины. Соединение двух таких нанотрубок образует диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластинки, – канал полевого транзистора. Такие нанoeлектронные устройства уже созданы и показали свою работоспособность.

2 Вспомните и опишите принципы устройства диода и транзистора.

Нанотрубки с регулируемым внутренним диаметром служат основой идеальных молекулярных фильтров высокой селективности и газопроницаемости. Также нанотрубки могут использоваться как сенсоры, элементы экранов дисплеев сверхвысокого разрешения. Американские ученые близки к созданию так называемой «наноброни» на основе углеродных трубок.

Сверните в трубочку лист бумаги и закрепите его скотчем. Попробуйте разорвать обычный лист и лист, свернутый в трубочку. Как вы думаете, в чем причина высокой прочности углеродных трубок?

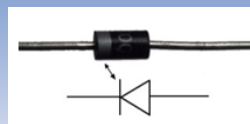
Одной из перспективнейших отраслей применения нанотехнологий является компьютерная техника. Нанотехнологии позволяют уменьшить действующие элементы микропроцессоров и устройств памяти до квантовых пределов, то есть границ мельчайших единиц материи и энергии – когда работает один электрон, один квант энергии. Это позволит достигнуть быстродействия порядка одного терагерц ТГц ( $10^{12}$  операций в секунду), а плотность записи информации около  $10^3$  Тбит/см<sup>2</sup>, что на много порядков выше, чем достигнутые сегодня, а энергопотребление – на несколько порядков ниже. При такой плотности записи в жестком диске размером с наручные часы можно будет разместить громадную библиотеку национального мас-



Уже создана мышка, покрытая нанослоем из оксида титана и наночастиц серебра. Такой слой с 99%-й эффективностью убивает всех микробов, которые на неё попадают.



**Транзистор** – электронный прибор из полупроводникового материала, обычно с тремя выводами, позволяющий входным сигналам управлять током в электрической цепи.



**Диод** – устройство, пропускающее электрический ток только в одном направлении.



Бронежилет из нанотрубок.



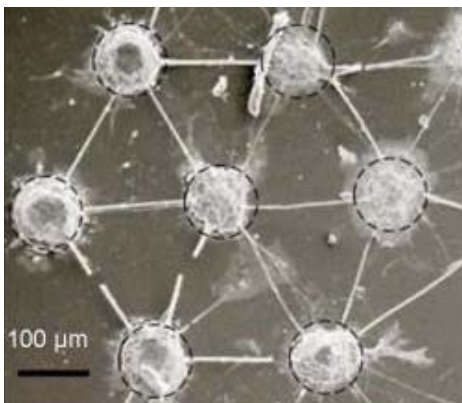
Отпечатки пальцев человека неповторимы.



Если вы в руках держите DVD-диск, то фактически прикасаетесь к нанотехнологиям, поскольку размеры элементарной ячейки диска уже около 100 нм.

штаба или фотографии, отпечатки пальцев, медицинские карты и биографии всех жителей Земли.

Большие перспективы у нанотехнологий имеются в сфере медицины. Одним из наиболее интересных достижений ученых в этой области оказалась технология восстановления поврежденной нервной ткани с помощью уже упомянутых выше углеродных нанотрубок. Как показали эксперименты, после имплантирования в поврежденные участки мозга специальных матриц из нанотрубок в растворе стволовых клеток уже через восемь недель ученые обнаружили восстановление нервной ткани. Однако при использовании нанотрубок или стволовых клеток порознь аналогичного результата не было.



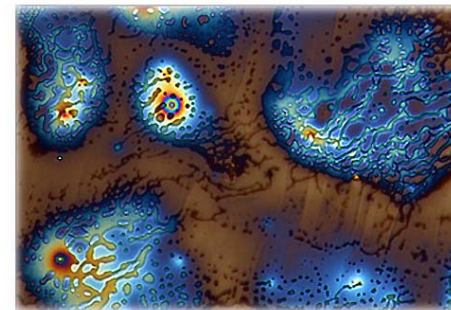
Нейросеть из живых клеток, связанных между собой нанотрубками

Наноструктуры также могут помочь в восстановительной терапии после острых сердечных заболеваний. Так, наночастицы, введенные в кровеносные сосуды мышей, помогли восстановить сердечно-сосудистую деятельность после инфаркта миокарда. Принцип метода состоит в том, что самообъединяющиеся полимерные наночастицы помогают запустить естественные механизмы восстановления сосудов.

На основе наночастиц была разработана технология по уничтожению раковых клеток.

### ③ Что такое раковые клетки, и в чём их отличие от обычных клеток? Каковы возможные причины возникновения раковых клеток?

Для уничтожения раковых клеток во внутреннюю полость дендримера помещают наночастицы золота. К внешней поверхности дендримера прикрепляют молекулы, способные распознавать онкоклетки, и способствующие проникновению дендримера внутрь такой клетки. Такую раковую опухоль можно уничтожить, нагрев частицу золота при помощи лазера или инфракрасного излучения. Таким образом раковые клетки будут уничтожены, а здоровые клетки не получат повреждений.



Наночастицы золота внутри раковых клеток (www.innovanews.ru)

Фундаментом для развития нанотехнологий является **НАНОНАУКА**, под которой понимается область знания, приоритетным направлением которой являются исследования свойств частиц нанометровых размеров.

Нанотехнологии строятся на достижениях различных областей знания: химии, физики, информатики, биологии. Для реализации этих достижений необходимы инженерные знания, а также хорошее знание математики. Нанонаука в настоящее время развивается очень интенсивно, и является очень перспективной областью исследования. В нанонауке востребованы грамотные специалисты, исследователи, обладающие знаниями по ряду смежных областей.

Большинство современных аналитиков склоняются к тому, что развитие нанотехнологий приведет к существенному прогрессу всех сторон человеческого социума. По прогнозам американского учреждения «Institute For Global Future» уже к 2015 году сформируется новая экономика, основанная на нанотехнологиях и нанопродуктах. Наноэнергетика сделает мир более чистым в результате разработки новых типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств.

Благодаря этим технологиям потребительские и промышленные товары станут более долговечными, качественными и компактными, а вместе с тем и более дешевыми.

Для более широкого внедрения товаров, полученных с использованием нанотехнологий, потребуется решение ряда задач:

- разработать методы стабилизации наночастиц: их высокая активность должна проявляться только там, где это нужно;
- усовершенствовать технологии получения наночастиц: метод получения привел к получению однородной совокупности наночастиц с одинаковыми свойствами;
- удешевить производство наноструктур;
- разработать методы применения наночастиц, предотвращающие их негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду;
- преодолеть нанофобию потребителей.

Нанонаука и нанотехнологии находятся еще в самом начале своего пути, а потому к радужным перспективам следует относиться с известной долей осторожности. Многие открытия и новые технологии, еще вчера имевшие светлое будущее, сегодня находятся под вопросом или вовсе отброшены и забыты. Футурологи семидесятых писали, что промышленные термоядерные реакторы начнут строить в середине 90-х. Обещали «холодный термоядерный синтез», суливший доставить неисчерпаемый источник энергии в каждую квартиру. К сожалению, пока эти прогнозы не исполнились.

④ Что такое термоядерный синтез? Какие трудности возникли у технологов при создании устройств для холодного термоядерного синтеза?

Средства массовой информации сообщают о случаях «наномошенничества». Среди них получение крупных финансовых средств под заведомо неосуществимые или мошеннические проекты. Иногда за новейшие наноисследования выдают давно известные открытия и достижения. Маркетинговая приставка нано— заставляет потребителя платить двойную, тройную цену за товар с технологиями двадцатилетней давности. Глобальное внедрение нанотехники в жизнь поставит новые этические проблемы перед человечеством. С помощью невидимых обычным глазом микроустройств можно будет осуществлять тотальный мониторинг частной жизни каждого человека. Насколько безобидны будут нанороботы и какие страшные виды вооружений будут получены в результате исследований ученых? Все эти вопросы ждут своего ответа.

Билл Джой («Почему мы не нужны будущему») так описал будущее: «Эти технологии 21-го века — генетика, нанотехнология и робототехника — настолько могущественны, что они могут породить совершенно новые виды катастроф и злоупотреблений. Наиболее опасным является то, что впервые за всю историю эти катастрофы и злоупотребления станут по плечу частным лицам и небольшим группам. Для этого не потребуется ни крупное оборудование, ни редкое сырье; достаточно будет одних лишь знаний. Таким образом, появляется возможность не просто оружия массового уничтожения,

а возможность знаний массового уничтожения; сила здесь — в способности к саморазмножению. Думаю, можно без преувеличения сказать, что мы живем накануне дальнейшего совершенствования чрезвычайного зла — зла, чьи возможности простираются далеко за пределы мощи государств-наций с их оружием массового уничтожения, наделяя поразительной и жуткой властью индивидуальных экстремистов».

⑤ Как вы думаете, нужно ли развивать нанотехнологии, если они могут привести к негативным последствиям?



В автомобилях ВАЗ используются нанодиоды, а в автомобилях ГАЗ – нанопорошок при покраске кузова.



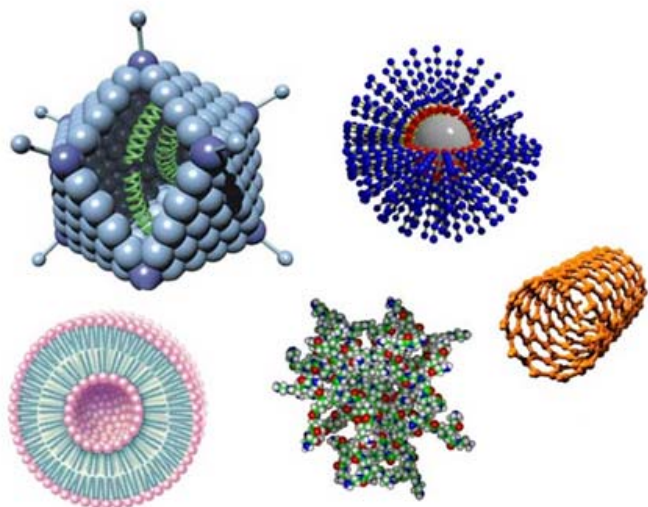
Билл Джой



Нобелевская премия по физике за 2010 год была присуждена Александру Гейму и Константину Новосёлову из Манчестерского университета за новаторские эксперименты с графеном – двумерной формой углерода.

# ГЛАВА 2. Наноструктуры, наноматериалы, наноустройства

## 2.1. Наноструктуры и их свойства



Наноструктуры очень разнообразны

Как вы уже знаете, наноструктуры очень разнообразны по строению. Несмотря на это, они имеют целый ряд общих свойств:

- 1) Свойства наноструктур существенно зависят от их размера и строения.
- 2) Практически все наноструктуры имеют высокую реакционную способность.

3) Наноструктуры, благодаря своему размеру, способны проникать в клетку и оказывать влияние на ее жизнедеятельность.

4) Наноструктуры, могут образовывать более сложные структуры, способны к самосборке.

Учёными было установлено, что атомы, находящиеся на поверхности структуры и атомы, находящиеся в глубине структуры имеют разные свойства.

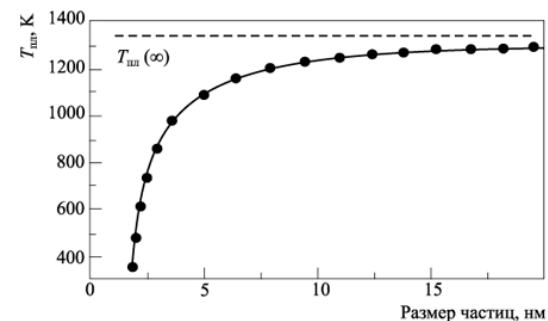
① Как связана доля поверхностных атомов с размером наноструктуры?

В нанонауке широко применяется понятие «размерный эффект». Под «размерным эффектом» понимают зависимость физических и химических свойств наноматериала от размера составляющих его структур.

Приведём примеры размерного эффекта. Известно, что золото достаточно тугоплавкий металл. Температура плавления золота, взятого в виде слитка, составит 1337K.

② Чему равна температура плавления золота в градусах Цельсия?

Если уменьшать размеры частиц золота, то температура их плавления будет уменьшаться. У самых маленьких частиц золота она составит чуть больше 100°C



На графике показана зависимость температуры плавления золота от размера частиц (him.1september.ru)

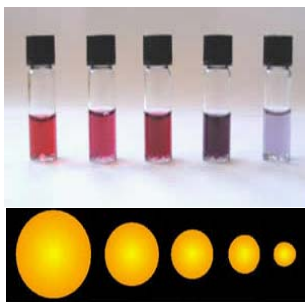
А вы знаете что...  
Минимально возможная температура составляет около (-2730C), что по шкале Кельвина равно нулю Кельвинов (K).



В Лондонском музее Королевского института хранятся коллоидные растворы золота, которые получены ещё Майклом Фарадеем в середине XIX века.

3) При какой температуре расплавится наночастица золота диаметром 2,5 нм?

Рассмотрим ещё один пример размерного эффекта. Наночастицы золота могут быть равномерно распределены в воде, образуя коллоидный раствор – золь. В зависимости от размера частиц, золь золота может иметь оранжевую, пурпурную, красную или даже зеленую окраску.



Зависимость цвета золь золота от размера частиц (him.1september.ru)

4) Рассмотрите внимательно рисунок. Как связана окраска суспензий золота с размером частиц?

История приготовления золь золота уходит корнями в далекое прошлое. Возможно, именно они представляли собой «эликсир жизни», упоминаемый древними и получаемый из золота. О приготовлении «растворимого золота» и употреблении его в медицине упоминает известный врач Парацельс, живший в XVI столетии. Научные исследования коллоидного золота начались лишь в XIX в. Интересно, что некоторые из приготовленных в то время растворов сохраняются до сих пор. В 1857 г. английский физик М.Фарадей доказал, что яркая окраска раствора обусловлена мелкими частицами золота, находящимися во взвешенном состоянии.

Наноструктуры могут иметь различную форму, на основании которой может быть проведена её классификация:

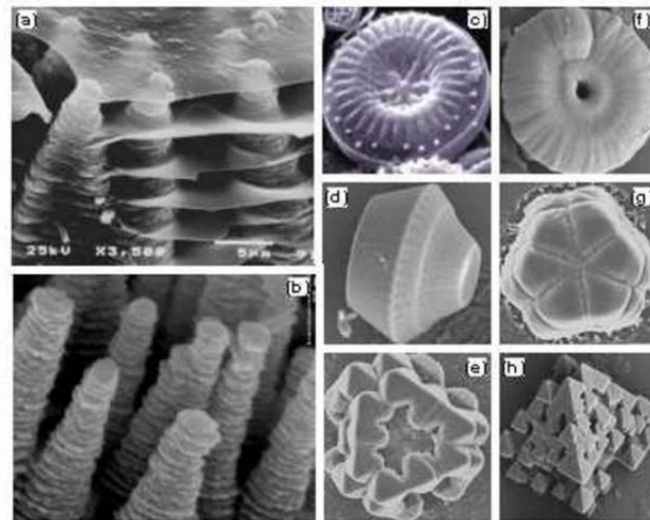


Парацельс, прославленный врач, естествоиспытатель, натурфилософ и алхимик эпохи Возрождения, один из основателей ятрохимии.



А вы знаете, что... Графеновые плёнки позволяют создать гибкую электронику

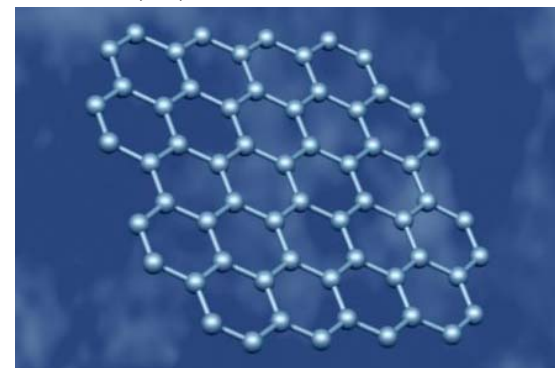
1) НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОКРИСТАЛЛЫ И НАНОКЛАСТЕРЫ (ТРЕХМЕРНЫЕ 3D)



Различные нанокристаллы (www.nano-edu.ulsu.ru)

Среди подобных структур широкое применение нашли наночастицы серебра, которые имеют феноменальную бактерицидную и противовирусную активность. Установлено, что наночастицы серебра в тысячи раз эффективнее борются с бактериями и вирусами, чем ионы серебра.

2) НАНОПЛЕНКИ (2D)



Графен – наноплёнка толщиной в 1 атом

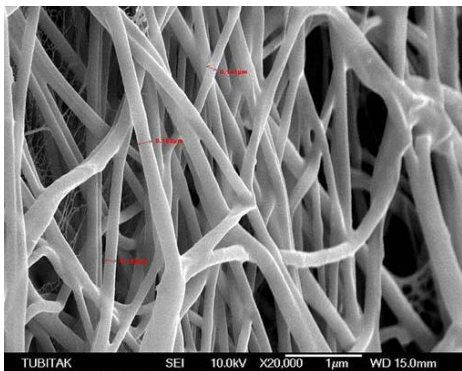
Примером наноплёнки является графен. Графен – это одиночный слой, образующий структуру графита. Графит представляет собой стопку листов графена. Графены в графите очень слабо связаны между собой и могут скользить относительно друг друга. Поэтому если провести графитом по бу-

маге, то некоторое количество слоёв графена останется на бумаге.

5) Где применяют графит?

6) Углерод – неметалл, но графен обладает феноменальной прочностью и высочайшей электропроводностью. В чем причина уникальных свойств графена?

### 3) НАНОВОЛОКНА И НАНОПРОВОЛОКИ (ОДНОМЕРНЫЕ 1D)



Нановолокна (www.nanonewsnet.ru/)

Нанопроволока – это монокристалл, в котором практически отсутствуют дефекты и микротрещины. Удивительным свойством нанопроволок является неспособность их к пластической деформации, в отличие от обычного куска металла. Поэтому нанопроволоки не поддаются ковке.

Нанопроволока в десятки раз прочнее обычных образцов проволоки. Размеры обычной проволоки во много раз больше расстояний между атомами, поэтому электроны свободно перемещаются во всех направлениях. В нанопроволоке электроны способны свободно двигаться лишь в одном направлении – вдоль проволоки, но не поперек, т.к. ее диаметр всего лишь в несколько раз превышает расстояние между атомами. Физики говорят, что в нанопроволоке электроны в поперечных направлениях локализованы, а в продольном – делокализованы.

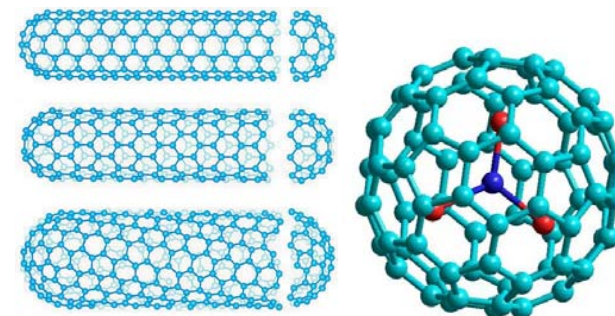


Нановолокна используют для повышения степени защиты денежных купюр.

А вы знаете, что...  
Применение фуллеренов сдерживается их высокой стоимостью, которая складывается из трудоемкости получения фуллереновой смеси и из выделения из нее отдельных компонентов.

7) Почему обычные металлы подвергаются ковке, а нанопроволока – нет?

### 4) НАНОТРУБКИ И НАНОШАРИКИ,



Нанотрубки и наношарики (kbogdanov1.narod.ru)

Углеродную нанотрубку можно представить как тонкий и длинный цилиндр, построенный из углеродной сетки или графитового листа. Обычно такие нанотрубки заканчиваются полусферической головкой. Получены цилиндрические структуры различного диаметра: от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров.

Наиболее устойчивы наношарики на основе углерода.  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$  – это фуллерены. Также получены фуллерены с большим или меньшим числом атомов углерода. Наиболее известен фуллерен, состоящий из 60 атомов углерода. Он по своему строению очень напоминает футбольный мяч.



8) Из каких геометрических фигур построен футбольный мяч, который является аналогом фуллерена  $C_{60}$ ?

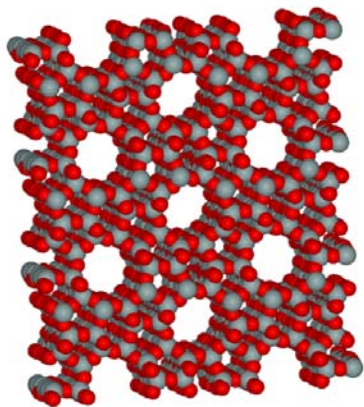


Цеолиты могут применяться для снижения жёсткости воды.



Загадка  
От ствола исходят ветви,  
На ветвях растут листья.  
Нанодерево в пробирке  
Можешь получить и ты!

## 5) ЦЕОЛИТЫ (ПОРИСТЫЕ ОБЪЁМНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ)



Микропористая молекулярная структура цеолита ZSM-5 (www.nanonewsnet.ru)

Свойства цеолитов определяются наличием в их структуре множества каналов и полостей, в которых могут размещаться посторонние ионы или нейтральные молекулы. 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.

9 Назовите области применения природных цеолитов.

## 6) ДЕНДРИМЕРЫ



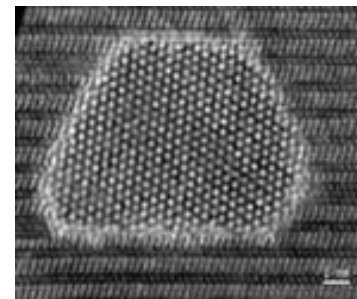
Модель молекулы дендримера (sciences.uqam.ca)

**ДЕНДРИМЕРЫ** – нанообъекты размером от одного до 10 нм, образующиеся при соединении молекул, обладающих ветвящейся структурой. Внутри дендримера могут образовываться полости, заполненные веществом, в

присутствии которого дендримеры были образованы. Поэтому дендример может стать прекрасной нанокапсулой с лекарством, если он образован в жидкости, которая содержит это лекарство. С помощью дендримера можно доставлять такие нанокапсулы с лекарствами только больным клеткам. Здоровые клетки при этом не будут подвергаться действию лекарства.

100 Предложите структуру молекулы, которая может быть использована для выращивания дендримера.

