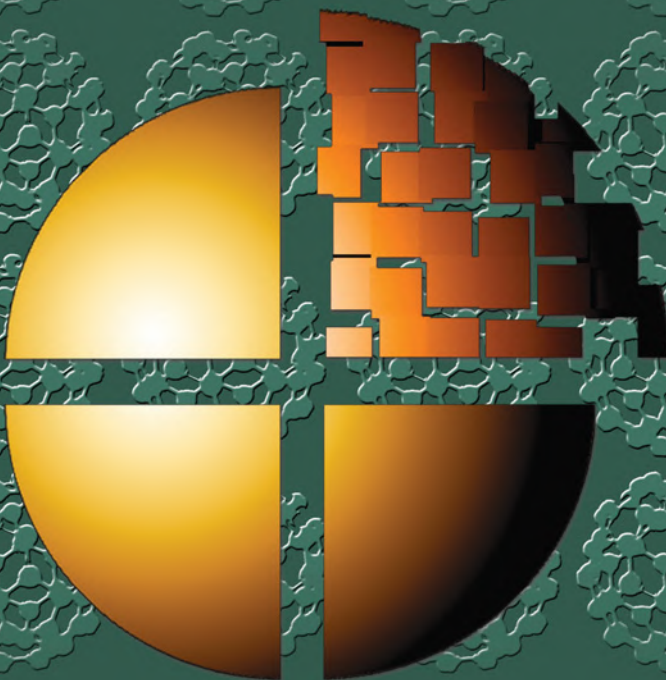


Э. Г. Раков

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ



Лаборатория  
ЗНАНИЙ



**Э. Г. Раков**

# **НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ**

3-е издание, электронное

Допущено

Учебно методическим объединением по образованию  
в области химической технологии и биотехнологии  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности  
«Химическая технология материалов современной энергетики»



Москва  
Лаборатория знаний  
2020

УДК 620.22+022.532  
ББК 30.3я73  
Р19

*Серия основана в 2006 г.*

**Рецензенты:**

профессор кафедры химической технологии  
и новых материалов МГУ им. М. В. Ломоносова  
доктор хим. наук Б. М. Булычев

заведующий кафедрой общей химии НИЯУ МИФИ  
доктор хим. наук, профессор В. В. Сергиевский

**Раков Э. Г.**

**Р19** Неорганические наноматериалы : учебное пособие /  
Э. Г. Раков. — 3-е изд., электрон. — М. : Лаборатория  
знаний, 2020. — 480 с. — (Нанотехнологии). — Систем.  
требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл.  
с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-741-7

Уникальность данного учебного пособия о получении, свойствах и применении неорганических наноматериалов состоит в том, что оно учитывает специфику и программу подготовки в России химиков-технологов, в частности специализирующихся на материалах для энергетики. Особое внимание уделено терминологии в области нанонауки и нанотехнологии. Приведены сведения о необычных, нетипичных веществах, материалах и способах их получения с целью помочь читателям выработать собственные идеи.

Для студентов и аспирантов, специализирующихся в области нанотехнологии и наноматериалов, а также для преподавателей.

**УДК 620.22+022.532  
ББК 30.3я73**

**Деривативное издание на основе печатного аналога:** Неорганические наноматериалы : учебное пособие / Э. Г. Раков. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 477 с. : ил. — (Нанотехнологии). — ISBN 978-5-9963-0625-1.

ISBN 978-5-00101-741-7

© Лаборатория знаний, 2015

# Предисловие

---

Неорганические наноматериалы стали всерьез интересовать ученых и производителей лишь с 1990-х годов, хотя некоторые представители этой группы материалов (например, сажа и ее коллоидный раствор — тушь, коллоидное золото) были известны в доисторические времена, а многие, в том числе фуллерены, углеродные и алюмосиликатные нанотрубки, — находились в окружающей среде в течение тысячелетий. Получению, свойствам и применению неорганических наноматериалов посвящено несколько десятков книг и обзоров на русском языке, а также сотни книг и обзоров на английском языке. Среди этих публикаций имеются весьма обстоятельные и полезные учебные пособия, глубокие монографии и полные для времени выхода сводки конкретных данных. В то же время книги, учитывающей специфику и программу подготовки химиков-технологов, в России не было (в наибольшей степени это касается химиков, специализирующихся на материалах для энергетики). Предлагаемое читателю издание представляет собой попытку восполнить имеющийся пробел.

Материал учебного пособия основан на курсах лекций, прочитанных автором в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева на кафедре нанотехнологии и наноматериалов («Неводные методы получения наноматериалов», 2007 г.) и на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе («Функциональные неорганические материалы», 1990–2003 гг.; «Основы нанотехнологии», 2000–2001 гг.; «Нанотрубки и фуллерены», 2008–2010 гг.; «Неорганические наноматериалы», 2009–2012 гг.). Обе кафедры входят в состав Института материалов современной энергетики и нанотехнологии. В книгу частично включены тексты отдельных лекций, прочитанных в Национальном исследовательском ядерном университете

«МИФИ», Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана, Владимирском государственном университете им. А. Г. и Н. Г. Столетовых и Казахском национальном университете им. Аль-Фараби, на некоторых промышленных предприятиях, а также опубликованные автором обзоры. Эти курсы и обзоры были в значительной степени дополнены новыми материалами, появившимися в научной печати.

Следует оговорить, что, несмотря на появление на русском языке ряда публикаций, посвященных основным определениям в области нанонауки и нанотехнологии, далеко не все термины окончательно утвердились. Это обусловило необходимость обратить особое внимание на терминологию, хотя, возможно, в ряде случаев принятые в книге термины требуют уточнений.

Разнообразие методов синтеза наноматериалов и их разновидностей затруднили выбор этих методов и оценку того, насколько подробно следовало давать их описание. Здесь не могли не сказаться научные интересы и личный опыт автора. Кроме того, в текст нередко включались сведения о необычных, нетипичных веществах, материалах и способах их получения с целью активировать собственные идеи читателей.

Учебное пособие дает лишь введение в предмет и не является исчерпывающим руководством. Поэтому автор не стремился дать полный список использованной им литературы. Следует оговорить и то, что цитируемые источники имеют различную ценность и характеризуются разной полнотой охвата материала и уровнем изложения. Множественность затронутых тем и определенная сложность классификации материала обусловили необходимость составления предметного указателя, который призван упростить поиск нужного раздела.

Насколько удачным оказался принятый подход к выбору содержания книги и к самому содержанию учебного пособия, покажут отзывы читателей и время. Можно надеяться, что критика обязательно последует; любые замечания будут приняты.

Считаю необходимым поблагодарить доктора химических наук, профессора Б. М. Булычева (кафедра химической технологии и новых материалов МГУ им. М. В. Ломоносова) и доктора химических наук, профессора В. В. Сергиевского (кафедра общей химии НИЯУ «МИФИ»), рецензии которых способствовали улучшению

содержания учебного пособия. Разделы по механическому активированию и механохимическим реакциям просмотрела профессор С. В. Чижевская, замечания которой были с благодарностью учтены. Доброжелательное отношение к автору со стороны Т. Н. Тепловой и Л. И. Богановой позволило широко использовать обзоры, опубликованные в журнале «Успехи химии». Многие обзоры и статьи были присланы мне коллегами. Выражаю всем им свою искреннюю признательность. Значительную техническую помощь в подборе литературы для книги на первом этапе оказал кандидат химических наук И. В. Аношкин, в подготовке части рисунков — кандидат химических наук В. В. Тесленко, студенты А. В. Гончарова, Е. Ф. Мишина и особенно М. Н. Артеменко, которым также глубоко благодарен.

## Список сокращений и обозначений

---

АСМ	— атомно-силовой микроскоп
БЭТ	— Брунауэра–Эммета–Теллера (метод)
ВВ	— взрывчатое вещество
ВЧ	— высокочастотный
ИПД	— интенсивная пластическая деформация
ИС	— интегральная схема
КТР	— коэффициент термического расширения
КЧ	— координационное число
ЛЭП	— линия электропередачи
МВ	— микроволновый
МУНТ	— многослойная углеродная нанотрубка
МЭМС	— микроэлектромеханическая система
НА	— наноалмаз
НЭМС	— наноэлектромеханическая система
ОУНТ	— однослойная углеродная нанотрубка
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПЖК	— пар–жидкость–кристалл (метод)
ПММА	— полиметилметакрилат
ПЭМ	— просвечивающий электронный микроскоп
СВС	— самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СВЧ	— сверхвысокочастотный
СТМ	— сканирующий туннельный микроскоп
СЭМ	— сканирующий (растровый) электронный микроскоп
ТРГ	— терморасширенный графит
УНВ	— углеродное нановолокно
УНТ	— углеродная нанотрубка
ХИТ	— химический источник тока

# Глава 1

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

---

### 1.1. Твердое тело

*Твердое тело* — агрегатное состояние вещества, отличающееся устойчивостью внешней формы и характером теплового движения структурных единиц (атомов, ионов, молекул), которые совершают малые колебания около положений равновесия. Различают кристаллические и аморфные твердые тела. *Кристаллы* термодинамически устойчивы, характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, а также определенной симметрией и возможностью проявления анизотропных свойств. *Аморфные вещества* термодинамически неустойчивы, не имеют дальнего порядка и изотропны.

### 1.2. Понятие о материалах

Материя состоит из вещества и поля. *Вещество* имеет массу покоя и является дискретным, *поле* не имеет массы и непрерывно. Дискретность твердых тел и жидкостей может быть наглядной, дискретность газов заключается в дискретности отдельных атомов (одноатомные газы) или молекул. Вещества бывают простые и сложные. Сложные делятся на химические соединения и композиты. Среди веществ в технологии выделяют материалы<sup>1</sup>, к которым относят преимущественно твердые вещества в форме, пригодной для применения в трех основных областях: строительстве, создании машин и конструкций, изготовлении приборов. Признаки материала — наличие функциональных возможностей и эксплуатационных характеристик.

---

<sup>1</sup> В русском языке термин «материал» имеет много значений. *Материалами* по сложившейся традиции называют вещества, технические продукты и документы, не связанные с классическим научным материаловедением (например, горюче-смазочные материалы, фотоматериалы, исторические материалы, материалы уголовного дела).



Человечество знает три периода освоения материалов:

- период использования *природных материалов без их глубокой переработки*;
- период использования *природных материалов, подвергнутых обогащению и простой обработке*;
- период использования *синтетических материалов*, зачастую отсутствующих в природе.

Каждому периоду соответствовал некоторый характерный размер первичных частиц, составляющих материалы. У природных продуктов он составлял от нескольких миллиметров (крупный песок, галька) до 10–20 см (кремнёвые изделия). Очищенные и обогащенные природные вещества состояли из частиц размерами до 10–100 мкм (фаянс, тонкий фарфор). Сейчас наступает новый период, связанный с применением наноматериалов, нижняя граница размеров искусственных материалов отодвинулась до 1–10 нм (кластеры). Происходит уменьшение масштабов объектов, интересующих инженеров-материаловедов: от макроскопических через мезо- и микроскопические ( $10^{-7}$ – $10^{-5}$  м) к наноскопическим ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м).

Относительная доля искусственных материалов и их качество по существу определяют уровень развития той или иной страны, всей цивилизации в целом. В истории человечества можно выделить экономику трех типов:

- аграрную;
- индустриальную;
- наукоемкую (информационную).

Первые два периода освоения материалов были связаны с аграрной экономикой, когда 90 % членов общества были заняты в сфере натурального сельского хозяйства. При появлении и развитии экономики индустриального типа большинство работоспособных членов общества оказалось занятым в промышленности и сфере услуг. Во второй половине — третьей четверти XX в. зародилась и стала постепенно развиваться наукоемкая экономика, ставящая основной целью полное удовлетворение потребностей человека и накопление знаний. Наиболее ценным товаром при этом являются знания, человек становится субъектом производства (создания), распространения и применения знаний. Знания, в отличие от природных ресурсов и материальных товаров, не истощаются, их производство не может быть остановлено.

Материаловедение в целом еще не стало наукоемким. Освоение синтетических продуктов остается на очень низком уровне: широко применяются простые вещества, многие соединения двух химических элементов, некоторые соединения трех элементов и сравнительно ничтожное число более сложных по составу веществ. Подсчитано, что если число известных неорганических веществ обозначить площадкой в  $1 \text{ мм}^2$ , то еще не открытые вещества займут площадь поверхности всех материков Земли.

Принято выделять три направления при синтезе материалов:

- совершенствование методов получения известных материалов;
- разработка методов получения неизвестных соединений известных классов и структурных семейств материалов;
- создание новых классов материалов.

Третье направление обеспечивает наибольший прогресс в экономике. Наноматериалы в своем большинстве принадлежат к новому классу материалов. В наибольшей степени третье направление реализуется при создании *метаматериалов*<sup>2</sup> — нанокомпозитов со структурой и свойствами, не встречающимися в природе.

---

<sup>2</sup> Метаматериалы — структуры из сформированных специальным образом микроскопических элементов — были предсказаны советским физиком В. Г. Веселаго в 1967 г., однако не были им получены. В середине 1990-х гг. попытки их создания возобновились. Первые вещества с отрицательным показателем преломления были получены лишь 33 года спустя после публикации Веселаго ученым Д. Смитом из Калифорнийского университета в Сан-Диего. Метаматериалы могут иметь различную форму и функции. Были созданы пленочные магнитооптические, акустические и акустооптические метаматериалы. Типичные оптические метаматериалы — двумерные и трехмерные *фотонные кристаллы* (структуры, состоящие из отдельных элементов с различающимся показателем преломления). Такие материалы могут иметь отрицательный (или левосторонний) коэффициент преломления света и быть невидимыми в определенном диапазоне длин волн. (О строении некоторых фотонных кристаллов см. разд. 3.4.) Структура фотонных кристаллов относится к сверхрешеткам (разд. 2.1.1).

К метаматериалам относятся и *фононные кристаллы*, которые состоят из отдельных элементов с различающимся модулем упругости и плотностью. Фотонные кристаллы способны управлять световыми потоками — векторными волнами, а фононные кристаллы — управлять упругими акустическими волнами (тензорными волнами), как полупроводниковые кристаллы управляют электронами (скалярными волнами). Фононные кристаллы могут применяться для отражения сейсмических волн, создания акустической защиты и свободных от колебаний полостей.

### 1.3. Классификация материалов

По составу материалы подразделяются на три основных класса:

- металлы и сплавы;
- полимеры;
- неорганические материалы.

Особое положение занимают *композиционные материалы*, которые могут одновременно содержать представителей двух или всех трех упомянутых классов. К ним относятся и *гибридные* (содержащие органические и неорганические компоненты) материалы.

Металлы нередко относят к неорганическим материалам, некоторые композиционные материалы являются неорганическими.

По областям применения подавляющую часть материалов подразделяют на три группы:

- строительные;
- конструкционные (структурные);
- функциональные.

*Строительные материалы* — бетон, стекло, алюминий, некоторые виды керамики (кирпич и др.), полимеры — используют для зданий и сооружений. *Конструкционные материалы* — черные металлы, сплавы, отдельные виды керамики (огнеупоры и др.), полимеры — применяют в конструкциях машин, механизмов, печей, в санитарно-технических изделиях. В медицине *структурными* часто называют материалы, предназначенные для протезирования. *Функциональные материалы* — пьезоэлектрики, диэлектрики, магнетики, сверхпроводники, люминофоры, полупроводники и многие другие — материальная основа разнообразных устройств и приборов. Функциональные материалы определяют также как материалы, способные выполнять те или иные функции (отклик) при определенном воздействии на них (сигнал), причем это воздействие может иметь физическую, химическую или биологическую природу.

Функциональные материалы — материалы третьего поколения, к их общим чертам относятся:

- усложненный состав;
- тонкая структура;
- высокая степень чистоты;
- высокая добавленная стоимость<sup>3</sup>;

<sup>3</sup> О величине добавленной стоимости говорят цены нанопорошков Cu, Ni и Ag: 1200, 6600 и 19 000 евро/кг (2009 г.).

- сравнительно быстрое обновление;
- постоянно растущий спрос.

Функциональные материалы могут одновременно быть конструктивными (структурными).

Все большее значение приобретают *интеллектуальные* материалы, сочетающие в себе функции сенсоров (чувствительных элементов, датчиков) и актюаторов (исполнительных элементов). Выделяются также *метаматериалы* — искусственно созданные, не имеющие природных аналогов композиционные материалы, свойства которых определяются структурой и не зависят от свойств компонентов. Появились первые работы по созданию *биометаматериалов* — веществ, построенных из биомолекул. М. В. Алфимов [1] относит метаматериалы к функциональным иерархическим материалам. Усложнение материалов происходит по нескольким направлениям и касается их химического состава, макроструктуры и микроструктуры.

## 1.4. Нанонаука, нанотехнология и наноматериалы

Нанонаука, как и любая другая наука, есть совокупность знаний и деятельность по получению новых знаний. Ей, как и другим отраслям науки, присущи *самоценность* (познание ради познания); *рациональность* (отрицание мифологии, магии, веры в сверхъестественные силы); *систематичность*, отсутствие внутренних противоречий (единство). Признаки науки — наличие своего *предмета* (объектов) *исследования* и *концепций* (теоретических положений), которые со временем могут видоизменяться; своих *методов и средств исследования* (пополняются новыми); своей *терминологии* (пополняется).

Иерархия ценностей в естественных науках:

- закон природы;
- явление;
- закономерность;
- правило;
- математическая модель (совокупность уравнений);
- функциональная зависимость (уравнение);
- обобщение (монография, аналитический обзор);
- новый научный факт.

**Объекты нанонауки** — мезоскопические системы, занимающие промежуточное положение между атомами и макроскопическими телами. Сюда, в первую очередь, относятся частицы твердых веществ с большой долей нескомпенсированных связей и пониженными координационными числами атомов. Условно к *наноматериалам* относят частицы, хотя бы одно измерение которых (диаметр, ширина, толщина) не превышает 100 нм, а также компакты и композиты, содержащие такие частицы. Условность указанного граничного размера связана с тем, что разные типы взаимодействия — электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и т. д. — «простираются» на разные расстояния в одном и том же веществе [56]. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Понятно, что ни о каком фундаментальном значении размера наночастиц как для одного и того же, так и для разных веществ говорить не приходится. В узком смысле под *наночастицами* понимают частицы размером менее 10–20 нм.

Представить место некоторых наночастиц в общей иерархии по размерам позволяет следующая последовательность:

нижняя граница длины волны рентгеновского излучения	~0.001 нм
атомный радиус водорода	0.046 нм
атомный радиус свинца	0.175 нм
радиус молекулы фуллерена C <sub>60</sub>	0.351 нм
диаметр однослойных углеродных нанотрубок (10,10)	1.356 нм
размер частиц наноалмаза	2–10 нм
шаг спирали ДНК	3.4 нм
диаметр частиц коллоидного золота	5–50 нм
размер первичных частиц сажи (технический углерод)	10–50 нм
диаметр частиц коллоидного кремнезема	10–100 нм
диаметр вирусов	15–350 нм
размер частиц табачного дыма	300–1000 нм

Особенность мезоскопических объектов — отличие физических свойств от таковых для макроскопических тел, а также возможность изменения (регулирования) этих свойств. Следует отметить еще две важные особенности наноматериалов: свойства изолированных индивидуальных наночастиц зависят от состава окружающей их среды и условий взаимодействия со средой; свойства изолированных наночастиц отличаются от свойств агрегатов наночастиц и компактов из наночастиц (поликристаллов, керамики). Свойства индивидуальных наночастиц и наночастиц в композициях по этим причинам также могут отличаться.

Основные **концепции нанонауки** — наличие размерных эффектов<sup>4</sup>, т. е. функциональной связи электронных, физических, химических и других свойств мезоскопических частиц с их размерами и формой; наличие явлений самосборки; возможность позиционной (механической и др.) сборки материалов и приборов из атомов и молекул; возможность в перспективе создания неорганического аналога жизни. Нанонаука не может во всех случаях опираться ни на классическую механику сплошных сред, ни на положения статистической термодинамики.

Размерный эффект — общее название зависимостей удельных характеристик материала (интенсивных параметров) от размера его частиц. Размерные эффекты влияют на физические и химические свойства: термодинамические, механические, транспортные, оптические и магнитные, реакционную способность. Иногда выделяют *тривиальные* (связаны с повышением вклада поверхностей раздела фаз) и *нетривиальные* размерные эффекты (проявляются при сопоставимости размеров межфазных поверхностей с дебаевской длиной), а также *истинные* размерные эффекты (мезоскопическое разделение зарядов, локальные структурные эффекты, статистические и качественные эффекты). Размерные эффекты

---

<sup>4</sup> Размерные эффекты подразделяют также на *регулярные* и *специфические*. Регулярные обычно наблюдаются для сравнительно крупных наночастиц, специфические — для очень малых. Действие специфических размерных эффектов обуславливает, например, наличие магических чисел кластеров (разд. 3.1). В литературе можно встретить термин *кооперативные* размерные эффекты, которые проявляют ансамбли наночастиц. Единства в определении и классификации размерных эффектов нет. Более того, не все проявления размерных эффектов находят теоретическое обоснование.

подразделяют также на *собственные* (внутренние) и *внешние*. Собственные размерные эффекты связаны со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах частиц и их ансамблей. Внешние размерные эффекты проявляются в размерно-зависимом отклике на внешнее воздействие на частицы (электрическое или магнитное поле, облучение и др.).

Согласно [3], под размерным эффектом понимается комплекс явлений, обусловленных тремя причинами: непосредственным изменением размера частиц, вкладом границ раздела в свойства системы и соизмеримостью размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины. Являясь интенсивным параметром, размер частиц выступает в известной мере аналогом температуры. Следует иметь в виду, что границы определенного размерного эффекта зависят от того, какое физическое явление рассматривается. Многие размерные эффекты проявляются как *поверхностные эффекты*, т. е. те, что возникают при большом отношении поверхности к объему частицы.

Возможность позиционной сборки материалов и структур из отдельных атомов многими учеными оспаривается, хотя уже проведены первые простейшие эксперименты в этом направлении (см. ниже). Создание неорганического аналога жизни пока рассматривается лишь теоретически.

Главные *средства исследования нанонауки* — электронные микроскопы высокого разрешения, сканирующие зондовые микроскопы (туннельные, атомно-силовые, магнитно-силовые, электро-силовые, ближнепольные оптические, химические и др.), а также спектроскопические методы, позволяющие исследовать наночастицы, отдельные молекулы и атомы. Специфические методы синтеза нанонауки — в первую очередь сборка «снизу вверх», самосборка и самоорганизация наносистем, позиционная сборка под действием механического, электрического, магнитного или оптического воздействия. Подход к получению наночастиц «снизу вверх» впервые предложил американский физик, лауреат Нобелевской премии Р. Фейнман. В 1982 г. сотрудниками компании IBM Г. Биннигом и Г. Рорером был создан сканирующий туннельный микроскоп, а в 1986 г. Г. Биннигом — атомно-силовой микроскоп. Появление сканирующих зондовых микроскопов сделало реальной возможность механического манипулирования отдельными

атомами и молекулами путем механического разрыва старых химических связей и образования новых.

Нанонаука не является новым разделом какой-либо одной фундаментальной науки, хотя тесно связана с физикой, химией, биологией, математикой, материаловедением и требует углубленного знания ряда разделов каждой из этих областей знания. В то же время химическим аспектам, и особенно химии твердого тела, отводится ведущая роль.

*Технология* в общем смысле — совокупность методов и средств производства. *Химическая технология* — совокупность методов и средств химической переработки природного сырья, полупродуктов и отходов других производств в предметы потребления и средства производства. Технология отличается от науки своими целями, методами и средствами. Цель — экономичное производство, а не познание ради познания. К особенностям технологии относится ступенчатость решений: последовательный переход от исследований в пробирках (условно) к лабораторной, пилотной, полупромышленной установке, широкомасштабному производству; уменьшение коэффициента масштабирования при переходе от ступени к ступени; комплексность решений: учет экологических, правовых, психологических, социальных, географических, климатических, конъюнктурных факторов, а в ряде случаев и стратегических интересов страны. Упрощенно различия науки и технологии можно сформулировать так: цели науки — узнать и понять, задача технологии — сделать.

Конечным продуктом творчества разработчиков технологии являются:

- проект;
- исходные данные на проектирование;
- бизнес-план;
- патент, ноу-хау;
- рекомендации.

Первые четыре продукта — рыночные товары. Проекты могут преследовать различные цели и выполняются с разной степенью детализации. Полномасштабный проект нового производства, помимо прочего, включает результаты опытно-промышленного производства; проект опытно-промышленного производства — результаты пилотных испытаний оборудования и качества получаемого



при этом продукта; проект пилотных установок обычно основывается на результатах лабораторных исследований. Под рекомендациями подразумевается описание результатов лабораторных экспериментов и расплывчатое изложение предполагаемой технологии.

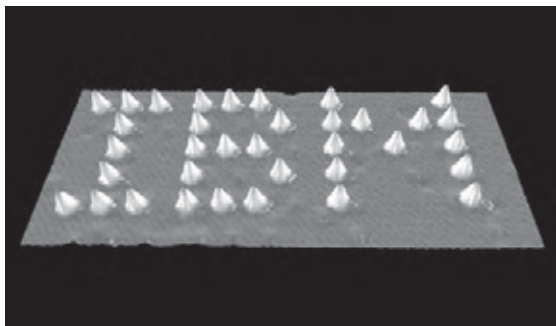
Нанотехнология опирается на нанонауку, но отличается от нее своими целями, которые носят практический характер.<sup>5</sup> Нанотехнология, в широком смысле термина, включает:

- методы и средства получения наноматериалов (в том числе синтез «снизу вверх» и процессы самосборки атомов, молекул и наночастиц в наноструктуры);
- методы и средства производства приборов и устройств из функциональных наноматериалов (в том числе создание НЭМС, биосенсоров и биороботов, молекулярная электроника);
- методы и средства производства приборов и устройств, основанных на квантово-размерных эффектах;
- методы и средства позиционной сборки (использование зондовых методов, в перспективе — создание роботов-ассемблеров и роботов-дисассемблеров);
- в дальней перспективе — создание и использование микро- и нанороботов-репликаторов (в англоязычной литературе называемых часто наноботами).

**Объектами нанотехнологии**, как и нанонауки, являются материалы и устройства с частицами, хотя бы один из размеров которых не превышает условной границы в 100 нм. При сложной геометрической форме и строении частиц к наноматериалам относят те из них, которые содержат отдельные структурные элементы наноразмера. Сюда же входят изделия и приборы из таких материалов. В нанотехнологии используют наноманипуляторы, особые приемы нанолитографии, своеобразные процессы в нанореакторах. При этом в качестве основного реализуется технологический

---

<sup>5</sup> Первое определение нанотехнологии, прозвучавшее на конференции в Японии (Н. Танигучи, 1974 г.), было узким: «Нанотехнология в основном заключается в процессах разделения, консолидации и деформации материалов атом за атомом и молекула за молекулой». Американский физик Э. Дрекслер в 1981 г. обосновал принцип сборки «снизу вверх», выдвинул концепцию *ассемблеров* — устройств для сборки атом за атомом — и самовоспроизводящихся нанороботов.



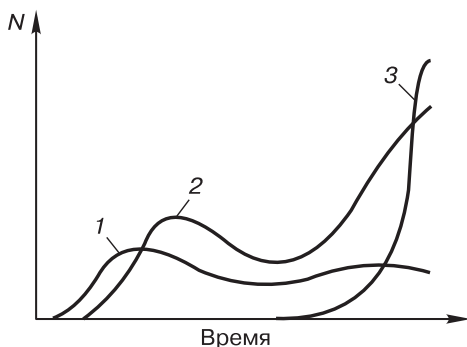
**Рис. 1.1.** Аббревиатура компании, составленная из атомов ксенона Хе

принцип «снизу вверх», то есть создание как можно больших по размеру деталей и устройств из как можно меньших по размеру первичных частиц.

Нанотехнология берет начало с момента реализации возможности манипулировать отдельными атомами. Когда сотрудник компании IBM Д. М. Эйглер, перемещая механически с помощью зонда микроскопа атомы ксенона на охлаждаемой до низких температур подложке, в ноябре 1989 г. составил из них аббревиатуру названия компании (рис. 1.1), стало понятно, насколько могут быть расширены границы возможностей технологии.<sup>6</sup>

Сборка из малых первичных частиц — полная противоположность принципу «сверху вниз», созданию как можно меньших по размеру деталей и устройств из массивных тел (где используются резка, точение, фрезерование, отливка, фотолитография, химическое и ионное травление и др.). В технологии микроэлектронных приборов уже в течение нескольких десятилетий используются процессы, основанные на обоих принципах (пример — изготовление элементов микросхем путем напыления и травления тонких пленок). Поэтому задачей нанотехнологии является раз-

<sup>6</sup> Укладка атомов ксенона Хе на охлаждаемой до низких температур подложке в виде аббревиатуры IBM была только первым впечатляющим результатом. В 1999 г. на поверхности Ag(110) из атомов Fe и молекул CO с помощью СТМ была синтезирована молекула  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  [15]. В 2000 г. удалось разорвать химическую связь в одиночной молекуле  $\text{C}_2\text{H}_2$ , адсорбированной на  $\text{Cu}(001)$ , а затем дегидрогенизировать этинил с образованием диуглерода (CC) [14]. В 2010 г. измерено различие в скоростях реакций спирали ДНК, механически прижимаемой к молекуле энзима разными участками [16].



**Рис. 1.2.** Изменение относительного числа публикаций ( $N$ ) по одному направлению во времени: научные исследования (1), технологические разработки (2), производство (3) (по данным Фраунгоферовского института системных и инновационных исследований, Германия)

витие и более широкое применение принципа «снизу вверх», применение его к наночастицам, молекулам и атомам.

Российская корпорация нанотехнологий приняла в качестве рабочего следующее определение: *нанотехнологии* — это совокупность приемов и методов, применяемых при изучении, проектировании и производстве наноструктур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, взаимодействия и интеграции составляющих их наномасштабных элементов (около 1–100 нм), наличие которых приводит к улучшению либо к появлению дополнительных эксплуатационных и/или потребительских характеристик и свойств получаемых продуктов.

Изучение развития наукоемких отраслей, проведенное в Институте системных и инновационных исследований Фраунгофера (Германия), показало, что научные исследования, технологические разработки и собственно производство имеют разделенные во времени пики интенсивности (рис. 1.2). Оценка производилась по трем показателям: число научных публикаций по конкретной теме, число выданных патентов по той же теме, объем проданных товаров.

В нанотехнологии выделяется несколько направлений. *Наноматериаловедение* — разработка и создание разнообразных наноматериалов, в частности нанокompозитов на полимерной и керамической основе. Сегодня это наиболее развитое направление,

и в классификации направлений нанотехнологии, предложенной М. В. Алфимовым, оно занимает первое место.<sup>7</sup>

При нанометровых размерах компонентов материалов действуют размерные эффекты. Наноматериалы обладают лучшими по сравнению с традиционными материалами, а иногда и рекордными эксплуатационными свойствами. Наноматериалы, заполняющие нишу между атомами и молекулами и макроматериалами, интересны и важны тем, что позволяют целенаправленно регулировать многие свойства и параметры, включая те, что считаются фундаментальными. В системах, содержащих наночастицы, возможно коллективное взаимодействие, образование упорядоченных ансамблей. Наноматериалы отличаются от находящихся в термодинамическом равновесии супрамолекулярных веществ тем, что обычно они неравновесны.

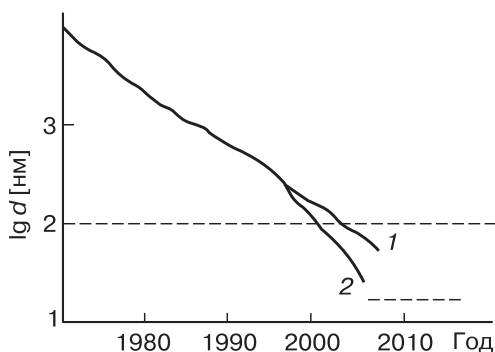
*Нанoeлектроника* — область электроники, связанная с разработкой архитектур и технологий производства функциональных устройств электроники с топологическими размерами, не превышающими 100 нм (в том числе интегральных схем), и приборов на основе таких устройств, а также с изучением физических основ функционирования указанных устройств и приборов [1].

В промышленной электронике в течение 45 лет действует эмпирический закон Мура, согласно которому плотность компонентов в электронных схемах удваивается каждые два года при сохранении себестоимости единичной площади. В начале XXI в. в мире ежегодно производилось  $10^{19}$ – $10^{20}$  транзисторов. При этом характерный размер элементов микросхем стал ниже 100 нм (рис. 1.3), а электроника перешла в область наноразмеров.

Иногда выделяется *молекулярная электроника* (молетроника, создание наноэмиттеров электронов, нанодиодов, нанотранзисторов, логических элементов и элементов памяти компьютеров, сол-

---

<sup>7</sup> Термины «нанокристаллические», «наноструктурные», «нанофазные», «нанокompозитные» материалы впервые введены в работах начала 1980-х гг. немецкого металлофизика Г. Глейтера и применялись для выделения этих материалов из группы ультрадисперсных порошков. Российский ученый А. А. Ремпель считает применение термина «нанокристаллические материалы» не всегда оправданным, поскольку наноматериалы, в отличие от кристаллов, термодинамически неравновесны. Некоторые специалисты полагают, что большинство современных нанотехнологий связано с новыми наноматериалами.



**Рис. 1.3.** Изменение размера ( $d$ ) активных узлов логических элементов (1) и длины затвора транзисторов (2) во времени.<sup>8</sup> К 2007, 2009 и 2011 гг. длина затвора транзисторов уменьшилась, соответственно, до 44, 32 и 22 нм

нечных батарей, в будущем — электронных схем и даже целиком нанокomпьютера) из отдельных молекул или сочетаний молекул. Нанотехнологии совершенно изменили потенциальную роль химии, открыв возможности химической сборки устройств и приборов.

*Нанопотоника* — область фотоники, связанная с разработкой архитектур и технологий производства наноструктурированных устройств генерации, усиления, модуляции, передачи и детектирования электромагнитного излучения и приборов на основе таких устройств, а также с изучением физических явлений, определяющих функционирование наноструктурированных устройств и протекающих при взаимодействии фотонов с наноразмерными объектами [1].

*Нанобиотехнология* — целенаправленное использование биологических макромолекул и органелл для конструирования наноматериалов и наноустройств. К этим направлениям примыкает *наномедицина* — область практического применения нанотехнологий в медицинских целях: создание и использование наноматериалов и НЭМС медицинского назначения для диагностики болезней, уничтожения бактерий и вирусов непосредственно

<sup>8</sup> Thompson S. E., Parthasarathy S. Mater. Today. 2006. V. 9. P. 20.

в организме, локального воздействия на больные и поврежденные органы, их лечения и восстановления, для доставки лекарств точно к определенным органам живого организма; создание наноразмерных внутриклеточных датчиков (биосенсоров).

Иногда выделяют *молекулярную нанотехнологию* — создание и использование устройств и приборов (например, сенсоров, актюаторов, источников тока) из отдельных молекул или сочетаний отдельных молекул. Важнейшие разделы молекулярной нанотехнологии — создание НЭМС (по типу интегральных электронных схем, но с гораздо большими функциональными возможностями). Наконец, *развитая нанотехнология* — пока еще отсутствующий раздел — ставит целью создание и использование самовоспроизводящихся систем из отдельных атомов и молекул путем позиционной сборки. По своему действию эти системы должны копировать белковые организмы, но иметь в основе неорганические вещества, что позволит этой «искусственной жизни» развиваться вне узких границ температуры, давления и состава среды, которые необходимы для белковых организмов.

Почти половина из десяти важнейших достижений материаловедения за последние 50 лет связана с нанотехнологией.<sup>9</sup> Промышленное использование наноматериалов началось гораздо раньше, когда такого названия не существовало.<sup>10</sup> Развитие нанотехнологии протекает поэтапно. Первый этап связан с применением пассивных наноматериалов и наноструктур — покрытий, наночастиц, наноструктурированных материалов (наноккомпозиты, металлы, керамика). Он берет начало в конце XX в. На втором этапе начинается применение активных наноструктур и приборов — транзисторов, интегральных схем, умножителей, актюаторов и др. Электроника вступила в этот этап примерно с 2005 г. Третий этап предполагает внедрение нового поколения наносистем и прибо-

---

<sup>9</sup> Среди десяти важнейших достижений материаловедения за 50 лет были названы изобретение сканирующих зондовых микроскопов (1986 г.), провозглашение Национальной нанотехнологической инициативы в США (2000 г.), создание литий-ионных аккумуляторов, повторное «открытие» углеродных нанотрубок (1991 г.) и создание метаматериалов [25].

<sup>10</sup> Еще в 1950-х гг. в СССР были синтезированы металлические карбонильные порошки с размером частиц около 100 нм, из которых производили мембраны для газодиффузионного разделения изотопов урана.

ров, с трехмерной (3D) структурой. Его начала можно ожидать в ближайшие годы. Наконец, к четвертому этапу, предполагающему применение молекулярных наносистем, нанотехнология перейдет через 10–15 лет.

## **Темы для проверки знаний по материалу главы 1**

1. Определение материала в технологии.
2. Классификация материалов.
3. Особенности функциональных материалов.
4. Объекты нанонауки.
5. Концепции нанонауки.
6. Особые методы синтеза в нанонауке.
7. Определение наноматериала.
8. Состав нанотехнологии.

## Глава 2

# СТРОЕНИЕ ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

## 2.1. Монокристаллы

### 2.1.1. Структура кристаллов

Кристалл — равновесная форма твердого тела. Признаками равновесности являются:

- 1) упорядоченное расположение атомов;
- 2) наличие естественной огранки;
- 3) наличие определенных специфических свойств (однородность, изотропность или анизотропность, симметрия).

Эти признаки и свойства рассмотрены ниже.

Атомное строение идеального кристалла характеризуется известными геометрическими закономерностями: атомы занимают определенные, строго фиксированные позиции в элементарной ячейке. Элементарная ячейка — это повторяющаяся единица объема кристалла, которая обладает всеми свойствами кристалла и всеми характеристиками симметрии кристалла. Кристалл характеризуется наличием *дальнего порядка*, т. е. геометрическим соответствием по форме, размеру и ориентации элементарных ячеек в любых, в том числе удаленных друг от друга, областях одного кристалла по всему его объему.

В узлах (одинаковых точках) кристаллической решетки могут быть атомы, группы атомов, молекулы, ионы — структурные единицы кристалла. Если в узлах кристаллической решетки расположены атомы, кристаллическая решетка называется *атомной*. Кристаллическая решетка, в узлах которой находятся молекулы, называется *молекулярной* (молекулярные кристаллы).

Важным понятием, характеризующим строение устойчивых группировок атомов, является координация. *Координационное*



число (КЧ) — число ближайших соседей какого-либо атома в структуре.<sup>1</sup> КЧ — всегда целое число. Иногда само понятие ближайших соседей не вполне определено: каждый из этих соседей может находиться на характерном лишь для него одного расстоянии от рассматриваемого атома. Поэтому условно выделяют первую (с наименьшими межатомными расстояниями) и вторую (с заметно большими межатомными расстояниями) *координационные сферы*. Координационные сферы образуют *координационные полиэдры*. Во многих случаях величина КЧ вполне определена и связана с небольшим набором типичных геометрических линий, фигур и тел (координационных полиэдров), которые приведены на рис. 2.1<sup>2</sup>.

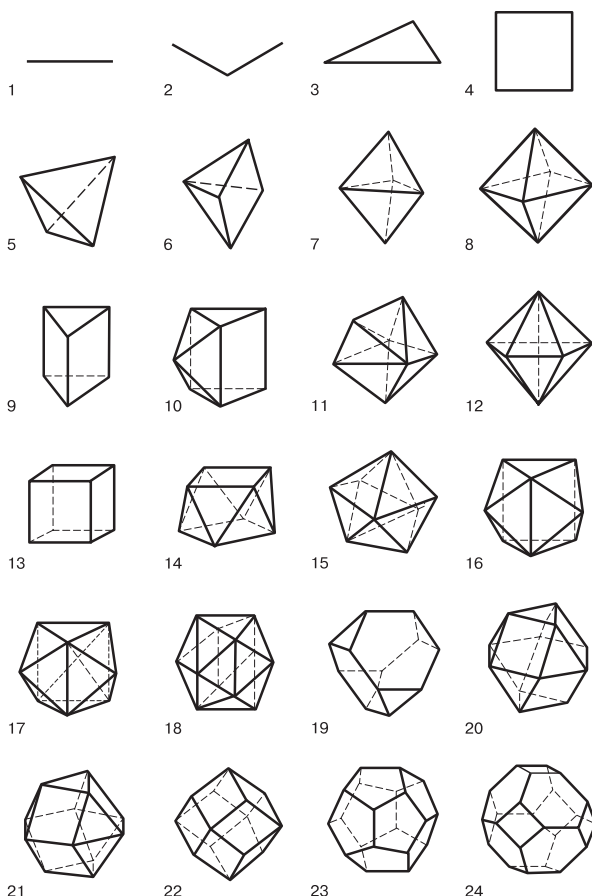
*Октаэдр* представляет собой тетрагональную бипирамиду, содержащую равносторонние треугольники. *Тетраэдр* — тригональная пирамида из равносторонних треугольников. Тетраэдр и октаэдр — наиболее типичные конфигурации молекулы и координационного полиэдра — могут определять форму кристалла.

В ковалентных структурах простых веществ значения КЧ часто совпадают с номером группы  $N$  Периодической системы химических элементов или отвечают равенству  $\text{КЧ} = 8 - N$ . Для элементов IV группы (две модификации углерода — алмаз и лонсдейлит, кремний, германий) характерна тетраэдрическая структура устойчивых группировок. Граница простых веществ с ковалентной структурой в Периодической системе проходит по В, Si, As, Te (Sn, Pb, Bi). Не существует простых веществ с ионной и водородной связью.

Значительно больший набор вариантов свойствен химическим соединениям. Кристаллы соединений могут иметь металлический тип связи, ковалентный (соединения III–V, IV–IV, II–VI и ряд других), ионный (соединения сильно отличающихся по электроотрицательности элементов), а также дополнительные водородные связи. *Ионный характер* связи вызывает обычно образование высокосимметричных структур с максимальными значениями КЧ.

<sup>1</sup> В сложных структурах КЧ атома одного вида могут отличаться от КЧ атома другого вида. Структура  $\beta$ -вольфрама свидетельствует о том, что различные значения КЧ могут быть и в кристаллах простых веществ.

<sup>2</sup> См.: Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 97.



**Рис. 2.1.** Характерные координационные фигуры и полиэдры (в скобках указаны значения КЧ для центрального атома): 1 — гантель (1), 2 — уголок (2), 3 — треугольник (3), 4 — квадрат (4), 5 — тетраэдр (4), 6 — тетрагональная пирамида (5), 7 — тригональная пирамида (5), 8 — октаэдр (6), 9 — тригональная призма (6), 10 — одношапочная тригональная призма (7), 11 — семивершинник (7), 12 — пентагональная бипирамида (7), 13 — куб (8), 14 — квадратная антипризма (свернутый куб) (8), 15 — тригональный додекаэдр (8), 16 — двухшапочная призма (8), 17 — трехшапочная тригональная призма (9), 18 — икосаэдр (12), 19 — притупленный (лавесов) тетраэдр (12), 20 — кубооктаэдр (12), 21 — гексагональный кубооктаэдр (12), 22 — ромбододекаэдр (14), 23 — пентагондодекаэдр (20), 24 — притупленный октаэдр (24)

*Ковалентная связь* имеет направленный характер и характеризуется небольшими величинами КЧ.<sup>3</sup>

*Комплексные соединения* классического типа имеют по меньшей мере два типа связей — ковалентные внутри координационного полиэдра и ионные между ионами. Могут встречаться кристаллы с двумя типами ионной связи, двумя типами ковалентной связи, с ионной и водородной связью и др. Чаще всего комплексные соединения металлов содержат устойчивые группировки с ковалентными связями в виде координационных полиэдров.

*Геометрия координационного полиэдра* определяется характером связей, энергией взаимодействия атомов (зарядом ионов) и размерами взаимодействующих атомов. Так, в ионных кристаллах можно выделить координационные полиэдры, в центре которых находятся катионы, а в вершинах — анионы. При этом радиус катиона  $R_{\text{кат}}$  не может быть больше радиуса полости (пространства) между соседними анионами, а радиус этой полости зависит от радиуса анионов  $R_{\text{ан}}$  и способа их укладки.<sup>4</sup> Координационные полиэдры имеют вершины, ребра, грани. Полиэдры могут быть изолированными, образовывать *островные структуры* или быть сочлененными и образовывать *полимерные* (каркасные) *неорганические структуры*. Сочленение полиэдров может происходить по их вершинам (один мостиковый атом между парой вершин), ребрам (два мостиковых атома между парой ребер) или граням (три или более мостиковых атомов между парой граней).

<sup>3</sup> Об изменении структуры и свойств соединений при уменьшении доли ионной составляющей связи и увеличении ковалентной составляющей можно проследить, например, по рядам:  $\text{AlF}_3$  (преимущественно ионное соединение) —  $\text{AlCl}_3$  —  $\text{AlBr}_3$  —  $\text{AlI}_3$  (преимущественно ковалентное соединение),  $\text{UF}_3$  (ионное соединение) —  $\text{UF}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{UF}_6$  —  $\text{UF}_5$  —  $\text{UF}_6$  (ковалентное соединение).

<sup>4</sup> В соответствии с геометрией координационного полиэдра (способом укладки атомов или ионов, имеющих вид соприкасающихся шаров) принято различать *тетраэдрическую*, *октаэдрическую* и *кубическую* пустоту, условный радиус каждой из которых определяется радиусом образующих полиэдр атомов или ионов. Тетраэдрическая пустота — это пространство между четырьмя атомами радиусом  $R$  ( $r_{\text{пуст}} \leq 0.225R$ ). Октаэдрическая пустота — пространство в октаэдре; центральный атом в октаэдре может быть больше, чем у тетраэдра ( $r_{\text{пуст}} \leq 0.414R$ ). Выделяют также пустоту, образующуюся при кубической укладке атомов ( $r_{\text{пуст}} \leq 0.732R$ ).

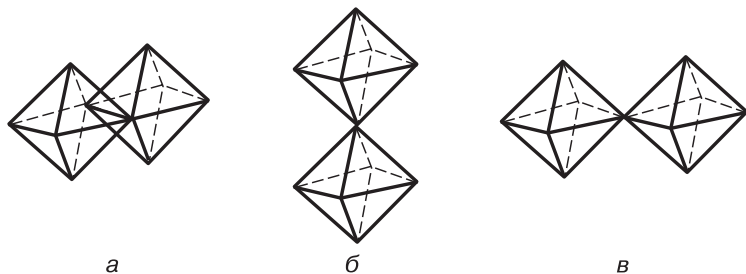
Последний случай весьма редок, примеры первых двух показаны на рис. 2.2.

*Мостиковый атом* расположен между двумя центральными атомами. Мостиковыми могут быть атомы таких элементов, как кислород O, фтор F, сера S, реже — хлор Cl. Роль мостиковых атомов могут выполнять устойчивые атомные группировки, например  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и другие. Являясь концевыми, такие группировки могут связываться с центральным атомом не одной, а несколькими связями, т. е. отличаются по *дентатности*. Выполняя мостиковую функцию, эти группировки также могут быть тридентатными (связывать одновременно три центральных атома металла) или тетрадентатными (связывать два центральных атома, но образовывать по две связи с каждым из них). Многообразие сочленений и, следовательно, структур увеличивается благодаря тому, что мостиковыми могут выступать либо часть, либо все атомы, образующие координационный полиэдр.

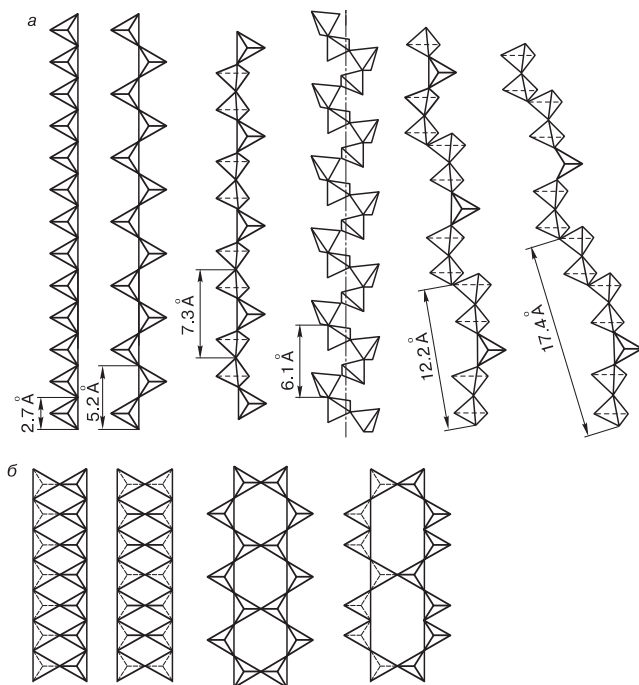
Полимерные неорганические структуры подразделяются на:

- цепочечные;
- слоистые;
- каркасные;
- сложные (комбинированные).

Иногда выделяют еще один тип структур — ленточные; в некоторых источниках в классификацию включают кольцевые структуры. Наибольшее количество примеров разнообразных структур



**Рис. 2.2.** Сочленение координационных полиэдров ребрами (а) и вершинами (б, в). Мостиковыми являются осевые (б) или экваториальные (а, в) атомы



**Рис. 2.3.** Примеры структур силикатов

дают силикаты, содержащие тетраэдрические группировки  $\text{SiO}_4$  (рис. 2.3).<sup>5</sup>

К слоистым веществам относятся графит, некоторые модификации S и P (ромбоэдрический P),  $\alpha\text{-As}$ ,  $\alpha\text{-Sb}$ ,  $\alpha\text{-Bi}$ , дихалькогениды металлов, некоторые бориды, карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, галогениды, нитридогалогениды, некоторые силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды и двойные гидроксиды металлов. Слоистыми, в частности, являются  $\text{BC}_3$ , гексагональный BN,  $\text{NC}_x$ , дихалькогениды Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ni,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ , дихлориды и диiodиды Cd и некоторых других ме-

<sup>5</sup> К силикатам с цепочечной структурой принадлежат асбест, диопсид, берилл; со слоистой структурой — слюда, тальк, мусковит; с каркасной структурой — нефелин, полевые шпаты. Вещества с каркасной структурой могут иметь структурные полости и применяться как молекулярные сита, катализаторы, селективные сорбенты (цеолиты).

таллов,  $V_2O_{5-x}$ ,  $MoO_3$ , метастабильная модификация  $InS$ . К тройным соединениям со слоистой структурой относятся  $BC_2N$ , оксифосфаты металлов  $MOPO_4$ ,  $\beta$ -модификации нитридогалогенидов  $MNX$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Слоистую структуру имеют соединения  $MPS_3$  ( $M = Mg, Mn, Ni, Zn, Cd$ ),  $MPSe_3$  ( $M = Mg, Mn, Fe$ ),  $MOCl$  ( $M = Al, Ti, V, Cr, Fe$ ),  $Ta_2S_2C$ , многие другие халькогениды, галогениды, оксиды, силикаты, фосфаты, арсенаты и др. соединения. Вслед за получением однослойного графена (разд. 6.1.2) было показано, что многие из этих соединений могут быть расщеплены в жидких средах на двумерные нанопластины, которые способны образовать устойчивые дисперсии.

Сложные слоистые оксиды классов силикатов и алюмосиликатов, в частности слоистые глины, служат хорошими наполнителями для композитов на основе полимеров (разд. 2.4). Слоистые силикаты (глинистые минералы) содержат слои из тетраэдров  $SiO_4$ , чередующиеся со слоями из октаэдров  $Al(O,OH)_6$ , причем  $Al$  может быть замещен  $Mg$  или  $Fe$ . Типичные представители слоистых алюмосиликатов — серпентиновые минералы, к которым принадлежат группы асбестовых и амфиболовых минералов. Простейшая слоистая структура свойственна каолиниту  $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$  и его магниевого аналогу серпентину (змеевик)  $Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$ . К серпентиновым минералам относится, в частности, хризотил, содержащий двойные слои из октаэдров  $MgO_6$  с одной стороны и тетраэдров  $SiO_4$  — с другой. Слоистыми являются имоголит  $SiAl_2O_3(OH)_4$  и галлуазит  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ , в котором между слоями находятся молекулы воды. Более сложный слоистый алюмосиликат — монтмориллонит  $(Na, K, Ca)(Al, Fe, Mg)(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2 \cdot nH_2O]$ , также содержащий межслоевую воду.

Пространство между слоями, связанными ван-дер-ваальсовыми силами, называют *ван-дер-ваальсовой щелью*. Слои могут быть нейтральными (графит, каолинит, серпентин и др.), отрицательно заряженными ( $NaAl_{11}O_{17}$ ) или положительно заряженными (гидротальцит  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ). Заряд компенсируется ионами противоположного заряда в ван-дер-ваальсовой щели.

Изоморфное замещение в пределах слоев (например, замещение  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{2+}$ ; замещение  $Mg^{2+}$  на  $Li^+$ ) приводит к возникновению отрицательных зарядов, которые компенсируются катионами щелочных или щелочноземельных металлов

в ван-дер-ваальсовой щели. Эти катионы придают материалу способность к ионному обмену. Ионный обмен с катионактивными ПАВ, содержащими первичные, вторичные, третичные или четвертичные алкиламмониевые или алкилфосфониевые катионы, делают глины органофильными и обеспечивают лучшее распределение в полимерной матрице композитов.

К общим особенностям структуры неорганических соединений относится то, что атомы в устойчивых группировках связаны прочными короткими связями, а мостиковые связи являются менее прочными и более длинными. Поэтому связи между полиэдрами более слабые, чем внутри них, но именно эти слабые связи определяют взаимную упаковку группировок. В структуре также существуют *концевые атомы*, связанные с центральным атомом более прочно, чем мостиковые.

Многим простым (например, бинарным) соединениям также свойственна полимерная структура. Полимерными являются оксиды (атом Si в  $\text{SiO}_2$  имеет КЧ 4, атом W в  $\text{WO}_3$  — КЧ 6), галогениды (атом Zr в  $\text{ZrF}_4$  имеет КЧ 8, атомы Ta в  $\text{TaF}_5$  имеют КЧ 6). Следует отметить, что существуют соединения, центральный атом которых имеет *неподеленную электронную пару*. Эта пара может занимать определенное место в координационной сфере.<sup>6</sup>

*Огранка кристалла.* При росте, частичном растворении, частичной возгонке кристаллическое тело приобретает естественную форму многогранников с плоскими гранями. Огранка кристалла определяется его структурой, а также условиями получения (состав среды, температура и др.) При выращивании кристаллов в условиях, далеких от равновесия, грани и углы между ними могут быть округленными (вицинали). Ограничение подчиняется двум законам: *постоянства углов* и *целых чисел*. Первый из них гласит, что углы между соответственными гранями кристалла постоянны и свойственны определенному кристаллу. Второй определяет, что для любых двух граней кристалла двойные отношения пара-

---

<sup>6</sup> Одна из кристаллических модификаций дифторида олова ( $\alpha\text{-SnF}_2$ ) имеет структуру, построенную из четырехчленных циклов  $\text{Sn}_4\text{F}_8$ , причем атомы олова имеют два типа окружения: тетраэдрическое и октаэдрическое. Тетраэдр состоит из трех атомов Sn и неподеленной электронной пары, а октаэдр — из пяти атомов Sn и неподеленной электронной пары. Подобная картина свойственна многим комплексным соединениям Sn(II).

метров (отрезков, отсекаемых гранями на осях кристалла) равны отношению целых чисел. Грани с нецелочисленным отношением параметров в кристалле невозможны.

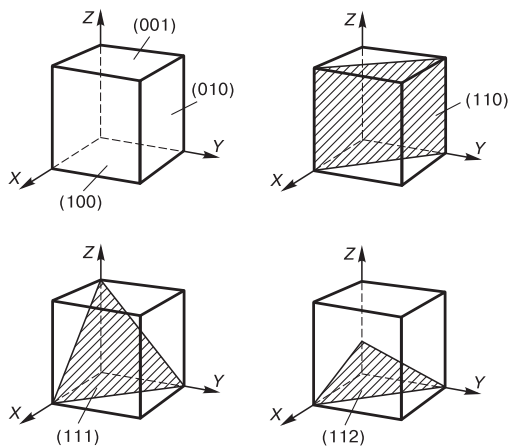
Из закона целых чисел следует применимость *индексов* (символов) *Миллера*. Символы Миллера, определяющие положение плоскостей в пространстве, состоят из трех чисел. Индексы символа плоскости — три целых положительных или отрицательных числа ( $a$  также ноль), получаемых из соотношения  $h : k : l = a/ma : b/nb : c/pc$ , где  $a, b, c$  — параметры решетки;  $ma, nb, pc$  — отрезки, кратные трансляциям  $a, b, c$ , которые плоскость отсекает на координатных осях. Символы плоскостей помещают в круглые скобки —  $(hkl)$ . Чем больший отрезок отсекает плоскость на какой-либо оси, тем меньше значение индекса в символе, относящемуся к этой оси. Ноль в символе показывает, что плоскость параллельна одной из осей.

С помощью символа  $(hkl)$  можно определить положение данной плоскости по отношению к осям координат. Для этого следует подсчитать отношение отрезков, которые плоскость отсекает на осях, это отношение выражается формулой  $a/h : b/k : c/l$ , где коэффициенты  $h, k, l$  показывают, на сколько частей следует поделить трансляции  $a, b, c$ , чтобы получить положение одной из плоскостей с символом  $(hkl)$ . Иначе говоря, индексы определяют, сколько отрезков  $a/h, b/k, c/l$ , отсекаемых на осях одной из параллельных плоскостей, размещается на основных трансляциях  $a, b, c$  элементарной ячейки. Плоскости  $(100)$ ,  $(010)$  и  $(001)$  называются *координатными*, плоскость с символом  $(111)$  — *единичной*. (Примеры показаны на рис. 2.4.) Могут быть плоскости с отрицательными миллеровыми индексами, в частности  $(1\bar{1}0)$ ,  $(0\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}01)$ .

Симметрия — основное свойство кристаллов. Основные элементы симметрии — *центр инверсии* ( $I$ ), *плоскости симметрии* ( $m$ ), *поворотные оси* ( $n = 2, 3, 4$  или  $6$ ), *инверсионные оси* ( $\bar{n} = \bar{4}$  или  $\bar{6}$ ). Помимо перечисленных выше элементов точечной симметрии, существуют элементы пространственной симметрии — *плоскости скольжения* и *винтовые оси*. Симметрия также бывает осевая и зеркальная. В кристалле существует 32 вида симметрии.

В 1984 г. были открыты *квазикристаллы* — тела с периодической структурой без трансляционной симметрии. В них могут





**Рис. 2.4.** Примеры плоскостей с обозначением индексов Миллера

присутствовать инверсионные оси пятого, восьмого, десятого и двенадцатого порядка. Такие квазикристаллы образуют некоторые интерметаллические соединения, халькогениды, фуллерены, а также супрамолекулярные структуры (дендримеры, трехблочные сополимеры, коллоидные сферы). Квазикристаллы могут быть как метастабильными, так и энергетически устойчивыми.

Структуры в кристалле могут подразделяться не только по характеру связей, но и по *геометрическим характеристикам*. Существует бесчисленное множество геометрических фигур. Но лишь немногие простые геометрические фигуры могут при их повторении заполнить без пустот любую плоскую поверхность — это треугольники (равносторонние, прямоугольные, равнобедренные и любые другие), квадраты, прямоугольники, ромбы (производные треугольников), параллелепипеды (производные треугольников) и шестиугольники (производные равносторонних треугольников). К перечню можно добавить трапеции (производные квадратов и треугольников).<sup>7</sup>

<sup>7</sup> В классической работе французского физика и кристаллографа О. Бравэ (1811–1863) было выделено пять простых геометрических фигур. Пятиугольники, фигуры с числом сторон или углов семь и выше, а также «криволинейные» фигуры (круги, эллипсы и др.) не относятся к таким фигурам. Подобная ситуация имеет место и в трехмерном пространстве.

Кристаллы могут образовывать 14 типов *пространственных решеток* (решеток Бравэ), принадлежащих к одной из семи кристаллических систем — кубической, тетрагональной, ромбической, тригональной, гексагональной, моноклинной и триклинной. Пространственная решетка — это геометрическое представление расположения частиц в кристалле, воображаемая пространственная сетка с атомами, ионами или молекулами в узлах. Соотношения размеров элементарных ячеек (повторяющихся элементов пространственных решеток) определяются величинами векторов в трех кристаллографических направлениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и величинами углов между векторами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . (Характеристики кристаллов даны в табл. 2.1, примитивные решетки показаны на рис. 2.5.) Как видно из табл. 2.1, семь решеток являются примитивными (не содержат узлов внутри элементарной ячейки) и столько же — центрированными. Близкие в химическом отношении вещества могут образовывать различные структуры.<sup>8</sup>

Таблица 2.1

## Геометрические характеристики кристаллов



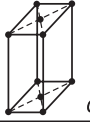

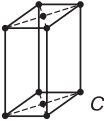
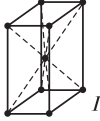
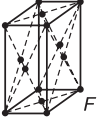


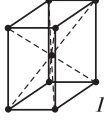


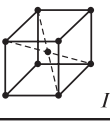

Решетка	Обозначение	Параметры	Координаты эквивалентных точек
Кубическая примитивная	$P$	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	000
Кубическая объемноцентрированная	$I$	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Кубическая гранецентрированная	$F$	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$
Тетрагональная примитивная	$P$	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	000

<sup>8</sup> Например, NaCl кристаллизуется с образованием примитивной кубической решетки, а CsCl — объемноцентрированной кубической решетки (атомы Cs находятся в вершинах куба, атомы Cl — в центре куба).

Окончание табл. 2.1

Решетка	Обозначение	Параметры	Координаты эквивалентных точек
Тетрагональная объемноцентрированная	$I$	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Ромбическая примитивная	$P$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000$
Ромбическая базоцентрированная	$C$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
Ромбическая объемноцентрированная	$I$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Ромбическая гранецентрированная	$F$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$R$	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$000$
Гексагональная примитивная	$P$	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$000$
Моноклиная примитивная	$P$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta > 90^\circ$	$000$
Моноклиная базоцентрированная	$C$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta > 90^\circ$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
Триклинная примитивная	$P$	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$000$

$P$  — примитивная,  $C$  — базоцентрированная,  $I$  — объемноцентрированная,  $F$  — гранецентрированная,  $R$  — ромбоэдрическая.

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентри- рованная	Объемно- центрированная	Гранецентри- рованная
Триклинная	 <i>P</i>			
Моноклинная	 <i>P</i>	 <i>C</i>		
Ромбическая	 <i>P</i>	 <i>C</i>	 <i>I</i>	 <i>F</i>
Тригональная (ромбо- эдрическая)	 <i>R</i>			
Тетраго- нальная	 <i>P</i>		 <i>I</i>	
Гексаго- нальная	 <i>P</i>			
Кубическая	 <i>P</i>		 <i>I</i>	 <i>F</i>

**Рис. 2.5.** Типы кристаллических решеток

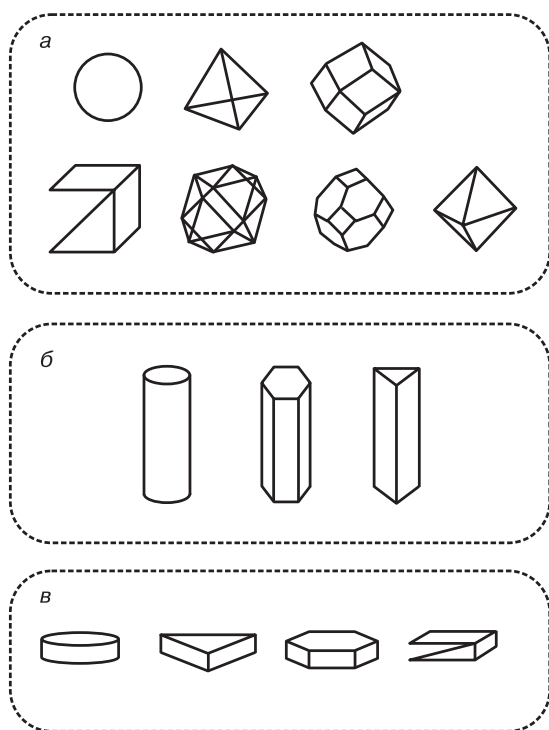
В кристаллических структурах можно выделить *подрешетку*, которая образована атомами определенного сорта (катионы, анионы и др.). *Сверхрешетка* состоит из периодически повторяющихся слоев кристалла разного строения или разного состава с периодом, значительно большим постоянной кристаллической решетки. Чаще всего такие структуры получают искусственно.

*Анизотропность идеальных кристаллов.* Жидкости и газы изотропны вне зависимости от того, какое их свойство рассматривается. В значительной степени изотропность свойственна аморфным телам. Кристаллы, в отличие от этих веществ, проявляют либо изотропность, либо анизотропность макроскопических свойств. Так, по отношению к химическому составу, термодинамическим (молярным) параметрам, плотности и т. п. кристаллы всегда изотропны. В то же время по многим другим характеристикам (показатель преломления, скорость распространения света и звука, электрическая проводимость и т. д.), по строению на микроскопическом (атомном) уровне (по разным направлениям) кристаллы могут быть анизотропными. Так, отношение коэффициентов теплопроводности  $k_{\parallel}/k_{\perp}$  составляет для кварца 0.64, для кальцита 0.86, для рутила 1.56 и для графита 4.00. Анизотропия может проявляться в их внешней форме (пластинки, иголки), в способности раскалываться по определенным плоскостям. Анизотропные свойства обязательно проявляют кристаллы с цепочечной и слоистой структурой.

*По геометрической форме* кристаллы могут быть трехмерными, двумерными и одномерными, а нанокристаллы — двумерными, одномерными и нуль-мерными (рис. 2.6). При определенных размерах нанокристаллов электронное строение начинает отличаться от строения массивных тел, образуются квантовые точки, квантовые стенки и квантовые проволоки (разд. 4.1). Форма наночастиц также влияет на параметры кристаллической решетки. Для металлов изменения параметров в зависимости от формы нанокристаллов достигают 10 %. Чем больше фактор формы (обычно меняется от 1.00 для сфер до 1.49 у полиэдров, у плоских частиц может достигать трех и более, у нитевидных — сотен и тысяч), тем значительнее отклонения. Монокристаллические наночастицы могут выделяться в виде двойников, образовывать три- и тетраподы, звездочки и дендриты.

### **2.1.2. Дефекты структуры кристаллов**

Атомы и ионы в кристаллической решетке не являются неподвижными и могут участвовать в движениях нескольких типов. Прежде всего это *колебания*, которые можно разделить на два



**Рис. 2.6.** Формы кристаллов: *a* — трехмерные (нуль-мерные); *б* — одно-мерные; *в* — двумерные

основных типа: колебания, свойственные связанным в молекулы атомам, и колебания, свойственные только атомам в кристаллической решетке. Колебания атомов в молекулах делятся на валентные (вдоль связей) и деформационные (изменяют углы между связями), их частота определяется массой атомов, величиной межатомных расстояний (длиной связи) и геометрическими особенностями структуры (валентными углами), а амплитуда — еще и температурой. Кроме того, частоты колебаний атомов и связей в молекулах определенным образом взаимозависимы. Амплитуда колебаний атомов в кристаллических решетках близка к нулю при нулевой абсолютной температуре и увеличивается с ростом температуры, достигая в области, близкой к температуре плавления, величин порядка половины межатомного расстояния.

Второй тип движения атомов в кристаллической решетке — их *вращение* в составе молекул, ионов или устойчивых групп. Высокосимметричные молекулы способны вращаться вокруг нескольких своих осей, низкосимметричные молекулы и группы — вокруг какой-либо одной оси. Молекулы или группы атомов в кристалле могут иметь такое строение и такую упаковку, что их поворот становится возможным не на  $360^\circ$ , а лишь на определенный, меньший  $360^\circ$  угол и напоминает движение крыла бабочки, становится заторможенным. Вырождение вращения при изменении температуры иногда происходит ступенчато (даже в несколько ступеней) и вызывает фазовые реориентационные переходы. Наконец, возможна *миграция* атомов в кристаллической решетке или их диффузия.

Многие из перечисленных выше процессов связаны с образованием *дефектов кристаллической структуры*. Дефекты — любые нарушения полностью упорядоченного расположения частиц в кристаллах (и, следовательно, его трансляционной симметрии) — возникают либо непосредственно при росте кристалла, либо в результате внешних воздействий (тепловых, электрических, механических, магнитных, радиационных), либо при введении в кристаллическую решетку примесей. Характер дефектов определяется типом химических связей в кристалле, структурой кристалла и природой внешних воздействий, плотность дефектов (количество, отнесенное к единице поверхности или объема) — условиями получения кристалла, формой кристалла, внешними условиями и дозой воздействия.

По геометрическим признакам дефекты подразделяются на четыре типа:

- 1) точечные (нуль-мерные);
- 2) протяженные, или линейные (одномерные);
- 3) поверхностные (двумерные);
- 4) объемные (трехмерные).

Прежде всего необходимо пояснить, что помимо узлов (см. разд. 2.1.1) любая кристаллическая решетка содержит *междоузлия*. К наиболее распространенным *точечным дефектам* относятся:

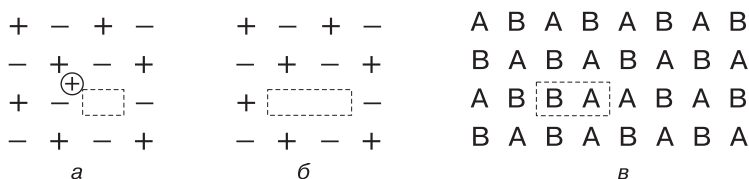
- вакансии — незанятые частицами узлы кристаллической решетки;
- атомы в междоузлиях;

- атомы в узлах «чужой» подрешетки;
- примесные атомы.

Так, в решетках соединения АВ возможно наличие вакансий  $V_A$  и  $V_B$ , межузельных атомов  $A_i$  и  $B_i$ , занимающих узлы «чужой» подрешетки атомы АВ и ВА, примесные атомы (делятся на примесные атомы замещения ХА, ХВ и примесные атомы внедрения  $X_i$ ). Атомы в междоузлиях могут аннигилировать с вакансиями:



Ион, смещенный в междоузлие, вместе с образовавшейся вакансией называют также *дефектом Френкеля*, пару вакансий — *дефектом Шоттки*, пару ионов, поменявшихся местами, — *дефектом анти-Шоттки* (рис. 2.7). Вакансии возникают и исчезают в результате теплового движения атомов и ионов, находясь в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой.<sup>9</sup>

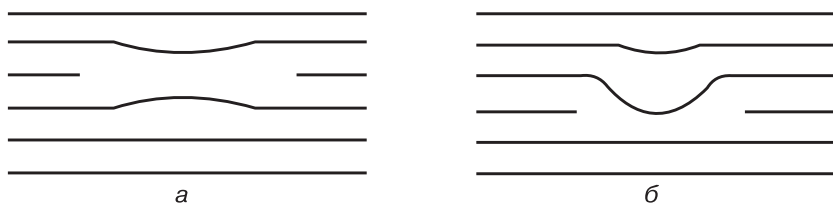


**Рис. 2.7.** Точечные дефекты кристаллической решетки: *a* — Френкеля, *б* — Шоттки, *в* — анти-Шоттки

Точечные дефекты могут образовывать разнообразные скопления — переходные формы к линейным и поверхностным дефектам. Таковыми можно считать, например, так называемый вакансионный «блин» и вакансионную петлю (рис. 2.8). Влияние точечных дефектов на свойства кристаллов весьма существенно. Характер и концентрация дефектов могут изменять энергию кристаллов, электронную и дырочную проводимость полупроводников, их фотопроводимость, магнитные свойства ферритов, проводимость

<sup>9</sup> При переходе атома в междоузлие может происходить некоторое смещение расположенных рядом с ним атомов в узлах решетки. Если смещается (слегка вытесняется) один соседний атом, возникает дефект типа «гантель».





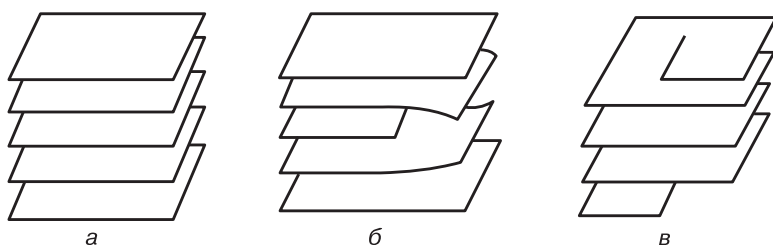
**Рис. 2.8.** Схемы вакансионного «блина» (а) и вакансионной петли (б)

твердых электролитов, оптические характеристики кристаллофосфоров, поверхностные свойства адсорбентов, активность катализаторов, спекаемость керамики и др.

К *линейным дефектам* относятся цепочки точечных дефектов и дислокации — дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей в кристалле и имеющие размер много больше параметра кристаллической решетки. Геометрически дислокация — граница области незавершенного сдвига или незавершенного поворота в кристалле.

Дислокации, в отличие от точечных дефектов, нарушают не только ближний, но и дальний порядок в кристалле. Они могут быть двух видов — краевые и винтовые (рис. 2.9). Краевые дислокации характеризуются тем, что одна из плоскостей обрывается внутри кристалла, винтовые (их называют также дисклинациями) — плавным переходом одной плоскости в другую с образованием структуры, напоминающей винт с шагом, равным межплоскостному расстоянию. В последнем случае плоскости не являются строго плоскими, их отдельные участки повернуты друг относительно друга на некоторый небольшой угол. Основная геометрическая характеристика дислокации — *вектор Бюргерса* (соединяет начало и конец контура, проведенного вокруг линии дислокации). В случае винтовой дислокации вектор Бюргерса равен шагу винта.

Наличие дислокации позволяет объяснить механизм пластической деформации кристалла. Трудно представить себе ситуацию, когда все атомы или ионы какой-либо плоскости кристалла одновременно перемещаются на одно расстояние, поскольку силы связи большого числа атомов весьма велики. В то же время перемещение краевой дислокации от одной группы атомов (плоскости) к другой требует разрыва несравненно меньшего числа связей,

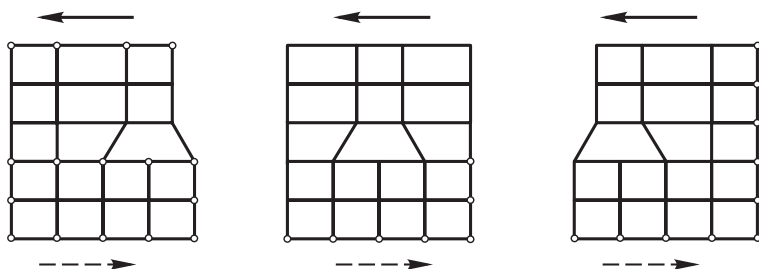


**Рис. 2.9.** Схема атомных плоскостей в бездефектном кристалле (а), в кристалле с краевой (б) и винтовой дислокацией (в)

меньших усилий, и такое перемещение становится вполне вероятным. Механизм перемещения дислокации<sup>10</sup> схематически показан на рис. 2.10.

Теория дислокаций позволяет объяснить разницу между теоретической (рассчитанной по прочности связей) и реальной прочностью материалов.

Плотность краевых дислокаций в кристалле (число линий дислокации, пересекающих единичную площадь в кристалле или на его поверхности) может меняться в очень широких пределах: для выращенных из расплава кристаллов она составляет  $10^4$ – $10^6$  см<sup>-2</sup>, для выращенных из раствора или отожженных кристаллов —  $10^3$ – $10^4$  см<sup>-2</sup>, для лучших промышленных кристаллов полупроводников —  $10^2$ – $10^3$  см<sup>-2</sup>, для наиболее совершенных лабораторных



**Рис. 2.10.** Схема перемещения дислокации

<sup>10</sup> Зрительно перемещение дислокаций в кристалле можно представить как перемещение складки на слегка сжатом ковре.

образцов — несколько единиц. Механическое активирование позволяет увеличить плотность дислокаций<sup>11</sup> до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Любая поверхность представляет собой дефект, поскольку свободная энергия поверхностных атомов всегда выше, чем атомов в объеме кристалла, и составляет 0.5–2.0 Дж/м<sup>2</sup>. Однако к *поверхностным дефектам* относят лишь границы между отдельными частями объемного кристалла. Таковыми являются:

- а) дефекты двойникования;
- б) границы между малыми кристаллитами;
- в) границы между блоками кристалла (включая двойниковые границы);
- г) границы между доменами кристалла (антифазные границы);
- д) дефекты упаковки;
- е) плоскости кристаллохимического сдвига.<sup>12</sup>

Двойниковые кристаллы содержат области с различной ориентацией кристаллографических осей.<sup>13</sup> Границы между кристаллитами (отдельными зернами, не имеющими кристаллической огранки) относятся к межзеренным границам, которые рассмотрены в разд. 2.2.