## 7) КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ (0-МЕРНЫЕ 0D)



Квантовая точка (rnd.cnews.ru)

Квантовые точки обладают одним удивительным свойством: они могут излучать различные цвета в зависимости от их размера. Баночки на рисунке (см. ниже) заполнены растворами наночастиц разных размеров. Баночки, расположенные от нас справа, заполнены наночастицами маленьких размеров, левые – крупными, а средние баночки – частицами промежуточных размеров. Можно заставить эти суспензии светиться, облучая их невидимым для глаза светом ультрафиолетового диапазона. Частота света, испускаемого этими частицами, уменьшается с увеличением размера этих частиц.



Квантовые точки: разные цвета люминесценции коллоидного раствора квантовых точек селенида кадмия, покрытого олеиновой кислотой, в гептане (Фото: Р.Б. Васильев, А.А. Елисеев (ФНМ МГУ))

101 Как связана энергия света и длина волны? У какого света больше частота: у красного или фиолетового?

Видно, что баночки, заполненные растворами наночастиц меньшего размера, испускают свет ближе к фиолетовому цвету в спектре видимого

света, а большими — к красному. Оказалось, что об этой способности наночастиц светиться по-разному в зависимости от их размеров знали ещё сотни лет назад, изготавливая цветные витражи в католических храмах. Мастера добавляли в жидкое стекло крохотные частички серебра разного размера. Конечно, средневековые мастера не представляли, что пользуются нанотехнологиями. Цвет витражного стекла зависел от размера наночастиц, что приводило к удивительной цветовой гамме этих витражей.



Разноцветный витраж в католическом храме, религиозный сюжет  
© Олег Митюхин / Фотобанк Лори

lori.ru/225981

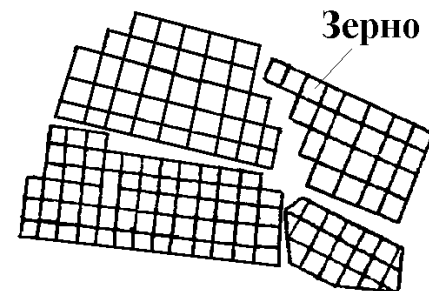
Разноцветный витраж в католическом храме, религиозный сюжет (Олег Митюхин/Фотобанк Лори)

Такие наночастицы, свечение которых зависит от их размера, называются **КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ**, или **ИСКУССТВЕННЫМИ АТОМАМИ**. В отличие от настоящих атомов, внутреннюю структуру которых и спектр мы изменить не в состоянии, параметры квантовых точек зависят от их создателя-нанотехнолога.

102 Имеют ли квантовые точки линейные размеры?

## 2.2 Уникальные свойства наноматериалов

**Феноменальная прочность.** Уникальные свойства наноматериалов обусловлены свойствами наночастиц, входящих в состав этих наноматериалов. Мы уже знаем, что некоторые наноматериалы обладают феноменальной прочностью. Как известно, **ПРОЧНОСТЬ — это свойство твёрдых тел сопротивляться разрушению и пластической деформации под действием внешних нагрузок**. На рисунке представлена структура обычного кристаллического вещества.



Зернистая структура кристаллического вещества

1 Почему структура обычного вещества содержит дефекты?

Обычное кристаллическое вещество представляет собой совокупность монокристаллов (зёрен), различной формы, разделённых микротрещинами. При деформации микротрещины начинают двигаться, сталкиваться друг с другом, и наконец, когда образуется из нескольких микротрещин одна большая, образец материала разрушается.

Вещества, построенные на основе нанокристаллов, лишены этого недостатка. И поэтому могут обладать феноменальной прочностью. Так, прочность образцов металлов, полученных из наночастиц, превосходит обычные металлы в 5-6 раз.

2 Почему материалы, полученные из зёрен нанокристаллов, отличаются по своим свойствам от материалов, полученных традиционным способом?

**Антибактериальный эффект.** В настоящее время создано большое количество наноматериалов на основе наночастиц серебра. Сейчас выпускаются зубные щётки и зубные пасты с наночастицами серебра, эффективно защищающие от различных инфекций. Также небольшие концентрации наночастиц серебра добавляют в некоторые кремы из серии «элитной» косметики для предотвращения их порчи во время использования. Добавки на основе серебряных наночастиц применяются в качестве антиаллергенного консерванта в кремах, шампунях, косметических средствах для макияжа и т.д. При их использовании наблюдается также противовоспалительный и заживляющий эффект.

Ткани, содержащие наночастицы серебра, обладают дезинфицирующими свойствами. Такие ткани незаменимы для медицинских халатов, постельного белья, используются при изготовлении носков.

Наночастицы способны долго сохранять бактерицидные свойства после нанесения на многие твердые поверхности (стекло, дерево, бумага, керамика, оксиды металлов и др.). Это позволяет создать высокоэффективные дезинфицирующие аэрозоли длительного срока действия для бытового применения.



Если добавить в лакокрасочные материалы, покрывающие стены зданий, наночастицы серебра, то на покрашенных такими красками стенах и потолках не сможет жить большинство патогенных микроорганизмов.

Добавка в угольные фильтры для воды наночастиц серебра существенно увеличивает срок службы таких фильтров, а качество биологической очистки воды при этом возрастает на порядок.

Наночастицы приносят не только пользу, но могут оказать и вред. Так московские исследователи доказали токсическое действие наночастиц серебра, которые поступили в организм испытуемых мышей в виде инъекции, тогда как действие ионов серебра в той же концентрации не привело к смертельному исходу.

③ Какую проблему должны будут решить учёные, прежде чем начнут вводить наночастицы в лечебных целях в организм человека?

**Способность поглощать электромагнитное излучение.** Наночастицы оксида цинка также обладают рядом уникальных свойств (в том числе и бактерицидных), среди которых особый интерес вызывает способность поглощать широкий спектр электромагнитного излучения, включая ультрафиолетовое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное.

Такие частицы могут служить, например, для защиты против УФ-лучей, придавая новые функции пластмассам, краскам, синтетическим волокнам и т.д. Эти частицы также можно использовать для приготовления солнцезащитных кремов, мазей и других препаратов, так как они не раздражают кожу.

Способность наночастиц оксида цинка к рассеянию электромагнитных волн может использоваться в тканях одежды для придания ей свойств невидимости в инфракрасном диапазоне за счет поглощения излучаемого человеческим телом тепла. Это позволяет изготавливать камуфляжи, невидимые в широком диапазоне частот – от радио до ультрафиолета. Такая одежда просто незаменима в военных или антитеррористических операциях, поскольку позволяет вплотную подойти к противнику без риска быть замеченным приборами ночного видения.



Носки из 100% хлопка с наночастицами серебра предотвратят появление неприятного запаха.



Щетинки антисептической зубной щетки покрыты наночастицами серебра, что обеспечивает антибактериальный эффект.

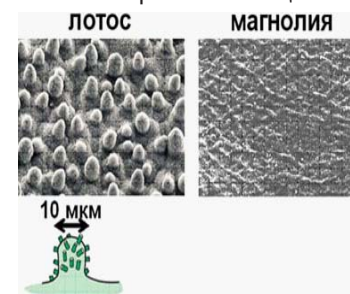
Солнцезащитные кремы с наночастицами оксида цинка могут быть опасны для здоровья.

④ К какому типу оксидов вы отнесли бы оксид цинка? Составьте уравнения химических реакций оксида цинка с четырьмя веществами, относящимися к различным классам.

**Способность оставаться чистыми.** Известно, что листья лотоса остаются чистыми, даже если цветок растёт в очень мутной и грязной воде. На Востоке лотос является символом чистоты и считается, что сам Будда родился в цветке лотоса.

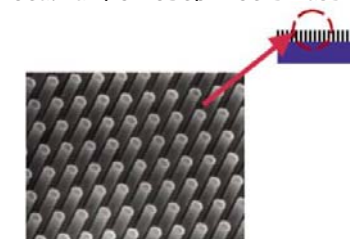


Самоочищение поверхности от частиц грязи называют поэтому «эффектом лотоса». Связано это с тем, что листья и цветки практически не смачиваются водой. Капли воды скатываются с них, практически не оставляя следа и смывают всю грязь. Даже каплям клея и мёда не удаётся удержаться на поверхности лотоса. Поэтому листья лотоса невозможно склеить. Выяснилось, что вся поверхность листьев и цветов лотоса покрыта микропупырышками высотой около 10 мкм. А сами микропупырышки усеяны нановорсинками ещё меньшего размера.



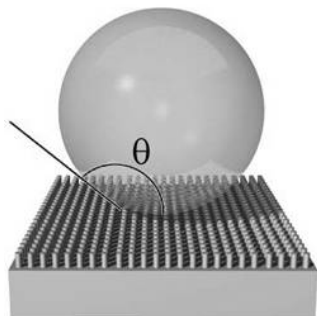
Пупырышки и ворсинки лотоса в сравнении с поверхностью магнолии (nauka.izvestia.ru)

Такая пупырчато-ворсинистая поверхность листьев лотоса значительно уменьшает их смачиваемость. На других растениях подобных пупырышков обнаружено не было. Нанотехнологии позволяют создавать поверхности, аналогичные листу лотоса. Такую поверхность называют нанотравой.



Поверхность нанотравы (kbogdanov5.narod.ru)

Капля воды не может проникнуть между нанотравинками, так как этому мешает высокое поверхностное натяжение воды. Поэтому капля будто парит над нанотравинками, между которыми находятся пузырьки воздуха.

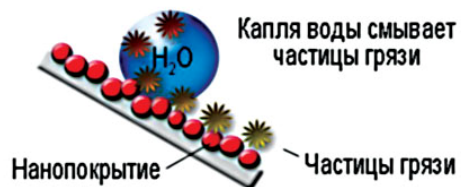


Капля воды на нанотраве (kbogdanov5.narod.ru)

В результате вода не смачивает такую поверхность, и частицы грязи, оказавшиеся на поверхности, покрытой такой нанотравой, либо просто сваливаются с неё, либо смываются скатывающимися каплями воды. Таким образом, нанотрава делает поверхность абсолютно несмачиваемой и поэтому абсолютно чистой. Уже производят самоочищающиеся ветровые стёкла автомобиля. Такие стёкла не нуждаются в «дворниках». Есть в продаже постоянно чистые колёсные диски для автомобилей. Уже сейчас можно покрасить дом снаружи краской, к которой грязь не прилипнет. Разработана специальная жидкость, для покрытия стекол и кузова автомобиля, которая обеспечит их идеальную чистоту в течение года.

5 Назовите несколько предметов, при изготовлении которых было бы целесообразно использовать покрытия с эффектом лотоса.

Аналогичный эффект можно достичь, используя наночастицы диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Эти частицы обладают удивительным свойством: если их нанести на какой-либо материал, то они присоединяются к его молекулам и позволяют поверхности отторгать грязь и воду. Самоочищающиеся нанопокрyтия на основе этих частиц защищают стекла, плитку, дерево, камень и т.д. Частицы грязи не могут прилипнуть или проникнуть в защищаемую поверхность, а вода легко стекает с нее, унося любые загрязнения.



Принцип действия самоочищающихся нанопокрyтий (Рыбалкина, 2007)

Ткань после нанесения покрытия свободно пропускает воздух, но не пропускает влагу. Можно забыть про трудновыводимые пятна от кофе, жира, грязи и пр. Покрытие устойчиво к трению, гибко, не портится от солнечного света, температуры и стирки.

В качестве дисперсионной среды может выступать любая жидкая среда: вода, масло, различные растворы. В качестве магнитной составляющей обычно используются наночастицы, обладающие сильными ферромагнитными свойствами. Введение же в жидкость стабилизатора, прочно связывающегося с поверхностью магнитных частиц и препятствующего их агрегации, обеспечивает устойчивость такой жидкости.

На основе наночастиц разработана **ферромагнитная жидкость**, способная принимать определенную форму под действием электромагнитного поля. Ферромагнитная жидкость представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из дисперсионной среды, магнитной фазы и стабилизатора.



Ферромагнитная жидкость

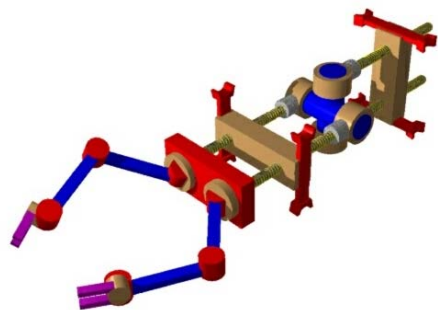
Приготовление и свойства магнитной жидкости – коллоидного раствора магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в воде.

Смешайте 3 мл свежеприготовленного 5%-го раствора сульфата железа(II) и 4 мл 5%-го раствора сульфата железа(III). К полученной смеси добавьте несколько капель раствора олеата натрия (или другого ПАВ, например каплю мощного средства Fairy), а затем прибавляйте водный раствор аммиака. Колбу с полученным коллоидным раствором поставьте на постоянный магнит (лучше взять кольцевой магнит из динамика), выдержите несколько часов, а затем слейте верхний слой, удерживая густую массу магнитом. Полученная масса и представляет собой магнитную жидкость. Налейте магнитную жидкость тонким слоем в плоскую чашку и поднесите к ней магнит так, чтобы магнитные линии входили в нее вертикально. Жидкость меняет свою форму, покрываясь «шипам», напоминающими колючки ежа. Опустите в жидкость постоянный магнит. Что с ним происходит? Тонет ли он? При проведении опытов старайтесь не сотрясать магнитную жидкость и не оставляйте ее рядом с магнитом на длительное время.

## 2.3 Нанопокрyтия

Нанопокрyтия или как их ещё называют молекулярные машины подразделяются на 2 больших класса. Ассемблеры и дезассемблеры. Ассемблеры – это сборщики. Их задача по командам нанокomпьютера, пользуеться

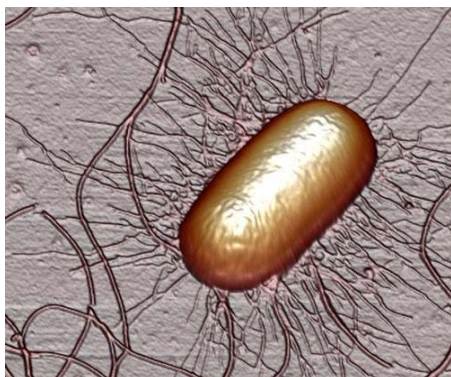
ясь своими манипуляторами, системой связи собирать в заданном порядке молекулы и атомы. Этот процесс называется механохимией. Дезассемблер – это механизм-исследователь, разбирающий любую структуру на атомы и передающий ассемблеру информацию об ее истинном строении.



Ассемблер (old.nanonewsnet.ru)

① Какие преимущества имеет механохимическая сборка перед обычной химической реакцией?

К числу самых интересных задач нанотехнологии относится создание *наномоторов* – устройств, способных превращать тепловую, электрическую или световую энергию в движение. Такие двигатели существуют и в природе – с их помощью перемещаются некоторые бактерии. К клетке бактерии прикреплен миниатюрный жгутик, колебания которого и приводят микроорганизм в движение.

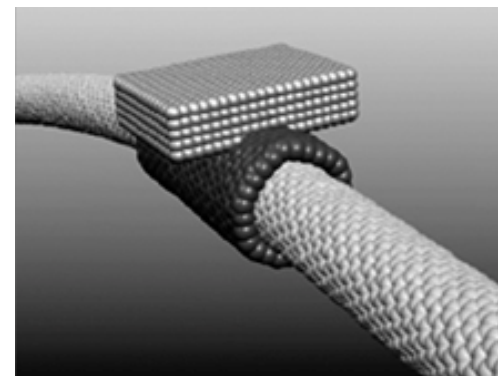


На фотографии бактерии E.Coli видны жгутики

Простейший искусственный наномотор работает под действием разности температур. Он представляет собой длинную цилиндрическую нанотрубку, на которую надета более короткая полая нанотрубка. 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.

② вспомните, как изменяется объём тела при нагревании. Почему это происходит?

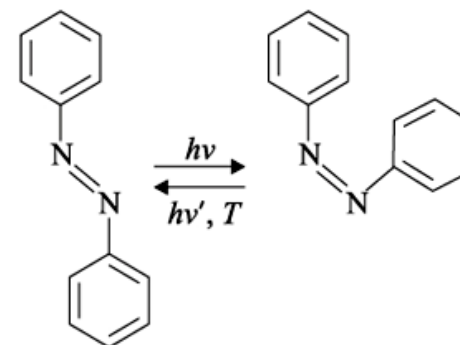
К движущейся нанотрубке можно прикрепить «груз» и тем самым перемещать грузы в микромире. Движение в данной системе осуществляется за счет колебаний атомов в первой (неподвижной) нанотрубке.



Тепловой наномотор на основе углеродных нанотрубок (him.1september.ru)

③ Подумайте, за счет чего может быть достигнута разница температур в таком моторе.

Разница температур не единственный принцип, с использованием которого может осуществляться перемещение в наном мире. На следующем рисунке показан пример искусственного мотора, преобразующего энергию света в механическую работу. Его действие основано на способности азобензола изомеризоваться под действием света. При УФ-облучении транс-изомер превращается в цис-форму, а обратная реакция происходит при нагревании или под действием видимого (синего) света:



Изомеризация азобензола под действием УФ-света (him.1september.ru)

④ Какая из форм бензола обладает меньшей энергией, почему?

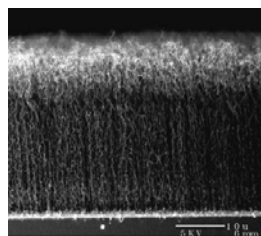
При изомеризации одна часть молекулы поворачивается относительно другой, при этом совершается механическая работа, которая может быть использована в наномоторе.

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. 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.



5 В каком направлении происходит движение данного наномотора? Ответ обоснуйте.

Для дальнейшего развития мобильных устройств необходимо разрабатывать новые типы аккумуляторов и батареек с увеличенной силой тока и емкостью, позволяющие эксплуатировать устройства в течение более длительного времени, не беспокоясь о разрядке аккумулятора. Чем больше площадь электродов, в батарейке или аккумуляторе, тем больший ток они могут давать. Чтобы увеличить площадь электродов их поверхность покрывают нанотрубками. На фотографии показана щетина из углеродных нанотрубок, которой можно покрыть поверхность аккумулятора.

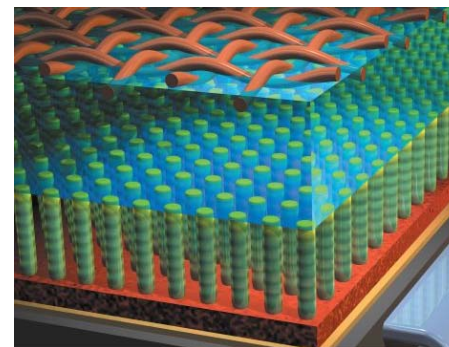


Углеродные нанотрубки

Аккумуляторы с такими «волосатыми» электродами устанавливаются на электромобили, которые уже сейчас могут без подзарядки проехать до 400 км.

Недостаток обычных батареек состоит в том, что они в течение нескольких лет хранения на складе почти полностью разряжаются, даже если

не работают. Происходит это потому, что даже у не работающих батареек электроды и электролит всегда соприкасаются между собой. Поэтому постепенно меняется ионный состав электролита и поверхность электродов, что и вызывает падение энергоёмкости батареек. Чтобы избежать контакта электролита с электродами при хранении батареек, их поверхность можно защитить нановолосками, не смачиваемыми водой, имитирующими эффект лотоса. Показанные на рисунке зелёные нановолоски не дают голубому раствору коснуться показанных красным пластин электродов.



Нановыключатель для батареек (kbogdanov5.narod.ru)

Если мы хотим пользоваться батарейкой, нужно подать небольшое напряжение на нановолоски, они становятся смачиваемыми, то есть гидрофильными, в результате чего электролит заполняет всё пространство между электродами, делая батарейку работоспособной.

6 Какое устройство называют диодом, а какое транзистором? На каких принципах работают эти устройства?

В зависимости от размера и формы нанотрубки, она может обладать проводящими либо полупроводниковыми свойствами. Например, если трубка прямая, она будет проводником, а если скручена или изогнута — полупроводником. Транзисторы на базе таких нанотрубок в сотни раз меньше тех, что содержатся в современных микросхемах. В 2001 г. IBM представила первый одноэлектронный транзистор.

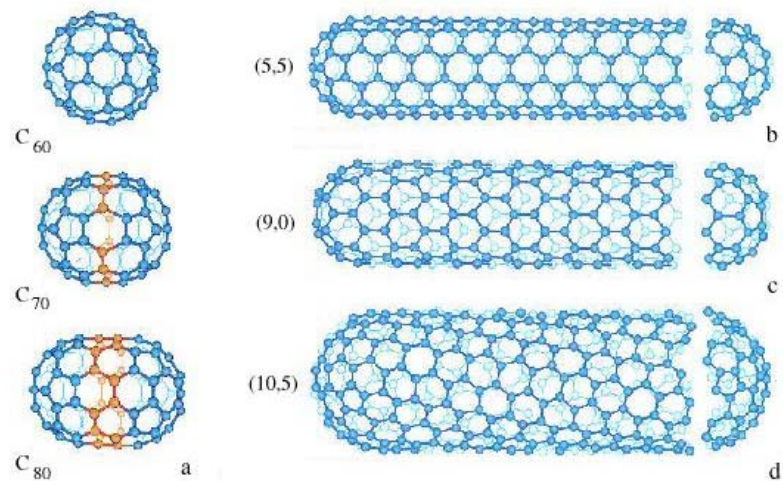
7 Рассмотрите рисунок «Принцип работы транзистора», поясните назначение его узлов.



Принцип работы транзистора

Обычные наноматериалы не выдерживают высокие напряжения и токи, и для производства силовых устройств используется традиционный кремний. Нанотрубки могут оказаться вполне пригодными для создания более миниатюрных и дешёвых переключателей для управления, например, светодиодами или электрическими моторами с минимальными потерями энергии. Для этого около

300 углеродных нанотрубок упаковали параллельно друг другу в плотные пучки, и они работали как силовые транзисторы при напряжении 2,5 В и силе тока 2 мА.



Нанотрубки и наношарики: а) наношарики б) Различные виды нанотрубок в зависимости от типа способа сворачивания графитовой плоскости в) «кресло», с) «зигзаг» д) хиральные

8) Какие наноустройства вам видятся наиболее перспективными, почему?

## ГЛАВА 3. Методы получения наночастиц

### 3.1. Инструменты нанотехнологий

Для того чтобы получать наноструктуры, наноустройства нужно «держать в руках», видеть объекты наномира, а также добавлять, удалять, перемещать как наноструктуры, так и отдельные атомы. Это можно сделать с помощью специальных инструментов. **ИНСТРУМЕНТЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ** – это устройства, позволяющие работать с нанообъектами. Таких устройств довольно много. Познакомимся с некоторыми из них.



Сравнение оптического и электронного микроскопов (him.1september.ru)

Как Вам уже известно, нанообъекты имеют размеры от 0,1 до 100 нм. В то же время длина волны видимого света более 300 нм. Поэтому их нельзя

разглядеть в обычный световой микроскоп. Чтобы получить изображение нанообъектов, можно использовать электронный микроскоп, где вместо светового луча нанообъект подвергается действию пучка движущихся электронов.

Увеличение электронного микроскопа может в сотни раз превышать увеличение светового микроскопа. Так, например, в электронном микроскопе выглядит блоха:



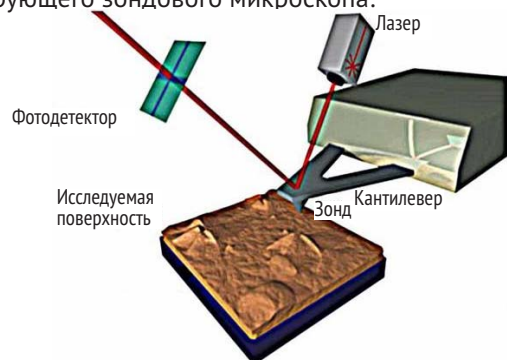
© SCIENCE PHOTO LIBRARY / BARCROFT MEDIA/STEVE GSCHMEISSNER

Изображение блохи, полученное с помощью электронного микроскопа

Размер блохи составляет около 1 мм, а размер волоска в тысячу раз меньше. Разглядеть волоски блохи с помощью светового микроскопа невозможно.

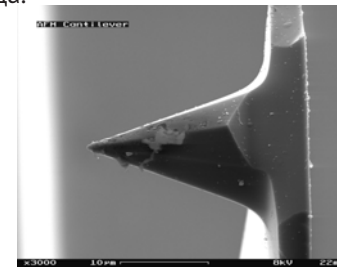
### 1 Оцените толщину волоска блохи.

Электронный микроскоп, хотя значительно превосходит световой микроскоп по увеличительной способности, не в состоянии сделать изображение отдельных атомов и молекул. Такое изображение можно получить с помощью сканирующего зондового микроскопа:



Принцип работы сканирующего зондового микроскопа (ropnapo.ru)

Этот микроскоп как бы ощупывает поверхность, так как это делают слепые люди. Не случайно говорят, что слепые видят кончиками пальцев. Ощупав предмет, невидящий человек составляет представление о поверхности предмета. Однако мелкие детали, менее 1 мм почувствовать пальцами невозможно, они слишком грубы для этого. Основой зондового микроскопа служит очень острая игла или зонд, находящаяся на очень малом расстоянии от поверхности образца.



Изображение зонда микроскопа (kbogdanov5.narod.ru/)

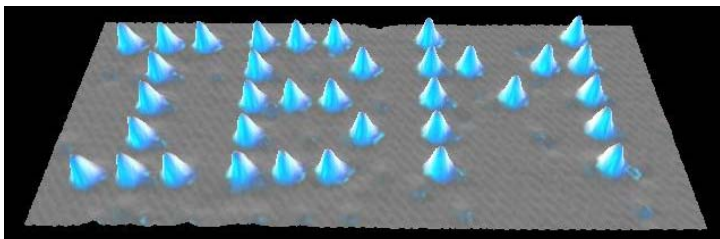
### 2 Чему равна высота зонда в нм?

Зонд может быть настолько острым, что оканчиваться буквально несколькими атомами кремния. При перемещении зонда вдоль поверхности образца, он поднимается и опускается, очерчивая рельеф поверхности, подобно тому, как скользит по грампластинке патефонная игла. Над зондом расположена зеркальная площадка, на которую падает луч лазера. И когда зонд опускается и поднимается в зависимости от рельефа поверхности, отражённый луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором. Так можно получить изображение молекул и даже отдельных атомов.

Игла находится так близко к исследуемой поверхности, что через этот зазор можно пропускать электрический ток, и по величине этого тока судить о профиле поверхности. Такие сканирующие зондовые микроскопы называют также туннельными. Сканирующий туннельный микроскоп можно использовать не только для того, чтобы увидеть молекулы и атомы, но и для перемещения какого-либо атома в точку, выбранную оператором. Если напряжение между зондом и поверхностью сделать несколько больше, то ближайший к зонду атом превращается в ион и перескакивает на иглу. После этого, слегка переместив иглу и изменив напряжение на обратное можно заставить сбжавший атом спрыгнуть обратно на поверхность образца.

### 3 Положительный или отрицательный заряд должен быть на игле зонда, чтобы атом перепрыгнул на иглу? Сравните энергии химической связи между атомами в зонде и между атомами на поверхности сканируемой пластины.

Таким образом можно манипулировать атомами, создавая из них наноструктуры. В 1990 г. сотрудники известной компании IBM сложили из 35 атомов ксенона название своей компании на пластинке из никеля.



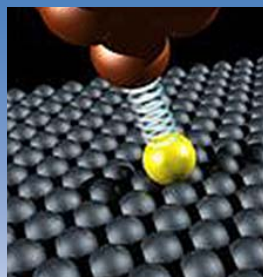
Надпись из атомов ксенона на никелевой пластинке

④ Рассмотрите внимательно рисунок. Как вы думаете, почему именно атомы ксенона были выбраны для этого эксперимента? Почему атомы ксенона не выглядят круглыми так, как это принято считать?

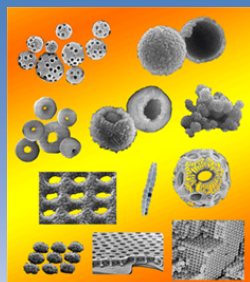
Ещё одним инструментом нанотехнологий является оптический или лазерный пинцет. Такой пинцет представляет собой сфокусированный луч лазера.



Схема действия оптического пинцета (www.sciam.ru)

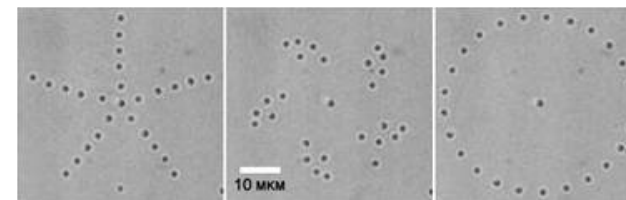


Сила, необходимая для перемещения атома кобальта по гладкой поверхности платины, составляет 210 пикоНьютонов, в то время как перемещение атома кобальта на медной поверхности требует приложения силы величиной лишь 17 пикоНьютонов.



Основные типы наноструктур

Луч лазера фокусируется линзой объектива. Вблизи фокуса находится наночастица. Эксперимент показывает, что лазерный луч тянет к фокусу всё, что находится вокруг. Известно, что сила, с которой свет действует на окружающие объекты, невелика, но её достаточно, чтобы ловить наночастицы в фокус лазерного луча. Как только наночастица оказалась в фокусе, её можно двигать вместе с лазерным лучом. Это свойство и позволяет данное устройство назвать оптическим пинцетом. Оптическим пинцетом можно передвигать частицы размером от 10 нм до 10 мкм и собирать из них различные структуры.



Узоры, полученные лазерным пинцетом (kbogdanov5.narod.ru/)

⑤ Как можно объяснить способность лазерного луча перемещать наночастицы? Как вы думаете, узор на рис. выполнен из отдельных атомов или наночастиц?

### 3.2. Основные методы получения наноструктур

Все методы получения наноструктур можно разделить на две большие группы:

- **дисперсионные методы**, или методы получения наночастиц путем измельчения вещества;
- **конденсационные методы**, или методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов.

**Дисперсионные методы («сверху вниз»)** являются простым способом получения наночастиц путём измельчения вещества. Данный метод широко используется в производстве материалов для микроэлектроники, он заключается в уменьшении размеров объектов до наночастиц в пределах возможностей промышленного оборудования и используемого материала.

При использовании дисперсионного метода по окончании действия прибора обычно происходит срастание и укрупнение полученных наночастиц, вплоть до воссоздания исходного монокристалла. Для предотвращения этого нежелательного эффекта в систему добавляется **стабилизатор**, представляющий собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии кристаллизации

стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, предотвращая её дальнейший рост. Изменяя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого размера.

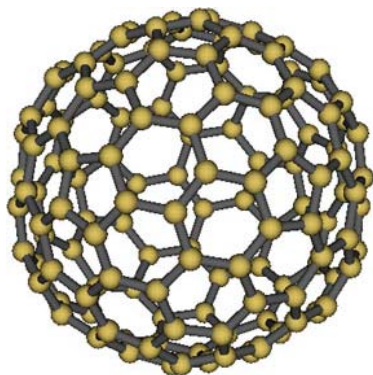
① Как следует изменить концентрацию стабилизатора, чтобы уменьшить размер частиц? Ответ обоснуйте.

Практика показывает, что некоторые наноструктуры, кластеры металлов, нанотрубки и наночастицы, являются стабильными и в отсутствие стабилизатора. Эти наноструктуры, несмотря на свои нанометровые размеры, превосходно существуют и «поодиночке», отнюдь не конденсируясь с себе подобными.

② Объясните стабильность некоторых наноструктур: фуллеренов и нанотрубок.

Дело в том, что наноструктуры могут обладать повышенной стабильностью, если они содержат определённое число атомов. Такие структуры были названы «магическими», а числа, соответствующие количеству входящих в них атомов — «магическими числами».

Так, для кластеров щелочных металлов магические числа — 8, 20 и 40, для кластеров благородных металлов — 13, 55, 137 и 255, для углеродных кластеров — 60, 70, 90 и т.д.

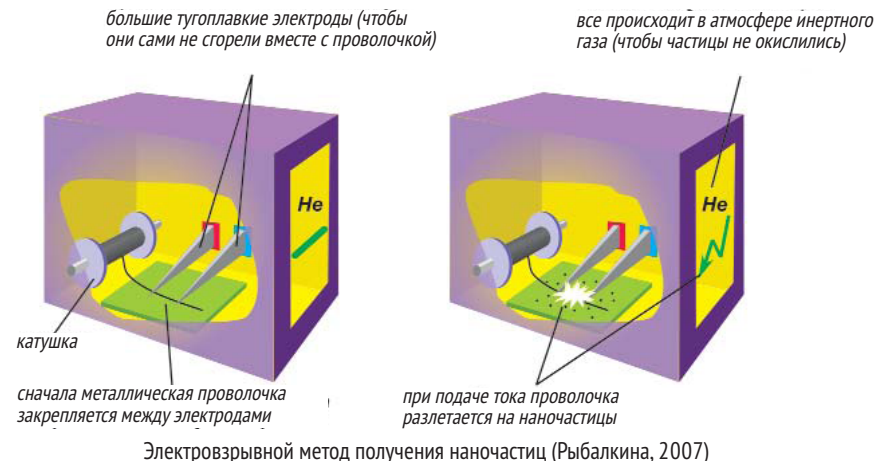


Наночастица с «магическим числом» — фуллерен C140 (www.chem.msu.su)

В «магических» наночастицах атомы крепче связаны между собой, чем в частицах с другим числом атомов. Это придаёт наночастицам с магическим числом атомов необходимую стабильность.

③ Приведите пример молекул, относящихся к углеводородам и также отличающихся повышенной стабильностью.

Измельчать вещество в наночастицы можно не только механически, но и взрывая металлическую нить мощным импульсом тока:



**Конденсационные методы.** При конденсационных методах (подход «снизу вверх») наночастицы получают путем объединения отдельных атомов. Метод заключается в том, что в контролируемых условиях происходит формирование структур из атомов и ионов. В результате образуются новые структуры, с новыми свойствами, которые можно программировать путем изменения условий формирования структур. Методом «снизу вверх», манипулируя молекулами и атомами, можно создавать искусственные объекты (синтетические молекулы, кластеры, состоящие из сотен атомов), которых не существует в природе, и создавать из них блоки наноматериалов.

**Наночастицы можно получить методом электролиза.** Этот метод получения наночастиц подходит для получения значительных количеств небольших по размерам (1–2 нм) наночастиц с узким распределением по размерам.

Так например, в стандартной электрохимической ячейке, содержащей раствор тетраалкиламмоний галогенида в спирте, при пропускании тока происходит растворение кобальтового анода и образование наночастиц в приэлектродном слое катода, сделанном из стеклогуглерода.

Средний размер наночастиц обратно пропорционален плотности тока. Образующаяся в результате электролиза коллоидная взвесь наночастиц стабильна при хранении в течение нескольких месяцев в инертной атмосфере. Испарение растворителя приводит к образованию кристаллитов, из которых легко вновь приготовить коллоидную суспензию.

④ Почему в описанном выше случае в химическую реакцию вступает электрод, а не растворённый электролит?

В настоящее время разработано много методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами. Фуллерены и нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих ма-



териалов в условиях повышенных температур. Рассмотрим несколько наиболее известных методов.

Самый распространенный метод получения наночастиц на основе углерода – электродуговое распыление графита. В камере, заполненной инертным газом, между графитовыми электродами в результате разницы потенциалов проскакивает электрический разряд, ионизирующий атомы газа. Катод и стенки камеры охлаждаются при помощи воды или жидкого азота. При токе дуги порядка 100 А, давлении газа в несколько раз меньше атмосферного и напряжении на электродах 25–35 В, температура образующейся между электродами плазмы достигает 4000 К. При такой температуре поверхность графитового анода интенсивно испаряется. В результате резкого перепада температур атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы и конденсируются в осадок на стенках камеры и поверхности катода. Рассматривая этот осадок в электронный микроскоп, можно увидеть наряду с сажей и графитом новые структуры – фуллерены и нанотрубки. При этом часть осадка, содержащая графит, сажу и фуллерены, осаждается на холодные стенки камеры, а часть, содержащая графит и нанотрубки – на катод.

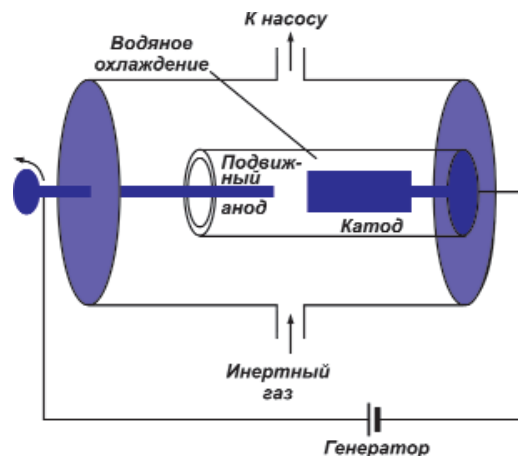
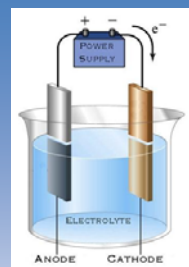
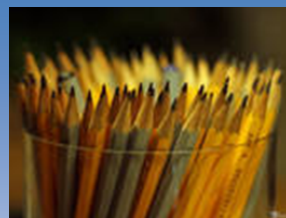


Схема установки для получения углеродных наноструктур (Рыбалкина, 2007)



**Электролиз** – химическая реакция, протекающая под действием электрического тока.



Графит используется для изготовления грифеля карандашей, в качестве материала для изготовления электродов, основой специальных «графитовых» смазок.

- 5) Зачем необходимо заполнение установки инертным газом?
- 6) Предложите метод отделения фуллеренов от сажи.

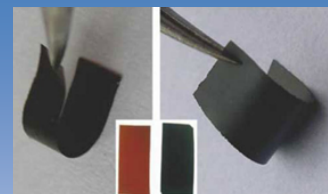
В последнее время метод каталитического разложения углеводородов для получения углеродных наноструктур развивается особенно интенсивно. Он позволяет получать большое количество одинаковых нанотрубок. Это открывает путь крупномасштабному получению фуллеренов и нанотрубок и созданию на их основе промышленного производства разнообразной нанопродукции.

Графен получают при **механическом воздействии** на высокоориентированный пиролитический графит. Используя **химические методы**, графен также получают из графита. Микрокристаллы графита подвергают действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм.

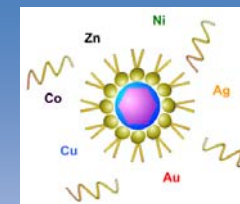
При всех методах получения углеродных наноструктур конечный материал содержит часть шлака – сажу, частицы аморфного графита, а в случае использования катализаторов – частицы металлов. Для повышения чистоты полученного продукта используют различные методы очистки – как механические (фильтрация, обработка ультразвуком, центрифугирование), так и химические (промывание в химически активных веществах, нагревание и пр.). Сегодня ученые пытаются найти наиболее экономически выгодный метод, который позволит получать углеродные наноструктуры пусть не массово, но с минимумом примесей.

Во всех методах получения наночастиц требуется мощный приток энергии от внешнего источника. Как только приток энергии прекращается, система стремится вернуться к исходному состоянию.

- 7) Используя знания о методах получения наночастиц, объясните высокую реакционную способность наночастиц.



Графен как средство для перевязки при контакте уничтожает бактерии.



Защита наночастиц от слипания с помощью поверхностно-активных веществ.

Наночастицы могут быть стабилизированы с помощью использования гуминовых кислот.

Монокристалл нагревают до плавления и последующего испарения. Затем образовавшийся пар охлаждают. По мере охлаждения зарождаются и укрупняются наночастицы. Они начинают упорядочиваться и объединяться в наноагрегаты. Если предоставить такую систему самой себе, то постепенно границы между наночастицами в агрегатах исчезают и они превращаются в микрокристаллы. При длительном выдерживании микрокристаллов в паре наиболее мелкие и дефектные из них испаряются, а более крупные и совершенные продолжают расти. И так до тех пор, пока в системе не воссоздастся исходный монокристалл.

В течение всего интервала времени от момента, когда в паре уже накопилось заметное количество наночастиц, до момента, когда большинство наночастиц достигнет размера 100 нм, система находится в наносостоянии. Затем она переходит в равновесие, появление наночастиц прекращается. И если не создать искусственные условия для их консервации, то возникшие частицы могут перейти в стадию компактного вещества.

8 Как исследователям удаётся остановить рост наночастиц?

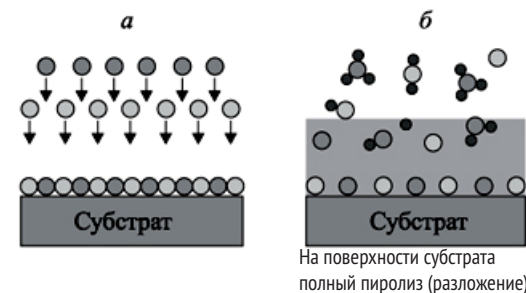
В настоящее время интересы многих исследователей сосредоточены на разработке новых методов получения наночастиц металлов. Атомы металлов обладают высокой химической активностью, которая сохраняется в образующихся из атомов димерах, тримерах, кластерах и наночастицах с большим числом атомов. Исследование подобных активных частиц возможно при использовании различных стабилизаторов.

### 3.3. Химические методы получения наноструктур

Как вы уже знаете, одним из методов получения наночастиц является осаждение их из газовой фазы. С этой целью твёрдое вещество нагревают. При этом оно испаряется, переходя в газообразное состояние. Это газообразное вещество при охлаждении осаждают на одной из поверхностей. При специально подобранных условиях возможно получение наночастиц. Такое осаждение может сопровождаться химической реакцией.

1 Вспомните, чем химические явления отличаются от физических? Что происходит при физическом осаждении, а что при химическом?

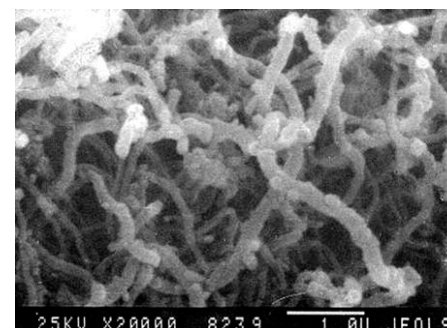
При химическом осаждении из газовой фазы состав вещества, осевшего на поверхности (подложке) отличается от состава газа. Различие состава свидетельствует о химической реакции. Такие реакции протекают при температуре от 600 до 1000 °С.



Сравнение физического (а) и химического (б) осаждения(him.1september.ru)

Вещества, используемые для химического осаждения, называют *прекурсорами*. **ПРЕКУРСОР** – это (лат.– Предшественник) **синтезируемых наночастиц**. Для осуществления такой реакции прекурсор испаряют при нагревании и вместе с инертным газом направляют к поверхности, на которой протекает осаждение. Часто для этих целей требуется катализатор, играющий роль затравки для кристаллизации.

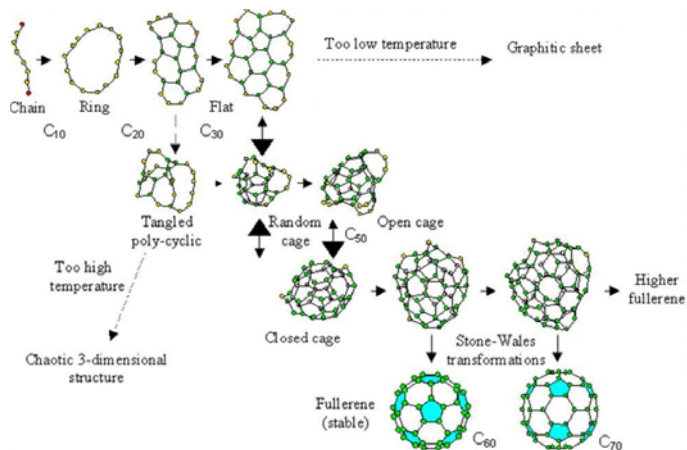
**Метод получения наночастиц каталитическим разложением углеводородов.** Это наиболее практичный и массовый способ получения углеродных наноструктур. Он основан на термохимическом осаждении углеродсодержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора. Углеродсодержащая газовая смесь (обычно смесь ацетилена  $C_2H_2$  или метана  $CH_4$  с азотом) пропускается сквозь кварцевую трубку, помещенную в печь при температуре около 700-1000 °С. В трубке находится керамический тигель с катализатором – металлическим порошком. Разложение углеводорода приводит к образованию на поверхности катализатора фуллеренов и нанотрубок с внутренним диаметром до 10 нм и длиной до нескольких десятков микрон. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями протекания процесса (время, температура, давление, сорт буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора:



Микрофотография нанотрубок, полученных химическим осаждением из пара (Рыбалкина, 2007)

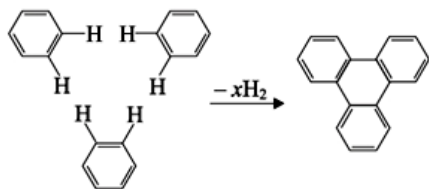
② Составьте уравнения реакций термического разложения метана и бензола.