Для многих кристаллов характерна блочная структура. *Блоки* — это отдельные области кристалла, разориентированные относительно друг друга. Если граница блоков представляет собой зер-

---

<sup>11</sup> Снижение плотности дислокаций приводит к заметному изменению механических свойств кристаллов. Отличающиеся высоким совершенством бездислокационные нитевидные монокристаллы («усы») в этом отношении наиболее характерны: прочность усов на растяжение, модуль упругости и другие механические характеристики могут превышать величины для обычных кристаллов на порядки. Именно поэтому усы — наиболее ценный упрочняющий наполнитель в композиционных материалах. Изменение свойств материалов может быть достигнуто путем снижения подвижности дислокации за счет легирования. Образование винтовых дислокаций требует существенно меньшей энергии, чем плоских поверхностей, с чем связано появление такого вида дефектов при росте кристаллов.

<sup>12</sup> К поверхностным дефектам принадлежат границы в бесконечно адаптивных структурах и в структурах прорастания.

<sup>13</sup> Двойниковые и бездвойниковые нанокристаллы в химических реакциях могут вести себя по-разному: двойниковые наночастицы Ag при взаимодействии с Se образуют сплошные однородные наночастицы Ag<sub>2</sub>Se, а бездвойниковые в тех же условиях — полые наночастицы.

кальную плоскость, то образуются зеркальные двойники, формулу которых для кубической гранецентрированной решетки можно передать символами ABC ABC CBA CBA. Несколько более сложные случаи — образование аксиальных двойников и двойников инверсии.

Если кристалл способен поляризоваться или намагничиваться, в нем могут существовать *домены* — области с различной ориентацией спинов или диполей, а между доменами наблюдаться довольно широкие пограничные области. В некоторых материалах образуются домены определенной структуры, причем ими удается управлять (изменять концентрацию, форму и положение) и создавать на этой основе устройства для записи, хранения и считывания информации (см. разд. 2.2).

*Дефекты упаковки* — нарушение характерного для той или иной кристаллической структуры чередования атомных слоев. Они появляются за счет скопления дислокации. Например, вместо упаковки ABCABCABC в кубической гранецентрированной структуре может появиться ABCABABC, вместо правильной упаковки АВАВАВАВ в гексагональной плотноупакованной структуре — АВАВАВBCBC. К дефектам упаковки относятся кристаллы  $A_A B_B$ , если атомы А и В занимают не свойственные им узлы решетки:  $A_B B_A$  (атомы А находятся в узлах В, атомы В — в узлах А).<sup>14</sup>

*Объемные дефекты*, как правило, имеют макроскопические размеры и представляют собой поры (газовые пузыри), включения твердых частиц и т. п. Трехмерные дефекты отличаются по своей природе от точечных и линейных, поэтому их относят к *порокам кристаллов*. Отметим, что вид дефектов в значительной степени определяется типом химической связи в кристалле.

*Дефекты* можно разделить на *стехиометрические* и *нестехиометрические*. К первым, не нарушающим стехиометрию кристаллов,

---

<sup>14</sup> К сложным видам дефектов принадлежит *кристаллохимический сдвиг* — характерный поверхностный дефект некоторых оксидов переходных металлов и металлов, возникающий при периодическом чередовании в «правильной» структуре с определенным типом сочленения координационных полиэдров таких плоскостей, в которых полиэдры сочленяются более тесно (например, за счет образования не одной, а двух мостиковых связей). *Структуры прорастания* — фазы, в которых без четкой периодичности чередуются, по меньшей мере, две различных структуры.

относятся дефекты Шоттки и Френкеля в ионных кристаллах, дислокации в металлах, кристаллохимический сдвиг в стехиометрических фазах. Ко вторым — катионные и анионные вакансии (например, в перовскитах и пироклорах), межузельные атомы (избыточные атомы O в  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+x}$ ), кристаллохимический сдвиг в нестехиометрических фазах типа бесконечно адаптивных структур.<sup>15</sup> Характер дефектов даже в одном нестехиометрическом веществе может меняться (табл. 2.2). Видно, что с изменением стехиометрического соотношения отличия могут быть очень значительными.

Таблица 2.2

### Относительное количество (%) различных дефектов в $\text{Mn}_{1-x}\text{O}$

$\Delta$	I	II	III	IV
$10^{-5}$	100	0	0	0
$10^{-4}$	95	5	0	0
$10^{-3}$	58	22	19.5	0.5
$10^{-2}$	8.3	4.7	77	10
$10^{-1}$	1	1	76	22

$\Delta$  — отклонение от стехиометрии; I — изолированные вакансии; II — ионизированные вакансии; III — кластеры 4 : 1; IV — большие кластеры.

<sup>15</sup> О влиянии дефектов на термодинамические свойства можно судить, например, по энтальпии образования вюстита  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , или  $\text{Fe}_{1-3y}^{2+}\text{Fe}_{2y}^{3+}(\text{V}_{\text{Fe}})_y\text{O}$ . Она определяется уравнением:  $\Delta H^\circ$ , кДж/моль =  $\Delta H_{y=0}^\circ - 36.5y$ . Величина  $\Delta H_{y=0}^\circ$ , соответствующая гипотетической бездефектной фазе FeO, равна  $-263.4$  кДж/моль. Параметр кубической решетки при увеличении плотности вакансий меняется по уравнению:  $d = d_{y=0} + 0.0588y$ , где  $d_{y=0} = 0.4311$  нм.

С 1931 г., когда Шоттки и Вагнер впервые применили термодинамический подход к описанию концентрации дефектов в нестехиометрических кристаллах, изучен равновесный состав большого числа веществ с дефектами. При этом оказалось, что термодинамический метод является мощным инструментом описания и предсказания состава и некоторых свойств, но его действие ограничено кристаллами с точечными дефектами при условии, что плотность дефектов не слишком высока, а протяженность области гомогенности невелика. Термодинамический подход к описанию равновесия дефектов в кристаллах был развит Крегером (1976), однако и он касался лишь дефектов Шоттки и Френкеля в классических ионных кристаллах типа галогенидов щелочных металлов.

### 2.1.3. Влияние размера частиц на их строение

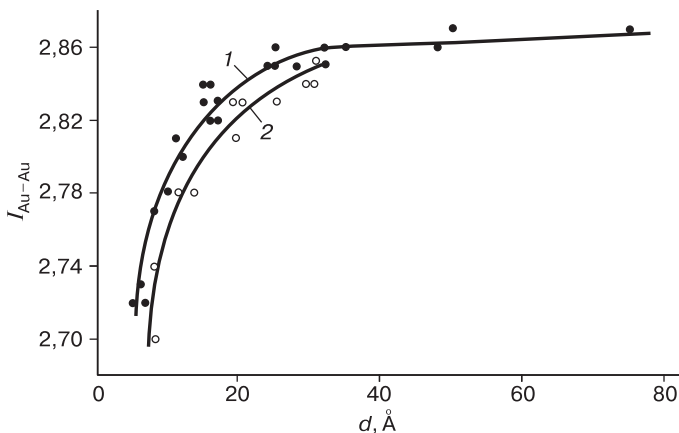
Чем меньше размер кристалла, тем больше доля нескомпенсированных («висячих») связей и, следовательно, тем больше доля атомов с пониженным КЧ. Понижение КЧ вызывает уменьшение длины и увеличение прочности связей, а прочность связей влияет на механические и транспортные характеристики кристалла. Меняются и термические свойства, поскольку температура влияет на длину и прочность связей (тепловое расширение и тепловые колебания атомов). При повышении давления нанокристаллы также ведут себя не так, как обычные кристаллы. Отклонения от свойств массивного образца обычно происходят при размере кристаллов в диапазоне от 1 нм до нескольких десятков нанометров. Этот диапазон свойственен кристаллам большого числа веществ.

Классическая теория предсказывает изменение структуры кластеров с их размером. При размере менее 1.5–2.0 нм наиболее стабильной должна быть икосаэдрическая структура, при 2–5 нм — декаэдрическая, при большем размере — объемноцентрированная кубическая. Однако в действительности это соблюдается не всегда. Икосаэдрические и декаэдрические частицы могли иметь размер значительно больше 5 нм, а частицы кубической структуры — менее 1.5 нм. Единого механизма стабилизации структуры наночастиц пока не выработано.

*Поверхностные слои* кристаллов имеют отличную от глубинных слоев структуру и свойства. Атомы на поверхности и в нескольких приповерхностных слоях занимают позиции, не совпадающие с узлами кристаллической решетки в глубинных слоях. Так, анионы  $\text{Cl}^-$  в плоскости (100)  $\text{NaCl}$  смещаются внутрь кристалла, а катионы  $\text{Na}^+$ , наоборот, перемещаются наружу. Плоскости анионной и катионной подрешеток не совпадают, возникает двойной электрический слой. В то же время среднее расстояние первого наружного слоя атомов до второго слоя оказывается меньше расстояния между слоями в объеме кристалла. Кристалл словно сжимается с поверхности, причем сжатие распространяется примерно на пять наружных слоев.

Объемная доля поверхностных слоев приблизительно зависит от эффективной толщины слоя  $\delta$  и диаметра частиц  $d$ :

$$\Delta V/V \sim 6 \delta/d.$$



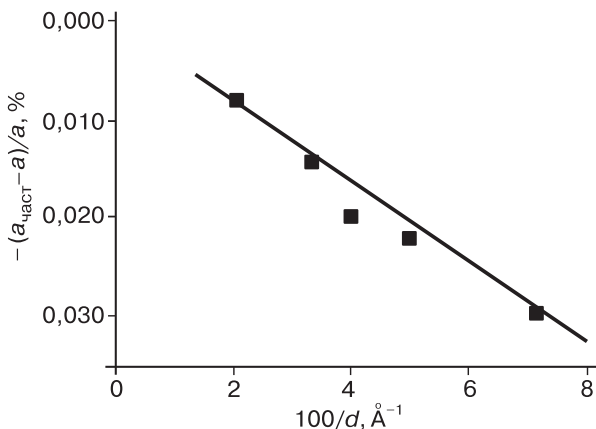
**Рис. 2.11.** Зависимость среднего расстояния между атомами от размера частиц Au, находящихся на подложке (1), и свободных частиц Au (2)<sup>16</sup>

Величина  $\delta$  обычно составляет 3–4 атомных слоя, что эквивалентно 0,5–1,5 нм, поэтому у частиц диаметром 20 нм в поверхностном слое находится 15–45 %, а у частиц диаметром 10 нм — 30–90 % атомов. Эффективная толщина поверхностного слоя кристалла может быть выше и доходить до 3 нм. Межатомные расстояния в нанокристаллах и кластерах меньше, чем в массивных телах (рис. 2.11).

При повышении доли поверхностных слоев с уменьшением размеров монокристалла изменяются параметры кристаллической решетки. Сжимающее действие поверхности кристалла тем выше, чем меньше размер частицы.<sup>17</sup> Это видно на примере, показанном на рис. 2.12. У такого ионного кристалла, как KCl, параметр кубической решетки уменьшается от 0,6303 нм при диаметре час-

<sup>16</sup> Miller J. T. et al. J. Catal. 2006. V. 240. P. 222.

<sup>17</sup> Яркой иллюстрацией влияния размера на параметры решетки служат результаты исследований монокристаллов KI во внутренней полости углеродных нанотрубок. Наименьший из кристаллов был получен внутри нанотрубки диаметром 1,4 нм и содержал в сечении всего четыре атома, его параметр вдоль оси трубки составлял 4/9 табличной величины для массивного кристалла. Координационное число у нанокристаллов отличается от такового у массивных кристаллов, координационные полиэдры искажаются.



**Рис. 2.12.** Изменение параметра  $a$  кристаллической решетки Pd с размером  $d$  частицы

тицы 85 нм до 0.6278 нм при диаметре 6 мкм. Параметр кристаллической решетки металлов обратно пропорционален диаметру сферической частицы, т. е. при уменьшении размеров его величина снижается. Функциональная связь выражается уравнением

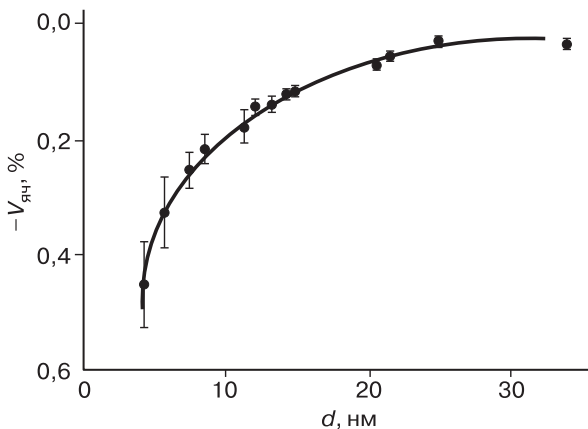
$$\Delta a/a = 1/(1 + Kd),$$

где  $\Delta a = a_{\text{част}} - a$ ;  $a_{\text{част}}$  и  $a$  — параметры наночастицы и массивного материала;  $K = \pi G/(2\gamma_0)$ ;  $G$  — модуль жесткости при изгибе;  $\gamma_0$  — отнесенная к единице площади поверхностная энергия при комнатной температуре. Соответствие этого уравнения экспериментальным данным иллюстрирует рис. 2.12.

С уменьшением размера нанокристалла уменьшается объем элементарной ячейки (рис. 2.13) и, следовательно, возрастает плотность вещества.<sup>18</sup> Изменение объема кристаллической решетки меняет коэффициент термического расширения наночастиц. Нано-

<sup>18</sup> Параметр кубической гранецентрированной решетки фуллерита  $C_{60}$  при уменьшении размеров частиц, в отличие от многих других веществ, увеличивается, причем с повышением температуры этот эффект усиливается. От размеров частиц таким же образом зависит и линейный коэффициент термического расширения фуллерита.





**Рис. 2.13.** Изменение объема кристаллической ячейки анатаза с размером частицы<sup>19</sup>

кристаллические материалы имеют более высокие значения коэффициента термического расширения.<sup>20</sup>

Отношение параметров  $c$  и  $a$  у кристаллов тетрагональной структуры уменьшается: у  $\text{BaTiO}_3$  изменение происходит уже при размере частиц  $\sim 300$  мкм. В некоторых случаях увеличение параметров кристаллической решетки сопровождается изменением степени окисления металла в соединении. Изменение параметров элементарной ячейки при уменьшении размеров некоторых нанокристаллов может быть связано с изменением их структуры, псевдоморфизмом, внедрением в кристаллическую решетку атомов кислорода, углерода или водорода, а также адсорбцией газов (известно явление осцилляций Фриделя, которые вызываются дефектами, изменяют расстояния между атомными слоями и могут приводить к увеличению параметров кристаллической решетки.

<sup>19</sup> Zhang H. et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 2553.

<sup>20</sup> У частиц Ag (гранецентрированная кубическая решетка) размером 3.2 нм в матрице силикатного стекла коэффициент термического расширения увеличен на 70 %. В то же время частицы Au (гранецентрированная кубическая решетка) со средним размером 4 нм при температурах ниже 125 К имеют положительный ( $3.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), при более высоких температурах — отрицательный коэффициент термического расширения ( $-2.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ).

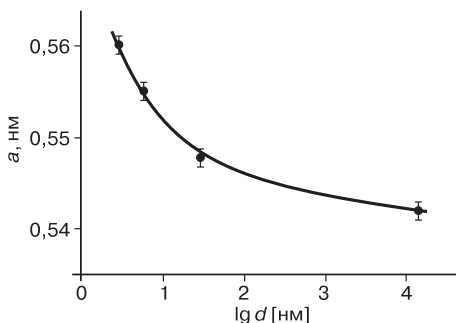
Постоянная решетки  $\text{GeO}_2$  повышается при уменьшении размера частиц менее 25 нм).

Нанокристаллы содержат меньше дефектов структуры. Расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель, таковы:

Материал	Cu	Al	Ni	$\alpha\text{-Fe}$
Размер отдельных частиц, нм	250	60	140	23
Размер кристаллитов, нм	38	18	16	3

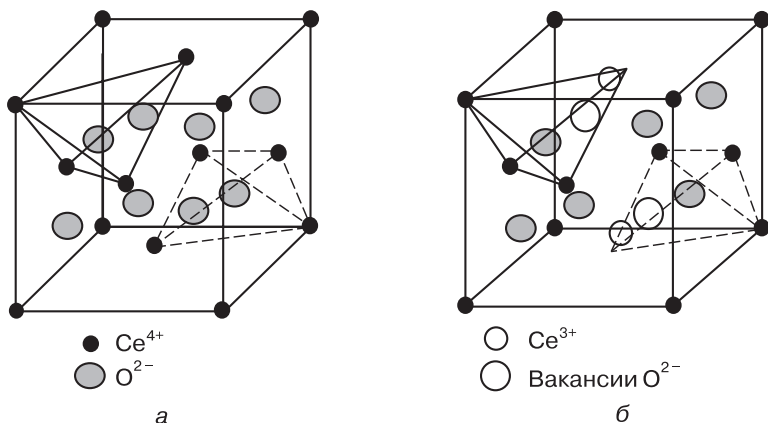
Несмотря на условность приведенных результатов, они свидетельствуют не только о влиянии состава частиц на их дефектность, но и о различии дефектности свободных наночастиц и нанокристаллитов одинакового размера. Расчеты показали, что для металлических наночастиц энергия образования вакансий падает с уменьшением размера.

Размеры кристалла влияют не только на параметры кристаллической решетки, но и на характер дефектов, величину координационного числа металла, а в некоторых случаях и на валентность переходного металла. Так, параметр кубической решетки  $\text{CeO}_2$  (типа флюорита) увеличивается при размерах менее 10 мкм (рис. 2.14), изменение параметра при  $3 \leq d \text{ (нм)} \leq 30$  описывается уравнением  $\Delta a = 0.031d^{-0.4763}$  ( $d$  — диаметр частицы). При этом



**Рис. 2.14.** Зависимость параметра кристаллической решетки  $\text{CeO}_2$  от размера частицы<sup>21</sup>

<sup>21</sup> Рис. 2.14 и 2.15 заимствованы из работы *Deshpande S. et al. Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. 133113.*



**Рис. 2.15.** Идеальная (а) и искаженная при образовании кислородных вакансий и замене ионов  $\text{Ce}^{4+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  (б) кристаллическая решетка  $\text{CeO}_2$

координационное число атома церия снижается за счет появления кислородных вакансий от 8 до 7 (рис. 2.15), а заряд части атомов металла снижается до  $3+$ . При уменьшении размера частиц от 7.0 до 4.6 и 2.6 нм доля  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается от 21 до 38 и 74 %. Изменение состава вызывает аномальное поведение нанокристалла при уменьшении размера: происходит не сжатие, а расширение.

При переходе к нанокристаллам стабилизируются высокотемпературные кристаллические модификации, а в ряде случаев — модификации, которые массивный кристалл при тех же внешних условиях не образует. Тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$  стабилизируется при размере частиц меньше 30 нм. Уменьшение размеров до нескольких нанометров, согласно расчетам, стабилизирует кубическую модификацию при комнатной температуре.<sup>22</sup>

Изменение структуры поверхностных областей кристалла часто рассматривают как *естественную* реконструкцию поверхности. Вместе с тем, реконструкция может быть *вынужденной*, обуслов-

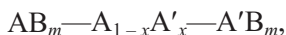
<sup>22</sup> Оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в полости углеродной нанотрубки образует монокристалл в форме высокотемпературной орторомбической модификации (валентинит) из бесконечных цепочек  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , хотя при обычных условиях массивный кристалл существует в виде кубического сенарморита, образованного молекулами  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ . При этом нанокристалл валентинита отличается от массивного кристалла тем, что по одной из осей он сжат на ~13 %.

ленной адсорбцией на поверхности тех или иных веществ. Структура многих веществ меняется под давлением. Необходимое для осуществления фазового перехода давление с уменьшением размера частиц возрастает.

### 2.1.4. Изоморфизм и твердые растворы

Многие кристаллы *изоструктурны*, т. е. имеют одинаковые пространственные решетки и принадлежат к одним кристаллическим системам. Изоструктурными могут являться самые разные по составу и типу химических связей вещества.<sup>23</sup> При одинаковом характере связей (ковалентном, ионном, ковалентно-ионном и др.) и близости ионных радиусов изоструктурные вещества приобретают свойство *изоморфного замещения*. Вообще изоморфность — это схожесть во внешней форме, обусловленная подобием типа кристаллической структуры и близостью параметров элементарной ячейки.<sup>24</sup>

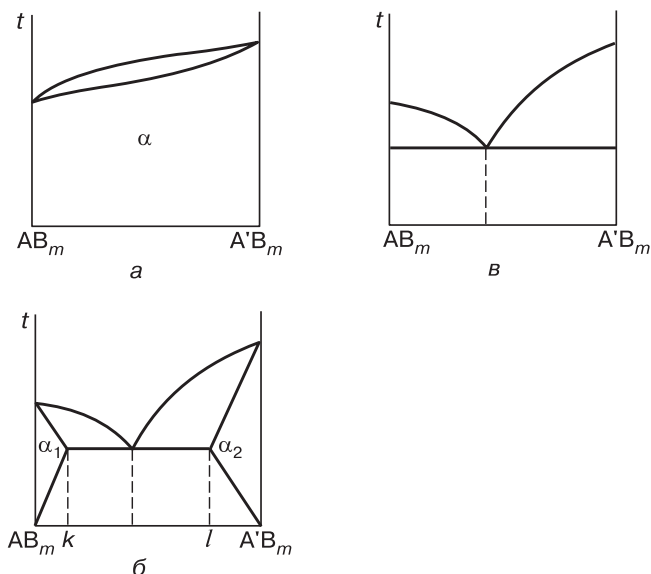
Изоморфизм определяет возможность существования твердых растворов — особого типа систем, образованных не менее чем двумя индивидуальными компонентами. Как исходные компоненты, так и образованные ими растворы имеют близкую структуру, но растворы могут проявлять свойства, отличающиеся от свойств компонентов. Наиболее типичны *твердые растворы замещения*, у которых атомы (ионы) одного компонента замещаются атомами (ионами) другого в эквивалентном количестве:



При этом отличие атомных (ионных) радиусов А и А' или В и В' обычно не превышает 15 %.

<sup>23</sup> Соединения в ряду Be<sub>2</sub>C, LiMgN, Ca<sub>2</sub>F, Ir<sub>2</sub>P, Li<sub>5</sub>P<sub>3</sub>Si, H<sub>2</sub>Se, K<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>, CuSbMn, Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> объединены принадлежностью к структурному типу флюорита, или CaF<sub>2</sub>. При этом параметр кубической ячейки возрастает в указанном ряду от 0.434 до 1.161 нм.

<sup>24</sup> Классический пример изоморфизма — ромбоэдрические кристаллы карбонатов двухзарядных металлов MCO<sub>3</sub>, (M = Ca, Cd, Co, Fe, Mn), у которых ромбоэдрический угол составляет 46.10°, 47.04°, 48.23°, 47.75°, 47.75°, т. е. меняется не более чем на 2.25°.



**Рис. 2.16.** Диаграммы плавкости бинарных систем (см. пояснение в тексте)

Об образовании твердых растворов можно судить по диаграммам плавкости систем (рис. 2.16). В случае *а* соединения  $AB_m$  и  $A'B_m$  изоструктурны и изоморфны. Параметры элементарных ячеек твердых растворов приблизительно линейно зависят от концентрации компонентов (правило Вегарда).<sup>25</sup> В случае *в* твердые растворы не образуются (хотя линия эвтектики не может доходить до прямых, соответствующих чистым компонентам  $AB_m$  и  $A'B_m$ , а кристаллы хоть и незначительно, но могут растворять другой компонент).

Наконец, в случае *б*, изоморфизм не настолько полный, чтобы образовать непрерывный ряд растворов. Более того, компоненты  $AB_m$  и  $A'B_m$  здесь могут быть не только неизоморфными, но и не-

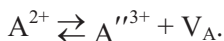
<sup>25</sup> Следует иметь в виду, что изоморфизм — свойство структур, а не атомов или ионов, и обмен пары атомов, приводящий к образованию твердых растворов в одном структурном типе, может не давать таких растворов в другом структурном типе.

изоструктурными. Замещение атомов происходит статистически и имеет предел:  $A_{1-x}A'_xB_m$ ,  $x \leq k$ ,  $x \geq l$ ,  $x = f(t)$ .

Изоморфное замещение может быть изо- или гетеровалентным. В первом случае замещаются ионы с одинаковым зарядом, во втором — с различными зарядами, В любом случае должен соблюдаться принцип электронейтральности раствора, поэтому при гетеровалентном замещении требуется компенсировать заряд. Роль компенсаторов могут играть другие ионы



или вакансии



Изовалентное замещение атомов (ионов) одной группы Периодической системы ограничено вследствие сравнительно большого различия их радиусов. При сдвиге по диагонали Периодической системы изменение радиусов атомов (ионов) существенно меньше, что и определяет распространенность гетеровалентного изоморфизма. Один из основоположников геохимии академик А. Е. Ферсман (1883–1945) обнаружил диагональные ряды Be–Al–Ti–Nb; Li–Mg–Sc; Na–Ca–Y(La)–Th(Zr), в пределах которых ионные радиусы близки и позволяют образовывать изоморфные соединения. Вещества, содержащие атомы металлов одной валентности, могут образовывать растворы с соединениями металлов другой валентности (пример — природный минерал иттрофлюорит, раствор  $CaF_2$  с  $YF_3$ , где содержание  $YF_3$  может достигать до 40 %). В этом случае компенсация избыточного положительного заряда осуществляется за счет внедрения атомов фтора в пустые кубы структуры флюорита (со смещением на  $1/6$  пространственной диагонали).<sup>26</sup>

*Твердые растворы вычитания*, в которых имеются соединения с дефицитом тех или иных атомов, можно рассматривать как вариант растворов замещения (атомы замещены вакансиями).

<sup>26</sup> Примером твердых растворов замещения служат многие лазерные кристаллы, например иттрий-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  или фторитрат лития  $LiYF_4$ , в которых до 1.5 % иттрия при получении лазерных кристаллов замещают на неодим.

Особый вид — *твердые растворы внедрения* (фазы внедрения), диаграмма плавкости здесь чаще всего подобна случаю б (см. рис. 2.16), но механизм растворения иной: растворяемые атомы занимают промежутки между атомами основного кристалла (матрицы). При этом атомы образуют новую, регулярную систему точек в междоузлиях.<sup>27</sup> Чаще всего растворы внедрения имеют переменный состав (зависит от степени заполнения пустот), однако при полном заполнении пустот одного типа такие растворы могут иметь состав, определяемый законами стехиометрии.

### 2.1.5. Нестехиометрия

Важным свойством многих ионных кристаллов является *нестехиометрия* состава. *Нестехиометрическими* считаются соединения с нерациональной химической формулой, то есть такой, где отношение числа атомов не может быть выражено малыми целыми числами. Пример —  $\text{Cu}_{1.987}\text{S}$ . В более широком толковании: нестехиометрическими называют такие соединения, в которых отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических позиций разного рода. Нестехиометрические соединения обычно имеют следующие отличительные свойства:

- переменный состав;
- интенсивная окраска;
- электропроводность полупроводникового или металлического типа;
- иная по сравнению с родственными стехиометрическими соединениями реакционная способность.

Природа нестехиометрии определяется структурой соединений и бывает весьма разнообразна. Значительную часть их можно рассматривать как твердые растворы внедрения или вычитания (атомов одного или другого компонента соединения АВ). Вообще

---

<sup>27</sup> Твердые растворы внедрения малорастворимы (несколько процентов), размеры внедряющихся атомов должны быть близки к размерам пустот, поэтому, как правило, растворы образуют атомы небольших размеров (H, B, N, C) в кристаллических решетках сравнительно крупных атомов. Таковы структуры многих гидридов, боридов, нитридов и карбидов металлов, образованных при заполнении вакансий в анионной подрешетке.

классификация бинарных нестехиометрических соединений включает три типа.

1. С отношением металл–неметалл выше стехиометрического:
  - с избытком металла (например, красный оксид  $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ );
  - с недостатком неметалла ( $\text{CeO}_{2-\delta}$ ,  $\text{UH}_{3-\delta}$ ,  $\text{WO}_{3-\delta}$ ).
2. С отношением металл–неметалл ниже стехиометрического:
  - с недостатком металла ( $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ );
  - с избытком неметалла.
3. С отклонением в обе стороны ( $\text{TiO}_{1\pm\delta}$ , или  $\text{TiO}_{0.65\pm 1.25}$ ,  $\text{UO}_{2\pm\delta}$  или  $\text{UO}_{1.60\pm 2.25}$ ).<sup>28</sup>

Граничная (максимальная) величина  $\delta$  определяет максимально возможную протяженность *области гомогенности* — области стабильного существования нестехиометрической фазы. Как видно из диаграммы плавкости (рис. 2.16, б), границы области гомогенности твердых растворов  $\text{AB}_m$  в  $\text{A}'\text{B}_m$  и  $\text{A}'\text{B}_m$  в  $\text{AB}_m$  зависят от температуры. Точно так же и граничная величина  $\delta$  для бинарных нестехиометрических соединений зависит от температуры. Более того, если один из компонентов, входящих в состав соединения, является в свободном состоянии газом или обладает высокой летучестью, границы области гомогенности определяются отчасти и парциальным давлением этого компонента.<sup>29</sup> Область гомогенности может включать или не включать стехиометрический состав (рис. 2.17).<sup>30</sup>

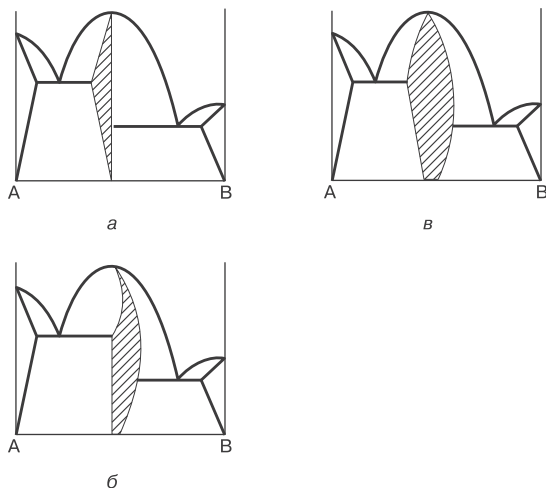
Тройные и более сложные нестехиометрические соединения весьма многообразны. Обычно такие соединения состоят из двух компонентов — молекул или ионов «гостя», который расположен в кристаллической решетке «хозяина». При этом основным элемен-

<sup>28</sup> Отнесение нестехиометрических соединений к одному из трех типов проводят по данным химического анализа, а избыток металла или неметалла устанавливают из структурных исследований. Для всех трех типов нестехиометрических соединений характерно, что число атомов в структуре кристалла отличается от числа узлов (центров) кристаллической решетки.

<sup>29</sup> Связь между составом ( $x$ ), давлением и температурой принято выражать в виде так называемых  $p$ – $t$ – $x$ -диаграмм. Из таких диаграмм легко определить условия существования нестехиометрического соединения того или иного состава.

<sup>30</sup> Нестехиометрические фазы, включающие стехиометрический состав, принято относить к *дальтонидам*, а не включающие — к *бертоллидам* (хотя сами эти понятия в значительной степени утратили свое значение).





**Рис. 2.17.** Диаграммы плавкости бинарных систем с образованием нестехиометрических соединений (заштрихованы): *а, б* — с избытком или недостатком одного из компонентов; *в* — с образованием фазы, обогащенной обоими компонентами

том структуры «хозяина» являются ковалентно связанные полиэдры  $\text{MX}_n$ , сочлененные ковалентно-ионными связями в цепи, слои или столбики, а сами цепи, слои или столбики связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами и находятся друг от друга на сравнительно большом расстоянии (порядка ван-дер-ваальсова радиуса). Молекулы или ионы «гостя» внедряются в пространства между цепями, слоями или столбиками, часто увеличивая расстояния между ними.

Соединения «гость–хозяин» принадлежат к *супрамолекулярным* веществам, хотя супрамолекулярная химия обычно рассматривает органические межмолекулярные соединения (см. с. 344). По наиболее общей и рациональной классификации существуют три вида соединений включения:

- 1) *полостные* («хозяин» образует каркасную структуру, у «гостя» нет степеней свободы перемещения);
- 2) *канальные* («хозяин» образует столбчатую структуру, у «гостя» имеется одна поступательная степень свободы);
- 3) *слоистые* («хозяин» имеет слоистую структуру, у «гостя» имеются две поступательные степени свободы).

Соединения первого типа называют *клатратами* (от латинского слова *clatratus* — защищенный решеткой), второго типа — *тубулатоклатратами* (от *tubula* — трубка), третьего — *интеркалатами* (от *intercalate* — вставленный между чем-либо, добавленный). Клатраты бывают *молекулярными* и *решетчатыми*. В молекулярных клатратах полость образована одной большой молекулой — «хозяином» или несколькими связанными между собой молекулами. Молекулярные клатраты могут существовать и в растворах.<sup>31</sup> Типичными решетчатыми клатратами являются цеолиты, бориды металлов и *фазы Шевреля*. Гексабориды построены из октаэдрических кластеров  $B_6$ , которые занимают вершины куба в структуре типа  $CsCl$ . Большой атом при этом находится в центре кубической ячейки.<sup>32</sup> Фазы Шевреля (впервые описаны в 1971 г.) имеют состав  $M_xMo_6X_8$  ( $M = Pb, PЗЭ$ ;  $X = S, Se, Te$ ;  $x \sim 1$ ) и построены из блоков  $Mo_6X_8$ .<sup>33</sup>

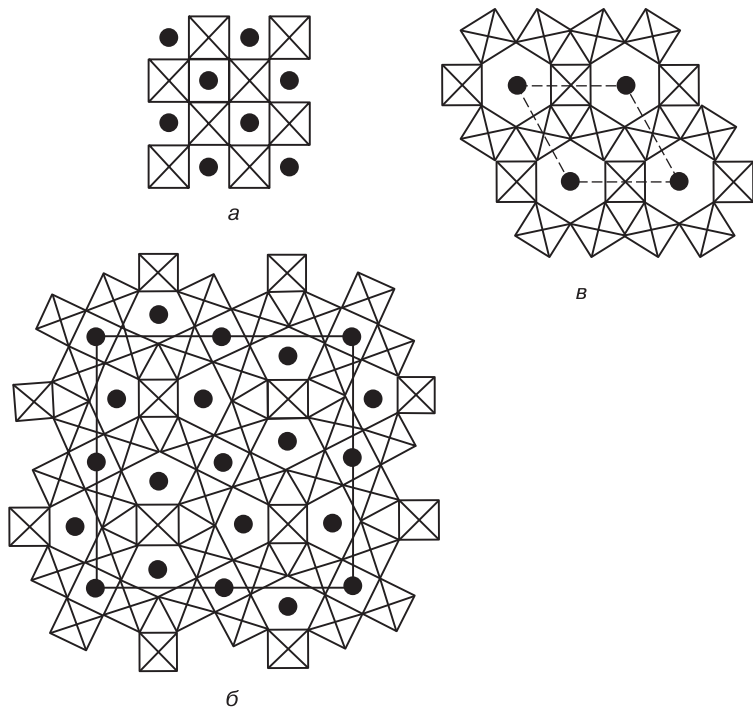
Канальные соединения включения — это прежде всего *оксидные* и *фторидные бронзы*, а также подобные им вещества. Наиболее изучены оксидные бронзы молибдена и вольфрама.<sup>34</sup> Структурными единицами оксидов являются октаэдры  $MO_6$ , тетраэдры  $MO_4$  и пентагональные бипирамиды  $MO_7$ , которые соединены

<sup>31</sup> Типичными молекулярными клатратами являются газовые гидраты. Они были открыты в 1987 г. и состоят из молекул воды, связанных водородными связями и играющих роль «хозяев», и молекул-«гостей» — газов или легкокипящих жидкостей ( $O_2, N_2, Ar, Xe, Br_2, Cl_2, SF_6, H_2S, CH_4, C_3H_8, CHC_{13}$  и др.). Внешне газовые гидраты напоминают снег или рыхлый лед, но устойчивы при температурах несколько выше  $0^\circ C$ .

<sup>32</sup> Соединения щелочноземельных металлов ( $CaB_6$ ) являются диэлектриками или полупроводниками, а соединения лантаноидов ( $LnB_6$ ) проявляют проводимость металлического типа.

<sup>33</sup> Среди интеркалатов имеются сверхпроводники: продукты внедрения  $Li$  в  $\beta$ -фазы  $MX$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $X = Cl, Br$ ) со слоями  $\dots X-M-N-N-M-X \dots$  имеют  $T_{кр}$  от 12 до  $24 K$ .

<sup>34</sup> Для  $Mo$  и  $W$  помимо устойчивых и хорошо изученных ди- и триоксидов (коричневые  $MO_2$  и зеленоватые или желтые  $MO_3$ ) известны несколько «промежуточных», интенсивно окрашенных оксидов: синий  $WO_{2,9}$ , красно-фиолетовый  $WO_{2,72}$ , темно-синие  $MoO_{2,889}$ ,  $MoO_{2,875}$ ,  $MoO_{2,800}$ , темно-коричневый  $MoO_{2,750}$ , красно-фиолетовый ( $\gamma$ -модификация) или фиолетовый ( $\eta$ -модификация)  $MoO_{2,750}$ . Эти соединения — дальтони́ды, а не бертолли́ды, так как имеют очень узкие области гомогенности и состав, который может быть записан в виде рациональных формул ( $Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_5O_{14}, Mo_{17}O_{47}, Mo_4O_{11}$ ).



**Рис. 2.18.** Виды каналов в оксидных бронзах: а — тетрагональные, б — пентагональные, в — гексагональные

вершинами между собой. Соединение осуществляется таким образом, что в оксидах (кроме  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ) несколько октаэдров (3, 4, 5 или 6) объединяются в циклы и образуют широкие пустые туннели, проходящие через структуру вдоль оси  $c$  кристалла (рис. 2.18).<sup>35</sup> Внедрение атомов в каналы и делокализация электронов придают соединениям металлический блеск, интенсивную окраску, благодаря чему эти материалы и называли оксидными бронзами.

<sup>35</sup> В туннели могут входить атомы других металлов, предпочтительно электроположительных (щелочных, щелочноземельных), а также ионы аммония и др., образуя соединения состава  $\text{M}_x\text{MoO}_3$ . Величина  $x$  не может быть большой, поскольку эффективный диаметр каналов ограничен и не способен заметно увеличиваться при внедрении «гостя». Внедрение металлов в каналы приводит к частичному восстановлению Mo или W.

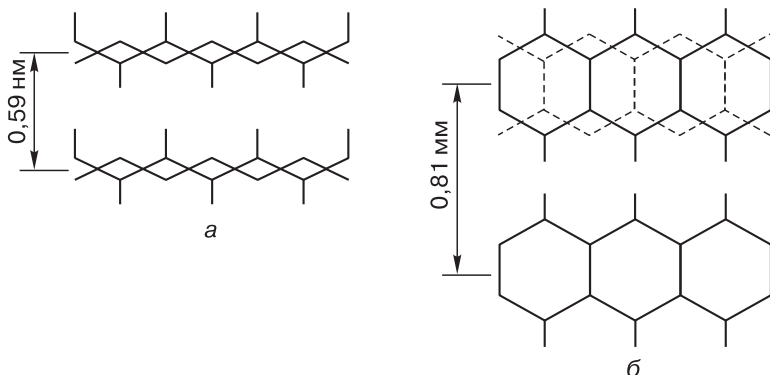
*Интеркалаты* — слоистые соединения «гость–хозяин». Для образования интеркалатов «хозяин» сам должен быть слоистым. Таковыми из простых веществ является графит, а из соединений — дихалькогениды металлов, многие силикаты и др. В первом случае слои образованы сеткой атомов, во втором — координационными полиэдрами (тетраэдры в  $\text{CuTe}$ , октаэдры в  $\text{TiS}_2$ , тригональные призмы в  $\text{NbS}_2$  и т. п.). В слоистых соединениях с координационными полиэдрами можно выделить слои центральных атомов и примыкающие к ним с обеих сторон слои лигандов, причем слой лигандов одной плоской структуры соседствует со слоем лигандов другой аналогичной плоской структуры, образуя благодаря отталкиванию слоев лигандов друг от друга некое плоское пустое пространство. Если лиганд — кислород, то отталкивание слоев лигандов проявляется довольно сильно, и слоистые структуры стабилизируются только при наличии атомов электроположительных «гостей».

Перечень основных слоистых кристаллов дан на с. 63 и в разд. 3.3. Наиболее изучены слоистые соединения, образуемые *графитом*, структура которого описана на с. 356. Межслоевое расстояние в графите составляет 0.335 нм. Образование интеркалатов сопровождается увеличением расстояния между слоями графита. Графит образует слоистые соединения тремя путями:

- 1) ковалентным связыванием с атомами углерода;
- 2) переносом заряда от слоев атомов углерода или к ним;
- 3) переносом заряда от ковалентно связанных гетероатомных слоев или к ним.

Образование двухэлектронной ковалентной связи атомов С графита возможно с электроотрицательными элементами — фтором, кислородом, а также с гидроксидом. Продукты взаимодействия называют соответственно фторидами или оксидами (к последним также применимо название «графитовые кислоты»).

Графит — соединение с  $sp^2$ -гибридизацией. Негибридизованная  $p$ -орбиталь направлена перпендикулярно плоскости углеродных слоев и перекрывается с орбиталями трех примыкающих атомов С. Вследствие делокализации  $\pi$ -электронов сам графит обладает высокой тепло- и электропроводностью. Образование соединений графита может приводить к разрушению  $\pi$ -электронной системы, падению электропроводности и нарушению планарности



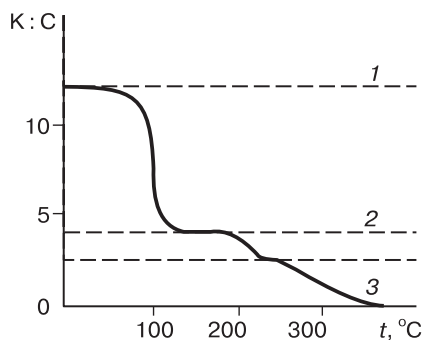
**Рис. 2.19.** Строение  $CF$  (а) и  $C_2F$  (б)

углеродных слоев. Слои становятся гофрированными, волнистыми (рис. 2.19), превращая фториды графита в двумерные полимеры.<sup>36</sup>

При образовании соединений с переносом заряда (интеркаляционных соединений) плоская структура графита сохраняется, а электронное взаимодействие гостя со слоями атомов углерода приводит к сильному увеличению электропроводности в направлении, параллельном слоям.<sup>37</sup>

<sup>36</sup> Оксиды графита получают при его нагревании в окислительной среде (растворы  $KMnO_4$ ,  $KClO_3$  и других сильных окислителей). При связывании кислорода или гидроксила черный цвет графита последовательно меняется на коричневый, зеленый и в итоге — на золотистый (состав конечного продукта отвечает формуле  $CO_2$ ). *Фториды графита* впервые были получены еще в 1934 г. Руффом и Бретшнайдером с помощью газообразного фтора. Как показали исследования Ватанабэ, существуют два стехиометрических фторида графита:  $C_2F$  и  $CF$ ; соединения  $CF_x$  при  $0.6 < x < 1.0$  представляют собой смеси  $CF$  и  $C_2F$ , а при  $0 < x < 0.6$  — смеси  $C_2F$  с  $C$ . Строго стехиометрических составов фторидов графита вообще достичь невозможно из-за образования у поверхности (в местах выхода «кромки» графеновых плоскостей) групп  $CF_2$  и  $CF_3$ .

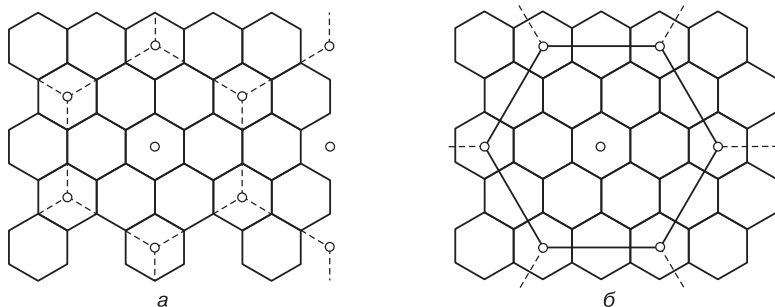
<sup>37</sup> Соединения с переносом заряда образуются с акцепторами электронов ( $H_2SO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $AsF_5$ ) или с донорами электронов ( $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Yb$  и т. д.). Последние были выделены Фреденхагеном в 1926 г. Первое выделенное соединение графита (Шауфхейтель, 1841 г., кипячением в концентрированной  $H_2SO_4$ ) было соединением с переносом заряда и имело состав  $C_{24}^+(HSO_4)_4^- \cdot 2H_2SO_4$  (гидросульфат графита). Оно, как видно из формулы, относится к соединениям третьего типа.



**Рис. 2.20.** Термогравиграмма разложения  $C_8K$ : 1 —  $C_8K$ , 2 —  $C_{24}$ , 3 —  $C_{40}K$

Особенность интеркационных соединений графита — образование регулярно построенных соединений даже при частичном заполнении пространства между слоями графита. Последовательное заполнение пустых пространств протекает так, что заполненные и пустые пространства чередуются регулярным образом. При постепенном удалении интеркалированных веществ из графита (деинтеркаляция) регулярность сохраняется: число пустых пространств между заполненными интеркалатом остается постоянным в пределах всего кристалла. Поэтому введено понятие *стадии интеркаляции*; номер этой стадии соответствует числу слоев графита, находящихся в регулярной структуре между слоями интеркалата. Наличие стадий интеркаляции связано с деформирующим действием «гостя» на кристаллическую решетку графита. Проявление стадийности можно проследить по гравиграммам образования или разложения интеркалатов (рис. 2.20). Регулярность иногда сохраняется до весьма высоких стадий (10 и более). Атомы металлов между слоями атомов углерода занимают вполне определенные места в углах шестиугольников. Для Li эти шестиугольники меньше по размеру, чем для K, Rb, Cs, но в любом случае их размеры связаны с размерами шестиугольников, образованных атомами углерода (рис. 2.21). Следует отметить, что при интеркалировании слои графита несколько смещаются, и структура АВАВАВ превращается в АМАМАМ (М — слой «гостя»).

Учитывая особенности образования соединений графита, легко понять их стехиометрический состав. Так, небольшой по размерам

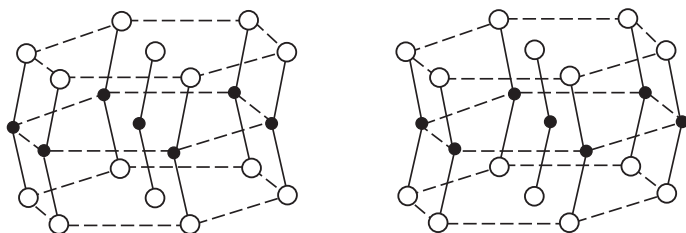


**Рис. 2.21.** Структура интеркалата  $C_6Li$  (а) и  $C_8K$  (б)

атом лития образует  $C_6Li$  (первая стадия, насыщение),  $C_{12}Li$  (вторая стадия),  $C_{18}Li$  (третья стадия) и т. д. Более крупные атомы K, Rb, Cs дают соединения бронзового цвета  $C_8M$  (первая стадия, насыщение),  $C_{24}M$  (вторая стадия), черные соединения  $C_{36}M$  (третья стадия),  $C_{48}M$  (четвертая стадия),  $C_{60}M$  (пятая стадия).<sup>38</sup> Под давлением и при шаровом помоле смесей могут быть получены более насыщенные металлами интеркалаты, например  $LiC_3$  и  $LiC_2$ . Обратимая интеркаляция лития в графит и некоторые слоистые оксиды используется в процессах зарядки–разрядки литий-ионных аккумуляторов (разд. 7.5).

Быстрое выделение интеркалированных веществ из межслоевого пространства графита при резком нагревании может вызвать расщепление графита. Таким путем получают особый материал — терморасширенный графит (разд. 6.1.3). В пределе можно выделить вещество, состоящее из мономолекулярных слоев — *графен* (разд. 6.1.2). Графен содержит на краях весьма активные атомы с нескомпенсированными связями. Случайное сворачивание графена может приводить к замыканию этих связей и образованию углеродных *нанотрубок* (разд. 6.1.4), *наноконусов* или *фуллеренов* (разд. 6.1.5).

<sup>38</sup> В соединениях  $C_{16}KCs$  и  $C_{16}RbCs$  (первая стадия) имеются, соответственно, чисто калиевые и чисто цезиевые; чисто рубидиевые и чисто цезиевые слои. Структура передается формулами ...C K C Cs C K C Cs..., ...C Rb C Cs C Rb C Cs...



**Рис. 2.22.** Строение слоистых дихалькогенидов переходных металлов

Графит — не единственное вещество, состоящее из плоских сеток атомов.<sup>39</sup> Дихалькогениды переходных металлов имеют состав  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ ) и образуют гексагональные или ромбоэдрические слоистые структуры. Атомы  $\text{M}$  занимают тригонально-призматические или октаэдрические позиции между двумя слоями плотноупакованных атомов  $\text{X}$  (рис. 2.22). Эти  $\text{X-M-X}$ -сэндвичи набраны столбиками вдоль гексагональной оси  $c$ . Внутри групп  $\text{MX}_2$  — сильные ковалентно-ионные связи, между отдельными группами — слабые ван-дер-ваальсовы.

Дихалькогениды образуют три группы интеркалатов:

- а) с молекулами типа оснований Льюиса ( $\text{NH}_3$ , амины, пиридины);
- б) с катионами металлов или комплексными катионами ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}^+$ );
- в) с катионами и с нейтральными полярными молекулами, сольватированными в ван-дер-ваальсовой щели.<sup>40</sup>

В перезаряжаемых литиевых химических источниках тока положительным электродом могут служить слоистые соединения  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др. (разд. 7.5). Все слоистые соединения способны при определенных условиях образовывать микро- или нанотрубки, а некоторые видоизменяются в фул-

<sup>39</sup> Синтезированы соединения, содержащие кроме атомов  $\text{C}$  атомы  $\text{B}$  или  $\text{N}$ .  $\text{BCN}$ -графит имеет свойства, которых нет ни у графита, ни у  $\text{BN}$ . Так, при нагревании он переходит в кубическую модификацию со структурой алмаза. По электропроводности  $\text{BC}$  и  $\text{BC}_x\text{N}_y$  приближаются к металлам.

<sup>40</sup> При внедрении атомов происходит расширение кристаллической решетки: у соединения  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x < 1$ ) при  $x = 1$  расширение достигает 10 %. Внедрение щелочных металлов приводит к частичному восстановлению  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ .



лереноподобные молекулы (разд. 6.1.5). Эти вещества образуют своеобразный класс наноматериалов, в частности соединения включения.

## 2.2. Поликристаллы

Поликристалл — твердое тело, состоящее из разориентированных друг относительно друга, имеющих одну и ту же кристаллическую структуру зерен (кристаллитов). Образование кристаллитов связано с механизмом кристаллизации. Вне зависимости от того, из какой фазы протекает кристаллизация (из раствора, расплава, пара или из другого твердого вещества, при полиморфном переходе или термическом разложении), она обычно охватывает большое число центров кристаллизации. Разные центры могут образовываться в разное время, а образующиеся в них зародыши новой твердой фазы могут расти с несколько отличающейся скоростью. Образующиеся на начальных стадиях микрокристаллы могут иметь правильную форму и четкую огранку, хотя и ориентированы друг относительно друга по-разному. Однако после пересечения (смыкания) отдельных зародышей, что также происходит не одновременно, их форма определяется уже не законами роста кристаллов, а взаимным распределением в пространстве и различиями размеров.

Кристаллиты не всегда являются полностью бесформенными. Как и для монокристаллов, для них характерно образование форм, близких к иголкам, столбикам, пластинкам, равноосным полиэдрам. При этом степень разупорядочения может также меняться, и при определенных условиях выделяются поликристаллы, обладающие *текстурой* (от латинского *textura* — связь, строение), т. е. содержащие сходно ориентированные по какому-либо кристаллографическому направлению кристаллиты одинаковой формы.

Текстура может возникать непосредственно при кристаллизации (текстура роста) за счет того, что механизм образования всех кристаллитов и внешние условия при кристаллизации одинаковы, или в результате внешних воздействий при рекристаллизации. Выделяют *осевую* и *плоскую* текстуру: в первом случае близкую ориентацию имеют какие-либо кристаллографические оси кристаллитов, во втором — какие-либо кристаллографические плос-

кости.<sup>41</sup> Наличие и характер текстуры сильно влияет на многие свойства поликристаллов: механическую прочность, оптические, магнитные, электрические и другие характеристики. Особенность поликристаллов — неоднородное распределение примесей, которые накапливаются на межфазных границах. Это вызывает ряд нежелательных эффектов, например усиление коррозии.

Под *керамикой* обычно понимают изделия и материалы, получаемые спеканием порошков. Более современное понимание керамики значительно шире и включает материалы, получаемые в процессах химического осаждения из газовой фазы и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (разд. 5.3.1), а также методом реакционного спекания и с помощью физических и химических методов нанесения покрытий (разд. 5.2.2 и 5.3.2), если они близки по структуре к материалам, получаемым спеканием. Существует несколько подходов к классификации керамики. По характеру связей в образующих керамику веществах ее подразделяют на керамику с *ионной* связью и керамику с *ковалентной* связью. По числу фаз керамика делится на *однофазную* и *многофазную*, или керамический композит. Однофазная керамика мало отличается от поликристаллов.

По размеру зерен принято выделять *грубую* керамику (крупнозернистая) и *тонкую* керамику. Классификация по макроструктуре включает *плотную* керамику и *пористую* керамику. Керамика может быть *объемной* (массивная) или в виде керамических *покрытий*. В отличие от поликристаллов керамика может содержать стекловидную фазу.

Основные классы керамики по ее составу включают:

- а) *силикатную* керамику;
- б) *оксидную* керамику;
- в) *неоксидную* керамику (карбидная, боридная, нитридная, силицидная, сульфидная, фторидная и др.).

Вообще изменение свойств порошков при уменьшении размеров отдельных частиц и свойств поликристаллов при уменьшении размеров зерен часто происходит по особым законам: в случае

---

<sup>41</sup> Осевая (столбчатая) текстура характерна, например, для вольфрама, получаемого химическим осаждением из газовой фазы, причем столбики перпендикулярны плоскости подложки. Кристаллиты циркония, образующегося при иодидном рафинировании, имеют форму крупных полиэдров.

поликристаллов большое значение имеют строение и свойства границ зерен и поверхности раздела. Любая поверхность раздела может рассматриваться как двумерный дефект, поскольку атомы на поверхности имеют отличную от атомов в объеме кристалла свободную энергию; это различие может достигать  $2.0 \text{ Дж/м}^2$ .

Принято различать *внешнюю* и *внутреннюю* поверхности раздела.<sup>42</sup> Внешняя поверхность разделяет твердое тело и подвижную среду и неизбежно содержит какое-то количество адсорбированных компонентов среды. Внутренняя поверхность (в некоторых русских руководствах рекомендуют ее называть границей раздела) адсорбированных компонентов внешней среды, как правило, не содержит и находится между двумя твердыми телами. Внутренние поверхности раздела по типу структуры разделяемых ими областей кристалла одного состава могут быть:

- а) межзеренными (интеркристаллитными);
- б) межблочными;
- в) интердоменными (антифазными).

Кроме того, они могут разграничивать две твердых фазы.

*Кристаллит*, кристаллическое зерно — монокристалл, не имеющий характерной кристаллической огранки — одна из основных форм существования монокристаллов (другие формы — пленки, усы, дендриты). Отличие кристаллических зерен от блоков состоит в степени их разупорядочения друг относительно друга: одинаковые кристаллографические плоскости соседних блоков образуют между собой небольшой угол (градусы или доли градуса), в то время как зерна могут быть разориентированы очень сильно (десятки градусов). Кристаллы с блочной структурой относят к монокристаллам, в то время как имеющие зернистую структуру — к поликристаллам.

Ферромагнитные домены — самопроизвольно намагниченные до насыщения части объема ферромагнетика — имеют размер 10–100 мкм, сегнетоэлектрические домены — области самопроизвольной однородной поляризации сегнетоэлектрика — 0.1–10 мкм. Межзеренные и межблочные границы резко отличаются от интердоменных границ: переход от структуры одной ориентации к другой в зернистых поликристаллах осуществляется в пределах

---

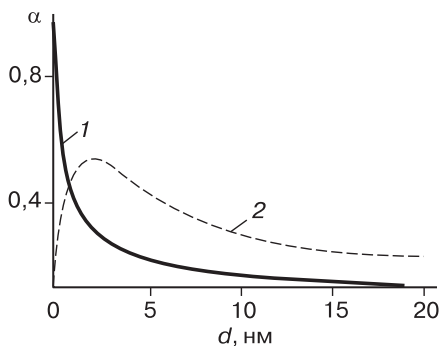
<sup>42</sup> В английском языке, в отличие от русского, понятия внешней и внутренней поверхности передаются разными терминами: *surface* и *interface*.

нескольких (в предельном случае всего двух) межатомных расстояний, а области изменения магнитных моментов занимают по ширине десятки и сотни межатомных расстояний. Несмотря на отсутствие прямых методов определения толщины межзеренных границ считается, что интердоменные границы являются «толстыми», а межзеренные — «тонкими». В том и другом случаях правильнее рассматривать пограничные объемные области, имеющие разупорядоченную структуру. Большая толщина границ облегчает наблюдение и исследование доменов.

Границы между двумя твердыми фазами могут быть *когерентными*, *некогерентными* и *полукогерентными*. При полном соответствии в межатомных расстояниях в одной и другой фазах граница когерентна, а поверхностная энергия имеет наименьшее значение (не более  $0.015 \text{ Дж/м}^2$ ). При этом создаются идеальные условия для *эпитаксии* и *топотаксии* — образования монокристаллических тонких (толщиной в monoатомный слой) и толстых пленок. Примером является структура  $\text{NiAl}(100) \parallel \text{Ni}(100)$ . Полукогерентные границы образуются, когда соответствие структуры или ориентации не является полным. При эпитаксиальном росте металлов на металлах такие границы характеризуются или искажением приграничных областей (растяжением и сжатием межатомных связей), или образованием дислокаций. Полукогерентными можно считать и малоугловые границы между блоками, причем чем больше разупорядочение, тем выше поверхностная энергия.

Межзеренные границы в поликристаллах нельзя считать неподвижными, поскольку при отжиге происходят заметное перемещение границ и уменьшение их протяженности или площади. Крупные, более устойчивые зерна растут, а мелкие исчезают за счет различия в поверхностной энергии. Происходит процесс *рекристаллизации*, сопровождающийся также уменьшением внутренних напряжений поликристалла.

Подвижностью обладают и интердоменные границы некоторых кристаллов, причем это свойство все шире применяется на практике в устройствах переработки информации. Монокристаллические пленки или тонкие пластинки магнитноодноосных ферритов могут содержать  $10^6$ – $10^7$  на квадратный сантиметр цилиндрических доменов, имеющих малые размеры и способных перемещаться в слабых полях. Отсутствие или наличие доменов можно



**Рис. 2.23.** Зависимость объемной доли ( $\alpha$ ) трояных стыков (1) и межзеренных слоев толщиной 1 нм (2) от размера кристаллитов  $d$

использовать как двоичный код для записи информации и получать таким образом до  $10^6$ – $10^7$  бит. Технические средства, обеспечивающие генерирование и уничтожение цилиндрических доменов, их перемещение и регистрацию, уже созданы.

Уменьшение размеров кристаллитов значительно меняет вклад пограничных областей между ними. Объемные доли границ раздела, границ зерен и трояных стыков выражаются уравнениями:

$$\Delta V_{\text{ГР}} = 1 - [(d - s)/d]^3,$$

$$\Delta V_{\text{ГЗ}} = [3s(d - s)^2]d^3,$$

$$\Delta V_{\text{ТС}} = \Delta V_{\text{ГР}} - \Delta V_{\text{ГЗ}},$$

где  $d$  — средний диаметр кристаллитов,  $s$  — толщина границ раздела ( $\sim 1$  нм). Величина  $\Delta V_{\text{ТС}}$  резко возрастает при  $d < 10$  нм. С уменьшением размеров кристаллитов до 2 нм объемная доля межзеренных слоев возрастает до 88 % (рис. 2.23). С ростом доли границ раздела плотность материала падает, поскольку в пограничных областях регулярная кристаллическая решетка сильно искажена. Подвижность границ у наноструктурированных материалов значительно выше, чем у грубозернистых материалов. Коэффициенты диффузии могут превышать коэффициенты самодиффузии на несколько порядков, а коэффициенты диффузии примесей могут быть на два порядка ниже, чем у грубозернистых материалов.

## 2.3. Аморфные тела, стекла и ситаллы

Аморфные материалы характеризуются разупорядоченным расположением атомов, отсутствием в структуре *дальнего* порядка. Вместе с тем это не бесструктурные вещества, поскольку *ближний* порядок у них прослеживается.<sup>43</sup> Стекло — лишь одна из разновидностей аморфных материалов, его главной отличительной чертой служит способ получения и присущая многим стеклам прозрачность. Правда, современные технологии включают напыление из газовой фазы, воздействие ударных нагрузок, облучение нейтронами и другие методы. Функциональные стекла и композиты на основе стекол (например, фосфóры) получают методом золь–гель.

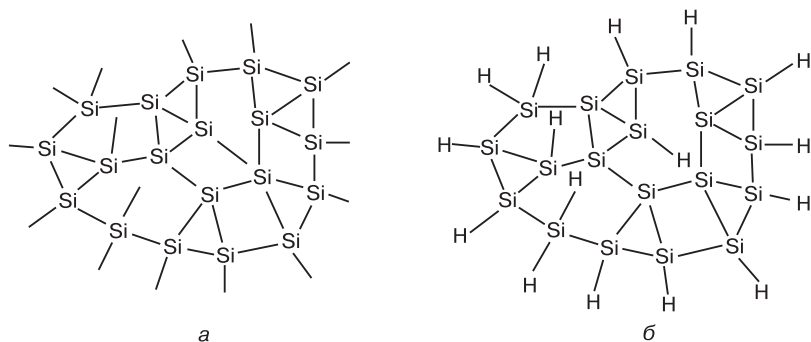
Согласно современным представлениям, различия между аморфными материалами и стеклами определяются скоростью охлаждения расплава, которую необходимо достичь для получения сравнительно массивного образца — с линейными размерами более 1 мм. Расплавы хороших стеклообразователей характеризуются скоростями ниже 10 К/с, плохих стеклообразователей — от  $10^2$  до  $10^4$  К/с, а расплавленные предшественники некоторых материалов могут быть превращены в аморфное состояние при скоростях охлаждения более  $10^4$  К/с.

В аморфном состоянии легко получаются отдельные простые вещества, если они могут образовывать полимерные структуры с ковалентной связью.<sup>44</sup> К простейшим аморфным материалам относятся «сплавы» кремния и германия с газами — водородом,

---

<sup>43</sup> Аморфные материалы ранее определяли как продукты переохлаждения жидкостей. В 80-е годы утвердилась концепция, согласно которой большинство неорганических веществ (или даже все они) могут быть получены в аморфном состоянии, причем помимо переохлаждения (закаливания) жидкости существует большое число других методов достижения разупорядочения в твердых веществах.

<sup>44</sup> Аморфным является, например, красный фосфор, в полимерной структуре которого каждый атом фосфора связан с тремя другими атомами. Сера, способная образовывать в кристаллических структурах циклические структуры  $S_6$ ,  $S_8$  и  $S_{12}$ , может переходить в неупорядоченное пластическое состояние. Селен, также образующий гофрированные циклы  $Se_8$ , способен образовывать стекло. Менее устойчивые аморфные полимерные фазы образуют кремний, мышьяк, сурьма и висмут.



**Рис. 2.24.** Схематическое представление структуры аморфного (а) и гидрогенизованного Si (б)

азотом, фтором и др. Впервые они были получены в 1969 г. и с 1985 г. стали обозначаться формулами  $a\text{-Si:H}$ ,  $a\text{-Ge:F}$ ,  $a\text{-Si:H,F}$ ,  $a\text{-Si,Ge:H}$ ,  $a\text{-C,Si:H}$  («а» — сокращенное слово «аморфный»). Атомное отношение  $\text{H:Si}$  у аморфного кремния может меняться от близких к нулю значений до 0.55, хотя указанное значение не является предельным, а лишь достигнуто на практике. Структура этих веществ своеобразна (рис. 2.24) и включает помимо тетраэдрических фрагментов кристаллической решетки Si- или Ge-группы  $\equiv\text{SiH}$ ,  $\equiv\text{SiH}_2$ ,  $-\text{SiH}_3$  и  $(\text{SiH}_2)_n$ .<sup>45</sup>

В композициях сравнительно устойчивых металлических стекол обязательно присутствует элемент, способный образовывать

<sup>45</sup> В «сплавах» с газами не все связи кремния или германия (каждый из атомов этих элементов способен образовывать по четыре связи) реализованы, и вещество содержит свободные, «висячие» связи. Наличие этих связей и приводит к разупорядочению, одновременно изменяя электронную структуру и реакционную способность «сплава». Аморфный гидрогенизированный или фторированный кремний — один из перспективных функциональных материалов для электроники. По характеру электропроводности и электронно-оптическим свойствам  $a\text{-Si:H}$  близок к халькогенидным полупроводникам и может найти широкое применение в различных приборах и устройствах. Аморфные углеродно-кремниевые пленки  $a\text{-C,Si:H}$ , полученные методом плазмохимического разложения полифенилметилсилоксана, обладают высокой химической стойкостью и хорошими механическими свойствами, прозрачны в широком спектральном диапазоне и могут служить идеальным материалом для защитных покрытий в различных МЭМС и НЭМС. Аморфные «сплавы» с водородом получены для мышьяка и сурьмы.

каркасную структуру (В, Si, Р и др.). Многие составы металлических стекол являются функциональными, в частности магнитными, материалами. Наиболее изучены *оксидные* стекла. Именно для них Захариазеном разработана модель непрерывной неупорядоченной сетки. Модель предполагает наличие непрерывного трехмерного неупорядоченного, но и не совсем бесструктурного каркаса, а также энергетическое подобие стекла и кристалла, т. е. наличие ближнего порядка — координационных полиэдров (разд. 2.1.1). Последние сочленяются между собой с помощью мостиковой связи, причем в стекле сочленение носит случайный характер, а в кристалле — полностью упорядочено.

По Захариазену, который в 1932 г. выдвинул модель «непрерывной нерегулярной сетки», имеется несколько условий стеклования:

- мостиковый атом кислорода должен быть связан не более чем с двумя атомами металла;
- координационное число атомов металла должно быть низким;
- полиэдры  $\text{MO}_n$  должны соединяться только вершинами, но не ребрами или гранями;
- при образовании трехмерной структуры, по крайней мере, три вершины любого полиэдра  $\text{MO}_n$  должны быть общими с соседними полиэдрами.

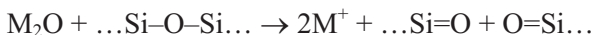
Модель обладает предсказательной силой: зная характер связей в кристалле и строение кристалла, можно с определенной вероятностью предсказывать возможности стеклования того или иного расплавленного вещества. Помимо модели непрерывной нерегулярной сетки структуру стекол представляют с помощью кластерной модели и модели трехцентровых связей, которые здесь не рассматриваются.

Типичными стеклообразующими оксидами являются  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_3\text{O}_5$ . Все эти оксиды образуют полимерные структуры с мостиковым атомом кислорода. Диоксиды кремния и германия, а также силикаты и германаты в кристаллическом состоянии содержат тетраэдры  $\text{SiO}_4$  или  $\text{GeO}_4$ , связанные мостиковыми атомами кислорода в упорядоченные структуры. При быстром охлаждении расплавов полного упорядочения структуры не происходит, полимерная структура сохраняется, но в ней образу-



ются пустоты и кольца с различным числом тетраэдров. Ближняя структура сохраняется, а дальняя исчезает.

При введении в  $\text{SiO}_2$  *модификаторов* — оксидов щелочных или щелочноземельных металлов пространственная сетка связанных тетраэдров начинает разрыхляться далее, поскольку реакция



приводит к уменьшению числа мостиковых атомов кислорода. Катионы при этом входят в относительно большие пустоты структуры и располагаются вблизи атомов кислорода. Увеличение концентрации катионов приводит к дальнейшей деполимеризации, более сильному разрыхлению структуры, о чем можно судить по снижению вязкости силикатного расплава, содержащего катионы, и по возрастанию коэффициента термического расширения стекла. Наконец, при определенной степени деполимеризации или разрыхления объемная сетка или ее фрагменты не образуются вовсе, и стекло становится неустойчивым.

Характер связывания катионов с силикатным каркасом (слабая ионная связь) и неупорядоченность структуры определяют высокую подвижность катионов во многих стеклах и ионную проводимость стекол.<sup>46</sup>

Добавки оксидов щелочных металлов в  $\text{B}_2\text{O}_3$  ведут себя сначала несколько иначе. До достижения концентрации добавок в 30 % они лишь увеличивают координационное число бора с трех до четырех без образования концевых атомов кислорода, то есть без деполимеризации и разрыхления исходной структуры. При этом вязкость расплава растет, а коэффициент термического расширения уменьшается. При введении большего количества катионов, начиная примерно с 50 %-го содержания оксидов щелочных металлов, координационное число начинает уменьшаться; при КЧ 3 (70 %) боратная система ведет себя аналогично силикатной.

<sup>46</sup> Введение небольшого количества фторидов в  $\text{SiO}_2$  не меняет характера стеклообразования. Атомы фтора входят в координационную сферу кремния, образуя тетраэдры  $\text{SiO}_3\text{F}$ . Добавки фторидов щелочных металлов в определенной концентрации вызывают реакции типа



Оксид бора вообще обладает рекордной стеклообразующей способностью: получить кристаллы из расплава или стекла удастся только под давлением.

К сравнительно новым стеклообразующим системам относятся  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{TeO}_2\text{--BaO--PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--BaO--PbO}$ , системы на основе титанатов, молибдатов и вольфраматов.

Пространственная малоупорядоченная структура аморфного вещества может формироваться также за счет довольно слабых водородных связей — примерами тому может послужить образование стеклообразной массы концентрированных  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.

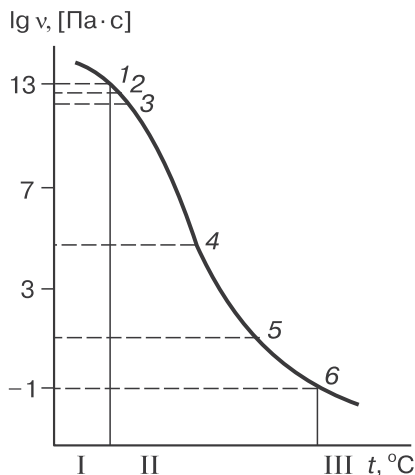
Для стекол, как и для кристаллов, характерно образование дефектов. Многие стекла имеют своеобразную микроструктуру с размерами неоднородностей порядка десятков и сотен микрометров. Незначительная кристаллизация вызывает появление опалесценции. К структурным дефектам стекол на атомно-молекулярном уровне относятся немостиковый атом неметалла ( $=\text{O}$ ,  $-\text{F}$ ,  $=\text{S}$  и др.), вакансии атомов неметалла, нарушения КЧ центрального атома, пероксидный мостик и пероксидный радикал в оксидных стеклах ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}-$  и  $-\text{Si}-\text{O}-\text{O}$ ).

Как уже указывалось ранее (разд. 2.1.1), в качестве мостиковых атомов могут выступать сера, селен, теллур, а также фтор. Закономерности образования аморфных фаз в халькогенидных и фторидных системах изучены меньше, чем в оксидных, но в главных чертах совпадают.<sup>47</sup>

Важной характеристикой стекол является их *устойчивость*. Стекло — термодинамически неравновесная фаза и при определенных условиях кристаллизуется, однако этот процесс имеет особенности.

---

<sup>47</sup> Тетрафторид циркония — каркасный полимер, образованный додекаэдрами  $\text{ZrF}_8$ . Все восемь окружающих атом циркония атомов фтора являются мостиковыми, причем сочленение додекаэдров происходит вершинами ( $\beta$ -фаза) и отчасти ребрами ( $\alpha$ -фаза). Поэтому  $\text{ZrF}_4$  и родственные ему по структуре тетрафториды могут выделяться в аморфном состоянии. Галогенидные стекла образуются также в системах, содержащих  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{LaF}_3\text{--BaF}_2$  ( $\text{PbF}_2$ ),  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  и др. Халькогенидные стекла получены в системах  $\text{As--S}$ ,  $\text{As--Se}$ ,  $\text{Si--Te}$ ,  $\text{Ge--Se}$ ,  $\text{As--Te--I}$ ,  $\text{Ge--Te--I}$ .



**Рис. 2.25.** Характеристические температуры стеклообразующих систем: 1 — нижняя температура отжига, 2 — температура трансформации ( $T_t$ ), 3 — верхняя температура отжига, 4 — температура размягчения, 5 — рабочая температура, 6 — температура плавления; I — хрупкое твердое тело, II — вязкая область, III — расплав

При охлаждении большинства расплавов ниже точки плавления исходного кристалла происходит кристаллизация, причем переохлаждение расплава (разница между температурой жидкости и точкой плавления) не превышает  $(0.15\text{--}0.35)T_{\text{пл}}$ . Фрагментарность структуры аморфных материалов и неравноценность отдельных фрагментов приводят к тому, что аморфные материалы не имеют температуры плавления. Аморфное вещество — переходное состояние между жидкостью и кристаллом, причем строение и свойства твердого вещества в этом состоянии даже при одинаковом составе могут быть различными. Один из признаков систем, склонных к образованию стекол, — способность к значительному *переохлаждению* расплава.

*Характеристические температуры* перехода расплава в стекло или твердого стекла в расплав зависят от метода их определения. Так, dilatометрическим методом (по относительному удлинению образцов) при повышении температуры со скоростью 3 К/мин определяют температуру трансформации  $T_t$ , а при охлаждении рас-

плава — температуру стеклования  $T_g$  (см. рис. 2.25). Вязкость стекла при температуре стеклования составляет примерно  $10^{13}$  пз. Величина  $T_g$  тем выше, чем больше скорость снижения температуры  $W$ . Для силикатных стекол выведено уравнение, связывающее эти параметры:

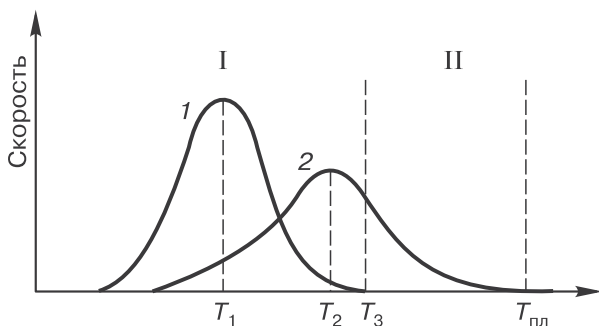
$$T_g, K = 1/[C_1(1 - 0.03 \lg W)],$$

где  $W$  выражено в К/с, а постоянная  $C_1$  зависит от состава стекла. Величина  $T_g$  для хороших стеклообразователей составляет  $(0.6-0.8)T_{пл}$ .<sup>48</sup> Чем меньше отношение  $T_g/T_{пл}$ , тем слабее стеклообразующая способность и тем менее устойчиво аморфное состояние. Для аморфных металлических сплавов это отношение составляет 0.3–0.5. Температура стеклования наночастиц, как показано на примере частиц  $TiO_2$  диаметром 2–5 нм, вследствие размерного эффекта отличается от значений для массивных материалов.

Область размягчения стекла со стороны низких температур характеризуют температурой *исчезновения хрупкости*  $T_h$ , а со стороны высоких температур — температурой *текучести*  $T_f$ . Величина  $T_h$  несколько ниже  $T_g$ . Если вязкость при  $T_g$  равна  $10^{13}-10^{14}$  пз, то при  $T_f$  она примерно соответствует  $10^9$  пз. Вообще вязкость — одна из важнейших характеристик стеклообразующих систем. Вещества, не склонные к полимеризации и образованию аморфных фаз, в расплавленном состоянии имеют сравнительно малую вязкость (порядка десятых и сотых долей пуаза) вне зависимости от их температуры плавления. Вязкость расплавленных стеклообразователей, наоборот, довольно велика ( $10^{15}$  пз для  $B_2O_3$ ,  $10^6$  пз для  $As_2O_3$ ,  $BeF_2$  и  $GeO_2$ ,  $10^8$  пз для  $SiO_2$ ).

После охлаждения большинство стекол содержит зародыши кристаллических фаз, поэтому при повышении температуры выше температуры *кристаллизации*  $T_c$  (близка к  $T_f$ ) происходит образование кристаллических фаз. О некоторых общих особенностях кристаллизации стекол свидетельствует рис. 2.26. Из рисунка видно, что ниже температуры плавления существует некото-

<sup>48</sup> Температура трансформации (°C) для  $SiO_2$  равна 1180,  $GeO_2$  — 537,  $BeF_2$  — 320,  $B_2O_3$  — 287,  $As_2S_3$  — 120, Se — всего 31. Величина  $t_g$  для фтороцирконатных стекол меняется от 300 °C для состава 62 %  $ZrF_4$ , 33 %  $BaF_2$  и 5 %  $LaF_3$  до 250 °C для пятикомпонентного состава, содержащего фториды Zr, Ba, La, Al и Li.



**Рис. 2.26.** Температурная зависимость скорости гомогенного образования кристаллических зародышей (1) и скорости роста кристаллов (2); I — зона кристаллизации, II — зона переохлаждения

рая температурная зона, в которой скорость образования зародышей кристаллической фазы равна нулю — зона переохлаждения. Именно в ее пределах возможно формование изделий из стекла без опасения, что оно подвергнется кристаллизации. Протяженность этой зоны, как и зоны образования зародышей, различна для различных систем.

Сильно различаются и скорости роста зародышей кристаллической фазы: для обычных силикатных стекол эти скорости составляют  $\sim 10^{-7}$  м/с, в то время как для металлических стекол — 1 м/с. Поэтому для получения силикатных или кварцевых стекол достаточно скорости закаливания 0.1 К/с, а для металлических —  $\sim 10^6$  К/с.

*Критическая скорость закаливания* — важнейшая характеристика стекол — это минимальная скорость снижения температуры расплава, при которой кристаллизация в ходе образования твердого аморфного материала не протекает. Значения критической скорости зависят от состава стекол. Например, у многих фтороцирконатных стекол она находится в пределах 4–8 К/с; у кварцевых и силикатных — 0.1 К/с; у металлических стекол первого поколения —  $10^6$  К/с. В то же время скорость роста зародышей кристаллической фазы у стекол трех типов образуют обратный ряд. От величины критической скорости закаливания зависит *критический* (максимальный) *размер* получаемого изделия из стекла. Некоторые стекла могут быть получены только в виде тонких пленок.

При переходе к наноразмерам устойчивость стекол возрастает.

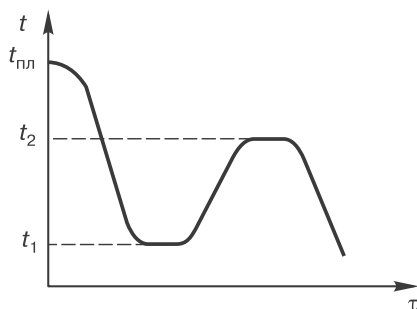
Переход к нанометровым размерам способствует стабилизации аморфного состояния. Однако не любое аморфное состояние полностью бесструктурно. Стекло, получаемое охлаждением расплава, микроскопически неоднородно. Это следует из образования более или менее регулярных микроскопических ямок при травлении в кинетическом режиме (когда нет условий для полирующего травления), а также из возможности формирования стеклокристаллических материалов. Экспериментально установлено, что структура наноразмерных металлических стекол отличается от структуры обычных стекол такого же состава. Кроме того, и в обычных стеклах имеются нанообласти. К наноматериалам относят нанопористые стекла, фотонные стекла и некоторые электрохромные материалы.

Под *стеклокристаллическими* понимают материалы, полученные направленной кристаллизацией стекол при их термической обработке.<sup>49</sup>

Ситаллы по существу являются композиционными материалами, так как содержат стекловидную матрицу и одну или несколько кристаллических фаз с минимальным размером частиц до 2–3 мкм или меньше. Доля кристаллической фазы может составлять до 90–95 %. Кристаллизация стекол при образовании ситаллов может быть двух видов: неравномерной и равномерной. Если число центров кристаллизации невелико, то такими центрами могут быть частицы на поверхности, и кристаллизация протекает на поверхности или в приповерхностных слоях. При сравнительно большой концентрации центров кристаллизации — порядка  $10^{12} \text{ см}^3$  — процесс образования кристаллической фазы протекает равномерно по всему объему исходной стеклянной заготовки.

---

<sup>49</sup> Хотя способность стекол к кристаллизации известна довольно давно, а направленная кристаллизация сотни лет применялась для получения опаловых, рубиновых и авантюриновых стекол (отличаются очень малой концентрацией кристаллической фазы), широко использовать эту способность для получения новых материалов стали только в 1950-х годах, когда сначала американской фирмой Dow Corning, а затем другими фирмами за рубежом были разработаны материалы под названием «пирокерам», «девитрокерам», «стеклокерам», а в нашей стране появились ситаллы и шлакоситаллы. С начала 1960-х годов производство стеклокристаллических материалов стало промышленным. Термин «ситалл» впервые ввел И. И. Китайгородский, профессор МХТИ им. Д. И. Менделеева.



**Рис. 2.27.** Температурный режим образования ситалла;  $t_1$  — температура образования кристаллических зародышей,  $t_2$  — температура роста зародышей

Для каждого стекла существуют температурные области, в которых образование зародышей кристаллической фазы (центров кристаллизации) и рост зародышей протекают с наибольшими скоростями. В соответствии с этим выбирают режимы получения стеклокристаллических материалов (рис. 2.27). Стекломассу после варки охлаждают до температуры образования зародышей, выдерживают при этой температуре и затем нагревают до температур, отвечающих максимальным скоростям роста кристаллов. Концентрация зародышей определяется температурой и длительностью выдерживания, а размер кристаллов и их объемная доля в конечном материале — длительностью выдерживания при температуре роста кристаллов.

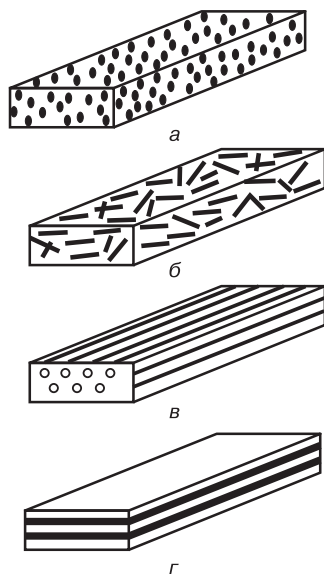
Для промотирования роста кристаллической фазы обычно вводят мелкодисперсные добавки оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.) или металлов (Cu, Ag, Au, Pt). Процесс можно инициировать УФ-облучением, что позволяет также проводить формообразование физико-химическими методами. После облучения через маску заданной конфигурации многие ситаллы, образовавшиеся в литийсодержащих стеклах, растворяются значительно быстрее, чем исходное стекло, и могут быть селективно вытравлены специально подобранными реагентами.<sup>50</sup>

<sup>50</sup> Интересным видом стеклокерамики являются композиции, содержащие кристаллы слюды и имеющие своеобразную микроструктуру — типа «карточного домика», с хаотически размещенными в стеклянной матрице микропластинками слюды. Такая микроструктура или мешает развитию трещин, или меняет характер их разветвления, уменьшая объем поврежденной при механическом воздействии зоны. Это позволяет проводить механическую обработку заготовок из стеклокерамики.

Подобные ситаллам материалы можно получать методом порошковой (керамической) технологии: сначала изготавливать из стекла гранулят, а затем в присутствии связки формировать и спекать изделия с одновременной кристаллизацией. Для получения исходных стекол можно использовать золь–гель-технологиию (разд. 5.3.1).

## 2.4. Композиты

Наноматериалы и нанокомпозиты — новая область материаловедения, все больше привлекающая внимание специалистов и имеющая перспективы очень быстрого роста.<sup>51</sup> Композиты представляют собой твердые материалы, содержащие не менее двух компонентов и имеющие четкие границы между фазами компонентов. Композиты могут быть гранулярными, волокнистыми или слоистыми (рис. 2.28). Гранулярные характеризуются наличием *матрицы* (сплошная фаза) и *наполнителя* (дисперсная фаза), между кото-



**Рис. 2.28.** Основные типы наполнителей композитов: *а* — гранулярные; *б* — игольчатые; *в* — волокнистые; *г* — слоистые

<sup>51</sup> Термин «нанокомпозиты» был введен только в конце 1980-х годов. Однако интерес к нанокомпозитам на основе полимеров растет экспоненциально с середины 1990-х годов. Рынок таких нанокомпозитов ежегодно увеличивается в среднем на 24 % и, как ожидалось в 2007 г., к 2011 г. должен был достичь 500–800 млн долл. США.



рыми и существуют межфазные границы. В случае волокнистых композитов наполнителем можно считать волокна, а матрицей — связующее. Своеобразными слоистыми композитами можно считать интеркалаты. Существуют более сложные формы композитов.

Композиты классифицируют по химическому составу матриц, размеру и форме частиц наполнителей, способам укладки частиц наполнителей и др. Наиболее распространены полимерные, керамические и металлические матрицы, на основе которых созданы полимер-керамические, полимер-металлические, керамикометаллические (матрица — керамика) и металло-керамические (матрица — металл, сплав или интерметаллид) композиты. Существенно меньшее значение имеют нанокompозиты на основе стекол, хотя к таковым в полной мере относятся ситаллы (стеклокерамические композиты). В то же время введение, например, в барий-кальций-силикатное стекло нанотрубок BN (~4 мас. %) методом горячего прессования повышает прочность на 90 %, а трещиностойкость — на 35 %. Между матрицей и наполнителем существует взаимодействие, причем характер этого взаимодействия определяет устойчивость и другие свойства композита. Считается, что взаимодействие не должно быть ни очень сильным, ни очень слабым, а обеспечивать оптимальное распределение функций каждой фазы.

Нанокompозиты имеют больше разновидностей, поскольку нанонаполнители могут вводиться в матрицу, в микрочастицы наполнителя, в межгранулярные слои, одновременно в матрицу и наполнитель. В зависимости от локализации наночастиц выделяют *интергранулярные* (наночастицы расположены между зернами) и *интрагранулярные* (внутри зерен) нанокompозиты. Выделяют также особые нанокompозиты (комбинации квантовых точек; наночастицы с оболочкой; дендримеры с наночастицами сверхрешетки и др.).<sup>52</sup>

Простые расчеты показывают, что при одинаковой объемной доле наполнителя переход от частиц объемом  $1 \text{ мкм}^3$  к частицам объемом  $1 \text{ нм}^3$  уменьшает расстояния между частицами на три

---

<sup>52</sup> Иногда к нанокompозитам относят материалы с поверхностным покрытием нанослоями или наночастицами; их называют *эндокомпозитами*.

порядка, увеличивает суммарную поверхность частиц на шесть порядков, а плотность частиц (их число в единице объема) — на девять порядков. Резко — на четыре порядка — возрастает величина межфазной поверхности. Расстояние между сферическими частицами наполнителя диаметром  $d$  определяется уравнением:

$$s = d [(\pi/6\Phi)^{1/3} - 1],$$

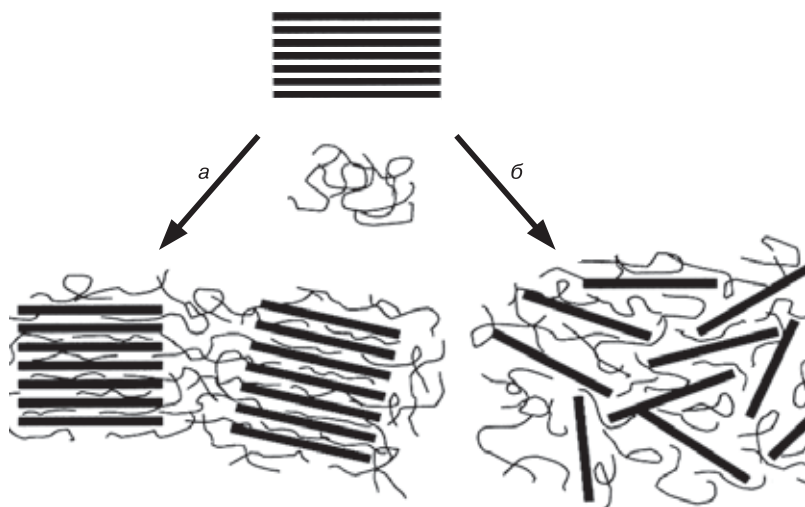
где  $\Phi$  — объемная доля частиц наполнителя. Нетрудно посчитать, что при  $\Phi = 15\%$  и  $d = 10$  нм величина  $s$  составляет всего 5 нм.

В случае обычных наполнителей важнейшими параметрами, влияющими на структуру и свойства полимерной матрицы, считаются:

- состав частиц (химический и минералогический);
- размер частиц, распределение частиц по размерам, расстояния между частицами;
- форма частиц (сферическая, волокнистая, пластинчатая), отношение длины к ширине или диаметру частиц;
- поверхностные свойства частиц (удельная поверхность, тип связи с матрицей, сродство с реагентами-стабилизаторами или гидрофильность, каталитическая активность, склонность к образованию зародышей кристаллов);
- твердость и абразивное действие частиц при введении в матрицу, способность диспергироваться в матрице.

Нанокompозиты отличаются от обычных композитов. Во-первых, характерный размер наночастиц (не более 100 нм) сопоставим с размером и радиусом инерции макромолекул полимерной матрицы (типичный диаметр спиралей полимерных цепочек составляет около 40 нм). Наночастицы могут инкорпорироваться в кристаллы полимеров или в сетку из спутанных полимерных цепочек. Во-вторых, наночастицы обеспечивают высокую удельную межфазную поверхность, что ведет к более сильному взаимодействию с матрицей. Это резко повышает роль межмолекулярного взаимодействия. В результате композит становится не столько «полимерным матричным материалом», сколько «полимерным межфазным материалом», поскольку доля межфазных образований достигает значительных величин.

Полимерные, керамические и металлические композиты могут быть подразделены на *наноструктурированные* и *нанонаполненные*. К первым относят однофазные материалы, образующие мас-



**Рис. 2.29.** Схема образования интеркалатов (а) и композитов с частицами расщепленной глины (б)

сивные изделия и содержащие наноразмерные зерна, кристаллиты, агрегаты или домены. Во вторую группу входят типичные композиты, у которых можно различить матрицу и наполнитель.

Одним из наиболее изученных классов нанокомпозитов являются полимеры с наполнителями из слоистых силикатов и алюмосиликатов (глины, см. разд. 2.1.1). Примерная схема их образования показана на рис. 2.29. Они имеют ряд отличий: низкий порог перколяции (0.1–2.0 об. %); наличие межчастичных корреляций (ориентации и положения) уже при низких концентрациях наполнителей; большое число частиц в единице объема ( $10^6$ – $10^8$  мкм<sup>-3</sup>); большая межфазная поверхность единицы объема частиц; малые расстояния между частицами (10–50 нм при содержании ~1–8 об. %); сопоставимость размеров наночастиц наполнителей с расстоянием между этими частицами и релаксационным объемом полимерных цепочек [23].

Среди методов получения этих композитов наиболее часто используют матричный синтез, интеркаляцию полимеров и мономеров («предполимеров») из раствора, интерактивную полимеризацию *in situ*, интеркаляцию полимеров из расплава. Лучшее распределение в матрице обеспечивается функционализацией наночастиц

с помощью ПАВ или привитых молекул органических веществ. Наночастицы служат центрами кристаллизации полимеров. Получены вспененные композиты с добавками. Добавки наночастиц слоистых алюмосиликатов улучшают механические характеристики полимеров: модуль Юнга может повыситься вдвое, прочность на растяжение — до 150 % от свойственной ненаполненному полимеру. Отмечено повышение прочности на изгиб и ударной прочности, снижение величины удлинения до разрыва (исключение — полиуретан с монтмориллонитом). Улучшаются барьерные свойства (снижаются газопроницаемость и растворимость, возрастает устойчивость в растворителях), повышается термостойкость, снижается скорость выделения тепла при горении, фотодеградация полимеров. Добавки позволяют регулировать способность полимеров к биодegradации [24].<sup>53</sup>

Введение природных минеральных нанотрубок (галлуазит и др.) повышает модуль изгиба, прочность на изгиб и на растяжение, ударную прочность и уменьшает горючесть. Все больше внимания уделяется композитам с наполнителями из углеродных нанотрубок и нановолокон (разд. 6.1.4).<sup>54</sup> Нанокompозиты на основе промышленных полимеров и УНТ радикально отличаются от композитов с обычными наполнителями и от композитов с наполнителями из других наночастиц. Эти отличия связаны с размерами, формой, теплофизическими, химическими и транспортными свойствами нанотрубок, с их развитой поверхностью. Нанотрубки, обладая малой плотностью, имеют значительную удельную поверхность и поверхность, отнесенную к их объему, характеризуются очень большим отношением длины к диаметру. Многие виды УНТ обладают рекордно высокими механическими характеристиками, электропроводностью и теплопроводностью. По набору полезных

---

<sup>53</sup> Нанокompозиты с наполнителями из глины в 2005 г. занимали 24 % рынка нанокompозитов по объему продаж, причем предсказывалось увеличение их доли в последующие годы.

<sup>54</sup> Установлено, что действие наполнителей локально и во многих случаях связано, главным образом, со своеобразным структурированием полимеров. Вокруг нанотрубок образуется довольно толстое (значительно превышающее диаметр самих нанотрубок) покрытие, которое и меняет механические свойства исходных полимеров. Кристаллизация полимеров под действием углеродных нанотрубок может приводить к образованию глобулярных или ламелярных кристаллов, а также периодических структур типа «шашлык».

свойств УНТ не имеют аналогов, а композиты с УНТ образуют особый класс. Повреждения УНТ в процессах формования композитов традиционными методами обычно не происходит. Материалы с УНТ в принципе могут принадлежать и к наноструктурированным (например, «лес» УНТ), и к нанонаполненным.

Нитевидные электропроводные наночастицы придают композитам электропроводность, причем порог перколяции (концентрация наполнителя, при которой образуется сетка из электропроводных частиц наполнителя и начинает расти электропроводность композита) достигается при очень малой объемной доле наполнителя.<sup>55</sup> Помимо наночастиц глины, углеродных нановолокон и нанотрубок, наполнителями полимерных нанокомпозитов служат наночастицы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и некоторых других оксидов. Существуют гибридные нанокомпозиты, содержащие, например, частицы глины и УНТ в полимерной матрице или частицы металлов и УНТ в керамической матрице. Созданы *препреги* (полуфабрикат композитного пластика — пропитанная смолой ткань из полимерных, углеродных, керамических или стеклянных волокон), содержащие наночастицы. Введение наночастиц различной природы и формы часто приводит к синергизму добавок.

Основными областями применения нанокомпозитов в 2005 г., по данным компании Bayer, были автомобилестроение (29 %), энергетика (28 %), производство упаковочных материалов (19 %), получение покрытий (14 %) и защита от электромагнитного излучения (8 %).

## Темы для проверки знаний по материалу главы 2

1. Кристалл и признаки кристаллического строения.
2. Атомное строение кристалла. Элементарная ячейка. Атомная и молекулярная кристаллическая решетка.
3. Понятие координационного числа, координационной сферы и координационного полиэдра. Основные типы таких полиэдров.

---

<sup>55</sup> Нанокомпозиты на основе металлов могут иметь более низкий коэффициент термического расширения, чем сами металлы. Так, введение 4 мас. % многослойных углеродных нанотрубок в Al уменьшает КТР в широком диапазоне температур (от  $-155$  до  $+255$  °C) на 12–14 %.

4. Концевые и мостиковые атомы. Островные, цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные неорганические соединения.
5. Законы огранки кристаллов.
6. Индексы Миллера.
7. Виды симметрии кристаллов.
8. Квазикристаллы.
9. Понятие пространственной решетки. Элементарная ячейка. Влияние размеров частиц на параметры элементарной ячейки.
10. Примитивная, базоцентрированная, гранецентрированная, объемноцентрированная кубическая решетки.
11. Анизотропность кристаллов.
12. Понятие о дефектах кристаллической решетки.
13. Точечные дефекты кристаллов.
14. Линейные дефекты кристаллов. Вектор Бюргерса.
15. Поверхностные дефекты кристаллов.
16. Влияние размера частиц на строение кристаллов.
17. Понятие изоморфизма.
18. Твердые растворы и их виды.
19. Определение нестехиометрического соединения. Отличительные свойства такого соединения.
20. Соединения «гость–хозяин» (соединения включения) и их виды.
21. Особенности интеркалатов.
22. Слоистые соединения.
23. Поликристалл. Кристаллит. Текстура и ее виды.
24. Керамика и ее классификация.
25. Межфазные и межзеренные границы в поликристаллах. Влияние размеров кристаллитов на свойства поликристаллов.
26. Аморфные тела и стекла. Аморфные «сплавы» с газами.
27. Понятие критической скорости охлаждения и критического размера при получении стекол.
28. Строение стекол.
29. Характеристические температуры стекол.
30. Стеклокристаллические материалы. Основные приемы их получения.
31. Понятие о композитах. Наноккомпозиты.

## Глава 3

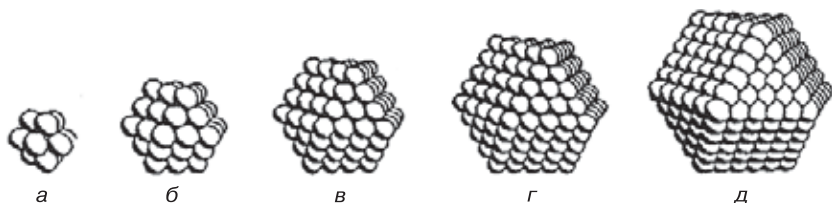
# МОРФОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

---

### 3.1. Наночастицы и порошки

По классификации, предложенной в работе [3], шкала размеров веществ и материалов начинается с атомов и 2–3-атомных молекул, включает по возрастающей молекулы типа фуллеренов, икосаэдрические металлические кластеры, нанокристаллические материалы, субмикроскопические материалы и, наконец, крупнозернистые материалы. Наиболее малые размеры среди наночастиц имеют *кластеры*. Этот термин имеет несколько значений. В химии под кластерами (кластерными соединениями) понимают многоядерные комплексные соединения, основу структуры которых составляют связанные между собой атомы металла с окружением из лигандов. В физике кластер — система из слабосвязанных атомов или молекул (далее в пособии будет использовано именно это толкование). Размер кластеров обычно составляет 1–10 нм. Разделить частицы, составляющие кластер, на поверхностные и находящиеся в объеме можно только при определенном числе частиц в кластере  $N$ . Поэтому иногда кластеры подразделяют на две группы: атомные или молекулярные и твердотельные. Твердотельными считают кластеры с  $N > 50$ , хотя эта граница условна. В состав атомных и молекулярных кластеров могут входить ионы.

Лучше других изучены атомные металлические кластеры, которые делятся на гомометаллические (содержат атомы одного металла) и гетерометаллические. Для гомометаллических кластеров характерно существование магических чисел — определенного количества атомов  $N$ , образующих энергетически наиболее устойчивые частицы. Магические числа определяются выражением  $N = (10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)/3$ , в соответствии с которым  $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923$  и т. д. Величина  $n$  отвечает числу слоев (оболо-



**Рис. 3.1.** Идеализированное изображение металлических кластеров с магическим числом атомов; число слоев  $n$ : а — 1, б — 2, в — 3, г — 4, д — 5

чек) атомных кластеров (рис. 3.1).<sup>1</sup> Доля атомов на поверхности равна 92, 76, 63, 52 и 45 % соответственно.

Для кластеров и наночастиц свойственно образование квазипериодических структур (квазикристаллов, кристаллоидов). Такие структуры могут иметь оси пятого порядка, которые запрещены у обычных кристаллов и не соответствуют классическим 230 пространственным группам симметрии.

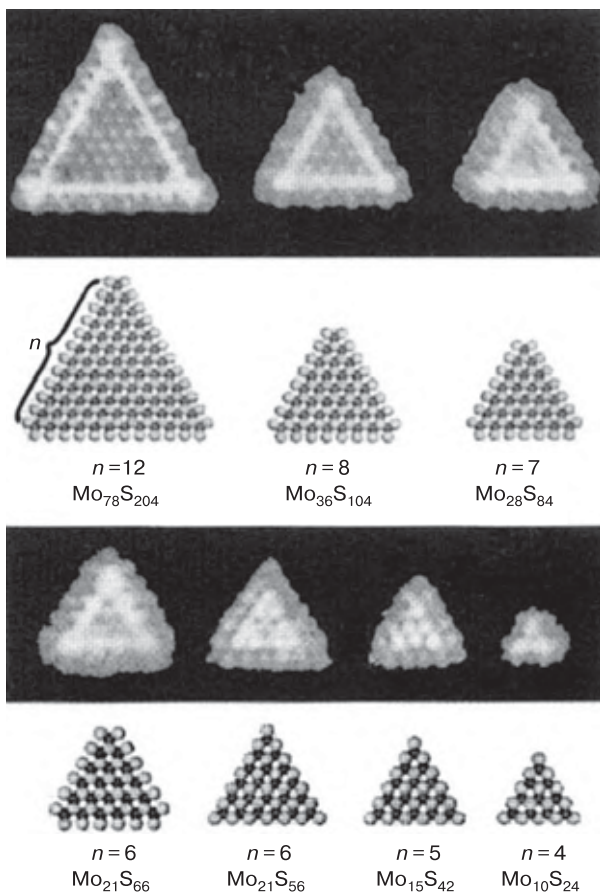
С изменением числа атомов в кластере немонотонно меняется не только устойчивость, но и некоторые термические свойства (разд. 4.3). Кластеры, образованные молекулами («собранные» из молекул), имеют свои особенности. Так,  $\text{MoS}_2$  способен образовывать плоские треугольные кластеры с разным числом атомов Mo, причем устойчивыми оказываются только некоторые из них (рис. 3.2). При этом стехиометрия кластеров отличается от соотношения 2 : 1.<sup>2</sup>

**Порошок** — это совокупность твердых частиц или агрегатов (агломератов), имеющих размер от 10 нм до 1 мм (0.010–1000 мкм). Порошки с размером частиц до 100 нм (0.100 мкм) условно относят к *ультрадисперсным*, с размером 0.1–10 мкм — к *тонкодисперс-*

<sup>1</sup> Многократно заряженные малые кластеры неустойчивы и могут самопроизвольно распадаться на однократно заряженные осколки. Явление получило название *кулоновский взрыв*. Двукратно заряженные кластеры стабильны лишь при условии, что число их атомов не ниже некоторого критического значения (30 для Pb, 52 для Ag).

<sup>2</sup> Кластеры, содержащие более 21 атома Mo, содержат на ребрах ( $10\bar{1}0$ ) атомы S, малые кластеры имеют ребра ( $\bar{1}010$ ) с переменным количеством S и вакансиями. Кластеры с атомным отношением Mo : S более 3.5 энергетически неустойчивы. Кластеры с вакансиями должны проявлять повышенную каталитическую активность в реакциях десульфуризации.





**Рис. 3.2.** Однослойные кластеры  $\text{MoS}_2$ : изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, и соответствующие им модели<sup>3</sup>

ным, 10–200 мкм — *среднедисперсным*, 200–1000 мкм — к *грубодисперсным*. Выделяют также группу *субмикронных* порошков с размером частиц не более 1 мкм. К *нанопорошкам* относят материалы с размером частиц не более 100 нм (это понятие эквивалентно ультрадисперсным порошкам). Существует несколько других классификаций порошков по размерам.

<sup>3</sup> Lauritsen J. V. et al. Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. P. 53–58.

Нанопорошки и наночастицы могут служить исходными материалами для реализации процесса сборки «снизу вверх». В этом состоит одно из их отличий от обычных частиц.

Первичная характеристика порошков — размер частиц. Поскольку частицы порошка могут иметь неправильную форму и отличаться по размерам, часто пользуются эквивалентными (условными) величинами и усредненными значениями. Простейший технический прием — ситовый анализ — не дает представления о форме частиц и лишь характеризует верхнюю границу размеров. Значения эквивалентного диаметра, определяемые разными методами (по светорассеянию, седиментационным методом и др.), отличаются друг от друга. Наиболее надежным методом определения размеров наночастиц является электронная и зондовая микроскопия.

Порошки отличаются не только по среднему размеру частиц, но и по распределению частиц по размерам. Так, выделяют *монодисперсные* (с узким фракционным составом) и *полидисперсные* порошки. Ситовый анализ позволяет определить фракционный состав порошков с размером частиц не менее 40 мкм, седиментационный — в пределах от 1 до 50 мкм, кондуктометрический — от 0.5 до 250 мкм. С помощью оптической и электронной микроскопии удастся установить размер частиц порошков в пределах соответственно 1–100 и 0.001–1 мкм.

Размер частиц порошков и распределение частиц по размерам тесно связаны с такой характеристикой, как *удельная поверхность*. Наиболее простой, надежный и распространенный способ ее определения — адсорбционный метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Пробу порошка вакуумируют, затем контактируют при низкой температуре с каким-либо газом, измеряют объем поглощенного пробой газа и по пересчетным уравнениям, зная поверхность, занимаемую молекулами или литром газа, находят удельную, отнесенную к грамму пробы, поверхность порошка. Чем меньше размер частиц, тем выше удельная поверхность материала. Так, для частиц  $\text{TiO}_2$  размером 23, 17 и 12 нм она равна соответственно 65, 95 и 125  $\text{м}^2/\text{г}$ . Взаимосвязь этой величины с размером частиц, однако, нельзя считать строгой, о чем свидетельствуют данные табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Характеристики порошков Ni и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  
полученных разными методами**

Метод	$d_{\text{ср}}$ , мкм	$s_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\rho_{\text{нас}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
Ni				
Электролиз	50	0.49	2.8	31
Разложение карбонила	5	0.71	2.3	26
Десублимация	0.05	8.82	0.45	5
Десублимация	0.015	25	0.4	4.5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>				
СВС	1.1	1.7	0.52	16
Печной синтез	0.75	2.5	0.52	16
Плазменный синтез				
основная часть порошка	0.05	37.5	0.1	3
Плазменный синтез				
аморфная часть порошка	0.017	109	0.03	1

Более того, величина  $s_{\text{уд}}$  не позволяет точно определить значение  $d_{\text{ср}}$ , хотя для частиц сферической формы справедливо уравнение  $d_{\text{ср}} = 6/\rho s_{\text{уд}}$ . О несовпадении значений  $d_{\text{ср}}$  (нм), найденных по методу БЭТ и из рентгенографических данных по уравнению Дебая–Шеррера (ДШ), свидетельствует их сопоставление для образцов ZrO<sub>2</sub>, полученных разными методами:

Образец	1	2	3	4
БЭТ	21.6	19.2	1.3	1.9
ДШ	5.8	4.4	7.2	13.1

Наибольшая величина  $s_{\text{уд}}$  (~3000 м<sup>2</sup>/г) свойственна углеродным наноматериалам, наименьшая насыпная плотность неорганических наноматериалов составляет ~0.01 г/см<sup>3</sup>.

Обычные порошки *структурно неоднородны*, причем чем меньше размер частиц порошка, тем в большей степени проявляется его структурная неоднородность. Структурно неоднородные порошки содержат агрегаты, образованные из первичных частиц за счет ван-дер-ваальсовых и капиллярных сил. Капиллярные силы вызывают конденсацию паров влаги в местах контакта частиц друг с другом, а поверхностное натяжение упрочняет контакт между частицами. Более того, при испарении влаги сцепление частиц может сохраняться за счет образования тонкой пленки растворимых веществ, например гидроксидов. Агрегаты могут образоваться и на стадиях синтеза порошков (при спекании веществ или при термическом разложении тех или иных солей) и остаться незатронутыми при измельчении.

Порошки характеризуют *насыпной плотностью*, которую находят по массе определенного объема порошка. Эта величина может быть в десятки и сотни раз меньше плотности массивного монокристалла (рентгеновской плотности, определяемой рентгенографически). Важным свойством порошков является его *текучесть* — способность свободно заполнять пресс-формы, тигли и т. п. Образование агрегатов снижает текучесть порошков. При этом чем меньше размер первичных частиц и их плотность, тем труднее преодолеть ван-дер-ваальсово сцепление, силы электростатического взаимодействия, упругую и пластическую деформацию, химическое и механическое связывание. Поэтому хорошей текучестью обладают порошки с размером первичных частиц больше 50 мкм. На текучести порошков отражается также их способность поглощать влагу.

Наиболее простая характеристика текучести — угол естественного откоса, который измеряют при насыпании порошка из воронки (ее горловина должна находиться на расстоянии 2.54 см от вершины формирующегося конуса). Свободнотекущие порошки при этом дают однозначную величину угла, в то время как склонные к слипанию — несколько различающихся углов. Коэффициент внутреннего трения у ультрадисперсных порошков в 2.0–2.5 раза выше, чем у обычных порошков.

Одна из технических характеристик порошков — *сжимаемость* — отражает изменение пористости под нагрузкой. Свойства прессуемых таблеток характеризует также *когезия* частиц,

связанная с сопротивлением таблеток уплотнению. По этим показателям нанопорошки отличаются от микропорошков, однако отличия определяются и составом. Нанопорошки оксидов металлов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), латуни и углерода дают более прочные таблетки, чем микропорошки, в то время как для порошков алюминия и вольфрама характерна противоположная зависимость. Для некоторых применений интерес представляют полые частицы и частицы с оболочкой (гибридные). Полые наночастицы могут быть полифункциональными за счет веществ, введенных в их внутреннюю полость, и служить «нанореакторами», а также средствами адресной доставки лекарств.<sup>4</sup>

Частицы с оболочкой из другого вещества подразделяются по составу на металлические (биосовместимые  $\text{Au}$  или  $\text{Ag}$  с покрытием из  $\text{SiO}_2$  как оптические маркеры и трассеры), оксидные ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с покрытием из  $\text{SiO}_2$  как магнитные маркеры и трассеры, а также для гипертермии;  $\text{SiO}_2$  с оболочкой из  $\text{VO}_x$  для термохромных покрытий), халькогенидные (квантовые точки  $\text{CdSe/CdS}$  и др. для электронных приборов), лантаноидные ( $\text{TiO}_2/\text{Eu}$  как флюоресцентные биологические маркеры и трассеры).

Гибридные наночастицы могут иметь несколько зерен одного состава в матрице другого состава. Существуют наноматериалы с частицами довольно сложных форм, например нанотрубки: нанотрубки, заполненные наночастицами ( $\text{C}_{60}@\text{C}$ -нанотрубка — УНТ с молекулами  $\text{C}_{60}$  во внутренней полости;  $\text{Au}@\text{MgO}$ -нанотрубка — нанотрубка из  $\text{MgO}$  с наночастицами  $\text{Au}$  во внутренней полости); тетраподы  $\text{ZnO}$ ; графит, интеркалированный  $\text{C}_{60}$ . К таким материалам можно также отнести мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с порами, заполненными другими веществами.

## 3.2. Покрытия и пленки

Под пленками понимают сплошные плоские слои толщиной до 200 мкм на поверхности какого-либо изделия (подложки). Однослойные пленки называют покрытиями, пленки толщиной до 1 мкм

<sup>4</sup> Химические процессы в «нанореакторах» отличаются от обычных (макромасштабных) из-за ограничений объема и влияния стенок «нанореактора». Подобные системы используются для синтеза наночастиц определенного размера и применяются в катализе.

в технологии электронных приборов считают тонкими, толщиной 1–25 мкм — толстыми. Пленки и покрытия толщиной 100 нм и менее называют нанофазными. Они могут быть толщиной в несколько десятых нанометра. Тонкие пленки (толщиной до сотен нанометров) обладают отличными от объемных частиц свойствами, что обусловлено большим отношением числа атомов приповерхностных слоев к числу атомов в объеме твердой фазы. Поверхностные атомы энергетически сильно отличаются от атомов в объеме, их избыточная энергия вызывает искажение кристаллической структуры приповерхностных слоев, которое можно рассматривать либо как двумерный и обладающий некоторой толщиной дефект идеального кристалла, либо как совокупность дефектов (разд. 2.1.2). Нанонаука и нанотехнология берут начало с изучения свойств тонких пленок и поверхностных слоев (середина 1950-х гг.).

Пленки и покрытия подразделяются на монокристаллические, поликристаллические и аморфные. Нанофазные монокристаллические пленки (толщина 10–100 нм) отличаются тем, что если они образованы нестехиометрическими соединениями типа твердых растворов внедрения или вычитания, то пределы областей гомогенности этих соединений могут быть шире, чем для массивных образцов. Более того, при толщинах пленок ~10 нм параметры их кристаллических решетки становятся меньше, чем для обычных кристаллов.

В виде тонких пленок легче получать неустойчивые модификации веществ (например, алмаз). Как существенно более разупорядоченный материал, по сравнению с объемными монокристаллами, монокристаллические пленки обладают повышенной пластичностью и большей прочностью. Пленки аморфных материалов также сильно отличаются от массивных образцов. Пленочное стекло уже при толщине 10–200 мкм обладает гибкостью и значительно более высокой прочностью, прозрачностью, термостойкостью, чем обычное. В технологии микроэлектроники монокристаллические пленки наносят на монокристаллические подложки. Границы между двумя монокристаллическими фазами могут быть когерентными, некогерентными и полукogerентными. При полном соответствии в межатомных расстояниях в обеих фазах граница когерентна, а поверхностная энергия имеет наименьшее значение

(не более  $0.015 \text{ Дж/м}^2$ ). При этом создаются идеальные условия для эпитаксии и топотаксии.

*Эпитаксию* (от греческого *epi* — на, *taxis* — порядок, расположение) — ориентированный рост на поверхности — при одинаковом составе пленки и подложки называют *гомозпитаксией* (автоэпитаксией), при различном составе пленки и подложки — *гетерозпитаксией*. Ориентированный рост одного кристалла внутри другого называют *топотаксией* (эндотаксией). Гомозпитаксиальный рост обычно протекает послойно и описывается механизмом Франка—Ван дер Мерве. При большом несоответствии структур подложки и осаждаемого вещества рост происходит с образованием островков по механизму Фольмера—Вебера. При незначительном несоответствии в параметрах кристаллической решетки (до 5–7 %) сначала происходит послойный рост, затем — островковый (механизм Странского—Крастанова). Эпитаксиальные структуры являются сильно неравновесными.

Для обозначения эпитаксиального роста указывают параллельные плоскости (плоскости срастания), примером является структура  $(100)\text{NiAl} \parallel (100)\text{Ni}$  с когерентными межфазными границами. Иногда указывают и направления в этих плоскостях. Например, ориентированный рост кремния на сапфире происходит при условии  $[112](111)\text{Si} \parallel [1100](0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ . На одной подложке возможен эпитаксиальный рост различно ориентированных пленок:  $[100](100)\text{Au} \parallel [100](100)\text{NaCl}$ ;  $[110](111)\text{Au} \parallel [110](100)\text{NaCl}$ .

При гетерозэпитаксии параметры кристаллических решеток пленки и подложки обычно отличаются не более чем на 10 % (или в целое число раз). Для многих гетерозэпитаксиальных систем свойствен *псевдоморфизм* — неустойчивое структурное подобие пленки и подложки. Чем больше отличия равновесных параметров и толщин пленки, тем сильнее возникающие в пленке напряжения, поэтому при определенной толщине эпитаксиальный рост сменяется образованием пленки с собственной неискаженной структурой. При малой толщине эпитаксиального слоя границы обычно когерентны. Изменение толщины пленки вызывает и изменение характера напряжений: в очень тонких пленках они распределены однородно, в сравнительно толстых — неоднородно. Полукогерентные границы образуются, когда соответствие структуры или ориентации не является полным. При отличиях пара-

метров более чем на 10 %, но менее чем на 90 % в пленке возникают искажения приграничных областей — растяжение и сжатие межатомных связей — или периодические дислокации несоответствия, причем чем больше отличие параметров, тем выше плотность дислокаций. Полукогерентными можно считать и малоугловые границы между блоками; увеличение разупорядочения повышает поверхностную энергию. Разработаны приемы *графоэпитаксии*.<sup>5</sup>

Уменьшение параметров кристаллической решетки при уменьшении размеров монокристаллов свойственно и монокристаллическим пленкам при снижении их толщины. Обычно приповерхностный слой неорганических веществ при температурах, которые существенно ниже точки плавления, прочнее объемных слоев, хотя температура плавления (размягчения) этого слоя ниже точки плавления массивных тел. В 2005 г. впервые был получен двумерный кристалл одноатомной толщины — графен (разд. 6.1.2). Несколько позднее были синтезированы однослойные кристаллы  $\text{MoS}_2$  (в действительности состоят из чередующихся слоев  $\text{S-Mo-S}$ , см. рис. 2.17),  $\text{WS}_2$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlCN}$  и др. Это открывает новые области исследования нанонауки, новые возможности в материаловедении наноматериалов и в нанотехнологии.

### 3.3. Нитевидные наноматериалы

*Нитевидными* в материаловедении условно принято называть образования, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более. К неорганическим нитевидным материалам относятся микро- и нанотрубки (НТ), микро- и нановолокна (НВ), микро- и наностержни, нитевидные полиэдрические частицы и усы, газофазные углеродные волокна и обычные углеродные волокна. В сечении нитевидные частицы бывают круглыми, овальными, уплощенными

<sup>5</sup> Графоэпитаксия (искусственная эпитаксия) — разновидность эпитаксии. Сущность ее состоит в ориентированном росте кристаллов на произвольной подложке с искусственно нанесенным на нее рисунком, наведенным тепловым полем или полем упругих напряжений. Метод предложен и впервые реализован Н. Н. Шефталем и Н. А. Бузыниным в 1972 г. Графоэпитаксия недавно была использована для ориентированного (параллельно друг другу) нанесения углеродных нанотрубок на подложку.

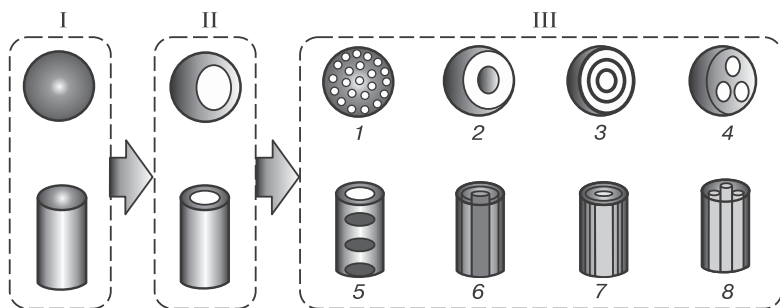


или полиэдрическими. В такой форме могут быть выделены многие неорганические вещества. *Нитевидные наночастицы* — образования, диаметр или наибольшая диагональ которых не превышает 100 нм.

*Наностержни* (нанопроволоки) — простейший вид нитевидных наночастиц. Они могут быть монокристаллическими, поликристаллическими или аморфными. В виде наностержней выделены металлы (Cu, Ag, Au, Pb, In, Sn, Pb, Sb, Bi, W, Fe, Ni, Pt, Pd), неметаллы (B, C, Si, Ge, Se, Te), оксиды ( $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ), сложные оксиды и металлалы ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ), нитриды (BN, AlN, GaN, InN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ), карбиды ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ), халькогениды ( $\text{CuS}$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{NiS}$ ), пниктиды ( $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaP}$ ) и др.

Ограненные нитевидные наночастицы (усы), как правило, являются монокристаллическими. Их образование происходит, когда скорость роста в одном кристаллографическом направлении значительно превосходит скорости роста в остальных. Условия роста могут создаваться искусственно, например экранированием части граней (боковых поверхностей) растущего кристалла адсорбированными веществами. Поликристаллические и аморфные наностержни чаще всего образуются при использовании матричных методов. В некоторых случаях возможно образование нитевидных наночастиц с плоскими атомными слоями, расположенными перпендикулярно оси частицы (морфология «стопка монет»). Формально их можно отнести к монокристаллическим, хотя обычно они отклоняются от идеальной структуры с равными межплоскостными расстояниями. Наностержни могут быть «составными» вдоль оси, т. е. состоять из фрагментов различного химического состава. Получают также наностержни с оболочками иного состава. По существу такие образования представляют собой своеобразные нанокомпозиты и имеют свою нишу практического применения.

*Нанотрубки* могут относиться к одному из четырех основных морфологических типов: бесшовные трубки с непрерывной внутренней полостью, волокна с сегментированной внутренней полостью (морфология бамбука), рулоны из свернутых атомных секток и образования с фрагментированной оболочкой из наложен-



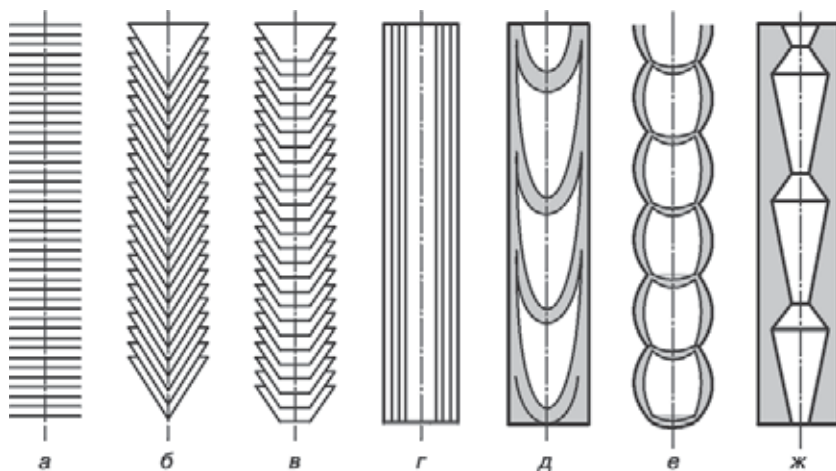
**Рис. 3.3.** Формы трубчатых одномерных материалов и их сферических аналогов: I — однофазные материалы (первое поколение), II — двухфазные материалы с внутренней полостью (второе поколение), III — многоуровневые структуры (третье поколение), 1 — макropористые, 2 — ядро в оболочке, 3 — многослойные, 4 — многокамерные, 5 — сегментированные, 6 — проволока в трубке, 7 — многослойные, 8 — многоканальные<sup>6</sup>

ных друг на друга слоев (морфология папье-маше). Углеродные нитевидные наночастицы могут иметь непрерывную внутреннюю полость и стенки из графеновых слоев, расположенных под углом к оси трубки (морфология «стопка ламповых абажуров»). Такие частицы относят и к трубкам, и к волокнам. Кончики нанотрубок бывают открытыми или закрытыми «шапочками». Нанотрубки рулонной структуры чаще выделяются с открытыми кончиками. Формы одномерных наноматериалов могут быть сложными (рис. 3.3).

Пустоты у сегментированных *нановолокон* могут иметь цилиндрическую, коническую или сферическую форму. Углеродные нановолокна часто выделяются с морфологией, напоминающей структуру бамбука (рис. 3.4). Еще чаще встречается «елочная» морфология (иногда называемая «рыбий скелет») со вставленными друг в друга коническими фрагментами. Конусы образованы одноатомными или двух-трехатомными графеновыми слоями, имеют закругленные вершины и часто соединяются друг с другом в основаниях.

Нанотрубкам родственны полые игольчатые наночастицы, причем различие между трубками и ограниченными полыми стержнями

<sup>6</sup> Zhao Y., Jiang L. Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 3621–3638.

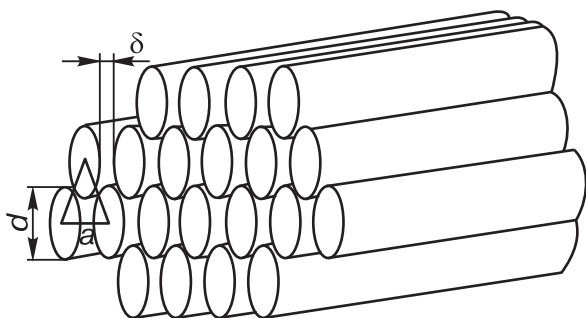


**Рис. 3.4.** Идеализированное строение нановолокон и нанотрубки: *а* — нановолокно «стопка монет», *б* — нановолокно елочного строения («рыбья кость»), *в* — нановолокно «стопка чашек» («ламповые абажуры»), *г* — нанотрубка («русская матрешка»), *д* — бамбукообразное нановолокно, *е* — нановолокно со сферическими секциями, *ж* — нановолокно с полиэдрическими секциями

часто бывает трудно установить. Полые иглы размером в несколько нанометров образуют, в частности,  $\text{ZnO}$  и  $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ .

Нитевидные наночастицы способны формировать большое число вторичных и третичных структур. К *первичным* относятся L-, Y-, X-образные частицы, разветвленные, кольцевые, змеевидные, спиральные структуры. Ко *вторичным* и *третичным* принадлежат сростки из параллельно расположенных наностержней и нанотрубок, сростки типа «цветок хризантемы», «птичье гнездо», двойные и более сложные спирали, бусо- и спрутообразные структуры.

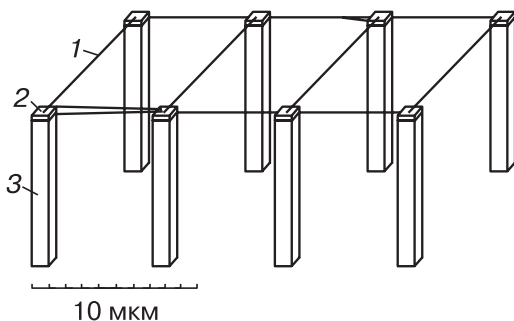
Для углеродных нанотрубок с небольшим числом слоев свойственно образование сростков, которые в сечении образуют правильную двумерную структуру с гексагональным расположением отдельных элементов и могут быть охарактеризованы постоянной *a* двумерной кристаллической решетки (рис. 3.5). Нитевидные наночастицы могут образовывать ансамбли в виде «леса» (разд. 6.1.4). Их удастся выстраивать на поверхности подложек с



**Рис. 3.5.** Идеализированная схема строения сростков однослойных углеродных нанотрубок

образованием различных тел — пластин, дисков, звезд, колец, башен, даже «телеграфных столбов с проводами» (рис. 3.6) и др. Такие структуры получены из Si, Ge и других веществ (см. метод пар–жидкость–кристалл в разд. 5.2.3).

Нанотрубки, как и наностержни, могут иметь оболочки, отличающиеся по химическому составу от состава первичной трубки. Их важной особенностью является также способность заполнять внутреннюю полость другими веществами. Синтезированы наночастицы, получившие название наностручков. Первыми из них были получены углеродные нанотрубки с молекулами фуллеренов во внутренней полости. В случае, например,  $C_{60}$  их обозначают



**Рис. 3.6.** Структуры типа «телеграфных проводов»: 1 — углеродная нанотрубка или сросток нанотрубок, 2 — слой катализатора, 3 — кремниевый столбик

как  $C_{60}@УНТ$ . Известны наностручки на основе нанотрубок неорганических веществ и более сложные нанотрубчатые структуры.

Нанотрубки способны образовывать слоистые вещества: графит, некоторые модификации S и P,  $\alpha$ -As,  $\alpha$ -Sb,  $\alpha$ -Bi, ромбоэдрический P, дихалькогениды металлов (разд. 2.1.1), некоторые бориды, карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, галогениды, нитридогалогениды, силикаты, алюмосиликаты, гидроксиды и двойные гидроксиды металлов. Расчеты показывают, что энергия деформации, вызывающая сворачивание однослойной частицы в нанотрубку, монотонно падает с ростом диаметра трубки.

Разработано несколько методов получения нанотрубок из *нитрида бора*: каталитическое разложение боразина  $B_3N_3H_6$  при 1000–1100 °C; отжиг смеси порошкообразных B и BN в парах Li; шаровой помол гексагонального BN или B в атмосфере  $NH_3$  с последующим высокотемпературным отжигом; нагревание смеси  $B_2O_3$  и активированного угля в присутствии каталитически активного Fe; химическое осаждение из газовой фазы по реакции  $BCl_3$  с  $NH_3$  и др. В 2008 г. были получены нанотрубки BN длиной более 1 мм. Близкими по структурному мотиву к УНТ и нанотрубкам BN являются нанотрубки BC и  $BC_2N$ . Получены нанотрубки  $WS_2$ ,  $MoS_2$  и  $NbS_2$ , выделены нанотрубки  $NiCl_2$ . Нанотрубки  $TiO_2$  в 1996 г. были синтезированы матричным методом, в 1998 г. — золь–гель-методом, а в 2001 г. — электрохимическим окислением Ti.

Кроме того, в Японии в 1998 г. была обнаружена необычная реакция образования нанотрубок  $TiO_2$  диаметром около 8 нм и удельной поверхностью до 400 м<sup>2</sup>/г в гидротермальных условиях. Получаемое вещество, как было показано позднее, в действительности представляло собой производные титановой кислоты  $H_2Ti_3O_7$  и имело рулонную структуру. Межслоевые расстояния составляли 0.75 нм, трубки были открытыми.

Гидротермальный метод в щелочной среде оказался наиболее простым и получил широкое распространение. С помощью этого метода можно синтезировать трубчатые структуры из солей этой и других титановых кислот, а также из сложных гидроксидов типа  $Na_xH_{2-x}Ti_2O_4(OH)_2$ . У метода появилось много разновидностей [29].

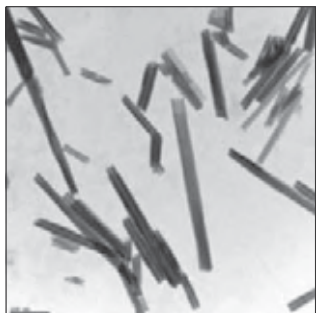
Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  и ряда других оксидов способны участвовать в реакциях ионного обмена.

Методом жидких матриц с использованием аминов или диаминов синтезированы нанотрубки  $\text{V}_2\text{O}_5-x$  рулонной структуры (длина некоторых образцов составляла 0.5–15 мкм, диаметр 15–150 нм) и полые иглы состава  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{47}$ ,  $\text{ZnO}$ . Матричным методом с использованием пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделены нанотрубки  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , наностержни  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Небольшое несовпадение в межатомных расстояниях в различных слоях сложных соединений приводит к возникновению напряжений и стремлению слоев свернуться в трубки или рулоны. Слой с большими значениями межатомных расстояний (и размерами элементарной ячейки) становится верхним. Известны нанотрубки *имоголита*  $\text{SiAl}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$  [более точно  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ ], их внешний и внутренний диаметр равен, соответственно, 2.4 и 0.9 нм (по другим данным 2.3 и 1.0 нм), длина составляет около 100 нм, удельная поверхность — 220–300 м<sup>2</sup>/г. Сворачивание слоев приводит к образованию нанотрубок типа «кресло» или «зигзаг» (разд. 6.1.2 и 6.1.3). Наиболее устойчивы нанотрубки с конфигурацией (12,0) и (8,8), поэтому нанотрубки такого строения легко воспроизводятся при синтезе. Промышленные месторождения нанотрубок имоголита встречаются в природе в почвах вулканического происхождения. Нанотрубки имоголита могут применяться как носитель катализаторов, молекулярное сито, адсорбент, наполнитель полимеров. Они имеют высокую емкость по отношению к  $\text{CH}_4$ .

Трубчатая структура *галлуазита* была обнаружена еще в 1950-х гг. Месторождения нанотрубок галлуазита имеются во Франции, в Бельгии, Китае и Новой Зеландии. Природные нанотрубки, выделяемые из глины, имеют внутренний диаметр 1–30 нм, внешний диаметр 30–200 нм и длину до 2 мкм. В отличие от углеродных нанотрубок, концы нанотрубок галлуазита открыты (рис. 3.7). Между своими слоями такие структуры могут содержать или не содержать гидратированную воду. Искусственно получаемый галлуазит значительно дороже природного.

Слоистая структура характерна для многих металлатов (титанаты, ванадаты, ниобаты). Асбестовые минералы *серпентин* и



**Рис. 3.7.** Микрофотография природных нанотрубок галлаузита<sup>7</sup>

хризотил также способны выделяться в виде нанотрубок. Еще в 1930 г. Л. Полинг (1901–1994) предположил, что склонность некоторых видов асбеста к образованию полых микроскопических усов связана с асимметрией кристаллического строения. Так, в структуре  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$  содержатся слои из сочлененных октаэдров  $\text{MgO}_6$  и слои из сочлененных тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Модуль Юнга нанотрубок имоголита находится в пределах 175–390 ГПа, что ниже значений для УНТ, нанотрубок  $\text{BN}$ ,  $\text{BC}_3$  и  $\text{BC}_2\text{N}$ , но примерно соответствует модулю Юнга нанотрубок  $\text{MoS}_2$  (~230 ГПа),  $\text{GaS}$  (~270 ГПа) и хризотила (~160 ГПа).

Нитевидные наночастицы, содержащие чередующиеся вдоль оси слои разного состава или состоящие из соосных слоев разного состава, могут обладать свойствами сверхрешеток.

Обнаружены целые классы соединений *со структурным несоответствием*. К таким веществам относятся, например, халькогениды ряда  $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ln}, \text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $\text{T} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $x = 0.08\text{--}0.28$ ;  $m = 1, 2, 3$  и сложные оксиды рядов  $\text{Ti}_\alpha(\text{AO})_{1+x}\text{CoO}_2$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{Bi}_\alpha(\text{A}_{0.75 \pm \varepsilon}\text{Bi}_{0.25 \pm \varepsilon}\text{O})_{(3+3x)/2}(\text{MO}_2)$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$ ). Выделены нанотрубки  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $(\text{W}, \text{Nb})\text{S}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{InS}$ . Уникальным представителем галогенидов среди нанотрубок является  $\text{NiCl}_2$ .

Оригинальный способ получения разнообразных нанотрубок из веществ, не имеющих слоистого строения, разработан В. Я. Принцем в Институте физики полупроводников СО РАН [31]. Основы способа описаны в разд. 5.5, с. 318.

<sup>7</sup> Du M., Guo B., Jia D. Polymer Int. 2010. V. 59. P. 574–582.

Многие нитевидные вещества вне зависимости от их строения могут быть получены матричными методами (разд. 5.6). Перед удалением матрицы они представляют собой покрытие на внешней поверхности наностержней или на внутренней поверхности нанотрубок.

Области применения некоторых нитевидных наноматериалов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

### Применение нанопроволок

Область применения	Состав	Метод получения	Диаметр, нм
Нанoeлектроника			
диоды	Si/GaN	ПЖК/ЛКМ	10–30
биполярные транзисторы	Si	ЛКМ	20–50
полевые транзисторы	InP/Si/CdS	ЛКМ/ХОГФ	5–75
устройства памяти	Fe/Co/Ni	матричный	~200
Оптоэлектроника			
лазеры	ZnO/GaN/CdS	ПЖК/ЛКМ	10–200
волноводы	ZnO/SnO <sub>2</sub>	ПЖК	40–350
фотодетекторы и переключатели	ZnO/InP	ПЖК/ЛКМ	20–60
светодиоды	InP/Si/GaN	ЛКМ/ПЖК	45
НЭМС			
сенсоры	Si/SnO <sub>2</sub> *	ЛКМ/ПЖК	10–20

ПЖК — метод пар–жидкость–кристалл; ЛКМ — лазерно-каталитический метод; ХОГФ — химическое осаждение из газовой фазы.

\*Кроме нанопроволок Si/SnO<sub>2</sub> есть данные о сенсорах из одномерных наночастиц металлов (Cu, Ag, Au, Pt, Pd), оксидов (CuO, CeO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO), некоторых металлов, оболочечных структур и др. [32].

Перспективы применения нанопроволок в сенсорике связаны с их большим отношением поверхности к объему, сопоставимостью длины с длиной целевых молекул (биомолекул), минимальным потреблением энергии и возможностью сочетания с МЭМС



и НЭМС. «Лес» из наностержней, например гидрофобизированного  $\text{ZnO}$ , или углеродных нанотрубок проявляет свойства супергидрофобного материала.

### 3.4. Пористые материалы

Пористыми называют материалы, имеющие объемную долю пустот от 0.2 до 0.95. Пористые материалы и тела делятся на микро-, мезо- и макропористые. *Микропористыми*, по определению ИЮПАК (Международный союз по чистой и прикладной химии), считаются тела с диаметром пор менее 2 нм, *мезопористыми* — от 2 до 50 нм, *макропористыми* — более 50 нм.<sup>8</sup> К микропористым материалам относятся, например, цеолиты, к макропористым — пористые стекла. В научной литературе принят также термин «нанопоры», обозначающий поры диаметром от 0.1 до 100 нм. Материал с нанопорами называют *нанопористым*.

Поры могут быть закрытыми (замкнутыми) и открытыми (проницаемыми). Материалы с закрытыми порами применяют для звуко- и теплоизоляции или в легковесных строительных конструкциях. Материалы с открытыми порами представляют интерес для применения в процессах разделения веществ, фильтрации, сорбции, катализа и фотокатализа. Некоторые нанопористые материалы могут применяться в энергетике, сенсорике, фотонике, биологии и медицине. Таким образом, пористые материалы могут принадлежать к строительным, конструкционным и функциональным.

Пористые материалы можно классифицировать по форме и характеру расположения пор. Поры могут быть нуль-мерными, одномерными (канальными) и трехмерными (разветвленными); открытыми и закрытыми; корпускулярными (между отдельными частицами, имеющими сферическую, дискообразную, стержневую и полиэдрическую форму) и губчатыми (цилиндрические, бутылкообразные и сферические поры). Геометрию и объем пор определяют по кривым адсорбции газов. В работах школы голландца Я. де Бура выделяют 15 типов пор.

<sup>8</sup> Классификация была предложена академиком М. М. Дубининым (1900–1993) и принята ИЮПАК в 1985 г. Существуют также супермикропоры с размером 0.7–2.0 нм и ультрамикропоры — 0.6–0.7 нм.

Наиболее распространенными микропористыми материалами являются природные и искусственные *цеолиты*.<sup>9</sup> Цеолиты — сложные, часто нестехиометрические алюмосиликаты общей формулы  $B_x C_y [Al_{x+2y} Si_z O_{2x+4y+2z}] \cdot nH_2O$ , где В — щелочной или однозарядный металл. Могут содержать также щелочноземельные металлы. Структура цеолитов построена из тетраэдрических фрагментов  $SiO_4^{4-}$  и  $AlO_4^{5-}$ , объединенных вершинами в трехмерный каркас. Каркас пронизан полостями (их принято называть окнами) и каналами размером от 0.2 до 2.0 нм (табл. 3.3). Каналы образованы кольцевыми структурами. В них находятся молекулы воды и катионы металлов.<sup>10</sup>

Таблица 3.3

**Состав и характеристика пор некоторых цеолитов**

Тип	Формула	Средний размер, нм	
		каналов	пор
A	$Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot 24H_2O$	0.41 (3М)	0.66; 1.14
X	$Na_n[Al_nSi_{192-n}O_{384}] \cdot 260H_2O$ $83 \leq n \leq 87$	0.74 (3М)	0.66; 1.18
Y	$Na_n[Al_nSi_{192-n}O_{384}] \cdot 260H_2O$ $56 \leq n \leq 75$	0.74 (3М)	0.66; 1.18
Морденит	$Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$	$0.67 \times 0.70$ (1М)	—
ZSM-5	$Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \cdot 16H_2O$ $n \sim 3$	$0.51 \times 0.56$ (1М)	—

1М и 3М — одно- или трехмерные каналы соответственно.

<sup>9</sup> Название «цеолит» предложил шведский ученый А. Кронстедт, составив его из двух греческих слов: «цео» — кипеть и «литос» — камень, поскольку при нагревании цеолиты выделяют пары воды и переходят во взвешенное состояние, внешне напоминающее кипение жидкости.

<sup>10</sup> Размер пор и каналов в цеолитах определяется числом мостиковых атомов кислорода в кольцевых структурах. Например, при четырех мостиковых атомах диаметр кольца равен 0.12 нм, при 12 таких атомах — 0.8 нм. Поры (каналы) могут быть прямыми (параллельными или пересекающимися) и зигзагообразными.

Цеолит типа А имеет поры размером 4.0 Å, их удельный объем у цеолита А составляет 0.28 см<sup>3</sup>/г, цеолитов типа Х и Y — 0.30 см<sup>3</sup>/г. В различных источниках описано более 130 различных типов структур цеолитов.<sup>11</sup> По отношению Si : Al цеолиты делятся на три типа: с Si : Al < 2, 2 < Si : Al < 5 и 10 < Si : Al < 100. Цеолиты способны к катионному обмену без разрушения каркаса.

В начале 1980-х гг. были получены алюмофосфатные мезопористые материалы, а несколько позднее — металлсодержащие алюмофосфаты MAIPO. Алюмофосфаты в известной степени подобны цеолитам, построены из сочлененных тетраэдров AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и также содержат окна и каналы различного диаметра. Сочленение тетраэдров имеет множество вариантов. Известны вещества с 14-, 18- и 20-членными кольцами, самый большой канал имеет диаметр 1.27 нм (VPI-5). Более распространены молекулярные сита с каналами, имеющими в сечении 12-членные кольца: AIPO-5 (диаметр 0.54 нм), AIPO-31 (0.54 нм). Сечения каналов могут быть овальными. К веществам с 10-членными циклами принадлежат AIPO-41 (0.41 × 0.7 нм), ZSM-11 (0.53 × 0.54 нм) и др., с 9-членными — VPI-7 (0.33 × 0.43; 0.29 × 0.42; 0.21 × 0.27 нм) и др., с 8-членными — AIPO-52 (0.32 × 0.38 нм), MCM-35 (0.36 × 0.39 нм) и др. Многие вещества, как и VPI-7, содержат каналы различного размера. Каналы простираются вдоль определенных кристаллографических направлений, например, в AIPO-5, AIPO-8, AIPO-31, AIPO-41 и MCM-35 — вдоль [001]. Общая характеристика нанопористых материалов дана в табл. 3.4.

*Мембранами* называют тонкие физические барьеры, через которые может происходить транспорт частиц. Функциональные свойства мембран характеризуют по размерам задерживаемых частиц: обратноосмотические ( $d < 3$  нм), нанопермационные ( $3 < d < 10$  нм), ультрапермационные ( $10 < d < 100$  нм), микропермационные ( $0.1 < d < 1.0$  мкм). Нанопористые мембраны классифицируют и по методу получения: полученные электрохимическим окислением некоторых металлов и полученные облучением тонких слоев полимеров (реже — неорганических веществ)

<sup>11</sup> Данные о цеолитах сведены в справочнике Atlas of Zeolite Framework Types, 5<sup>th</sup> ed. Ed. by Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. Elsevier, Amsterdam, 2001. 279 p.

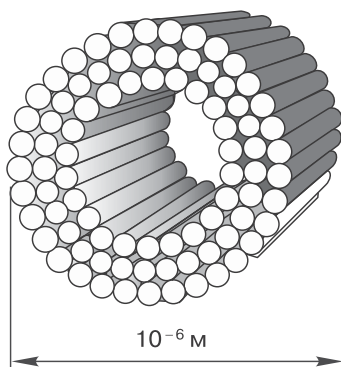
Таблица 3.4

### Классификация и некоторые свойства искусственных нанопористых материалов

Свойство	Полимеры	Углерод	Стекла	Алюмосиликаты	Оксиды	Металлы
Размер пор	мезо- макро- низкая	микро- мезо- высокая	мезо- макро- низкая	микро- мезо- высокая	микро- мезо- средняя	мезо- макро- низкая
Удельная поверхность						
Пористость	$> 0.6$	0.3–0.6	0.3–0.6	0.3–0.7	0.3–0.6	0.1–0.7
Проницае- мость	низкая и средняя	низкая и средняя	высокая	низкая	низкая и средняя	высокая
Прочность	средняя	низкая	высокая	низкая	низкая и средняя	высокая
Термическая устойчивость	низкая	высокая	средняя	средняя и высокая	средняя и высокая	высокая
Химическая устойчивость	низкая и средняя	высокая	высокая	высокая	очень высокая	высокая
Стоимость	низкая	высокая	высокая	низкая и средняя	средняя	средняя
Долговечность	малая	большая	большая	средняя и большая	большая	большая

пучками тяжелых ионов (разд. 5.2.4). Обычно мембраны имеют открытые одномерные микропоры, расположенные параллельно друг другу.

К мезопористым материалам с периодически расположенными порами относятся алюмосиликаты (M41S, MCM-41, рис. 3.8), алюмофосфаты, кремнезем (SBA-15) и углерод (CMK-3). Удельная поверхность образцов SBA-15 и CMK-3 составляет более 500 и более 800 м<sup>2</sup>/г, объем пор — 1.2 и 0.7 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор — 8.4 и 3.9 нм.<sup>12</sup> Большинство материалов с упорядоченно расположенными мезопорами имеет структуру двумерной гексагональной фазы с симметрией *P6mm*. Эта фаза образуется при тесной упаковке цилиндрических мицелл. Были получены фазы с пересекающимися порами (MCM-48, кубическая структура, симметрия *Ia3d*), (SBA-1, кубическая структура, *Pm3n*), гексагональные (*P63mmc*, *P6mm*) и слоистая фазы (MCM-50). Описание метода получения некоторых мезопористых структур дано в разд. 5.3.<sup>13</sup> К пористым материалам относятся ксерогели и, в частности, аэрогели.



**Рис. 3.8.** Строение мезопористого молекулярного сита MCM-41. Диаметр отдельных пустотелых SiO<sub>2</sub>-трубочек составляет 3 нм<sup>14</sup>

<sup>12</sup> Матричным методом синтезирован микропористый (средний размер пор 5.6 нм) MgO.

<sup>13</sup> Получены пористые сферические микрочастицы диаметром 0.2–0.6 мкм оксидов и фосфатов металлов (Al, Ti, Zr) с диаметром пор 4–7 нм и объемом пор 0.15–0.60 см<sup>3</sup>/г, а также углеродные пористые микрочастицы диаметром 0.8–0.9 мкм.

<sup>14</sup> Lin H.-P. et al. Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 581–589.

Монолитный аэрогель  $\text{SiO}_2$  имеет плотность  $150 \text{ кг/м}^3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $100 \text{ кг/м}^3$ ,  $\text{ZrO}_2$  —  $200 \text{ кг/м}^3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  —  $1000 \text{ кг/м}^3$ . Отдельный класс пористых материалов получают из карбидов металлов. Характеристики *карбидных пористых* материалов, разработанных в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН, приведены в табл. 3.5.

При относительно низких температурах хлорированием  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  получен материал с размером пор  $0.335 \text{ нм}$ .

Существует класс *металлоорганических соединений* с каркасной (клетчатой) структурой. Они представляют собой твердые тела, содержащие органические лиганды вокруг атомов или кластеров металлов, имеют разветвленную систему пор с объемом до  $1.1 \text{ см}^3/\text{г}$  и удельную поверхность  $500\text{--}3000 \text{ м}^2/\text{г}$  (отдельные — до  $5000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В устройствах фотоники и нелинейной оптики могут найти применение пористые полупроводники. Такие полупроводники имеют свойства однородной оптической среды с некоторым эффективным показателем преломления, который можно менять при изменении условий синтеза. При активировании УФ-светом или при пропускании электрического тока *пористый кремний*<sup>15</sup> излучает видимый свет. Удельная поверхность материала достигает  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

*Фотонные кристаллы* — оптически прозрачные материалы с периодической модуляцией диэлектрической проводимости в масштабе длины волны света (см. сноску<sup>2</sup> на с. 9). Они имеют фотонную зонную структуру, которая определяется периодом и симметрией решетки фотонного кристалла и диэлектрическим контрастом (отношением диэлектрических проницаемостей компонентов). Материалами с разной диэлектрической проницаемостью могут

<sup>15</sup> Пористый Si был впервые получен в 1956 г. в лабораториях фирмы Bell. Однако интерес к нему стали проявлять только в 1970-х гг., когда удалось разработать метод увеличения его удельной поверхности и появилась возможность использовать материал как диэлектрический слой в устройствах на основе кремния. В 1984 г. была обнаружена фотолюминесценция этого материала при криогенных температурах. В 1990-е гг. внимание исследователей привлекли оптические характеристики в видимом диапазоне длин волн при комнатной температуре. На основе пористого Si производят эффективные фотодетекторы, датчики влажности и химические газовые сенсоры. Возможность путем травления регулировать размер пор и функционализировать поверхность пор позволяет «настраивать» сенсоры на те или иные молекулы.

служить, например, кремний и воздух, кремний и металл. Периодичность структуры фотонного кристалла должна совпадать с длиной волны света.

Таблица 3.5

### Свойства карбидных пористых углеродных материалов

Карбид	$\rho_{\text{ср}}, \text{ г/см}^3$	$P, \text{ см}^3/\text{см}^3$	$s_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{max}}, \text{ нм}$
SiC	0.91	0.67	880	0.6
TiC	0.99	0.72	660	0.6
Mo <sub>2</sub> C	0.52	1.31	2110	2.0
B <sub>4</sub> C	0.55	1.08	2200	2.0

$\rho_{\text{ср}}$  — средняя плотность,  $P$  — пористость,  $s_{\text{уд}}$  — удельная поверхность,  $d_{\text{max}}$  — максимальный диаметр пор.

По аналогии с электронной запрещенной зоной в полупроводниках здесь существуют фотонные запрещенные зоны, поэтому распространение света внутри фотонного кристалла («полупроводник для света») запрещено в определенном кристаллографическом направлении либо во всех направлениях. Наличие фотонных запрещенных зон вызывает отражение света одной частоты и пропускание другой, эффекты локализации света. Примером структуры фотонного кристалла является «обратный» опал. Природный опал состоит из регулярно расположенных сферических частиц SiO<sub>2</sub> с большим объемом пустот между частицами. Переход от прямого опала к обратному осуществляется заполнением пустот твердым веществом и вытравливанием кремнезема. Двумерный фотонный кристалл — полые волокна с воздушным ядром и оболочкой из материала с высоким показателем преломления.<sup>16</sup> К пористым

<sup>16</sup> Подобно полупроводникам, где изменение химического состава позволяет модифицировать электронную зонную структуру, варьирование состава компонентов фотонного кристалла приводит к модифицированию фотонной зонной структуры и позволяет создавать «фотонные гетероструктуры». Явление изучалось еще Д. У. Рэлеем в 1887 г., но термин «фотонный кристалл» появился после публикации фундаментальных работ Е. Яблоновича и С. Джона в 1987 г. Фотонные кристаллы перспективны как материалы отражающих покрытий для повышения эффективности светодиодов, систем оптической связи и передачи информации, лазерной техники, квантовых компьютеров и др. Полые

можно условно отнести другой вид метаматериалов — *фононные кристаллы*. Это искусственные структуры с периодически изменяющимися в пространстве акустическими свойствами.

Ряд пористых материалов получают в виде пленок (см. гл. 5).

### **Темы для проверки знаний по материалу главы 3**

1. Порошки и их характеристики.
2. Атомные и молекулярные кластеры.
3. Монокристаллические пленки.
4. Понятие об эпитаксии и ее разновидностях.
5. Нитевидные наноматериалы.
6. Кристаллы со структурным несоответствием.
7. Пористые наноматериалы.
8. Классификация пор.
9. Цеолиты.
10. Искусственные мезопористые материалы.
11. Обратный опал и фотонные кристаллы.

---

волноводы из фотонных кристаллов позволяют сформировать устойчивые изолированные пространственные моды сверхкоротких световых импульсов субгигаваттной мощности, осуществить нелинейно-оптические преобразования полей и создать новый класс волоконно-оптических сенсоров.



## Глава 4

# СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

---

### 4.1. Общая характеристика наноматериалов

Уменьшение размеров частиц до субмикронных влияет на очень многие свойства твердых веществ, включая фундаментальные. Так, с уменьшением числа атомов (электронов) снижается энергия Ферми, растет энергия ионизации, меняется энергия связи. Деформация электронной структуры и особенно ее квантование у наночастиц проявляются в электронных, оптических, акустических и магнитных свойствах. Наноматериалы (в частности, наночастицы) характеризуются высоким отношением поверхности к объему, причем чем меньше размер частиц, тем обычно больше это отношение. Так, для частиц правильной сферической формы с радиусом  $R$  отношение поверхности ( $s = 4\pi R^2$ ) к объему ( $V = (4/3)\pi R^3$ ) выражается простым уравнением  $s/V = 3/R$  и растет обратно пропорционально величине  $R$ . Удельная поверхность многих наночастиц составляет сотни квадратных метров на грамм, а у некоторых активированных углей доходит до  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Если принять, что объем кластера или наночастицы  $V_c$  из  $n$  атомов объемом  $V_a$  выражается формулой  $V_c = nV_a$ , то число поверхностных атомов составит  $n_s = 4n^{2/3}$ , а доля этих атомов  $F_s = 4n^{-1/3}$ . Это значит, что у кластеров Na диаметром 1.9 нм 86 % атомов находится на поверхности, а у кластеров Na диаметром 8.6 нм — 19 % атомов. В кластерах, содержащих до 12 атомов, все атомы находятся на поверхности. Кластеры с числом атомов  $N$  содержат  $4N^{1/3}$  поверхностных атомов. Даже если  $N = 10^9$ , то на поверхности находится ~10 % атомов.