Частицы катализатора в этом процессе выступают в роли зародышей. Атомы углерода осаждаются на поверхности субстрата, соединяясь в нанотрубку, которая растёт снизу вверх.



Возможный механизм образования фуллеренов (www.nanometer.ru)

Разложение бензола приводит к конденсации между собой углеродных шестичленных колец, соединяющихся друг с другом путем отщепления молекул водорода:



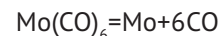
Получение углеродных нанотрубок дегидрированием бензола (him.1september.ru)

Вместо метана и бензола для химического осаждения углерода можно использовать и другие доступные углеводороды: этилен, ацетилен, этан.

③ Составьте уравнения реакций термического разложения этилена, ацетилена, метана. Какой из этих углеводородов в расчёте на единицу массы позволит получить большую массу углерода, при условии равного выхода продукта реакции?

Для получения нанокластеров металлов обычно используют летучие соединения, способные разлагаться на атомы металла и молекулы газа.

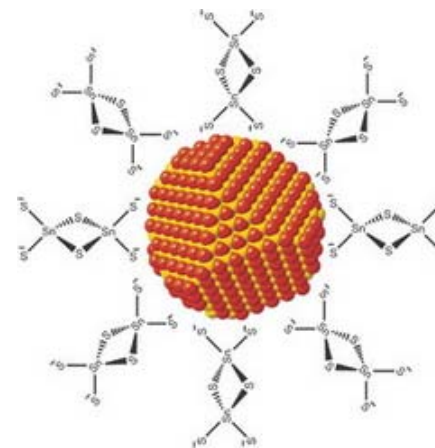
Так, для химического осаждения молибдена испарению подвергают гексакарбонил молибден, который в присутствии катализатора разлагается в соответствии с уравнением.



Аналогично разлагается тетракарбонил никель  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – и азид лития  $\text{LiN}_3$ , позволяющие получить кластеры металла диаметром менее 5 нм.

④ Составьте уравнения реакций разложения тетракарбонил никеля, пентакарбонил железа, и азид лития.

Как мы уже говорили, многие наночастицы металлов имеют высокую химическую активность. Проблема стабилизации наночастиц металлов может решаться реакцией с молекулами – *лигандами*.

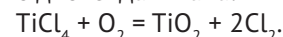


Стабилизированная наночастица металла

Наночастицы оксидов получают не разложением, а сжиганием веществ в пламени.

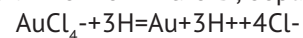
⑤ Составьте уравнения реакций кремния, алюминия с кислородом. Эксперимент показывает, что наночастицы оксидов металлов более устойчивы. Почему?

Окисление паров хлорида титана (IV) кислородом приводит к образованию диоксида титана:

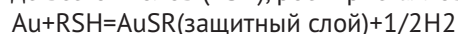


Для получения наночастиц необходимо учесть фактор времени. В этих реакциях сначала образуются отдельные зародыши оксидов, а затем более крупные наночастицы. Если частицы оксидов будут находиться в зоне реакции более порядка тысячных долей секунды, то они укрупнятся настолько, что превратятся в обычный оксид.

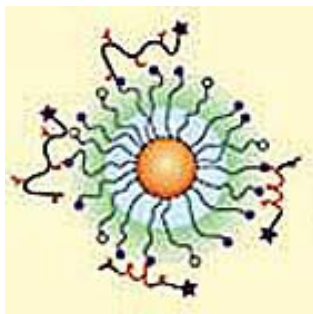
Синтезировать наноструктуры можно в растворе. Так получение наночастиц золота осуществляют восстановлением золотохлористоводородной кислоты и её солей. При добавлении к соли золотохлористоводородной кислоты лимонной кислоты, образуются атомы золота.



Отдельные атомы соединяются между собой, превращаясь во всё более крупные кристаллы. Чтобы не образовалось обычное кристаллическое золото, реакцию проводят в присутствии поверхностно-активных веществ, прежде всего тиолов (RSH), рост кристаллов можно затормозить



Размер частицы зависит как от концентрации золота, так и от концентрации поверхностно-активного вещества



Стабилизированная наночастица золота (www.nanometer.ru)

6 Как изменится размер наночастиц золота с увеличением концентрации соли золота и снижением концентрации поверхностно-активного вещества?

В органических растворителях стабилизатором наночастиц золота в толуоле являются четвертичные аммонийные соли, например  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$

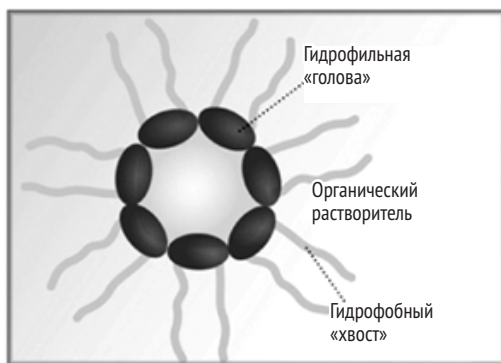
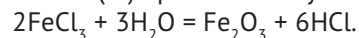


Схема обращённой мицеллы, образованной бромидом тетраоктиламмония в растворе толуола (him.1september.ru)

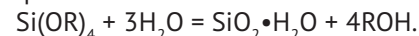
7 Поясните термин «обращённая мицелла»

Наночастицы оксидов можно получить в растворах реакцией гидролиза солей при повышенной температуре. При нагревании раствора хлорида железа(III) при 95 °С получают нанопорошок оксида железа(III):



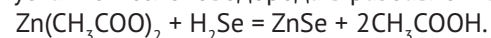
8 При комнатной температуре хлорид железа (III) обратимо реагирует с водой. Почему равновесие реакции смещается при нагревании?

Иногда при гидролизе отдельные наночастицы образуют коллоидный раствор — золь, далее переходящий в нерастворимый гель. Например, гидролиз сложных эфиров ортокремниевой кислоты приводит к образованию геля кремниевой кислоты:

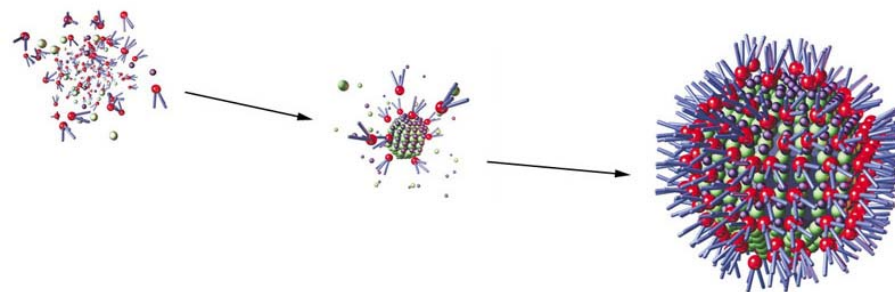


Для получения отдельных наночастиц оксида кремния, в раствор необходимо добавить вещество, которое будет препятствовать объединению отдельных частиц. Эту роль могут играть сложные эфиры неперелых кислот, образующие в результате полимеризации пространственную сетку (матрицу), препятствующую слиянию наночастиц оксида кремния.

Наночастицы полупроводниковых материалов могут быть осаждены в результате обменных реакций. Так, наночастицы селенида цинка получают пропусканием селеноводорода в разбавленный раствор ацетата цинка:

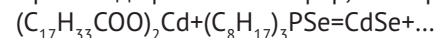


С помощью реакции ионного обмена можно получать и квантовые точки. Например, в результате реакции между олеатом кадмия и органическим веществом, содержащим фосфор и селен образуются квантовые точки (см. рисунок):



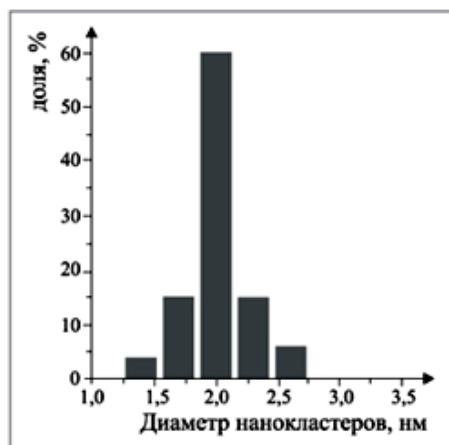
Самосборка квантовой точки (слева направо), происходящая при реакции ионов кадмия (фиолетовые шарики) и селена (зелёные) в присутствии органических молекул (красные с голубыми хвостиками). (Scientific American, 2001, Sept, p. 46)

Эта реакция протекает в присутствии «защиты» олеиновой кислоты, растворитель дифениловый эфир, температура 130-250°С.



9 Предложите формулу второго продукта реакции.

Любой метод получения наночастиц приводит к тому, что образуются наночастицы различных размеров. На рисунке представлена диаграмма распределения нанокластеров палладия методом восстановления хлорида палладия водородом.



Зависимость доли нанокластеров палладия от их диаметра (him.1september.ru)

**100** Наночастиц каких диаметров в этой смеси больше, а каких диаметров — меньше?

## ГЛАВА 4. Наноматериалы и перспективы их применения

### 4.1 Наноматериалы на основе углерода

Химический элемент углерод образует несколько простых веществ, которые называют аллотропными состояниями или аллотропами. Некоторые из аллотропов углерода существуют в природе, другие получены искусственным путём. Одним из природных аллотропов углерода является графит. Из него методом поэтапного отслаивания или отшелушивания может быть получена наноструктура — графен, представляющая одиночный слой атомов углерода. Графит является очень мягким материалом. Если куском графита провести по какой-либо поверхности, например, по бумаге, то останется след. Благодаря этому свойству графит нашёл применение при изготовлении грифелей карандашей.

**1** Вспомните строение графита. Какие свойства кристаллической решётки графита обуславливают его мягкость? Какую гибридизацию имеют атомы углерода, входящие в состав графена?

Из курса химии вы уже знаете, что другой способ упаковки атомов углерода позволяет получить самое твёрдое вещество из всех известных.

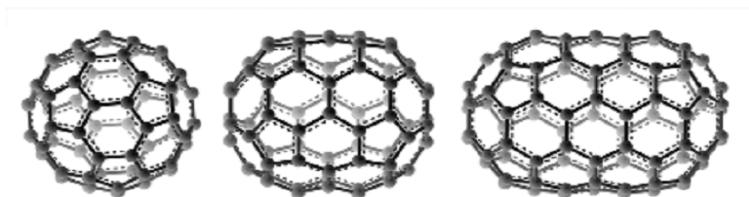
**2** Назовите вещество, которое является наиболее твёрдым из всех известных до настоящего времени. Как это связано с его строением? Какую гибридизацию имеют атомы углерода, образующие кристаллическую решётку этого вещества?

Алмазы обладают ещё одним удивительным свойством: они способны очень красиво преломлять свет. Если алмазу, посредством обработки (шлифовки) придать определённую форму, максимально выявляющую способность к преломлению, то получается бриллиант — камень, являющийся украшением и используемый в ювелирном производстве.

3 Известно, что алмазы являются самым твёрдым из всех известных веществ, и алмазы нельзя поцарапать никаким другим веществом. Как вы думаете, чем шлифуют алмазы?

Бриллианты являются весьма дорогим украшением. Наиболее известные из них даже имеют собственные имена. Например, алмаз «Шах» (88,7 карат) – бриллиант индийского происхождения, безукоризненнопрозрачный, легкого желтовато-бурого оттенка. Глубокая бороздка на нём свидетельствует, что его носили как талисман.

Открытие **фуллеренов** – первой молекулярной формы углерода, стало одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия. В настоящее время наиболее изучен фуллерен, содержащий 60 атомов углерода, расположенных на сфере с диаметром приблизительно в 1 нм, и напоминающий футбольный мяч. Этот фуллерен получил собственное имя Бакминстер фуллерен или просто бакибол (от англ. ball – мяч).



Представители фуллеренов:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{90}$  (Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. 2005)

Атомы углерода в бакиболе образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников. В 90-х годах XX века были разработаны методы получения и выделения фуллеренов в чистом виде. Вместе с тем фуллерены и сейчас являются весьма дорогим материалом (дороже золота), что ограничивает их практическое применение. За открытие фуллеренов состава  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , сделанное в 1985 году Р. Керл, Р. Смолли и Г. Крото были удостоены Нобелевской премии по химии в 1996 году.

Фуллерены можно разделить на два типа: более стабильные и менее

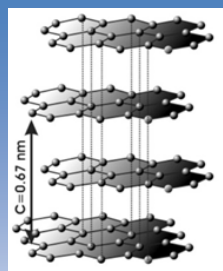
стабильные. Границу между ними позволяет провести правило изолированных пятиугольников. Наиболее стабильными являются те фуллерены, в которых пятиугольники не касаются друг друга, и каждый из них окружен пятью шестиугольниками. Если располагать фуллерены в порядке увеличения числа атомов углерода  $n$ , то  $C_{60}$  является первым представителем, удовлетворяющим этому правилу, а  $C_{70}$  – вторым. Среди молекул фуллеренов с  $n > 70$  всегда есть изомер, подчиняющийся указанному правилу, число таких изомеров быстро возрастает с ростом числа атомов. Найдено 5 изомеров для  $C_{78}$ , 24 – для  $C_{84}$  и 40 – для  $C_{90}$ . Изомеры, имеющие в своей структуре смежные пятиугольники, менее стабильны.

Первоначально фуллеренам приписывались свойства ароматических соединений. Однако последующее исследование их свойств это не подтвердило, так как фуллерены довольно легко участвуют в реакциях присоединения. На основе фуллеренов уже синтезировано более 3000 новых соединений. Активное изучение процессов хлорирования фуллеренов в различных условиях началось в 1991 году. К настоящему времени выделено и охарактеризовано несколько индивидуальных хлорпроизводных фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , полученных путем применения различных хлорирующих агентов.

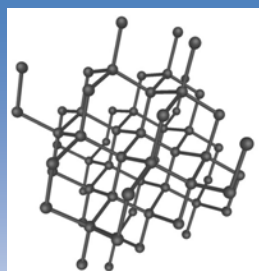
4 Какие хлорирующие агенты вам известны? Приведите примеры таких веществ и уравнения реакций, в которых происходит хлорирование с использованием этих веществ.

Создание биологически активных производных фуллерена, которые могли бы найти применение в биологии и медицине, связано с приданием его молекуле гидрофильных свойств. Одним из методов синтеза гидрофильных производных является введение гидроксильных групп и образования фуллеренолов или фуллеролов, содержащих до 26 групп ОН. Такие соединения хорошо растворимы в воде и могут быть использованы для синтеза новых производных фуллерена.

5 Чем фуллерЕНОЛ отличается от фуллерОЛа?



Структура графита

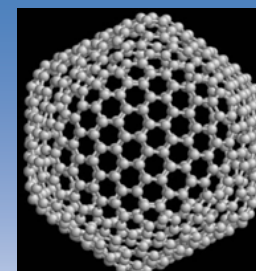


Структура алмаза



Почтовая марка с изображением алмаза «Шах», 1971 г.

Знаменитые бриллианты (масса в каратах):  
 Зелёный дрезденский (41)  
 Алмаз Хоупа (44,5)  
 Куллинан-1 (530,2)  
 Санси (55)  
 Тиффани (128,51)  
 Кохинур (108,93)  
 Нассак (43,88)  
 Алмаз «Шах» (88,7)



Фуллерен  $C_{540}$  имеет форму икосаэдра

Впервые фуллерен был получен в 1985 году Харолдом Крото из Великобритании и Ричардом Смоли из США, которые проводили исследования масс-спектров паров графита

В фуллерены удалось внедрить частицы металлов. Для таких фуллеренов предложена следующая символика: для атомов металла внутри фуллерена —  $M@C_n$ , а для атомов металлов снаружи —  $MC_{60}$ . Первое получение таких частиц основано на лазерном испарении смесей лантана и графита. В высокотемпературной плазме ионы лантана восстанавливаются и включаются в клетку фуллерена во время ее формирования. К настоящему времени получен и ряд соединений фуллеренов с металлами типа  $M_xC_{60}$ . Интерес к этим веществам связан с тем, что они обладают сверхпроводимостью.

⑥ Что такое сверхпроводимость? Как связана электропроводность проводника с его температурой?

С использованием высоких температур (650 °C) и давления (3000 атм) осуществлено внедрение инертных газов и небольших молекул в полость фуллерена  $C_{60}$ .

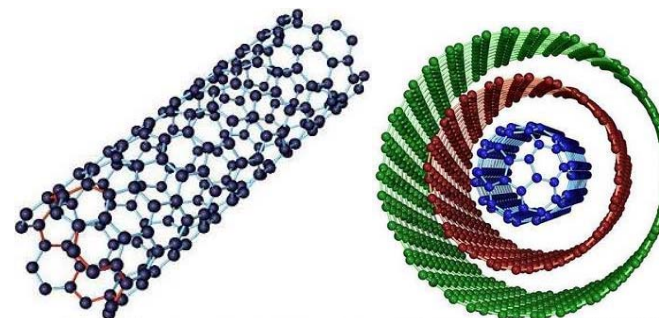
Молекулы  $C_{60}$  могут образовать кристалл фуллерит с гранецентрированной кубической решеткой и достаточно слабыми межмолекулярными связями. В этом кристалле имеются октаэдрические и тетраэдрические полости, в которых могут находиться посторонние атомы. Если октаэдрические полости заполнены ионами щелочных металлов, то при температурах ниже комнатной структура этих веществ перестраивается и образуется новый полимерный материал. Если заполнить также и тетраэдрические полости, то образуется сверхпроводящий материал с критической температурой 20–40 К. Существуют фуллериты и с другими присадками, дающими материалу уникальные свойства. Например,  $C_{60}$ -этилен имеет ферромагнитные свойства.

⑦ Как вы думаете, плотность какого материала ниже: фуллерита или графита? Обоснуйте свой ответ.

**Углеродные нанотрубки.** Многие перспективные направления в нанотехнологиях связывают с углеродными нанотрубками. Углеродные нанотрубки — это гигантские молекулы, состоящие только из атомов углерода. Нанотрубки образуются на поверхности угольных электродов при дуговом разряде, в результате испарения атомов углерода с поверхности электро-

дов и последующей конденсацией. Происходит так называемая самосборка углеродных нанотрубок из атомов углерода. Диаметр однослойных нанотрубок около 1 нм, а их длина может быть в миллионы раз больше. Свёрнутый в трубочку листок гораздо труднее согнуть и разорвать, чем обычный лист. Поэтому углеродные нанотрубки такие прочные. Нить, сделанная из углеродных нанотрубок, толщиной всего в человеческий волос способна удерживать груз в сотни килограмм. Протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров состоят из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой.

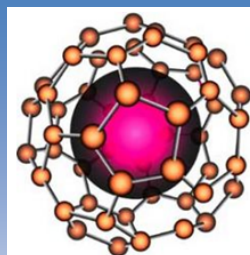
Углеродные нанотрубки разнообразны по строению. Они могут быть одностенными или многостенными (однослойными или многослойными), прямыми или спиральными, длинными или короткими, и т.д. Различают также проводниковые и полупроводниковые нанотрубки.



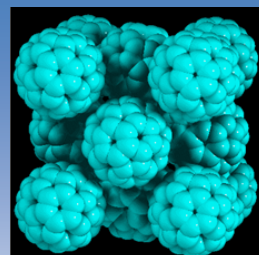
Модели углеродных нанотрубок одностенная (слева), многостенная (справа)

Нанотрубки необыкновенно прочны на растяжение и на изгиб. Под действием больших механических напряжений нанотрубки не рвутся, не ломаются, а просто перестраивается их структура.

Кроме хлора и фтороводорода хлорирующими агентами являются  $PCl_5$ ,  $SO_2Cl_2$  (хлористый сульфурил) N-хлорсукцинимид.



Атомы в молекуле фуллерена.



Структура фуллерита.



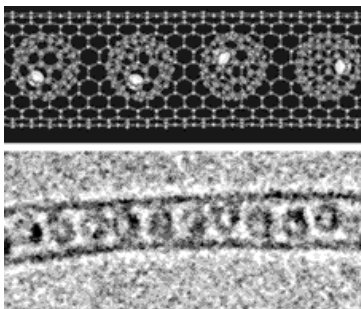
Спортивный велосипед с рамой из композита нанотрубок, имеет массу менее 1 кг.



Создан нанобронезилет. В момент попадания пули гель, состоящий из твёрдых наночастиц и жидкого наполнителя, мгновенно связывается, превращаясь в непроницаемую броню.

## 8 Чем объясняется прочность нанотрубок?

Химия углеродных нанотрубок отличается от химии фуллеренов и графита вследствие особенностей их строения. Фуллерены способны образовывать молекулярные кристаллы, графит представляет собой сложный полимерный кристалл, а нанотрубки – это промежуточное состояние между ними. Фуллерены имеют небольшой объем внутренней полости, в котором может поместиться лишь несколько атомов других элементов, а углеродные нанотрубки обладают большим внутренним объемом. В однослойные и многослойные нанотрубки можно внедрить различные наночастицы:



Гадолиний в фуллерене внутри однослойной нанотрубки (Gd@C60@SWNT) (nature.web.ru)

## 9 В чём состоит отличие однослойной трубки от многослойной?

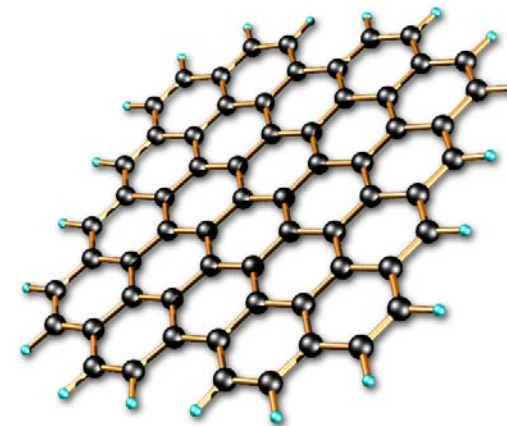
В многослойных нанотрубках эти частицы располагаются между отдельными слоями. Свойства таких нанотрубок значительно отличаются от свойств полых нанотрубок.