На свойства наноматериалов большое влияние оказывает *поверхностная энергия*. Ее определяют как избыточную энергию, которой обладает поверхностная оболочка определенной толщины

по сравнению с объемной фазой. Это энергия, которую надо затратить для образования внешней поверхности единичной площади. Вместе с тем, встречаются определения поверхностной энергии как остаточной когезионной энергии, приходящейся на дискретный поверхностный атом после разрыва химической связи этого атома. Величина свободной поверхностной энергии частиц неорганических веществ составляет 100–6500 мДж/м<sup>2</sup>, что на 1–2 порядка выше, чем у макромолекулярных частиц полимеров (20–50 мДж/м<sup>2</sup>). Это определяет повышенную склонность наночастиц к агрегированию. Значения поверхностной энергии некоторых оксидов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

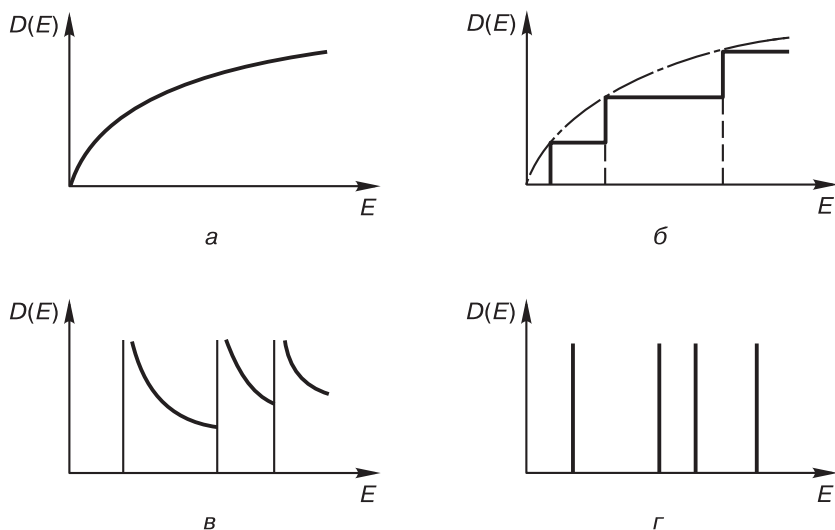
**Значения поверхностной энергии ( $E$ , Дж/м<sup>2</sup>) некоторых оксидов**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$E$	TiO <sub>2</sub>	$E$	ZrO <sub>2</sub>	$E$
$\alpha$ -	2.6	рутил	2.2	моноклинная	6.5
$\gamma$ -	1.7	брукит	1.0	тетрагональная	2.1
		анатаз	0.4	аморфная	0.5

Практически все типы наноматериалов, за исключением супрамолекулярных, являются *неравновесными*. Это связано с тем, что у наноматериалов доля поверхностей раздела (в поликристаллах — межзеренные и межфазные границы, тройные стыки), дефектов кристаллического строения и остаточных напряжений очень велика. Наночастицы размером 1–10 нм содержат большую долю атомов (на ступеньках и ребрах полиэдров) с пониженным координационным числом.

Многие свойства материалов зависят от формы наночастиц. Например, собранные в цепочки наночастицы проявляют заметные отличия от отдельных наночастиц. Агрегаты из наночастиц также по химическим и механическим свойствам отличаются от отдельных наночастиц, а сами агрегаты проявляют разные свойства в зависимости от размера первичных наночастиц.<sup>1</sup> При пере-

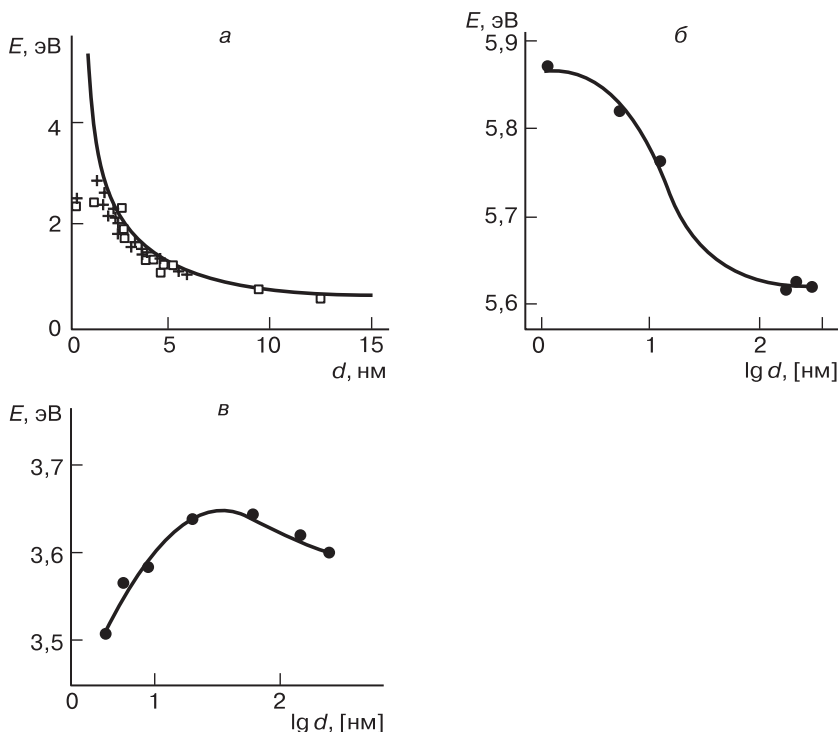
<sup>1</sup> Свойства наночастиц некоторых металлов и ферритов, если они организованы в двух- или трехмерные сверхрешетки, отличаются от свойств изолированных частиц, что связано с укороченными расстояниями между частицами.



**Рис. 4.1.** Спектры энергетических состояний электронов в зависимости от формы и размеров твердых тел: *а* — массивное трехмерное тело, *б* — двумерная наночастица, *в* — одномерная наночастица, *г* — нуль-мерная наночастица

ходе от микрочастиц к наночастицам у веществ изменяются *электронные свойства*, что связано с ограничением подвижности свободных электронов. Если в массивном (трехмерном) теле спектр энергетических состояний электронов выражается плавной кривой, то при переходе к двумерным частицам — *квантовым стенкам* — уровни энергии квантованы, и зависимость носит пилообразный характер. Для одномерных материалов — *квантовых проволок* — эта зависимость преобразуется в своеобразную зубчатую кривую, а для нуль-мерных материалов — *квантовых точек* — в ряд отдельных прямых (рис. 4.1). По электронным свойствам квантовые точки напоминают атомы, для которых также характерны дискретные значения энергии электронов.

В металлических наноструктурах благодаря эффекту координации число атомов заметно влияет на магнитные свойства. Функциональные свойства полупроводниковых материалов менее чувствительны к числу составляющих их атомов: квантовые эффекты проявляются в структурах, содержащих  $10^3$ – $10^6$  атомов.



**Рис. 4.2.** Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений PbS (*a*), ZrO<sub>2</sub> (*б*) и CeO<sub>2</sub> (*в*) от размера наночастиц  $d$

Энергетические спектры квантовых точек могут регулироваться в широких пределах путем изменения состава, размера и морфологии частиц, а также деформации кристаллической решетки. Эти свойства делают квантовые точки привлекательными для создания новых электронных, магнитных и фотонных устройств, а также многих функциональных материалов.

Длина дебройлевской волны электронов определяется как

$$\lambda_B \approx (m_e E_F)^{-1/2},$$

где  $m_e$  — масса электрона,  $E_F$  — энергия Ферми. Для металлов  $\lambda_B \sim 0.1\text{--}1.0$  нм, для полупроводников и тугоплавких соединений переходных металлов  $\lambda_B \sim 10\text{--}100$  нм. Размер частиц влияет на

ширину запрещенной зоны полупроводников (рис. 4.2). Изменение электронных свойств при уменьшении размеров частиц обуславливает такие явления, как кулоновская блокада и суперпарамагнетизм (разд. 4.6). Изменение электронных свойств может выражаться в том, что при размере частиц 1–2 нм происходит переход из металлического состояния в неметаллическое. Отличие свойств в наноразмерных системах проявляется в случае изометричных частиц, одноатомных цепочек, нанотрубок, нанопроволок, тонких пленок и поверхностных слоев, наноразмерных полостей.

## 4.2. Механические свойства

Механические свойства материалов определяются прочностью межатомных связей, характером пространственного размещения атомов, природой и концентрацией дефектов структуры. Эти свойства тесно связаны с поверхностной энергией (см. разд. 4.1) и *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение ( $P$ ) — характеристика молекулярного взаимодействия на межфазной поверхности и структуры этой поверхности. Оно выражается изменением поверхностной энергии при определенном поверхностном напряжении и измеряется в тех же единицах, что и поверхностная энергия ( $\text{Дж/м}^3$  или  $\text{Н/м}^2$ ).

Основные механические свойства — упругость, пластичность, твердость, хрупкость, прочность — характеризуют способность материала сопротивляться деформации и разрушению под действием внешних напряжений. Такие напряжения вызываются сжатием, растяжением, изгибом, ударом и др. Напряжения обычно относят к единице сечения изделия. Деформацию чаще всего оценивают безразмерной величиной относительного изменения длины, стрелой прогиба или углом закручивания. Деформации могут быть двух видов: упругие (обратимые) и пластические (необратимые). Деформации многих материалов имеют смешанный характер: после снятия нагрузки форма восстанавливается неполностью.

Механические свойства не являются физическими константами, поскольку зависят от реальной структуры материала, формы материалов (равноосные частицы, пленки, нити), скорости нагружения, состояния поверхности, влияния окружающей среды. Механические свойства зависят от температуры и направления действия

нагрузки. Один из главных принципов, лежащих в основе нанонауки и нанотехнологии, состоит в том, что механические свойства зависят от размеров частиц или составных элементов массивного материала — блоков, кристаллитов (разд. 2.2).

*Жесткость* (упругость) образца относится к упругой силе и определяется из модуля Юнга (см. ниже) и толщины образца. *Ударная вязкость* (трещиностойкость) характеризует пластичную силу, действующую при активировании и ингибировании атомных смещений, раскрытие связей, скольжение зерен и работу отверждения при деформациях. Она характеризует склонность материала к хрупкому разрушению, диссипацию энергии при распространении трещин и выражается в Дж/м<sup>2</sup> или МПа м<sup>0.5</sup>. Жесткий материал необязательно имеет высокую трещиностойкость и наоборот.

*Пластичность* — свойство материалов изменять и устойчиво сохранять без разрушения форму и размеры под действием нагрузки или внутренних напряжений. Характеризует способность материала противостоять статическим (ползучесть) и динамическим (см. об ударной вязкости) нагрузкам и определяется относительным удлинением при растяжении без образования шейки. С уменьшением пластичности хрупкость возрастает.<sup>2</sup> Пластичность наночастиц растет экспоненциально с температурой вплоть до бесконечной величины при плавлении. Естественно, что это сопровождается падением прочности. Один из приемов повышения пластичности наноструктурированных материалов — использование бимодального распределения частиц по размерам.

*Сверхпластичность* (суперпластичность) — способность материала растягиваться без разрушения с увеличением длины более чем вдвое. Этим свойством при повышенных температурах обладают многие металлы, причем условия его проявления — малый размер кристаллитов, их округлая форма и температура, превышающая половину абсолютной температуры плавления металла.

<sup>2</sup> Наноструктурирование некоторых металлов (Al, Ti) приводит к снижению их пластичности и повышению прочности. У керамики с уменьшением размеров кристаллитов, напротив, пластичность может возрасти. Правда, в Si после сравнительно большого числа проходов (16) при равноканальном угловом прессовании (разд. 5.2.5) прочность заметно возрастает, а пластичность не уменьшается.

Одна из вероятных причин пластичности и сверхпластичности — быстрая диффузия атомов вдоль возникающих дефектов структуры и границ зерен. Сверхпластичность проявляют металлические нанокompозиты, интерметаллиды и сплавы на основе Mg, Al, Ti и Ni.<sup>3</sup> Сверхпластичность при повышении температуры наблюдалась у наноструктурированной керамики ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Она отмечена в тройных нанокompозитах  $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ —шпинель (растяжение достигало 2500 %). Углеродные нанотрубки (разд. 6.1.4) при высоких температурах также проявляют сверхпластичность.<sup>4</sup>

*Упругость* — свойство материалов восстанавливать форму и объем после прекращения действия деформирующих сил. Это свойство внутренне связано с упругостью межатомных связей. Линейный модуль (коэффициент) упругости связи в молекулах характеризуется выражением:  $Y \sim 4k/r_0$ , где  $k$  — постоянная пружины,  $r_0$  — межатомное расстояние. У разных веществ величина  $r_0$  меняется сравнительно мало, в то время как значение  $k$  может отличаться довольно сильно. Для металлов и ионных кристаллов  $k$  составляет 15–100 Н/м, а для ковалентных кристаллов — 20–500 Н/м. Наибольшее значение  $k$  (500–1000 Н/м) свойственно связям углерод–углерод (разд. 6.1).<sup>5</sup> Для расчета механических характеристик при переходе от молекул к макроматериалам необходимо учитывать число наиболее прочных межмолекулярных связей в материале.

Наибольшее напряжение, при котором не обнаруживается остаточной (пластической) деформации, называется *пределом упругости*. Для изотропных неорганических материалов действует закон Гука, и упругая деформация линейно зависит от величины приложенного напряжения. Коэффициент пропорциональности

<sup>3</sup> Переход в сверхпластичное состояние нанокристаллических Ni и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  наблюдается при 470 и 450 °С. Особый интерес для практики представляют сверхпластичные материалы, способные выдерживать высокие скорости деформации ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>).

<sup>4</sup> Удлинение углеродных нанотрубок при ~1700 °С достигает ~280 %. В виде наностержней свойство пластичности могут приобретать даже такие хрупкие материалы, как NaCl. Пластическая деформация отмечена для покрытий из TiN со столбчатыми нанокристаллитами и для монокристаллических нанопроволок SiC.

<sup>5</sup> Большинство полимеров содержит углеродные цепочки, однако не проявляет высоких механических свойств из-за слабых связей между ними.

между напряжениями и деформациями для изотропных материалов называется *модулем упругости*. Различают продольный (линейный) модуль упругости при растяжении (модуль Юнга), продольный модуль упругости при сдвиге и модуль объемной упругости (всестороннего сжатия).

Для монокристаллов и текстурированных поликристаллов упругая деформация анизотропна, т. е. отличается при различных направлениях приложения внешней силы. Модуль Юнга для кристаллов находится в пределах  $10^3$ – $10^5$  МПа.

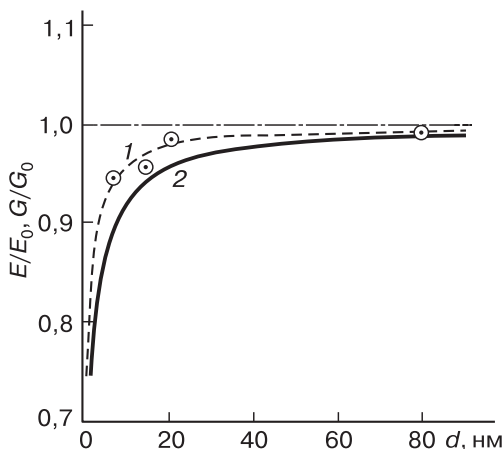
Модуль Юнга  $E$  и модуль сдвига  $G$  некоторых нанокристаллов уменьшаются со снижением размера (рис. 4.3).<sup>6</sup> Модуль Юнга связан с такими величинами, как температура Дебая, скорость звука, удельная теплоемкость при постоянном объеме и теплопроводность. С уменьшением размера наночастиц модуль Юнга может падать, повышаться или оставаться неизменным в зависимости от температуры, при которой проводится сравнение, и природы химических связей вещества.

Упругость наноматериалов может отличаться от упругости однородных макроматериалов. Так, если однородный макроматериал проявляет свойство трансляционной инвариантности (равенство показателей в любой части), то, например, для отдельных нанотрубок, имеющих протяженную полость и стенки, оно не проявляется. Механические свойства нанотрубок сильно зависят также от числа слоев, диаметра и межслоевых расстояний. Поэтому в области наноматериалов важно выбирать не *состав* материала, а *структуру* материала. Небольшие нарушения правильной струк-

---

<sup>6</sup> Модуль Юнга монотонно возрастает с уменьшением диаметра наностержней ZnO. Эффект проявляется при диаметре 80 нм и ниже. Подобный эффект наблюдается у нанопроволок металлов. Модуль Юнга нанопроволок Ag с уменьшением диаметра от 100 до 20 нм растет, что связано с возрастанием поверхностной энергии, уменьшением толщины оксидного слоя и шероховатости поверхности. Модуль Юнга наностержней SiC пропорционален обратному их диаметру и при диаметрах 23.0 и 21.5 нм составляет 610 и 660 ГПа. Рассчитанный модуль Юнга однослойных углеродных нанотрубок зависит от того, какой принять толщину стенок, и составляет от 0.5 до 5.5 ТПа (наиболее достоверное значение составляет  $\sim 1$  ТПа). Модуль Юнга МУНТ зависит от их диаметра. Вместе с тем имеются экспериментальные данные о снижении или нерегулярном изменении модуля Юнга некоторых наноматериалов (нанонити ZnS, SiO<sub>2</sub> и др.).





**Рис. 4.3.** Зависимость модуля Юнга и модуля сдвига от размера наночастиц  $d$ ; толщина пограничных слоев: 1 — 0.5 нм, 2 — 1.0 нм<sup>7</sup>

туры (точечные дефекты, дислокации) сильно влияют на механические свойства.<sup>8</sup>

*Прочность* — свойство материалов в определенных условиях и пределах без разрушения воспринимать те или иные воздействия (нагрузки, неравномерные температурные, магнитные, электрические и др. поля, неравномерное высыхание или набухание, неравномерное протекание физико-химических процессов в разных частях материального тела и др.). Критериями прочности для различных случаев служат предел пропорциональности, предел ползучести, предел прочности и др.

Различают теоретическую, техническую, конструкционную, динамическую и длительную прочность. Теоретическую прочность вычисляют из энергии химической связи между атомами (примерно равной 1/6 модуля продольной упругости). Техническая прочность

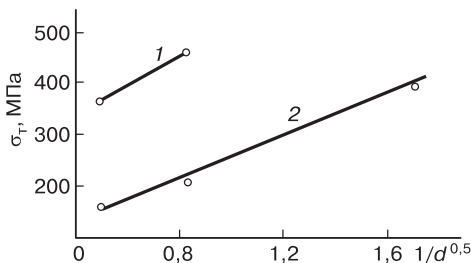
<sup>7</sup> Koch C. Bulk behavior of nanostructured materials. In: Nanostructure Science and Technology. A Worldwide Study / Ed. by. R. W. Siegel, E. Hu, M. C. Roco. WTEC, Loyola Coll., Maryland, 1998. P. 93–112.

<sup>8</sup> Напряжения вызывают движение имеющихся в материале дефектов и возникновение новых, а в пределе могут сделать деформацию необратимой. Именно дефекты часто определяют, проявляет материал упругость или ломкость.

измеряется в реальных материалах и может быть в десятки, сотни и тысячи раз меньше теоретической. Конструкционная прочность характеризует конкретные детали и отличается от технической в меньшую сторону вследствие отличий формы и качества деталей от лабораторных образцов. Она зависит также от характера нагрузки (кратковременной, длительной, циклической, ударной, комбинированной), от вида напряженного состояния (растяжение, сжатие, сдвиг, кручение, изгиб). Динамическая прочность определяется при циклических нагрузках, длительная прочность — в условиях ползучести. Существует также понятие усталостной прочности. Прочность на разрыв керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при введении 6 об. % наночастиц  $\text{SiC}$  повышается от  $\sim 400$  до 1000 МПа, а после отжига — даже до 1500 МПа.

*Текучесть* — понятие, характеризующее пластическую деформацию. Величина текучести обратна величине вязкости. Напряжение, необходимое для достижения заданной величины остаточной деформации (обычно 0.2 %), называют *пределом текучести*. Текучесть наночастиц, наноструктурированных материалов и нанокомпозитов зависит от размера частиц (рис. 4.4).

*Усталость* — изменение свойств материалов в результате циклических нагрузок. Разновидность динамической прочности — ударная прочность, определяемая при кратковременных ( $\sim 10^{-3}$  с) нагрузках высокой интенсивности. Мерой прочности являются: *предел пропорциональности* — напряжение, при котором отклонение от линейной зависимости между напряжениями и деформациями достигает определенного значения; *предел прочности* — максимальное напряжение, которое выдерживает материал без разрушения при медленно нарастающей нагрузке на образцы



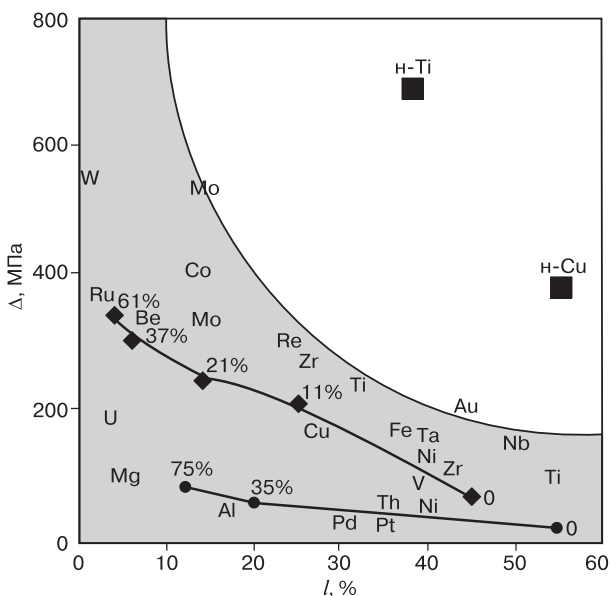
**Рис. 4.4.** Зависимость предела текучести  $\text{Si}$  от размера частиц в присутствии добавок 5 об. % УНТ (1) и в их отсутствие (2)

материала стандартной формы; *предел длительной прочности* — отношение нагрузки, при которой происходит разрушение образца через определенный промежуток времени, к начальной площади поперечного сечения образца; *предел текучести* — напряжение, отвечающее нижнему положению площадки текучести в диаграмме растяжения; *предел ползучести* — наибольшее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает установленного значения; *предел упругости* — напряжение, при котором остаточные деформации достигают определенного значения; *предел выносливости (усталости)* — наибольшее напряжение, которое выдерживает материал в цикле из заданного числа повторяющихся нагрузок, и др. Влияние наноструктурирования Ti и Si на предел текучести иллюстрирует рис. 4.5.<sup>9</sup>

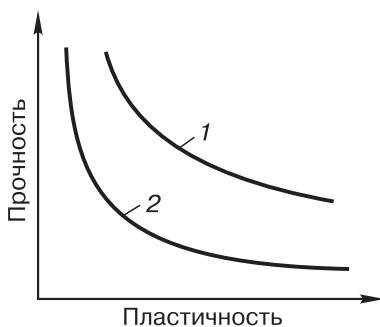
Пластичность и прочность керамических наночастиц меняются с их размером. Это связывают с реконструкцией и релаксацией поверхности, поверхностным натяжением, изменением характера и скорости перемещения дислокаций, усилением прочности связей при снижении КЧ, сопоставимостью размеров кристаллитов с размером межкристаллитных областей, повышением вклада этих областей. Это же свойственно металлам и сплавам (рис. 4.6).<sup>10</sup> При переходе к наноматериалам снижается плотность дислокаций, в результате чего прочность может возрасти на несколько порядков. Даже, например, усы железа имеют прочность на разрыв в 10–30 раз больше, чем массивные отожженные поликристаллы.

<sup>9</sup> Введение в Al наночастиц карбидов, нитридов или оксидов повышает предел текучести материала от 10 до 37–41 кг/мм<sup>2</sup> (1 кг/мм<sup>2</sup> = 9.806 МПа). Добавки в цемент золы уноса, состоящей из ультрадисперсных частиц, углеродных нановолокон и нанотрубок, наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> или TiO<sub>2</sub>, повышает прочность бетона и срок его службы. Химически модифицированные многослойные нанотрубки (МУНТ) повышают прочность бетона на сжатие (на 25 Н/мм<sup>2</sup>) и прочность на изгиб (на 8 Н/мм<sup>2</sup>). Предел текучести композитов на основе Al при введении 10 мас. % МУНТ увеличивается от 90 до 170 кг/мм<sup>2</sup>. Подобный эффект наблюдали в Si: введение 5 мас. % МУНТ повышало предел текучести в 2.3 раза.

<sup>10</sup> В автомобильные шины уже в течение многих лет добавляют наночастицы, однако природа их упрочняющего действия (если не считать добавок наноалмазов) до настоящего времени раскрыта не до конца.



**Рис. 4.5.** Механические характеристики металлов:  $\Delta$  — предел текучести,  $l$  — удлинение до разрыва. Данные для Cu и Al относятся к измерениям после холодной прокатки; цифрами указано уменьшение толщины листа<sup>11</sup>



**Рис. 4.6.** Соотношение между прочностью и пластичностью: 1 — нанокристаллы, 2 — микрокристаллы

<sup>11</sup> Smithells Metals Reference Book. 7<sup>th</sup> ed. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1992.

Многие механические характеристики наноматериалов описываются *законом Холла–Петча*, например зависимость предела текучести от диаметра наночастиц  $d$ :

$$\sigma_d = \sigma_0 + Kd^{-1/2},$$

где  $K$  — константа. В случае грубозернистых материалов пластическая деформация протекает по механизму Франка–Рида, путем зарождения и перемещения дислокаций. Усилие, необходимое для этого, зависит от расстояния между двумя точками, где происходит зарождение дислокаций. Уменьшение размера зерен должно приводить к сокращению этого расстояния и повышать упругость. Это явление и описывает уравнение Холла–Петча.<sup>12</sup>

Механические характеристики поликристаллов, как показано в разд. 2.2, определяются объемной долей границ раздела и тройных стыков. По мере уменьшения размеров частиц эти доли меняются неодинаково, поэтому существует некоторый критический размер частиц, выше которого твердость и прочность материала с уменьшением размеров кристаллитов возрастает, а затем падает. Экстраполяция уравнения Холла–Петча в область размеров менее 10 нм часто приводит к ошибочным результатам, причем зависимость от размера может даже выражаться «обратным» уравнением Холла–Петча. Прочность нитей, проволок, волокон определяют как отношение разрывного усилия к линейной плотности, которую выражают с помощью внесистемной единицы, называемой текс (1 текс = 1 г/км).

*Жаропрочность* — способность материалов выдерживать механические нагрузки при высоких температурах. Уже потому, что температура плавления наночастиц зависит от их размера (разд. 4.3), жаропрочность является функцией размера частиц.<sup>13</sup> Жаропрочность отличается от *термостойкости* (сохранение

<sup>12</sup> Подобное уравнение свойственно слоистым наноккомпозитам. Так, для многослойного композита Nb–(Nb–Ti) с толщиной слоев  $h = 5\text{--}94$  нм и общей толщиной до 500 нм твердость выражается уравнением:  $H_V, \text{ ГПа} = 1.69 + 2.13h^{-1/2}$ , предел текучести:  $\sigma_{0.1}, \text{ МПа} = 584 + 1032h^{-1/2}$ , предел прочности:  $\sigma_b, \text{ МПа} = 750 + 814h^{-1/2}$ .

<sup>13</sup> Действительная картина является сложной. Методом молекулярного моделирования показано, что у углеродных нанотрубок с конформацией «кресло» и «зигзаг» (разд. 6.1) при повышении температуры от 300 до 1200 К продольный модуль Юнга падает, а модуль сдвига растет.

состава вещества при повышении температуры в той или иной атмосфере). Углеродные нанотрубки и наностержни таких веществ, как  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiC}$ , имеют необычно высокую прочность, но гораздо более низкую термостойкость по сравнению с массивными образцами. В некоторых разделах техники применяют понятия *холодостойкость* (морозостойкость). О термостойкости см. также в разд. 4.3.

*Твердость* — способность материала оказывать сопротивление локальной пластической деформации (вдавливанию более твердого тела). Она выражается теми же единицами, что и поверхностная энергия ( $\text{Дж/м}^3$  или  $\text{Н/м}^2$ ), но обычно определяется косвенными методами. Статическая твердость оценивается методами Бринелля, Виккерса и Роквелла. Они основаны на вдавливании в исследуемый образец разного типа наконечников (инденторов) — шарика, алмазного конуса, пирамидки и др.<sup>14</sup> *Микротвердость* — твердость, измеренная на очень малой площади образца. У образцов наноструктурированных металлов она выше, чем у металлов с микроструктурой.<sup>15</sup> Сверхтвердыми считаются материалы с микротвердостью  $H_v$  более 40–50 ГПа.<sup>16</sup>

Твердость частиц размером выше 100 нм под нагрузкой растет с уменьшением размера обратно пропорционально квадратному корню из диаметра частиц (соотношение Холла–Петча). При дальнейшем уменьшении размера она меняется с отклонением от уравнения Холла–Петча, а по достижении критического диаметра,

<sup>14</sup> Твердость по Бринеллю измеряют на стационарных твердомерах по площади вмятины при вдавливании стального закаленного шарика при определенной нагрузке; для мягких материалов она ниже  $30 \text{ кг/мм}^2$ , для твердых — выше  $130 \text{ кг/мм}^2$ . Твердость (микротвердость) по Виккерсу вычисляют как отношение нагрузки на алмазный индентор пирамидальной формы к площади пирамидальной поверхности отпечатка. Твердость по методу Роквелла измеряется путем вдавливания алмазного конуса определенной формы или стального закаленного шарика. Многие материалы анизотропны, поэтому значение твердости зависит от направления, в котором она измеряется.

<sup>15</sup> После кручения под давлением микротвердость  $\text{Ni}$  повышается от  $\sim 1.4$  до 2.6 ГПа.

<sup>16</sup> Существует шкала твердости по Кнупу, в которой используют числа твердости (алмаз — 7000, нитрид бора — 6900, диборид титана — 3300, карбид бора — 2900, карбид кремния — 2600, нитрид кремния — 2600, оксид алюминия — 2000). Обычно ее используют для керамики.

составляющего  $\sim 10$  нм, начинает уменьшаться. Удовлетворительного объяснения такому изменению пока не нашли.

Твердость бездефектных сфер Si диаметром 20–50 нм составляет до 50 ГПа, что вчетверо больше, чем для массивного Si. Для BN, состоящего из частиц со структурой сфалерита и вюрцита, наибольшее значение микротвердости (85 ГПа) достигается при  $d = 14$  нм. Твердость наночастиц Si может в 6 раз превышать твердость массивного металла. Однако при переходе от зерен размером 16 нм к зернам 8 нм твердость Si падает на 25 %.

В случае относительно грубозернистых материалов пластическая деформация происходит за счет зарождения и перемещения дислокаций (механизм Франка–Рида). Необходимое для этого напряжение зависит от расстояния между точками зарождения дислокаций. Уменьшение размера зерен должно приводить к сокращению этого расстояния и, следовательно, повышать предел упругости. Такое поведение описывается уравнением Холла–Петча. Однако в области размеров частиц менее  $\sim 10$  нм закономерность нарушается, и экстраполированные по уравнению значения оказываются ниже измеряемых. Более того, наблюдается закономерное снижение предела прочности с уменьшением размера зерен. «Отрицательный» эффект Холла–Петча предположительно связывают с уплотнением частиц или фазовым переходом в материале в результате термической обработки.

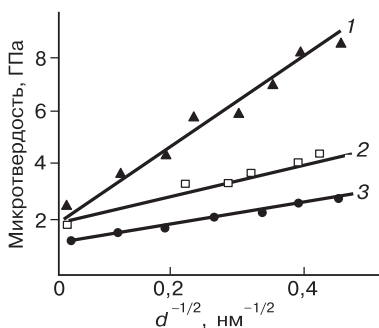
Уменьшение размеров кристаллитов повышает микротвердость металлов (рис. 4.7). Повышение твердости прослежено, например, на никеле (рис. 4.8). Об изменении механических свойств никеля при уменьшении размера частиц можно судить по данным табл. 4.2.

Таблица 4.2

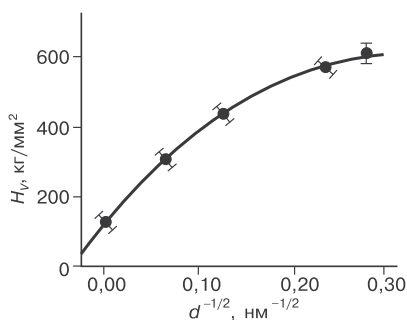
### Механические свойства частиц никеля при 25 °С

$d$ , нм	$\sigma$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$H_V$ , кг/мм <sup>2</sup>
104	103	403	140
102	690	1100	300
10	> 900	> 2000	650

$d$  — размер частиц,  $\sigma$  — прочность,  $\sigma_p$  — предельная прочность на растяжение,  $H_V$  — твердость по Виккерсу.



**Рис. 4.7.** Влияние размера кристаллитов на микротвердость железа (1), палладия (2) и меди (3)



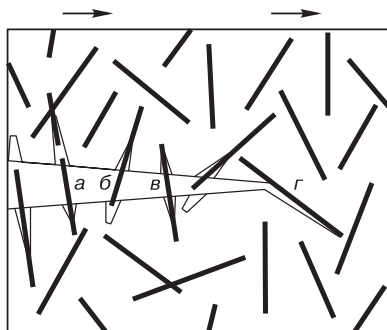
**Рис. 4.8.** Зависимость твердости по Виккерсу ( $H_V$ ) от размера частиц никеля

Снижение размеров кристаллов многих веществ до 2–3 нм приближает их по твердости к алмазу.<sup>17</sup> Твердость некоторых нанокмпозитов может быть выше твердости отдельных компонентов. Так, нанокмпозиты  $M_nN/a-Si_3N_4$  ( $M = Ti, V, W$  и др.) при оптимальном содержании  $Si_3N_4$  имеют твердость 50 ГПа, в то время как у индивидуальных нитридов она не превышает 21 ГПа. Один из способов упрочнения некоторых материалов — введение барьеров для перемещения дислокаций. Бездислокационный материал или материал с «замороженными» дислокациями становится хрупким вследствие распространения трещин.<sup>18</sup>

<sup>17</sup> На механические характеристики наночастиц могут влиять адсорбированные вещества, создающие на поверхности напряжения. При этом характер и величина изменений зависят от химической природы адсорбата. Твердость наносфер Si диаметром от 40 до 100 нм меняется от 50 до 20 ГПа, в то время как для массивного Si составляет ~12 ГПа. Микротвердость сплава на основе Al при введении МУНТ увеличивается от 32 до 58 кг/мм<sup>2</sup>.

<sup>18</sup> Можно было ожидать, что атомные вакансии, уменьшающие число химических связей, должны повышать прочность материала. Однако твердость образцов не подчиняется этому простому соотношению. Вакансии при определенной их плотности не только действуют как ловушки дислокаций, ингибируя перемещение дислокаций и повышая прочность, но и создают центры разрушения структуры. Так же влияют нанополости. Вместе с тем для таких наноматериалов, как углеродные нанотрубки (разд. 6.1), модуль Юнга снижается с каждым дефектом.





**Рис. 4.9.** Схема упрочнения керамики нановолокнистыми наполнителями за счет затраты энергии на разрыв волокна при его вытягивании (*а*), разрыв связей матрицы с волокном при его вытягивании (*б*), растягивание волокна, связывающего стенки трещины (*в*), отклонение трещины волокном (*г*). Стрелки показывают направление распространения трещины

Введение нитевидных наполнителей, в частности углеродных нанотрубок, значительно повышает ударную вязкость. Механизм повышения устойчивости керамических композитов к растрескиванию схематически показан на рис. 4.9.<sup>19</sup>

Характеристики вязкоупругих материалов выражают с помощью динамических модулей: *модуля накопления (запаса)* и *модуля потерь*. Они характеризуют запасенную энергию, показывая отношение упругой части к рассеянной в виде тепла части. Для процессов растяжения модуль накопления

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\cos\delta,$$

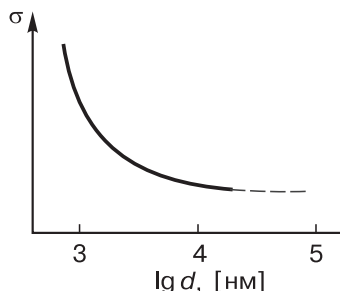
а модуль потерь

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0)\sin\delta,$$

где  $\delta$  — фазовая разность между нагрузкой и деформацией в циклических процессах. Общая энергия, рассеиваемая за цикл, пропорциональна модулю потерь. Применяют также *комплексный*

<sup>19</sup> Введение 5 об. % однослойных углеродных нанотрубок повышает ударную вязкость керамики из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 3–4 до 7–8  $\text{МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ , а при дополнительном введении 5 об. % Nb — до 12–14  $\text{МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$ .

**Рис. 4.10.** Обобщенная зависимость прочности на разрыв и пластичности нитевидных кристаллов от их размера



модуль  $E^* = E' + E''$  и тангенс потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (фактор потерь) — отношение модуля потерь к модулю упругости. У стекловидных материалов величина  $\operatorname{tg} \delta$  обычно достигает максимума при температуре стеклования  $T_g$ .

Напряжения, необходимые для возникновения дислокаций, обратно пропорциональны расстояниям между точками закрепления дислокаций. Поскольку в наночастицах такие расстояния не могут быть большими, при определенных размерах частиц ( $\sim 2$  нм) создаются условия для полного отсутствия дислокаций. Это меняет механизм образования деформаций.

Уменьшение размеров кристаллов приводит к повышению их прочности. На рис. 4.10 показана обобщенная зависимость величины прочности на разрыв нитевидных кристаллов металлов и солей от толщины. Из этой зависимости видно, что отклонение от прочности массивных кристаллов проявляется при толщине  $\sim 100$  нм. Влияние добавок наночастиц на устойчивость композитов к ударам иллюстрирует табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Эффективность добавок наночастиц**

Наполнитель	Матрица	Эффективность, %
Изометрические наночастицы		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 об. %)	Э	60 (I)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 об. %)	ПММА	120 (I)
Al	ПП	80 (II)
$\text{SiO}_2$ (порошок)	ПП	21 (III)
$\text{SiO}_2$ (коллоидный)	Э	68 (III)

Окончание табл. 4.3

Наполнитель	Матрица	Эффективность, %
SiO <sub>2</sub> (5 мас. %)	Э	72 (I)
SiO <sub>2</sub> (10 мас. %)	ПА66	122 (I)
TiO <sub>2</sub> (1 и 3 мас. %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69, 183 (IV)
Углеродные нанотрубки		
УНТ (3 об. %)	Э	79 (I)
УНТ (1 мас. %)	Э	29 (V)
Наночастицы глины		
глина (0.5 мас. %)	Э	72 (III)
орг. глина (0.5 мас. %)	Э	173 (III)
глина (2.5 об. %)	ВПН	80 (ПН-Д)

Э — эпоксидная смола, ПММА — полиметилметакрилат, ПП — полипропилен, ПА66 — полиамид 66, ВПН и ВПВ — вспененный полимер низкого и высокого давления, соответственно.

Римскими цифрами указан вид прочностной характеристики: I — трещиностойкость, II — энергия удара, III — ударная вязкость, IV — работа разрушения, V — напряжение разрушения.

ПН-Д — площадь под кривой на графике «нагрузка–деформация».

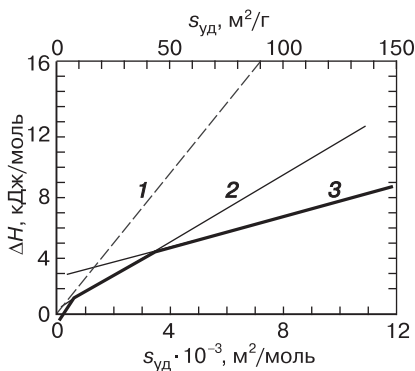
Даже малые концентрации добавок могут значительно повысить устойчивость к растрескиванию при ударах.

### 4.3. Термические свойства

К фундаментальным термическим свойствам веществ относят температуры плавления, кипения, возгонки, фазовых переходов, а также энтальпии и энтропии образования веществ в разных фазовых состояниях. Они связаны с другими термодинамическими параметрами состояния и определяют характеристики состояния термодинамического равновесия. К ним же причисляют внутреннюю энергию и теплоемкость. Вместе с другими термодинамическими переменными (температура и давление) размер частиц определяет состояние системы и ее реакционную способность. Поэтому размер частицы можно рассматривать как *эквивалент температуры*.

**Энтальпия образования и энергия Гиббса.** При уменьшении размера частиц повышается абсолютное значение когезионной энергии, которая характеризует прочность связи атомов или молекул при образовании твердого тела. Это приводит к более отрицательным величинам энтальпии и свободной энергии Гиббса образования вещества. При увеличении поверхности и уменьшении размеров частиц свободная энергия Гиббса и энтальпия веществ возрастают. Это явление прослеживается, например, на  $\text{TiO}_2$ , для которого свойственны три кристаллических модификации (рис. 4.11). Наклон каждой прямой характеризует поверхностную энергию. Как видно, отличия могут составлять до 16 кДж/моль, нанометровые частицы моноклинного  $\text{ZrO}_2$  характеризуются еще большими отличиями — более 100 кДж/моль. Наночастицы  $\text{ZrO}_2$  размером менее 5 нм могут выделяться в форме кубической модификации. Подобные зависимости свойственны и другим материалам, имеющим различную структуру.<sup>20</sup>

Изменение энтальпии образования веществ можно проследить также по значениям для графена и углеродных нанотрубок, которые отличаются от данных для массивного графита (в термодина-



**Рис. 4.11.** Зависимость энтальпии образования рутила (1), брукита (2) и анатаза (3) от удельной поверхности частиц<sup>21</sup>

<sup>20</sup> Величина поверхностной энергии зависит от размера наночастиц, причем эта зависимость может иметь немонокотонный характер. Для анатаза максимальное значение  $\sim 1.0$  Дж/моль достигается при размере частиц  $\sim 14$  нм.

<sup>21</sup> Ranade M. R. et al. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99 (Suppl. 2). P. 6476–6481.

мике — стандартное вещество). Для отдельных графеновых листов с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия в графите оно составляет 8.159 кДж/моль. Энтальпия образования графенов зависит от числа слоев, энтальпия образования однослойных нанотрубок — от их диаметра.

Экспериментальные измерения с помощью гальванических ячеек и дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что превращение графита в углеродные нановолокна протекает с  $\Delta H_{298}^{\circ} = 9.0$  кДж/моль, а остаточная энтропия при абсолютном нуле составляет 11.63 Дж/(моль · К).<sup>22</sup> Энтальпия образования твердых веществ в виде наноматериалов связана с большим вкладом поверхностной энергии, величина которой приведена в табл. 4.1.

При переходе к наночастицам возрастает *избыточная энтальпия*. Так, для наночастиц Ni, содержащих  $N$  атомов, имеем:

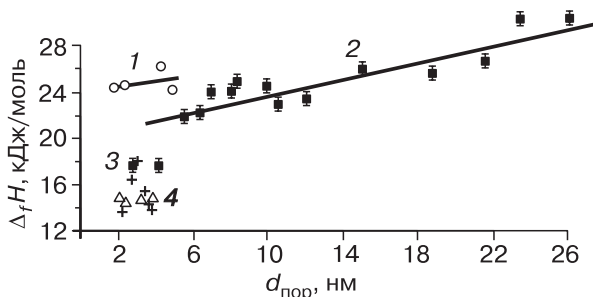
$N$	$10^7$	$10^6$	$10^5$	$10^4$	$10^3$	$10^2$
$\Delta H_{\text{изб}}, \text{ кДж/моль}$	25–33	33–50	42–63	54–84	84–125	125–190

Энтальпия образования мезопористых веществ также отличается от массивных и зависит от размера пор (рис. 4.12). Нанокристаллические материалы при низких температурах имеют значительную по величине избыточную энтропию (по порядку близкую к значению энтропии испарения).

*Теплоемкость* наночастиц обычно отличается в большую сторону от величин для макроматериалов.<sup>23</sup> Моделирование также показывает, что значения теплоемкости  $C_p$  зависят от формы наночастиц и повышаются от кубических частиц к сферическим. В области низких температур удельная теплоемкость веществ при переходе к нанокристаллам отклоняется от дебаевской зависимости  $C_p \sim T^3$ , что связано с рассеянием на поверхности. Удельная теплоемкость повышается обратно пропорционально размеру нано-

<sup>22</sup> Энтальпия образования  $\text{MgH}_2$  при размере частиц менее 2 нм снижается более чем на 10 % по сравнению со значением для массивного кристалла. Энтальпия образования сплавов Cu–Au и Cu–Ni зависит не только от размера наночастиц, но и от их формы.

<sup>23</sup> Теплоемкость наночастиц Pb размером 2.2 нм при  $T < 10$  К на 25–75 % больше, чем у массивного Pb.



**Рис. 4.12.** Зависимость энтальпии образования мезопористых материалов из  $\text{SiO}_2$  от величины диаметра пор для кварца: 1 — MCM-48 и SBA-16, 2 — SBA-15 и MCM-41, 3 и 4 — MCM-41. (Данные заимствованы из различных источников)

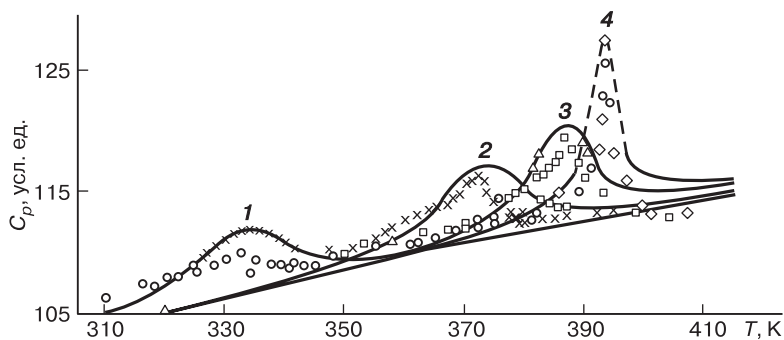
частиц многих металлов и сплавов и меняется при изменении толщины нанопленок. На рис. 4.13 показано изменение теплоемкости тонких керамических пленок в зависимости от размера кристаллитов.

От размера частиц зависит и *энергия ионизации* (потенциал ионизации). Обычно за нее принимают минимальную энергию, необходимую для отрыва электрона от атома, иона или молекулы, находящихся в основном энергетическом состоянии. Для нейтральных атомов энергия ионизации  $I$  изменяется от 3.89 эВ у Cs до 24.6 эВ у He. Энергия ионизации уменьшается при повышении числа атомов в кластере до величины, которая в случае твердого тела или жидкости называется *работой выхода электрона*  $\Phi_0$ . Зависимость  $I(R)$  от обратного радиуса частиц  $R$  (в Å) линейна и при эмиссии в вакуум выражается равенством

$$I(R), \text{эВ} = \Phi_0 + 5.4/R.$$

Работа выхода, являясь характеристикой поверхности тела, для кристаллов, кроме того, зависит от ориентации грани. Она определяет величину и температурную зависимость *термоэлектронной эмиссии* (разд. 7.3.1). Значение работы выхода электрона, в свою очередь, зависит от размера частиц и уменьшается со снижением размера по уравнению

$$\Phi = \Phi_0 + e^2/2(R + 2).$$



**Рис. 4.13.** Температурная зависимость теплоемкости тонких керамических пленок  $\text{BaTiO}_3$  при различных размерах кристаллитов: 1 — 35, 2 — 65, 3 — 90 и 4 — 165 нм<sup>24</sup>

Это имеет практическое значение, поскольку позволяет снижать работу выхода при термоэлектронной эмиссии, используя эмиттеры наноразмеров (острия). Правда, закономерное снижение величины  $\Phi$  с уменьшением размеров частиц отмечено не для всех металлов.

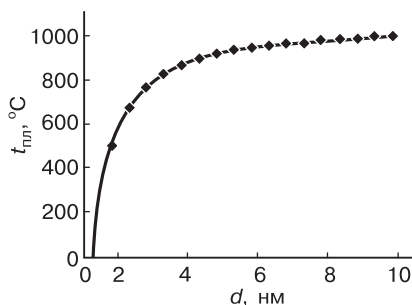
**Температура плавления.** Плоские или искривленные приповерхностные слои имеют температуры плавления на 50–100 К ниже точки плавления массивных образцов. Псевдожидкая оболочка кластеров и нанопроволок увеличивается в толщине по направлению от поверхности к центру.<sup>25</sup> Понижение величины  $T_{\text{пл}}$  для многих веществ начинает проявляться при уменьшении размеров кристаллов до 50–100 нм и является довольно значительным при размерах в десятки нанометров. Так,  $\Delta T_{\text{пл}}$  платины ( $T_{\text{пл}} = 2045$  К) при  $d = 50$  нм составляет более 300 К. Для золота, имеющего температуру плавления 1337 К, снижение температуры плавления наступает при диаметре частицы  $\sim 10$  нм (рис. 4.14).<sup>26</sup>

<sup>24</sup> Glinchuk M. D., Bykov P. I. J. Phys: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6779–6788.

<sup>25</sup> В случае наночастиц V плавление протекает ступенчато: сначала плавится поверхностный слой толщиной в 2–3 периода кристаллической решетки.

<sup>26</sup> Наиболее быстро изменения у наночастиц разных составов обычно происходят при размерах менее 10 нм: кристаллы CdS размером  $\sim 3.5$  нм плавятся при  $\sim 1200$  К, размером 1.5 нм — при 600 К.

**Рис. 4.14.** Зависимость температуры плавления Au от размера частиц



Известно уравнение У. Томсона (Гиббса–Томсона), связывающее понижение температуры плавления кристалла  $\Delta T_{\text{пл}}$  с его свойствами и размером частиц  $d$ :

$$\Delta T_{\text{пл}} = A T_{\text{пл}} \gamma V / (\Delta H_{\text{пл}} d),$$

где  $A$  — постоянная,  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления массивного кристалла,  $\gamma$  — поверхностная энергия,  $V$  — молярный объем,  $\Delta H_{\text{пл}}$  — энтальпия плавления. Это уравнение не является строгим. Более точное теоретическое уравнение записывается в виде

$$T_{\text{пл}}(d)/T_{\text{пл}} = 1 - [6/(\rho_{\text{тв}} \Delta H_{\text{пл}} d)] [\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{ж}} (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{ж}})^{2/3}],$$

где  $T_{\text{пл}}(d)$  — температура плавления частиц диаметром  $d$ ,  $\rho_{\text{тв}}$  и  $\rho_{\text{ж}}$  — плотности твердой и жидкой фаз,  $\sigma_{\text{тв}}$  и  $\sigma_{\text{ж}}$  — поверхностное натяжение твердой и жидкой фаз. Параметры этого уравнения для некоторых металлов приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

**Параметры для расчета температур плавления**

Металл	$T_{\text{пл}}$ , К	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/моль	$\sigma_{\text{тв}}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{ж}}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\rho_{\text{тв}}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\rho_{\text{ж}}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^{10}$ , м
Al	934	10700	1.032	0.865	0.926	0.894	4.43
Cu	1358	13050	1.592	1.310	1.320	1.250	4.07
Ni	1728	17470	2.104	1.750	1.400	1.350	3.82
Ti	1943	14150	1.797	1.500	0.910	0.868	5.80



В табл. 4.4 приведены также значения параметра  $\alpha$ , входящего в обобщенное уравнение

$$T_{\text{пл}}(d)/T_{\text{пл}} = (1 - 2\alpha/d).$$

Для металлов предложена другая модель, по которой взаимосвязь  $T_{\text{пл}}$  с температурой плавления частиц диаметром  $d$  выражается уравнением

$$T_{\text{пл}}(d)/T_{\text{пл}} = \exp\{-(\alpha - 1)[(d/6h) - 1]^{-1}\},$$

где  $h$  — высота монослоя атомов в кристаллической решетке,  $\alpha$  — критерий Линдемана,  $\alpha = \delta_s/\delta_v$ ;  $\delta_s$  и  $\delta_v$  — среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы и внутри нее. Значение параметра  $\alpha$  обычно изменяется в пределах от 2 до 4. Более точные измерения и расчеты показали, что зависимость температуры плавления кластеров и наночастиц от их размера (или числа атомов) не является гладкомонотонной, в определенном диапазоне размеров кластера выражается кривой с экстремумами. Кластеры с числом атомов между 10 и 30 могут даже иметь температуру плавления выше, чем у массивного тела.<sup>27</sup>

Температура плавления кластеров на подложке отличается от  $T_{\text{пл}}$  свободных кластеров. Для ее определения в уравнении  $T_{\text{пл}}(d)/T_{\text{пл}} = (1 - 2\alpha/d)$  вместо  $d$  следует использовать величину  $d_{\text{эфф}}$ , которая определяется равенством

$$d_{\text{эфф}} = [(d/2)^2 + h^2]/h,$$

где  $d$  — диаметр кластера, наблюдаемого в электронный микроскоп;  $h$  — высота кластера (рис. 4.15). С понижением температуры плавления уменьшается и энтропия плавления. Расчеты свидетельствуют, что температура плавления наночастиц зависит от их формы, причем чем меньше размер, тем сильнее зависимость от формы.

<sup>27</sup> Разработаны термодинамические теории зависимости температуры и энтропии плавления от размера частиц, найдена взаимосвязь изменения температуры плавления с флуктуациями межатомных расстояний и плотностью состояний фононов. При уменьшении диаметра  $d$  сферических частиц In и Cu до 2–3 нм энтропия плавления снижается, согласно модельным расчетам, в 5–15 раз (пропорционально  $1/d$ ). Характер этого снижения определяется также типом кристаллической структуры вещества.

**Энтальпия возгонки.** С уменьшением размера частиц, как показали расчеты, снижается энтальпия возгонки веществ (когезионная энергия, рис. 4.16), поскольку происходит увеличение давления пара.

Размер частиц влияет на *температуру фазовых переходов* и вид фазовой диаграммы веществ. Типичные случаи отражены на рис. 4.17. Конкретная фазовая диаграмма  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образующего  $\alpha$ -,  $\chi$ - и  $\kappa$ -модификации, показана на рис. 4.18.<sup>28</sup>

**Диаграммы плавкости.** Снижение температуры плавления наночастиц меняет вид диаграммы плавкости систем: кривые ликвидуса располагаются ниже, чем обычно. Это видно, например, на диаграмме плавкости Au–Ge (рис. 4.19).

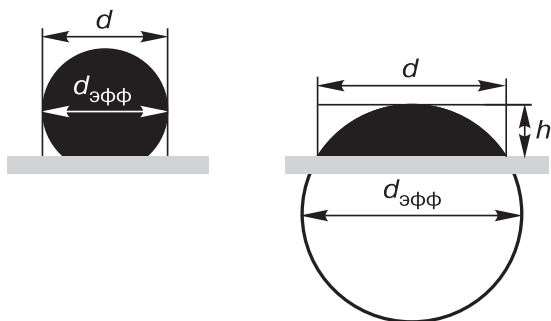
Размер частиц может влиять на температуру плавления эвтектической смеси (расчетные данные):

Эвтектика	$\text{TiC}_{0.9}\text{--TiB}_2$				$\text{TiN}_{0.9}\text{--TiB}_2$			
$d$ , нм	200	100	20	10	200	100	20	10
$\Delta T_{\text{пл}}$ , К	45	90	450	900	35	70	350	700

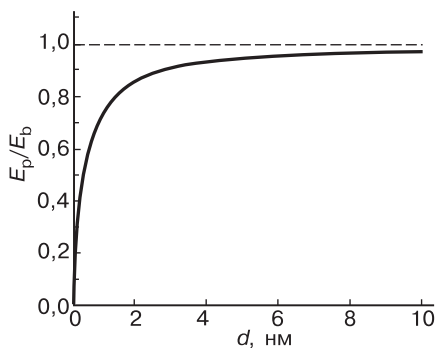
С уменьшением размера частиц температура эвтектики в системах Au–Sn и Bi–Sn уменьшается быстрее, чем температура плавления компонентов. Растворимость компонентов при уменьшении размера частиц увеличивается (граница твердого раствора смещается).<sup>29</sup>

<sup>28</sup> Зависимость температуры фазовых переходов  $\text{TiO}_2$  от размера частиц носит сложный характер. Диоксид может кристаллизоваться в тетрагональной (анатаз), ромбической (брукит) и тетрагональной решетке (рутил). Макрокристаллический рутил наиболее стабилен при высоких температурах. Однако при размере частиц менее 14 нм более стабилен анатаз. В то же время на температуру фазовых переходов влияет способ получения наночастиц. В случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных из металлоорганических соединений, температура фазового перехода анатаз–рутил повышается. Это связано с замедлением скорости роста новой фазы вследствие возникающих в кристаллической решетке напряжений. С уменьшением размера частиц анатаза, полученного методом золь–гель, от 23 до 12 нм эта температура понижается, что сопровождается снижением энергии активации процесса от 300 до 180 кДж/моль. Нижняя температура стабильности кубической фазы  $\text{ZrO}_2$  у нанокристаллов может снизиться до комнатной. Наночастицы Fe кристаллизуются в виде  $\gamma$ -фазы, которая у сравнительно крупных частиц неустойчива.

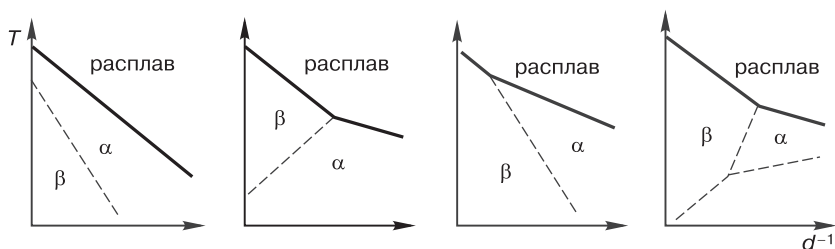
<sup>29</sup> Для частиц Pb–Sn размером 16 нм растворимость Sn при 110 °C составляет 56 ат. %, что в 5 раз выше, чем для массивного твердого раствора. Устойчивость кубической фазы твердого раствора  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}$  с уменьшением размера частиц и содержания Ce уменьшается. В некоторых бинарных системах существует критический размер частиц, ниже которого растворимость не имеет ограничений.



**Рис. 4.15.** К определению величины  $d_{эфф}$ <sup>30</sup>



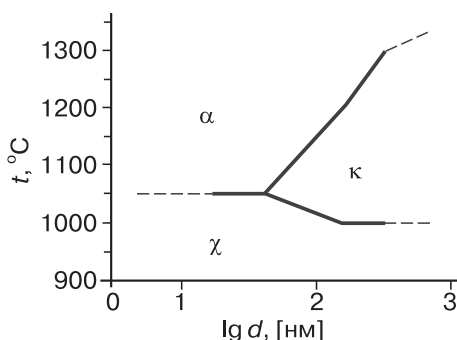
**Рис. 4.16.** Зависимость когезионной энергии Cu от размера частиц<sup>31</sup>



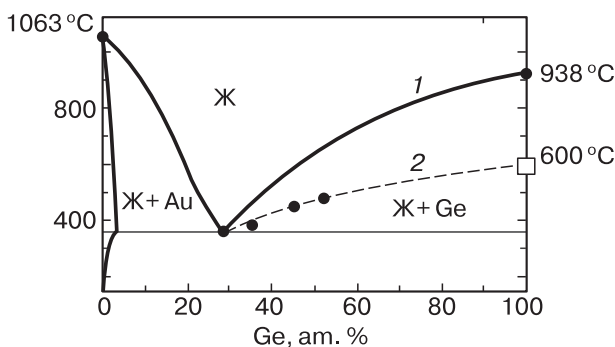
**Рис. 4.17.** Типичные случаи влияния размера частиц на температуру фазовых переходов

<sup>30</sup> Ding F. et al. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. 133110.

<sup>31</sup> Qi W. H., Wang M. P. J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1743–1745.



**Рис. 4.18.** Фазовая диаграмма  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при изменении размера частиц<sup>32</sup>



**Рис. 4.19.** Фазовая диаграмма системы Au–Ge, полученная при использовании обычного (1) и нанометрового (2) Ge<sup>33</sup>

В виде наночастиц могут существовать сплавы металлов (например, Au–Pt), которые обычно не смешиваются между собой, что вызвано изменением энтальпии смешения. Помимо фундаментальных термических свойств вещества и материалы характеризуют температурами фазовых переходов (температура Кюри, температура Нееля, см. разд. 4.6), переходом в сверхпроводящее состояние, переходом в стеклообразное состояние.

Одной из фундаментальных характеристик вещества является температура Дебая  $\Theta_D$ , которая определяется из соотношения

<sup>32</sup> Chang P.-L. et al. J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 3341–3348.

<sup>33</sup> Sutter E., Sutter P. Nano Lett. 2008. V. 8. P. 411–414.

$\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\omega_D$  — предельная частота упругих колебаний кристаллической решетки,  $k_B$  — постоянная Больцмана.<sup>34</sup> С уменьшением размера наночастиц величина  $\Theta_D$  снижается (рис. 4.20), а коэффициент термического расширения повышается. У наноструктурированных Cu и Ni она ниже, чем у массивных металлов на 22–23 %. Величина  $\Theta_D$  пропорциональна  $(T_{пл} - T)^{1/2}/d$ . Температура Дебая влияет и на транспортные свойства веществ.<sup>35</sup>

К теплофизическим свойствам веществ, материалов, деталей и конструкций можно отнести такие технические характеристики, как термо- и огнестойкость, огнеупорность, воспламеняемость. Наноструктурированные поликристаллы термически менее устойчивы, чем микроструктурированные. Укрупнение зерен поликристаллов начинается обычно при температуре, составляющей  $0.4T_{пл}$ . Для наноструктурированных металлов эта относительная температура значительно ниже. Иллюстрацией служат экспериментальные результаты, полученные для наноструктурированного Ni (для которого  $0.4T_{пл} = 691$  K) после отжига в течение 1 ч:

$T, K$	293	373	473	523	573	673	773
Микротвердость, ГПа	2.6	2.4	2.3	2.0	1.4	1.1	1.0
Средний размер зерен, мкм	0.35	0.40	0.45	0.80	4.5	6.0	53

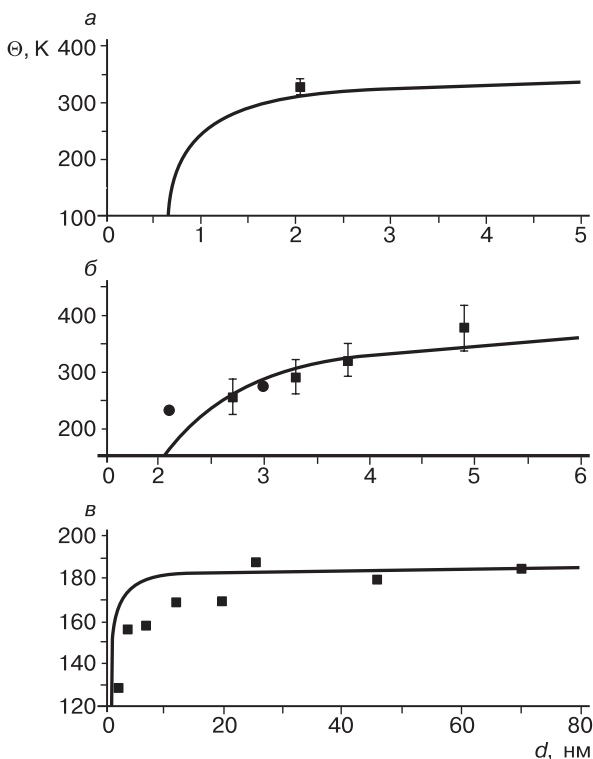
Кинетика повышения размера зерен (кристаллитов) в изотермических условиях описывается уравнением:

$$d^2 - d_0^2 = k\tau^n,$$

где  $d_0$  — начальный размер зерен,  $k$  — постоянная, зависящая от движущей силы роста и подвижности границ зерен,  $n$  — показа-

<sup>34</sup> Температура Дебая отделяет низкотемпературную область, где проявляются квантовые эффекты, от высокотемпературной, где справедлива классическая статистическая механика (некоторые колебательные состояния кристаллической решетки «вымерзают»). Она связана с фазовыми переходами и объемным коэффициентом термического расширения.

<sup>35</sup> Понижение температуры Дебая и появление дополнительного вклада в низкотемпературную теплоемкость веществ с уменьшением размера частиц сопровождаются изменением колебательных спектров, что может быть связано с повышением вклада поверхностного слоя кристалла, однако только этим объяснить отмеченные эффекты нельзя (действуют и иные факторы).



**Рис. 4.20.** Зависимость температуры Дебая от размера частиц для Cu (а), Co (б) и Au (в) <sup>36</sup>

тель степени, принимающий значения от 0.5 до 1.0. Постоянная  $k$  меняется с температурой, причем энергия активации процесса превышает 100 кДж/моль и близка к энергии активации диффузии границ зерен. <sup>37</sup>

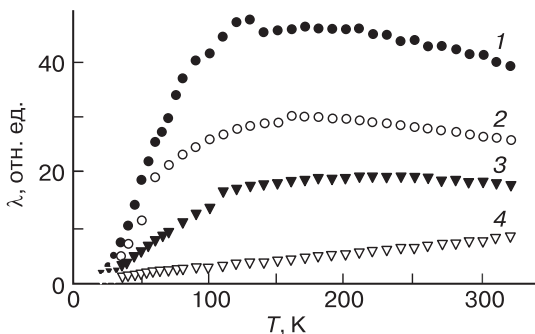
<sup>36</sup> Yang C. C. et al. Solid State Commun. 2006. V. 139. P. 148–152.

<sup>37</sup> Термическая устойчивость углеродных нанотрубок в инертной среде или в вакууме зависит от морфологии. Устойчивость возрастает от однослойных к двухслойным, многослойным нанотрубкам и далее к нановолокнам. Кончики открытых однослойных нанотрубок самопроизвольно закрываются «шапочками» при 1300 °С.

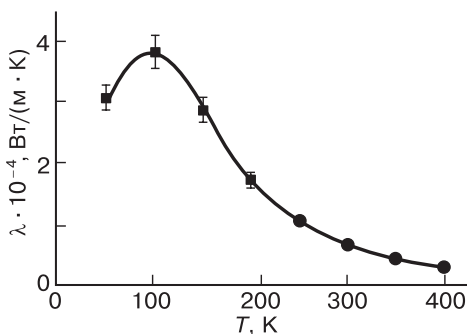
#### 4.4. Транспортные свойства

К транспортным свойствам веществ и материалов относят прежде всего электро- и теплопроводность. Установлено, что *теплопроводность* нанопроволок монокристаллического Si (полученных методом пар–жидкость–кристалл) зависит от их диаметра и может быть меньше значений для массивного монокристалла в 10 раз. Более того, меняется температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$ : в области низких температур коэффициент обычно пропорционален  $T^3$ , в то время как у нанопроволок он является функцией  $T^2$ , а у наиболее тонких —  $\lambda \sim T$ . При высоких температурах теплопроводность пленок Si толщиной менее 100 нм значительно ниже, чем массивных образцов Si. Эти явления пока не нашли полного объяснения (рис. 4.21).

Исключением являются углеродные нанотрубки, теплопроводность которых вдоль оси достигает рекордной величины, превышающей при комнатной температуре значения 6600 Вт/(м · К) (рис. 4.22). Приведенная величина намного больше значений для других материалов, применяемых в промышленности, Вт/(м · К): полимеры — 0.1; стекло, ситаллы —  $\sim 1$ ; Fe — 75; Si — 130; Al — 200; бериллиевая керамика — 219; Cu — 390; Ag — 420; алмазная теплопроводная керамика — 450. Правда, рекорд не воспроизводится на длинных трубках: максимальное значение 3500 Вт/(м · К) было достигнуто в 2006 г. для однослойной УНТ



**Рис. 4.21.** Температурная зависимость коэффициента теплопроводности нанопроволок Si различного диаметра: 1 — 115, 2 — 56, 3 — 37, 4 — 22 нм



**Рис. 4.22.** Зависимость коэффициента теплопроводности углеродных нанотрубок (10,10) от температуры<sup>38</sup>

длиной 2.6 мкм. Теплопроводность пористых материалов (нанопористых и наноструктурированных) складывается из теплопроводности твердого материала, теплопроводности газа и иногда из передачи тепла излучением через пустоты:

$$= \lambda_{\text{ТВ}} + \lambda_{\text{Г}} + \lambda_{\text{рад}}.$$

*Электропроводность* (электрическая проводимость) — способность вещества проводить электрический ток под действием не изменяющегося во времени электрического поля. Она определяется подвижностью (скоростью перемещения) носителей тока, в качестве которых в твердых телах выступают электроны или (значительно реже) ионы. По электропроводности вещества и материалы делят на *проводники* (удельная электропроводность  $\sigma \gg 10^6$  См/м), *полупроводники* ( $10^{-8}$  См/м  $< \sigma < 10^6$  См/м) и *диэлектрики* ( $\sigma < 10^{-8}$  См/м). С повышением температуры электропроводность металлов несколько уменьшается, а полупроводников — заметно увеличивается.

Электропроводность зависит от вида и плотности (концентрации) дефектов. Наночастицы, имеющие низкую концентрацию дефектов, должны были бы отличаться более высокой электропроводностью. Однако это наблюдается не всегда, поскольку действуют и другие факторы: малые размеры частицы приводят к

<sup>38</sup> Berber S. et al. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 4613–4616.



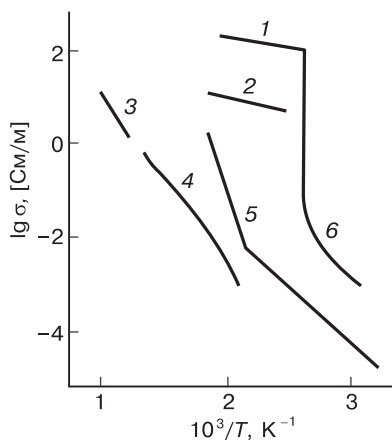
повышению вклада рассеяния электронов на поверхности. Поэтому чаще наблюдается повышение электропроводности в области нанометровых размеров электропроводных частиц. В некоторых случаях наночастицы ведут себя как диэлектрики.

Проводимость наностержней проводников диаметром  $\leq 10$  нм описывается квантовыми законами и пропорциональна  $e^2/\pi\hbar$ , что эквивалентно сопротивлению 12.9 кОм. Закон Ома здесь не действует. Такое состояние определяется *баллистической проводимостью* электронов. Баллистическими проводниками являются однослойные углеродные нанотрубки. Многие конъюгированные ароматические молекулы являются *молекулярными проводниками*, механизм проводимости которых не вполне понятен. У квантовых точек примеси могут вызывать *кулоновскую блокаду* — возникновение проводимости за счет одиночного электрона, что резко снижает потребление энергии для работы переключателей, транзисторов или элементов электронной памяти.

Материалы, обладающие ионной проводимостью, называют *твердыми электролитами* (супериониками). Величины их проводимости находятся в диапазоне  $< 10^{-16} - 10^{-2}$  См/м. Ионная проводимость может быть найдена из выражения  $\sigma = nZe\mu$ , где  $n$  — число носителей заряда,  $Ze$  — величина заряда,  $\mu$  — подвижность иона (скорость перемещения в постоянном магнитном поле). Величины проводимости ионных кристаллов в сопоставлении с веществами других классов таковы (См/м):

Ионные проводники	ионные кристаллы	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	твердые проводники	$10^{-1} - 10^3$
	сильные (жидкие) электролиты	$10^{-1} - 10^3$
Электронные проводники	металлы	$10^3 - 10^7$
	полупроводники	$10^{-3} - 10^4$
	диэлектрики	$< 10^{-10}$

Наилучшими ионными проводниками считаются кубический  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbSnF}_4$ ,  $\text{AgI}$  и  $\beta$ -глинозем (рис. 4.23). Типичные соединения с высокой проводимостью по ионам  $\text{O}^{2-}$  (легированные  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ ) используют в виде поликристаллов, перенос осуществляется по кислородным вакансиям. Рекордные значения проводимости имеет  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный 8 мол. %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . С уменьшением размера частиц проводимость в пограничных областях

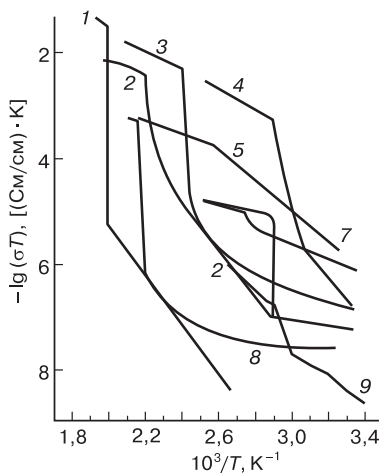


**Рис. 4.23.** Температурная зависимость проводимости некоторых твердых электролитов: 1 —  $\alpha$ -AgI, 2 —  $\beta$ -глинозем, 3 — стабилизированный  $\text{ZrO}_2$ , 4 —  $\text{CaF}_2$ , 5 — LiI, 6 —  $\beta$ -AgI

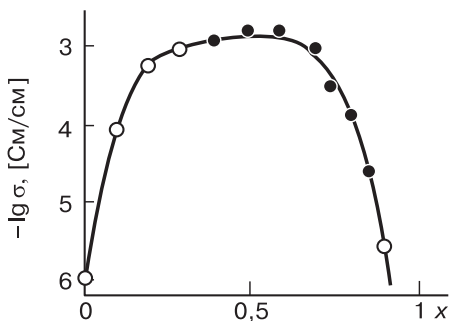
увеличивается, однако она на два порядка ниже, чем у массивных материалов. Ионные проводники находят применение в твердотельных электрохимических приборах — источниках тока, топливных элементах, химических сенсорах, электрохромных устройствах.

Отдельную группу образуют протонопроводящие ионики, характеристики которых приведены на рис. 4.24. Хорошими ионными проводниками являются стекла в системах  $\text{AgI-AgPO}_3$  (носитель заряда  $\text{Ag}^+$ ),  $\text{Ag-Ge-S}$  ( $\text{Ag}^+$ ),  $\text{CuI-CuPO}_3$  ( $\text{Cu}^+$ ),  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$  ( $\text{Li}^+$ ). Ионная проводимость нанокомпозитов может заметно отличаться от проводимости компонентов. Даже при образовании твердых растворов она отличается от аддитивных значений (рис. 4.25).

Электропроводность нанокомпозитов с наполнителями из наночастиц электропроводных веществ может быть существенно выше электропроводности матриц. Наиболее эффективны нитевидные наполнители. В частности, введение небольших количеств углеродных нанотрубок позволяет на несколько порядков увеличить электропроводность полимеров и керамик (рис. 4.26). В 2008 г. учеными Мадридского университета было показано, что продольная ионная проводимость стандартного твердого электролита из стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  при послойном его нанесении с  $\text{SrTiO}_3$



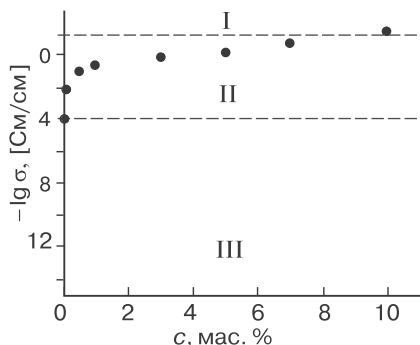
**Рис. 4.24.** Температурная зависимость проводимости некоторых суперпротонных проводников: 1 —  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , 2 —  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ , 3 —  $\text{CsHSO}_4$ , 4 —  $\alpha\text{-Cs}(\text{HPO}_4)_2\text{HSO}_4$ , 5 —  $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$ , 6 —  $\text{NH}_4\text{SeO}_4$ , 7 —  $\text{RbHS}_{0.81}\text{Se}_{0.18}$ , 8 —  $\text{RbHSO}_4$ , 9 —  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SeO}_4)_4$



**Рис. 4.25.** Зависимость ионной проводимости нанокompозита  $(1-x)\text{AgI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$  от его состава

и толщине слоев титаната 10 нм при 84 °С на восемь порядков выше, чем объемная проводимость.

Диэлектрические характеристики нанокристаллов отличаются от таковых у массивных тел. Так, при размере частиц менее 20 нм диэлектрическая постоянная  $\text{BaTiO}_3$  заметно возрастает. Поликристаллы ведут себя иначе, что связано с влиянием межзеренных границ и пустот: максимальное значение диэлектрической постоянной достигается, если таблетки спрессованы из частиц разме-



**Рис. 4.26.** Зависимость электрической проводимости композита на основе полистирола от концентрации однослойных углеродных нанотрубок (данные корпорации Zyvex). На графике римскими цифрами указаны области применения этого наноматериала: I — для защиты от электромагнитного излучения, II — для электростатического окрашивания, III — для снятия статического электричества

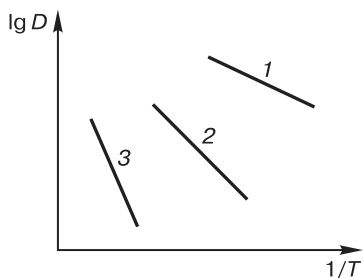
ром 100 нм. При уменьшении размеров исходных частиц диэлектрическая постоянная снижается.

Фундаментальными транспортными свойствами являются коэффициенты диффузии и самодиффузии. *Диффузия* — самопроизвольный транспорт вещества под действием градиента концентрации — в твердом теле существенно отличается от процесса в газах и жидкостях. Диффузия в твердом теле может быть трех видов:

- а) поверхностная;
- б) межзеренная (межкристаллитная);
- в) объемная.

Поверхностная диффузия является самой быстрой, что связано с наличием на поверхности наиболее активных и подвижных атомов и других частиц. Чем больше отношение поверхности к объему или чем выше величина удельной поверхности вещества, тем выше эффективный коэффициент диффузии  $D$  и ниже кажущаяся энергия активации диффузии  $E$  (рис. 4.27). Коэффициент поверхностной диффузии в твердых телах принимает значения от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Межзеренная диффузия значительно медленнее поверхностной и имеет большую величину кажущейся энергии активации, т. е. сильнее зависит от температуры. Величина коэффициента



**Рис. 4.27.** Примерное соотношение температурной зависимости скорости поверхностной (1), межзеренной (2) и объемной (3) диффузии в аррениусовых координатах

этого вида диффузии примерно на 2–3 порядка ниже, чем для поверхностной диффузии. Вместе с тем, поскольку толщина межкристаллитных и межзеренных слоев может быть весьма большой и достигать нескольких сотен межатомных расстояний, перенос по этим границам играет существенную роль. Межзеренную диффузию называют короткозамкнутой, поскольку транспорт вещества в какую-либо точку протекает по разным сторонам каждого отдельного зерна. В пределах межзеренных пограничных слоев кристаллические ячейки имеют иной размер, чем в объеме кристалла, и сильные искажения. Энергетические барьеры между соседними атомами снижены, что облегчает диффузию, поэтому скорость диффузии здесь значительно выше, чем в объеме кристалла.

Объемная диффузия является наиболее медленной (величина  $D$  примерно на 4–6 порядков ниже, чем для поверхностного процесса) и сильнее других видов диффузии зависит от температуры. Кажущаяся энергия активации диффузии достигает необычно высоких значений, превышающих иногда 1000 кДж/моль, а величина  $D$  опускается до  $10^{-16}$ – $10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с.

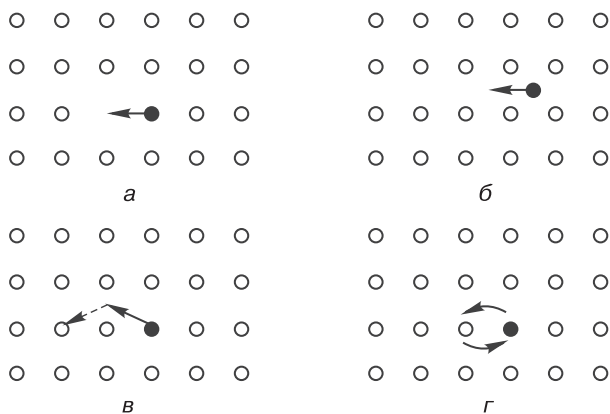
Под эффективной диффузией понимают суммарную, результирующую величину. При наличии объемной ( $D_{об}$ ) и межзеренной ( $D_{м}$ ) составляющих диффузии она выражается уравнением

$$D_{эфф} = D_{об} + (s/d)D_{м},$$

где  $d$  — размер зерна,  $s$  — толщина межзеренного слоя.

По механизму объемная диффузия может быть нескольких видов (рис. 4.28):

- а) вакансионная;
- б) межузельная;
- в) эстафетная;
- г) обменная (кольцевая).



**Рис. 4.28.** Схема объемной диффузии по вакансионному (а), межузельному (б), эстафетному (в) и кооперативному (г) механизмам

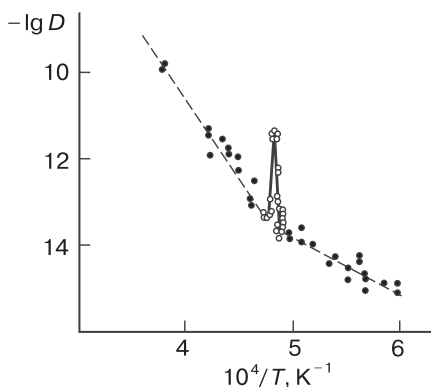
При вакансионной диффузии коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = \alpha a_0^2 \omega [V],$$

где  $\alpha$  — коэффициент, отражающий тип кристаллической решетки,  $a_0$  — параметр кристаллической решетки,  $\omega$  — частота перехода диффундирующего атома,  $[V]$  — концентрация вакансий, ответственных за переход. Понятно, что любые воздействия, изменяющие концентрацию вакансий в кристалле (введение примесей, облучение, механическое активирование, изменение парциального давления структурообразующего компонента), приводят к изменению величины  $D$ .

При диффузии по межузлиям большое влияние на величину коэффициента диффузии оказывают параметры кристаллической решетки и размеры атомов в узлах решетки, которые определяют геометрию межузельного пространства, а также размер самого диффундирующего атома. Изменение состава атмосферы и стехиометрии соединения может привести к смене механизма диффузии.<sup>39</sup> Механизм диффузии и величины, характеризующие ее скорость, могут измениться при образовании кластерных дефек-

<sup>39</sup> Изменение состава атмосферы при спекании  $\text{UO}_2$  позволяет снизить температуру с 1750 до 1100 °С и длительность процесса с 7–8 ч до 1 ч.



**Рис. 4.29.** Температурная зависимость коэффициента диффузии урана в сверхстехиометрическом  $\text{UC}_{1.15}$ <sup>40</sup>

тов, их ассоциации и диссоциации. Если вещество способно испытывать полиморфные переходы, то для различных модификаций величины  $D$  и  $E$  заметно отличаются.

В области температур вблизи фазового перехода диффузия сильно ускоряется. Такое поведение, называемое *эффектом Хедвалла*, обнаружено, например, в карбиде урана, и показано на рис. 4.29. Аналогичное ускорение наблюдается и при перитектических реакциях.<sup>41</sup> Соотношение коэффициентов диффузии катионов и анионов от соединения к соединению может отличаться очень сильно:

	$\text{UO}_2$	$\text{NiO}$	$\text{TiO}_2$
$0.6 T_{\text{пл}}, \text{K}$	1890	1350	1150
$D_{\text{O}}/D_{\text{M}}$	$5 \cdot 10^7$	$\sim 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$

<sup>40</sup> Matzke H. J. Diffusion in Ionic Crystals and Ceramics: Recent Aspects. Eur. Inst. Transuran. Elem., Karlsruhe, FRG, 1986.

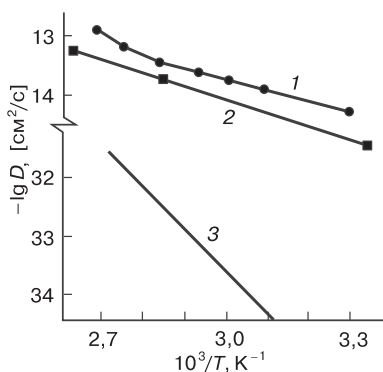
<sup>41</sup> Существуют особые твердофазные переходы, называемые переходами типа  $\lambda$ -точки. Кривая, напоминающая эту греческую букву, проявляется на температурной зависимости теплоемкости и содержит участок довольно сильного, но плавного повышения, который сменяется резким падением теплоемкости. В области перехода, при температуре  $T \approx T_{\text{пл}}$ , происходит динамическое разупорядочение анионной подрешетки, «квазиплавнение» анионов. В результате возникают очень подвижные анионные вакансии, концентрация которых достигает 0.5–2.0 мол. %.

Здесь  $D_O$  и  $D_M$  — соответственно, коэффициенты диффузии кислорода и металла.

Следует отметить различие между *взаимной диффузией* (имеются два вещества) и *самодиффузией* (диффузией частиц, составляющих какое-либо одно вещество). Взаимная диффузия протекает за счет теплового движения атомов (ионов) в направлении областей с меньшей концентрацией этих атомов (ионов), а самодиффузия — тоже за счет теплового движения, но по всем направлениям. Приведенные выше соотношения для трех оксидов относятся к самодиффузии.

Наноструктурирование приводит к резкому усилению диффузии и изменению ее механизма за счет перехода от объемной диффузии в упорядоченной кристаллической решетке к поверхностной и диффузии в межзеренном слое.<sup>42</sup> На рис. 4.30 показано, что различие в коэффициентах самодиффузии Cu в монокристалле и в наноструктурированном образце может достигать 18–20 порядков.

Чем ниже температура, тем в большей степени коэффициент самодиффузии в наночастицах отличается от коэффициента самодиффузии в массивном материале. Диффузия ионов, в отличие от



**Рис. 4.30.** Температурная зависимость коэффициента диффузии Ag (1) и Cu (2, 3) в наноструктурированном (1, 2) и монокристаллическом (3) образцах<sup>43</sup>

<sup>42</sup> Различие в коэффициентах самодиффузии Cu и ее диффузии в наноструктурированном состоянии может достигать 18 порядков. Г. Глейтер привел броское сравнение: такое же различие наблюдается при сравнении скорости роста дерева со скоростью света.

<sup>43</sup> Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts, Microstructure and Properties. In: Nanoscience and Technology. Novel Structures and Phenomena / Ed. by Z. Tang, P. Sheng. Taylor & Francis. L., N.Y., 2003.



диффузии атомов, может протекать за счет разности электрических потенциалов. Она сопровождается переносом заряда и встречной диффузией ионов противоположного знака или электронов. Быстрый перенос ионов возможен в стеклах.

Диффузия определяет процессы спекания порошкообразных материалов. Если принять, что и для частиц металлов диаметром  $d$  зависимость скорости уплотнения пропорциональна величине  $1/d^{\alpha}$ , то при уменьшении  $d$  от 1 мкм до 10 нм скорость должна возрастать примерно на восемь порядков. Это значит, что спекание нанокристаллических порошков может проходить при существенно более низких температурах, чем порошков микронного размера и тем более обычно используемых порошков.<sup>44</sup>

Многие вещества проявляют свойства *сверхпроводимости*. Полных данных о поведении наночастиц сверхпроводников в зависимости от их размера и формы нет, однако известно, что с уменьшением этого размера критическая температура некоторых из них повышается. Возможно, что это связано с изменением параметра кристаллической решетки. Известно, что критическая температура у соединений включения фуллерена растет с увеличением размера внедряемых молекул и параметра кристаллической решетки. Частицы In размером 39 нм имеют в 400 раз более высокую критическую напряженность, чем массивный кристалл, что также связано с изменением структуры. Усиление сверхпроводимости отмечено у наночастиц Sn размером 1–50 нм. Добавки наночастиц и создание радиационных дефектов также могут повысить критическую температуру.<sup>45</sup>

<sup>44</sup> Если спекание обычных порошков  $\text{TiO}_2$  без приложения внешнего давления протекает при температурах выше 1400 °С, то нанопорошки спекаются при 1000 °С. Усадка спрессованного при комнатной температуре нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  начинается при 650 °С и приводит к получению плотного материала при 1200 °С. При том же режиме прессования обычный порошок начинает уплотняться лишь при 1100 °С, а плотный материал получается при 1400 °С.

<sup>45</sup> Исследование материала из ультратонких пленок Pb на Si с атомным разрешением толщины показало, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние меняется с толщиной по осциллирующей кривой и определяется квантово-механическим размерным эффектом. Некоторые материалы проявляют свойства сверхпроводников в виде наночастиц определенной формы. Так, сверхпроводниками являются TaC, NbC и MoC, находящиеся во внутренней полости углеродных нанотрубок.

## 4.5. Оптические свойства

Сопоставимость длины волны света с размером наночастиц приводит к изменению оптических свойств наночастиц. К оптическим свойствам относят показатель преломления света, прозрачность (пропускание и поглощение света), способность люминесцировать (испускание света), способность генерировать вторую и третью гармоники лазерного излучения, а также действовать в качестве оптических ограничителей этого излучения за счет проявления *оптической нелинейности*. При увеличении размера частиц кремния от 1.0 до 3.7 нм их цвет флюоресценции последовательно меняется от синего к зеленому, желтому и красному.<sup>46</sup>

Длина волны видимого света (380–760 нм) больше размера наночастиц, однако в спектрах поглощения и рассеяния металлических наночастиц размером 2–150 нм имеются широкие полосы в видимой области или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях. Эти полосы, возникающие в результате взаимодействия фотонов с электронами проводимости металла, называют полосами *поверхностного плазмонного резонанса*, или полосами Ми. Происходят когерентные перемещения электронов зоны проводимости, возникают обращаемые диполи. Наиболее интенсивна такая полоса у наночастиц Ag, причем максимум полосы зависит от размера частиц и их формы. Заметное влияние на интенсивность полосы имеет концентрация неионогенных ПАВ, используемых для стабилизации дисперсии.

Сильные полосы поглощения в видимой части спектра возникают также у Au (максимум при длине волны света 525 нм для частиц размером 15 нм) и Cu. У других переходных металлов эти полосы широкие и слабо выраженные. Оптическое возбуждение резонансов Ми — наиболее яркое проявление размерного эффекта в металлических наночастицах. Явление плазмонного резонанса используют в медико-биологических исследованиях для наблю-

---

<sup>46</sup> Во времена Римской империи для окрашивания стекол использовали наночастицы, получаемые непосредственно при варке. В известном кубке Ликурга (IV в. н.э.), хранящемся в Британском музее, по данным современных исследований содержатся частицы сплава Ag (70 %) и Au со средним размером 40 нм. В проходящем свете стекло имеет красный цвет, в отраженном — серо-зеленый.

дения поведения биологических объектов, к которым «пришивают» наночастицы Au (частицы Ag не являются инертными).

Фотонное ограничение повышает амплитуду световой волны на порядки величины, что увеличивает интенсивность света пропорционально квадрату амплитуды. Это явление используется для повышения разрешающей способности оптических устройств (эффект «горячего пятна»). В случае несферических частиц резонансная длина волны зависит от их размера, формы, состава, структуры, морфологии и взаимной ориентации — параметров, позволяющих регулировать оптические свойства частиц. Так, для наностержней Au в коллоидном растворе величина максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса  $\lambda_{\max}$  линейно повышается с отношением длины к диаметру  $R$ :

$$\lambda_{\max} = 95R + 420,$$

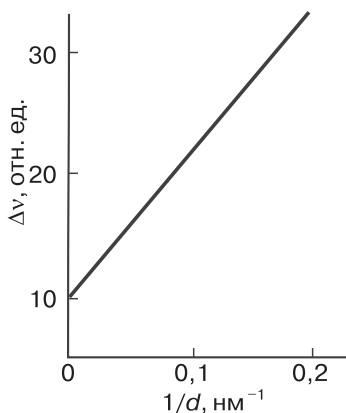
а зависимость квантового выхода от  $R$  носит экстремальный характер.<sup>47</sup> На цвет влияет не только размер и форма частиц, но также природа и толщина адсорбированного на поверхности наночастиц слоя молекул или оболочки, свойства среды, в которую помещена частица.<sup>48</sup> Размер наночастиц влияет на полуширину некоторых сигналов в КР-спектре (рис. 4.31).

В 1974 г. было обнаружено явление *гигантского комбинационного рассеяния света* на тонких пленках и наночастицах Ag. Усиление комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных

<sup>47</sup> Плазмонный резонанс проявляется также в следующем:

- значительно усиливается рамановское рассеяние веществами, адсорбированными на плазмонных частицах (что позволяет использовать для исследований метод поверхностно-усиленного рамановского рассеяния — SERS);
- снижается скорость фотоизомеризации ретиналя в фотоцикле бактериородопсина — одной из природных систем, преобразующих энергию солнечного света в энергию для жизнедеятельности;
- повышается скорость нерадикационной релаксации горячих электронов в нанопроволоках полупроводникового CdTe;
- при сближении плазмонных частиц в дисперсии возникает красное смещение полосы поверхностного плазмонного резонанса, что можно использовать в колориметрии.

<sup>48</sup> В соответствии с теорией Ми, поперечное сечение поглощения наночастиц с комплексной диэлектрической постоянной  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  в среде с диэлектрической постоянной  $\epsilon_m$  выражается формулой:  $C_{\text{полг}} = 24\pi^2 R^2 \epsilon_m^{3/2} \epsilon'' / [\lambda(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2]$ . Пики поглощения должны наблюдаться при  $\epsilon' = -2\epsilon_m$ .



**Рис. 4.31.** Зависимость полуширины сигнала комбинационного рассеяния от размера частицы  $\text{CeO}_2$  <sup>49</sup>

на Ag, достигало величин, намного превосходящих обычные значения интенсивности (в  $10^5$ – $10^{10}$  раз). Это явление позволяет регистрировать спектры комбинационного рассеяния очень малых количеств вещества, вплоть до отдельных молекул. Для тех же целей применяют наноструктурированные образцы Au, действие которого заметно слабее Ag.

В последние годы привлекает внимание такое свойство наночастиц металлов и полупроводников, как генерирование тепла под действием электромагнитного излучения. Это свойство может найти применение в биомедицине [161]. Относительно широкое применение находят косметические средства для защиты от ультрафиолетового излучения (полупроводники с низким показателем преломления и подходящей шириной запрещенной зоны). К таким относятся  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  (см. разд. 6.3). Эффективность поглощения повышается при проявлении квантовых эффектов, когда размер частиц становится сопоставим с диаметром экситона Бора (для названных оксидов  $\sim 5$  нм).<sup>50</sup> Немаловажное значение для

<sup>49</sup> Gouadec G., Colomban P. Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. V. 53. P. 1–56.

<sup>50</sup> Показатель преломления меняется при уменьшении размеров частиц до 50 нм. Пленки меди при уменьшении толщины становятся прозрачными.

создания светодиодов, солнечных батарей, отражателей ИК-света имеют оптически прозрачные электропроводные наноматериалы. К ним принадлежат твердые растворы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ ,  $\text{ZnO--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO--Ga}_2\text{O}_3$  (легирующим является оксид, указанный вторым), а также тонкие прозрачные электропроводные пленки из однослойных углеродных нанотрубок.

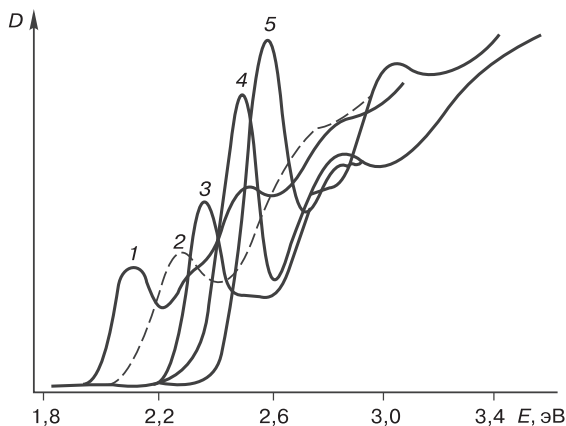
Наноматериалы обладают электрооптическими и фотокаталитическими свойствами, выражающимися в изменении электропроводности полупроводников при поглощении света, эффекте излучения света под действием электрического тока и способности проявлять или усиливать каталитическую активность под действием излучения. При уменьшении размера частиц или кристаллитов, а также толщины покрытия ниже определенного предела проявляется фиолетовое смещение спектра. Важным для оптоэлектроники свойством полупроводниковых материалов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdTe}$  и др.) является возможность регулировать полосу интенсивной фото- или электролюминесценции.

Варьируя материал и размер нанокристаллов, можно формировать флуорофоры, эмитирующие во всем оптическом диапазоне, и заменить все известные органические красители во всех известных применениях<sup>51</sup>. К тому же фотостабильность нанокристаллов значительно выше, чем органических красителей, что позволяет использовать фотовозбуждение с большой плотностью энергии. Проявление оптического размерного эффекта и энергетической селективности квантовых точек показано на рис. 4.32. Более наглядно (хотя и условно) эти свойства иллюстрируют рис. 4.33 и 4.34.

Своеобразное проявление размерного эффекта наблюдается у наночастиц  $\text{CdTe}$  с покрытием из  $\text{CdSe}$  (рис. 4.35). Оптические свойства керамики, ситаллов и стеклокерамики определяются размерами кристаллитов, которые для получения прозрачных материалов должны быть меньше длины волны света.

*Сцинтилляторы* — материалы, которые при поглощении ионизирующего излучения дают световые вспышки (сцинтилляции) и используются для детектирования излучения. В ряде оксидных

<sup>51</sup> Олейников В. А. (Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН). Доклады на 1-й Школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологии и наноиндустрии. Наноматериалы» (27–31 окт. 2008, Москва); <http://www.rusnano.com/Section.aspx/Show/14528>



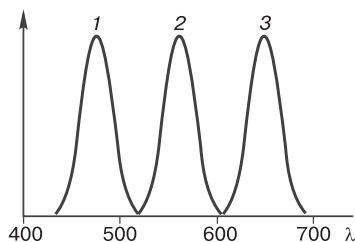
**Рис. 4.32.** Зависимость оптической плотности от энергии излучения для наночастиц CdSe размером 40 (1), 30 (2), 27 (3), 23 (4) и 21 Å (5)<sup>52</sup>

сцинтилляторов наблюдается немонотонная зависимость светоизлучающей способности от размера частиц, причем световой выход у микро- и наночастиц может в несколько раз превышать величину, достигаемую у массивных аналогов.<sup>53</sup>

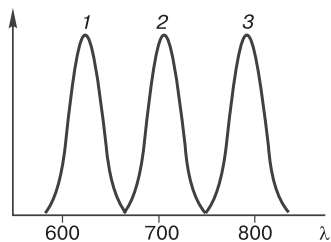
Многие наноматериалы (наночастицы Ag, Au, Cu, оксиды, квантовые точки, фуллерены, углеродные нанотрубки, ансамбли наночастиц и нанокомпозиты) проявляют *нелинейные оптические свойства*. Под действием слабого электромагнитного поля частица поляризуется, причем поляризация пропорциональна величине поля. Материалы генерируют собственное излучение с иной длиной волны. В сильных полях (в частности, при лазерном облучении) к линейному инкременту добавляется гиперполяризуемость, что и вызывает проявление нелинейности второго порядка [47]. Нелинейно-оптические материалы находят разнообразное применение в фотонике, при химических и биологических исследованиях. В част-

<sup>52</sup> Hu E. L., Shaw D. T. Synthes and Assembly. Ch.2. In: Nanostructure Science and Technology. A Worldwide Study / Ed. by R. W. Siegel, E. Hu, M. C. Roco. WTEC, Panel Report № A243814, 1999.

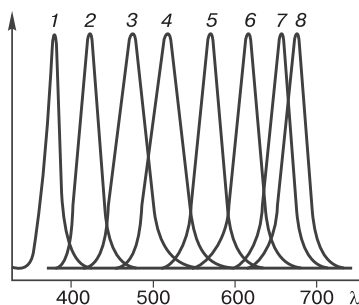
<sup>53</sup> В случае церийзамещенного бората  $\text{LuBO}_3$  максимальная светоотдача наблюдается у частиц диаметром 90–100 нм. Синтезирован церийзамещенный силикат  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  с кристаллитами наноразмеров для сцинтилляторов.



**Рис. 4.33.** Спектры флуоресценции квантовых точек CdSe различного размера: 1 — 2.1 нм, 2 — 3.2 нм, 3 — 7.5 нм<sup>54</sup>



**Рис. 4.34.** Спектры флуоресценции наночастиц CdSe (1), CdTe (2) и  $\text{CdSe}_{0.34}\text{Te}_{0.66}$  (3) размером  $\sim 5$  нм<sup>54</sup>



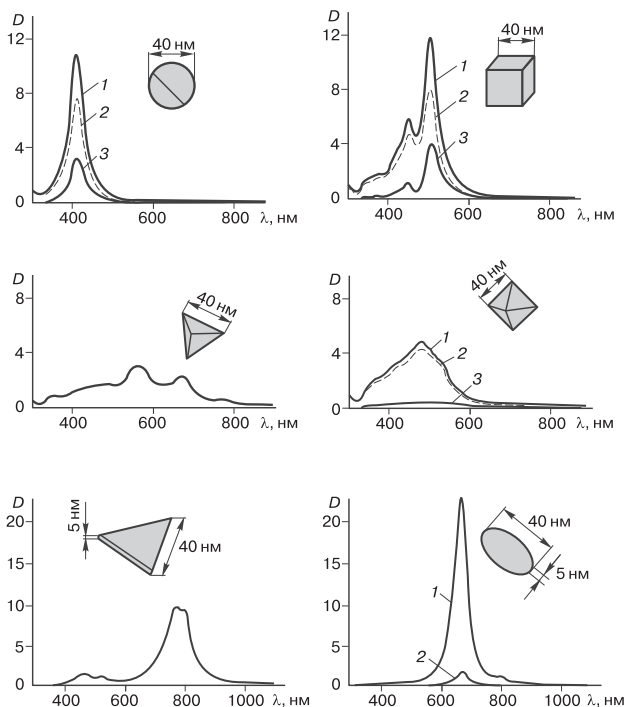
**Рис. 4.35.** Нормированные спектры люминесценции наночастиц ZnSe с покрытием из CdSe: кривые 1–8 соответствуют толщине 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 4.0 монослоя<sup>55</sup>

ности, для создания оптических ограничителей лазерного излучения используют наночастицы металлов, фуллерены и углеродные нанотрубки. Здесь также действует размерный эффект. Некоторые оптические характеристики зависят не только от характеристического размера наночастиц, но и от их формы (рис. 4.36, 4.37).

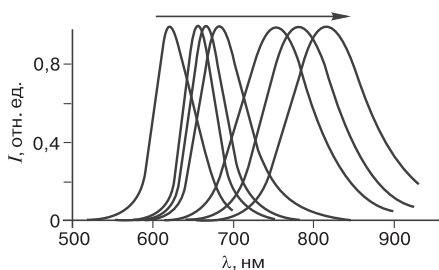
Среди важной области применения наночастиц в оптике — создание материалов с заданным коэффициентом преломления света. Такие материалы необходимы, например, для клеев, применяемых в оптических системах. Обширная область применения оптически активных наночастиц — биология и медицина, где эти частицы

<sup>54</sup> Bailey R. E, Nie S. J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7100–7106.

<sup>55</sup> Zhong X. H. et al. Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 4038–4042.



**Рис. 4.36.** Рассчитанные УФ-видимые спектры затухания (1), поглощения (2) и рассеяния (3) наночастиц Ag различной формы<sup>56</sup>



**Рис. 4.37.** Нормализованные спектры люминесценции тетраподов CdTe с покрытием из CdSe разной толщины (в направлении, показанном стрелкой, толщина растет от 0.04 до 1.0 нм)<sup>57</sup>

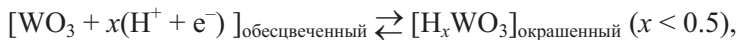
<sup>56</sup> Xia Y. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 60–103.

<sup>57</sup> Чистяков А. А. Лазерно-индуцированные фотопроцессы в пленках наночастиц CdSe и CsSe/ZnS и структурах на их основе. Междунар. форум по нанотехнологиям. 3–5. 12. 2008 / Тез. докл. научно-технол. секций. Т. 1. М.: РОСНАНО, 2008. С. 131–133.



используют в качестве люминесцентных меток при исследованиях и диагностике заболеваний. Среди оптических материалов особое место занимают *фотонные кристаллы* — системы, в которых имеется зонный спектр фотонов (разд. 3.4). Они принадлежат к метаматериалам (разд. 1.3 и сноска<sup>2</sup> на с. 9) и характеризуются полным отражением света в определенном диапазоне частот, наличием резонансных фотонных состояний и могут применяться в устройствах для управления световыми потоками. Фотонные кристаллы подразделяются на одно-, дву- и трехмерные структуры. Для формирования фотонных кристаллов используют трехмерные, реже двумерные наночастицы. Эти материалы могут применяться в квантовой оптике, высокоэффективных лазерах и различных оптоэлектронных устройствах.<sup>58</sup>

В состав оптических материалов входят *хромогенные* вещества: электро-, термо-, фото- и газохромные (атмосферохромные). *Электрохромными* являются материалы, цвет которых зависит от напряжения проходящего электрического тока или величины заряда. Их используют для регулирования светопропускания окон зданий. Электрохромны оксиды многих переходных металлов: катодному окрашиванию (при внедрении электронов) подвергаются оксиды V, Nb, Ta, Mo и W, анодному окрашиванию — оксиды Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh и Ir. Оксид  $V_2O_5$  принадлежит к обеим группам. Наибольший практический интерес имеют оксиды W, Mo и Nb, структура которых состоит из сочлененных вершинами и ребрами октаэдров (разд. 2.1.1). В структуре имеются крупные поры и каналы, куда могут заходить небольшие по размерам ионы других элементов. Простейшая электрохимическая реакция может быть записана в виде



причем  $H^+$  может быть заменен на другие небольшие ионы. Окрашенные пленки представляют собой аналог оксидных бронз (разд. 2.1.5).

<sup>58</sup> Весьма интригующее направление развития метаматериалов — создание оптических преобразователей, позволяющих придавать покрытиям свойство быть невидимыми или концентрировать электромагнитные волны. Такие материалы позволяют создать оптические антенны, модуляторы излучения, новые устройства отображения информации.

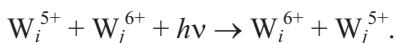
При напылении тонких пленок октаэдры не только сочленяются между собой, но и могут формировать шестиугольные кластеры, размер которых определяется температурой подложки и составляет от  $\sim 1.5$  до  $\sim 4.0$  нм. Текстура нанокристаллов, размер нанопор и, следовательно, свойства пленок зависят также от парциального давления инертного газа при напылении. При анодном окрашивании происходят реакции типа



Для создания электропроводных прозрачных электродов в электрохромных устройствах используют покрытия из твердого раствора  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ , однако кроме этого материала могут применяться тонкие покрытия из углеродных нанотрубок или Au. Пленки Au толщиной 2.6 нм в диапазоне длин волн 1.5–2.5 нм пропускают 80–90 % света.

*Термохромные* вещества и материалы меняют свой цвет с изменением температуры. К ним относятся термоиндикаторы.

*Фотохромные* материалы меняют окраску и прозрачность при освещении, обычно УФ-светом. Механизм действия облучения состоит в том, что при поглощении фотона электроны могут перейти в другое состояние (с  $i$  на  $j$ ), меняя степень окисления элемента:



Частичное изменение степени окисления приводит к появлению окрашивания. Примером применения фотохромных материалов служат очки-«хамелеоны», однако более широкая область — энергосбережение с помощью «умных» окон.

*Газохромные* материалы чувствительны к изменению окислительно-восстановительных свойств газовой среды.

## 4.6. Магнитные свойства

По значению и знаку магнитной восприимчивости ( $\chi$ , безразмерная величина, характеризующая способность намагничиваться в магнитном поле) вещества и материалы подразделяются на три основные группы: *диамагнетики* ( $\chi < 0$ ), *парамагнетики* ( $\chi > 0$ ) и *ферромагнетики* ( $\chi \gg 0$ ). Магнитный момент диамагнетиков

направлен против вектора намагничивающего поля. Многие газы, вода, органические вещества, ионные соли и большое число металлов (Cu, Ag, Au, Sr, Be, Zn, Ga, Si, Ge, Pb, Bi и др.) относятся к диамагнетикам. Сильнейшими диамагнетиками являются сверхпроводники. У парамагнетиков величина  $\chi$  находится в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-5}$ . К ним относятся щелочные металлы, Al, Sn, многие переходные металлы (Ti, Cr, W, Mn, Pt, Pd и др.), соли Fe, Co, Ni, РЗЭ и др.

У ферромагнетиков величина  $\chi$  достигает  $10^6$ . Ферромагнетиками являются  $\alpha$ -Fe, Co, Ni, Gd и др., а также некоторые сплавы. Для практических целей используют ферромагнитные материалы, которые по величине коэрцитивной силы ( $H_c$ , напряженность магнитного поля, при которой происходит полное размагничивание) разделяют на *магнитомягкие* ( $H_c < 4$  кА/м или  $< 12.6$  Э) и *магнитотвердые* ( $H_c > 4$  кА/м или  $> 126$  Э). При температуре Кюри ферромагнетики испытывают фазовый переход второго рода и превращаются в парамагнетики. *Температура Кюри* — такая температура, выше которой отсутствует самопроизвольная намагниченность.

С уменьшением размера сферических частиц магнетита от 90 до 10 нм намагниченность насыщения, измеренная в магнитном поле 796 кА/м, снижается от  $\sim 80$  до  $\sim 54$  А  $\cdot$  м<sup>2</sup>/кг. У наночастиц проявляются аномалии магнитной восприимчивости. Длительность перемагничивания частицы экспоненциально зависит от ее размера, поэтому наночастицы магнитных материалов повышают быстродействие магнитных устройств записи информации. Ряд массивных магнитных веществ испытывает фазовые переходы первого рода с изменением объема. У наноматериалов наблюдаются магнитные фазовые переходы и первого, и второго рода. Для нанокластеров и наноструктур магнитные фазовые переходы приобретают особое значение, поскольку в них начинают проявляться новые (по сравнению с массивными материалами) факторы — размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия, взаимодействия кластеров с матрицей, что изменяет характер и механизм переходов [36].

Для магнитной записи информации используют также *сегнетоэлектрики* (в англоязычной литературе *ферроэлектрики* [48]) —

кристаллические материалы, обладающие способностью к спонтанному кооперативному упорядочению электрических диполей в отсутствие электрического поля, а также к обращению полярности в поле определенной силы. Особые электрические свойства сегнетоэлектриков обусловлены тем, что до температуры Кюри они состоят из самопроизвольно поляризованных небольших областей — доменов. Здесь коэрцитивная сила определяется как величина напряженности электрического поля, необходимая для полной деполяризации сегнетоэлектрика. Типичные представители этого класса —  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и твердые растворы  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba,Pb})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .

Сегнетоэлектрические наноматериалы по магнитным свойствам подразделяются на три группы:

- а) с размером частиц больше размеров магнитных доменов;
- б) с размером частиц меньше размеров магнитных доменов (монодоменные);
- в) с суперпарамагнитными свойствами.

У материалов первой группы намагничивание протекает за счет перемещения границ доменов, у материалов второй — за счет вращения спинов, что усиливает коэрцитивное поле. Критический диаметр  $d_{\text{кр}}$ , отделяющий обычный материал от однодоменного, для сферических частиц меняется в широких пределах [35]:

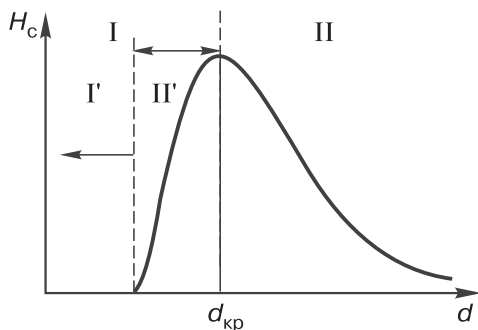
Вещество	Fe	Co	Ni	$\text{SmCo}_5$	$\text{NdFeB}$
$d_{\text{кр}}$ , нм	12–30	70	32–55	1500	200
Вещество	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	
$d_{\text{кр}}$ , нм	128	166	20–200	580	

Наименьший критический размер (7–11 нм) имеет  $\text{PbTiO}_3$ . Для твердых растворов титанатов свойственны промежуточные значения, что позволяет регулировать критический размер. Наконец, в очень малых по размеру частицах (диаметром не более 20 нм) проявляется согласование направления вращения спинов при термическом возбуждении или в слабом магнитном поле, что придает им необычные магнитные свойства, например, суперпарамагнетизм. Обнаружен своеобразный размерный эффект: способность к спонтанной поляризации падает с уменьшением толщины

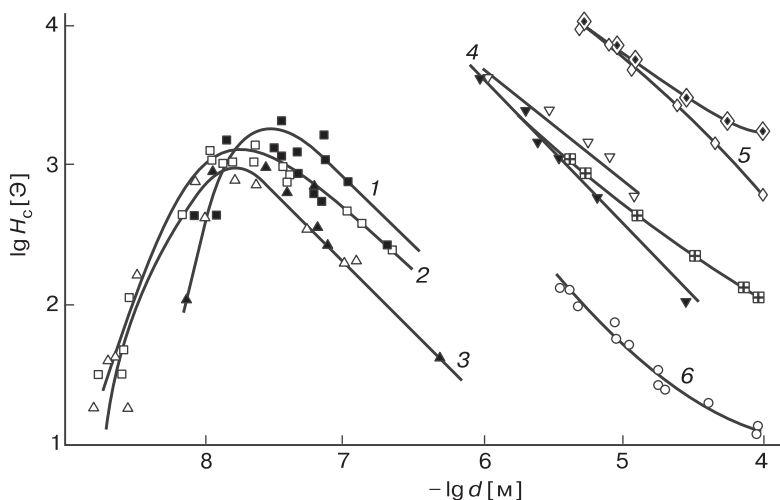
пленки сегнетоэлектрика (в случае  $\text{BaTiO}_3$  до нуля при толщине 2,4 нм). С начала 1990-х гг. ферроэлектрики применяют в устройствах памяти с прямым доступом (смарт-карты и др.).

*Суперпарамагнетизм* — свойство, проявляющееся у однодоменных наночастиц ферро- или ферритмагнетиков размером менее 10 нм. С уменьшением размера частиц энергия, необходимая для изменения направления магнитного момента частицы, уменьшается и приближается к энергии тепловых флуктуаций. В суперпарамагнитном состоянии магнитные векторы наночастиц направлены хаотично. При комнатной температуре самопроизвольная потеря ферромагнитных свойств и переход в суперпарамагнитное состояние наблюдаются при размере частиц  $\sim 10$  нм. Суперпарамагнетики не проявляют магнитного гистерезиса. Коэрцитивная сила вещества в суперпарамагнитном состоянии равна нулю. С помощью внешнего магнитного поля частицы можно вновь магнетизировать. Явление обнаружено в 1993 г. и отмечено Нобелевской премией в 2007 г. (П. Грюнберг и А. Ферт). Переходы, связанные с размером частиц, иллюстрируют рис. 4.38 и 4.39.

Суперпарамагнитные материалы могут найти применение в устройствах со сверхвысокой плотностью записи информации, в биологии и медицине, в частности для повышения контраста при исследованиях методом ЯМР-томографии. Суперпарамагнитные частицы с немагнитным покрытием представляют интерес для



**Рис. 4.38.** Качественная зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц: I — однодоменные, II — многодоменные, I' — суперпарамагнитные, II'' — блокированные



**Рис. 4.39.** Зависимость коэрцитивной силы  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{Co}$  (2),  $\text{Fe}$  (3),  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4),  $\text{MnBi}$  (5) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (6) от диаметра частиц<sup>59</sup>

создания магнитных жидкостей (разд. 6.5).<sup>60</sup> Тенденции роста плотности записи информации отражены на рис. 4.40. За 50 лет после внедрения записи информации на магнитных носителях (1956 г.) плотность записи возросла в 20 миллионов раз. Переход от двумерных к трехмерным устройствам записи повышает плотность на 4–7 порядков. Уменьшение размера частиц приводит к понижению температуры Кюри, характеризующей переход ферроэлектриков в параэлектрическую фазу и сегнетоэлектриков в диэлектрики (рис. 4.41 и 4.42).<sup>61</sup>

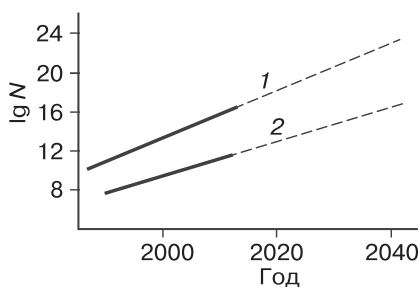
Влияние размера частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на величину магнетизации насыщения и коэрцитивное поле показано на рис. 4.43.

Вещества могут находиться в магнитоупорядоченном состоянии с антипараллельной ориентацией атомов (ионов) в соседних

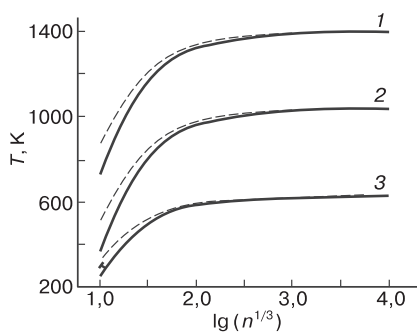
<sup>59</sup> *Papaeftymios G. C. Nano Today. 2009. V. 4. P. 438–447.*

<sup>60</sup> Состояние наночастицы (суперпарамагнитное или ферромагнитное) определяется длительностью измерения, которое должно быть меньше длительности релаксации Нееля.

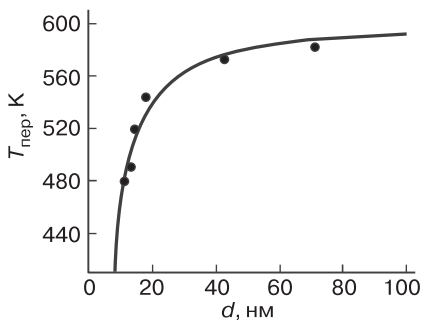
<sup>61</sup> В некоторых случаях (сплавы  $\text{FePd}$  и  $\text{FePt}$ ), наоборот, наблюдается повышение температуры Кюри, что связано с фазовым переходом от  $A1$  к  $L1_0$  и одновременным разделением фаз.



**Рис. 4.40.** Реальное и ожидаемое изменение плотности записи информации ( $N$ , бит на устройство) в 3D- (1) и 2D-устройствах (2) <sup>62</sup>



**Рис. 4.41.** Зависимость температуры Кюри от числа атомов  $n$  в наночастицах Co (1), Fe (2), Ni (3) <sup>63</sup>

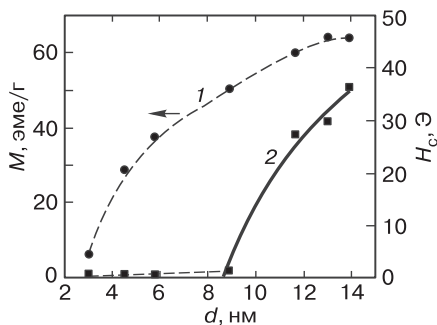


**Рис. 4.42.** Зависимость температуры ферроэлектрического перехода от размера частиц  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  <sup>64</sup>

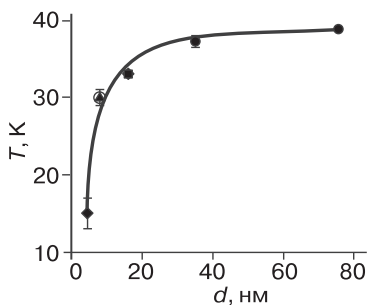
<sup>62</sup> *Cavin III R. K. et al. J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 213–235.*

<sup>63</sup> *Cao L.-f. et al. Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 1451–1455.*

<sup>64</sup> *Yu T. et al. J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 618–620.*



**Рис. 4.43.** Зависимость магнетизации насыщения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре  $M$  (1) и коэрцитивной силы  $H_c$  (2) от размера частиц<sup>67</sup>. Кривая 2 соответствует уравнению  $H_c \sim [1 - (d_p/d)^{3/2}]$



**Рис. 4.44.** Зависимость температуры Нееля  $\text{Co}_3\text{O}_4$  от размера частиц<sup>65</sup>

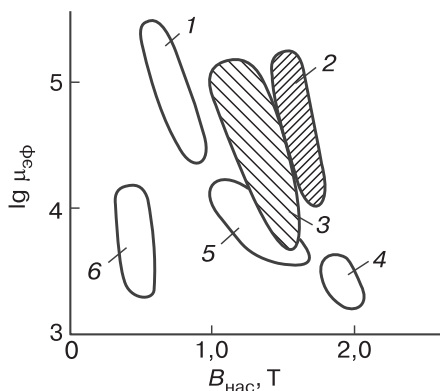
узлах кристаллической решетки. Такое состояние, когда суммарная намагниченность вещества равна нулю, называется *антиферромагнитным*. При повышении температуры до точки Нееля антиферромагнитное состояние пропадает. Температура Нееля уменьшается со снижением размера наночастиц (рис. 4.44).

Наномагнитные материалы подразделяются на три вида: *зернистые*, *геометрические* и *слоистые* наномагниты. Первые представляют собой смеси твердых частиц, по меньшей мере один вид которых проявляет магнитные свойства (например, наночас-

<sup>65</sup> He L., Chen C. J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 103911.

<sup>67</sup> Xu X. N. et al. J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 4611–4616.



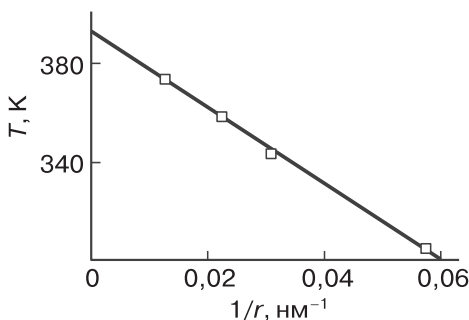


**Рис. 4.45.** Эффективная магнитная проницаемость  $\mu_{\text{эф}}$  в зависимости от магнитного потока насыщения  $B_{\text{нас}}$  для мягких ферромагнитных материалов<sup>67</sup>: 1 — аморфные Со-сплавы, 2 — нанокристаллические сплавы Fe-M-B, 3 — нанокристаллические сплавы Fe-Si-B-Nb-Cu, 4 — кремнистая сталь, 5 — аморфные сплавы на основе Fe, 6 — марганцево-цинковые ферриты

тицы NdFeB в связке). Сюда же относят зернистые слои на столбчатых частицах. Вторые состоят из свободных или погруженных в матрицу нанопроволок, третьи — многослойные композиты. Свойства некоторых массивных, аморфных и наноструктурированных магнитных сплавов показаны на рис. 4.45.

Обнаружены неферромагнитные вещества, которые при уменьшении размера частиц становятся ферромагнитными. Так, уже при комнатной температуре свойствами ферромагнетиков обладают наночастицы типичных немагнитных материалов —  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Ферромагнетизм проявляют также наночастицы нитридов ( $\text{GaN}$ ), халькогенидов ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ). При этом ферромагнитные свойства имеют поверхностные слои (явление было обнаружено даже у типичного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ). При нагревании веществ с постоянной спонтанной поляризацией, которую можно обращать с помощью электрического поля (сегнетоэлектрики) до определенной температуры, ферроэлектрическое состояние исче-

<sup>67</sup> См. ссылку <sup>7</sup> на с. 120.



**Рис. 4.46.** Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик керамики  $\text{BaTiO}_3$  от обратного размера зерен<sup>68</sup>

зает и вещество становится параэлектриком. Температура перехода линейно зависит от обратного значения радиуса кристаллитов (рис. 4.46).<sup>69</sup>

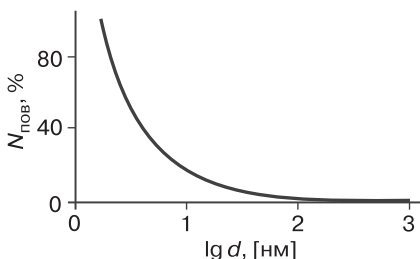
Носителями информации могут быть спины. Концепция спиновой электроники (спинтроники) появилась в 1999 г. Одно из ее преимуществ заключается в том, что спин-зависимые эффекты проявляются при размерах всего 1 нм и, следовательно, позволяют достичь более высокой плотности информации. Развитие спинтроники позволит реализовать квантовые компьютеры.

## 4.7. Химические свойства

Химические свойства веществ определяются их реакционной способностью, т. е. способностью принимать участие в тех или

<sup>68</sup> См. ссылку<sup>24</sup> на с. 134.

<sup>69</sup> Гигантское магнитосопротивление — квантово-механическое явление, которое наблюдается в слоистой структуре из двух сегнетомагнетиков с прослойкой антиферромагнетика толщиной  $\sim 1$  нм, и состоит в значительном уменьшении (до 1000 %) электрического сопротивления под влиянием внешнего магнитного поля. Подобное явление наблюдается в нанокompозитах с изометричными частицами. Уменьшение магнитосопротивления обратно пропорционально величине размера кластера. Ключевым понятием здесь является туннельное магнитосопротивление, которое может быть использовано в высокочастотных системах хранения информации, в магнитных сенсорах и транзисторах.



**Рис. 4.47.** Зависимость доли поверхностных атомов от размера частиц

иных химических реакциях, скоростью реакций и выходом продуктов. К химическим свойствам материалов можно также отнести коррозионную стойкость (в том числе атмосферостойкость, жаростойкость) и каталитическую активность. Поскольку наночастицы находятся в неравновесном состоянии, их важное свойство — термическая устойчивость по отношению к агрегированию, диспропорционированию, разложению и фазовым переходам (эти процессы не являются чисто химическими).

Химия в наномире — в значительной степени химия на атомном уровне и химия поверхности. Доля поверхностных атомов, имеющих отличную от объемных атомов энергетику, экспоненциально растет с уменьшением размеров частиц (рис. 4.47). Реакционную способность могут определять специфические центры на поверхности. В гетерогенных системах «твердое тело — твердое тело» свойства поверхностей являются определяющими. Изменение химических свойств при переходе к наноразмерным частицам связано также с повышением удельной поверхности и сокращением длины диффузионного пути реагентов.<sup>70</sup>

Агрегирование (укрупнение) наночастиц может происходить не только при повышенных, но и при комнатной температуре. Это свойственно, например, компактам Си. При этом чем выше плотность компакта, тем быстрее растут кристаллиты: за 14 суток при начальной плотности 93 % от рентгеновской их размер повышается от ~21 до 26 нм, при плотности 97 % — до 55 нм.

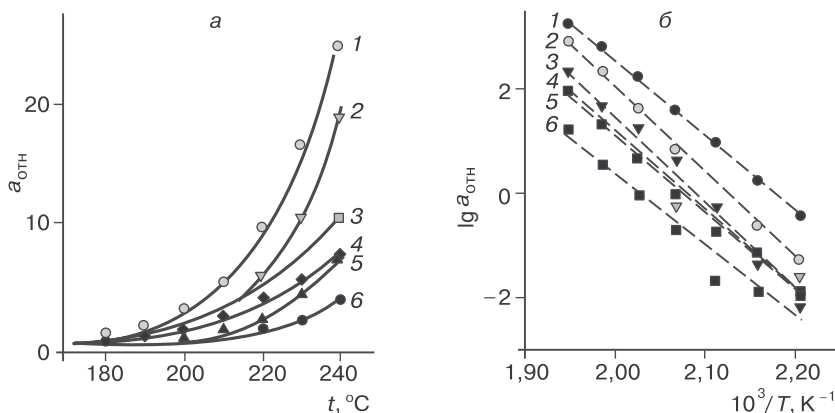
<sup>70</sup> С конца 1960-х гг. в России, а затем в других странах проводились исследования влияния наночастиц Al на горение твердых топлив. Нанопорошки оказывают значительно более сильное ускоряющее действие, чем обычный Al (скорость горения некоторых составов повышается на 70–125 %).

Один из главных способов предотвращения самопроизвольного укрупнения наночастиц — их разбавление частицами веществ, инертных по отношению к основному. Таким путем, например, удастся предотвратить укрупнение наночастиц  $\text{SnO}_2$  размером 5 нм: при 1000 °С без добавок их размер увеличивается до ~60 нм, в то время как в смеси с 15 %  $\text{SiO}_2$  они остаются практически того же размера.

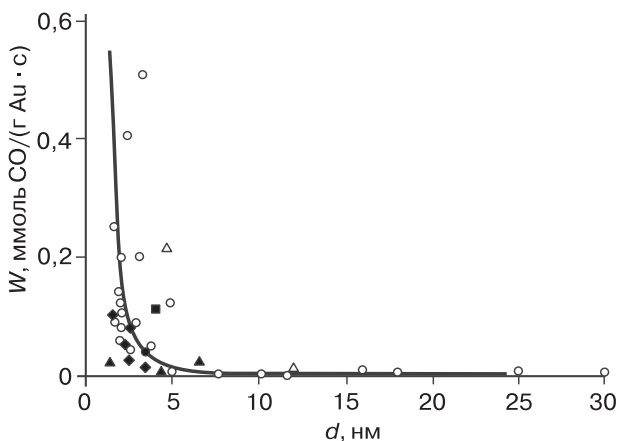
Размер частиц, как было показано выше, влияет на термические характеристики веществ. Это приводит, например, к тому, что с уменьшением размера частиц давление разложения гидридов металлов понижается, а равновесная *температура разложения* повышается. Наночастицы и кластеры характеризуются более низкой энергией ионизации (энергия, необходимая для отрыва электрона) по сравнению с массивными веществами, что влияет на химические свойства. Правда, в случае кластеров эта энергия меняется с размером нерегулярно.

Гетерогенный катализ — поверхностное явление. Каталитические свойства при переходе к наночастицам усиливаются, причем часто весьма значительно. Наночастицы содержат большую плотность граней, ребер и вершин полиэдров на единицу внешней поверхности, что проявляется в активности катализатора. Наночастицы металлов на поверхности носителей из оксидов имеют широкое применение в гетерогенном катализе. Размерный эффект в гетерогенном катализе вызывает не только изменение скорости реакций, но в ряде случаев влияет также на их порядок и селективность. Зависимость скорости окисления СО от размера частиц Ru (выражена в частоте превращений) показана на рис. 4.48. Обращает на себя внимание, что величина энергии активации процесса мало чувствительна к размеру частиц.

Золото считается одним из наиболее инертных металлов, однако показано, что в виде наночастиц размером 3–5 нм оно проявляет высокую каталитическую активность во многих химических реакциях (частичное окисление углеводородов, гидрогенизация ненасыщенных углеводородов, восстановление оксидов азота). Золото — единственный металл, на котором адсорбция кислорода протекает с поглощением тепла. Тем не менее наночастицы золота оказываются активными в реакции окисления СО даже при температурах ниже комнатной (рис. 4.49). Предполагается, что по



**Рис. 4.48.** Температурная зависимость относительной активности ( $a_{\text{отн}}$ ) наночастиц Ru в реакции окисления CO для частиц разного размера: 1 — 6.0, 2 — 5.3, 3 — 3.8, 4 — 3.1, 5 — 2.8, 6 — 2.1 нм<sup>71</sup>; а — обычная, б — аррениусова зависимость



**Рис. 4.49.** Влияние размера наночастиц Au на скорость реакции окисления CO<sup>72</sup>

<sup>71</sup> Joo S. H. et al. Nano Lett. 2010. V. 10. P. 2709–2713.

<sup>72</sup> Hvolbaek B. et al. Nano Today. 2007. V. 2. P. 14–18.

мере уменьшения размеров частиц возрастает доля атомов с пониженным координационным числом, а именно атомы на ребрах и в вершинах полиэдров служат активными каталитическими центрами. Резкое повышение каталитической активности золота связывают также с изменением электромагнитных свойств при снижении размеров частиц. Каталитическая активность зависит и от свойств подложки — носителя наночастиц.

Чаще всего повышение скорости реакций, в которых участвуют твердые частицы, с уменьшением их размера объясняют ростом удельной поверхности. Однако имеются примеры, которые свидетельствуют, что заметно увеличивается удельная, отнесенная к поверхности реагирующих частиц, скорость.<sup>73</sup> Удельная каталитическая активность сферических частиц размером менее 10 нм растет нелинейно с увеличением удельной поверхности: большую роль играет *кривизна поверхности*. В ряде систем наблюдалась экстремальная зависимость эффективности катализатора от размера наночастиц. Так, эффективность твердополимерных топливных элементов и электролизеров оказывается наибольшей при размере частиц Pt в диапазоне значений между 2 и 6 нм (табл. 4.5, данные РНЦ «Курчатовский институт»). Чем выше концентрация наночастиц на носителе, тем больше средний размер наночастиц, что связано с методами получения катализаторов.

Предложено термодинамическое объяснение размерного эффекта в катализе, связывающее его с изменением химического потенциала при адсорбции [43]. Полученные уравнения позволяют с высокой точностью описать экспериментальные результаты (рис. 4.50). Форма наночастиц также определяет их каталитическую активность (рис. 4.51). Так, окисление CO при 190 °C протекает в 3 раза быстрее на частицах  $\text{CeO}_2$  в форме наностержней, а не на изометричных полиэдрах, хотя удельная поверхность последних выше. Это вызвано тем, что у изометричных полиэдрических наночастиц доминируют плоскости {111}, в то время как у наностержней — {001} и {110}, которые каталитически более активны. Наночас-

---

<sup>73</sup> Уменьшение размера частиц Си до 29 нм приводит к росту удельной константы скорости реакции с  $\text{CCl}_4$  в 14 раз, а уменьшение до 7 нм — к росту в 125 раз. Поиск закономерностей изменения каталитических свойств от размера частиц активного компонента были впервые предприняты Н. И. Кобозевым (1903–1974) в конце 1930-х гг.

тицы Au с размером  $\leq 5$  нм имеют форму икосаэдров (в обычном состоянии Au образует объемноцентрированную кубическую решетку), что резко повышает каталитическую активность.

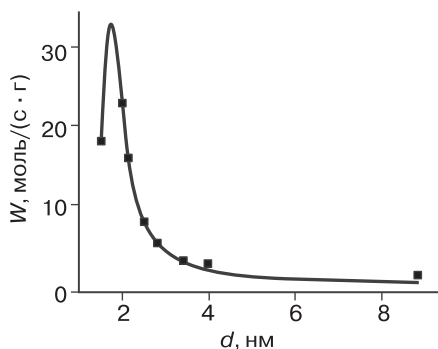
Таблица 4.5

**Характеристики платиновых электрокатализаторов  
на углеродных нанотрубках**

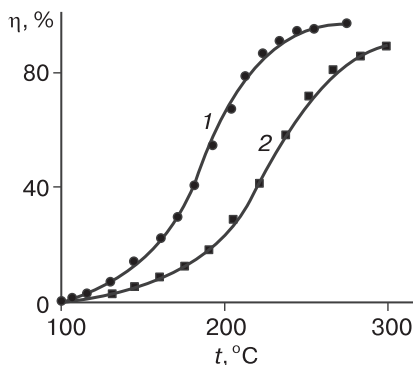
$d$ , нм	$s_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$a$ , отн. ед.
1	279.8	0.95
2	139.9	1.13
4	69.9	1.23
6	46.6	1.09
10	27.9	1.00
50	5.6	1.00
100	2.8	1.00
1000	0.28	1.00

$d$  — размер частиц Pt,  $s_{\text{уд}}$  — удельная поверхность катализатора,  $a$  — удельная активность катализатора.

В то же время экспериментально было показано наличие структурно-нечувствительных каталитических реакций, скорость которых слабо зависит от размера частиц активного металла. Отмечено, кроме того, влияние размера частиц на химический состав



**Рис. 4.50.** Экспериментальная (точки) и теоретическая зависимость каталитической активности Au от размера частиц [43]



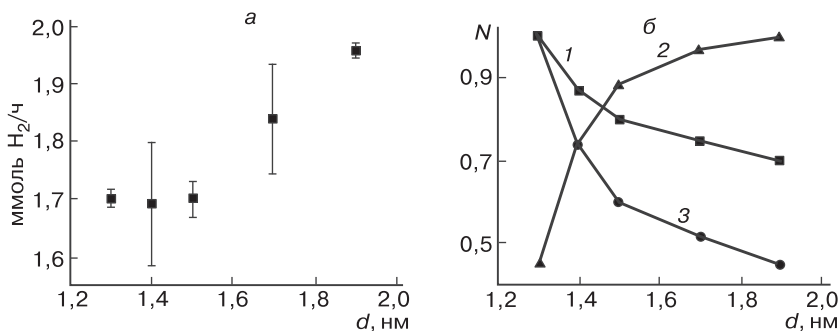
**Рис. 4.51.** Температурная зависимость степени превращения CO при катализе окисления наностержнями (1) и наночастицами (2)  $\text{CeO}_2$  <sup>74</sup>

катализаторов в процессе катализа. Так, сравнительно большие кристаллиты Pd на носителе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в атмосфере  $\text{O}_2$  не окисляются, нанокристаллиты Pd размером 4–10 нм на границе с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  покрываются тонкой оксидной пленкой, а при размере менее 3 нм в тех же условиях полностью превращаются в оксид. Переход к катализаторам с частицами меньших размеров, как показано на нескольких примерах, может изменить селективность сложных каталитических реакций.

Уменьшение размера частиц может вызвать резкое повышение сорбционной способности. Например, нанокристаллический  $\text{CaO}$  эффективно поглощает  $\text{CO}_2$ . Изменение размера частиц может повлиять на механизм хемосорбции газов. Так, на частицах Ag размером 10 нм кислород сорбируется в атомарном виде, а молекулярная форма появляется лишь при увеличении размера частиц до 40–50 нм. Скорость растворения  $\text{H}_2$  в Pd падает с уменьшением размера частиц, что связано с изменением соотношения различных по энергетике поверхностных атомов в каталитической системе (рис. 4.52). Переход от микронных порошков к нанометровым частицам заметно снижает температуру начала окисления металлов. Для Al это снижение может составить более 400 К (от 870 до 420  $^\circ\text{C}$ ). Нанокристаллический Al, полученный электро-

<sup>74</sup> Wang X., Li Y. Chem. Commun. 2007. P. 2901–2910.





**Рис. 4.52.** Зависимости скорости поглощения  $H_2$  наночастицами Pd от размера частиц (а) и изменение доли поверхностных атомов (б, кривая 1), атомов на гранях (б, 2) и дефектных атомов (б, 3);  $N$  — нормализованное число атомов<sup>75</sup>

взрывом в атмосфере Ar, взаимодействует с водой с выделением  $H_2$ , а полученный в атмосфере  $N_2$  — с выделением  $H_2$  и  $NH_3$ . Интересно, что гидролиз Al водой при 50–70 °C приводит к образованию нановолокон оксигидроксида алюминия диаметром в несколько нанометров и длиной в сотни нанометров. Уменьшение размера частиц Al до 100 нм, вводимого как добавка к ракетному топливу, в несколько раз повышает скорость горения, снижает потери удельного импульса и эрозионное воздействие на сопло. При распылении в воздухе наночастицы многих склонных к окислению веществ способны взрываться.

Растворимость частиц  $C(r)$  повышается с уменьшением их радиуса  $r$ , что передает формула Гиббса–Томсона:

$$C(r) \approx C_{\infty}(1 + 2\Omega\gamma)/(rTR),$$

где  $\Omega$  — молярный объем,  $\gamma$  — межфазное поверхностное натяжение,  $T$  — температура,  $R$  — газовая постоянная,  $C_{\infty}$  — константа. Кроме растворимости меняется и скорость растворения. Например, уменьшение размера частиц Pt приводит к повышению этой скорости.

<sup>75</sup> Wilson O. M. et al. J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 4510–4511.

Размер частиц влияет на смачиваемость, кислотно-основные свойства поверхности, абсорбционную и адсорбционную способность материалов, растворимость газов (например, водорода в палладии), скорость и механизм коррозии.

## 4.8. Биологические свойства

Однозначного мнения о вредном воздействии наночастиц на живые организмы пока нет, но в этом направлении ведутся интенсивные исследования. При этом учитываются особенности строения и поведения наночастиц:

- малые размеры (что облегчает проникновение в органы и клетки);
- большая величина общей и удельной поверхности;
- высокая химическая реакционная способность;
- склонность к агрегированию;
- устойчивость к биодеградации;
- в ряде случаев наличие экзотических свойств, способности проявлять синергетические эффекты в композитах и структурах.

Вместе с тем, наноматериалы отличаются от природных материалов и уже поэтому могут быть токсичными по отношению к растениям, насекомым, рыбам, животным, человеку и микроорганизмам. Считается, что важна не сама по себе токсичность к отдельному организму, а происхождение, доза и путь загрязнений. Необходимо учитывать все звенья последовательности: *источник — путь — рецептор — действие*. Материалы имеют источник, из которого они распространяются. Они попадают в какую-либо среду, где трансформируются и могут накапливаться (например, атмосферный воздух, почва, сточные воды) и воспринимаются каким-либо рецептором (человек, животное, водоем и др.). Наконец, они могут воздействовать на ту или иную экосистему в целом.

К началу 2009 г. в состав более 800 промышленных товаров входили наноматериалы, например, одежда с наночастицами серебра, косметика с наночастицами солнцезащитных материалов. Наличие множества рассредоточенных источников наноматериалов (наночастиц) не позволяет изолировать их от рецепторов. Способы утеч-

ки, пути попадания наноматериалов к рецепторам пока остаются неизученными. Распространение наночастиц может происходить с воздушными и водными потоками, а в ходе воздействий физических (агрегирование, измельчение, адсорбция), химических (разложение, восстановление, окисление), фотохимических (фотолиз) и биологических процессов наночастицы могут трансформироваться.

Эпидемиологические исследования английских ученых показали, что превышение нормы содержания ультрадисперсных частиц в окружающей среде вызывает повышенную опасность возникновения сердечно-сосудистых и легочных болезней. При этом наиболее восприимчивы пожилые люди. В некоторых случаях проявляется своеобразный размерный эффект: например, токсичность наночастиц Si в логарифмических координатах линейно возрастает с уменьшением диаметра. Наночастицы могут играть роль «тройского коня» и при их использовании для адресной доставки лекарств (например, путем ингаляции переносить в организм другие вредные вещества и яды). Вопросами вредного влияния наноматериалов на биологические процессы занимается нанотоксикология — новое направление в науке.

Немного успокаивает тот факт, что многие биологические системы уже содержат нанофазные материалы. В атмосферный воздух ежегодно попадает 2.5 млрд т. частиц с размером менее 1 мкм (соли из морской воды, частицы почвы, вулканическая пыль и др.). Важным природным процессом является биоминерализация — образование нанокристаллов в белковой матрице. Это происходит при образовании костей и зубов, а также раковин моллюсков, скелетов диатомовых водорослей и др. Кроме того, многие виды наночастиц длительное время (иногда — в течение геологических периодов) находятся в неживой природе: сажа после лесных пожаров, фуллерены, шунгиты, нанотрубки слоистых алюмосиликатов.<sup>76</sup>

---

<sup>76</sup> В некоторых геологических образцах содержится до 10 мкг C<sub>60</sub>/г. Фуллерены присутствуют в печной саже при сжигании дров, в выхлопных газах дизельных двигателей, в промышленном техническом углеороде. Установлено, что некоторые грибы разлагают производные фуллеренов, а под действием солнечного света и озона происходит окисление водорастворимых производных фуллеренов.

В то же время наноматериалы открывают новые возможности в фармацевтике. Наночастицы некоторых веществ проявляют выраженный терапевтический эффект.<sup>77</sup>

Многие наноматериалы биосовместимы. Перевод гидроксипатита, аспирина и фталоцианинов в нанодисперсное состояние резко усиливает их лечебное действие.<sup>78</sup> Наночастицы  $\text{TiO}_2$  могут стать основой лекарственных средств для лечения вирусных, онкологических и даже некоторых наследственных заболеваний. Фильтрация через мембраны из  $\text{TiO}_2$  позволяет эффективно очищать кровь от остаточных вирусов.<sup>79</sup>

Биомедицинские применения наночастиц включают несколько важных направлений. Наночастицы могут применяться:

- для транспорта лекарств или молекул ДНК;
- в качестве биологических меток и трассеров;
- как контрастные вещества при исследованиях методом ЯМР;
- как реагенты для гипертермии;
- как антисептики.

Использование наночастиц металлов как антисептиков определяется несколькими факторами: они на порядок менее токсичны, чем металлы в ионной форме; их действие более продолжительно; они многофункциональны и стимулируют обменные процессы. Бактерицидные свойства  $\text{Ag}$ , известные чуть ли не с доисторических времен, наиболее ярко проявляются при использовании наночастиц. Небольшие концентрации  $\text{Ag}$  не влияют на клетки человека, но губительно действуют на большинство видов бактерий и вирусов. Установлено, что взаимодействовать с бактериями спо-

---

<sup>77</sup> Препараты с наночастицами  $\text{CeO}_{2-x}$  предложены для лечения диабетических язв. С уменьшением размера этих частиц возрастают толщина поверхностного слоя  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , нестехиометрия диоксида и способность связывать и дезактивировать свободные радикалы. Эффективными реагентами для связывания свободных радикалов являются фуллерены и углеродные нанотрубки, хотя возможности их практического применения требуют тщательных исследований.

<sup>78</sup> Препарат «Остим-100» на основе нанодисперсного гидроксипатита — эффективное средство ускорения регенерации костной ткани. Наноструктурированный аспирин эффективен при значительно меньших дозах, чем обычный аспирин.

<sup>79</sup> Первое сообщение об использовании  $\text{TiO}_2$  для фотоэлектрохимической стерилизации микробов было опубликовано в 1985 г.

собны только такие частицы, размер которых не превышает 10 нм. Ионы Ag убивают 650 видов болезнетворных организмов. Наночастицы могут проникать через клеточные мембраны и влиять на процессы внутри клеток. Бактерицидные композиционные покрытия (пластыри) с наночастицами Ag от 10 до 30 нм в длину предполагается применять для лечения хронических воспалений, открытых ран и экзем. Их действие может длиться несколько суток. Ранозаживляющим действием обладают химически модифицированные наночастицы Си. Наночастицы  $\text{TiO}_2$ , ZnO и некоторых композиций применяют в солнцезащитных кремах.

## 4.9. Другие свойства

Наноматериалы могут иметь необычные акустические свойства. Вообще акустические материалы предназначены для контролирования, направления и управления звуками. В последние годы разработаны *акустические* метаматериалы. К ним относятся акустические и фоновые кристаллы, созданные вслед за фотонными кристаллами и позволяющие «вырезать» звуки определенной частоты, акустические диоды, меняющие частоту звука. Созданы композиты с углеродными нанотрубками для применения в автомобилестроении (звукопоглощение) и для изготовления микрофонов, точно передающих даже взрывные звуки.

*Трение* — способность соприкасающихся плоскостей двух материалов сопротивляться скольжению. Численно оно выражается коэффициентом трения  $k_t$ , который находят по выражению:  $F = k_t L$ , где  $F$  — сила трения,  $L$  — приложенная нагрузка. Этот коэффициент не зависит от приложенной силы, скорости скольжения, площади соприкосновения и шероховатости материалов. Еще одна характеристика трения — угол трения, величина которого определяется наибольшим наклоном к горизонту двух материалов без соскальзывания. Коэффициент трения, таким образом, определяется лишь взаимодействием на атомно-молекулярном уровне и в зависимости от состава материалов и выбора смазки принимает значение от 0.07 до 1.5. Основные законы трения были сформулированы Г. Амонтоном еще в 1699 г. При переходе к наномате-

риалам, как показали теоретические расчеты, линейная зависимость между  $F$  и  $L$  меняется на нелинейную.<sup>80</sup>

Наноматериалы, нанесенные на поверхность, могут проявлять *гидрофобность* и *супергидрофобность*. Гидрофобными считаются материалы, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает  $90^\circ$ , высокогидрофобными —  $120^\circ$ , супергидрофобными —  $150^\circ$ . Такие материалы водонепроницаемы, коррозионно-стойки, устойчивы к биообрастанию и неорганическим загрязнениям. Супергидрофобные свойства достигаются преимущественно за счет текстурирования поверхности («эффект лотоса»), причем текстурирование может проводиться в нанометровом диапазоне.<sup>81</sup> Области применения высокогидрофобных и супергидрофобных покрытий — защита открытых металлических поверхностей (ЛЭП, спутниковые антенны, чувствительные детали летательных аппаратов) от обледенения, водозащитная одежда.

На ультратонких углеродных пленках получены доказательства снижения *работы выхода электронов* с уменьшением толщины пленки. Снижение размеров частиц может приводить к ослаблению *радиационного повреждения* материала. Некоторые наночастицы способствуют уменьшению вредного побочного действия облучения при радиотерапии опухолей.

---

<sup>80</sup> В качестве компонентов материалов с низким коэффициентом трения испытаны наночастицы графита, металлов (Cu, Ag, Pb, Ni), оксидов (CuO, ZnO, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гидроксидов (La(OH)<sub>3</sub>), нитридов (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), сульфидов (ZnS, PbS, TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>), карбидов (W<sub>2</sub>C), фторидов (LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>) и более сложных соединений (бораты, молибдаты, твердые растворы). Как правило, лучшие показатели проявляют наночастицы с химически модифицированной поверхностью. Экспериментально установлено, что введение в полимеры углеродных нанотрубок позволяет снизить величину  $k_T$ .

<sup>81</sup> Супергидрофобные покрытия созданы из углеродных нанотрубок, покрытых нафтоном (фторсодержащий полимер), из TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Использование частиц SiO<sub>2</sub> диаметром 16 нм позволило за счет их агрегирования создать шероховатость двух размеров: 0.2–1.0 мкм и 40–80 нм. При покрытии поверхности фторполимером угол смачивания составлял  $170^\circ$ . Механизм эффекта лотоса в 1975 г. объяснил немецкий биолог В. Бартлотт. Листья растения содержат мельчайшие бугорки, покрытые еще более тонкими волосками. Капли воды не способны смачивать такую поверхность. В 1990 г. Бартлотту удалось воспроизвести этот эффект на искусственных материалах, а в 1999 г. — создать краску с эффектом лотоса.

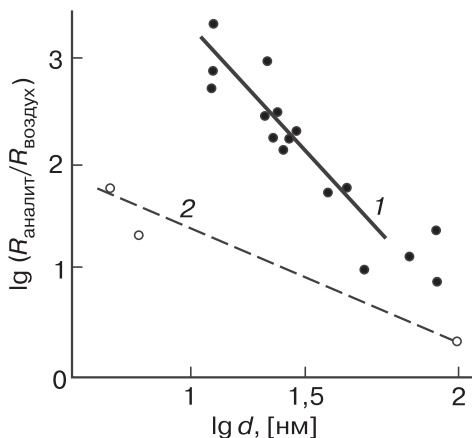
Выделяют особый класс *многофункциональных* наноматериалов, относя к ним мультиферроики, спинтронники, пьезоэлектрики, магнитострикторы, термо- и хемозлектрики, а также метаматериалы (разд. 1.3). В этих материалах прослеживается взаимное влияние электрических, магнитных, термических, механических, химических и оптических свойств. *Мультиферроики* — материалы, проявляющие свойства ферроэлектрика и магнетика, — могут находиться в двух или более состояниях и способны менять состояние в магнитных или электрических полях.<sup>82</sup> *Спинтронники* — материалы, в которых электрическая проводимость зависит от спина атома, нанокластера или домена при действии магнитных или электрических полей. При исследовании спинтронников был открыт эффект гигантского магнетосопротивления (см. разд. 4.6).

В *пьезоэлектриках* электрическая поляризация  $P$  линейно связана с механическим напряжением  $\sigma$ :  $P = k\sigma$ . Распространенным пьезоматериалом длительное время был кварц, однако оказалось, что у титанатов-цирконатов бария или стронция пьезоконстанта  $k$  на два порядка больше, а их относительное удлинение может достигать  $10^{-2}$ . Нанопьезоэлектрики могут находиться в форме нанопластинок, нанопроволок и нанотрубок и использоваться для создания пьезорегулируемых диодов, пьезоэлектрических полевых транзисторов, пьезоэлектрических резонаторов (частота обратна толщине нанопластин).

*Магнитострикторы* — материалы, в которых магнитное упорядочение и намагниченность связаны с механическим напряжением и искажениями кристаллической решетки. Они отличаются способностью к обратимой деформации под действием магнитного поля и обратным эффектом — способностью менять магнитные свойства при изменении объема. *Термоэлектрики* способны преобразовывать тепло непосредственно в электрический ток (разд. 7.6), *хемозлектрики* — обратимо преобразовывать энергию химического взаимодействия в электрический ток (разд. 7.5, литий-ионные

---

<sup>82</sup> Взаимодействие электронной и спиновой систем может регулироваться при изменении толщины пленок (от 1 до 10 нм) в гетеросистемах. В мультиферроиках могут реализоваться как прямой, так и обратный магнитоэлектрический эффекты. Первый сопровождается изменением электрической поляризации (или напряжения) под действием магнитного поля, второй — изменением намагниченности под действием электрического поля [36].



**Рис. 4.53.** Влияние размера кристаллитов на отклик сенсоров с пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$  при концентрации  $\sim 1$  мол. доли ( $10^{-4}\%$ )  $\text{O}_3$  (1) и  $\text{NO}_2$  (2)

аккумуляторы). В этих материалах размерный эффект иногда проявляется неожиданным образом. Например, отклик пленочных газовых сенсоров из  $\text{In}_2\text{O}_3$  повышается с уменьшением размера кристаллитов (рис. 4.53). Предложена универсальная формула, связывающая характеристические температуры с размером наночастиц.<sup>83</sup>

## Темы для проверки знаний по материалу главы 4

1. Понятие поверхностной энергии.
2. Причины неравновесного состояния наночастиц.
3. Влияние размера и формы частиц на электронные свойства веществ.

<sup>83</sup> Французские ученые Г. Гисби и Л. Бушало (G. Guisbiers, L. Buchaillet) в нескольких статьях обосновали формулу  $T_x/T_{x,\infty} = [1 - \alpha/d]^{1/2S}$ , где  $T_x$  — температура плавления, температура Дебая или температура Кюри наночастицы диаметром  $d$ ;  $T_{x,\infty}$  — те же характеристики, но для массивного материала;  $\alpha$  — фактор формы, определяемый уравнением  $\alpha = [d(\gamma_s - \gamma_l)/\Delta H_{m,\infty}](A/V)$ ;  $S$  — параметр, зависящий от функции поведения частицы: Ферми–Дирака (плавление, ферромагнетизм,  $S = 0.5$ ) или Бозе–Эйнштейна (сверхпроводимость, колебания,  $S = 1$ );  $\gamma_s$  — поверхностная энергия твердого вещества,  $\gamma_l$  — поверхностная энергия жидкости,  $\Delta H_{m,\infty}$  — энтальпия плавления массивного вещества;  $A/V$  — отношение поверхности частицы к ее объему.