Углеродные нанотрубки применяются как в виде массивных изделий, так и в виде миниатюрных устройств. В первом случае используют множество трубок в качестве наполнителей для композитов, источников токов, сверхпрочных нитей, адсорбентов или аккумуляторов газов.

Во втором случае нанотрубки применяют для изготовления различных электронных устройств, полевых эмиттеров (излучателей) электронов, сверхпрочных зондов микроскопов, сенсоров и т.д.

**Графен** – слой атомов углерода, соединенных посредством  $sp^2$  связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла.

Графен был получен лишь в начале XXI века, его химические и физические свойства изучены недостаточно. Однако результаты первых проведенных исследований указывают на его уникальные свойства и перспективность его использования. Графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью и электропроводностью.

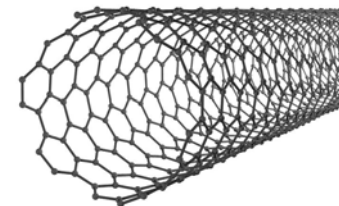


Изображение гексагональной решётки графена (novostinauki.ru)

## 100 Объясните механическую жесткость и высокую теплопроводность графена.

Графен рассматривается как будущая основа наноэлектроники, который сможет заменить кремний в интегральных микросхемах. Другая область применения графена заключается в его использовании в качестве очень чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул. Принцип действия этого сенсора заключается в том, что разные молекулы могут выступать как доноры и акцепторы, что в свою очередь ведет к изменению электрического сопротивления графена.

Если же один слой графита свернуть в трубочку и эту трубку замкнуть, то получится углеродная нанотрубка. Таким образом можно получить углеродные нанотрубки толщиной от 6 до 9 атомов углерода.



Углеродная нанотрубка (kbogdanov1.narod.ru)

Из этих нанотрубок можно сплести волокна. Из таких нановолокон уже сейчас делают бронежилеты, которые значительно легче пластика, но прочнее стали.

Углеродные нанотрубки используются и в области электроники, например, на их основе можно создать приборы, позволяющие очень точно определять параметры движения (ракеты, самолета или вовремя сработать

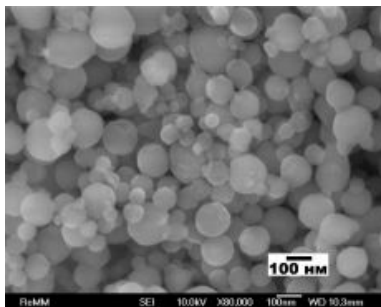


подушке безопасности в автомобиле и т.д). Таким образом, нанотехнологии позволяют увеличить чувствительность и быстродействие приборов, повысить надежность материалов, уменьшить их габариты и при массовом производстве снизить стоимость производимых продуктов.

## 4.2 Нанопорошки и их применение

① Что такое стабилизация наноструктур? Какие способы стабилизации наноструктур Вам известны?

Перспективным направлением развития нанотехнологии является получение порошков с особыми свойствами, такими как: низкие температуры спекания ( $t < 100^\circ\text{C}$ ), высокая химическая активность, наличие избыточной (запасенной) энергии. Нанопорошки позволяют быстро и с низкими затратами получать вещества с заданными свойствами.



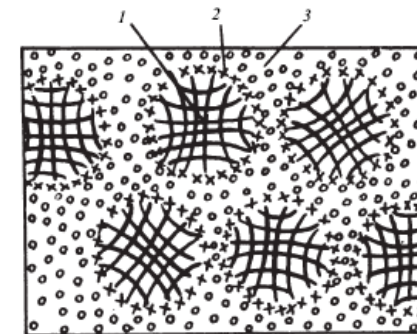
Микрофотография нанопорошка алюминия ([www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru))

На основе наноструктурированных ультрадисперсных металлических порошков создаются принципиально новые высокопрочные и тугоплавкие материалы.

Нанопорошки находятся в аморфном состоянии. **АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ** – это конденсированное состояние вещества, главный признак которого – отсутствие атомной или молекулярной решетки. Фактически аморфные вещества – это застывшие жидкости, в которых не произошло упорядочение структуры.

② Какие отличия имеет аморфное вещество от кристаллического, опишите их.

Аморфно-нанокристаллическое состояние характеризуется аномально высокой прочностью и высокой магнитной проницаемостью. На этом принципе основано создание нового поколения магнитно-мягких аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа, уникальные магнитные свойства которых превосходят таковые для аморфных ферромагнетиков.



Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической. 1 – нанокристаллы; 2 – переходная область; 3 – прослойки аморфной фазы (Глезер, 2002)

Особый интерес к нанопорошкам связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др. Существенно расширяется использование нанопорошков в промышленности (технологии диффузионной сварки, создание защитных и антифрикционных покрытий, восстановление изношенных деталей механизмов). Электроника, оптика и обрабатывающая промышленность потребляют более 70% мирового производства нанопорошков. С каждым годом увеличивается интенсивность использования нанопорошков в сельском хозяйстве и природоохранительной отрасли (включая добычу полезных ископаемых и их обработку, получение электроэнергии и водоочистку), а также в медицине и косметологии.

Рассмотрим методы получения нанопорошков.

③ Почему ультрадисперсные материалы практически не встречаются в природе?

Для производства ультрадисперсных порошков учёными, инженерами постоянно разрабатываются и внедряются различные технологии производства и обработки, основанные на последних достижениях науки. Одна из задач будущего – создать высокоэффективные и малозатратные методики и технику синтеза нанопорошков.

④ Частицы какого размера должны составлять основу нанопорошков?

Процесс синтеза наночастиц требует серьёзного контроля и управления параметрами процесса. Важнейшей процедурой является процесс покрытия синтезируемых наночастиц специальными оболочками, обеспечивающими физико-химическую и электрическую изоляцию и предотвращающие самопроизвольное спекание и агрегацию.

5 Сравните энергию обычных частиц и наночастиц. Какие из этих частиц обладают большей энергией?

Производство порошков осуществляется как химическими, так и физическими методами. В России разработан инновационный метод получения наночастиц в атмосфере различных газов. Для реализации этой технологии используют процесс испарения твёрдого материала, например, диоксида кремния (кварца) с последующим интенсивным охлаждением паров получаемого вещества.

6 Вспомните тип кристаллической решётки оксида кремния. Является ли процесс испарения оксида кремния энергозатратным?

В результате воздействия низкой температуры наблюдается процесс конденсации желаемых частиц, и можно получить ультрадисперсный материал, размеры частиц которого составляют от 10 до 500 нм. Так для испарения исходного материала с последующим охлаждением может быть использован ускоритель электронов непрерывного действия мощностью 100 кВт. Такой ускоритель способен воздействовать на исследуемую поверхность материала концентрированным пучком электронов мощностью до 5 мвт на см<sup>2</sup> при нормальном атмосферном давлении. Подобная методика экологически чиста, так как не использует токсичных и опасных материалов.

Для производства нанопорошков металлов, сплавов и их химических соединений может быть использована технология электрического взрыва металлических проводников в газовых средах. Взрыв позволяет получить аэрозоль. Затем осуществляется процесс пассивации, то есть перевода металла в неактивное состояние. Это позволяет защитить порошки металла от воздействия коррозии.

7 Что такое коррозия? Какие виды коррозии вы знаете?

Весь технологический процесс происходит без использования вредных веществ, в замкнутом объёме. Расход инертных газов в процессе производства сводится к минимуму. Данная технология позволяет существенно



Изделия, полученные на основе нанопорошков.



Новый тип ракетного топлива разработан на основе нанопорошка.

экономить энергию в процессе работы, производить нанопорошки при комнатной температуре, полностью избегая вредных выбросов, не менять оборудование при производстве нанопорошков различного состава.

Сегодня широко применяют метод получения материалов, который носит название плазмохимический синтез.

8 Вспомните, что такое плазма? Почему плазму называют четвёртым состоянием вещества?

Плазмохимический синтез активно используется для получения нанопорошков таких веществ как нитриды, карбиды, оксиды. Высокотемпературная плазма имеет в своём составе нейтральные частицы, радикалы, ионы и электроны, находящиеся в возбуждённом состоянии. Благодаря этому достигаются высокие скорости взаимодействия. В результате этого процесса могут быть получены частицы желаемой дисперсности. Эта технология позволяет синтезировать многокомпонентные порошки, которые представляют собой смеси нитридов с различными элементами.



Установка для плазмохимического синтеза.

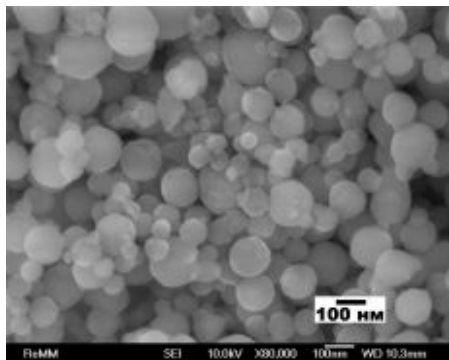
Интерес к нанопорошкам связан с уникальными свойствами наночастиц, у которых понижаются: температура плавления, теплота испарения, энергия ионизации, работа выхода электронов. Это позволяет применять нанопорошки для создания новейших материалов, принципиально новых приборов и устройств, керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев.



Кварц – кристаллическая форма оксида кремния.



Коррозия металла.



Микрофотография нанопорошка алюминия

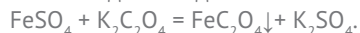
Химические методы получения нанопорошков включают, как правило, различные процессы:

- осаждение;
- пиролиз;
- газофазные химические реакции (восстановление, гидролиз);
- электроосаждение.

9 Приведите примеры и уравнения химических реакций, соответствующие каждому из предложенных процессов.

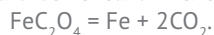
### Получение пирофорного железа

Пирофорное железо можно получить путем разложения оксалата железа (II)  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  (оксалаты – соли щавелевой кислоты). Для этого приготовьте раствор сульфата железа (II) в воде и постепенно к нему по каплям добавляйте в стехиометрическом соотношении раствор оксалата калия или оксалата аммония. Выпадает осадок оксалата железа:



Затем осадок отфильтруйте и высушите, тщательно разотрите в ступе. Поместите полученный таким образом порошок в пробирку из тугоплавкого стекла и закройте пробкой с газотводной трубкой.

Сильно прокалите осадок над пламенем спиртовки. При этом сначала испаряется оставшаяся влага, а затем начинает разлагаться оксалат железа (осадок чернеет):



После полного разложения оксалата дайте пробирке остыть до комнатной температуры. Откройте пробирку и высыпьте полученное пирофорное железо на металлический лист (осторожно!). Вы должны наблюдать яркую вспышку пирофорного железа на воздухе:



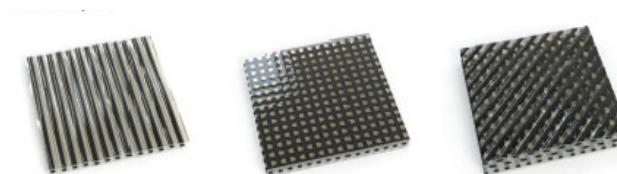
**ВНИМАНИЕ:** Масса полученного пирофорного железа не должна превышать 1 г.



## 4.3 Полимерные нанокомпозиты

**Препреги** – полуфабрикаты производства полимерных материалов

Препрег – материал, получаемый пропиткой армирующей волокнистой основы точно дозированным количеством равномерно распределённого полимерного связующего (на изображении соотношение компонентов не соблюдено). Поверхность армирующего материала (углеродные и стекловолоконна) наномодифицирована электрохимическим, плазмохимическим травлением или нанесением наночастиц. Полимерные эпоксидные связующие наномодифицированы добавлением полиимидных олигомеров.



**1D** – армирующий материал, ориентирован в одном направлении.

**2D** – двунаправленные ткани различного типа плетения. Армирующий материал ориентирован в двух направлениях под заданным углом друг к другу.

**Мультиаксиальная ткань** – многослойная ткань, в которой армирующий материал без переплетения слоёв ориентирован не менее, чем в двух направлениях, например, с углами ориентации 0, +45, 90, -45 градусов.

1 Что такое полимеры? Приведите примеры известных вам природных и синтетических полимеров.

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних лет – разработка полимерных нанокомпозитов. Как известно, композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей. Полимерные нанокомпозиты – это материалы, которые содержат включения нанометрового размера (волокна, пластины), погруженные в полимерную матрицу, что и создает усиливающий эффект. Механические характеристики нанокомпозитов заметно выше, чем у исходных компонентов. Этим нанокомпозиты отличаются от обычных полимерных систем, в которых роль наполнителя ведет не только к снижению цены конечного продукта, но и к ухудшению механических свойств материала.

Ассортимент наполнителей нанокомпозитных материалов очень широк. В него входят нанотрубки, наноглины, наночастицы, нановолокна с нанопористой матричной структурой, состоящие из органических и неорганических объектов, фибриллы (многостенные нанотрубки с закрытыми концами), нанопластины (хлопья толщиной менее 5 нм), нанопроводники и нанонити. В нанокомпозитных материалах используются различные полимерные смолы, включая: эпоксидные смолы, полиуретан, полиэфиримид,

полибензоксазин, полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, пролактон, полиакрилонитрил, полиэтиленгликоль, полибутадиен, сополимеры и жидкокристаллические полимеры.

Механические свойства нанокомпозитов зависят от структуры и свойств межфазной границы.

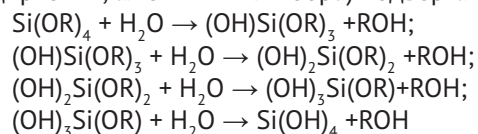
- ② Что называется фазой? Приведите примеры межфазовых границ по агрегатно-му состоянию веществ в соприкасающихся фазах.

Сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала, а значительно более слабое – ударную прочность. Нанокомпозиты на основе полимеров сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров, твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материалов по сравнению с исходными компонентами.

Для получения нанокомпозитов могут быть использованы вещества с сетчатой структурой. Для их получения применяют золь-гель технологию, в которой исходными компонентами служат алкоколяты некоторых химических элементов и органические олигомеры.

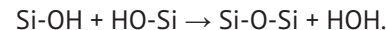
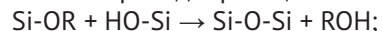
- ③ Простейшие алкоколяты могут быть получены в результате реакции спиртов со щелочными металлами. Составьте уравнение реакции этанола с натрием.

Для получения полимерного нанокомпозита алкоколяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



- ④ В сколько стадий протекает приведённая выше химическая реакция? Является ли гидролиз алкоколята кремния необратимым?

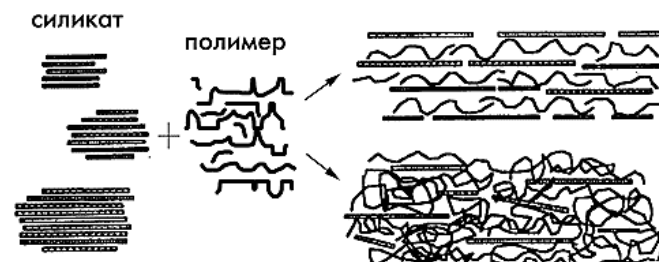
а затем проводят реакцию поликонденсации гидроксидов:



В результате образуется керамика из неорганической трехмерной сетки.

- ⑤ Какие сетчатые полимеры вы знаете? Приведите соответствующие примеры.

Слоистые нанокомпозиты создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слои монтмориллонита толщиной ~1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономером с активной концевой группой (ε-капролактамом, бутадиеном, акрилонитрилом или эпоксидной смолой), а затем проводят полимеризацию:

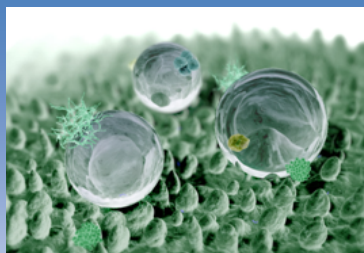


Слоистые нанокомпозиты на основе алюмосиликата и полимера с низким его содержанием (справа сверху) и высоким (справа снизу) (Чвалун, 2000)

- ⑥ Приведите формулы ε-капролактама, бутадиена-1,3, акрилонитрила. Какие из этих мономеров образуют полимеры в реакции полимеризации, а какие в реакциях поликонденсации? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

Так получают слоистые нанокомпозиты с высоким содержанием керамики. Эти материалы характеризуются механической прочностью, термической и химической стабильностью. Небольшое количество алюмосиликата значительно улучшает механические свойства полимера. Основная проблема при создании слоистых нанокомпозитов на основе глин и керамик – обеспечение равномерного раскрытия слоистых структур и распределения мономера по материалу.

Нанокомпозиты, содержащие металлы или полупроводники, обладают уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника – от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого агрегата – от 1 нм до 10 нм, что соответствует огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, причем полупроводниковые особенно сильно, даже если размер частицы достигает сотен нанометров. Нелинейные оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации.



Нанокомпозиты грязи не боятся.



Рубашки и брюки, сшитые из ткани Nano-Tex, выглядят и ощущаются на теле как обычные хлопковые или шелковые (в зависимости от материала), но при этом они абсолютно непромокаемые, то есть кофе или кока-кола стекают по ним, как по зонтику, не оставляя никаких следов.

Молекулярные нанокомпозиты создаются на основе гибкой полимерной матрицы и жестких полимерных волокон. Уже в начале 80-х годов XX века молекулярные нанокомпозиты получали, смешивая растворы жесткого и гибкого полимеров, которые образовывали тройную систему. Интерес к молекулярным нанокомпозитам чрезвычайно велик. В настоящее время ведутся работы по разным направлениям: подбору смесей, поиску сополимеров, созданию материалов на основе аморфных и жидкокристаллических полимеров.

Растет объем применения полимерных нанокомпозитных материалов, особенно в автомобилестроении, производстве упаковочных материалов и электронной технике.

Автомобильная промышленность лидирует по применению нанокомпозитных материалов. Электропроводные нанополимеры стали основными композитными материалами для топливных трубопроводов, в которых они заменили традиционную сталь для предотвращения накопления статических зарядов. Также были созданы электропроводные полимеры для покрытия внешних кузовных деталей.

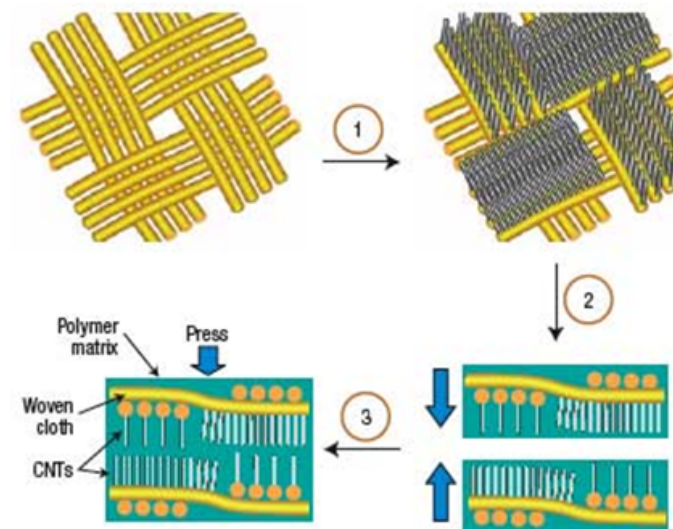
Введение небольшого количества наноглин приводит к значительному улучшению барьерных свойств газовых мембран. Это в свою очередь обуславливает большой интерес к композитам с наноглинами, применяемым при производстве упаковочных материалов для пищевых продуктов, как сосудов, так и пленок. Использование нанокомпозитных материалов значительно продлит срок хранения многих пищевых продуктов.

Интенсивно разрабатываются нанокомпозитные материалы с полимерной основой для применения в электронной технике, например, в тонкопленочных конденсаторах интегральных схем, твердых полимерных электролитах для гальванических элементов, оптических микрокоммутаторах, интеллектуальных наноразмерных коммутаторах, а также датчиках.

Общепризнано, что появление нанокомпозитных материалов с наполнителями из наноглин, позволяющими повысить упругость и прочность при растяжении, а также деформационную теплостойкость, в дальнейшем приведет к замене применяемых в настоящее время технических термопластов.

Нанокомпозитные модификации усовершенствованных технических термопластов, в свою очередь, займут место металлов и стекла, применяемых сегодня во множестве областей.

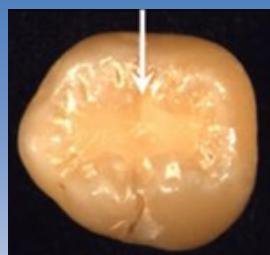
Полимерные нанокомпозиты оказались перспективными и для зубо-врачебной практики. Так наночастицы оксидов металлов с амфотерными свойствами (титана, олова, тантала, ниобия и индия), связанные с фосфор-, сера- или кремний-функциональными группами при сополимеризации с акрилатными или метакрилатными мономерами образуют нанокомпозиты, которые полимеризуются уже при комнатной температуре с образованием очень прочных твердых материалов. Так был создан и уже апробирован в зубо-врачебной практике материал, который является более прочным, чем любые другие наполнители и при этом способен более эффективно предотвращать повторное поражение зуба.



Примеры включения наночастиц в структуру тканного материала.



Тефлон, образующийся при полимеризации тетрафторэтена, не является продуктом нанотехнологий, но тем не менее обладает практически нулевой смачиваемостью.



Нанокомпозитная пломба (www.rsci.ru)

# ГЛАВА 5. Применение нанотехнологий в медицине и экологии

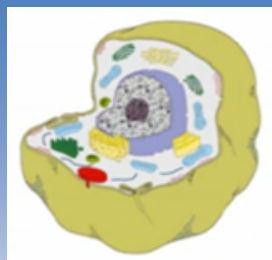
*Общество господства нанотехнологий – это общество индивидуалистов, где каждый получает возможность, не мешая другим свободно избирать и менять образ жизни.*  
Эрик Дрекслер «Машины создания»

Медицина является одной из наиболее перспективных областей применения нанотехнологий. В настоящее время в клинической практике уже используются наноматериалы для диагностики и лечения болезней, а также восстановления или протезирования поврежденных биологических тканей. Ведутся активные исследования по разработке системы адресной доставки лекарств к пораженным клеткам, диагностике заболеваний с помощью квантовых точек, созданию новых бактерицидных и противовирусных препаратов, а также нанороботов для восстановления поврежденных клеток.

Ученые изучают возможности использования наночастиц для улучшения человеческого здоровья. Однако науке предстоит тщательно оценить возможное токсическое воздействие наночастиц на организм человека.



Разработаны технологии использования наноматериалов при лечении ран.



Размер клетки составляет от 20 до 30 мкм.

Исследователями сформулированы основные требования, которым должны удовлетворять наночастицы, используемые для медицинских целей:

- 1) отсутствие реакций со стороны иммунной системы организма;
- 2) отсутствие коррозии наночастиц в организме;
- 3) возможность быстрого вывода из организма;

Имеются и дополнительные требования, определяемые непосредственной задачей, типом заболевания и выработанным методом лечения. Так, например, частицы, предназначенные для лечения методом гипертермии, должны иметь строго определённые магнитные свойства.

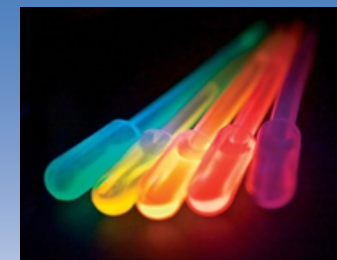
| Основные задачи и требования или предполагаемые функции наночастиц | Требуемые или предполагаемые функции  |
|--|---|
| Лечение рака с помощью гипертермии                                 | проявление магнитных свойств, биосовместимость  |
| Диагностика, визуализация  | радиометка, оптическая флуоресценция, долговечность окраски                             |
| Доставка лекарств  | химическая функциональность, проявление магнитных свойств                               |
| Иммунологический анализ  | химическая функциональность, проявление магнитных свойств                               |
| Изучение фагоцитоза и потока крови                                 | радиометка, химическая функциональность, проявление магнитных свойств, биосовместимость |
| Изучение подвижности клеток  | Радиометка, оптическая флуоресценция  |

## 5.1 Роль нанотехнологий в диагностике заболеваний

**1** Во сколько раз размер клетки превосходит размер наночастиц? Определите верхний и нижний предел.

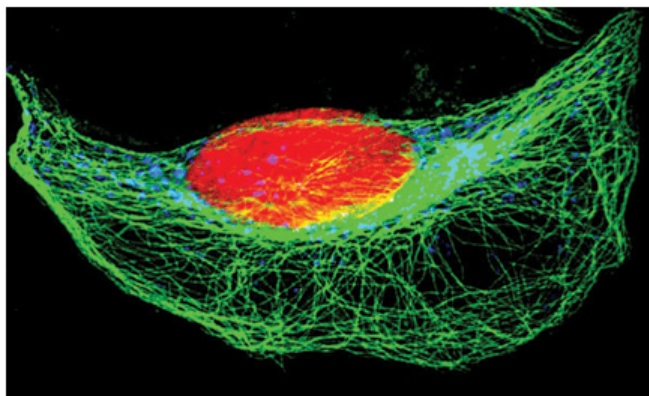
Для визуализации органелл исследователи и медицинские работники уже в настоящее время стали применять квантовые точки. Клеточные струк-

**Органелла** – специализированная субклеточная частица, выполняющая определённую функцию. Например, ядро, эндоплазматический ретикулум, аппарат Гольджи, лизосомы, митохондрии.



Квантовые точки применяются для диагностики опасных заболеваний на основе иммунофлуоресцентного анализа.

туры в обычном световом микроскопе, как правило, не видны, они одинаково прозрачны и бесцветны, поэтому, если смотреть на живую клетку в световой микроскоп, то ничего кроме ее краёв и не увидишь. Чтобы структура клетки стала видимой, были созданы квантовые точки, способные прилипнуть к определённым органеллам.



Живая клетка, окрашенная с использованием квантовых точек

Чтобы раскрасить клетку, показанную на рисунке, были сделаны квантовые точки трёх размеров. К самым маленьким квантовым точкам, светящимся зелёным светом, приклеили молекулы, способные прилипнуть к микротрубочкам, составляющим внутренний скелет клетки (на фотографии – тонкие зелёные ниточки). Квантовые точки, светящиеся желтым цветом, могли прилипнуть только к мембранам аппарата Гольджи, который расположен вокруг ядра. Самые крупные квантовые точки, светящиеся красным цветом, прилипли к ядру клетки и окрасили его в красный цвет. Так квантовые точки помогают биологам и врачам по-новому взглянуть на живую клетку. Самые различные наборы квантовых точек в настоящее время уже имеются в продаже.

Одним из направлений применения молекулярных технологий в медицине является диагностика заболеваний по последовательности ДНК.

② Что такое ДНК, из каких фрагментов она состоит? На чем основан принцип комплементарности? Назовите пары комплементарных оснований.

Для диагностики берут образец крови. Используя специальные методы, окрашивают молекулы ДНК с помощью квантовых точек. Помещают образец, содержащий окрашенные молекулы ДНК, в специальную лунку, где уже находятся другие специально подготовленные молекулы ДНК. Комплементарное взаимодействие между цепями ДНК приведёт к увеличению флуоресценции. Если комплементарности не будет, не будет и свечения. Эта методика уже сегодня позволяет узнать, существует ли генетическая предрасположенность к ряду заболеваний, таких как:

- туберкулез и его лекарственно-устойчивые формы по 70-ти мутациям;

- онкозаболевания (15 типов)
- ВИЧ, гепатиты В и С (22 подтипа)
- оспа, ветряная оспа
- герпес (2 типа)
- оспа животных (8 типов)
- сибирская язва
- грипп (15 подтипов)
- идентификация личности (ошибка <0,1%)

③ Что такое генетический код? Как связан генетический код и наследственные заболевания?

Шведскими учеными создан новый тип внутриклеточного наносенсора, который измеряет уровень клеточного pH. Как говорят ученые, это может помочь быстро определить, здорова клетка или нет.

Таблица генетического кода

| Первое основание | Второе основание |      |      |      | Третье основание |
|------------------|------------------|------|------|------|------------------|
|                  | У(А)             | Ц(Г) | А(Т) | Г(Ц) |                  |
| У(А)             | Фен              | Сер  | Тир  | Цис  | У (А)            |
|                  | Фен              | Сер  | Тир  | Цис  | Ц (Г)            |
|                  | Лей              | Сер  | -    | -    | А (Т)            |
|                  | Лей              | Сер  | -    | Три  | Г (Ц)            |
| Ц(Г)             | Лей              | Про  | Гис  | Арг  | У (А)            |
|                  | Лей              | Про  | Гис  | Арг  | Ц (Г)            |
|                  | Лей              | Про  | Глн  | Арг  | А (Т)            |
|                  | Лей              | Про  | Глн  | Арг  | Г (Ц)            |
| А(Т)             | Иле              | Тре  | Аси  | Сер  | У (А)            |
|                  | Иле              | Тре  | Аси  | Сер  | Ц (Г)            |
|                  | Иле              | Тре  | Лиз  | Арг  | А (Т)            |
|                  | Мет              | Тре  | Лиз  | Арг  | Г (Ц)            |
| Г(Ц)             | Вал              | Ала  | Асп  | Гли  | У (А)            |
|                  | Вал              | Ала  | Асп  | Гли  | Ц (Г)            |
|                  | Вал              | Ала  | Глу  | Гли  | А (Т)            |
|                  | Вал              | Ала  | Глу  | Гли  | Г (Ц)            |

④ Что такое pH? Чему равен pH нейтрального раствора? Какую информацию даёт значение pH?

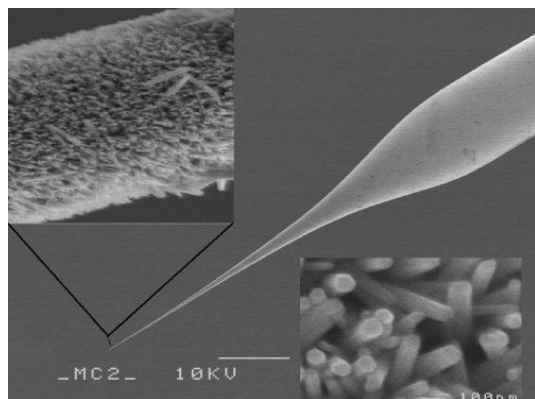
В роли наносенсора выступают нанощтыри из оксида цинка (ZnO), чувствительные настолько, что могут определять отдельные химические соединения в разных областях живой клетки.

⑤ Как вы думаете, какие химические свойства оксида цинка позволяют использовать его в качестве материала для изготовления сенсоров кислотности среды? Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

Традиционный биосенсор (прибор для определения концентрации вещества) состоит из основы и нанесенного на ее поверхность ряда биологи-

ческих маркеров, реагирующих на различные вещества. В данном случае вместо сложной составной системы используется один кристалл из оксида цинка, который работает непосредственно в качестве детектора химических соединений.

Сенсор представляет собой иглу, на конце которой расположен зонд диаметром 1,4 микрона, состоящий из наностырей ZnO диаметром 80–100 нм и длиной до 900 нм. Благодаря небольшому размеру наностырей, кончик зонда может свободно проникать в живую клетку и измерять уровень pH.



Наносенсор на основе наностырей ZnO ( www.nanonewsnet.ru)

Наносенсор достаточно чувствителен для того, чтобы получать сигналы от отдельных органелл. Зонд не делает большие проколы в клеточной мембране, что позволяет сохранить жизнеспособность клетки после измерений.

В настоящее время уже разработаны такие средства экспресс-диагностики, как *лаборатории на чипе*. Один чип размером порядка 4x4 см заменяет целый комплекс оборудования, необходимого для анализа ДНК/РНК, установления родства, определения генетически модифицированных организмов, ранней диагностики онкологических заболеваний, количественного определения белков и многого другого. При этом кроха-лаборатория

умеет анализировать одновременно до 12 разных образцов, а время анализа, занимавшего раньше недели, сокращается до 15–30 минут.

Примером такого устройства может служить миниатюрный и быстродействующий экспресс-анализатор, созданный учеными Калифорнийского университета, США.

Это устройство размером с мобильный телефон, которое может сделать полноценный анализ крови всего лишь по одной ее капле, представляет собой биологическую лабораторию на чипе на основе углеродных нанотрубок.

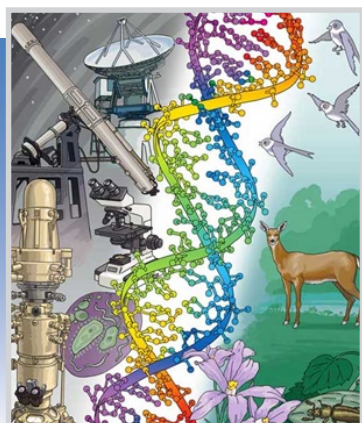
## ⑥ Какие виды клеток крови вы знаете? Какие функции эти клетки выполняют?

Капля крови поступает в смесительный резервуар, в котором она смешивается с антикоагулянтами, препятствующими свертыванию крови, а затем в специальный контейнер, где кровь «разжижается», что позволяет затем посчитать отдельные клетки. После разбавления образец крови поступает в сепаратор, где клетки отделяются друг от друга в зависимости от их размера и направляются по отдельным конвейерам далее. Сепарация осуществляется благодаря гидродинамическим свойствам крови как жидкости.

Анализатор можно переоборудовать для идентификации разных молекул, вирусов и бактерий, что позволит получить более полную информацию о крови, чем при традиционном анализе. Если добавить к счетчикам белковые маркеры раковых клеток, можно будет проводить онкологические тесты раннего обнаружения рака.

## 5.2 Нанотехнологии и лечение болезней

В медицинской практике наибольшее распространение получили различные лекарственные препараты. В результате попадания лекарства внутрь воздействию подвергается весь организм, а не только клетки, нуждающиеся в лечении. Нередко проникаемость клеточной мембраны клеток, которым предназначено лекарственное действие, остаётся невысокой, что требует

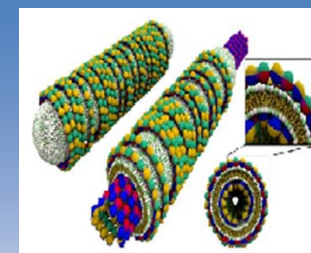


Картина «ДНК»  
(Владимир Моренко).

**Зонд** – тонкий стержень, выполненный из гибкого металла с тупым расширенным концом.



Экспресс-анализатор.  
(www.nanonewsnet.ru)



Протеиновые нанотрубки-филаменты могут быть использованы для адресной доставки лекарств.



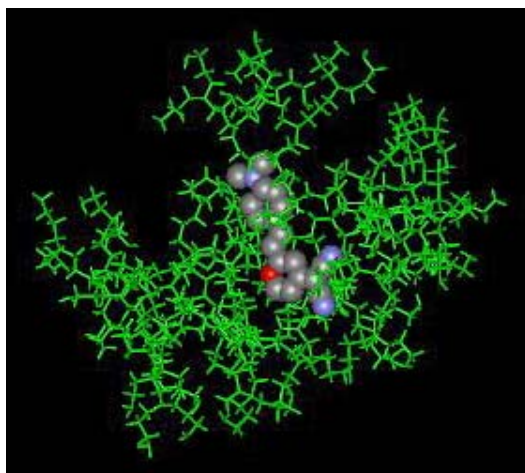
увеличения дозы препарата. Как следствие, повышается вероятность побочных эффектов, возможно снижение результативности лечения.

Эта проблема может быть решена за счёт целевой доставки лекарств непосредственно в больные клетки. В качестве своеобразных контейнеров для доставки наночастиц могут быть использованы дендримеры.

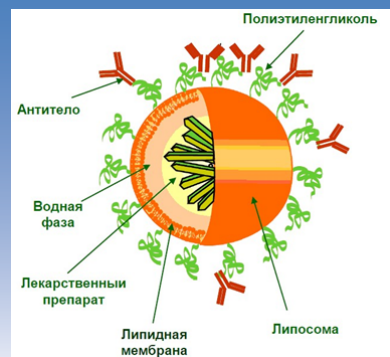
① Вспомните, какие частицы называют дендримерами?

Для превращения дендримера, в капсулу по доставке лекарств нужно прикрепить к его внешней оболочке молекулы, способные избирательно прилипать к поверхности только больных клеток, а также наполнить дендример этим лекарством, выдерживая его в растворе, содержащем этот лекарственный.

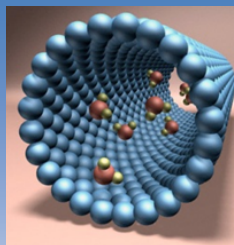
В настоящее время уже получены нанокapsулы с диаметром от 10 до 5000 нм, включающие в свою структуру лекарственный препарат.



Полимерная наноразмерная капсула (дендример) (www.nanonewsnet.ru)



Липосома может быть использована для доставки лекарства в клетки.



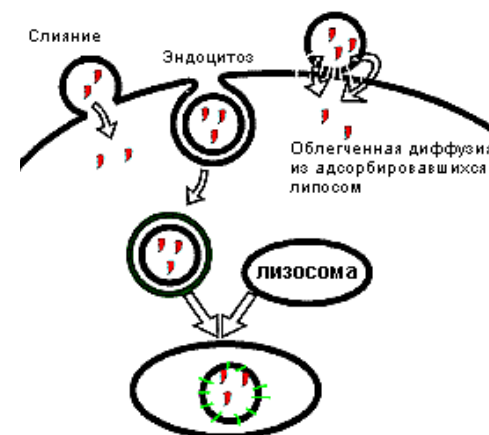
Разработана технология обнаружения, отслеживания и уничтожения раковых клеток с использованием нанотрубок.

Полученные в настоящий момент дендримеры диаметром от 10 до 5000 нм позволяют обеспечить стабильное выделение лекарства внутри клетки в течение длительного периода времени, что является существенным при лечении клетки.

В качестве контейнеров для доставки лекарств в повреждённую клетку также могут быть применены липосомы.

② Что такое липосомы? Какую роль они выполняют в организме?

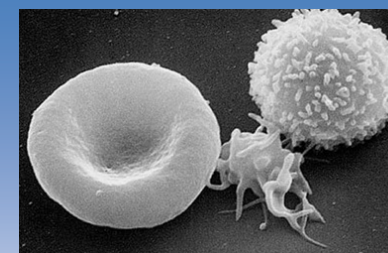
В настоящее время уже проводятся клинические испытания с липосомальными препаратами, некоторые из них лицензированы. Мембрана липосом состоит из природных фосфолипидов, что определяет их многие привлекательные качества. Они нетоксичны, биodeградируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, их мембрана может сливаться с клеточной мембраной, что приводит к проникновению лекарства в клетку.



Способы проникновения содержимого липосом в клетку

③ Рассмотрите внимательно рисунок. Поясните термины: эндоцитоз, лизосома.

**Метастазирование** – образование вторичных очагов опухолевого роста (метастазов) в результате распространения клеток из первичного очага в другие ткани.



Лимфоцит – белые кровяные тельца, компонент иммунной системы.

Несмотря на значительный прогресс в области лечения онкозаболеваний, нерешёнными остаются проблемы метастазирования опухолевых клеток и множественная лекарственная устойчивость.

#### ④ Что такое метастазирование онкоклеток? Какую опасность оно несёт для человека?

Еще одним направлением применения нанотехнологий для лечения болезней является генетическое программирование на клеточном уровне, что позволяет лечить онкологические заболевания.

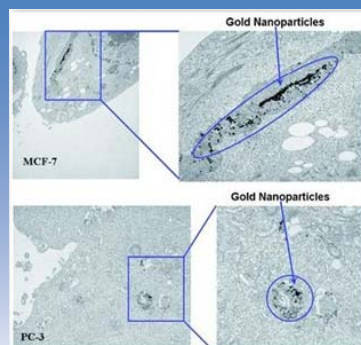
Следует заметить, что организм себя излечивает гораздо более эффективно, чем многочисленные лекарства. До 90% патологий, которые внутри нас возникают, мы сами, не замечая этого, излечиваем за счёт иммунной системы. Развивается новая удивительная область применения знаний генетической инженерии и иммунологии по созданию так называемых гуманизированных моноклональных антител. При возникновении в организме раковой клетки антитела находят ее и уничтожают. Антитело узнаёт чужеродную клетку за счёт самоорганизации белкового узнавания. Потом антитело аккуратно стаскивает найденную чужеродную клетку к специальным клеткам, которые ее окисляют. Сейчас уже есть один препарат, который так работает, позволяющий с вероятностью 95-99% задавить раковые клетки белокровия, то есть те клетки, которые заставляют неконтролируемо размножаться лимфоциты.

#### ⑤ Что такое лимфоциты? Почему их называют клетками иммунной системы?

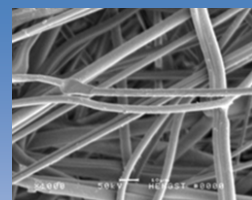
Рассмотрим этапы генетического программирования для лечения онкологических заболеваний:

1) Из организма больного выделяют раковые клетки и культивируют их в специальной лаборатории вне организма.

2) При помощи специальных частиц, содержащих ДНК, изменяется программа их функционирования. В структуру ДНК клетки встраивается специальный ген иммуноактивного белка. Этот ген повышает иммунный статус этого организма.



Захват наночастиц золота клетками рака молочной железы.



Возможно применение нановолокон в качестве фильтра для сбора грязи и нефти с поверхности Мирового океана.

3) Затем модифицированную клетку снова помещают в тот же организм, но она обладает уже свойствами усиленного иммунного ответа.

4) Размножаясь, эта клетка запускает иммунную систему, что позволяет ей внутри организма бороться с непрограммируемым делением клеток или раковой опухолью.

Исследователями был предложен способ обнаружения и уничтожения раковых клеток с использованием полых наночастиц золота. К поверхности наночастиц прикрепляются антитела, позволяющие присоединяться к раковым клеткам. Внутри частиц золота вводится гадолиний, служащий контрастным агентом для магнитного резонанса, что позволяет увидеть пораженные клетки. Для уничтожения раковых клеток пораженный участок облучается ИК-лазером, они нагреваются, и тепло уничтожает окружающие раковые клетки. Такие наноструктуры лишены недостатков обычных контрастных агентов на основе оксида железа. Железо приводит к интерференции и негативным контрастным эффектам, что дает ошибки в диагнозе. Конструкция на основе наночастиц золота дает более четкий сигнал, что позволяет поставить более правильный диагноз. 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.

## 5.3 Нанотехнологии и окружающая среда. Опасность наночастиц.

Особые свойства наночастиц и наноматериалов позволяют применять их с целью защиты окружающей среды. Нанотехнологии могут применяться для очистки газовых выбросов. С этой целью разрабатываются фильтрующие мембраны из наноструктурированных пористых материалов на основе оксида-гидроксида алюминия или оксида железа с размером наночастиц 10-500 нм. При прохождении воздуха через такую мембрану происходит каталитическое окисление органических примесей, обезвреживание бактерий, вирусов и пестицидов.

① Составьте формулу оксида-гидроксида алюминия, и оксида железа (III). Сколько кг алюминия и железа содержится в 1 тонне соответствующих пористых материалов, если они содержат 10% неметаллических примесей.

Рост темпов добычи нефти наносит непоправимый ущерб экологии. Аварии нефтяных танкеров, содержимое которых покрывает токсичной пленкой огромные площади в Мировом океане, несут катастрофическую опасность для всех биологических видов, обитающих в районе загрязнений.



Нефтяная пленка на поверхности воды (www.og.ru)

И даже если предотвратить все аварии, ситуация улучшится ненамного, ведь только ежегодный объем утечки нефти с буровых платформ и из многочисленных скважин оценивается в 100 тыс. т.

Разработанный специалистами наномасштабный железный порошок, способен очищать почву и грунтовые воды, загрязненные промышленными веществами. Как известно, железо обладает способностью легко окисляться и образовывать ржавчину. Если это окисление происходит в присутствии таких опасных загрязняющих веществ, как трихлорэтилен, тетрахлорид углерода, диоксины или полихлорированные дифенилы (ПХД), то их сложные молекулы распадаются на более простые и менее токсичные углеродные компоненты.

② Составьте уравнения реакций окисления железа кислородом в различных условиях. Какую роль играет влага в этом процессе?

Аналогичное явление наблюдается, когда окисление железа происходит в присутствии таких опасных тяжелых металлов, как свинец, никель, ртуть и даже уран. Тогда эти металлы образуют нерастворимые формы, которые оседают в почве и не переносятся по пищевой цепочке (следовательно, их вредное влияние на окружающую среду уменьшается).