4. Основные механические свойства веществ?
5. Понятие ударной вязкости.
6. Закон Гука и модули упругости.
7. Закон Холла–Петча и области его применения.
8. Влияние размера частиц на энтальпию образования.
9. Влияние размера частиц на температуру плавления.
10. Влияние размера частиц на диаграммы плавкости.
11. Понятие баллистической проводимости.
12. Твердые электролиты.
13. Понятие диффузии в твердом теле. Взаимная диффузия. Самодиффузия.
14. Механизмы диффузии в твердом теле.
15. Понятие поверхностного плазмонного резонанса.
16. Проявления оптического размерного эффекта.
17. Однодоменные магнитные материалы. Суперпарамагнетизм.
18. Наномагнитные материалы.
19. Проявление размерных эффектов в химии.
20. Влияние размера и формы частиц катализатора на каталитическую активность.
21. Особенности наночастиц в биологических системах.
22. Последовательность, которую необходимо учитывать для определения биологического воздействия наноматериалов.

## Глава 5

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

---

### 5.1. Общий обзор методов

Наноматериалы получают из газовой, жидкой или твердой фаз, из больших по размеру тел или из меньших по размеру частиц (атомов, молекул, кластеров). Наиболее распространены физические, химические, биологические и комбинированные методы получения наноматериалов. Кроме того, развиваются методы самосборки и самоорганизации. Важно не только вырастить наночастицы, но и остановить их рост. Большинство *физических* методов основано на подходе «сверху вниз» и предусматривает переработку сравнительно больших по размеру тел или частиц, значительно реже — использование растворов и расплавов. К методам получения наночастиц из более крупных частиц и заготовок относятся:

- возгонка (испарение) – десублимация;
- лазерная абляция;
- диспергирование в дуговом разряде;
- механическое диспергирование;
- ультразвуковое диспергирование;
- детонационное диспергирование;
- диспергирование интенсивным электрическим импульсом (взрывающиеся проволоки);
- электроискровая эрозия.

К физическим методам получения наночастиц из растворов относятся:

- криогенные методы;
- распылительная сушка.

Наночастицы из расплавов получают пневматическим или механическим диспергированием. Во избежание агрегирования диспергированных капель их закачивают на поверхности водоохлаж-

даемого вращающегося барабана. Такой метод может быть высокопроизводительным. Для получения покрытий используют термовакуумное, электронно-лучевое, ионно-плазменное *напыление*, *центробежное диспергирование* (спинингование). Кроме отмеченных выше существуют физические методы наноструктурирования массивных тел:

- интенсивная пластическая деформация;
- кристаллизация аморфных сплавов.

Интенсивная пластическая деформация не требует нагревания, в ходе которого могло бы происходить укрупнение частиц. Основным физическим методом получения пористых материалов (мембран) является *облучение* ускоренными ионами. Для модифицирования поверхности применяют *ионную имплантацию*. Наконец, к рассматриваемой группе методов можно отнести сфероидизацию частиц в плазме.

*Химические* методы допускают использование исходных веществ в виде растворов, порошков или газов, а также их комбинаций. Здесь помимо подходов «сверху вниз» (из больших по размеру тел и частиц) используются подходы «снизу вверх» (из атомов и молекул). Методы, основанные на использовании растворов, сопровождаются сушкой и включают:

- осаждение и термическое разложение в растворе (включая сольвотермические процессы);
- золь–гель-процесс.

Порошкообразные вещества получают, используя:

- реакции термического разложения;
- реакции типа «газ – твердое тело»;
- процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В этот перечень можно включить все физические методы диспергирования, если они проводятся в среде реакционноспособных веществ и сопровождаются химическими реакциями:

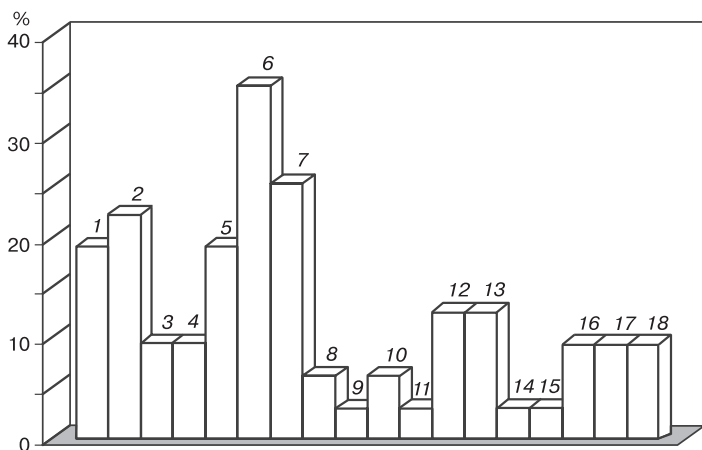
- возгонка (испарение) – десублимация;
- лазерная абляция;
- диспергирование в дуговом разряде;
- механохимические реакции;
- ультразвуковое диспергирование;

- детонационное диспергирование;
- диспергирование интенсивным электрическим импульсом (взрывающиеся проволоки);
- электроискровая эрозия;
- диспергирование проволок горящими газами.

Комбинация методов переработки растворов и порошков — «сжигание» растворов, сочетающее гомогенизацию и выпаривание растворов с разновидностью СВС. Отдельную группу химических методов получения наноматериалов образуют реакции *химического осаждения из газовой фазы*, к которым можно отнести процессы в пламени и плазме. Разновидностью этих реакций можно считать пиролиз углеводородов. Группа химических методов получения покрытий включает *капельный способ, погружение подложки* в раствор или дисперсию, *спинингование, золь–гель*, химическое осаждение из газовой фазы, метод *Ленгмюра–Блоджетт*, ионное наслаивание. Наностержни и нанотрубки получают методами *пар–жидкость–кристалл* и *каталитического пиролиза углеводородов*. Пористые наноматериалы синтезируют *селективным выщелачиванием* сплавов и стекол, *удалением металлов из карбидов*, мягким *электрохимическим окислением*.

Еще одна самостоятельная группа — *матричные* методы. Они могут основываться на использовании растворов и расплавов или газов. Особое место занимают также *электрохимические* методы, которые проводятся с использованием растворов (т. е. относятся к растворным методам) и расплавов (относятся к «сухим» методам). Электрохимические методы в настоящем курсе не излагаются. *Биологические* методы предполагают применение биологических объектов — биомолекул и матриц биологического происхождения. *Комбинированные* методы основаны главным образом на сочетании физических и химических методов. Это, например, возгонка металлов в среде активных газов, дуговой синтез углеродных нанотрубок в присутствии катализаторов. Экспертные оценки 2005 г. (рис. 5.1) показывают относительный вклад различных методов в производство наночастиц.

Следует отметить, что методы получения наноматериалов разной размерности (наночастиц, тонких пленок, нановолокон, микропористых материалов) часто различаются и рассматриваются



**Рис. 5.1.** Доля применения различных методов получения наночастиц: 1 — механическое измельчение, 2 — помол, 3 — механохимическое легирование, 4 — возгонка–десублимация, 5 — химическое осаждение из газовой фазы, 6 — золь–гель-технология, 7 — коллоидные методы, 8 — гидротермальный синтез, 9 — осаждение из растворов, 10 — пламенный пиролиз, 11 — электровзрыв, 12 — лазерная абляция, 13 — синтез в плазме, 14 — микроволновой способ, 15 — ультразвуковое измельчение, 16 — биологические методы, 17 — электрохимические методы, 18 — осаждение из сверхкритических растворов. Сумма всех долей превышает 100 %, поскольку отдельные эксперты оценивали вклады не всех перечисленных методов<sup>1</sup>

отдельно. При выборе методов получения нуль-мерных наноматериалов важное значение имеют размеры частиц, распределение частиц по размерам, стабилизация наночастиц. Ультрадисперсные материалы, и особенно наночастицы, образуются в сильно неравновесных условиях, имеют очень активную поверхность и стремятся объединиться в агрегаты. Для предотвращения агрегирования наночастиц в жидких дисперсиях используются один из двух способов:

- электростатическая стабилизация,
- стерическая стабилизация.

<sup>1</sup> Roadmap at 2015 on Nanotechnology Application in the Sector of Materials, Health & Medical Systems, Energy. Roadmap Report on Nanoparticles. Willems & van der Wildenberg. Nov. 2005. 57 p.

Первый из них заключается в создании на поверхности наночастицы двойного слоя адсорбированных ионов, обуславливающих возникновение сил отталкивания между частицами. Второй способ состоит в адсорбции на частицах молекул полимеров, полярных растворителей или ПАВ. Металлические частицы защищают путем нанесения защитной пленки из кремнегеля (химическое осаждение из газовой фазы) или частичным окислением в коллоидных растворах.

## 5.2. Физические методы

### 5.2.1. Нуль-мерные (изометрические) материалы

К нуль-мерным наноматериалам относят, например, нанопорошки. В 2009 г. общемировое производство нанопорошков превысило 100 т. т. В это число не вошли технический углерод (сажа) и диоксид кремния (белая сажа), производства которых занимают по объему ведущее место и составляют, соответственно, миллионы и сотни тысяч тонн в год.

Простейший метод получения наночастиц — возгонка твердых веществ и быстрое охлаждение паров. Размер получаемых первичных, неагрегированных частиц зависит от величины пересыщения, т. е. разности равновесного и рабочего парциального давления пара. Метод позволяет получать композитные наночастицы.

Процессы *возгонки–десублимации* подразделяются по способам подвода энергии для возгонки, а также по способам охлаждения паров. Нагревание может быть резистивным (за счет джоулева тепла), плазменным (горелка), индукционным (токи высокой частоты), лучевым (солнечные концентраторы, источники ИК-излучения, лазеры). Применяют также магнетронное распыление мишеней. Каждый из способов имеет свои ограничения: резистивное нагревание применимо лишь для электропроводных материалов, индукционное — для материалов, воспринимающих ВЧ-излучение.

Во избежание агрегирования получаемых наночастиц используют охлаждение с высокой скоростью снижения температуры, а также сокращение времени пребывания наночастиц в горячей зоне. Десублимация может быть поверхностной (на охлаждаемых поверхностях) и объемной (потоком холодного инертного газа или впрыскиванием жидкого азота). Для повышения производитель-

ности процесса возгонки–десублимации и предотвращения агрегирования наночастиц используют десублимацию с помощью вязких термостойких инертных жидкостей (например, расплавленных полимеров), в частности нанесенных на вращающийся диск.

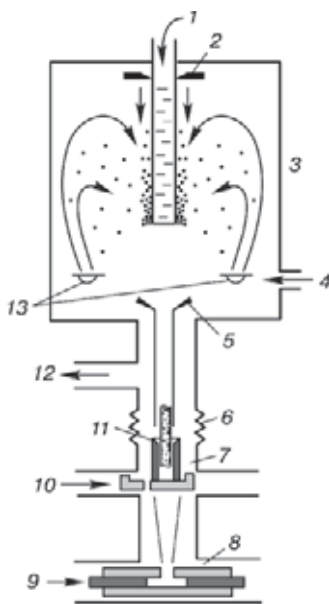
Другим приемом является десублимация на холодную подложку одновременно инертных газов или органических веществ. Размер целевых частиц определяется соотношением давления паров целевого и инертного вещества, а также общим давлением в системе.<sup>2</sup> В случае объемной конденсации пересыщение можно регулировать путем изменения соотношения объемов горячего и холодного газа. При конденсации на холодной поверхности регулирование осуществляют скоростью подвода паров. Метод позволяет получать очень тонкие частицы (с нижним размером до 1–10 нм), причем отклонения в обе стороны от среднего значения обычно составляют 20 %, но могут быть снижены до 5 %. Это очень хорошие показатели по сравнению с достигаемыми другими методами. Разработаны установки для компактирования получаемого десублимата без его контакта с атмосферными газами (рис. 5.2), однако размер конечных заготовок весьма невелик: до 10 мм диаметром и до 1 мм толщиной.<sup>3</sup>

Распространенная разновидность метода — возгонка в потоке инертного газа, который не позволяет конденсирующимся частицам агрегироваться и при охлаждении переводит их в твердое состояние. Еще разновидности — распыление с помощью магнетронов, электронных и ионных пучков. Однако чаще эти методы используют для нанесения покрытий (разд. 5.2.2). Для синтеза наночастиц также иногда используют атомные и молекулярные пучки

---

<sup>2</sup> При получении наночастиц Zn, Cd, Se, As и Au размером 2–100 нм оптимальным считается давление инертного газа 40–400 Па.

<sup>3</sup> Метод возгонки–десублимации при пониженном давлении в системе с последующей консолидацией наночастиц в том же реакционном аппарате был впервые описан Г. Глейтером в 1989 г. Главным недостатком первых синтезов была крайне низкая производительность установок (~100 мг/ч). К 2000 г. эту величину удалось повысить до 1 кг/ч, что также нельзя считать достаточным. Методом возгонки–десублимации получают наночастицы MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC.



**Рис. 5.2.** Схема аппарата для синтеза и компактирования нанопорошков металлов: 1 — холодильник с жидким  $N_2$ , 2 — скребок, 3 — главная вакуумная камера, 4 — патрубок для ввода газа, 5 — воронка, 6 — сильфон, 7 — матрица, 8 — втулка, 9 — поршень, 10 — скользящий затвор, 11 — поршень, 12 — к вакуум-наосу, 13 — испаряемые образцы

(из эффузионной ячейки Кнудсена). В некоторых случаях можно использовать сверхзвуковое истечение паров.<sup>4</sup>

При получении тугоплавких материалов процесс можно сочетать с какой-либо химической реакцией: испарять и конденсировать относительно более летучее соединение, а затем переводить его в целевой продукт. Обычно сначала в вакууме испаряют и конденсируют на холодном пальце металл, который затем окис-

<sup>4</sup> В Институте теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН разработан способ получения нанопорошков на ускорителе электронов ЭЛВ мощностью 100 кВт с энергией электронов 1.4 МэВ. «Длина свободного пробега» таких электронов в воздухе составляет до 6 м, а плотность мощности на мишени достигает 5 МВт/см<sup>2</sup>. Эти характеристики позволяют достичь производительности по нанопорошкам  $SiO_2$  с размером частиц 15–60 нм до 6–7 кг/ч. Получены также нанопорошки  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , ряда металлов и нитридов.



ляют до тугоплавкого оксида.<sup>5</sup> Размер частиц можно регулировать путем подбора гидродинамики потока газов и смешения реакционных газов с холодными. Применяют и другие комбинированные способы: сжигание исходных компонентов в кислородном пламени, повышение температуры сверхзвуковой струи с помощью плазмотрона и последующее закаливание при расширении по Джоулю–Томпсону.<sup>6</sup>

*Плазменное диспергирование.* Такая разновидность возгонки–десублимации позволяет повысить производительность процесса и реализуется при введении диспергируемого вещества в виде порошка в зону плазмы или использовании диспергируемого анода. Микронные порошки вводят для испарения непосредственно в дуговую плазму.<sup>7</sup>

*Лазерная абляция.* Метод открыт Я. Б. Зельдовичем и Я. П. Райзером, ими же в 1960 г. предложена физическая модель процесса образования кластеров. Первоначально метод использовали для получения тонких пленок и лишь с 1990-х гг. — для синтеза кластеров Si и других веществ. Абляция — не простая возгонка, а одновременное «вырывание» довольно крупных частиц из мишени. Существует порог лазерной абляции, определяемый величиной флюенса (поверхностная плотность энергии). При низкой плотности излучения вещество мишени возгоняется в виде молекул, атомов или ионов, над облучаемой поверхностью образуется пар или темная, несветящаяся плазма. Такой режим называют *лазерной десорбцией*. При плотности выше порога абляции происходят микровзрывы с образованием на мишени кратера и возникновением светящейся плазмы. Режим лазерной абляции связывают с *лазерной искрой*.

<sup>5</sup> Разновидности метода использованы для синтеза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , нитридов Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb.

<sup>6</sup> Тонкое регулирование условий процесса позволяет получать композиционные двухслойные наночастицы (ядро–оболочка) Si/In, Ge/In, Al/In, Al/Pb.

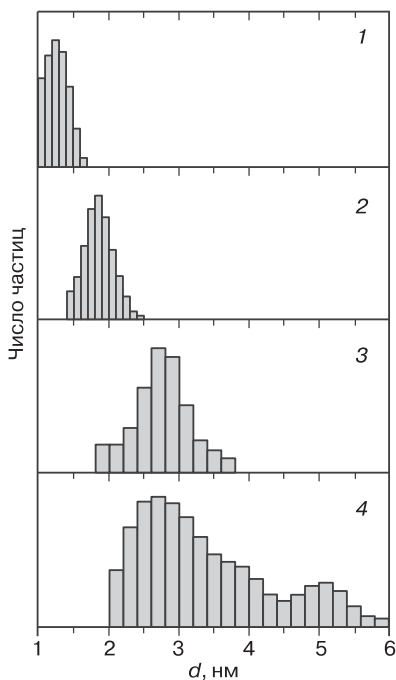
<sup>7</sup> Плазменными методами производят нанопорошки более 200 разных составов (более всего  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) с размером частиц от 2–10 до 60–80 нм. Метод диспергирования металлов в плазме, создаваемой в смеси водорода и аргона при низком давлении, близок к электродуговому способу. Он использован также для получения наночастиц сплавов и интерметаллических соединений.

К особенностям процесса относятся:

- высокая интенсивность по сравнению с электронно-лучевым или магнетронным распылением мишеней;
- прямое «вложение» лучевой энергии в получаемый материал и, как следствие, отсутствие токсичных, взрывоопасных или пирофорных предшественников и загрязнений, сохранение стехиометрии мишени;
- возможность работы в широком диапазоне давления газа;
- возможность управления получаемым пучком в масштабе нано-, пико- или фемтосекундных импульсов, что позволяет регулировать размер частиц;
- возможность проведения процесса в жидких средах с получением коллоидных растворов.

Метод малопроизводителен, однако может применяться для материалов, которые обычными методами возгоняются с трудом. Он позволяет получать однородные по размеру наночастицы, причем размер можно регулировать в диапазоне от  $\sim 5$  до  $\sim 100$  нм. На характеристики процесса сильное влияние оказывает выбор инертного газа. При получении наночастиц тугоплавких веществ используют лазерно-термический метод, предусматривающий подвод основной части энергии на возгонку с помощью электрического нагревания. При взаимодействии луча импульсного лазера (плотность энергии в импульсе до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) с мишенью испаряемый материал образует у мишени своеобразный шлейф (облако) куполообразной формы. Он направлен вершиной навстречу лучу, а его границы четко прослеживаются. Помимо паров из мишени разлетаются твердые и жидкие частицы. Размеры этого шлейфа и диаметр получаемых частиц зависят от мощности и длины волны излучения, длительности и частоты импульсов, состава и плотности мишени, состава и давления окружающего мишень газа, а также угла падения луча и расстояния до мишени (рис. 5.3).

Температура в лазерном пятне достигает 4000 К, в лазерном шлейфе — до 10 000 К; давление в шлейфе повышается до нескольких десятков гигапаскалей. Скорость охлаждения (закаливания) может превышать 10 000 К/с; время роста наночастиц составляет не более 0.1 с. Лазерная абляция может применяться для большинства материалов, даже со сложным составом и стехиометрией. Высокая



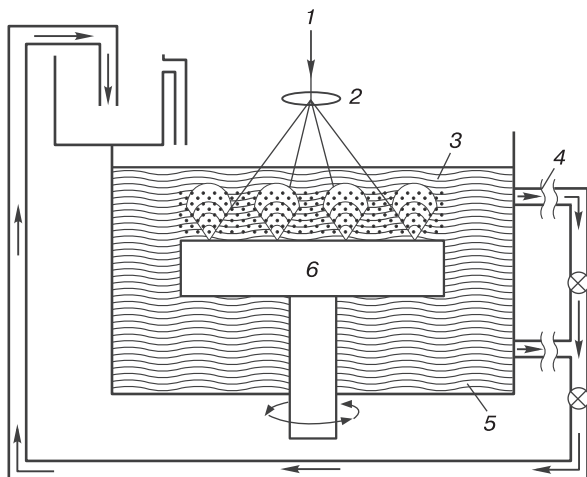
**Рис. 5.3.** Распределение по размерам кластеров Si при давлении He 4 Торр и различных флуенсах лазера (Дж/см<sup>2</sup>): 1 (1), 1.4 (2), 3.0 (3) и 3.9 (4)<sup>8</sup>

плотность энергии в лазерном пятне позволяет получать многокомпонентные системы, если мишень содержит компоненты с различной летучестью и разными коэффициентами распыления. Можно получать материалы с узким распределением наночастиц по размерам.<sup>9</sup>

Лазерная абляция осуществлена при облучении аэрозолей Ag. Еще одна разновидность метода — лазерная абляция мишеней (Ag, Au, Pt, сульфиды, селениды и теллуриды Ga, Zn, Cd, As), погруженных в инертную жидкость во избежание агрегирования на-

<sup>8</sup> Marine W. et al. Appl. Surf. Sci. 2000. V. 154–155. P. 345–352.

<sup>9</sup> Лазерная абляция графита в присутствии катализаторов позволяет получать довольно однородные по диаметру и строению углеродные нанотрубки. Примерно 1 % испаренного углерода превращается в нанотрубки. При этом энергия (~0.2 эВ/атом C) преимущественно тратится на сворачивание графенов в трубки. Лазерной абляцией MoS<sub>2</sub> получены наночастицы в виде октаэдров, причем их значительная часть имела двух- и трехслойные оболочки.



**Рис. 5.4.** Схема установки для лазерной абляции в жидкой среде: 1 — луч лазера, 2 — фокусирующая и направляющая оптика, 3 — получаемые наночастицы, 4 — патрубок для циркуляции жидкости, 5 — жидкость, 6 — вращающаяся опора для мишени

ночастиц (рис. 5.4). Такая абляция имеет определенную специфику. Наличие жидкости влияет на кинетику и термодинамику процессов возникновения лазерного шлейфа. Температура, давление и плотность газа в шлейфе здесь выше, чем при абляции в вакууме. Как и в газовой среде, в лазерном шлейфе возникают ударные волны, которые воздействуют на жидкость. Жидкость на границе раздела со шлейфом быстро нагревается, переходя в состояние «жидкой плазмы», и в ней могут протекать различные химические процессы с участием вынесенного из мишени материала. Если жидкостью выбрана вода, в нее часто вводят ПАВ, стабилизирующие наночастицы.<sup>10</sup>

Разработаны установки для синтеза наночастиц разного состава одновременным или последовательным облучением отличающихся по составу мишеней. Создан метод абляции мишеней, расположенных на периодически поворачиваемом диске, в кото-

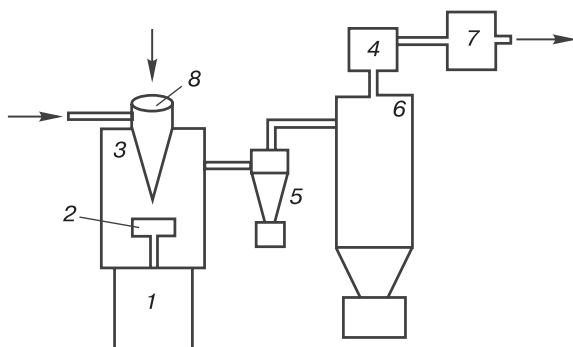
<sup>10</sup> Лазерной абляцией поликристаллического графита в среде ацетона получены частицы наноалмаза размером ~30 нм.

ром получаемые наночастицы осаждаются на подложках, расположенных на другом поворачиваемом диске. Для процесса предпочтительны эксимерные импульсные лазеры, хотя возможно использование кристаллических неодимовых лазеров в матрице из иттрий-алюминиевого граната (на второй или третьей гармонике, т. е. с меньшим энергетическим выходом). На показатели процесса и размер частиц влияют энергия излучения, флуенс, длительность и частота импульсов, длина волны, состав и скорость движения окружающего мишень газа.<sup>11</sup> Для повышения производительности процесса необходима хорошая система фокусирования луча, а также его сканирования по мишени (достигается вращением мишени). Схема установки для получения нанопорошков с помощью импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера показана на рис. 5.5.<sup>12</sup> Лазерная абляция может быть использована для нанесения покрытий.

*Диспергирование в дуговом разряде.* В электрической дуге развиваются температуры до  $4000^\circ\text{C}$ , при которых происходит возгонка даже самых труднолетучих веществ. В процессе с дугой постоянного тока вещество анода возгоняется и переносится частично на катод, частично на стенки реактора, а в виде паутины — в пространство между электродами и стенкой. Дуговое диспергирование осуществляют в двух вариантах: в газовой и в жидкой среде. «Газовый» метод используют главным образом для синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок. Лабораторный вариант процесса был описан В. Кретчмером и Д. Р. Хуффманом с соавторами в 1990 г. Позднее он был воспроизведен с видоизменениями в десятках лабораторий мира. Схема одной из первых дуговых установок показана на рис. 5.6, более совершенная установка — на рис. 5.7. В процессе расходуются анод и образуются

<sup>11</sup> С помощью фемтосекундного лазера получали, в частности, магнитные наночастицы Ni со средним размером около 40 нм. Таким путем выделены наночастицы Si,  $\text{SiH}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ , благородных металлов, сплавов и магнитных материалов, а также углеродные нанотрубки.

<sup>12</sup> Фокальное пятно этой установки имеет диаметр 0.45 мм с плотностью мощности в пятне  $5 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ . Наночастицы размером 10–15 нм отдуваются потоком инертного газа. При частоте импульсов 500 Гц, и длительности 150 мкс и средней мощности излучения 650 Вт производительность установки составляет 15–80 г/ч при энергозатратах  $8\text{--}30 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ .

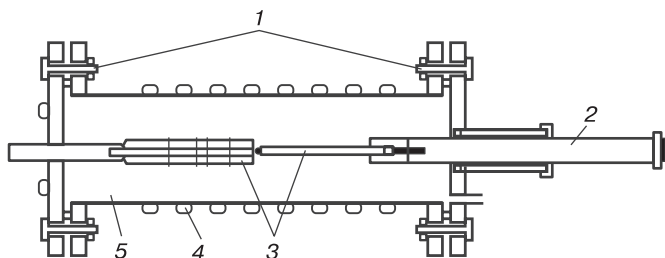


**Рис. 5.5.** Схема установки для лазерной абляции: 1 — опора, 2 — мишень, 3 — насадка для направления воздушного потока на мишень, 4 — фильтр, 5 — циклон, 6 — камера для сбора порошка, 7 — вакуум-насос, 8 — оптическая система. Разработана в Институте электрофизики Уральского отделения РАН

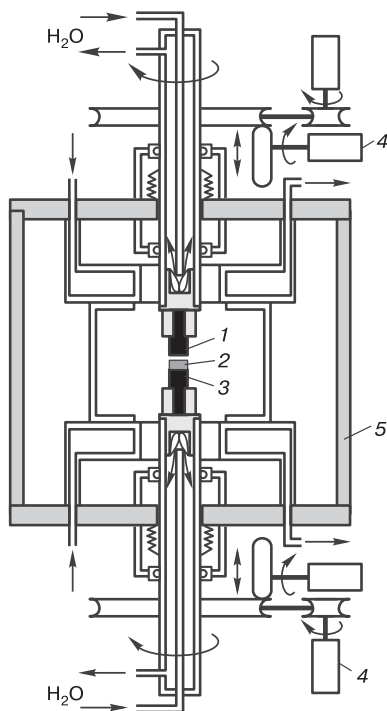
два продукта — фуллеренсодержащая сажа, которая осаждается на стенках реакционной камеры, и плотно спеченный катодный осадок. В сажу переходит лишь 30–40 % возгоняемого углерода. Температура катода может быть выше температуры анода.<sup>13</sup>

Существуют и другие конструкции дуговых установок. Помимо описанной выше двухэлектродной испытаны трехэлектродные с полым катодом, с псевдооживленным слоем, с дугой, погруженной в циркулирующий органический растворитель и др. Испытана двухэлектродная установка с подачей порошкообразного графита в дугу и трехэлектродная установка с подачей порошкообразного графита через отверстие в катоде. Для модифицирования фуллеренов легирующие вещества вводят в электроды, например покрывая последние снаружи тонкой металлической пленкой. При некотором изменении условий процесса получают углеродные нанотрубки, в полости которых находятся наночастицы металлов или карбидов металлов.

<sup>13</sup> При диаметре графитового анода 6 мм наибольший выход фуллеренов (10–15 %) достигается при токе 80 А, давлении гелия 106 кПа (800 мм рт. ст.) и расстоянии до катода 3–5 мм. Поскольку определяющим параметром является не только величина тока, но и его плотность, изменение геометрии анода меняет оптимальную для образования фуллеренов величину тока. Большое значение имеет также давление в реакционной камере.



**Рис. 5.6.** Простейший лабораторный электродуговой реактор для синтеза фуллеренов: 1 — крепежные болты на фланцах, 2 — токоввод из нержавеющей стали, 3 — графитовые электроды, 4 — медный змеевик для охлаждения стенок, 5 — медный корпус



**Рис. 5.7.** Усовершенствованный лабораторный электродуговой реактор для синтеза фуллеренов или углеродных нанотрубок: 1 — графитовый анод, 2 — катодный осадок, 3 — графитовый катод, 4 — устройства для изменения расстояния между электродами, 5 — камера

Электродуговое диспергирование в среде  $\text{Ar-H}_2$  используют для получения сферических наночастиц металлов. Разработаны варианты метода, позволяющие получать наночастицы карбидов металлов, а также металлов или карбидов, покрытых углеродной оболочкой (использование анода, содержащего графит и металл) или оболочкой из оксида бора (синтез в атмосфере диборана). В среде жидкости дуговым методом получают инертные металлы, в частности Au.<sup>14</sup> Главные недостатки электродугового метода — периодичность, низкая производительность, трудности при очистке продуктов. Поэтому его используют преимущественно в лабораториях.

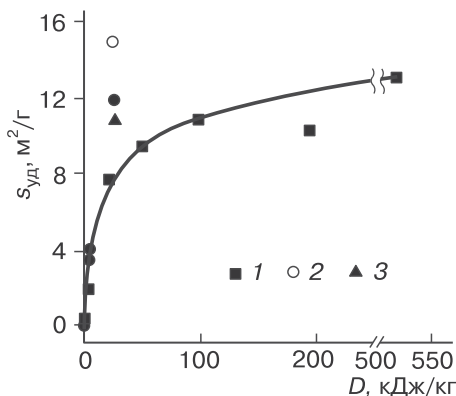
*Механическое диспергирование*, и в частности высокоэнергетическое шаровое измельчение — главный метод получения наночастиц «сверху вниз». Механическое диспергирование — метод получения материалов в неравновесном состоянии и часто с метастабильной структурой. Оно не дает возможности получать материалы с размером частиц ниже десятков или сотен нанометров. Вместе с тем использование его довольно распространено. Оно отличается простотой, но связано с большим разбросом получаемых частиц по размерам и загрязнением продуктов конструкционными материалами («натир»). Воздействие на твердое вещество при помолу обычно представляет собой комбинацию давления и сдвига. Это воздействие *локально*, имеет *импульсный характер* и возникает в момент соударений мелющих тел с частицами измельчаемого материала. Измельчение происходит за счет удара, раскалывания и истирания. В промежутках между механическими импульсами происходит релаксация материала.<sup>15</sup>

Эффективность механического активирования зависит от дозы (количества затраченной на активирование энергии). Удельное количество энергии, передаваемой порошку в мельницах, достигает  $10^2$ – $10^3$  Дж/г. Во многих случаях на конечный результат ока-

<sup>14</sup> На свойства продукта влияют напряжение и сила тока, а также наличие в растворе электролитов. Однородные по размеру наночастицы Au образуются в дуге переменного тока в присутствии небольших добавок щелочей или хлоридов металлов.

<sup>15</sup> При механическом активировании и просто при измельчении кристаллов может происходить эмиссия электронов и свечение (триболюминесценция). В 1993 г. японские ученые при измельчении кристаллов ниобата лития обнаружили эмиссию нейтронов.





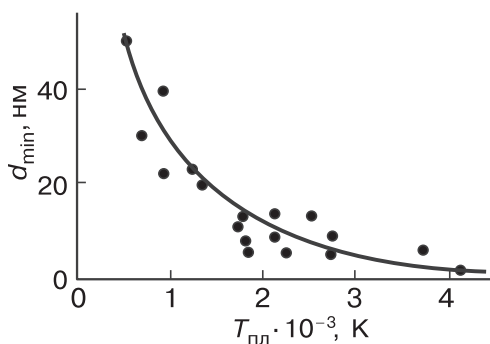
**Рис. 5.8.** Изменение величины удельной поверхности кремния при механо-химическом активировании в зависимости от дозы и состава атмосферы: 1 — аргон, 2 — кислород, 3 — водород

зывает влияние состав газовой атмосферы (рис. 5.8). Существует предел механического измельчения материалов  $d_{\min}$ , который, как показывают эксперименты, во многих случаях зависит от температуры плавления измельчаемого вещества (рис. 5.9). Чем выше температура плавления металла, тем до меньшего размера можно его измельчить.<sup>16</sup> Примеры зависимости изменения размера частиц от длительности измельчения показаны на рис. 5.10.

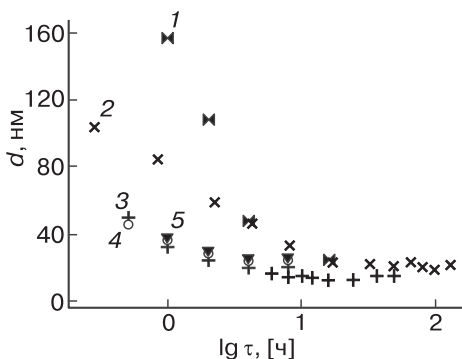
Длительность измельчения, необходимая для достижения  $d_{\min}$ , может составлять 100–300 ч. На характеристики помола влияет температура: ее понижение ведет к уменьшению  $d_{\min}$ .<sup>17</sup> Но здесь возникают проблемы с загрязнением материалами шаров и мельниц, а также продуктами взаимодействия с воздухом (если вещества

<sup>16</sup> Предельные размеры механического измельчения для Al, Ni и Ig составляют 22, 12 и 7 нм, что соответствует различию в температурах плавления этих металлов (соответственно 660, 1455 и 2447 °С). Для металлов с гранецентрированной кубической структурой величина  $d_{\min}$  обратно пропорциональна температуре плавления, если эта температура не слишком велика. По мере повышения температуры плавления (выше т. пл. Ni) зависимость не соблюдается. Более того, в этом случае  $d_{\min}$  меняется в ряду ГЦК < ОЦК < ГПУ. Наибольшее значение имеет все же общая деформация.

<sup>17</sup> Помол Si при комнатной температуре дает частицы размером  $26 \pm 3$  нм, а при  $-85$  °С —  $17 \pm 2$  нм. Происходит смещение равновесия между образованием и залечиванием дефектов.



**Рис. 5.9.** Зависимость минимального размера наночастиц от температуры плавления вещества<sup>18</sup>

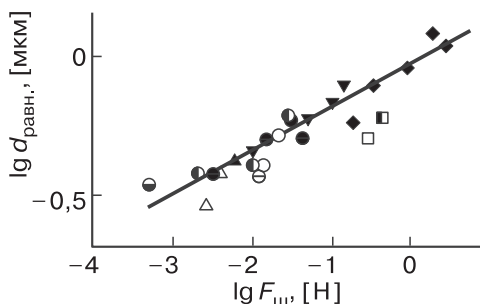


**Рис. 5.10.** Зависимость среднего размера частиц TiO<sub>2</sub> (1), LiNbO<sub>3</sub> (2), LiBO<sub>3</sub> (3), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4), Li<sub>2</sub>O (5) от длительности процесса измельчения

склонны к этому взаимодействию, и помол проводится на воздухе). При этом чем больше интенсивность помола, тем выше уровень загрязнений. Для снижения загрязнений применяют шары из карбида вольфрама и проводят измельчение в вакууме. Еще две проблемы — широкий разброс частиц по размерам и частичная их аморфизация.

Величина предельного (минимального) размера частиц при диспергировании зависит также от характера воздействия и среды,

<sup>18</sup> Koch C. C. RAMS e-journal. 2003. V. 5. No. 2.



**Рис. 5.11.** Корреляция равновесного диаметра частиц при измельчении, и максимальной силы, достигаемой при действии одиночных мелющих шаров различного диаметра. Разные точки отвечают шарам диаметром от 0,5 мм (наименьшие значения  $d_{\text{равн}}$  и  $F_{\text{ш}}$ ) до 8 мм (наибольшие значения  $d_{\text{равн}}$  и  $F_{\text{ш}}$ )<sup>19</sup>

в которой оно проводится. Так, при мокром диспергировании «равновесие» наступает при меньшем размере частиц. Чем меньше размер мелющих тел и больше сила их воздействия, тем меньше достигаемый размер частиц. На рис. 5.11 приведена зависимость, полученная при измельчении кварцевого песка в планетарной шаровой мельнице с шарами разного размера и состава. Видно, что определяющим параметром является максимальная сила, действующая на отдельный шар в планетарной шаровой мельнице. Предел возникает в результате действия двух противоположно направленных процессов: повышения плотности дефектов при пластической деформации, вызываемой помолом, и термического залечивания дефектов. Более тонкого измельчения можно добиться путем выбора и введения в систему инертных веществ (например, водорастворимых), препятствующих агрегированию наночастиц.

При механическом активировании в систему может вводиться энергия растяжения, энергия сдвига и тепло, что обуславливает следующие процессы:

- накопление дефектов и изменение свойств поверхности;
- полиморфные превращения и изменение физических свойств объемной фазы;
- рекристаллизация или аморфизация;

<sup>19</sup> Yokoyama T., Huang C. C. KONA. 2005. No. 25. P. 7–16.

— твердофазные механохимические реакции на поверхности или в объеме (разд. 5.5).<sup>20</sup>

Механическое измельчение позволяет получать микро- или наночастицы практически всех материалов. Для тонкого помола (конечный размер частиц 40–100 мкм) используют барабанные шаровые или бесшаровые мельницы, центробежные мельницы, аппараты с вихревым слоем, струйные мельницы, для сверхтонкого помола

<sup>20</sup> Механическая обработка порошков сопровождается накоплением точечных дефектов и дислокаций, увеличением площади межзеренных границ. Энергетический выход структурных дефектов составляет обычно  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  моль/МДж, а установившаяся концентрация свободных радикалов и активных центров достигает  $10^{17}$  м<sup>-2</sup>. Пример аморфизации — исчезновение кристаллической структуры  $\alpha$ -кварца. Одной из особенностей этого процесса является образование озона в объеме мельницы при активировании, что объясняется частичным разложением  $\text{SiO}_2$  с выделением атомарного О и его взаимодействием с атмосферным  $\text{O}_2$ . Механическое воздействие может вызывать полиморфные переходы. При наличии двух полиморфных форм, одна из которых имеет большую плотность, направление фазового перехода при измельчении определяется знаком производной  $dP/dt$ , то есть видом фазовой диаграммы. Если эта производная положительна, механическое активирование приводит к образованию фазы с большей плотностью, если отрицательна — фазы с меньшей плотностью. Так, в случае  $\text{CaCO}_3$  ватерит (плотность 2.64 г/см<sup>3</sup>) переходит в кальцит (2.72 г/см<sup>3</sup>), а последний — в арагонит (2.95 г/см<sup>3</sup>), а в случае  $\text{PbO}$  желтый массикот (9.64 г/см<sup>3</sup>) переходит в красный глет (9.35 г/см<sup>3</sup>). Переход может быть полным, как в системе ватерит–кальцит, или частичным: в системе кальцит–арагонит механохимическое равновесие наступает при 70 об. % арагонита в смеси, а в системе массикот–глет — при 75 об. % глета в смеси. Это связано с тем, что когда к гидростатическому давлению присоединяются касательные напряжения, характер фазовой диаграммы меняется, и вместо линии границы между фазами появляется область сосуществования двух фаз. Поведение при активировании может быть и более сложным. Известно, что нагревание  $\text{ZrO}_2$  до 1175 °С приводит к превращению моноклинной модификации (бадделейт, плотность 5.74 г/см<sup>3</sup>) в тетрагональную (5.86 г/см<sup>3</sup>). Обратный переход может быть механически активирован: частицы тетрагональной фазы с размером 15 нм полностью превращаются в моноклинную за 4 ч измельчения при комнатной температуре. Однако, когда размер частиц снижается до ~10 нм, вновь появляется тетрагональная фаза, причем ее равновесное количество достигает 45 об. %. Здесь вступают в силу иные законы, которые кратко были рассмотрены при обсуждении нанокристаллических материалов: решающий вклад начинает вносить поверхностная энергия. При высокоинтенсивном шаровом помоле  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза также происходят фазовые переходы в высокотемпературную модификацию  $\text{TiO}_2$  II и в рутил, причем переход в  $\text{TiO}_2$  II инициируется на поверхности наночастиц анатаза, а в рутил — в центральной зоне наночастиц.

(менее 40 мкм) — вибрационные инерционные мельницы с электрическим или магнитным приводом, планетарные центробежные мельницы, бисерные мельницы, коллоидные мельницы и краскотерки.

Шаровая мельница — наиболее простой и распространенный аппарат для механического измельчения. Она состоит из вращающегося горизонтального барабана с шарами из стальных, твердосплавных или керамических шаров. Шары при вращении барабана поднимаются по его внутренней стенке и скатываются или падают на поверхность измельчаемого материала.<sup>21</sup>

Вибрационные шаровые мельницы имеют неподвижный горизонтальный цилиндрический корпус и вращающийся вал с эксцентриком. Вращение вала вызывает колебания корпуса мельницы, эти колебания передаются шарам и измельчаемому материалу.<sup>22</sup> Мелющими телами в вибрационных инерционных и планетарных центробежных мельницах также служат шары, в бисерных мельницах — кварцевый бисер с размером частиц 1–2 мм, в коллоидных мельницах — вращающийся ротор и статор (корпус), в краскотерках — параллельно расположенные валки, вращающиеся с разной скоростью.<sup>23</sup>

Атриторы снабжены вертикальными лопастными мешалками, вращающимися со скоростью сотни оборотов в минуту. Гребки мешалок заставляют двигаться мелющие шары и материал. Наибольшей энергонапряженностью (Вт/г) отличаются планетарные и дифференциальные центробежные мельницы. В отечественной

---

<sup>21</sup> Разработаны мельницы для помола в магнитном поле. Использование шаров из магнитных материалов и внешних магнитов, размещенных снизу барабана мельницы, позволяет усилить воздействие на материал. При размещении внешних магнитов сбоку удастся регулировать траекторию движения шаров и, в частности, увеличить высоту, с которой при вращении корпуса мельницы падают шары.

<sup>22</sup> Шаровой помол позволяет получать инкапсулированные наночастицы (C на BN, BN на Fe<sub>2</sub>B), нанокompозиты (WC + 10 мас. % Co для изготовления инструментов, Mg–NaCl или Mg–MgF<sub>2</sub> для ускорения циклов гидрирования–дегидрирования), слоистые нанокompозиты (Ni–Al), интеркалаты биологически активных веществ в слоистые силикаты и алюмосиликаты (тальк, каолинит).

<sup>23</sup> Суспензии наночастиц (например, лекарств) получают путем помола в мельницах с «жемчужными» шарами из твердых полимеров, стекла или ZrO<sub>2</sub> диаметром 0,4–3,0 мм.

лабораторной практике широко используется вертикальная мельница АГО-2 с планетарным движением рабочих камер. Для измельчения применяют также планетарные центробежные, гироскопические, струйные мельницы и аппараты других конструкций. До сих пор для механического измельчения не удалось найти ключевой параметр нагружения, определяющий эффективность процесса. Помол может проводиться в жидких средах, куда обычно вводят стабилизаторы (ПАВ).

*Диспергирование акустическими колебаниями.* Акустические колебания по частоте разделяют на три области: инфразвук (частота менее 30 Гц), слышимый звук (30 Гц ÷ 20 кГц) и ультразвук (20 кГц ÷ 1 ГГц). Ультразвуковые колебания условно далее делят на низкочастотные (20 кГц ÷ 1 МГц) и высокочастотные (1 МГц ÷ 1 ГГц). В технологии материалов применяют низкочастотные ультразвуковые колебания. Упругие ультразвуковые колебания лучше всего передаются в жидкости, поэтому метод используется для диспергирования небольших навесок в жидкой среде (вода с добавками ПАВ или органические растворители). Эффективность воздействия ультразвука определяется интенсивностью излучения, которая характеризует удельную (на единицу площади или объема) плотность вводимой энергии и обычно находится в пределах от  $< 0.1$  до  $69 \text{ Вт/см}^2$ . Интенсивность растет пропорционально плотности среды и скорости звука в квадратичной зависимости от амплитуды и частоты колебаний. В вязких жидкостях высокую интенсивность ультразвукового воздействия достичь трудно. Повышение температуры также снижает ее величину.

Прохождение акустических волн сопровождается образованием чередующихся зон сжатия и разрежения. Диспергирующее действие оказывают ударные волны, возникающие при схлопывании *кавитационных пузырьков*. Последние образуются при разрыве сплошности в зонах разрежения, если локальное давление понижается ниже критического значения. Явление называют акустической кавитацией (от латинского *cavitas* — пустота). Величина критического давления обычно соответствует давлению насыщенного пара жидкости при температуре процесса. Кавитационные пузырьки после образования увеличиваются в объеме и через

несколько десятых долей секунды после возникновения быстро схлопываются.

В процессе ультразвуковой обработки в кавитационных пузырьках давление может достигать нескольких сотен мегапаскалей, а температура — 5000 К. Скорость закаливания (снижения температуры) при этом весьма велика и достигает до  $10^{11}$  К/с. Твердые частицы измельчаются под действием возникающих при схлопывании пузырьков сферических ударных волн.

Источниками ультразвука служат чаще всего сирены, магнито-стрикционные и пьезоэлектрические преобразователи. Сирена — устройство, в котором колебания создаются прерыванием струи газа с помощью вращающегося диска с прорезями. Магнито-стрикционные преобразователи — приборы, в которых энергия переменного магнитного поля преобразуется в механические колебания за счет явления магнито-стрикции, т. е. изменения размеров тела при его намагничивании. В пьезоэлектрических преобразователях используется пьезоэлектрический эффект — свойство некоторых материалов менять свои размеры под действием переменного электрического поля. Ультразвуковое воздействие может проводиться направленно, за счет фокусирования пучков в них может концентрироваться значительная энергия. Для этого используют, например, стержневые концентраторы — стержни с уменьшающимся поперечным сечением (см. также разд. 5.5).

*Детонационное диспергирование.* При активировании ударными волнами развиваются высокие скорости распространения волн и высокие давления, однако длительность воздействия невелика и составляет милли- или микросекунды. Повышение давления вызывает локальное повышение температуры, составляющее сотни градусов. На вещество оказывает воздействие не только основная ударная волна, но и отраженные волны, а также интерференция волн. Под действием ударных волн образуются точечные дефекты, двойники, происходит перемещение дислокаций, возникают микротрещины, ускоряется диффузия, протекают фазовые переходы и процессы микросегрегации фаз. Воздействие ударных волн называют также импульсным активированием. Изменяя величину заряда взрывчатого вещества, подбирают такие скорости импульсной нагрузки, при которых плотность образующихся

дефектов структуры наибольшая. Материал при этом прессуется, его измельчают и размалывают. Если затем производится спекание, температура спекания, при которой достигается необходимая плотность, может снижаться на 100 К и более.

Детонационный метод был использован для получения нанопорошков Al, Mg, Zn, Zr, однако применяется главным образом для синтеза НА и других сверхтвердых материалов.<sup>24</sup> Взрывные волны используют не только для диспергирования, но и для компактирования. Поскольку процесс протекает в течение микросекунд, структура и текстура получаемых компактов отличается от образуемых обычным прессованием и спеканием. Частицы на фронте ударной волны приобретают некоторую скорость, поэтому импульс действует сильнее, чем при статическом компактировании, пластической деформации и разрушении частиц. В процессе не происходит рост нанозерен. Сильное трение при движении частиц вызывает повышение температуры. Метод использован для металлов, керамики и некоторых композитов.<sup>25</sup>

*Диспергирование интенсивным электрическим импульсом* (взрывающиеся проволоки) состоит в очень коротком — импульс длится микросекунды — пропускании электрического тока большой силы и напряжения через тонкую металлическую проволоку. Проволоки взрываются, и образовавшиеся капли собирают в приемнике с углеводородом (гексан, керосин или минеральное масло). Явление электрического взрыва проводников известно с 1774 г., но лишь 25–30 лет назад было реализовано в полупромышленном масштабе. Определяющим параметром служит «перегрев», т. е. отношение введенной электрической энергии к энергии, необхо-

---

<sup>24</sup> Детонация взрывчатого вещества цилиндрической формы в оболочке из алюминиевой пудры позволяет в окислительной атмосфере получать наночастицы  $Al_2O_3$ , размер которых уменьшается с ростом отношения диаметров заряда и оболочки. При детонационном диспергировании Mg получены нитевидные наночастицы MgO. В продуктах взрыва пикриновой кислоты и некоторых других взрывчатых веществ с невысоким выходом образуются углеродные нанотрубки. Детонационным методом из углеродсодержащих веществ получены также наноуглеродные частицы различной формы.

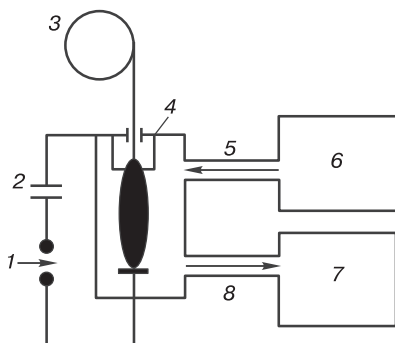
<sup>25</sup> Взрывное компактирование с плоской ударной волной при пиковом давлении ~15 ГПа использовано для получения композита УНТ (10 об. %) + Cu с однородным распределением компонентов, плотностью 90 % от расчетной и повышенной микротвердостью.



димой для возгонки металла. При электровзрыве проволочек диаметром 0.1–1.0 мм за 1 мкс обычно вводится энергия, в 1.5–2.0 раза превышающая теплоту возгонки металла. В результате металл перегревается до 20 000–40 000 °С, приобретает свойства сжатого газа (давление достигает нескольких сотен мегапаскалей или десятков тысяч атмосфер), резко расширяется со скоростью 1–5 км/с, превращается в аэрозоль и охлаждается со скоростью понижения температуры  $10^6$ – $10^8$  К/с. Проволоки взрываются при плотности тока  $10^4$ – $10^6$  А/мм<sup>2</sup>. Осаждающийся порошок состоит из частиц размером менее 100 нм.

Получаемые порошки неравновесны и имеют избыточную энергию, которая в 2–5 раз превышает энтальпию плавления металла. Так, избыточная энергия наночастиц Ag составляет до 80 кДж/моль, а Al — до 200 кДж/моль. Эта энергия выделяется при температурах, которые заметно ниже точки плавления металла (400 °С для Al и Cu, 150 °С для Ag и Sn, 120 °С для In). При увеличении введенной в проводник энергии растет удельная поверхность получаемых порошков и возрастает доля модификаций с пониженной рентгеновской плотностью. Энергонасыщенные частицы Al реагируют с водой при 50–70 °С подобно щелочным металлам, выделяя H<sub>2</sub>, а при давлении 20 атм количественно реагируют с N<sub>2</sub>, переходя в AlN.<sup>26</sup> Метод универсален и позволяет получать различные по свойствам вещества в виде нанопорошков (обычно получают полидисперсные порошки). В окислительной атмосфере непрореагировавший металл сосредоточивается в круп-

<sup>26</sup> Первые разработки по получению нанопорошков Al методом взрывающихся проволок были проведены в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете в конце 1960-х гг. В настоящее время действует парк установок с автоматической подачей проволок Al, Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, In, Fe, Ni, Mo, W и сплавов. В МИФИ (ныне Национальный исследовательский ядерный университет) есть установка, где проволока подается непрерывно, частота импульсов тока составляет 1–10 мкс<sup>-1</sup>; получаемый материал в виде частиц размером 1–50 нм отдувается потоком инертного газа. Производительность установки составляет 20–400 г/ч, затраты энергии не превышают 50 кВт · ч/кг. Метод доведен до полупромышленного масштаба в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. В Институте электрофизики УрО РАН также созданы установки, позволяющие получать до 200 г нанопорошков диаметром 20–100 нм в час при затратах энергии до 5 кВт · ч. При сжигании порошков металлов в O<sub>2</sub> получены частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO и др. со средним размером 15–50 нм.



**Рис. 5.12.** Схема установки для непрерывного получения металлических порошков методом взрывающейся проволоки: 1 — источник тока, 2 — конденсатор, 3 — исходная проволока, 4 — рабочая камера, 5 — газовая линия, 6 — источник газа, 7 — сборник продукта, 8 — трубопровод

ной фракции, а оксиды — в мелкой. Размер частиц определяется перегревом и составом окислительной атмосферы. Можно получать сплавы и интерметаллиды (например,  $\text{CuAl}_2$  и  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ), а в ряде случаев — частицы с покрытием (из латунных проволок получены частицы с цинковой оболочкой). Таким путем производят наночастицы алюминия (добавки в ракетное топливо, пиротехнические средства и взрывчатые вещества), меди (добавки в смазки). Схема одной из установок показана на рис. 5.12.

*Электроискровая эрозия* — импульсный метод диспергирования мишеней и обработки деталей. Он был предложен в 1943 г. Н. И. Лазаренко и Б. Р. Лазаренко и может проводиться в газовой атмосфере или в жидкости, причем среда может быть инертной или реакционноспособной.<sup>27</sup> В зоне микропробоя возникает плазма, развивается температура, достигающая нескольких тысяч граду-

<sup>27</sup> Первый в мире электроискровой станок был создан в СССР и предназначался для удаления застрявшего в детали сломанного инструмента, затем были созданы установки различного назначения и производительности. В 1960-х гг. в Российском химико-технологическом университете (тогда МХТИ) им. Д. И. Менделеева была создана методика диспергирования металлических порошков в органических растворителях с применением импульсного искрового ВЧ-разряда. В условиях разряда металл испаряется, конденсация паров в инертном растворителе ведет к образованию наночастиц. Дисперсии наночастиц Ag размером 1.5 нм в ацетоне были устойчивыми в течение 6 мес. и более.

сов, и давление до 100 МПа. Длительность импульсов обычно не превышает 0.01 с, что не позволяет теплу распространиться в объем материала. В то же время выделяемой энергии оказывается достаточно, чтобы разогреть, расплавить и испарить небольшое количество вещества. За счет развиваемого давления часть материала также вырывается с поверхности мишени.

Метод является непрерывным и гибким, позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам, однако производительность установок невелика. Производительность зависит от теплопроводности, энтальпии испарения и температуры кипения вещества. Для цеховых установок она определяется затратами энергии и достигает 5 г/кВт·ч. Таким путем получают ультрадисперсные порошки металлов, некоторых сплавов, оксидов и карбидов металлов.<sup>28</sup> Одна из модификаций метода предназначена для получения наночастиц в виде аэрозолей.

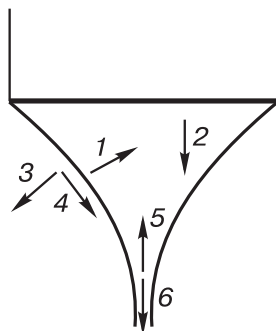
*Центробежное диспергирование.* При подаче жидкости на поверхность быстро вращающегося диска она диспергируется. Такое диспергирование (спинингование) при условии быстрого охлаждения можно использовать для расплавленных металлов. Закаливание может происходить холодным газом при разлете капель или на охлаждаемых поверхностях. Охлаждение распыленного металла с помощью водоохлаждаемого барабана позволяет достичь скорости понижения температуры (закаливания) до  $10^8$  К/с.

*Пневматическое распыление* состоит в диспергировании жидкости (расплава) струей инертного газа. Оно применяется также при распылительной сушке (см. ниже). *Электрораспыление* (электродинамическое диспергирование) — метод, основанный на распылении электрически заряженной жидкости в поле высокой напряженности. При истечении заряженной жидкости из сопла малого диаметра возникает конус Тейлора, названный по имени ученого, который дал математическое описание явления. Как видно из рис. 5.13, при образовании конуса действуют различные силы, на его форму влияют также свойства жидкости. Вытекающая струя может сохранять форму сплошной нити или разбиваться на

---

<sup>28</sup> При диспергировании металлических мишеней в чистой воде образуются высококоординированные гидратированные ионы металлов (аквахелаты), в частности аквахелаты серебра (разд. 5.5, стр. 314).

**Рис. 5.13.** Силы, действующие при образовании конуса Тейлора: 1 — поверхностное натяжение, 2 — сила тяжести, 3 — нормальные электрические силы, 4 — тангенциальные электрические силы, 5 — вязкость, 6 — электрические поляризационные силы<sup>29</sup>



тонкие капли (сразу или на некотором расстоянии от сопла), превращаться при охлаждении в волокно или, напротив, в наночастицы. Капли жидкости несут на себе сравнительно большой заряд, что предотвращает их коагуляцию и способствует диспергированию. Размер капель обычно меньше, чем при механическом распылении, и может быть снижен до 10 нм; распределение их по размерам сравнительно узкое.

Процесс может проводиться с использованием растворов и сопровождаться испарением растворителя и реакциями термического разложения.<sup>30</sup> Метод часто применяют для распыления металлов, подводя к соплу напряжение в 3–20 кВ. Потери продукта здесь ниже, чем в других методах, поскольку траектория частиц управляется электрическим полем. Недостаток метода — низкая производительность (2 г/ч при одном распылителе).

*Криогенные методы* включают вымораживание и сублимационную сушку. *Вымораживание* — один из способов удаления растворителя и создания пересыщенных растворов. Скорость понижения температуры играет важную роль и при определенных значениях (достигаемых, например, при быстром вымораживании жидким азотом) позволяет влиять на размер частиц осадка.

<sup>29</sup> Ciach T. et al. Application of electrospray in nanoparticle production. (См. [11], Р. 43.)

<sup>30</sup> Растворный вариант применяют при производстве синтетических волокон из полимеров. Примером термического разложения является использование раствора  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COOH})_4$  в этаноле — после удаления растворителя ацетат разлагается до наночастиц  $\text{SnO}_2$ . Аналогично получают  $\text{ZrO}_2$  из  $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  или  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ .

Недостаток метода — переход примесей из маточного раствора (концентрата) в твердый продукт.<sup>31</sup> *Сублимационная сушка* — удаление влаги при температуре не выше 0 °С под разрежением или в вакууме. Низкая температура не позволяет частицам растворенного вещества агрегироваться. Однако этот прием менее эффективен, чем вымораживание, при получении ультрадисперсных материалов. *Распылительная сушка* — тепловое удаление влаги из дисперсии, распыленной на мелкие капли. Высокая удельная поверхность капель, имеющих размеры в десятки и сотни микрометров, делает процесс сушки весьма интенсивным, а его длительность (время пребывания капель в сушильной камере) малым. Так, при использовании водных дисперсий для высушивания капель при температуре 150 °С требуется всего несколько секунд. Процесс не сопровождается загрязнениями, поэтому часто используется в фармацевтической и пищевой промышленности. Для распыления применяют несколько способов: *центробежный* (с использованием вращающихся дисков), *пневматический* (газовой струей), *механический* (подачей через сопло под давлением), *ультразвуковой*. Для ускорения сушки ее проводят под разрежением.

Форма и устройство сушильной камеры зависят от способа диспергирования. При центробежном диспергировании камера имеет большое отношение диаметра к высоте. В остальных случаях, наоборот, ее делают с большим отношением высоты к диаметру, причем подачу струи осуществляют сверху или снизу. Крупные и мелкие капли растворов или дисперсий при распылительной сушке могут давать продукты различной морфологии. Затрудненная массопередача в относительно крупных каплях (микронные и бóльшие размеры) приводит к образованию полых частиц. Кроме того, частицы могут образовывать агрегаты (связанные слабыми силами) и агломераты (связанные за счет частичного спекания). Главный недостаток процесса — трудность выде-

---

<sup>31</sup> Вымораживание использовалось, в частности, для получения частиц  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  размером 15–20 нм, частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером менее 30 нм. Криогенные методы были использованы также для получения нового материала с необычными свойствами (сравнительно высокая прочность при низкой плотности) — ксерогеля из углеродных нанотрубок.

ления получаемых наночастиц из разбавленного газом-носителем и парами газового потока. Поэтому наибольший интерес представляют процессы распылительной сушки, в которых наночастицы выделяются в виде сравнительно крупных (микронных размеров) агрегатов.<sup>32</sup> Наночастицы из сверхкритических растворов и из насыщенных под давлением инертными газами или  $\text{CO}_2$  растворов получают путем быстрого снижения давления до атмосферного.

### 5.2.2. Пленки и покрытия

Физические методы получения покрытий и пленок могут быть реализованы с использованием твердых или жидких исходных материалов. В то же время утвердился термин «физическое осаждение из газовой фазы», предполагающий, что транспорт веществ к подложке осуществляется через газовую фазу, и включающий разновидности, отличающиеся по способам перевода веществ в газовую фазу и по свойствам газообразных (парообразных) веществ. *Возгонку–десублимацию* (термовакuumное напыление) проводят, как правило, при обычном давлении. Ее варианты — процесс в замкнутом объеме и в потоке (динамический). В том и другом варианте аппаратура весьма проста и отличается по способам подвода

<sup>32</sup> Разработан процесс получения пористого  $\text{SiO}_2$  с бимодальной структурой, образованной из нанопористых (диаметр пор 1–3 нм) частиц MCM-41 или MCM-48 (разд. 3.4), объединенных в агрегаты с порами диаметром 30–150 нм. При этом размер частиц в исходном коллоидном растворе может регулироваться в пределах от 4–6 до 70–100 нм, концентрация наночастиц также может меняться в широких пределах (0.01–1.0 моль  $\text{SiO}_2/\text{л}$ ), что позволяет регулировать размер частиц и удельную поверхность агрегатов, получаемых при сушке. Если в состав исходной дисперсии дополнительно ввести определенное количество наночастиц полимера и после сушки дисперсии отжечь полученные агрегаты, можно получить агрегаты с порами, размер которых определяется размером частиц полимера.

Распыление дисперсий можно применять для получения покрытий. При высушивании капли нанодисперсии на поверхности остается рыхлый кольцевой или ажурный слой с включениями агрегатов наночастиц, что связано с испарением жидкости преимущественно с краев капли и ее направленным движением к краям. Это делает невозможным достижение однородного распределения наночастиц на подложке. Однако если испарение жидкости проводить быстро и обеспечить локализацию частиц на поверхности раздела жидкость–воздух, наночастицы удастся распределить на подложке равномерно.

энергии к испарителю. Наиболее простой вариант — расположение источника паров (обогреваемой пластины) и охлаждаемой подложки параллельно друг другу в вакуумной камере. Наибольшая скорость достигается при условии, что расстояние между испарителем и подложкой не превышает длины свободного пробега возгоняемых частиц. Важно обеспечить строго параллельное расположение испарителя и подложки.

Несколько сложнее *двухтемпературный метод*, предназначенный для получения монокристаллов разлагающихся соединений, образующих твердые растворы. Парциальное давление каждого из компонентов, от чего зависит состав кристалла, поддерживают с помощью отдельных испарителей, устанавливая в них свою температуру. Примером служит выращивание PbSe, когда в ходе процесса давление селена должно быть равно или выше давления разложения PbSe при температуре в зоне выращивания.

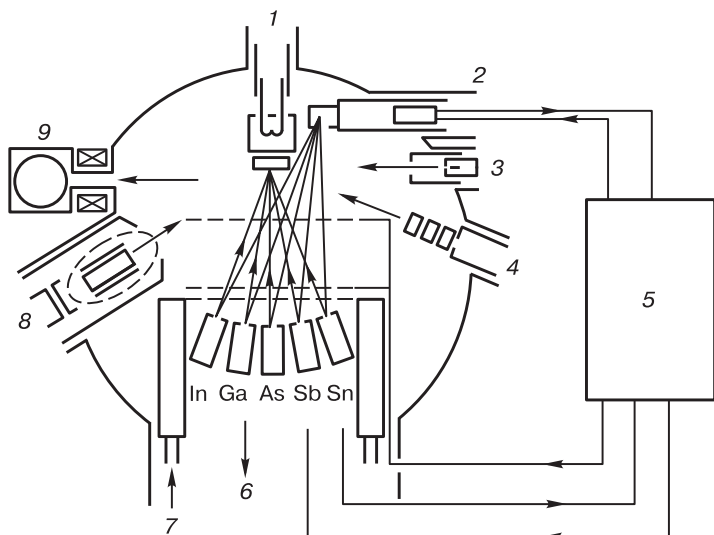
Применение *молекулярных пучков* возможно только при пониженном давлении или в вакууме. При этом источником пучка часто берут эффузионную камеру (кнудсеновскую ячейку) — замкнутый сосуд, имеющий отверстие определенного диаметра, с веществом. Диаметр отверстия подбирают таким образом, чтобы в эффузионной камере поддерживалось равновесное для данной температуры давление, а истечение (эффузия) из камеры протекало без столкновения истекающих молекул друг с другом. Тогда полное число молекул, соударяющихся с  $1 \text{ см}^2$  подложки в единицу времени, может быть рассчитано по уравнению

$$G, \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) = 1.118 \cdot 10^{22} p A / l^2 M^{0.5} T^{0.5},$$

где  $p$  — давление в камере, мм рт. ст.;  $A$  — апертура (площадь сечения эффузионного отверстия) камеры,  $\text{см}^2$ ;  $l$  — расстояние от эффузионного отверстия до подложки, см;  $M$  — молекулярная масса, г;  $T$  — температура камеры, К. Общая скорость эффузии выражается как

$$G_{\text{общ}}, \text{ моль}/\text{с} = 3.51 \cdot 10^{22} p A / M^{0.5} T^{0.5}.$$

Благодаря линейному характеру распространения пучков их можно экранировать и получать покрытия заданной конфигурации. Вакуумное осаждение можно вести из двух или большего числа источников, причем их использовать одновременно или по-



**Рис. 5.14.** Схема типичной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии: 1 — держатель подложки и нагреватель, 2 — масс-спектрометр, 3 — электронная пушка, 4 — источник ионов, 5 — приборы контроля за процессом, 6 — к высоковакуумному насосу, 7 — подача жидкого  $N_2$ , 8 — оже-анализатор, 9 — дифрактометр

следовательно. Это свойство удобно при получении гетероструктур — основы многих приборов микроэлектроники. Схема установки для получения покрытий эффузионным методом показана на рис. 5.14. Она состоит из четырех отделенных одна от другой камер: шлюзовой, загрузочной, для очистки поверхности подложки и осадительной. Использование нескольких источников может быть последовательным, с получением пленочных гетероструктур, или одновременным, с образованием сложного химического соединения.<sup>33</sup> Получаемые пленки могут иметь весьма малую толщину, например в десятки и сотни нанометров. При осаждении с помощью молекулярных пучков большую роль играет угол падения

<sup>33</sup> Примером реализации синтеза пленок сложного состава является получение сверхпроводниковой пленки  $DyBa_2Cu_3O_7$  путем испарения из отдельных эффузионных камер Dy, Ba и Cu на подложку из  $SrTiO_3$  с последующим окислением озоном.



пучка на подложку, поскольку от этого угла зависит коэффициент прилипания падающих молекул.

К молекулярным пучкам близки кластерные пучки — потоки нейтральных кластеров (разд. 3.1) — агрегатов десятков, сотен или тысяч молекул. Структура получаемого покрытия определяется типом подложки, температурой подложки, температурой испарения, наличием и концентрацией примесей. Метод имеет ограниченное применение для веществ, диссоциирующих при нагревании или испаряющихся инконгруэнтно.

*Электронно-лучевое испарение* (возгонка) — сравнительно широко применяемый метод. Он предполагает использование электронной пушки, высокую разность потенциалов между источником электронов и мишенью и фокусирование электронного пучка (потока электронов) на испаряемой мишени. При напряжении на электронной пушке 20–25 кВ и токе в несколько ампер ~90 % кинетической энергии электронов переходит на мишени в тепловую энергию. Вещество с мишени переносится на подложку, которую для обеспечения равномерности покрытия вращают. Можно регулировать скорость осаждения покрытий и таким путем контролировать их толщину и структуру. Метод успешно использован для простых веществ и бинарных тугоплавких соединений, таких как TiC, ZrB<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Катодное* (двух- или четырехэлектродное, диодное) *распыление* проводят в плазме тлеющего разряда инертных газов при давлении 0.1–1.0 Па. При этом происходит частичная ионизация газов. Образующиеся положительные ионы бомбардируют мишень (обычно — катод), выбивают из нее ионы, которые и попадают на подложку (расположенную на держателе-аноде или являющуюся анодом). Скорости и энергия выбитых из мишени атомов значительно больше, чем у частиц в атомном или молекулярном пучке. Важнейшими факторами являются давление газа, величина тока и напряжения электрического поля, а также геометрия электродов. Метод применим для получения покрытий из любых металлов, включая тугоплавкие.

Для создания дополнительного заряда и ускорения переноса ионов создается разность потенциалов величиной 1–5 кВ между стенками аппарата (или специальным, дополнительным электро-

дом) и подложкой. Первоначально использовались установки с плоскими параллельно расположенными электродами диаметром 10–30 см. Мишени крепились на катоде, а подложки — на аноде, причем расстояние от катода до анода обычно составляло 5–10 см. Разность напряжений устанавливалась в несколько киловольт. При такой конфигурации плазмы потери заряженных частиц на стенках аппарата довольно велики, поэтому плотности ионов ( $\sim 10^9$  ионов/см<sup>3</sup>) малы, катодный ток ( $\sim 1$  мкА/см<sup>2</sup>) ограничен, а скорость осаждения не превышает десятков нанометров в минуту. Более совершенные установки позволяют получать скорости осаждения до 1 мкм/мин.<sup>34</sup>

*Ионно-плазменное распыление* достигается при использовании трехэлектродной (триодной) схемы процесса. Ионизированные атомы бомбардируют третий электрод, служащий распыляемой мишенью. При получении покрытий используют также *высоко-частотное распыление* мишени.

*Магнетронное распыление* предполагает использование магнетронов — устройств для генерирования СВЧ-колебаний (1–40 ГГц) в магнитном поле. Наложение на электрическое поле поперечного (скрещенного) магнитного поля приводит к удержанию энергетичных, участвующих в ионизации электронов в непосредственной близости от мишени. Магнитное поле в несколько сотен гаусс достаточно для удержания электронов, но не ионов. Это увеличивает энергетическую эффективность процесса, на порядки повышает плотность тока и позволяет проводить осаждение металлов со скоростями выше 1000 нм/мин без повреждения мишени. За счет локализации плазмы вблизи мишени удастся распылять не только электропроводные материалы, но также полупроводники и диэлектрики, что является преимуществом магнетронного распыления перед катодным. Диэлектрические материалы все же распыляются труднее электропроводных. Кроме

<sup>34</sup> Некоторые затруднения вызывает точное соблюдение толщины покрытия. Определенные проблемы возникают также при катодном распылении сплавов, поскольку в начале процесса получаемая пленка может обогащаться компонентом, который распыляется легче, и лишь по прошествии некоторого времени происходят авторегулирование процесса и стабилизация состава пленки. Эффект особенно выражен при получении пленок нанометровой толщины.

того, температура подложки здесь повышается до меньших значений (100–250 °С), чем при катодном методе. Скорость осаждения пленок при магнетронном распылении в режиме постоянного тока невелика и не превышает десятков нанометров в минуту. Мощность промышленных магнетронных распылителей может превышать 100 кВт. Пиковая мощность импульсов составляет до 10 МВт.<sup>35</sup>

Применяют такие разновидности, как *ионное плакирование*, когда между мишенью и подложкой создается плазма, и *ионно-лучевое перемешивание*, состоящее из двух стадий — нанесения на мишень покрытия из вещества иного состава и облучения покрытой мишени, что ведет к образованию соединения, твердого раствора или композита. *Лазерная абляция* для получения покрытий — вариант процесса, описанного в разд. 5.2. Она позволяет напылять пленки толщиной от 0.1 нм. Для поддержания постоянной скорости процесса распыляемую подложку вращают. Скорость образования пленок может достигать  $1.5 \text{ мкм}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  (лазер мощностью 750 Вт, пленка YBCo). В процессе абляции производят сканирование лазерного луча по подложке или перемещают подложку, сохраняя положение луча и его фокусировку. Лазерная абляция позволяет понизить температуру подложки в большей степени, чем при магнетронном распылении. Трудности связаны с возможностью повреждения подложки осколками мишени, а также, как и в случае магнетронного распыления, с получением покрытий на относительно больших площадях.<sup>36</sup> При физическом

<sup>35</sup> Магнетронное нанесение покрытий используется в промышленном масштабе для нанесения солнцезащитных, теплоотражающих, самоочищающихся и био-защитных покрытий на листовое стекло. Стекла с покрытием из  $\text{TiO}_2$  выпускаются в США, Японии, многих странах Европы. Свойства самоочищающихся стекол сохраняются до 20 лет. Напыляют также оксиды Zn, Si, Al и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Толщина покрытия составляет 25–50 нм. В России работает полунепрерывная установка для вакуумного напыления с производительностью 200–350 м<sup>2</sup> флоат-стекла в смену.

<sup>36</sup> Способ может использоваться в комбинированном варианте: лазерную абляцию металлических мишеней в присутствии  $\text{O}_2$  использовали для получения пленок  $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ \% мол. } \text{Y}_2\text{O}_3$ .

осаждении из газовой фазы образуются либо сплошные пленки, либо островки.<sup>37</sup>

*Ионная имплантация* (ионное легирование) — внедрение посторонних атомов в приповерхностный слой твердого тела (мишени) путем бомбардировки его поверхности ускоренными ионами.<sup>38</sup> Имплантируемые ионы могут изменить состав, структуру и свойства поверхности мишени. Характер модифицирования зависит от природы, энергии и плотности потока ионов. Свойства поверхности иногда могут меняться неожиданным образом. Имплантация занимает несколько особое место среди способов получения покрытий, поскольку может быть отнесена к физическим, химическим и смешанным методам модифицирования поверхности. Обычно применяемая ионная имплантация меняет свойства поверхности, а ее использование для нанопорошков открывает широкие возможности создания новых наноматериалов если не любых, то очень многих составов.

Взаимодействие ускоренных ионов с веществом может приводить к нескольким явлениям (рис. 5.15):

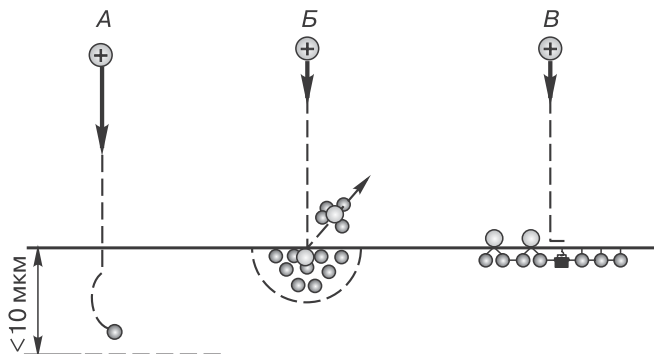
- ион может отразиться, передав часть энергии поверхностным атомам;
- ион может отразиться, выбив один или несколько поверхностных атомов (ионное распыление);
- ион может внедриться внутрь мишени.

Установки для получения ионных пучков мало отличаются от используемых для изучения ядерных процессов. Они состоят из источника ионов, ускорителя, системы фокусирования пучка и его отклонения. Энергия ионов колеблется в диапазоне от 10 эВ до 200 кэВ, доходя в некоторых установках до нескольких МэВ. Плотность потока составляет  $10^{10} \div 10^{19}$  ионов/см<sup>2</sup>, ток 100 мкА ÷ 20 мА, диаметр пучка — до 0.1 мкм. Скорость ионов — обычно около

---

<sup>37</sup> Образование изолированных трехмерных островков может происходить по механизму Фольмера–Вебера.

<sup>38</sup> Ионная имплантация впервые стала использоваться в начале 1960-х годов и революционизировала производство микрочипов в 1970-х годах, позволяя легировать поверхностные слои необходимым количеством примесей. Позже она нашла применение в металлургии, в частности для упрочнения поверхности изделий.



**Рис. 5.15.** Схема взаимодействия ионов с поверхностью: *А* — имплантация ионов (энергия ионов 0.5–20 кэВ), *Б* — выбивание ионов с поверхности (50–500 эВ), *В* — покрытие поверхности (20–100 эВ)

10 км/с. При энергии ионов от 1 кэВ до 10 МэВ глубина проникновения ионов составляет от 10 нм до 50 мкм.