Поскольку железо не обладает выраженным токсичным эффектом и в большом количестве присутствует в горных породах, почве и воде, мно-

гие компании в настоящее время начали применять железный порошок для очистки своих промышленных отходов перед выбросом их в окружающую среду. Эта технология прекрасно подходит для новых промышленных отходов, но ученых беспокоит ситуация и со старыми отходами. В этом деле им могут помочь наночастицы железа.

Многочисленные исследования показывают, что наночастицы могут нанести непоправимый вред здоровью. То, что безвредные в компактном состоянии вещества становятся исключительно опасными для здоровья при диспергировании, известно очень давно (пример так называемой «цинковой» лихорадки, вызванной вдыханием аэрозолей оксида цинка, образующихся при сгорании цинка).

Развитие таких заболеваний начинается с проникновения наночастиц, как правило, размером менее 20 – 30 нм в клетки различных тканей организма, затем наночастицы накапливаются в ядре и цитоплазме клеток, что инициирует агрегацию белков и нарушает защитные системы клеток. Последнее приводит к накоплению в клетках нерастворимых агрегатов белков и к возникновению болезней Паркинсона, Альцгеймера, онкологических заболеваний.

③ Опишите симптомы болезней Альцгеймера и Паркинсона.

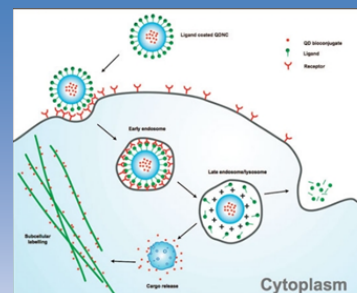
Чаще всего наночастицы попадают в организм через дыхательные пути. Так, человек пропускает через легкие ежедневно 20 м<sup>3</sup> воздуха вместе с содержащимися в нем наночастицами. Самый масштабный ущерб здоровью наносит вдыхание наночастиц углерода, образуемых при неполном сгорании топлива в моторных двигателях, на электростанциях и особенно в процессе курения. Защитные механизмы легких не способны справиться с углеродной пылью, которая легко проникает во внутрилегочное пространство, а нанометровые частицы углерода поступают из легких в кровотоки. Физиологические механизмы, способные вывести наночастицы из системы кровообращения, пока неизвестны, но известно, что онкологические последствия проникновения наночастиц в организм могут проявиться даже по прошествии 40 лет.



Нанопорошок оксида железа (III).



Планируется создание нанороботов для лечения клеток.



Основные этапы проникновения наночастиц в клетку.

**Болезнь Альцгеймера** – это дегенеративная смертельная болезнь. Она является наиболее частой причиной слабоумия. Причина тому – прогрессирующая гибель нервных клеток в коре головного мозга, ответственной за сознание, интеллект и способность к мышлению и анализу.

**Болезнь Паркинсона** – дрожательный паралич.

Опасность наноматериалов для здоровья не ограничивается острым респираторным поражением легких. Изучено канцерогенное действие асбестовых волокон (крокидолита  $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F})$ ), вызывающих злокачественные опухоли плевры и брюшины (силикоз). То же самое можно сказать о наночастицах оксида бериллия, вдыхание которых вызывает медленно развивающееся заболевание легких со смертельным исходом — бериллоз. В то время как компактный  $\text{BeO}$  исключительно инертен и безвреден для здоровья, высокореакционные наночастицы этого оксида, попадая в клетки легких, дают растворимый фосфатный комплекс  $\text{Be}^{2+}$ , который ингибирует фосфатазу и вызывает гибель клеток.

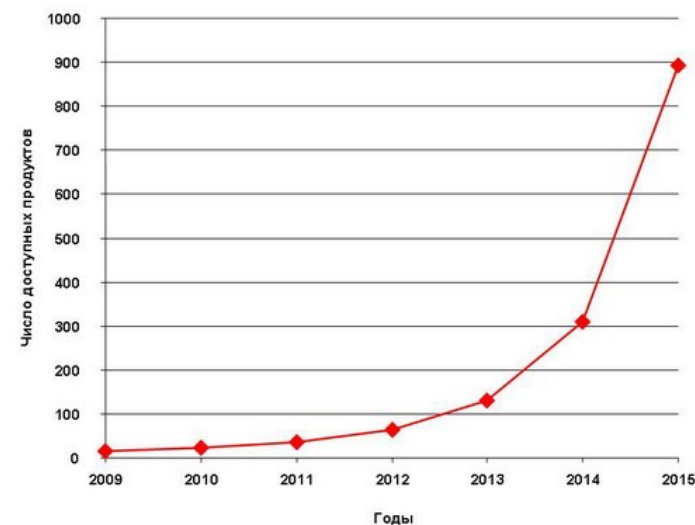
Кроме того, специфическое воздействие вещества на организм может быть обусловлено непосредственно тем, что оно находится в наносоостоянии. Например, химически инертный и безопасный полимер фторопласт, широко используемый для изготовления посуды, будучи распыленным в воздухе в виде наночастиц диаметром 26 нм в ничтожной концентрации ( $60 \text{ мкг/м}^3$ ), способен убивать крыс, вызывая кровоизлияние в легких. Трудно поверить, что фторопластовая нанопыль на порядок токсичнее, чем боевые отравляющие вещества нервно-паралитического действия, но это является фактом.

Химические свойства наночастиц вследствие увеличения доли поверхностных атомов (оборванные связи, адсорбированные молекулы) радикально отличаются от свойств того же вещества. Проникнув в клетку, наночастицы способны прилипать к различным органеллам и деформировать ДНК, вызывая структурные разрушения и мутации.

Наночастицы могут образовываться вследствие природных катаклизмов, число которых существенно возросло за последние десятилетия и нередко имеет техногенное происхождение. К ним относятся песчаные бури и процессы горной эрозии, землетрясения и извержение вулканов.

Детальная токсиколого-гигиеническая характеристика новых наноматериалов — весьма сложный процесс, занимающий месяцы и требующий привлечения труда десятков квалифицированных специалистов, дорогостоящего научного оборудования, большого числа лабораторных животных. Всё это вступает в противоречие с лавинообразно возрастающим числом новых наноматериалов. На рисунке приведена прогнозная оценка числа видов продукции наноиндустрии только лишь в области пищевых производств (пищевые продукты, биологически активные добавки к пище, пищевые добавки, упаковочные материалы). Прогноз составлен на основе определения числа патентных разработок в этой области, ждущих своей практической реализации, начиная с «базового» для нанотехнологий 1998 года. Как видно из графика, если в настоящее время число видов нанопродукции для пищевой промышленности пока ещё относительно невелико — 30–40 наименований в 2010–2011 годах, то с 2013

года ожидается лавинообразный рост: счёт числа видов пищевой нанопродукции пойдёт на сотни и тысячи:



# ГЛАВА 6

## «Нанохимия в задачах»

### Задача 1.

#### Аллотропы углерода

5 октября 2010 г в Стокгольме названы лауреаты Нобелевской премии по физике за 2010 год. Самую престижную из премий получили два выходца из России – Константин Новоселов и Андрей Гейм за основополагающие эксперименты с графеном. Как известно, **графен** представляет собой одиночный слой атомов углерода, соединенных между собой в структуру, напоминающую пчелиные соты.



Модель графенового слоя

Для получения графена плоские куски графита помещают между липкими лентами (скотч) и расщепляют раз за разом, создавая достаточно тонкие слои, среди многих плёнок могут попадаться однослойные и двухслойные, представляющие интерес для исследователей.

Ожидается, что графен:

- заменит кремний в микросхемах. Чипы на его основе станут легче, производительнее, стабильнее в работе, будут потреблять меньше электроэнергии и меньше рассеивать тепла;
- придёт на смену тяжелым медным проводам в космонавтике и авиации;
- будет использован при создании гибких сенсорных дисплеев и солнечных батарей;
- найдет применение в качестве сенсора для обнаружения отдельных молекул.

К тому же, графен по прочности превосходит все известные материалы. Гамак, выполненный из графена, невидим глазом, но сможет выдержать вес четырёхкилограммового кота.

ВОПРОСЫ:

- 1) Обладает ли графен электропроводностью?
- 2) Горит ли графен? Если да, то составьте уравнение химической реакции горения графена.
- 3) Может ли графен использоваться при создании полупроводниковых материалов?
- 4) Какова гибридизация атомов углерода в графене?
- 5) Имеются ли у графена делокализованные связи?
- 6) Назовите ещё 4 аллотропа углерода, кроме графита и графена.
- 7) В каком из аллотропов углерода атомы находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации?
- 8) Рассчитайте, какую площадь займёт 1 моль графита, если он будет в виде графена?



Графен является самым прочным из известных материалов. Гамак, выполненный из графена (одиночного слоя атомов углерода), способен выдержать вес четырёхкилограммового кота.

## Задача 2.

### Защита окружающей среды и нанохимия

Известно, что значительный ущерб окружающей среде и здоровью человека наносят автомобили. Так, в выхлопных газах двигателя внутреннего сгорания (ДВС) были обнаружены угарный газ (CO), циклические ароматические углеводороды (CH), оксид азота (II) (NO) (см. рисунок).

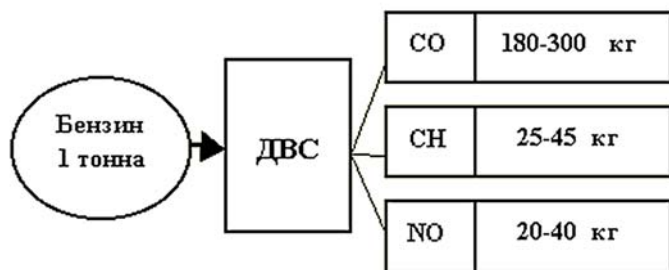


Схема выбросов двигателя внутреннего сгорания (ДВС)

Для уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу в устройствах каталитического окисления выхлопных газов автомобилей может быть применена платина. Платина позволяет превратить оксид углерода (II) в оксид углерода (IV). Особенно эффективно каталитические свойства проявляет платина, находящаяся в виде наночастиц.

#### ВОПРОСЫ:

- 1) Составьте уравнение превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV). Что нужно, кроме платины, чтобы из оксида углерода (II) образовался оксид углерода (IV)?
- 2) Рассчитайте диапазон масс вредных выбросов, образующихся при сжигании 1 полного бака (40 л) бензина марки А-92 (плотность бензина  $0,75 \text{ г/см}^3$ )
- 3) Сколько наночастиц состава  $\text{Pt}_{20}$  можно получить из  $3,5 \text{ см}^3$  металла? (плотность платины составляет  $21,45 \text{ г/см}^3$ )

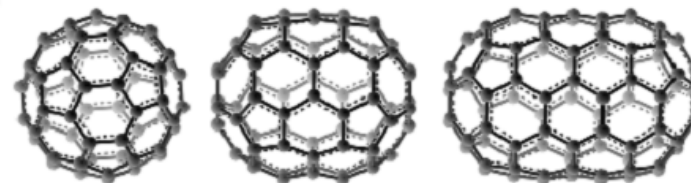
## Задача 3.

### Фуллерены и углеродные нанотрубки

В 1985 году Роберт Керл, Гарольд Крото и Ричард Смолли совершенно неожиданно открыли принципиально новое соединение углерода – фуллерен, уникальные свойства которого вызвали целый ряд исследований. Фул-

лерены получили своё название в честь архитектора Бакминстера Фуллера, который придумал подобные структуры для использования их в архитектуре.

При исследовании фуллеренов были синтезированы и изучены различные молекулы, содержащие от 36 до 540 атомов углерода.



Представители фуллеренов а)  $\text{C}_{60}$  б)  $\text{C}_{70}$  в)  $\text{C}_{90}$  (Рыбалкина)

В 1991 году японский профессор Сумио Иидзима обнаружил длинные углеродные цилиндры, получившие названия углеродных нанотрубок.



Структура нанотрубки

Нанотрубки оказались очень прочным материалом. Так, они в 50-100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность.

#### ВОПРОСЫ:

- 1) Оцените массу стального троса для лебедок, имеющего длину 24 м и диаметр 8 мм, если масса 1 м такого троса составляет 0,223 кг.
- 2) Какого диаметра и какой массы должен быть трос, выполненный из нанотрубок, эквивалентный по своим характеристикам описанному выше стальному тросу.



## Задача 4.

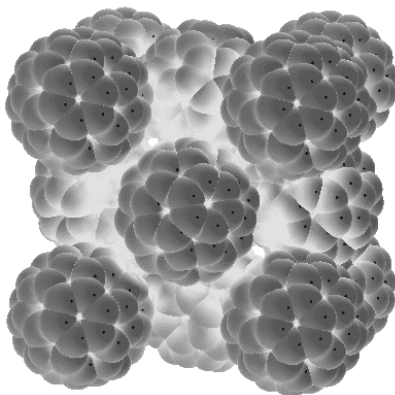
### Фуллерит

Фуллерит – это молекулярный кристалл, в узлах решётки которого находятся молекулы фуллерена, связанные межмолекулярными связями. Плотность фуллерита составляет  $1,7 \text{ г/см}^3$ , что значительно меньше плотности графита ( $2,3 \text{ г/см}^3$ ), и, тем более, алмаза ( $3,5 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку силы взаимодействия между молекулами  $\text{C}_{60}$  в кристалле малы, а симметрия очень высо-

ка, то при температуре выше 260 К молекулы фуллерена вращаются. Парадоксально, но фуллерит является веществом с очень высокой твёрдостью (в 1,17–1,52 раза твёрже алмаза). Теоретически, из него можно изготавливать инструменты для обработки легированных сталей и алмазов, что, однако, далеко от практической реализации.

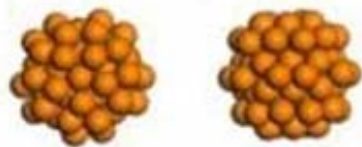
#### ВОПРОСЫ:

- 1) Почему плотность фуллерита ниже, чем графита и алмаза?
- 2) Ускорится или снизится скорость вращения молекул фуллерена в фуллерите при нагревании?
- 3) Оцените плотность производного фуллерита, состоящего из частиц эндо-металлофуллерена  $\text{La}@C_{60}$ .
- 4) Почему в настоящее время не изготавливают режущие инструменты из фуллерита?



### Задача 5. Нанокластеры золота

Для получения наночастиц золота 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.



Наночастицы золота

#### ВОПРОСЫ:

- 1) Зачем водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с раствором бромида тетра-*n*-октиламмония в толуоле? Какую роль играет тетра-*n*-октиламмоний?

- 2) Является ли описанный способ получения наночастиц золота диспергированием («сверху-вниз») или агрегацией («снизу-вверх»)?

3) Роль восстановителя или окислителя играет  $\text{NaBH}_4$  в описанном синтезе? Ответ поясните.

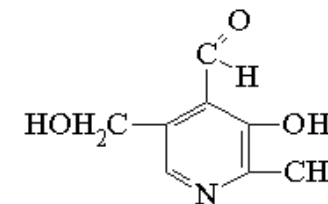
- 4) Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 2 нм. Радиус атома Au составляет 0,144 нм.

### Задача 6. Нанороботы

Представьте себе, что бригада нанороботов собирает витамин B6 со скоростью 100 млрд. молекул в секунду.



Бригада нанороботов



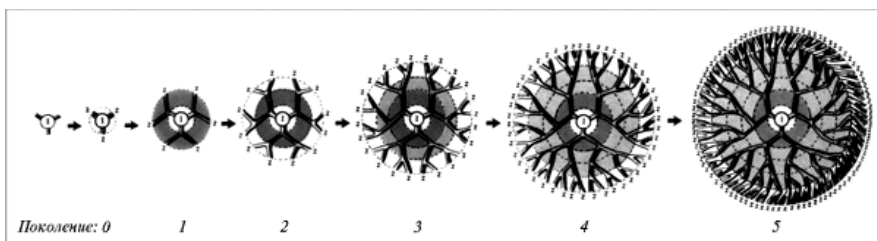
Структурная формула витамина B<sub>6</sub>

#### ВОПРОСЫ:

- 1) Найдите мольные соотношения количества атомов в картридже, необходимом для синтеза витамина B<sub>6</sub>.
- 2) Суточная потребность человека в витамине B<sub>6</sub> составляет 1,8–3 мг. Сколько времени потребуется бригаде нанороботов для получения витамина B<sub>6</sub>, способного обеспечить суточную потребность 1 человека?

### Задача 7. Выращивание дендримеров

Первые дендримеры получены в виде полиамидаминов. Выращивание таких дендримеров начинается с «сердцевины», представляющей собой исходное его звено, полученное в результате реакции аммиака с метилакрилатом. После этого в среду добавляется избыток этилендиамина. Полимеризация ведется с использованием стратегии «защита – снятие защиты», применяемой при синтезе протеинов и нуклеиновых кислот с заданной последовательностью аминокислот и нуклеотидов.



Двумерные схематические проекции разветвленного дендримера, растущего от середины

В мицелле или «грибнице» (конечный шароподобный продукт), в слое девятого поколения содержится 3069 мономеров, а ее диаметр составляет около 10 нм.

ВОПРОСЫ:

- 1) Сколько мономеров содержится в мицелле седьмого поколения?
- 2) Чему равна доля мономеров в мицелле седьмого поколения, приходящихся на конечный слой?

## Задача 8. Галогенирование фуллеренов

Молекула фуллерена способна присоединить 24 атома хлора. Однако при температуре 400°C полихлорфуллерены дехлорируются в исходный фуллерен.

Первые попытки бромирования фуллерена были предприняты в 1991 году. Фуллерен  $C_{60}$ , помещенный в чистый бром при температуре 20°C и 50°C, увеличивал массу на величину, соответствующую присоединению 2-4 атомов брома на одну молекулу фуллерена. Дальнейшие исследования бромирования показали, что при взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  с молекулярным бромом в течение нескольких дней получается ярко-оранжевое вещество состава  $C_{60}Br_{28}$ .



ВОПРОСЫ:

- 1) Рассчитайте максимальную массу хлора, которую может присоединить 1 моль фуллерена  $C_{60}$  при 400°C.
- 2) Рассчитайте массу брома, которую может присоединить 12 г фуллерена в течение нескольких дней.

## Задача 9. Наноразмеры

Нанометр – очень маленькая величина. Но в микромире она существенна, так волосы человека растут со скоростью ~10 нм в секунду, а толщина одного волоска составляет огромную величину – почти 100 тысяч нанометров или 100 микрон. Размер атома кремния составляет 0,24 нм, а молекулы фуллерена  $C_{60}$  («футбольного мяча», состоящего из шестидесяти атомов углерода) – 0,75 нм. Нанометры являются привычными единицами для описания длины волн света. Так, видимый свет имеет длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм. В нанометрах измеряют также размеры микроорганизмов, клеток и их частей, биомолекул. Вот лишь некоторые примеры:

- Диаметр спирали ДНК человека – 2 нм;
- Длина одного витка ДНК – 3,4 нм;
- Молекула гемоглобина – 6,4 нм;



**RUSNANO**  
Russian Corporation of Nanotechnologies

ВОПРОСЫ:

1) Если каждый человек на Земле принесет по 1 млрд. нанокластеров золота  $Au_{55}$  и положит их около штаб-квартиры Государственной Корпорации «Роснано» в кучу, то какую массу будет иметь эта куча? Примите число людей на Земле за 7 млрд. человек.

2) При использовании обычных графитовых карандашей на бумаге остается след, содержащий чешуйки графена. Предположим, что карандаш имеет круглое сечение с диаметром 1 миллиметр и длину графитового «сердечника» 10 сантиметров. Сколько листов формата А4 можно полностью закрасить таким карандашом, если (предположим) его след будет состоять, только из 100 слоёв графена? Плотность графита примите за 2,1 г/см<sup>3</sup>.

3) Каплю мыльного раствора 0,01 миллилитра раздули в мыльный пузырь. При каком диаметре пузыря толщина его стенки станет равной 100 нм?

## Задача 10. Пирофорное железо

Пирофорностью называется свойство дисперсных материалов самопроизвольно воспламеняться при контакте с воздухом.

ВОПРОСЫ:

- 1) Как получить пирофорное железо?
- 2) Почему оно пирофорно?



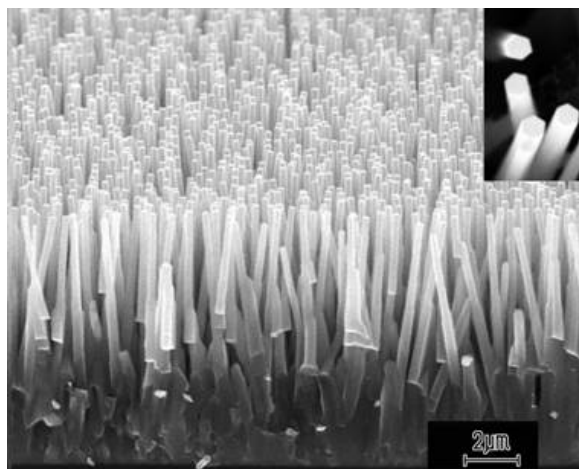
3) Какие вещества могут образоваться при окислении железа в различных условиях?

4) Одним из способов получения пирофорного железа является разложение оксалата железа. Составьте уравнение разложения. Какую массу оксалата калия нужно взять для получения 0,28 г пирофорного железа?



## Задача 11. Нанолазеры

Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром 20 – 150 нм, способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения.



Наностержни оксида цинка

Эффективность работы такого устройства в целом зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки – основы, на которой происходит рост кристаллов.

ВОПРОСЫ:

1) Рассчитайте число атомов, которое цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мм, если известно, что плотность оксида цинка равна 5,75 г/см<sup>3</sup>?

2) Предложите не менее 4 методов получения оксида цинка. Составьте соответствующие уравнения химических реакций.

## Задача 12. Водородное топливо

Водород считают самым перспективным синтетическим топливом: он – легкий, энергоемкий, достаточно доступный и экологически чистый, продуктом его окисления является чистая вода.

На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд технических проблем, главная из которых – компактное и безопасное хранение водорода. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент 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. В «Водородной программе» Министерства энергетики США (1992) был установлен следующий критерий: для создания эффективного топливного элемента необходимо добиться аккумулирующей способности углерода 63 кг Н<sub>2</sub>/ м<sup>3</sup>. С тех пор началась и сейчас достигла апогея гонка за процентами водорода. На сегодня рекордный материал содержит 18 мас.% Н.