Устройства для ионной имплантации включают источники ионов, анализаторы, ускорители ионов, сканеры, интеграторы дозы и мишень. В источниках создается плазма, в анализаторах ионы разделяются в магнитном поле по массам, а в ускорителях они разгоняются до нужной энергии. Созданы источники ионов, позволяющие получать пучки  $\text{Be}^+$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{Au}^-$  и др.<sup>39</sup> Особенность метода состоит в том, что модифицирование материала происходит не с поверхности, а как бы из его глубины, поскольку ионы внедряются в мишень. Чем больше энергия ионов, тем глубже они проникают в мишень. Обычная глубина проникновения для пучков с энергией 10–500 кэВ составляет 0.01–1.00 мкм. Концентрационный профиль внедренных ионов имеет максимум, расположенный на расстоянии в несколько сот нанометров от внешней поверхности. Чем больше энергия ионов, тем дальше от поверхности расположен этот максимум. Отжиг подложки после

<sup>39</sup> В металлургии часто используют модифицирование ионами  $\text{N}^+$  (переводят  $\text{Cr}$  в высокохромистых сталях в  $\text{CrN}$ , повышая твердость поверхности  $H_v$  до 1100–1200 ГПа). Имплантация ионов в оптические материалы позволяет придавать им нелинейные оптические свойства. Если ионизируемое вещество представляет собой газ ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , пары  $\text{Sn}$ ), его вводят в камеру и облучают ускоренными электронами.

имплантации или имплантация в нагретую подложку приводят к изменению концентрационного профиля и сглаживанию максимума.

Недостатки метода связаны с трудностями однородной имплантации относительно больших поверхностей (более  $1\text{--}10\text{ см}^2$ ), а также с трудностями дозиметрии в глубоком вакууме (при давлении ниже  $10^{-6}$  Па). Тем не менее ионная имплантация позволяет получать уникальные материалы, и области ее применения уже давно не ограничиваются созданием  $p\text{--}n$ -переходов в полупроводниковых приборах.<sup>40</sup> Этот метод применим для модифицирования шариков подшипников, режущего инструмента, керамики, аморфных материалов, стекол и композитов. Стоимость ионной имплантации уменьшается при увеличении площади обрабатываемого образца. С помощью ионной имплантации получают композиты и структуры с квантовыми точками<sup>41</sup>, модифицируют полимеры.

*Осаждение из расплава* — весьма простой физический метод, который обычно применяют для нанесения легкоплавких металлов или сплавов (олово, алюминий, сурьма) путем погружения в расплав соли или металла. Получаемые покрытия различаются по тому, имела ли место диффузия в подложку или не имела. Диффузионные покрытия более прочно удерживаются на подложке. *Закаливание* — получение тонких лент аморфных сплавов с помощью быстрого (не менее  $10^6$  К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана — распространенный метод. Метод погружения подложки в раствор или дисперсию с медленным вытягиванием подложки позволяет получать тонкие покрытия на гидрофильных или органотфильных поверхностях. Скорость вытягивания должна быть ниже скорости испа-

<sup>40</sup> Введение  $\text{Y}^+$  ( $7.5 \cdot 10^{16}$  ионов/ $\text{см}^2$ ) на порядок снижает скорость окисления сплава  $\text{Ni} + 20 \text{ мас. \% Cr}$ . Из-за очень высокого различия в реакционной способности металлов ввести иттрий в никель другими способами очень сложно. Метод применяют для повышения износостойкости, коррозионной стойкости, снижения коэффициента трения.

<sup>41</sup> Путем последовательного имплантирования в плавленный кварц фосфора и индия с последующим отжигом получены нанокристаллы  $\text{InP}$ . Внедрение ионов  $\text{Ge}^+$  в кремний вызывает формирование наноразмерных структур  $\text{Si-Ge}$  типа квантовых проволок. Бомбардировка монокристаллического кремния ионами  $\text{Co}^+$  приводит к образованию параллельно расположенных структур  $\text{CoSi}_2$ . С помощью ионной имплантации можно синтезировать нанокристаллы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в кремнии.

рения растворителя, которую можно регулировать нагреванием зоны испарения. При использовании маски на подложке метод позволяет наносить фигурные покрытия. Производительной разновидностью метода является нанесение покрытий на подложку в виде движущейся ленты.

*Набрызгивание* проводится при атмосферном давлении или под разрежением и имеет несколько разновидностей (табл. 5.1):

- а) набрызгивание из распыляемой суспензии на нагретую поверхность (подразделяется по способам распыления — механическому или пневматическому);
- б) пламенное набрызгивание — введение порошка или проволоки в факел пламени, направленный на поверхность подложки;
- в) плазменное набрызгивание — введение порошка в плазменную струю, направленную на поверхность подложки;
- г) детонационное набрызгивание — выстрел «пулями» из материала покрытия в покрываемую «мишень»-подложку.

Варианты с использованием пламени показаны на рис. 5.16.

При получении покрытий из суспензии важнейшими параметрами процесса является состав и характеристики суспензии, расстояние от сопла до подложки и температура подложки.<sup>42</sup>

Таблица 5.1

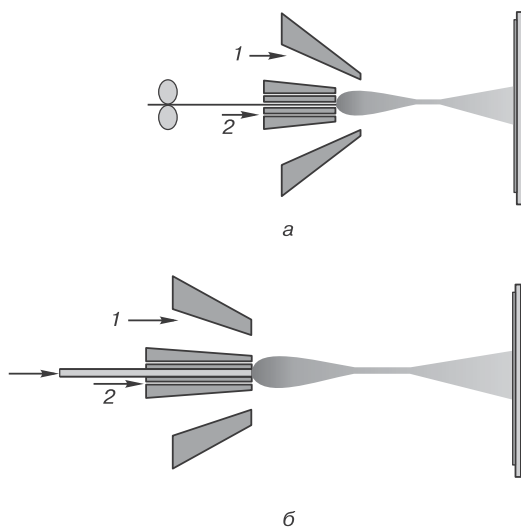
**Сравнение методов набрызгивания**

Метод	$v$ , м/с	$A$ , МН/м <sup>2</sup>	$P$ , %
б	40	5–10	10–15
в	300	5–70	< 10
г	800	> 70	< 2

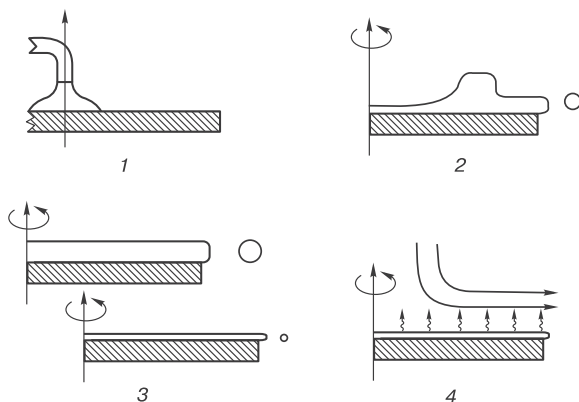
$v$  — скорость частиц,  $A$  — адгезия,  $P$  — пористость.

Нанесение на вращающийся диск (спинингование) состоит из нескольких стадий: подача раствора, удаление части раствора под действием центробежных сил, испарение растворителя (рис. 5.17).

<sup>42</sup> Процесс применяют при производстве солнечных батарей и зеркал путем нанесения слоев CdS, CdTe, ZnO, ZnS, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, а также других веществ; он является сравнительно недорогим.



**Рис. 5.16.** Нанесение покрытий путем распыления проволоки (а) и порошка (б) с использованием горелки: 1 — сжатый воздух для распыления, 2 — горючая смесь<sup>43</sup>



**Рис. 5.17.** Последовательные стадии спинингования (нанесения на вращающийся диск): 1 — подача раствора или дисперсии, 2 — удаление избытка жидкости за счет центробежной силы, 3 — утоньшение пленки, 4 — удаление растворителя

<sup>43</sup> Из презентации Г. Фишбина 26 июня 2003 г.:  
<http://www.glennfishbine.com/part2pdf.htm>

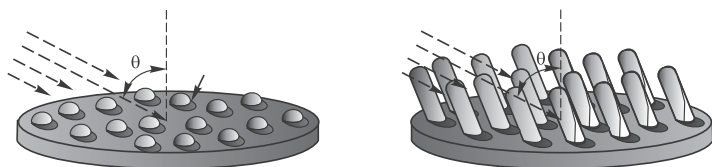


На первой стадии питание (для полного смачивания поверхности) обычно подают с избытком, поскольку этот избыток можно вернуть в процесс. Вторая стадия начинается с приведения диска во вращение, причем первая фаза этой стадии связана с образованием спиральных фигур на поверхности жидкости, а вторая — с образованием слоя жидкости одинаковой толщины (определяется вязкостью и скоростью вращения диска). На третьей стадии включают нагреватели. Толщина покрытия пропорциональна квадратному корню из обратной скорости вращения. Применение метода возможно только на строго плоских поверхностях, при производстве микросхем, плоских дисплеев, компакт-дисков, оптических приборов. Метод может использоваться для получения плотных покрытий из оксидов исходя из коллоидных растворов (золей).

### **5.2.3. Нитевидные материалы**

Нитевидные материалы (нанопроволоки, наностержни, нанотрубки, нановолокна и др.) получают физическими, химическими и комбинированными методами. К физическим методам относится использование возгонки–десублимации и лазерной абляции, к химическим — осаждение из растворов, термическое разложение, химическое осаждение из газовой фазы, метод пар–жидкость–кристалл (ПЖК), транспортные химические реакции. Образование одномерных нанокристаллов в определенных условиях десублимации часто определяется их кристаллохимическими свойствами.

Весьма производительным методом получения нановолокон является *электроформование* — метод, близкий к описанному в разд. 5.2.1 электрораспылению. Его применяют в производстве полимерных (с 1930-х гг.), керамических и композитных нитей. Нановолокна могут выделяться в изолированном виде, а также в виде матов из спутанных волокон, многослойных пленок, иерархических структур. Сущность метода состоит в подводе заряда к капилляру или фильере, через которые подается раствор, и противоположного заряда к сборнику волокон. Создаваемое электрическое поле высокой напряженности способствует образованию тонких струй расплава или раствора и быстрому удалению растворителя. Напряженность поля составляет 100–3000 кВ/м, расстояние между соплом и приемником в лабораторных устройствах — 5–25 см. Диаметр получаемых волокон может быть уменьшен до



**Рис. 5.18.** Схема получения ансамбля наклонных наностержней вакуумным напылением. Пунктиром показано направление потока паров<sup>44</sup>

нанометров.<sup>45</sup> При использовании коллоидных растворов растворитель удаляют путем последующего прокаливания нановолокон.

Метод может применяться для получения полых керамических нановолокон. Так, для получения трубчатых нановолокон  $\text{TiO}_2$  используют коаксиальную подачу раствора  $\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$  в поливинилпирролидоне по внешнему соплу и минерального масла по внутреннему. В ходе процесса растворитель и масло испаряются, изопропоксид титана разлагается до оксида и образуются полые цилиндрические волокна диаметром несколько больше 200 нм.

Еще в 1950-х гг. был разработан метод напыления пористых пленок, состоящих из нитевидных частиц (рис. 5.18). Его идея — напыление на первом этапе в обычном режиме (под углом падения атомарных или молекулярных пучков к поверхности подложки  $90^\circ$ ) островков. На втором этапе подложку ориентируют под углом менее  $90^\circ$ , за островками при этом создается «тень», т. е. область, куда не попадают напыляемые материалы. Чем больше отличие угла от нормали, тем больше «тень» и тем выше пористость получаемой пленки. На характеристики пленки оказывает влияние размер и высота островков. Метод использован, в частности, для получения пористых пленок из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и из твердого раствора  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ . С использованием механических

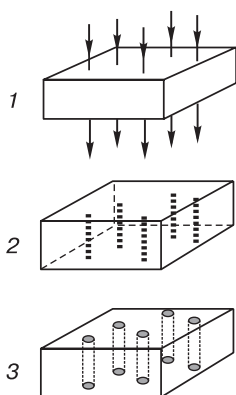
<sup>44</sup> Plawski J. L. et al. Today. 2009. V. 12. P. 38–45.

<sup>45</sup> Еще в 1882 г. Рэлей предсказал, что сферические капли становятся нестабильными, когда плотность заряда на их поверхности превышает некоторое значение (рэлеевский предел), и электростатическое отталкивание преодолевает силы поверхностного натяжения. В 1917 г. Дж. Зелены описал образование струи жидкости под действием электрических сил. В 1960-х гг. Г. Тейлор изучил, как меняется форма капли в сильном электрическом поле и показал формирование конуса жидкости (конус Тейлора). Впоследствии механизм был уточнен с помощью высокоскоростной киносъемки. Метод использован, например, для получения нановолокон  $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ .

напряжений удалось создать одномерную сверхрешетку — «полосатые» наностержни полупроводников. Применяются и матричные методы (разд. 5.6).

#### 5.2.4. Пористые материалы

К физическим методам получения пористых материалов — мембран — относится облучение пленок ускоренными ионами с последующим травлением скрытых треков, создаваемых ионами. Полимерные мембраны называют ядерными, а также трековыми, поскольку они образуются при облучении быстрыми ионами полимерных пленок и последующем вытравливании скрытых (латентных) треков, создаваемых ионами. Схематически процесс показан на рис. 5.19.<sup>46</sup> Как правило, трековые мембраны получают из полимеров, для чего используют тонкие пленки поликарбоната, полиэфира, политерефталата или блочных сополимеров. К ограниченному числу других материалов относятся некоторые неорганические соединения, стекла и сплавы. Получают, в частности, трековые мембраны из монокристаллов слюды. Они отличаются тем, что микропоры в сечении имеют вид параллелепипедов и располагаются строго перпендикулярно внешней поверхности. Диаметр каналов в поликарбонате обычно составляет не менее



**Рис. 5.19.** Схема получения трековых мембран: 1 — облучение, 2 — образование скрытых треков, 3 — протравленные каналы

<sup>46</sup> Ионные треки были обнаружены в конце 1950-х гг., однако механизм их образования не выяснен до конца. Предполагается, что треки возникают за счет повышения температуры либо так называемого кулоновского взрыва. Получение трековых мембран в России началось в середине 1970-х, широкое практическое использование — в конце 1990-х годов.

10 нм. Достоинство поликарбонатных мембран — возможность регулирования смачивающей способности стенок каналов путем прививки тех или иных функциональных групп. Толщина самой мембраны невелика и составляет от 6 до 20 мкм. Диаметр протравливаемой сердцевины трека слабо зависит от природы используемых ионов и определяется главным образом удельными затратами энергии.

Наименьший диаметр образующихся в слюде каналов составляет 2.5 нм, однако при травлении он может быть увеличен до десятков нанометров. Плотность пор составляет  $10^4$ – $10^8$ , иногда  $10^9$  см<sup>-2</sup>. Поры трековых мембран, как правило, не являются строго перпендикулярными относительно внешней поверхности мембраны, а наклонены под различными углами. При высокой плотности пор многие из них пересекаются. Мембраны производятся в промышленных масштабах и имеют различные названия: «нуклепор», «циклопор», «миллипор» и др. Для растворения поликарбонатных мембран используют метиленхлорид.<sup>47</sup> О получе-

<sup>47</sup> Научные разработки и производство трековых мембран в России ведут Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) и Физико-энергетический институт (г. Обнинск). Мембраны с диаметром пор 10–1000 нм получают облучением пленки из полиэтилентерефталата толщиной 10 мкм ионами  $Kr^+$  с энергией 210 МэВ и флуенсом  $10^7$ – $10^9$  см<sup>-2</sup> на ускорителях тяжелых ионов У-400 и ИЦ-100 (с 2004 г.) со специализированными каналами в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ с последующим УФ-облучением и травлением раствором NaOH (1.9 н.) при 80 °С в течение различного времени. Опытное производство обеспечивало до 50–70 тыс. м<sup>2</sup> мембран в год. Серия эффективных рулонных фильтрационных элементов на основе трековых мембран с цилиндрическими порами разработана для тонкой очистки воды во ФГУП Исследовательский центр им. М. В. Келдыша.

Напылением Zr на мембрану из пористого  $Al_2O_3$  с последующим удалением матрицы химическим путем получены нанопористые (диаметр пор 40 нм) циркониевые мембраны толщиной от 100 до 500 нм. Иным путем, но также с использованием матрицы из пористого  $Al_2O_3$  синтезирована мембрана из Ni. На ее поверхность напыляли Au, заполняли поры полиметилметакрилатом, растворяли  $Al_2O_3$ , электрохимически осаждали Ni на Au и растворяли полимер. Для получения нанопористых мембран из MgO пары Mg в токе Ar–H<sub>2</sub> конденсировали на подложке при 650 °С, капли превращали в полиэдрические частицы, которые при окислении смеси в Ar–O<sub>2</sub> разделялись на столбчатые периодические структуры с оболочкой из MgO. Испарение Mg в инертной среде при повышении температуры приводило к образованию массива нанотрубок MgO. Эти мембраны применяют в медицине и биологии для очистки плазмы крови.

нии пористых наночастиц см. также в конце разд. 5.2.1. (распылительная сушка).

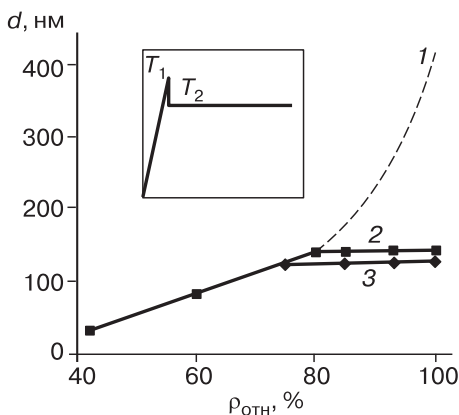
### 5.2.5. Массивные наноструктурированные материалы

Обычным методом получения массивных наноструктурированных материалов и изделий является *компактирование* наноразмерных частиц. Для компактирования нанопорошков применяют такие методы, как *холодное статическое прессование* с односторонним или двусторонним приложением давления (10 ГПа и более); *горячее аксиальное прессование*; холодное или горячее *изостатическое прессование* в гидро- и газостатах; *магнитно-импульсное, ударное или взрывное прессование*; *ультразвуковое прессование*; *плазменное электроискровое спекание* и др.<sup>48</sup> Отжиг компактированных (спрессованных из наночастиц) наноматериалов сопровождается ростом размеров частиц. Кинетика роста чаще всего описывается степенной зависимостью  $d \sim \tau^n$ , где  $n$  принимает значения от 0.1 до 0.3. Энергия активации роста повышается с увеличением температуры, что свидетельствует об изменении механизма диффузии.<sup>49</sup> Во избежание значительного увеличения размера кристаллитов при спекании температуру процесса рекомендуют не повышать более чем на 1/3 от абсолютной температуры плавления металла и ограничивать длительность спекания. Для предотвращения роста зерен на последних стадиях спекания предложен также двухстадийный метод, сущность которого иллюстрирует рис. 5.20.

Процесс горячего изостатического прессования, проводимого при всестороннем сжатии, требует сложной аппаратуры. С уменьшением размера частиц давление, необходимое для достижения

<sup>48</sup> При обычном спекании нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с относительная плотность повышается до 72 %, при давлении 1.6 ГПа и той же температуре — до 87 %. При снижении температуры до 1320 К и увеличении продолжительности горячего прессования до 5 ч относительная плотность компакта может превысить 99 %. Плазменное электроискровое спекание оказалось лучшим для получения керамических композитов с углеродными нанотрубками.

<sup>49</sup> В ряде случаев кинетические результаты хорошо описываются уравнением:  $(d_\tau^2 - d_{\max}^2)/(d_0^2 - d_{\max}^2) = \exp(-2k\tau/d_{\max}^2)$ , где  $d_0$ ,  $d_\tau$  и  $d_{\max}$  — начальный, текущий и максимальный при данной температуре диаметр частиц,  $k$  — константа скорости,  $\tau$  — время.



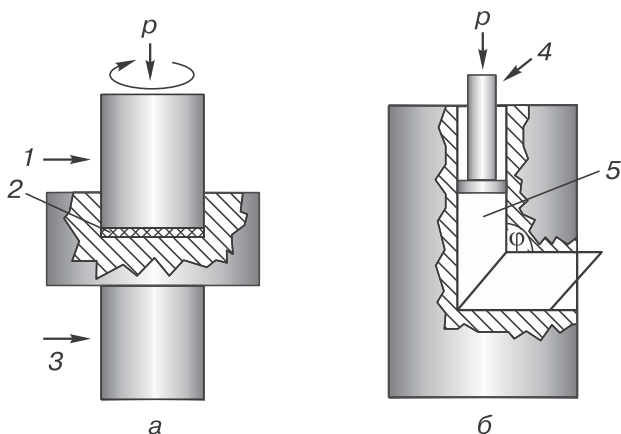
**Рис. 5.20.** Принцип двухстадийного спекания порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (характер измерения температуры показан на врезке): 1 — обычное спекание, 2 —  $T_1 = 1310^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 1150^\circ\text{C}$ , 3 —  $T_1 = 1250^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 1150^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{отн}}$  — относительная плотность<sup>50</sup>

высокой плотности компактов (прессованных изделий), увеличивается. Это связано с изменением дефектности и механических характеристик при переходе к наночастицам.

Плазменно-искровое спекание сочетает воздействие механического давления и микроскопических электрических разрядов между частицами. Повышенное уплотнение материала связано с локальным повышением температуры в зоне разрядов, активированием поверхности частиц и высокими скоростями массо- и теплопередачи при спекании. В результате образцы быстро достигают высокой плотности при относительно низких температурах. Наноматериалы, получаемые прессованием и спеканием наночастиц, имеют остаточную пористость, содержат загрязнения и ограничены по размеру. Все это снижает их пластичность, не позволяет в полной мере использовать преимущества перехода к наноразмерам.

Более эффективным методом, позволяющим получать сравнительно крупные плотные наноструктурированные заготовки и детали из чистых материалов (преимущественно металлов и спла-

<sup>50</sup> Chen I.-W., Wang X.-H. Nature. 2000. V. 404. P. 168–171.



**Рис. 5.21.** Принцип кручения под давлением (а) и равноканального углового прессования (б): 1 — поршень, 2 — образец, 3 — опора, 4 — пресс-форма, 5 — изделие<sup>51</sup>

вов) является *интенсивная пластическая деформация* (ИПД). Он отличается от традиционно применяемого метода пластической деформации — *наклепа* (прокатка, волочение, ковка, штамповка) большей величиной прилагаемых сил, а также более однородным распределением напряженного и деформированного состояний. Метод ИПД реализуется в двух вариантах: *кручение под давлением* и *равноканальное угловое прессование* (рис. 5.21). Первый вариант состоит в воздействии на дискообразный образец (диаметр 10–20 мм, толщина 0.2–0.5 мм) давления в несколько гигапаскалей при вращении матрицы или пуансона. Для завершения процесса достаточно поворота на 180° или 360°, однако для получения более равномерной наноструктуры необходимо несколько (до пяти-десяти) полных оборотов. Средний размер кристаллитов при этом составляет ~100 нм.<sup>52</sup>

<sup>51</sup> Valiev R. Nature Mater. 2004. V. 3. P. 511–516.

<sup>52</sup> Метод кручения под давлением был разработан в СССР и впервые описан в 1984 г. Он может применяться для консолидации порошков. При давлении в несколько гигапаскалей плотность, близкая к 100 %-й, достигается при комнатной температуре. На периферии обрабатываемого диска средний размер зерен несколько меньше, чем в центре диска.

Второй вариант предусматривает прессование цилиндрической заготовки (слитка) в насадке (пресс-форме) с двумя каналами одинакового сечения, расположенными под углом (чаще всего — прямым) друг к другу. Операцию повторяют до восьми раз. Двухканальная схема способствует более равномерному распределению дефектов в объеме заготовки. Высокое давление предотвращает образование пустот в заготовке. У некоторых насадок угол может достигать  $120^\circ$ . Внутреннюю поверхность каналов матрицы покрывают твердой смазкой (графитовый порошок). Метод позволил получать титановые прутки диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм.<sup>53</sup>

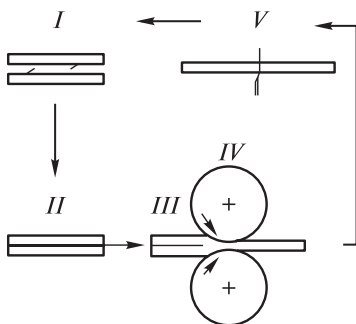
В обоих случаях происходит сравнительно медленное накопление напряжений и генерирование большого количества структурных дефектов. Плотность дислокаций может достигать  $3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ . Релаксация напряжений протекает здесь сравнительно медленно, некоторые добавки способствуют сохранению напряжений и дефектов. ИПД ведет к образованию субзерен, слегка разориентированных друг относительно друга, но имеющих четкие границы. Размер таких зерен (кристаллитов) может быть меньше 1 мкм и достигать 40 (Fe–Ti-сплавы) и даже 15 нм (Ni, Pt, некоторые сплавы Pt), хотя чаще находится в пределах 200–300 нм. В то же время свойства обработанной заготовки определяются не только размером кристаллитов, но и характеристиками межкристаллитных границ, в частности плотностью высокоугловых границ.<sup>54</sup>

Влияние наноструктурирования на свойства Cu и Ti показано на рис. 4.5. Видно, что при увеличении степени прокатки (приведены на рисунке в процентах удлинения до разрыва) повышается предел текучести, но уменьшается пластичность. В то же время наноструктурированные металлы отличаются значительно более высокими механическими характеристиками. Наноструктурирование повышает механические характеристики (в частности, мик-

<sup>53</sup> Метод равноканального углового прессования предложен в СССР в 1977 г., развивался с 1981 г. и модифицирован применительно к субмикронным и наноструктурированным материалам в 1990-х гг. (Р. З. Валиев). Первоначально обрабатывали детали квадратного сечения.

<sup>54</sup> После пяти циклов равноканального углового прессования при температуре не более  $0.3T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}}$  — абсолютная температура плавления) 70–80 % границ являются малоугловыми.





**Рис. 5.22.** Структурирование металлических заготовок аккумулирующей прокаткой: *I* — химическая и механическая очистка поверхности, *II* — складывание, *III* — нагревание, *IV* — прокатка, *V* — разрезание

ротвердость), транспортные свойства и коррозионную стойкость. Повышается плотность точечных дефектов и дислокаций, измельчаются зерна. Однако при размере кристаллитов в десятки нанометров пластическая деформация невозможна.<sup>55</sup>

Иногда для металлических заготовок применяют горячую ковку с различными направлениями приложения сил, повторяющиеся циклы рифления и выпрямления. В Японии разработан метод *аккумулирующего соединения прокаткой* (рис. 5.22). Он состоит в многократном повторении циклов прокатки, разрезания и накладывания прокатанных деталей, что позволяет повысить прочность на растяжение Al от 84 до 330 МПа, стали — от 274 до

<sup>55</sup> Методом ИПД получены наноструктурированные Cu, Mg, Al, Ti, W, Fe, Co, Ni, Pd и сплавы этих металлов. В меньшей степени метод применяют для оксидов, карбидов и других соединений. Методом кручения получен нестехиометрический  $\text{TiC}_{0.62}$  с размером кристаллитов 2–5 нм, нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  с зернами размером около 40 нм. Интересной разновидностью метода служит разработанный в Южной Корее прием получения композитов Cu с углеродными нанотрубками. Смесь порошка Cu (размер частиц 2–3 мкм) и МУНТ (5 об. %) помещали в медную оболочку, которую подвергали ИПД со скоростью 0.03 мм/с. Твердой смазкой служил порошок  $\text{MoS}_2$ . Уже после одного прохода относительная плотность возросла до 68 %, а твердость — от 46 до 90 ГПа. Увеличение числа проходов до восьми позволило повысить относительную плотность композита до >95 %, а твердость — до 110 ГПа. Важно и то, что разброс значений твердости в полученном образце не превышал 9 ГПа. Хорошие результаты были достигнуты также при получении композита с 1 об. % нанотрубок.

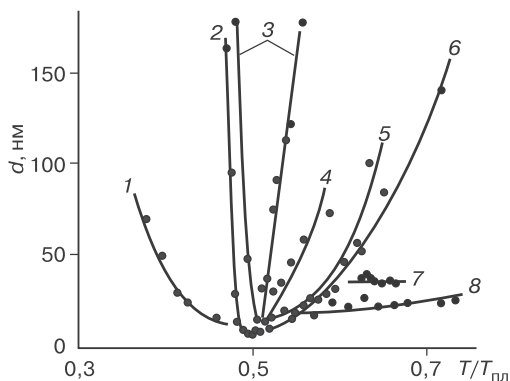
1030 МПа. При этом в Al образуются вытянутые кристаллиты толщиной  $\sim 200$  нм и длиной до 1 мкм.

Повышения механических свойств металлов можно добиться дробеструйным упрочнением.

Еще один прием для получения наноструктурированных изделий — *кристаллизация аморфных сплавов*. Он включает два процесса: получение аморфных сплавов и их кристаллизация. Аморфные вещества получают в сильно неравновесных условиях, например закаливанием с высокой скоростью понижения температуры (более  $10^6$  К/с).<sup>56</sup> Обычно используют охлаждение струи жидкого металла с помощью водоохлаждаемого вращающегося барабана и получают ленты толщиной 30–50 мкм. Превышение предельной толщины не позволяет провести закаливанию с необходимой скоростью вследствие ограниченной теплопроводности сплавов.

Последующее повышение температуры выше определенных величин приводит, как и в случае образования ситаллов (разд. 2.3), к кристаллизации. При этом важен четкий контроль кинетики кристаллизации путем оптимизации условий нагревания, при которых скорость образования зародышей велика, а скорость их роста мала. Это — температура, скорость ее повышения, длительность нагревания. Как видно из рис. 5.23, минимальный размер кристаллитов достигается при условии, когда значение температуры отжига составляет половину величины абсолютной температуры плавления. Положительно влияет также скорость повышения температуры. Метод удобен для получения наноматериалов в больших количествах и применим ко всем материалам, которые выделяются в аморфном состоянии (включая Se и Si). Он допускает регулирование размеров первичных частиц в широких пределах и позволяет получать компакты с очень низкой пористостью. Наноструктурирование возможно при облучении ионами высокой энергии.

<sup>56</sup> Сравнительно легко аморфные сплавы образуют Fe–B, Fe–Si, Fe–Si–B, Fe–Cr–B, Fe–Mo–Si–B, Ti–Ni–Si, Ni–P, Fe–Cu–Nb–B, Fe–Zr, Al–Cr–Ce–M (M — Cu, Fe, Co, Ni), Fe–Cu–M–S–B (M — Zr, Nb, Ta, Mo, W). Аморфизующими добавками, позволяющими повысить толщину ленты, служат C, P, B или Zr. Рекордным можно считать получение наноструктурированных сплавов с толщиной ленты 1–2 мм. Наибольшая толщина аморфного слоя, достигнутая для сплава Fe<sub>61</sub>Co<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>W<sub>1</sub>B<sub>15</sub>, составляет 6 мм.



**Рис. 5.23.** Зависимость среднего размера нанокристаллитов от температуры отжига, приведенной к температуре плавления металлических стекол<sup>57</sup>: 1 — Fe-B, 2 — Co-Zr, 3 — Fe-B-Si, 4 — Ni-P, 5 — Si, 6 — Fe-Co-Zr; 7 — Pd-Cu-Si, 8 — Fe-Ni-P-B

### 5.3. Химические методы

#### 5.3.1. Нуль-мерные (изометрические) материалы

Простейший химический метод — *осаждение из растворов*. При пересыщении, создаваемом изменением состава раствора или температуры, быстро образуются зародыши размером 1–5 нм, которые далее медленно растут. Гомогенное образование зародышей с последующим формированием нанокристаллов может быть достигнуто преимущественно двумя методами: введением осадителя в горячий раствор или приготовлением раствора на холоду с последующим нагреванием до нужной температуры. В первом случае сразу достигается высокая степень *пересыщения*  $S$ .<sup>58</sup> Второй метод проще и легче масштабируется. Помимо этих методов пересыщение достигается при удалении растворителя, изменении кислотности среды, добавлении высаливателя или растворителя с иными свойствами.

<sup>57</sup> Lu K. Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 1127–1128; Андриевский Р. А. Рос. хим. журнал, 2002. Т. 46. С. 50–63.

<sup>58</sup> Метод использован, в частности, для получения наночастиц халькогенидов металлов.

Под пересыщением понимают безразмерную величину, определяемую как  $S = a_A a_B / K_{\text{раств}}$ . Здесь  $a_A$  и  $a_B$  — активности компонентов А и В,  $K_{\text{раств}}$  — константа растворимости осадка. Иначе  $S = c/c_{\text{равн}}$ , где  $c$  и  $c_{\text{равн}}$  — концентрация при насыщении и в равновесии. Величину  $\Delta c = c - c_{\text{равн}}$  часто называют движущей силой осаждения. От нее зависит критический радиус частицы в пересыщенном растворе  $R^* = \alpha/\Delta c$ . Частицы с  $R > R^*$  продолжают расти, с  $R < R^*$  — растворяются. Параметр  $\alpha$  определяется из выражения

$$\alpha = [2\sigma_{\text{ТЖ}}/(kT \ln S)] \nu C_{\infty},$$

где  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  — поверхностное натяжение на границе раздела жидкой и твердой фаз,  $\nu$  — атомный объем растворенного вещества,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $C_{\infty}$  — постоянная. Скорость образования зародышей является экспоненциальной функцией  $S$ :

$$V_{\text{обр}} = A \exp \left( \frac{-16\pi\sigma_{\text{ТЖ}}^3 \nu^2}{3k^3 T^3 \ln^2 S} \right).$$

Скорость роста зародышей связана с величиной  $S$  степенной зависимостью

$$V_{\text{рост}} = k_{\text{рост}} S^n,$$

где  $n$  — порядок реакции,  $k_{\text{рост}}$  — константа скорости.

Для управления процессом и получения частиц определенного размера и формы его разбивают на две стадии, проводя их в разных условиях. Использование затравочных кристаллов и изменение условий проведения второй стадии позволяет, как это показано на примере наночастиц Au, управлять формой наночастиц и выделять их в виде наностержней, правильных полиэдров (тел Платона), шестиугольных или треугольных нанопластинок и даже разветвленных структур.

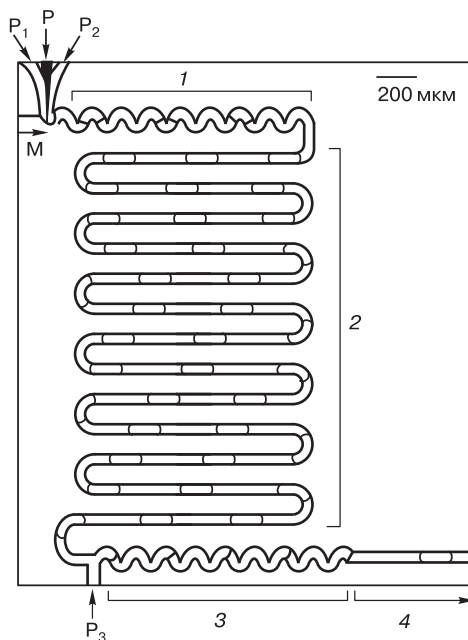
Осаждению сопутствует *остwaldово созревание* — явление поглощения малых частиц более крупными, которое обусловлено тем, что растворимость частиц растет с уменьшением их размера. Математическое описание кинетики процесса впервые было дано Лившицем и Слезовым, а также независимо Вагнером. Сейчас

принята объединенная теория, из которой следует: в диффузионном режиме размер частиц пропорционален кубическому корню из времени; число частиц убывает пропорционально обратному времени; распределение частиц по размерам зависит от времени и является функцией некоей постоянной (абсолютного размера частиц).

Структура наночастиц, получаемых из раствора, часто оказывается отличной от структуры частиц большего размера. Так, вместо  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со структурой корунда образуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , вместо рутила — брукит или анатаз ( $\text{TiO}_2$ ), вместо гематита — магемит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Размер образующихся частиц может меняться в зависимости от применяемого осадителя. Так, замена  $\text{NH}_4\text{OH}$  на гидроксид тетраалкиламмония  $\text{NR}_4\text{OH}$  позволяет получать меньшие по размеру частицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Причинами являются более высокое значение pH при использовании  $\text{NR}_4\text{OH}$  и стерические затруднения, вызванные действием крупного катиона  $\text{NR}_4^+$ . Условия осаждения влияют и на форму образующихся частиц. Одним из важных параметров при получении наночастиц из растворов является межфазная свободная энергия системы, которую в случае оксидов металлов можно менять изменением величины pH, введением ПАВ или органических соединений.

Наночастицы металлов получают *мягким восстановлением* в растворах, используя гидриды легких металлов, алюмогидриды, борогидриды, некоторые amino- и гидразинобораты, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, гидрохинон, аскорбиновую кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , производные додецилбензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ , дихлорид олова и такие газы, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>59</sup> В растворах методом *частичного ионного обмена* можно получать наночастицы в оболочке. С той же целью используют двухстадийные процессы, получая частицы одного состава и затем на их поверхности осаждают слои другого состава. Примерами являются оболочечные структуры из полупроводниковых соединений  $\text{CdS/ZnS}$ ,  $\text{ZnS/CdSe}$ ,  $\text{HgS/CdS}$ ,  $\text{ZnS/ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .

<sup>59</sup> В 1951 г. был разработан метод получения стабилизированных монодисперсных частиц Au диаметром 20 нм путем восстановления  $\text{HAuCl}_4$  цитратом натрия. Этот метод позволяет путем изменения величины pH регулировать средний размер частиц — от ~100 нм (pH 4.0) до 10 нм (pH 6.5). Восстановление водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  органическим раствором белого фосфора в 1851 г. использовал М. Фарадей для получения дисперсий коллоидного золота.



**Рис. 5.24.** Схема микрореактора: 1 — секция смешения, 2 — секция реакции, 3 — секция смешения, 4 — секция реакции; M — масло, P — растворитель, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> и P<sub>3</sub> — реагенты [85]

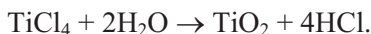
Одна из разновидностей осаждения — использование коллоидных растворов. В ряде случаев используют *осаждение в центробежном поле*.<sup>60</sup> Регулировать размер и распределение по размерам получаемых частиц в определенных пределах удастся при осаждении *струевым методом*, позволяющим контролировать длительность контакта. Разновидности метода включают применение смесительных камер особых форм, встречных струй и сверхтурбулентных струй.

Некоторое распространение получил *синтез в проточных микрореакторах* [95]. На рис. 5.24 показан такой реактор с каналом шириной и высотой по 50 мкм из диметилсилоксана и общей длиной 24.5 мм. К достоинствам процесса можно отнести эффек-

<sup>60</sup> Осаждение в специальных центрифугах ведут при крупномасштабном синтезе наночастиц (30 нм) карбоната кальция.

тивное смешение реагентов, четкое контролирование условий проведения процесса и свойств продукта (в частности, размера частиц), возможность проведения процесса в несколько стадий путем введения в исходную смесь новых реагентов после определенного времени взаимодействия исходной смеси («врезания» дополнительных патрубков для реагентов). В то же время микро-реакторы требуют дорогих микродозаторов, микросмесителей, микронагревателей, микросенсоров и др., их сочленение с макро-устройствами также представляет определенную проблему.<sup>61</sup> При получении наночастиц металлов помимо обычного восстановления используют электрохимические реакции, микроволновое, ультразвуковое и радиационно-химическое активирование. В ряде случаев применяют неводные растворы, в частности в этаноле и полиэтиленгликоле.<sup>62</sup>

Наночастицы оксидов многих металлов получают по реакциям гидролиза, например<sup>63</sup>



Важной операцией синтеза наночастиц в растворах является сушка. Во избежание роста наночастиц при повышенных температурах используют сублимационную сушку и растворители в сверхкритическом состоянии ( $\text{CO}_2$  и др.). Процесс осаждения сопровождается реакциями типа *твердое тело — раствор*, например при взаимодействии грубого порошка  $\text{MgO}$  с водой формируются наночастицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В ряде случаев удается провести реакции образования нового твердого вещества с сохранением формы исходных частиц — такие процессы называют псевдоморфным преобразованием. Одной из проблем при осаждении растворимых гидрок-

<sup>61</sup> Микрореакторы использованы для получения наночастиц Au, Cu, Co, Pd,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si@TiO}_2$  и полупроводниковых соединений.

<sup>62</sup> Восстановление магнием раствора  $\text{TiCl}_4\text{--C}_2\text{Cl}_4$  ведет к получению  $\text{TiC}$  с размером частиц ~50 нм.

<sup>63</sup> Гидролизом алкоксида алюминия выделяют гидроксид (бемит) с размером частиц 20–30 нм, который прокаливанием при 1200 °C превращают в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 80 нм. Для стабилизации наночастиц и регулирования их размера используют ди(этилгексилсульфосукцинат) натрия.

сидов (как и других растворимых соединений) является трудность достижения высоких пересыщений.<sup>64</sup>

*Сольвотермический метод* и его распространенная разновидность — *гидротермальный синтез* — предполагают проведение процессов при температурах выше температуры кипения растворителя в автоклавах и реакционных бомбах. При высоких температурах и давлениях растворимость многих веществ значительно повышается, а в кристаллическом состоянии могут быть выделены вещества, неустойчивые при обычных условиях. При сольвотермическом методе удается исключить гидролиз и окисление реагентов и продуктов. Температура синтеза многих продуктов таким методом значительно ниже, чем при взаимодействии без растворителя. В качестве растворителя используют, например, сверхкритические бензол, толуол и абсолютированный этанол.<sup>65</sup>

*Гидротермальный метод* (аналог природных процессов) предполагает использование перегретых водных растворов при повышенном давлении, когда растворимыми становятся практически все неорганические соединения, а скорости процессов сравнительно высоки. Структура воды при этом отличается от структуры в обычных условиях, что влияет на механизм реакций. В систему часто вводят минерализатор — вещество, способствующее растворению реагентов или целевого компонента. Кроме того, для стабилизации наночастиц добавляют ПАВ. Различают два режима гидротермального синтеза: докритический (субкритический) и сверхкритический (суперкритический). В первом случае температура и давление в системе выше тройной точки растворителя, но ниже его критических значений, во втором — температура и давление превышают критические значения. Синтез в *сверхкритических растворах* проводят чаще всего с использованием в качестве растворителя  $\text{CO}_2$ . Кроме него применяют  $\text{NH}_3$ , спирты, легкие углеводороды, толуол и воду.

<sup>64</sup> При синтезе гидроксидов щелочноземельных металлов большое влияние оказывают сопутствующие ионы. Так, осаждение с помощью  $\text{NaOH}$  при  $60^\circ\text{C}$  ведет к образованию глобул со структурой кочана капусты, а с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$  в тех же условиях — пластинчатых частиц.

<sup>65</sup> Сольвотермическим методом синтезированы  $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InP}$ , халькогениды  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}$ , алмаз, углеродные нанотрубки и многие другие вещества в виде наночастиц различной формы. Наночастицы  $\text{GaN}$  получены в среде перегретого бензола по обменной реакции между  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{InAs}$  — в среде толуола из  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{Zn}$ . При этом  $\text{GaN}$  имел структуру, которая обычно образуется только при давлении 37 ГПа.



При получении наночастиц важно регулировать пересыщение, от которого зависят скорости образования и роста зародышей твердой фазы (рис. 5.25). Быстрое расширение сверхкритических растворов позволяет предотвратить рост наночастиц, причем процесс удается вести в динамических условиях.<sup>66</sup> Для синтеза наночастиц в сверхкритических условиях используют также реакции гидролиза, восстановления, термического разложения, в том числе реакции в обратных мицеллах. Некоторые примеры результатов этой технологии даны в табл. 5.2.

Таблица 5.2

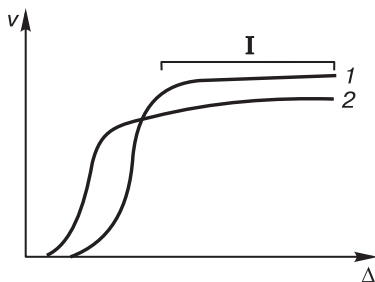
**Наночастицы, получаемые гидротермальным методом  
в сверхкритических условиях**

Исходное вещество	Продукт	Размер частиц, нм	Морфология частиц
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{AlOOH}$	80–1000	Г, Р, И
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	50	С
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	50	С
$\text{FeCl}_2$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	50	С
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	100	О
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NiO}$	200	О
$\text{ZrOCl}_2$	$\text{ZrO}_2$ (куб.)	20	С
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	$\text{TiO}_2$	20	С
$\text{TiCl}_4$	$\text{TiO}_2$ (анатаз)	20	С
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{CeO}_2$	20–300	О
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_3$	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	50–1000	Г
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Y}(\text{NO}_3)_3, \text{TbCl}_3$	$\text{Al}_5(\text{Y,Tb})_3\text{O}_{12}$	20–600	Д

Г — гексагональные, Р — ромбические, С — сферические, О — октаэдрические, Д — додекаэдрические.

<sup>66</sup> В сверхкритических растворах по различным реакциям получают наночастицы Cu, Ag, Al, Ga, Si, Ti, Cr, Co, Pd, Rh, ZnO,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , KI,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO, AlOOH,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ZnS, CdS, PbS,  $\text{ZrC}_2$  [81].

**Рис. 5.25.** Влияние величины пересыщения ( $\Delta$ ) на скорость образования (1) и роста (2) зародышей; I — область получения наночастиц<sup>67</sup>



Приведенные в табл. 5.2 характеристики частиц относятся только к определенным условиям. При изменении условий размер частиц может изменяться. Так, частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  получены с размером 6–20 нм,  $\text{NiO}$  из  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  — 12 нм и т. д. Чем выше температура синтеза и меньше его длительность, тем меньше размер получаемых частиц. С 1990-х годов для получения монодисперсных нанокристаллов стали использовать металлоорганические соединения.<sup>68</sup> Используют быстрое термическое разложение таких веществ, как нитраты и оксалаты, а также восстановление нитратов мочевиной.<sup>69</sup> Для снижения давления и температуры при осаждении используют субкритический  $\text{CO}_2$  в смеси с органическими растворителями.

В гидротермальных и сверхкритических условиях выделяют гидроксиды с наночастицами в форме стержней, трубок (в том числе углеродных нанотрубок), нанокapsул или пористых слоистых образований, а также пленки. Возможно получение нанокомпозитов. Созданы пилотные и полупромышленные установки для получения наноматериалов в непрерывном режиме. Скорость роста, размер и форма нанокристаллов могут регулироваться введением

<sup>67</sup> Scháf O. et al. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. (См. [11]. Р. 23–42.)

<sup>68</sup> Одна из разновидностей синтеза наночастиц полупроводниковых халькогенидов металлов в растворе — процесс TOP/TOPO: быстрое термическое разложение металлоорганических соединений в горячих координирующих растворителях типа три-*n*-октилфосфиноксида (ТОРО) и три-*n*-октилфосфина (ТОР) или их смесях. Подобные методы разработаны для синтеза наночастиц фосфидов и арсенидов и могут применяться для получения наночастиц с оболочкой.

<sup>69</sup> Разложением  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  получены наночастицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{ZrO}_2$  диаметром 6–20 нм, разложением  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  — наночастицы  $\text{TiO}_2$  (3 нм). Восстановлением смесей нитратов мочевиной выделены наночастицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (менее 10 нм) и  $\text{NiO/ZrO}_2$  (~10 нм).

в систему стабилизаторов. Частицы с контролируемым размером получают также осаждением в мембранных микроструктурированных реакторах.

*Золь-гель-метод* основан на закономерностях поведения коллоидных систем. Метод весьма вариабелен и существует во множестве разновидностей. Сущность способа состоит в образовании *лиозоля* (дисперсной системы, содержащей твердую фазу — мицеллы — в жидкой дисперсионной среде), его формовании, переводе в *лиогель* (система, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку) и в удалении растворителя с сохранением заданной формы твердых частиц. В зависимости от состава растворителя лиозоли подразделяются на *гидрозоли* и *органозоли* (включающие алкозоли, этерозоли), лиогели — на *гидрогели* и *органогели* (алкогели, этерогели).<sup>70</sup>

Гель — твердое тело. Отличие геля от обычного осадка заключается в том, что последний не образует пространственной сетки, а состоит из отдельных, не связанных между собой частиц. Удаление растворителя обычно проводят либо тепловой сушкой, либо экстракцией другим растворителем. При полном удалении растворителя лиогель переходит в сухой гель — *ксерогель* (аэрогель).

Метод позволяет получать изделия без механической обработки (хотя допускает такую обработку на промежуточных стадиях) и даже без прессования заготовок, получать одно- или многослойные покрытия на подложках сложной формы при атмосферном давлении самым простым путем — погружением подложки в исходный гель с последующим гидролизом и высушиванием, получать композиционные материалы широкого диапазона составов, градиентные материалы, производить заготовки для керамики с идеально перемешанными исходными компонентами. Полу-

---

<sup>70</sup> Впервые метод был использован еще в 1846 г., когда чисто эмпирическим путем, без понимания химии процесса, Эбельман провел гидролиз атмосферной влагой этоксида кремния (тетраэтоксисилана)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и получил изделие из прозрачного кварцевого стекла. Значительно позднее, в 1939 г., в Германии был выдан первый патент на получение покрытий из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  методом гелирования золя и высушивания геля. Но лишь после Второй мировой войны, в 1956 г., первая продукция, полученная методом золь-гель, появилась на рынках. С 1970-х гг. ассортимент материалов, получаемых этим методом, стал довольно быстро расширяться.

чаемые продукты могут иметь форму волокон. Золь–гель-технология используется на практике также для получения массивных материалов и волокон.

Особенно очевидно преимущества метода, к которым относятся меньшее число переменных при производстве и возможность управления этими переменными, уникальная однородность частиц, очень малые размеры частиц (до 10 нм), отсутствие пылящих операций, проявляются при получении тонких частиц.

Золи гидроксидов могут быть получены двумя путями:

- 1) частичным гидролизом соли с последующей полимеризацией;
- 2) полным гидролизом соли с последующей пептизацией осадка.

Первый способ на примере соединений кремния может быть описан уравнениями:

— гидролиз в водном растворе



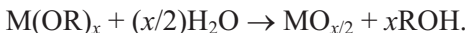
— конденсация в водном растворе



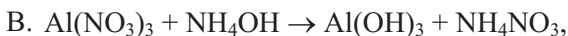
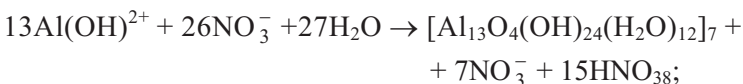
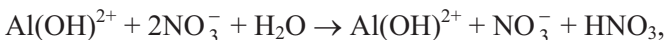
— конденсация в спиртовом растворе



В общем виде гидролиз описывается уравнением:



Гидролиз и полимеризация нитрата алюминия может проводиться по реакциям А или В:



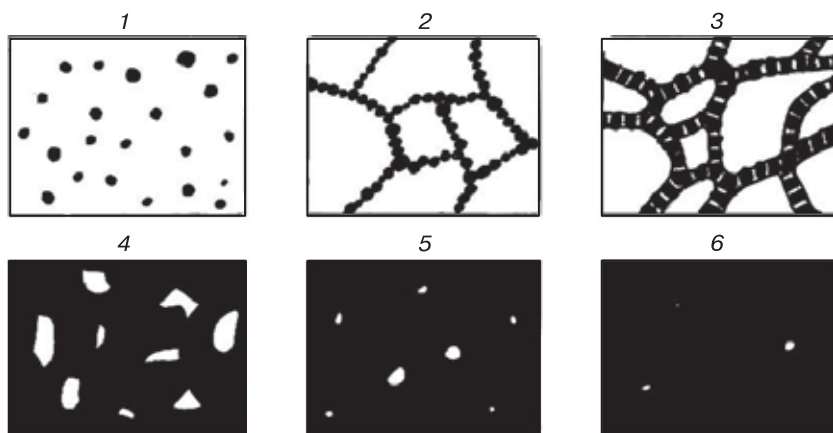
Последнее уравнение описывает процесс *пептизации* — разложения агрегатов частиц (геля) под действием некоторых электролитов и поверхностно-активных веществ при повышении температуры.

Гидролиз алкоксидов может протекать либо без введения третьих реагентов, либо с катализаторами, причем катализаторы могут быть кислотными ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), щелочными ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ , амины) или нейтральными ( $\text{KF}$ ).<sup>71</sup> Большинство гидроксидов металлов прочно связывается с протонами, что обуславливает положительный заряд коллоидных частиц. Этот заряд компенсируется оболочкой из анионов. Относительное число анионов и определяет степень агрегирования.

Основные стадии золь–гель-технологии показаны на рис. 5.26. *Первая стадия* заключается в образовании лиозоля — растворителя, в котором распределены коллоидные частицы диаметром 3–4 нм. Чаще всего коллоидные частицы получают путем гидролиза силикатов или органических производных кремния — силосанов, метокси-, этокси- или пропоксисиланов. Важными параметрами при этом являются значение pH среды, соотношение воды и кремния, наличие и природа катализатора. Высокие значения pH и большой избыток воды способствуют образованию коллоидных частиц, а низкие величины pH — появлению линейных полимеров кремния. Механизм протекающих химических реакций часто весьма сложен и может включать катализ кислотами и основаниями. Влияние кислотности на морфологию продуктов гелирования схематически показано на рис. 5.27.

---

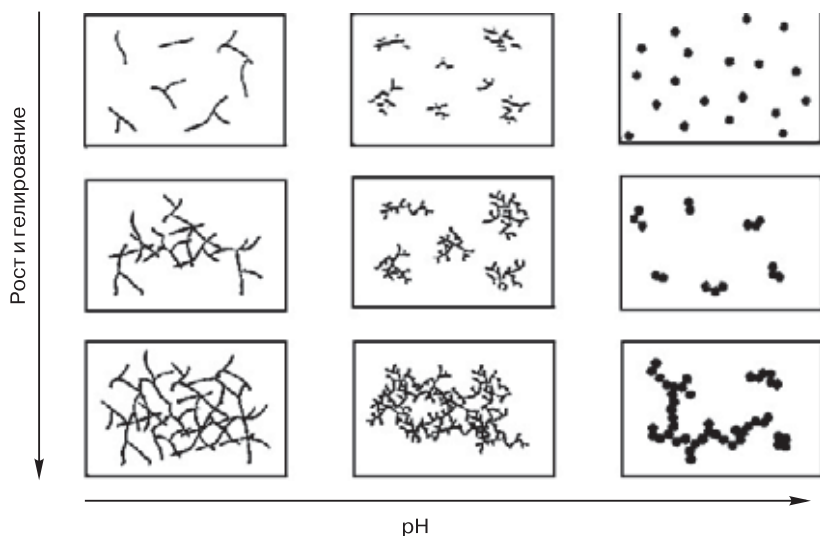
<sup>71</sup> Золи могут быть высококонцентрированными (до 10 моль/дм<sup>3</sup>) и полностью устойчивыми: известны золи, не разлагающиеся в течение нескольких лет. Частицы в золях могут быть неагрегированными или объединенными в агрегаты. Число частиц в агрегатах меняется от десятков до тысяч и определяется природой предшественника, условиями получения и составом, в частности молярным отношением числа анионов, связанных с атомом металла, к числу атомов металла. Неагрегированные золи дают гели с более упорядоченной структурой и низкой (менее 0.6) пористостью, из них удастся получить более плотную керамику и защитные пленки. Агрегированные золи сохраняют при концентрировании открытую упаковку и приводят к гелям с пористостью не менее 0.7. Такие золи выгодно использовать при получении, например, катализаторов и сорбентов.



**Рис. 5.26.** Стадии золь–гель-процесса: 1 — образование золя, 2 — формирование геля, 3 — старение геля, 4 — сушка, 5 — термическое уплотнение, 6 — стеклование

*Вторая стадия* — гелирование, при котором отдельные частицы сцепляются и образуют пространственную сетку, а система приобретает определенную форму. Эта стадия также может протекать при высоких или низких значениях pH, что определяет структуру образующегося после сушки материала. *Третья стадия* — старение геля. В это время происходит уплотнение пространственной сетки, сближение первоначальных частиц, уменьшение ячеек сетчатой структуры, усадка сформованного материала. *Четвертая стадия* — сушка — сопровождается образованием материала с пористостью 30–80 % и довольно крупными порами. Эта стадия является весьма критичной, поскольку удаление растворителя может привести к нарушению монолитности геля и образованию из-за возникающих напряжений трещин. *Пятая стадия* состоит в термическом уплотнении геля, снижении пористости и среднего размера оставшихся пор. *Шестая, последняя стадия* — стеклование геля. Число и размер пор значительно сокращаются, а изделие приобретает свойства обычного твердого стеклянного тела.

Для устранения образования трещин при сушке используют добавки специальных веществ — *химических регуляторов сушки*



**Рис. 5.27.** Влияние величины pH на морфологию частиц при гелировании [65]

(ХРС).<sup>72</sup> Эти добавки замедляют гидролиз, способствуют образованию более разветвленной, но менее плотной пространственной сетки  $\text{SiO}_2$  с порами большего размера и более однородными по размеру. Повышение размера и однородности пор под действием кислых ХРС приводит к более равномерному удалению растворителя из пор и устранению трещин, возникающих вблизи крупных пор. Щелочные реагенты действуют в обратном направлении: увеличивают размер частиц и уменьшают размер пор.<sup>73</sup>

Сушку можно проводить не при обычных условиях, а в *сверхкритических*, при повышенном давлении, что предотвращает усадку и приводит к образованию ксерогеля с пористостью до

<sup>72</sup> К ХРС принадлежат, например, формамид ( $\text{NH}_4\text{CHO}$ ), глицерин ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), щавелевая кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). В присутствии ХРС образование трещин при высушивании в обычной атмосфере в течение нескольких дней не происходит и удается получать монолитные изделия из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ ,  $\text{LiO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ .

<sup>73</sup> Удельная поверхность высушенного геля  $\text{SiO}_2$  без добавок ХРС обычно близка к  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ , с добавками двух кислых ХРС —  $950 \text{ м}^2/\text{г}$ , а с добавками щелочных ХРС —  $400\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

98 %.<sup>74</sup> При получении порошков и тонких покрытий усадка и растрескивание при сушке меньше, чем при получении массивных изделий. Для получения порошков и микросфер используют диспергирование концентрированных гидрозолей и проведение гелирования с помощью водоотнимающего органического реагента (например, 2-этилгексанол, первичный амин с  $C_{18}-C_{22}$ ). Поскольку по мере экстракции воды и повышения концентрации твердой фазы в геле плотность его частиц возрастает, повышается и скорость свободного осаждения (витания) частиц. Для обеспечения необходимого времени пребывания сечение колонны делают переменным. Для предотвращения осаждения частиц геля на стенках колонны в раствор добавляют поверхностно-активные вещества.<sup>75</sup>

Недостатки описанной выше классической схемы, связанные с трудностями организации высокопроизводительного процесса, обусловили разработку для получения микросфер метода *гель-поддерживающего осаждения* и *метода внутреннего гелирования*. Первый из них включает добавление водорастворимых органических полимеров, например, производных целлюлозы, и не требует трудоемкой стадии получения стабильных золей.

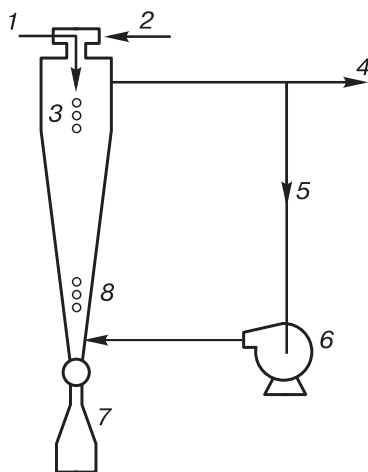
Метод внутреннего гелирования предусматривает использование высокомолекулярных алифатических аминов в растворе *n*-гептана и тетрахлорида углерода, что приводит к экстракции нитрат-ионов из исходных водных растворов нитратов металлов.<sup>76</sup> Принципиальная схема аппарата для получения гелевых микросфер с использованием дегидратирующего экстрагента показана на рис. 5.28. В середине 1980-х гг. было показано, что вве-

<sup>74</sup> Метод сушки в сверхкритических условиях использован, например, для выделения  $MgO$  и  $Mg(OH)_2$  с размером частиц  $\sim 5$  нм, а также  $ZrO_2$  с размером  $\sim 1$  нм.

<sup>75</sup> Методом золь-гель получены порошки, волокна и покрытия из  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$  и стабилизированного  $ZrO_2$  (с добавками  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$  и др.),  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , а также из смесей оксидов, из силикатов, боратов, алюминатов и др. Путем выщелачивания одного из компонентов из смеси оксидов получены противоотражающие стеклянные пленки с градиентом показателя преломления. Методом золь-гель получают двухслойные наночастицы типа «ядро-оболочка», а также полые наночастицы.

<sup>76</sup> Процесс внутреннего гелирования используют для получения наночастиц  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $CaSnO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $SrTiO_3$  и др.





**Рис. 5.28.** Схема процесса получения гелевых сфер с использованием дегидратирующего растворителя: 1 — золь, 2 — растворитель, 3 — капли золя, 4 — насыщенный влагой растворитель, 5 — рециркулирующий растворитель, 6 — насос, 7 — сборник микросфер, 8 — микросферы, 9 — поток растворителя<sup>77</sup>

дение в золь перед гелированием тех или иных веществ позволяет создавать новые композиты.<sup>78</sup>

Сопоставление четырех основных методов получения наночастиц оксидов металлов из водных растворов приведено в табл. 5.3. Обычное осаждение дешево, но не позволяет достигать высокого качества, метод золь–гель высокочрезвычайно затратен, однако позволяет получать сравнительно качественные материалы; соосаждение и гидротермальный синтез занимают промежуточное положение.

При получении наночастиц металлов из водных растворов используют также радиационно-химическое восстановление и фотолит, в ходе которых образование восстановителей или окислителей может происходить *in situ* (разд. 5.5, с. 316).

<sup>77</sup> Woodhead J. L., Segal D. L. Chem. Brit. 1984. V. 20. P. 310–311, 313.

<sup>78</sup> Методом золь–гель получены прозрачные боросиликатные стекла, содержащие наночастицы полупроводников (CdS, CdSe, CdTe, GaAs, PbS), для нелинейной оптики. В золь–гель-матрицы удается вводить наночастицы металлов (Cu, Ag, Au, Pt, Pd).

Таблица 5.3

**Сравнение показателей водных методов получения наночастиц**

Показатель	Обычное осаждение	Золь–гель	Соосаждение	Гидротермальный синтез
Стоимость	низкая	высокая	умеренная	умеренная
Состояние разработки	опытно-промышленная	опытная	промышленная	опытная
Контроль состава	промышленный	очень хороший	хороший	очень хороший
Контроль морфологии	плохой	умеренный	умеренный	хороший
Реакционная способность продукта	низкая	высокая	высокая	высокая
Чистота, %	< 99.5	> 99.9	> 99.5	> 99.5
Необходимость прокаливания	да	да	да	нет
Необходимость измельчения	да	да	да	нет

*Химическое осаждение из газовой фазы.* Группа процессов, называемая химическим осаждением из газовой фазы, включает гетерогенные реакции газообразных или парообразных веществ на поверхности твердого вещества с образованием твердого продукта (осадка).<sup>79</sup> Несмотря на различие характеристик отдельных

<sup>79</sup> Химическое осаждение из газовой фазы впервые (почти одновременно и наверняка независимо) было использовано в Англии, Франции и России в конце XIX века. Л. Монд в 1889 г. выделил летучий карбонил никеля и получил с его помощью никелевое покрытие, Э. Фреми в 1890 г. синтезировал кристаллы сапфира, подвергая пары трифторида алюминия действию водяных паров, А. Н. Лодыгин в 1893 г. покрывал угольные электроды изобретенной им электрической лампы накаливания вольфрамом, используя гексахлорид вольфрама. Лишь с 60-х годов XX в. к этому процессу стал проявляться пристальный интерес.

процессов и их аппаратного оформления, можно выделить некоторые общие достоинства метода:

- низкие температуры получения тугоплавких веществ;
- высокие скорости осаждения;
- возможность регулирования скорости осаждения, формы и структуры осадков;
- высокая чистота получаемых осадков;
- малое количество отходов и возможность полной утилизации ценных компонентов;
- определенная универсальность метода.<sup>80</sup>

Химическое осаждение из газовой фазы применяется для получения массивных изделий, порошков и покрытий. Регулирование скорости химического осаждения может осуществляться разными способами: изменением температуры, парциальных давлений компонентов, скорости газового потока, интенсивности активирующего воздействия и др. Главная особенность и важнейшее достоинство процесса — возможность получать осадки самой разной формы и в определенных пределах изменять их структуру. Газы, в отличие от жидкостей и твердых веществ, обладают очень высокой подвижностью, способны достигать любой точки подложки и образовывать в результате реакции осадок, повторяющий форму подложки. Поэтому одна и та же реакция может использоваться для получения тонких пленок заданной формы, капилляров, труб, конусов, сфер, и более сложной геометрии. Этим методом выделяют монокристаллы (объемные, плоские, включая эпитакси-

---

<sup>80</sup> Химическим осаждением из газовой фазы можно получать самый тугоплавкий металл вольфрам при 500–700 °С, а с помощью некоторых методов активирования – даже при комнатной температуре. Еще более показателен процесс получения самого тугоплавкого неметалла — углерода. Химическое осаждение графита или пироуглерода легко протекает при температурах около 1000–1500 °С. Для получения искусственного алмаза обычными методами требуются температуры 1200–1600 °С и очень высокие давления (4.5–8.0 ГПа), в то время как химическое осаждение протекает при 1000 °С и низких давлениях (130–650 ГПа). Высокие скорости роста осадков свойственны многим из изученных химических систем. Так, при осаждении вольфрама или молибдена путем восстановления их летучих гексафторидов скорость роста может достигать до 1–5 мм/ч, что на два порядка выше скорости роста при электролизе расплавленных солей вольфрама или молибдена. Скорости роста алмазных пленок из газовой фазы составляют до 200–250 мкм/ч.

альные пленки, одномерные — усы), поликристаллы (с различной текстурой), стекловидные и аморфные осадки.

Универсальность метода определяется широким набором получаемых веществ. Одна и та же или однотипная аппаратура может использоваться для выделения веществ с различными функциональными свойствами, что позволяет использовать химическое осаждение из газовой фазы для получения композиционных, в частности многослойных, материалов, а также многослойных структур, электронных и оптоэлектронных приборов.<sup>81</sup> Процесс удобен для нанесения одно- и многослойных покрытий на порошки. Его можно использовать для сварки деталей из тугоплавких металлов и сплавов, для уплотнения и упрочнения керамических заготовок и для многих других целей.<sup>82</sup> Химическим осаждением из газовой фазы легко получают материалы с градиентом состава и свойств, легированные вещества (например, полупроводники с *p-n*-переходами, кварцевые стекла с добавками оксида германия для волоконных световодов). Универсальность метода определяется также возможностью использования множества вариантов его проведения: при низком и атмосферном давлении, в условиях активирования МВ-, ВЧ-, СВЧ-тлеющим разрядами, лазерным излучением, в пламени и плазме (см. ниже).

Исходными веществами для проведения реакций служат летучие галогениды металлов (фториды или хлориды); гидриды Si, Ge, As; карбонилы Fe, Co, Ni, Mo, W; а также металлоорганические соединения различных классов: алкилы, алкоксиды, дикетонаты, металлоцены, диалиламины и др. Допускается возможность применения летучих оксидов Mo, W, Re, Os, оксифторидов, оксихлоридов, карбонилгалогенидов металлов. Химическое осаждение из газовой фазы применяют для получения самых разных веществ: металлов и неметаллов, сплавов и интерметаллидов, таких соединений, как оксиды (ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>

<sup>81</sup> При производстве элементов памяти объемом 4 Мб использовалось 20 операций химического осаждения из газовой фазы.

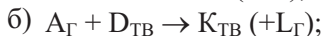
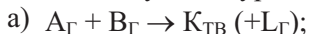
<sup>82</sup> В двухстадийном процессе химического осаждения из газовой фазы получали сферические частицы Si диаметром 8 нм, покрытые слоем оксида. Для этого использовали на первой стадии силан, который сильно разбавляли инертным газом (концентрация  $1 \cdot 10^{-6} \%$ ). Наночастицы W получены при разложении карбонила, наночастицы Cu — ацетилацетоната. Использование металлоорганических производных позволяет легировать получаемые продукты, например Er.

и др.), халькогениды ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ , и др.), нитриды ( $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{PN}$ , и др.), фосфиды ( $\text{Zn}_3\text{P}$ ,  $\text{BP}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{GeP}$ ), арсениды ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{InAs}$ ), карбиды ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и др.), силициды ( $\text{TiSi}$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{Si}$ ,  $\text{WSi}_2$ ), германид и станид ( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ), бориды ( $\text{SiB}_5$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ ). Не существует принципиальных ограничений для осаждения из газовой фазы с помощью химических реакций и твердых растворов (получены растворы на основе кремния и германия, на основе кварца, растворы в системах  $\text{Ti}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{Nb}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{Ga}-\text{As}-\text{P}$ ,  $\text{Al}-\text{Ga}-\text{As}$ ,  $\text{Ga}-\text{In}-\text{P}-\text{As}$ ,  $\text{W}-\text{Si}-\text{N}$ ,  $\text{W}-\text{B}-\text{N}$ ,  $\text{B}-\text{C}$ ), необычных «сплавов» типа  $\text{a-Si} : \text{H}$ ,  $\text{a-Si,Ge} : \text{H,F}$  и др.) а также сложных химических соединений (выделены  $\text{HgCdTe}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и др.).<sup>83</sup>

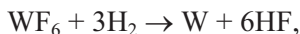
Классификация реакций химического осаждения из газовой фазы включает четыре основных типа процессов:

- взаимодействие газообразных веществ;
- взаимодействие газообразных и твердых веществ;
- термическое разложение газообразных веществ;
- пиролиз углеводородов.

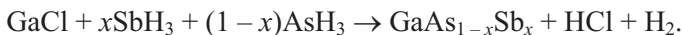
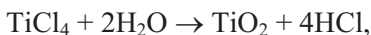
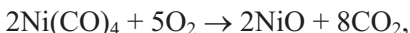
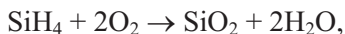
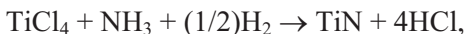
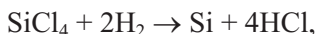
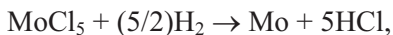
Соответствующие уравнения записываются в виде:



Реакции (а) и (в) протекают на поверхности вещества К, реакции группы (б) — сначала на поверхности вещества D, а затем — вещества К, последняя стадия реакций группы (г) — на поверхности вещества К, в качестве которого здесь выступают графит, пироуглерод или алмаз. Реакции первой группы наиболее многочисленны и разнообразны, они включают процессы восстановления, окисления и обмена:



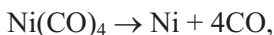
<sup>83</sup> Одно и то же вещество может быть осаждено из газовой фазы с помощью различных реакций. Для выделения, например, вольфрама можно проводить разложение  $\text{W}(\text{CO})_6$  или  $\text{W}(\text{PF}_3)_6$ , восстанавливать  $\text{WF}_6$  или  $\text{WCl}_6$  водородом ( $\text{WF}_6$  можно восстанавливать также с помощью Si). Получить осадки  $\text{SiO}_2$  можно окислением  $\text{SiH}_4$ , пиролизом  $\text{SiCl}_4$  или  $\text{SiF}_4$ , термическим разложением  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и другими путями.



Реакции второй группы называют контактными:



Они могут прекращаться после образования на поверхности подложки пленки продукта определенной толщины. Типичными реакциями третьей группы являются процессы:



Сюда же относятся многочисленные реакции термического разложения металлоорганических соединений и могут быть отнесены реакции диспропорционирования галогенидов:



Механизм пиролиза углеводородов довольно сложен и сравнительно слабо изучен. Он включает несколько параллельно-последовательных реакций. Часть реакций протекает в газовой фазе, часть — на поверхности твердого продукта или катализатора. Каталитические реакции пиролиза — отдельная разновидность про-

цессов этой группы — применяются при синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон (разд. 6.1.4).

Методом химического осаждения из газовой фазы проще всего получать поликристаллические осадки, поскольку именно они выделяются в широкой области температур и давлений. Такие осадки могут быть нетекстурированными, со случайным расположением кристаллитов, и текстурированными, т. е. состоять из кристаллитов с какой-либо преимущественной ориентацией. Чаще всего образуются осадки с осевой текстурой, когда столбчатые кристаллиты растут в направлении, перпендикулярном подложке, а также дендриты.<sup>84</sup> Форма и структура осадка определяется условиями его получения. К внешним условиям осаждения относятся температура (часто влияет температура газов и температура подложки), общее давление и парциальное давление компонентов, состав газовой смеси, скорость газового потока вблизи подложки, характер и интенсивность активации. Внутренние факторы — влияние подложки на осаждение, т. е. структура поверхности подложки, соответствие ее структуре осадка, каталитическая активность подложки.

---

<sup>84</sup> Проявление осевой текстуры возможно на подложках различной геометрии: плоских, конических, цилиндрических и даже сферических, причем в двух последних случаях направления роста кристаллитов не параллельны друг другу. При этом развитие осевой текстуры происходит во времени: сначала образуется нетекстурированный, близкий к аморфному слой, затем появляются кристаллиты большей величины, у которых и проявляется текстура. Такую картину легко проследить на поперечном срезе осадка. Осадки могут иметь бимодальную структуру, которая образуется при вращении порошкообразных частиц, выделившихся в газовой фазе, в кристаллиты, растущие на поверхности подложки. Иногда участки осадка с отличной от основной массы кристаллической модификацией образуются и без захвата твердых частиц из объема газового потока. Включения обычно имеют высокую плотность дефектов кристаллической решетки. Для сглаживания бимодальной структуры обычно применяют высокотемпературный отжиг.

При получении искусственных алмазов химическим осаждением из газовой фазы первичный осадок почти всегда имеет бимодальную структуру и содержит, по меньшей мере, две фазы: алмаз и графит. Но здесь отжиг не дает положительного результата, поскольку алмаз — нестабильная модификация. Уменьшение содержания графита в осадке достигается его селективным вытравливанием в ходе осаждения. Именно поэтому синтез алмаза возможен на границе составов, разделяющей условия осаждения и травления. Самопроизвольные флуктуации состава газовой фазы ведут к осаждению алмаза и графита и травлению графита.

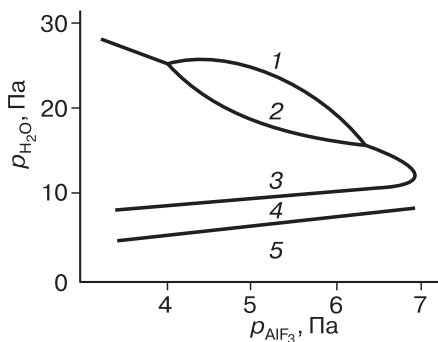
Для характеристики внешних условий часто используют такой обобщенный параметр, как пересыщение. Он показывает степень неравновесности системы, и для случая физической конденсации выражается в виде разности текущего  $p_i$  и равновесного  $p_i^0$  парциального давления какого-либо компонента  $i$ . Относительное пересыщение выражается отношением:  $(p_i - p_i^0) / p_i^0$ . Хотя при прочих равных условиях изменение температуры приводит к изменению пересыщения, при описании внешних условий осаждения в первую очередь используют именно эти два параметра. Общие закономерности, согласно Дж. Блочеру, таковы: величина пересыщения влияет на поверхностную концентрацию реагентов, а температура — преимущественно на скорость отдельных стадий процесса.

Повышение температуры и пересыщения обычно приводит к получению менее упорядоченных осадков в следующем порядке: от эпитаксиального роста к образованию пластинчатых кристаллов и усов, затем текстурированных поликристаллов, дендритов, аморфного осадка и, наконец, к реакции в объеме газовой фазы с образованием порошкообразных частиц. Во многих случаях характер осадка определяется наличием и концентрацией примесей в газовой фазе или на подложке. При получении усов нитрида титана нагреванием смеси  $\text{TiCl}_4$  (2 %),  $\text{N}_2$  (49 %) и  $\text{H}_2$  (49 %) до 1000 °С добавки всего 0.03 %  $\text{SiHCl}_3$  приводили к повышению плотности усов на подложке, увеличению толщины усов в 2–3 раза, уменьшению скорости их линейного роста в 7 раз. Реальная картина определяется свойствами каждой конкретной системы. На рис. 5.29 для примера приведена зависимость морфологии осадков оксида алюминия, получаемого пирогидролизом паров трифторида алюминия, от парциальных давлений компонентов. Роль внутренних факторов увеличивается по мере упорядочения структуры осадка и максимальна при получении эпитаксиальных пленок.

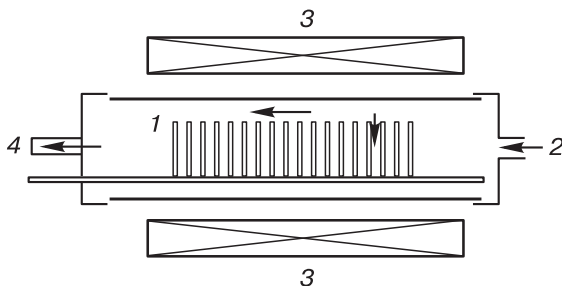
Реакции каталитического пиролиза занимают особое место в рассматриваемой группе, поскольку их протекание может привести к образованию продуктов пиролиза в форме углеродных нанотрубок, нановолокон или других наночастиц (разветвленных, древовидных). Морфология продуктов определяется условиями пиролиза, размерами и формой частиц катализатора.