ВОПРОСЫ:

1) Теплоты образования метана 75 кДж/моль, воды – 286 кДж/моль, углекислого газа – 393 кДж/моль. Удельная теплота сгорания бензина 43 МДж/кг. Сравните удельные теплоты полного сгорания (кДж/г) водорода, углерода, метана и бензина (С<sub>8</sub>Н<sub>18</sub>). Какое топливо наиболее энергоемко?

2) В каком химическом соединении массовая доля водорода максимальна? Чему она равна? Рассматриваются только наиболее распространенные изотопы элементов.

3) Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, то есть адсорбция водорода Н<sub>2</sub> на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей С–Н. Рассчитайте максимально возможную массовую долю водорода в нанотрубках при хемосорбции.



Автомобиль на водородном топливе

### Задача 13. Борьба с вредителями

Современное высокотехнологичное сельскохозяйственное производство предполагает использование различных методов борьбы с вредителями. Яблоками на дереве могут питаться одновременно до 100 видов вредителей, в частности, плодовой жорки, листовертки, медяницы, цветоеды, пяденицы и т.д. Для борьбы с этими вредителями предложено использовать препарат «Тиовит Джет», который представляет собой порошок сферических наночастиц серы радиусом 100 нм. В инструкции указано, что для приготовления рабочего раствора для опрыскивания одну упаковку препарата (5 г) необходимо развести в десятилитровом ведре воды.

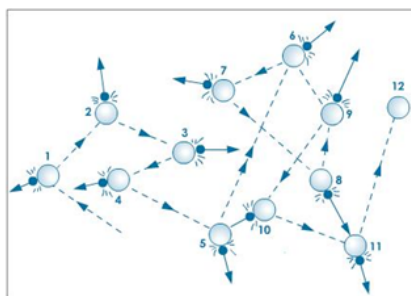


#### ВОПРОСЫ:

- 1) Как Вы думаете, почему эти наночастицы не слипаются между собой в пачке и в рабочем растворе?
- 2) Оцените число наночастиц в одной упаковке препарата (5 г). Радиус атома серы примите за 127 пм.

### Задача 14. Броуновское движение

Броуновское движение и эксперименты с газами доказали существование молекул, а вот увидеть их удалось спустя многие десятилетия. После изобретения электронного микроскопа, в котором вместо света через тонкий образец проходит пучок электронов, получили сильно увеличенное изображение атомов.



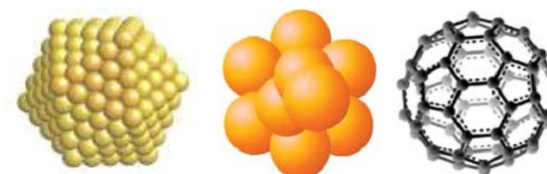
Броуновское движение

Изучая Броуновское движение, можно оценить скорость молекул. Наблюдая в микроскоп за частицами дыма, мы можем сравнить скорости больших и маленьких частиц.

Оказалось, как мы и предполагали, что менее массивные молекулы двигаются быстрее. Их скорость огромна и возрастает с увеличением температуры.

| Температура, °C | Водород       | Кислород | Углекислый газ |
|-----------------|---------------|----------|----------------|
|                 | Скорость, м/с |          |                |
| 0               | 1693          | 425      | 362            |
| 20              | 1755          | 440      | 376            |
| 100             | 1980          | 496      | 422            |
| 200             | 2232          | 556      | 475            |

Средняя скорость движения молекулы может быть рассчитана по формуле

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$


Наночастицы (справа-налево): Ag<sub>16</sub>, C<sub>60</sub>, Au<sub>923</sub>.

#### ВОПРОСЫ:

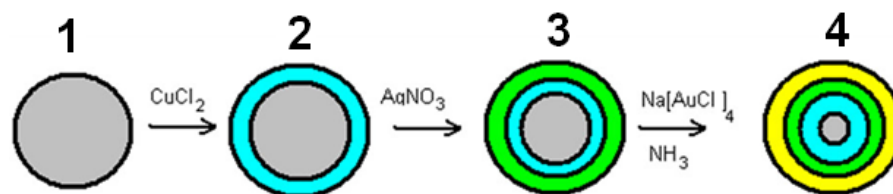
- 1) Какая существует связь между массой молекулы и скоростью её движения?
- 2) Рассчитайте средние скорости движения представленных на рисунке наночастиц при комнатной температуре.

### Задача 15. Наноматрешки

Многослойные металлические наночастицы называют ещё «матрешками». Интерес к матрешкам связан с тем, что они проявляют необычные оптические свойства и специфические каталитические свойства. Одна из таких «матрешек» имеет такое строение: никелевое ядро – диаметром 20 нм, далее последовательные слои меди, серебра и золота толщиной 10 нм каждый.

#### ВОПРОСЫ:

- 1) Рассмотрите внимательно рисунок и составьте уравнения химических реакций в соответствии с предложенным методом синтеза.



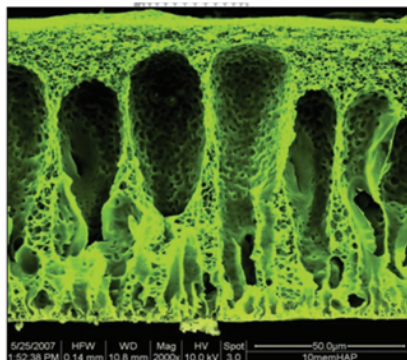
2) Рассчитайте массы металлов в нанообъектах 1,2,3,4.

| Плотность, г/см <sup>3</sup> | Плотности металлов |      |      |       |
|------------------------------|--------------------|------|------|-------|
|                              | Ni                 | Cu   | Ag   | Au    |
|                              | 8,9                | 8,96 | 10,5 | 19,32 |

## Задача 16.

### Имплантанты и нанохимия

Современная медицина практически немыслима без применения искусственных имплантатов – биоматериалов, заменяющих поврежденные ткани и органы. Проблема создания материалов для тканевой инженерии становится особенно актуальной, учитывая стремительное старение населения мира, а большинство проблем со здоровьем проявляются у человека на рубеже 60-летнего возраста. Есть все основания полагать, что химическое и морфологическое соответствие материала и костного минерала является одним из основных принципов, лежащих в основе конструирования новых материалов биомедицинского назначения.



Микрофотография образца биокерамики

С этой точки зрения идеальным является материал, химический состав и гранулометрия которого подобны костному биоминералу – нестехиометрическому гидроксилapatиту  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_{4-x}(\text{PO}_4)_{4-6-x}(\text{OH})_{2-x}$  ( $0 < x < 1$ ) с кристаллами в форме пластин размером  $40 \times 20 \times 5$  нм и с осью нанокристалла, лежащей в плоскости частицы. К сожалению, точное воспроизведение морфологии костной ткани *in vitro* (и, следовательно, достижение столь же высоких механических свойств) в настоящее время не представляется возможным, а основное внимание исследователей в настоящее время сосредоточено на направленном синтезе искусственных биоматериалов с заданной биоактивностью.

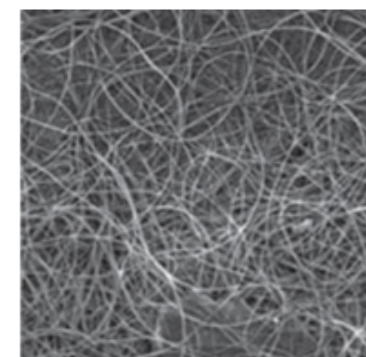
ВОПРОСЫ:

1) Рассчитайте, в зависимости от значения  $x$ , максимальную и минимальную молекулярную массу гидроксилapatита.

## Задача 17.

### Разливы нефти и нанополотенце

Утечка нефти в Мексиканском заливе, признанная самой крупной в истории США, началась 22 апреля 2010 г после взрыва на нефтяной платформе, принадлежащей British Petroleum. Уже к середине мая по оценкам экспертов в океан вытекло около 60000 баррелей нефти. Известно, что тонна нефти, растекаясь по водной поверхности, занимает площадь в  $12 \text{ км}^2$ ; 1 баррель нефти имеет массу 136,4 кг; общая площадь Мексиканского залива около  $2,5 \text{ млн. км}^2$



Волокна нанополотенца

ВОПРОСЫ:

1) Чему равна масса вытекшей в Мексиканский залив нефти в тоннах?

2) Рассчитайте площадь поверхности, которая может быть покрыта нефтяной плёнкой.

3) Найдите долю в % покрытой нефтяной плёнкой поверхности от общей площади залива.

4) В статье, опубликованной в журнале Nature Nanotechnology, ученые сообщают, что им удалось создать нанополотенце, сплетенное из **нановолокон**, которое может абсорбировать количество нефти, в 20 раз превышающее собственный вес «полотенца». Сколько кг нанополотенца нужно произвести для ликвидации разлива нефти в Мексиканском заливе?

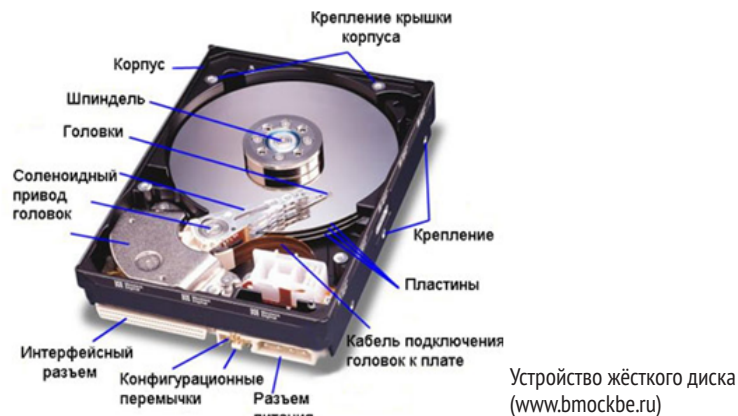
## Задача 18.

### Запись и хранение информации

Плотность записи 3,5 дюймового жесткого диска общим объёмом 3Тб (терабайта) составляет 520 Гбит (гигабит) на квадратный дюйм.

ВОПРОСЫ:

1) Чему будет равен объём 3,5 дюймового диска с таким же количеством записывающих пластин, если будет достигнута плотность записи информации  $10^3 \text{ Тбит на см}^2$ ? Для справки: 1 дюйм равен 2,54 см, в байте 8 бит.



## Задача 19. Энергия лазера

Углеродные наноструктуры могут быть получены и в результате лазерного испарения графита. В этом методе испаряемый лазером графит конденсируется на охлаждаемом коллекторе. Графитовая мишень расположена в длинной кварцевой трубке внутри цилиндрической печи с температурой 1000 °С. Вдоль трубки с невысокой скоростью прокачивается буферный газ (гелий или аргон). Мишень облучают лазером с энергией 140 мДж, длительностью импульса 8 нс и диаметром сфокусированного пучка около 1,6 мм.

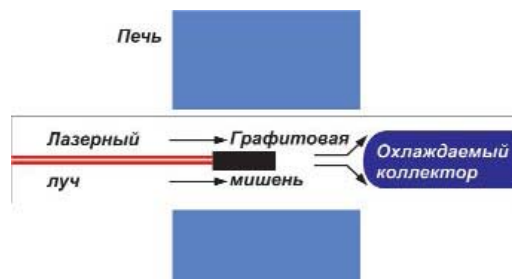


Схема установки для получения углеродных наноструктур лазерным испарением графита (Рыбалкина, 2007)

Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. В получаемом осадке помимо наночастичек графита обнаруживаются также фуллерены и нанотрубки. Диаметр нанотрубок прямо зависит от мощности излучения. Это дает возможность получения нанотрубок с заданными структурными параметрами.

### ВОПРОСЫ:

1) Сколько г графита нужно сжечь для получения 140 мДж? Теплота сгорания графита составляет 393,5 кДж/моль.

# Рекомендации по созданию учебных проектов по нанотехнологиям и нанохимии

Дорогие ребята, вам предстоит выполнить учебный проект, позволяющий продемонстрировать ваши достижения в самостоятельном освоении содержания и методов нанотехнологий и нанохимии, вашу способность к проектированию и доведению проекта до логического завершения.

Прежде всего, вам вместе с руководителем проекта **необходимо разработать план, программу подготовки проекта**<sup>1</sup>.

Тему проекта и руководителя проекта вы должны выбрать сами. Руководителем проекта может быть как педагог вашего образовательного учреждения, так и сотрудник иной организации или иного образовательного учреждения, в том числе высшего. Тема проекта должна быть утверждена в вашем образовательном учреждении.

Результатом (продуктом) вашей проектной деятельности может быть любая из следующих работ:

- а) *письменная работа* (эссе, реферат, аналитические материалы, обзорные материалы, отчёты о проведённых исследованиях, стендовый доклад и др.);
- б) *художественная творческая работа* (в области литературы, музыки, изобразительного искусства, экранных искусств), представленная в виде прозаического или стихотворного произведения, инсценировки, художественной декламации, исполнения музыкального произведения, компьютерной анимации и др.;
- в) *материальный объект, макет*, иное конструкторское изделие;
- г) *отчётные материалы по социальному проекту*, которые могут включать как тексты, так и мультимедийные продукты.

<sup>1</sup> Примерная основная образовательная программа образовательного учреждения. Основная школа / [сост. Е. С. Савинов]. – М.: Просвещение, 2011.

В состав материалов, которые должны быть подготовлены по завершению проекта для его защиты, в обязательном порядке включаются:

1) выносимый на защиту *продукт проектной деятельности*, представленный в одной из описанных выше форм;

2) *краткая пояснительная записка к проекту* (объёмом не более одной –двух машинописных страниц) с указанием а) исходного замысла, цели и назначения проекта; б) краткого описания хода выполнения проекта и полученных результатов; в) списка использованных источников. Для конструкторских проектов в пояснительную записку, кроме того, включается описание особенностей конструкторских решений, для социальных проектов – описание эффектов/эффекта от реализации проекта;

3) *краткий отзыв руководителя*, содержащий краткую характеристику работы учащегося в ходе выполнения проекта, в том числе: а) инициативности и самостоятельности; б) ответственности (включая динамику отношения к выполняемой работе); в) исполнительской дисциплины. При наличии в выполненной работе соответствующих оснований в отзыве может быть также отмечена новизна подхода и/или полученных решений, актуальность и практическая значимость полученных результатов.

Общим требованием ко всем проектам является необходимость соблюдения норм и правил цитирования, ссылок на различные источники. **В случае заимствования текста работы (плагиата) без указания ссылок на источник проект к защите не допускается.**

Защита проектов, как правило, происходит на школьной конференции, что позволяет публично представить результаты работы над проектом и продемонстрировать уровень овладения отдельными элементами проектной деятельности.

Результаты выполнения проекта оцениваются специальной комиссией по итогам публичной защиты проекта с учётом отзыва руководителя проекта.

#### **Критерии оценки проектной работы:**

1. **Способность к самостоятельному приобретению знаний и решению проблем**, проявляющаяся в умении поставить проблему и выбрать адекватные способы её решения, включая поиск и обработку информации, формулировку выводов и/или обоснование и реализацию/апробацию принятого решения, обоснование и создание модели, прогноза, модели, макета, объекта, творческого решения и т. п. Данный критерий в целом включает оценку сформированности познавательных учебных действий.

2. **Сформированность предметных знаний и способов действий**, проявляющаяся в умении раскрыть содержание работы, грамотно и обоснованно в соответствии с рассматриваемой проблемой/темой использовать имеющиеся знания и способы действий.

3. **Сформированность регулятивных действий**, проявляющаяся в умении самостоятельно планировать и управлять своей познавательной деятель-

ностью во времени, использовать ресурсные возможности для достижения целей, осуществлять выбор конструктивных стратегий в трудных ситуациях.

4. **Сформированность коммуникативных действий**, проявляющаяся в умении ясно изложить и оформить выполненную работу, представить её результаты, аргументированно ответить на вопросы.

## **Примерные темы проектных работ**

Будущее нанотехнологий

Диспергационные методы получения наноструктур

Имплантанты на основе наноматериалов

История открытия фуллерена

Конденсационные методы получения наноструктур

Методы визуализации наноструктур: микроскопия

Методы получения полых углеродных наноструктур

Методы стабилизации наноструктур

Модель наноструктуры (кластера, фуллерена, нанотрубки и т.п.)

Нановолокна и их применение

Нанодвигатель и как его сделать

Нанокатализаторы и их применение

Нанокластеры золота и их применение

Нанолазеры и их применение

Наноматериалы в быту

Наноматериалы и их уникальные свойства

Нанотехнологии в поэзии

Наноструктуры и их уникальные свойства

Нанотехнологии в произведениях художников

Нанотехнологии в борьбе с вредителями садов и огородов

Нанотехнологии в борьбе с онкологическими заболеваниями

Нанотехнологии в литературных произведениях

Нанотехнологии в электронике

Нанотехнологии и лечение болезней

Нанотрубки и их применение

Нанохимия в быту

Наночастицы в жизни человека

Негативные последствия нанотехнологий

Основные принципы и направления исследований по созданию нанороботов

Основные принципы создания наноустройств

Особенности химических свойств наночастиц и наноматериалов

Полимерные нанокомпозиты и их применение

Применение аллотропов углерода в нанотехнологиях

Применение нанотехнологий в диагностике заболеваний  
Проблема устойчивости наноструктур: магические числа  
Роль нанотехнологий в защите окружающей среды  
Создание и применение нанопорошков  
Способы адресной доставки лекарства к больному органу  
Уникальные свойства графена  
Уникальные свойства квантовых точек  
Химические методы синтеза дендримеров  
Химические методы синтеза наноструктур  
«Эффект лотоса» и его практическое применение

## Дополнительная литература для учащихся

Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. — М: БИНОМ, 2011. — 96 с.

Богданов, К.Ю. Что могут нанотехнологии / К.Ю. Богданов. — М.: Просвещение, 2009. — 96 с.

Еремин, В.В. Нанохимия и нанотехнология. 10–11 классы. Профильное обучение: учебное пособие / В.В. Еремин, А.А. Дроздов. — М., Дрофа, 2009. — 109 с. — 4 л. цв. вкл. (Элективные курсы)

Рыбалкина, М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом / Мария Рыбалкина. — Nanonews.net.ru, 2005. — 444 с.

## Основные интернет-ресурсы

Нанометр: нанотехнологическое сообщество [nanometer.ru](http://nanometer.ru)  
Электронная версия газеты «Химия: учебно-методическое издание для учителей химии и естествознания» [him.1september.ru](http://him.1september.ru)  
Википедия: свободная энциклопедия. [ru.wikipedia.org/wiki](http://ru.wikipedia.org/wiki)  
Nano news net: сайт о нанотехнологиях №1 в России [www.nanonewsnet.ru](http://www.nanonewsnet.ru)  
Foresight institute [www.foresight.org](http://www.foresight.org)  
ВМоскве.ru: всё о Москве [www.bmockbe.ru](http://www.bmockbe.ru)  
Введение в нанотехнологии [www.nano-edu.ulsu.ru](http://www.nano-edu.ulsu.ru)  
Vissionnaire on sciences: Cynthia Torresilla, biologie sciences.uqam.ca  
Наука и разработки [rnd.cnews.ru](http://rnd.cnews.ru)  
Известия науки: новости науки, научно-популярные статьи [auka.izvestia.ru](http://auka.izvestia.ru)  
Что могут нанотехнологии? Авторский сайт К.Ю.Богданова [kbogdanov5.narod.ru](http://kbogdanov5.narod.ru)  
Nanotechnology News Network (старая версия сайта) [old.nanonewsnet.ru](http://old.nanonewsnet.ru)  
Популярные нанотехнологии [popnano.ru](http://popnano.ru)  
В мире науки: журнал [www.sciam.ru](http://www.sciam.ru)  
Химическая информационная сеть: наука, образование, технология.  
Сайт химического факультета МГУ [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)  
Научная сеть [nature.web.ru](http://nature.web.ru)  
Новости науки [novostinauki.ru](http://novostinauki.ru)  
Информационный интернет-канал NT Inform [www.rsci.ru](http://www.rsci.ru)  
Общая газета [www.og.ru](http://www.og.ru)

## Ответы на расчётные задачи

### Глава 1

2 – 8 копий

3 – 6 атомов

4 – если следовать логике Фейнмана, то  $10^{-9}$  м

### Глава 2

2 – 1064

### Глава 3

1 – 1 мкм

3 – около 0,017 нм

### Глава 5

1 – 200-300000

### Глава 6

Задача 1. 8) – около 1,5 Га

Задача 2. 1) CO – от 5,4 кг до 9 кг; CH – от 0,75 кг до 1,35 кг;  
NO от 0,6 кг до 1,2 кг 2)  $1,16 \times 10^{22}$

Задача 3. 1) 5,352 кг 2) масса от 9 до 18 г; диаметр от 0,8 до 1,13 мм

Задача 4. 3)  $2,03 \text{ г/см}^3$

Задача 5. 4) 1400

Задача 6. 1) n(C):n(H):n(O):n(N)=8:9:3:1 2) от 125 до 208 суток

Задача 7. 1) 765 2) 50,2%

Задача 8. 1) 852 2) 37,3

Задача 9. 1) 0,126 г 2) примерно 33 листа 3) 1,78 м

Задача 10. 4) 0,72 г

Задача 11. 1)  $1,34 \times 10^{10}$

Задача 12. 1) водород – 143 мДж/кг 2) в метане – 25% 3) 7,69%

Задача 13. 1)  $3,69 \times 10^{14}$

Задача 14. 2) 107,7 м/с, 101,6 м/с, 6,4 м/с

Задача 15. 2)

|                                      | Ni                    | Cu                     | Ag                    | Au                  |
|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| Массы металлов в сфере (1)           | $2,0 \times 10^{-15}$ |                        |                       |                     |
| Массы металлов в наноматрешке (2)    | $3,7 \times 10^{-17}$ | $1,98 \times 10^{-15}$ |                       |                     |
| Массы металлов в наноматрешке (3)    | $3,7 \times 10^{-17}$ | $2,6 \times 10^{-16}$  | $5,8 \times 10^{-15}$ |                     |
| Массы металлов в наноматрешке (4), г | $3,7 \times 10^{-17}$ | $2,6 \times 10^{-16}$  | $8,8 \times 10^{-16}$ | $3 \times 10^{-15}$ |

Задача 16.  $948 < x < 1004$

Задача 17. 1) 8184 т 2) 92208 км<sup>2</sup> 3) 3,93% 4) 409200 кг

Задача 18. 1) 37200 Тбайт

Задача 19. 1) 4269 г