Для реализации процесса химического осаждения из газовой фазы используют реакторы различных типов и размеров. Осажде-





**Рис. 5.29.** Влияние парциальных давлений реагентов на морфологию осадков: 1 — игольчатые кристаллы, 2 — порошок, 3 — сплошное покрытие, 4 — усы диаметром 1–3 мкм, 5 — сростки игольчатых кристаллов



**Рис. 5.30.** Схема реактора для нанесения покрытий на чипы: 1 — чипы, 2 — ввод газов, 3 — нагреватель, 4 — вывод газов

ние ведут на неподвижной или вращающейся подложке, в реакторах с псевдоожиженным или виброожиженным слоем порошка, используя разнообразные способы нагревания и активирования газовой смеси. Наиболее простые реакторы для осаждения на плоских обогреваемых подложках представляют собой герметичные камеры с «пьедесталами», т. е. устройствами для крепления и нагревания подложек, а также с патрубками для ввода и вывода газов. Схематическое изображение простейшего реактора показано на рис. 5.30.

Различают реакторы, работающие при атмосферном давлении, и реакторы, работающие при пониженном давлении. Первые обычно снабжают индукционными нагревателями и называют

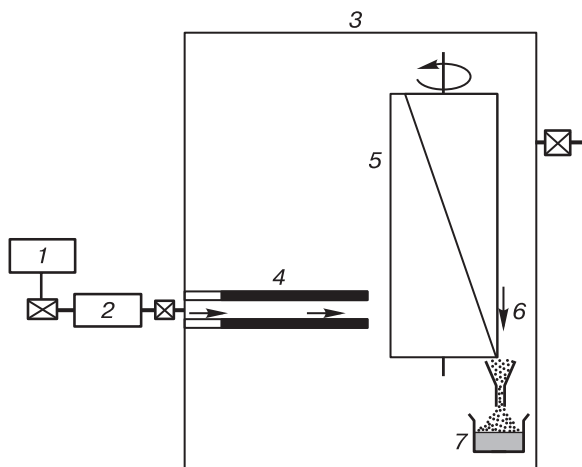
реакторами с холодными стенками. Они имеют низкую электрическую эффективность, но высокую эффективность использования реагентов (образования осадка на стенках реактора не происходит). Реакторы второй группы могут быть как с холодными, так и с горячими стенками. При нагревании через стенку теряется меньшая часть тепла, и электрическая эффективность реакторов с горячими стенками выше. Однако возможность осаждения части продукта на внешних стенках и проведение процесса под разрежением обуславливает низкую химическую эффективность реакторов.<sup>85</sup> При давлении 0.13–2.66 кПа (1–20 мм рт. ст.) эффективность использования реагентов может опускаться ниже 10 %. Реакторы низкого давления широко используются при изготовлении полупроводниковых приборов.

В лабораториях широко распространен способ получения различных осадков на подложке, служащей элементом сопротивления и обогреваемой джоулевым теплом.<sup>86</sup>

Пример установки для термического разложения летучих соединений показан на рис. 5.31. Пары исходного вещества подаются в камеру, где создается пониженное давление, в токе газа-носителя. Проходя через обогреваемый трубчатый реактор, пары разлагаются. Расширение газов на выходе из реактора не позволяет получающимся кластерам агрегировать, и они осаждаются на поверхности охлаждаемой жидким азотом цилиндрической подложки. При вращении подложки продукт счищается с нее и попадает в приемник. Необходимые условия получения наночастиц — низкая концентрация исходных соединений в газовом потоке, короткое время пребывания газов в трубчатом реакторе, быстрое расширение газов на выходе из реактора и быстрое снижение температуры продукта. Размер частиц зависит от инертного газа-носителя, поскольку коэффициент самодиффузии и теп-

<sup>85</sup> Понижение давления может привести к изменению кинетической области протекания химического осаждения: чем ниже давление, тем больше длина свободного пробега молекул и тем выше эффективные коэффициенты диффузии компонентов газовой смеси. Повышение коэффициентов диффузии способствует устранению внешнелдиффузионного торможения и часто — изменению текстуры осадка.

<sup>86</sup> Подложка, нагреваемая джоулевым теплом, может иметь форму проволоки, ленты, стержня или трубки и селективно растворяться после окончания процесса.



**Рис. 5.31.** Схема установки для получения нанопорошков: 1 — источник газа, 2 — источник паров, 3 — реакционная камера, 4 — обогреваемый канал, 5 — конденсатор, 6 — скребок, 7 — сборник продукта [88]

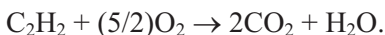
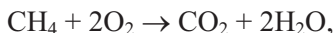
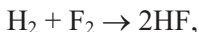
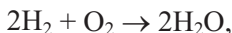
лопроводность газов заметно отличаются и влияют на скорость снижения температуры. Наиболее предпочтителен гелий.<sup>87</sup>

Реакторы с псевдоожиженным и виброожиженным слоем катализатора применяют для синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон пиролизом углеводородов. К разновидностям процессов химического осаждения из газовой фазы относят распылительный пиролиз (его называют также аэрозольным синтезом), который реализуется в аппаратах типа распылительных сушилок. Для распыления дисперсии или раствора применяют пневматические или механические форсунки, а также ультразвуковые диспергаторы. В ряде случаев используют одновременную подачу двух растворов.

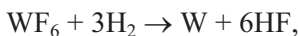
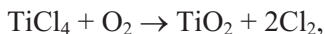
*Пламенный синтез* — разновидность химического осаждения из газовой фазы — применяют при проведении сильноэкзотермических реакций, а также эндотермических реакций в пламени горючих газообразных компонентов (например, кислорода и водорода, воздуха и метана). Пламя создается при горении водорода в

<sup>87</sup> Подобный метод был использован для получения из смеси  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с  $\text{NH}_3$  наночастиц  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ .

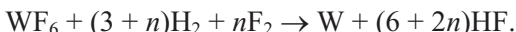
кислороде, хлоре или фторе, а также смеси углеводородов в кислороде и на воздухе:



При этом избыток одного из реагентов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) или продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ) должен выступать также реагентом основной реакции:

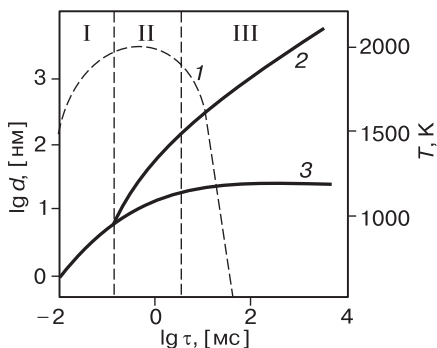


а реакции можно тогда записать в виде:



Исходные реагенты могут быть газообразными, жидкими и твердыми (порошкообразными). Размер получаемых частиц зависит в первую очередь от времени пребывания их в пламени, достигаемой температуры и температуры плавления получаемого вещества. Как видно из рис. 5.32, если размер первичных частиц в начале процесса обычно не превышает 10 нм, то в конце он может составлять 100 нм. Первичные частицы в зоне наиболее высоких температур находятся в жидком состоянии, непрерывно коалесцируют и укрупняются. Диаметр частиц возрастает, но они остаются индивидуальными. Затем частицы, поверхность которых остается жидкой, соединяются друг с другом и превращаются в агрегаты неправильной формы. Агрегаты укрупняются за счет спекания, образуя в конечном счете агломераты.

Наиболее масштабными процессами подобного типа можно считать пламенный процесс получения технического углерода (сажи), см. разд. 6.1.1. На втором месте по масштабам производства находится  $\text{SiO}_2$  (белая сажа, разд. 6.3). Основы процессов получения наночастиц  $\text{SiO}_2$  в пламени были разработаны в Германии еще в 1940-х гг., но интенсивное развитие нашли с 1990-х гг. Достоинства этих процессов — высокая скорость и возможность



**Рис. 5.32.** Динамика роста наночастиц в пламени: 1 — изменение температуры, 2 — изменение размера агрегатов, 3 — изменение размера первичных частиц; I — зона коалесценции, II — зона агрегирования, III — зона агломерации;  $T$  — температура пламени

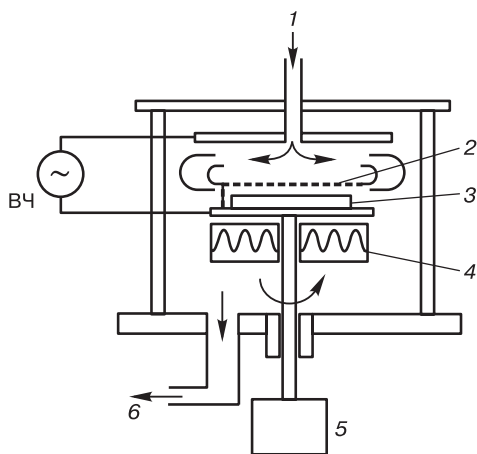
получения однородных порошков с регулируемыми свойствами; при использовании однотипных реакций можно получать сплавы определенного состава.<sup>88</sup> Производительность установок достигает 1 кг/ч. Главная же трудность заключается в выделении получающихся материалов из газового потока.

<sup>88</sup> В пламени получали наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , твердых растворов двух последних оксидов. Диаметр частиц зависит от скорости подачи газов (уменьшается с ростом скорости), соотношения окислитель : горючее (уменьшается с увеличением этого отношения) и от производительности (уменьшается с ростом производительности). Описан процесс, в котором пламя ацетилена и силана использовано для синтеза нанопорошков карбида кремния и достигнут средний размер 40 нм, причем порошки содержали очень мало примесей металлов.

Для синтеза нанопорошков  $\text{TiO}_2$ , применяемых в косметических средствах и пигментах, в пламя  $\text{CH}_4\text{--O}_2$  подают летучее соединение титана, например изопропоксид. Во избежание укрупнения частиц горелку снабжают специальной насадкой, в которой газы охлаждаются и расширяются, выделяя материал со средним размером 10 нм. Отмечено, что соотношение в продукте анатаза и рутила зависит от молярного отношения  $\text{O}_2 : \text{Ti}$ , а содержание анатаза может меняться от близкого к нулевому ( $\text{O}_2 : \text{Ti} = 50\text{--}80$ ) до 80 % ( $\text{O}_2 : \text{Ti} = 500\text{--}700$ ). Введение в пламя предшественников двух металлов позволяет получать композитные наночастицы, например из  $\text{TiO}_2$  с оболочкой  $\text{V}_2\text{O}_x$  (катализатор) и  $\text{TiO}_2$  с оболочкой  $\text{SiO}_2$  (пигмент, УФ-фильтр). Пламенный процесс может быть реализован при подаче жидкого предшественника. Распыление жидкостей проводится с помощью УЗ-распылителей, центробежных распылителей, с одновременной или раздельной подачей двух жидкостей. При этом необходимо обеспечить микрометровый размер капель.

*Плазмохимическое осаждение из газовой фазы.* Одним из способов активирования процессов химического осаждения из газовой фазы является использование плазмы. Плазменный метод позволяет проводить химическое осаждение при существенно более низких температурах подложки, чем в обычном процессе, а также изменять кинетику осаждения и таким путем влиять на структуру и морфологию осадка. Процесс осаждения здесь часто определяется транспортом в газовой фазе. Плазменный синтез предполагает протекание реакции вдали от равновесия и быстрое охлаждение продуктов. Используют низкотемпературную (4000–8000 К) воздушную, азотную, аммиачную, углеводородную, аргоновую плазму дугового, тлеющего, ВЧ- или СВЧ-разряда, микроволновое возбуждение и фотонное возбуждение (УФ- и лазерное). Различные виды плазмы по-разному влияют на отдельные стадии химического осаждения (генерация частиц, транспорт к подложке, рост осадка). Дуговые плазмотроны более производительны, чем высокочастотные, но их применение связано с повышенным загрязнением продуктов.

При активировании *горячей проволокой* (рис. 5.33) также образуется плазма. Метод предполагает использование резистивно нагреваемой до высоких температур вольфрамовой спирали, способ-



**Рис. 5.33.** Схема реактора для напыления тонких пленок при активировании газов горячей проволокой: 1 — подача исходных газов, 2 — горячая проволока, 3 — подложка, 4 — держатель, 5 — система вращения подложки, 6 — к вакуум-насосу

ствующей разложению и частичной ионизации газов. При этом между подложкой и вводным патрубком для паров исходного вещества часто создают разность потенциалов, что ускоряет процесс.<sup>89</sup> Плазмохимическое осаждение проводится при пониженном давлении, составляющем  $0.1 \text{ Па} \div 1.3 \text{ кПа}$  ( $10^{-3}$ – $10$  мм рт. ст.). Его особенность — почти неизбежный захват осадком компонентов газовой фазы, что обычно приводит к отличию свойств осадков от получаемых традиционным методом, но может быть использовано для выделения материалов с новыми свойствами. Получают простые вещества, оксиды, галогениды, нитриды, карбиды и др.<sup>90</sup> Введение порошков в плазменную струю часто используют для придания частицам сферической формы.

*Лазерохимическое осаждение из газовой фазы.* Метод имеет определенные перспективы практического применения. *Лазерно-термический процесс* (разновидность метода) применим ко всем реакциям химического осаждения и отличается лишь способом нагревания. Этот способ имеет определенные достоинства:

- возможность локального и кратковременного нагревания необходимой части подложки при сохранении температуры газа и остальной части подложки на более низком уровне;

<sup>89</sup> Механизм собственно химического процесса весьма сложен и в большинстве случаев не исследован. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что при осаждении кремния из  $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$  в активированном плазмохимически газе присутствуют более 20 видов заряженных частиц ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{Si}_n\text{H}_m^+$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{SiH}_2^-$ ,  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{ArH}^+$  и др.).

<sup>90</sup> Примером плазмохимического синтеза может быть получение сравнительно чистого ультрадисперсного (5–20 нм) порошка  $\beta$ -SiC из разбавленной Ar смеси  $\text{SiH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . В плазме получают ультрадисперсные карбиды бора и тугоплавких металлов, смеси  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с SiC, TiN с  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с TiN, карбонитриды металлов, WC (15–50 нм). Водородная плазма позволяет из оксидов или галогенидов получать нанопорошки Ni, Co, Nb, Ta, Mo, W. При термическом разложении  $\text{SiH}_4$  в сильно неравновесных условиях плазмы ВЧ-ряда и быстром закаливании продуктов были выделены аморфные «сплавы» Si с водородом, а позже при разложении  $\text{SiF}_4$  — такие же «сплавы» со фтором (см. с. 70). Затем были выделены подобные материалы с Ge, Al, Sn, Cl, N. Оказалось, что они перспективны для создания фотовольтаических преобразователей, выпуск которых начался в 1983 г. Плазменные процессы используются также для осаждения алмаза (достигнутая скорость роста алмазной пленки составила 100 нм/ч), B, As, Ni, W, оксидов, нитридов и карбидов металлов. Метод позволяет синтезировать металлокарбониды Zr, Hf, V, Cr, Mo, Fe, углеродные нанотрубки и фуллерены.

- пригодность для любого непрозрачного материала;
- возможность получения осадков малых размеров и любой формы при высокой точности выдерживания размеров (разрешающая способность — несколько микрометров);
- гибкость метода, возможность программированного нанесения рисунков (лазерная запись).

Метод имеет и ограничения, связанные, например, с распространением тепловой зоны по поверхности подложки за счет ее теплопроводности, с возможным изменением поглотительной способности подложки при получении осадка и с другими явлениями.

Температуру поверхности непрозрачной подложки можно вычислить по уравнению

$$T = W(1 - k) / \pi^{0.5} dj,$$

где  $W$  — мощность излучения,  $k$  — коэффициент отражения,  $d$  — диаметр фокального пятна,  $j$  — теплопроводность. Лазерно-термический процесс применялся для синтеза углеродных нанотрубок.

*Лазерохимический процесс* существенно более специфичен и включает стадию селективного поглощения световой энергии тем или иным веществом с переходом последнего в колебательно-возбужденное состояние. Поглощенная энергия может термализоваться (т. е. увеличивать температуру системы) или, если обмен энергией с другими молекулами системы замедлен, способствовать снижению энергетического барьера какой-либо химической реакции.<sup>91</sup> Лазер может использоваться для разложения газообразных веществ, прозрачных к его излучению. Для этого

---

<sup>91</sup> Лазерохимический процесс использовали для осаждения углеродных и алмазоподобных пленок, кремния и германия, многих металлов, оксидов и нитридов, сложных полупроводниковых и сверхпроводниковых структур, многослойных оптических покрытий. Лазерная (ArF-лазер) фотодиссоциация в смеси  $WF_6-H_2-O_2-Ag$  позволяет получать частицы  $WO_3$  со средним размером 23 нм, причем скорость осаждения увеличивается с повышением парциального давления реагентов и флуенса (плотности мощности излучения). Лазер на  $CO_2$  испытан для проведения реакции  $3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2$ , при этом показано, что размер получаемых частиц меняется от 10 до 18 нм в зависимости от мощности дозы излучения, а наиболее мелкие частицы образуются при больших скоростях нагревания.



в систему вводят дополнительный поглощающий излучение компонент (сенсibilизатор).<sup>92</sup>

*Химическое осаждение с инфильтрацией паров* — еще одна разновидность химического осаждения из газовой фазы. Заранее подготовленную пористую заготовку помещают в камеру, куда подают реакционную смесь газов и при нагревании проводят реакцию химического осаждения непосредственно в порах заготовки. Имеются три разновидности: изотермический и изобарический процесс, процесс со ступенчатым повышением давления и процесс с импульсным повышением давления. Метод нашел применение для синтеза фотонного кристалла (см. разд. 3.4 и сноску <sup>2</sup> на с. 9) из кремния.<sup>93</sup> При получении композитов на основе оксидов с наполнителями из углеродных нанотрубок синтез трубок часто ведут на этих оксидах, вводя в них небольшие количества металлов-катализаторов и затем осуществляя пиролиз углеводородов или термическое разложение CO. Аналогичный прием позволяет получать нанокompозиты на основе металлов, оксиды которых легко восстанавливаются в токе H<sub>2</sub>.<sup>94</sup>

*Реакции термического разложения* неорганических или металлоорганических веществ позволяют в ряде случаев получать наночастицы оксидов металлов и других веществ. Высокодисперсные оксиды металлов образуются при термическом разложении

---

<sup>92</sup> При разложении Fe(CO)<sub>5</sub> до наночастиц Fe в исходные газы добавляли C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Обычным компонентом, который вводят в газовую смесь для ее нагревания с помощью CO<sub>2</sub>-лазера, является SF<sub>6</sub>. Таким путем получали наночастицы Si, SiC и MoS<sub>2</sub>. Размер частиц можно регулировать скоростью подачи газов. Продемонстрирована возможность применения метода для синтеза углеродных нанотрубок.

<sup>93</sup> Монодисперсные частицы SiO<sub>2</sub> диаметром 500 мкм удалось уложить и частично спечь с образованием правильной структуры с регулярно расположенными порами. В порах этой структуры при 250 °C проводили термическое разложение SiH<sub>4</sub> и затем растворяли SiO<sub>2</sub>.

<sup>94</sup> Химическое осаждение из газовой фазы нельзя смешивать с *химическими транспортными реакциями*. Химический транспорт идет за счет обратимости химической реакции, которая в одной температурной зоне протекает в одном направлении, а в другой — в противоположном. Транспортные реакции протекают в замкнутых, изолированных системах, а процессы химического осаждения из газовой фазы, наоборот, в открытых системах, чаще всего — в потоке. Низкая скорость диффузии при химическом транспорте обуславливает рост крупных кристаллитов, поэтому метод в его обычном варианте не применяют для синтеза наночастиц.

солей карбоновых кислот — формиатов, цитратов, оксалатов, карбониллов Fe, Co и Ni, а также нитратов металлов. Во избежание агрегирования первичных наночастиц разложение часто проводят в среде органических растворителей, действующих в качестве ПАВ, или при добавлении ПАВ.<sup>95</sup>

*Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.* Разновидностью гетерогенных реакций являются реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Обычно это сильноэкзотермичные процессы взаимодействия твердого вещества с газообразным реагентом или вторым твердым веществом, протекающие в режиме горения, сопровождающиеся образованием и распространением фронта горения и заканчивающиеся образованием твердого продукта. Чаше всего используют реакции в смеси двух порошкообразных веществ или порошкообразного вещества с газом, но в принципе могут использоваться пленки и жидкие реагенты. Процесс может протекать с получением твердого продукта в виде заготовки нужной формы, если исходное вещество или смесь реагируют в специально подобранных формах.<sup>96</sup>

Реакции СВС являются самоподдерживающимися, т. е. при инициировании процесса в какой-либо одной ограниченной зоне исходной заготовки выделяющегося тепла должно хватить для его распространения на соседнюю зону. Считается, что в реакциях СВС должно выделяться не менее 170 кДж/моль, а скорость выделения тепла должна быть больше скорости его рассеяния.

<sup>95</sup> Летучие и легко разлагающиеся карбонилы, металлоцены и фталоцианины Fe, Co и Ni позволяют получать наночастицы размером 1–5 нм, которые используются в качестве катализаторов пиролитического синтеза углеродных нанотрубок.

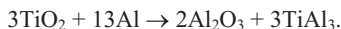
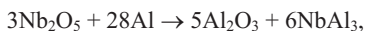
<sup>96</sup> Наиболее известным предшественником процессов СВС может считаться горение термитной смеси (порошков алюминия и магнетита с размером частиц 50–300 мкм):  $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe} + Q$ . Смесь воспламеняется при ~1300 °С, при ее горении выделяется ~3300 кДж (на 9 молей железа) и температура повышается до 2500–2800 °С. При этом железо плавится, что и позволяет проводить термитную сварку; например, соединение рельсов в полевых условиях. Подобные реакции широко используются в металлургии и относятся к классу процессов металлотермического восстановления (получение титана, урана, циркония, бериллия, РЗМ, ниобия, тантала и др.), причем разработаны процессы, сопровождающиеся образованием слитка, губки или порошка восстанавливаемого металла. Исходными соединениями служат оксиды, фториды, реже хлориды металлов, восстановителями — щелочные, щелочноземельные металлы или РЗМ.

После инициирования процесса (осуществляется двумя путями: или локальным нагреванием смеси, или нагреванием всей смеси) возникает светящийся *фронт реакции*, который образно называют «твердым пламенем». Постепенное перемещение фронта реакции (волны горения) по всему образцу и является условием самоподдержки и самораспространения. Скорость линейного распространения этого фронта может варьироваться от 1 до 200 мм/с. В зависимости от формы и величины заготовки фронт может распространяться по возвратной траектории, по винтовой линии, а также импульсами.

Набор реакций, проведение которых возможно в режиме СВС, шире перечня обычных металлотермических процессов.<sup>97</sup> Размер частиц тугоплавких соединений обычно составляет 10–60 нм. Главное условие протекания таких процессов — высокая температура, развиваемая в процессе. Считается, что условной границей служит величина адиабатической температуры горения в 1500 °С.

Твердые реагенты применяют в виде порошков, которые тщательно перемешивают, а смесь прессуют. Характеристики процесса зависят от размера частиц реагентов и пористости спрессованной смеси. Если продукт реакции термически устойчив, состав исходной смеси принимают близким к стехиометрическому, а саму смесь готовят из тщательно перемешанных частиц небольшого размера. В этом случае проблемы диффузионного торможе-

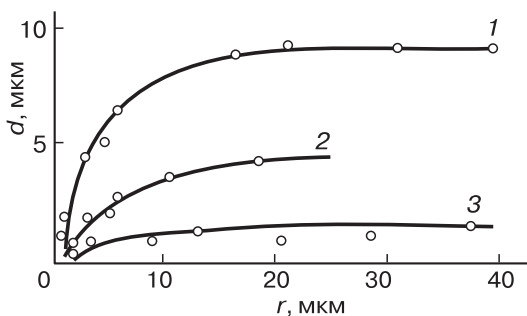
<sup>97</sup> Таким путем можно получать металлы (W), сплавы (AlNi, TiNi), оксиды (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO), сложные оксиды (LiNbO<sub>3</sub>, PbWO<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>), нитриды (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN), карбиды (SiC, TiC), бориды (MoB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>), силициды, халькогениды (MoS<sub>2</sub>), фосфиды (GaP), интерметаллиды, разнообразные композиты и другие вещества. При этом используются реакции различных видов: синтеза из простых веществ (TiC, AlNi, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), синтеза из оксидов (PbO + WO<sub>3</sub>), окислительно-восстановительные (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3Mg + N<sub>2</sub> → 2BN + 3MgO), термического разложения (2BNH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → 2BN + N<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>) и более сложные. Примеры получения наночастиц W методом СВС включают реакции WO<sub>3</sub> с Mg, NaBH<sub>4</sub>, NaN<sub>3</sub> и Zn, которые обычно проводят в смеси с NaCl. Реакция с Zn слабо экзотермична (адиабатическая температура составляет для стехиометрической смеси ~1300 °С и понижается до ~700 °С при добавках 6 молей NaCl на 1 моль WO<sub>3</sub>), поэтому ее инициируют нагреванием смеси до 370–420 °С. Для получения металлокерамических композитов используют реакции восстановления активными металлами:



ния процесса не играют существенной роли. Повышение температуры вблизи фронта горения осуществляется с относительно высокой скоростью ( $10^3$ – $10^6$  К/с) и занимает всего 2–3 с. На скорость безгазового горения влияют размер частиц, однородность их смешения, пористость заготовки. Скорость повышается, если к смеси приложено внешнее давление или центробежные силы, а также при ограничении теплопотерь.

Для проведения слабоэкзотермических процессов разработан метод активированного СВС, в ходе которого предварительно нагревают заготовку. Описаны варианты процесса с активированием электрическим, магнитным и гравитационным полем. Процессы СВС с участием газов отличаются от процессов, протекающих только в твердом состоянии, поскольку их характеристики определяются, помимо прочих факторов, давлением газообразного реагента. Условие протекания процесса с образованием нужного продукта — большая величина текущего давления газа по сравнению с давлением разложения продукта. Вторая особенность связана с макрокинетикой процесса, скорость и полнота протекания которого определяются давлением газа, размерами, формой и пористостью исходной заготовки. При поглощении газа создается перепад давления между фронтом горения и окружающей средой. Скорость реакции превращения сравнительно массивных заготовок определяется скоростью проникновения газа внутрь этих заготовок, скоростью внутренней диффузии и, следовательно, пористостью заготовок. Поэтому существует и второе, пороговое, критическое, давление, ниже которого реакция не доходит до конца по всему объему исходной заготовки. При этом чем выше пористость, тем ниже это пороговое давление.

Распространение фронта горения в реагирующей системе порошок–газ имеет свои отличия: температура отдельных участков в зоне горения поднимается относительно медленно, со скоростью  $\sim 10$  К/с (при взаимодействии порошков — 1000 К/с и более), поэтому ее максимальное значение достигается через сравнительно большой промежуток времени, составляющий  $\sim 15$  с. Это связано с тем, что процесс лимитируется скоростью подвода газообразного реагента к фронту реакции в объеме заготовки. Расположение исходной заготовки также может влиять на характер протекания процесса: при горении вытянутых по вертикали образцов вся внешняя поверхность которых доступна газообраз-



**Рис. 5.34.** Зависимости размера ( $d$ ) формирующихся зерен TiC (1),  $\text{TiB}_2$  (2) и композита NiC–Ni (3) от расстояния ( $r$ ) до фронта горения<sup>98</sup>

ному реагенту, фронт реакции распространяется в одном направлении. Горение горизонтально расположенных заготовок, частично экранированных снизу подложкой, может идти иначе: фронт реакции сначала проходит вдоль образца по его верхней части, а затем в виде отраженной волны движется в обратном направлении по нижней части. Авторы работы [58] считают, что возможность прямого получения наноразмерных структур в процессах СВС неочевидна. Для получения наноразмерных продуктов они рекомендуют использовать наноразмерные реагенты.<sup>99</sup>

Сложности получения наноразмерных продуктов при использовании «классического» варианта СВС (из смеси порошков) состоят в том, что формирование микроструктуры происходит не только во фронте горения, но и в процессе охлаждения продукта, когда расстояние до фронта горения повышается (рис. 5.34). В то же время есть прием, позволяющий уменьшить размер структурных единиц получаемых методом СВС продуктов. Он состоит в использовании инертных разбавителей. Таким разбавителем служит, например, легкорастворимый в воде NaCl. При проведении реакции СВС в смеси порошкообразных Ti, C и NaCl (инициированной элек-

<sup>98</sup> Merzhanov A. G., Rogachev A. S. Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 941–953.

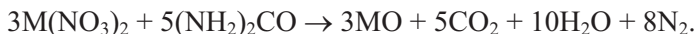
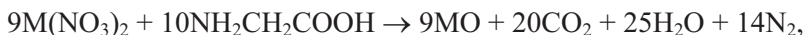
<sup>99</sup> Разработан процесс получения инструментальной керамики по реакции:  $\text{TiO}_2 + 2\text{Al} + \text{C} + (1/2)\text{O}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC} + \text{ZrO}_2$ . Конечный композит содержит нанокристаллы TiC и  $\text{ZrO}_2$  размером ~20 нм в смеси с аморфным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для получения нитрида алюминия предложена реакция:



трическим импульсом) получают TiC со средним размером частиц ~100 нм и тонким покрытием из NaCl. Проведение реакции СВС в канале с уменьшающимся диаметром в медном блоке позволяет получать в разных участках канала различающиеся по размерам частицы, что связано с изменением условий теплопередачи по длине канала.

Значительно более широкие области применения в синтезе наноматериалов имеет метод «мокрого сжигания», который является разновидностью высокотемпературного синтеза и применим для сильно экзотермичных реакций. «Сжигание» растворов сочетает гомогенизацию и выпаривание растворов с разновидностью СВС. Готовят водный раствор нитрата металла М (двух или более нитратов) и органического восстановителя в минимальном количестве воды, который затем подвергают быстрому нагреванию, например помещая в печь с температурой 400–600 °С. После выкипания воды инициируется бурная экзотермическая реакция, сопровождающаяся большим газовыделением, что приводит к образованию высокодисперсного твердого продукта.

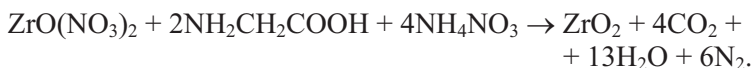
Типичные восстановители — лимонная и щавелевая кислоты, глицин и мочевины.<sup>100</sup> Реакции описываются уравнениями:



Абсолютные значения энтальпии реакций нитратов некоторых металлов I–IV групп с  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , рассчитанные на грамм MO, изменя-

<sup>100</sup> В качестве восстановителей использованы также гидразиды, полиакриловая кислота, аланин, аспарагин, серин, ацетаты аммония и металлов. Типичные восстановители при их стехиометрическом соотношении с нитратами по удельному тепловыделению на грамм продуктов в реакции с нитратами образуют ряд:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 > (\text{NH}_2)_2\text{CO} \gg \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . В то же время по удельному газовыделению на массу получаемого оксида металла щавелевая кислота занимает первое место и более чем вдвое превосходит другие восстановители. При этом восстановители образуют ряд:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \gg (\text{NH}_2)_2\text{CO} > \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \sim \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Следовательно, глицин и лимонная кислота являются более эффективными восстановителями по сравнению с мочевиной и щавелевой кислотой.

ются в ряду:  $\text{Al} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Ca} \approx \text{La} > \text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Na} > \text{Zr} > \text{K} > \text{Ba}$ ; рассчитанные на грамм продуктов, изменяются в ряду:  $\text{Al} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K} \approx \text{Ni} \approx \text{Co} > \text{La} \approx \text{Ca} > \text{Ba} > \text{Zr}$ . Значения удельного газовыделения, рассчитанные на грамм образующегося оксида металла, снижаются от 10.54 до 2.34 в зависимости от нитрата ( $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{La} > \text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Li} > \text{Zr} > \text{Na} > \text{K} > \text{Ba}$ ). Для повышения тепло- и газовыделения в реакционную смесь добавляют  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :



Размер частиц, получаемых методом «мокрого сжигания» сильно зависит от выбора восстановителя и соотношения окислитель : восстановитель. В ряде систем снижение размера частиц продуктов достигается при использовании смеси восстановителей.<sup>101</sup> Свойства некоторых материалов, полученных этим методом, приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

**Свойства оксидов синтезированных  
методом «мокрого сжигания»<sup>102</sup>**

Состав	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	$s_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{част}}$ , нм
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.23	3.1	14	55
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.25	2.2	33	40
$\text{CeO}_2$	0.16	1.8	30	15
$\text{ZrO}_2$	0.18	2.8	17	20

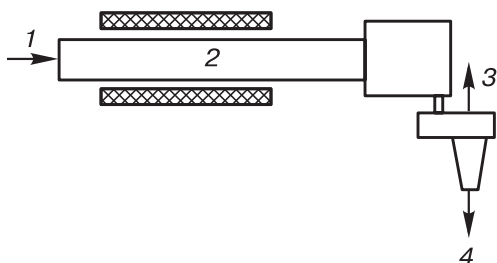
$\rho_n$  — насыпная плотность,  $\rho_p$  — рентгеновская плотность.

<sup>101</sup> «Мокрые сжигание» с мочевиной использовано, например, для синтеза нанометровых порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер 19 нм),  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  (20–45 нм),  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ; 15–28 нм),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (13–20 нм),  $\text{M} + \text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ; 10 нм),  $\text{M} + \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ; 7–10 нм),  $\text{Pd} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (10–18 нм),  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  (40 нм),  $\text{LaCrO}_3$  (20 нм),  $\text{ZnO}$  (< 100 нм),  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (38 нм). По реакции нитратов с лимонной кислотой, мочевиной или глицином получают катализаторы синтеза углеродных нанотрубок.

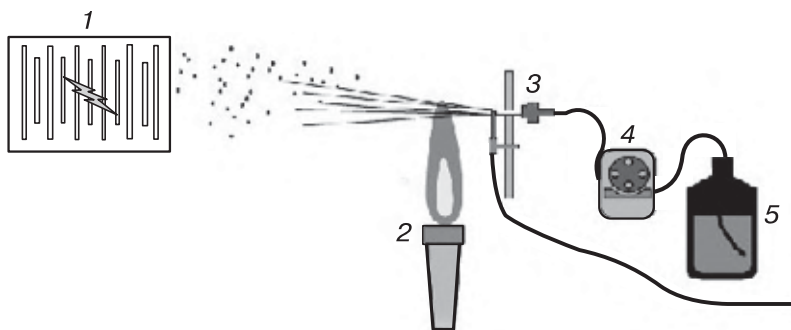
<sup>102</sup> *Mimani T., Patil K. C. Mater. Phys. Mech. 2001. V. 4. P. 134–137.*

Недостаток метода — частичное разложение избытка восстановителя с выделением аморфного углерода, а также определенные трудности в организации непрерывного процесса.

Для преодоления последнего предложены три варианта непрерывного осуществления процесса: подача раствора компонентов на вращающуюся обогреваемую поверхность (РХТУ им. Д. И. Менделеева, рис. 5.35), впрыскивание диспергированного спиртового раствора в пламя газовой горелки (фирма Bayer, рис. 5.36), пропитыва-



**Рис. 5.35.** Принципиальная схема непрерывного получения наночастиц оксидов методом «мокрого сжигания», разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева: 1 — подача раствора, 2 — вращающаяся кварцевая труба, 3 — выход газов, 4 — сборник продукта



**Рис. 5.36.** Принцип непрерывного получения наночастиц оксидов методом «мокрого сжигания» фирмы Bayer: 1 — электрофилтр, 2 — газовая горелка, 3 — распылитель, 4 — перистальтический насос, 5 — исходный раствор<sup>103</sup>

<sup>103</sup> Lima M. D. et al. Phys. Status Solidi. 2007. V. B 244. P. 3930–3934.



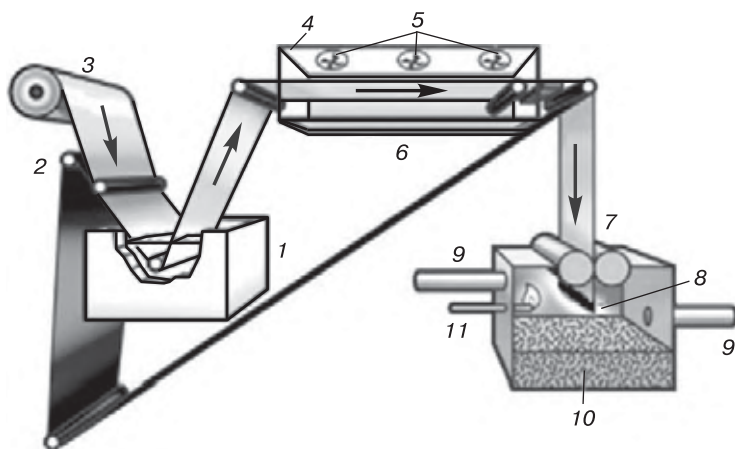
ние непрерывно подаваемой бумажной ленты раствором, ее нагревание и сжигание в отдельной камере (патент Микасяна и Динка, рис. 5.37).

Для получения *полых наночастиц* используют *эффект Киркендала*, сущность которого состоит в том, что при взаимодействии двух различных тесно примыкающих друг к другу веществ диффузия атомов одного и другого вещества через поверхность раздела идет с разной скоростью. Диффузия атомов сопровождается встречной диффузией вакансий, что вызывает напряжения и образование пустот.<sup>104</sup> Схематически процесс показан на рис. 5.38. Полые наночастицы можно получить с помощью *селективного химического травления*. Процесс часто протекает в две стадии: сначала образуется наночастица, покрытая оболочкой, после чего внутреннее ядро растворяется.<sup>105</sup> Разработан метод травления с защитой поверхностного слоя (рис. 5.39), позволяющий получать полые наночастицы с пористой оболочкой. Он основан на защите поверхностного слоя от действия растворителя за счет адсорбции полимера. Еще один путь получения полых наночастиц — использование *оствальдова созревания* (рис. 5.40).

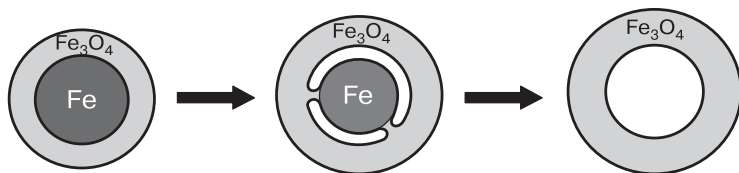
Полые углеродные наночастицы можно получать *матричным методом* по реакциям пиролиза углеродородов (в частности, методом карбонизации полимеров или химического осаждения из газовой фазы). Схема такого процесса показана на рис. 5.41. Полые наночастицы с проницаемой углеродной оболочкой получают также пиролизом углеводородов на поверхности наночастиц некоторых оксидов металлов. С использованием MgO как матрицы таким образом синтезированы оболочечные структуры, показанные

<sup>104</sup> Эффект Киркендала был описан в 1942 г., но только в 2004 г. был впервые использован для синтеза полых наночастиц. При взаимодействии наночастиц Co с серой или селеном таким путем удастся получить полые наносферы из  $\text{Co}_3\text{S}_4$  или CoSe, при взаимодействии наночастиц Ni или Co с фосфором — полые наносферы  $\text{Ni}_2\text{P}$  или  $\text{Co}_2\text{P}$ , взаимодействием с серой — ZnS, CdS,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , с селеном —  $\text{CoSe}_2$ , с теллуром — CoTe. Уменьшение молярного объема при окислении наночастиц Al, Cu, Zn, Fe, CuSe, PbS, CdS, ZnS,  $\text{Co}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$  и др. приводит к образованию оксидов соответствующих металлов.

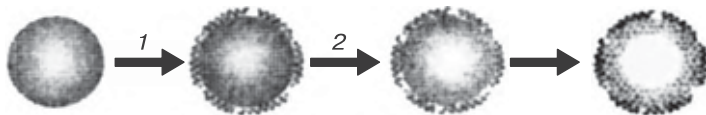
<sup>105</sup> Полученные лазерной абляцией Zn в водной среде наночастицы, покрытые ZnO, путем селективного травления слабыми кислотами ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ;  $\text{HAuCl}_4$  или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) превращали в полые частицы ZnO. Химическим травлением получены полые наночастицы Fe, Co,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , фосфидов Fe и Mn.



**Рис. 5.37.** Общая схема установки для непрерывного получения наночастиц оксидов методом сжигания импрегнированной бумажной ленты: 1 — емкость с исходным раствором, 2 — ленточный транспортер, 3 — рулон бумаги, 4 — сушилка, 5 — вентиляторы, 6 — нагреватель, 7 — камера сжигания, 8 — фронт горения, 9 — патрубок для выхода газов, 10 — сборник продукта, 11 — зажигатель [61]

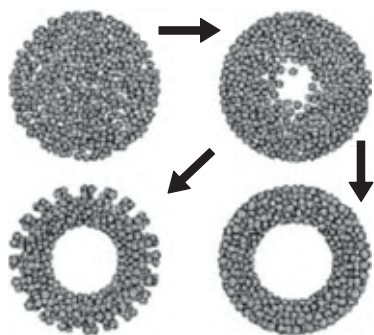


**Рис. 5.38.** Схема получения полых наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при окислении наночастиц Fe [60]

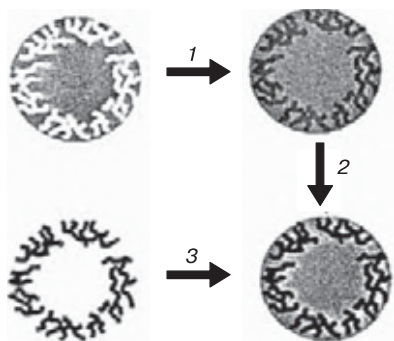


**Рис. 5.39.** Схема получения полых наночастиц травлением с защитой поверхности: 1 — нанесение защитного покрытия, 2 — травление<sup>106</sup>

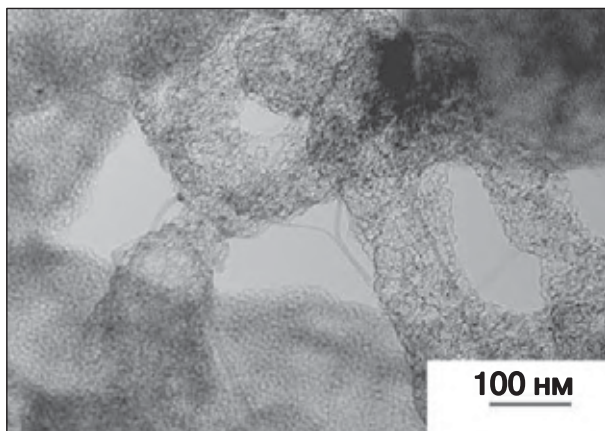
<sup>106</sup> Zhang Q. et al. Nano Today. 2009. V. 4. P. 494–507.



**Рис. 5.40.** Схема получения полых пористых наночастиц путем оствальдова созревания



**Рис. 5.41.** Схема получения полых пористых наночастиц пропиткой пористого кремнегеля, полимеризацией (1), карбонизацией (2) и растворением (3) кремнегеля<sup>107</sup>



**Рис. 5.42.** Электронная микрофотография полых пористых углеродных наночастиц, полученных вместе с углеродными нанотрубками в РХТУ им. Д. И. Менделеева

<sup>107</sup> Yoon S. B. et al. Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 19–21.

на рис. 5.42. В случае металлов полые наночастицы можно формировать путем *гальванического замещения*.<sup>108</sup>

Различные примеры получения полых наночастиц приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

**Методы получения полых наночастиц [60]**

Состав частиц	Исходный реагент	Форма частиц
Использование эффекта Киркендала		
Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , CoSe	Co	сферы
Pt–CoO	Pt–Co	«желток–белок»
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe–Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	сферы
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	сферы
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	трубки
CoSe <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , CoTe	Co	бусы
Ni <sub>2</sub> P, Co <sub>2</sub> P	Ni, Co	сферы
CeO <sub>2</sub> –ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> –ZrO <sub>2</sub>	сферы, «коробки»
FePt–CoS <sub>2</sub>	FePt–Co	«желток–белок»
FePt–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FePt–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«желток–белок»
Au–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«желток–белок»
Pt–Cu	Pt–Cu	«ядро–оболочка»
Cu <sub>2–x</sub> Se	Cu <sub>2</sub> O	сферы
CuO	Cu	трубки
Ag–Ag <sub>2</sub> Se, Ag <sub>2</sub> Se	Ag	сферы, трубки
PbS, Pb–PbS, Pb–Ag	Pb	сферы
CdS	Cd	сферы
Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	хлорокобальтат*	трубки
ZnS	ZnO	сферы
ZnO	Zn	сферы
Химическое травление		
Fe	Fe	«коробки»**
FeP <sub>x</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	сферы, «коробки»
MnP <sub>x</sub>	MnO	сферы***

<sup>108</sup> Метод гальванического замещения использован для синтеза Au, Ag, Pt, Pd, сплавов PdAg, PtAg, PtAu, PtCo и др.

Окончание табл. 5.5

Состав частиц	Исходный реагент	Форма частиц
MnFeP <sub>x</sub> ZnO, Au–Pt–ZnO Co Pd Cu <sub>2</sub> O Au	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnO Co Pd Cu <sub>2</sub> O Au	сферы сферы «коробки»** «коробки»** додекаэдры** «коробки», клетки****
Гальваническое замещение		
Pd–Ag, Pt–Ag Au, Ag, Pt, AuPt, CoPt AuPt Au, Pt, Pd	Ag Co Co Co	«коробки»** сферы бусы бусы
Матричный метод		
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> $\alpha$ -FeOOH Co	$\beta$ -FeOOH SiO <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> органич. вещество CoO	капсулы сферы сферы трубки параллелепипеды

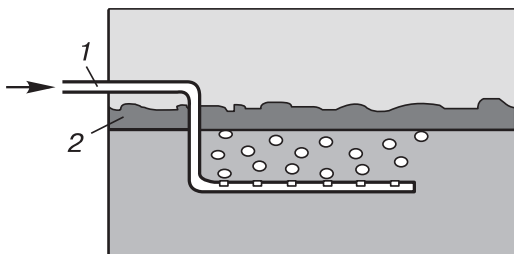
\* Co(CO<sub>3</sub>)<sub>0.35</sub>Cl<sub>0.20</sub>(OH)<sub>1.10</sub>

\*\* Выделены также наночастицы типа «каркасов».

\*\*\* Выделены также тетраподы и частицы со многими лучами.

\*\*\*\* Выделены также «триангелия», призматические коробки и трубки, многослойные коробки и трубки.

Метод *распылительного пиролиза*, или распылительного термического разложения, состоит во введении диспергированного раствора или дисперсии в горячую зону реактора, где происходит испарение растворителя и пиролиз или термическое разложение исходного вещества. Таким путем получали, например, наночастицы TiO<sub>2</sub> и Si. Одна из разновидностей метода, применяемого для парообразных или газообразных исходных веществ, состоит в нагревании газов лучом лазера. Поскольку многие газы диатермичны и не воспринимают ИК-излучение, требуется либо выбирать исходные вещества из ограниченного ряда, либо вводить



**Рис. 5.43.** Схема получения наночастиц оксидов гидролизом в расплаве металлических Pb, Ga или сплавов: 1 — патрубок для подачи влажного Ar, 2 — шлак из оксидов

в исходную газовую смесь инертные фоточувствительные добавки (сенситизаторы). При использовании  $\text{CO}_2$ -лазера такой добавкой может быть  $\text{SF}_6$  (см. ссылку <sup>92</sup> на с. 264).<sup>109</sup> Пиролиз и термическое разложение паров и диспергированных растворов могут проводиться при введении исходных веществ в пламя газовых или плазменных горелок. Описан импульсный соноэлектрохимический метод получения наночастиц металлов и сплавов. Он состоит в использовании зонда УЗ-генератора в качестве катода.

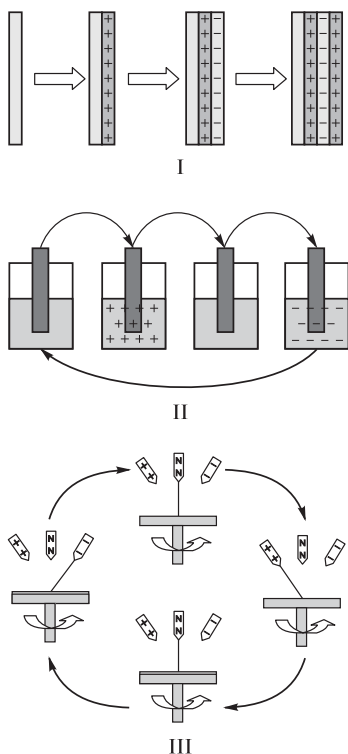
*Жидкометаллический синтез* нанометровых порошков некоторых оксидов разрабатывается в Физико-энергетическом институте им. А. И. Лейпунского (рис. 5.43). Он включает две основных стадии: растворение в Ga, Pb или эвтектике Pb–Bi металла, имеющего более высокое сродство к кислороду; окисление растворенного металла при подаче паров  $\text{H}_2\text{O}$  в объем раствора-расплава. Образующиеся оксиды, имея меньшую плотность, выделяются на поверхности расплава.<sup>110</sup>

### 5.3.2. Пленки и покрытия

Разновидностью метода *осаждения из растворов* является послойное нанесение покрытий с последовательной обработкой катионактивным и анионактивным раствором. Общая схема метода

<sup>109</sup> Метод позволяет получать наночастицы Si, SiC,  $\text{MoS}_2$  и др.

<sup>110</sup> Жидкометаллическим синтезом получены  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . Оксиды имеют насыпную плотность 0.02–0.05 г/см<sup>3</sup>, пористость до 98 % и высокую удельную поверхность. Показана возможность получения хлоридов и нитридов металлов.

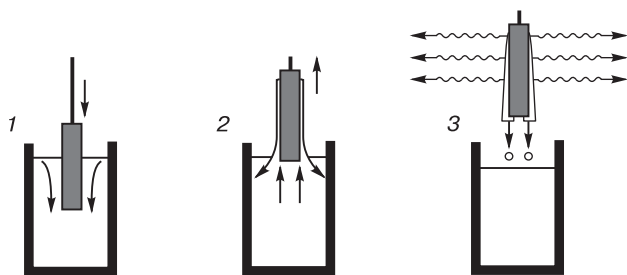


**Рис. 5.44.** Схема послойного осаждения катионактивного (+) и анион-активного (–) реагента (I) с использованием метода погружения (II) и метода спинингования (III)<sup>111</sup>

и два варианта его осуществления (погружение и спинингование) показаны на рис. 5.44. Для получения покрытий из дисперсий наночастиц используют такие методы, как *капельный*, погружение подложки и медленное ее вытягивание, *спинингование* (нанесение на быстро вращающуюся подложку), *пневматическое диспергирование*.

*Золь–гель-процесс.* Метод золь–гель применяют для получения гибридных тонких пленок из органических и неорганических веществ. Неорганические компоненты обеспечивают механическую прочность, химическую инертность, теплостойкость, нужные

<sup>111</sup> Vozar S. et al. Rev. Sci. Instr. 2009. V. 80. P. 023903.



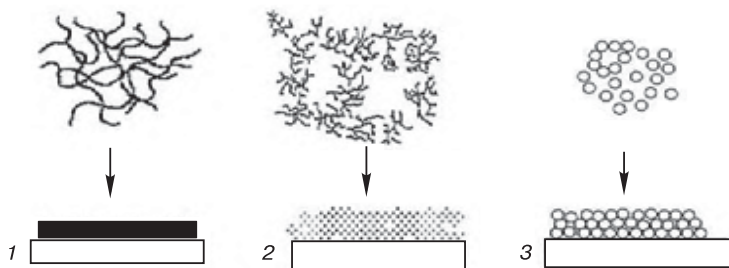
**Рис. 5.45.** Стадии процесса получения покрытий методом погружения: 1 — погружение, 2 — образование влажного покрытия, 3 — испарение растворителя

для практического применения оптические, электрические и другие свойства; органические — механическую связку (функция матрицы), пластичность, адгезию, прозрачность и другие. Распространены гибриды двух типов: содержащие органический компонент (молекулы, олигомеры, полимеры) в адсорбированном или в химически связанном состоянии. Для их получения можно либо смешивать заранее подготовленные агрегаты, коллоиды с частицами металлов или оксидов, либо проводить совместную полимеризацию органических и неорганических предшественников.<sup>112</sup>

Основной метод получения золь–гель-покрытий — погружение, при котором окончательная полимеризация и образование гелей происходит на поверхности подложки (рис. 5.45). Пленки высушивают и уплотняют нагреванием при температурах до 400–500 °С. Толщина пленки определяется концентрацией исходного раствора, скоростью вытягивания подложки (1–30 мм/с; она должна быть сравнительно малой, что обуславливает необходимость применения автоматизированных установок.), а также свойствами поверхности подложки и режимом термической обработки. Кроме метода по-

<sup>112</sup>Тонкие покрытия требуются для изготовления зеркал мощных лазеров, в которых чередуются десятки слоев диэлектрических материалов с сильно различающимися показателями преломления. Так, для гибких зеркал мегаджоулевого лазера использовали пленки из чередующихся слоев наночастиц  $ZrO_2$ , функционализированных поливинилпирролидоном (показатель преломления 1.72), и  $SiO_2$  (показатель преломления 1.22). Нанесение каждого слоя проводили методом погружения с медленным вытягиванием подложки из коллоидного раствора, причем большие зеркала требовали исключительно стерильных условий и баков емкостью 300 л.





**Рис. 5.46.** Формирование различных по морфологии покрытий: 1 — плотное покрытие из кислого геля, 2 — пористое покрытие из щелочного геля, 3 — гранулярное покрытие из золя

гружения применяют набрызгивание (пульверизацию) растворов, нанесением на вращающийся диск (спинингование). Метод в зависимости от состава исходной коллоидной системы позволяет получать плотные и пористые покрытия (рис. 5.46). Нанопокрывтия, получаемые методом золь–гель, выполняют функции антимикробных, непачкающихся (в частности, не сохраняющих отпечатки пальцев), самоочищающихся, устойчивых к царапинам и назапотеваящим поверхностям.

*Химическое осаждение из газовой фазы.* Характеристики этого широко применяемого способа были приведены ранее при описании процессов получения наночастиц (разд. 5.3.1). Коротко перечислим его разновидности.

1. На нагреваемой подложке без физического активирования:
  - при нагревании джоулевым теплом (резистивных материалов или непосредственно самой подложки);
  - при радиационном нагревании;
  - при индукционном нагревании.
2. С плазменным активированием:
  - в тлеющем разряде;
  - в дуговом плазмотроне;
  - в микроволновой плазме;
  - в ВЧ- и СВЧ-плазме.
3. С фотохимическим активированием.
4. С лазерным активированием:
  - с активированием газов;
  - с активированием поверхности подложки.

5. Осаждение с использованием пламени.

6. Осаждение с активацией газов нитью накаливания.

Для получения пленок и покрытий в технологии микроэлектроники используют неорганические ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ) и металлоорганические соединения —  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Химические пламена  $\text{C}_2\text{H}_2\text{—O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{—O}_2$  или  $\text{C}_2\text{H}_2\text{—O}_2\text{—H}_2$  были использованы, в частности, для получения алмазных пленок, причем достигнутые скорости роста приближались к рекордным и составляли до 200 мкм/ч. Главные условия роста алмаза — высокая температура пламени, относительно низкая температура подложки и соотношение кислорода и углеводородов, близкое к стехиометрическому для образования СО и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для получения алмазных покрытий был широко использован и метод осаждения из углеводородов и водорода с активацией водорода на раскаленной вольфрамовой спирали. Этот метод, разработанный в ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН Б. В. Спицыным с соавт., был реализован в двух вариантах — обычном и с наложением электрического потенциала. Скорость осаждения достигала 10 мкм/ч.

В Белоруссии (НИИ порошковой металлургии) разработан газопламенный метод нанесения покрытий с использованием в качестве исходных порошков. Он был реализован, в частности, для получения износостойких антифрикционных покрытий толщиной 0.1 мм из полиамида с частицами алмазоподобного углерода.

*Электроосаждение* применимо только для электропроводных материалов (подложки и покрытия). Подразделяется на осаждение из растворов или расплавов и на электродуговое осаждение.

*Осаждение из растворов или расплавов* предполагает использование химических реакций типа серебряного зеркала. К процессам автокаталитической металлизации относится осаждение из растворов покрытий Ni–P и Ni–B. Покрытия получают также химическими *неосадительными методами* с использованием реакций на поверхности и ионного обмена.

*Реакции на поверхности* чаще всего используют для модифицирования поверхности металлов или сплавов с помощью газов, расплавов или растворов при нагревании. Примером является окисление (оксидирование), нитридирование, фосфидирование, хро-

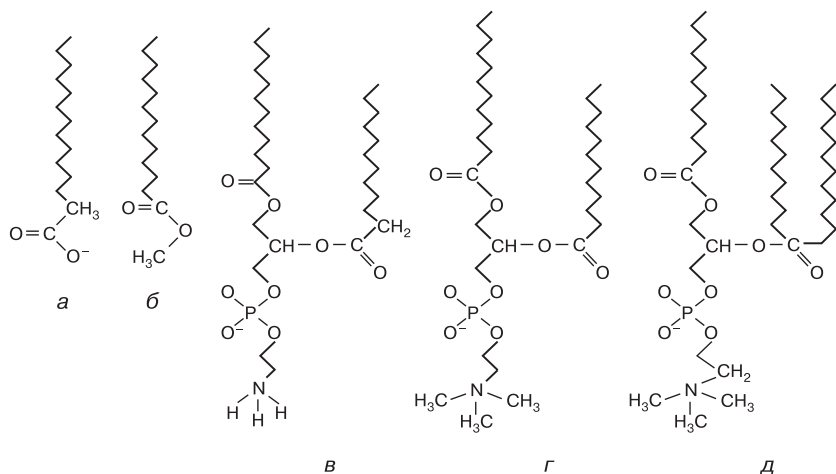
матирование и т. п.<sup>113</sup> Реакции на поверхности такого типа широко используются в планарной технологии БИС и СБИС для получения диэлектрических пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$  и  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

Модифицирование поверхности *ионным обменом* возможно только для материалов, содержащих ионные соединения. Ионный обмен в материаловедении чаще всего применяют для получения волноводов путем изменения показателя преломления в тонком приповерхностном слое. Такие волноводы формируются, если области с более высоким показателем преломления окружены областями с более низким показателем.

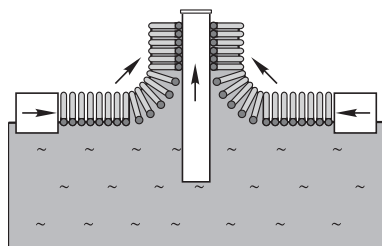
*Метод Ленгмюра–Блоджетт* основан на способности жирных кислот и их солей образовывать тонкие пленки на поверхности воды. Эти вещества амфифильны, т. е. содержат гидрофильную (проявляющую сродство к воде) головную карбоксигруппу и гидрофобную (отталкивающуюся от воды) алифатическую цепочку. При уменьшении поверхности пленки путем ее механического сжатия с помощью специального гребка (барьера) при фиксированном давлении молекулы выстраиваются перпендикулярно поверхности воды. Происходит переход от хаотичного расположения молекул к упорядоченному. Скорость сжатия должна быть определенной (1–10 мм/мин).<sup>114</sup> Примеры амфифильных молекул даны на рис. 5.47. При получении пленок Ленгмюра–Блоджетт часто используют стеариновую  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  и арахидоновую  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  кислоты. Пленки медленно вытягивают из жидкости вверх (рис. 5.48) и переносят на подложку. На практике пленки получают на поверхности особо чистой водной субфазы в стерильных условиях с применением подвижных фторопластовых гребков.

<sup>113</sup> Нитрирование чугуна и стали впервые было разработано во Франции в 1930-е годы. Солевой процесс был создан в 1940-е годы, а газовый — в 1950-е. В зависимости от условий проведения обработки покрытие получается или пористым (с кристаллитами столбчатой текстуры) или сплошным.

<sup>114</sup> Еще Рэлей предположил возможность формирования мономолекулярной пленки жидкого масла на воде и даже определил среднюю толщину этой пленки. Учтивая эту возможность, Ленгмюр пошел дальше и нашел способ упорядочения пленок. В 1920 г. он описал способ переноса несмешиваемого с основной фазой монослоя на подложку. Позднее был создан метод нанесения одного монослоя на другой и появились разновидности метода.



**Рис. 5.47.** Строение амфифильных молекул: *a* — жирные кислоты, *б* — метилэфир, *в*, *г*, *д* — фосфолипиды



**Рис. 5.48.** Вертикальное нанесение сжатой пленки Ленгмюра–Блоджетт на подложку

На характеристики системы влияют такие факторы, как температура, pH и чистота субфазы, наличие и концентрация ионов-стабилизаторов (субфазой называют жидкую среду, на поверхности которой формируют пленку). Важное значение имеет полное отсутствие вибраций, воздушных потоков и других возмущающих воздействий. К характеристикам, определяющим возможность переноса и свойства пленок, относятся величины *набегающего* и *отступающего контактных углов*. При погружении пластины в воду пленка образует вблизи твердой поверхности своеобразный мениск (искривление) с набегающим углом, при вытягивании пластины — мениск с отступающим углом. В том и другом случае угол может быть либо тупым, либо острым. Острый угол

образуется, когда поверхность жидкости приподнимается, тупой — когда она опускается вблизи пластины. Когда отступающий угол тупой, пленка при подъеме пластины на пластину не переносится, когда он острый, перенос происходит.

Толщина пленок может составлять один или несколько молекулярных слоев. Для получения пленок заданной толщины осаждение неоднократно повторяют. В пленки Ленгмюра–Блоджетт можно вводить молекулы тех или иных веществ с функциональными свойствами, «встраивать» различные наночастицы, в частности функционализированные фуллерены и углеродные нанотрубки.<sup>115</sup>

Известен также метод получения покрытий по реакциям *ионного наслаивания* с использованием растворов солей. Например, слой PbS нанометровой толщины можно получать путем повторения циклов окунания подложки в раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , промывки, окунания в раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ , промывки. Удалось получить чередующиеся слои ZnS и CdS толщиной 1–6 нм каждый и общей толщиной 100–120 нм и пленки других составов.

Примерно с 2000 г. развивается такая разновидность химического осаждения из газовой фазы, как *атомно-слоевое осаждение*.

---

<sup>115</sup> Качественные одно- и многослойные (до 18 слоев) пленки были получены с поли-*n*-додецилакриламидом при скорости сжатия 10 мм/мин и скорости вытягивания 5 мм/мин. Их удалось перенести на гидрофилизированные *n*-октадецилтрихлорсиланом подложки из стекла, кварца и кремния. Пленки Ленгмюра–Блоджетт были получены также при функционализации окисленных ОУНТ и МУНТ амфифильными молекулами 4'-аминобензо-15-краун-5-эфира. Их вытягивали в горизонтальном направлении со скоростью 1–2 мм/мин. Пленки с УНТ, покрытых электропроводным поли-*o*-толуидином, были выделены с использованием дисперсии в хлороформе при скорости сжатия 1.67 мм/с.

Поскольку обычный метод Ленгмюра–Блоджетт не позволяет получать пленки из УНТ без примесей, был разработан прием, позволяющий синтезировать модифицированные пленки Ленгмюра–Блоджетт. Разбавленную дисперсию УНТ наносят на поверхность мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , под нижнюю часть которой подают жидкость, не смешивающуюся с дисперсией (деионизованная вода), и заставляют дисперсию всплывать в виде своеобразного «плота». Затем производят вытягивание пленки, как в обычном методе. При удалении растворителя из дисперсии трубки коагулируют. Перенесенные на подложки пленки могут использоваться для создания устройств молекулярной электроники и биоэлектроники. Например, из  $\text{SnO}_2$  и ленгмюровских пленок фуллеропирролидиновых производных созданы фотоэлектроды. Метод был использован для получения однородных пленок из ОУНТ и МУНТ. Реализованы процессы получения наночастиц магнитных материалов путем фотохимического разложения предшественников.

Его сущность состоит во введении и хемосорбции одного реагента, продувки инертным газом и введении второго реагента, еще одной продувки и многократном повторении этого цикла. Импульсы длятся от долей секунды до нескольких секунд, что в идеале позволяет наносить по одному монослою каждого реагента. Скорости процесса и производительность низкие. Нанесение покрытий можно отнести к матричным методам, поскольку покрытия повторяют форму подложки.

### 5.3.3. Нитевидные материалы

Для получения нитевидных наноматериалов используют различные химические реакции. Стержневидные наночастицы многих металлов получают восстановлением в растворах, обычно содержащих ПАВ. Молекулы ПАВ покрывают боковую поверхность нанокристаллов, предотвращая доступ к ней реагентов. Для синтеза используют реакции *термического разложения*.<sup>116</sup> Основным методом получения одномерных наночастиц  $\text{TiO}_2$  является *гидротермальный*. Изометрические частицы  $\text{TiO}_2$  в водном растворе КОН или NaOH при температурах 100–150 °С превращаются в нанотрубки диаметром 10–20 нм, при температурах до 180 °С — в наностержни.<sup>117</sup> Многие наностержни получают с помощью *химического осаждения из газовой фазы*. Как это отражается на раз-

<sup>116</sup> Термическое разложение ацетата цинка позволяет получать пленку из нанокристаллов ZnO размером 5–10 нм, которые служат заправкой при последующем выращивании «леса». Наночастицы Au также позволяют вырастить «лес» ZnO. Одномерные нанокристаллы CuO могут быть получены нагреванием медных подложек на воздухе при 400–700 °С.

<sup>117</sup> Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  диаметром ~8 нм и удельной поверхностью до 400 м<sup>2</sup>/г впервые были получены японскими учеными в 1998 г. при обработке порошкообразных оксидов в гидротермальном растворе NaOH с концентрацией 5–10 моль/л. Как было показано позже, полученное вещество в действительности является титановой кислотой  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , имеющей в виде относительно массивных кристаллов слоистое строение. Нанотрубки имеют рулонную структуру с межслоевым расстоянием 0.75–0.80 нм (гораздо больше, чем расстояние у МУНТ). Нанотрубки металлического Bi, обладающего псевдослоистой структурой типа ромбоэдрического графита и черного P, получали восстановлением в гидротермальных условиях при 120 °С по реакции:  $4\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{N}_2\text{H}_4 + 12\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 4\text{Bi} + 3\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Трубки были многослойными и имели диаметр ~5 нм. В каждом слое один атом металла связан с тремя другими с образованием тригональной пирамиды; сочлененные вершинами пирамиды формируют складчатые слои.

мерах кластеров, показано на рис. 5.3. Массивы нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , заполненных  $\text{Co}$ , могут быть получены сочетанием матричного метода и золь–гель-метода.

Метод *пар–жидкость–кристалл* (ПЖК) предполагает использование жидких капель катализатора ( $\text{Au}$  и др.) — вещества, способного взаимодействовать с парами предшественника (например,  $\text{SiH}_4$  или  $\text{SiCl}_4$ ), растворять целевой компонент ( $\text{Si}$ ) на поверхности раздела капли и газовой фазы, переносить этот компонент по объему капли и выделять его на противоположной стороне.<sup>118</sup> Необходимые условия реализации метода, согласно Вагнеру и Эллису, а также Гиваргизову<sup>119</sup>, кроме способности катализатора растворять целевой компонент, таковы:

- капля катализатора не смачивает подложку, образует с ней большой контактный угол ( $90\text{--}120^\circ$ ) и способна оставаться на растущем кончике;
- реакция разложения предшественника термодинамически вероятна, но кинетически заторможена и протекает только за счет адсорбционных и каталитических свойств капли металла;
- при растворении целевого компонента в капле металла создается пересыщение, особенно на начальных стадиях процесса;
- поверхность подложки не имеет оксидного слоя.

Радиус растущих частиц  $R$  может составлять от нанометров до нескольких сот микрометров. Он зависит от радиуса капли  $r$  и определяется по уравнению:

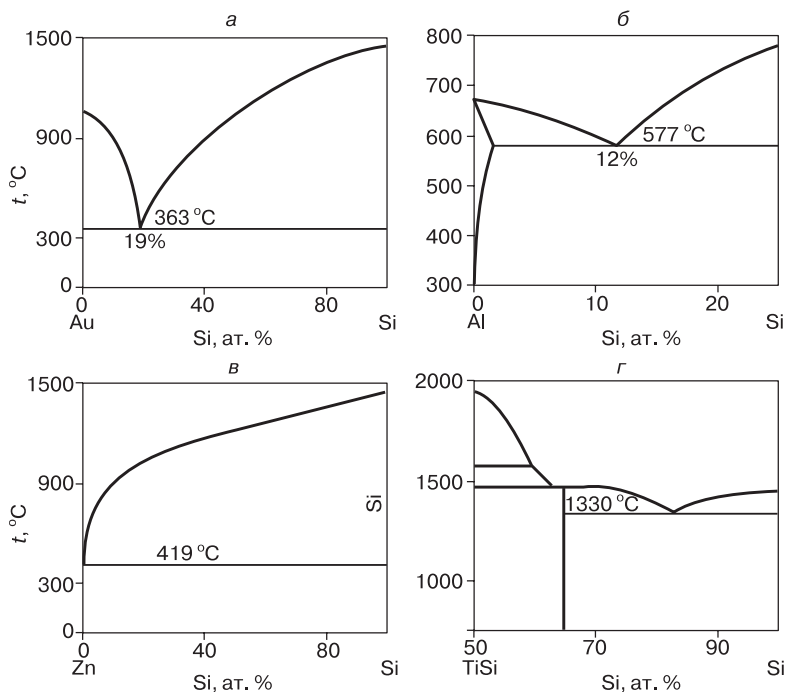
$$R = r[1 - (\sigma_{\text{ls}} - \sigma_1)^2]^{-1/2},$$

где  $\sigma_{\text{ls}}$  и  $\sigma_1$  — поверхностное натяжение жидкого катализатора на поверхности раздела с газом и с твердым продуктом.

Условия роста определяются видом диаграмм плавкости в системе катализатор–продукт (рис. 5.49). Во всех случаях рост веро-

<sup>118</sup> Метод ПЖК был впервые описан в 1957 г. для получения усов  $\text{Si}$  (вискеро́в), но получил название в 1964 г. после изучения Вагнером и Эллисом его механизма. Позднее он был распространен на  $\text{Ge}$  и нанопроволоки и наностержни большого числа других веществ (включая  $\text{GaAs}$  и  $\text{LiF}$ ), причем количество работ стало резко возрастать в 1990-е годы. Таким путем получают упорядоченные структуры из нитевидных наночастиц, образно называемые «лесом».

<sup>119</sup> Givargizov E. I. Highly Anisotropic Crystals. Terra Sci. Pub. Co., Tokyo, 1987.

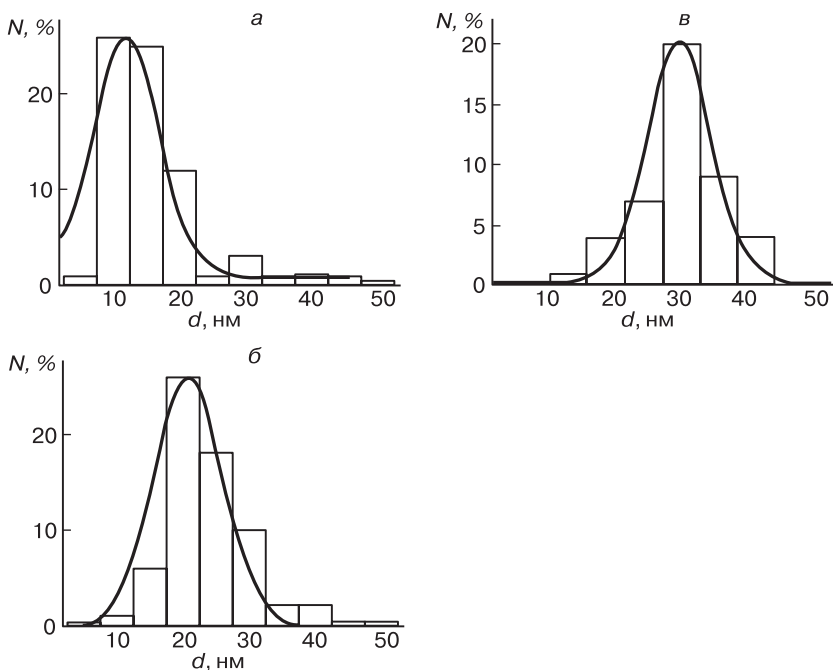


**Рис. 5.49.** Диаграммы плавления систем Au–Si (а), Al–Si (б), Zn–Si (в), Ti–Si (г) с разделяющими фазы линиями, вдоль которых возможен рост наностержней Si по механизму ПЖК [82]

ятен при температурах выше температуры плавления эвтектики и составах, отвечающих области сосуществования жидкой и твердой фаз.<sup>120</sup> Скорость роста наностержней зависит от выбора системы и условий проведения процесса (температура, парциальное давление паров предшественника, радиус частицы катализатора — рис. 5.50) и может достигать 10 нм/с. Обычно скорость

<sup>120</sup> Из смеси LiF и ZnO, нагретой до 750–850  $^\circ\text{C}$ , в токе Ar в зоне с температурой 400–500  $^\circ\text{C}$  выделены наностержни LiF. Предполагается, что формирование продукта протекает по механизму ПЖК с участием капелек Zn. В 2009 г. удалось реализовать метод ПЖК для выращивания слоистых наностержней из InAs и GaInAs с четкой границей между двумя полупроводниками. Разработан метод механической планаризации (укладки на поверхность подложки параллельно друг другу) «леса» из нитевидных наночастиц.





**Рис. 5.50.** Распределение наностержней  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $N$ ) как функция размера частиц катализатора (Au): 10 нм ( $a$ ); 20 нм ( $б$ ) и 30 нм ( $в$ )<sup>121</sup>

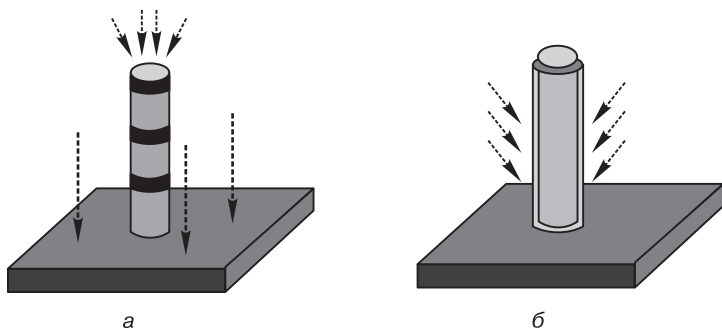
обратно пропорциональна радиусу растущего наностержня. Существует критический радиус, при котором скорость роста падает до нуля.

При определенных условиях процесс может приводить к образованию не только цилиндрических, но также конических и трубчатых наночастиц.<sup>122</sup> Во многих случаях сечение нанопроволок представляет собой шестиугольник (например,  $\text{Ge}\langle 111 \rangle$ ), треугольник ( $\text{GaAs}\langle 111 \rangle$ ) или квадрат ( $\text{InP}\langle 100 \rangle$ ).

Наностержни обычно растут в направлении, обеспечивающем минимальную свободную энергию, которая в большинстве случаев определяется поверхностной свободной энергией на границе

<sup>121</sup> Li C. et al. Ann. N. Y. Acad. Sci. 2003. V. 1006. P. 104–121.

<sup>122</sup> Реакция паров  $\text{AlCl}_3$  с  $\text{NH}_3$  (4 об. % в  $\text{N}_2$ ) на катализаторах из Fe, Co или Ni при 700 °C позволяет получать наноконусы AlN и «лес» из нитрида.



**Рис. 5.51.** Схема получения сверхрешетки методом ПЖК путем смены газообразного реагента: полосчатая (а) и коаксиальная (б) нанопроволока<sup>123</sup>

кристалл–катализатор. Для алмаза, Si, Ge, GaAs, InP поверхностью раздела с минимальной энергией является (111), и кристаллы чаще всего растут в направлении  $\langle 111 \rangle$ . При изменении кристаллографической ориентации подложки наностержни могут расти под углом к поверхности, отличающимся от  $90^\circ$  ( $19.5$ ,  $35.3$  или  $54.7^\circ$ ). Предшественники могут быть газообразными или парообразными (например,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Me}_3\text{In}$ ,  $\text{Et}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Me}_3\text{Ga}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Bu}_3\text{As}$ ), а также доставляться в виде молекулярных пучков или за счет лазерной абляции. Описаны варианты метода с использованием сверхкритических растворов предшественников. Изменение состава предшественника позволяет получать своеобразные гетероструктуры (рис. 5.51).

Помимо механизма пар–жидкость–кристалл реализуется механизм пар–кристалл–кристалл, причем увидеть различие механизмов удастся не всегда. В некоторых случаях нитевидные наночастицы образуются путем *самосборки* изометрических наночастиц. Такая самосборка прослеживается, например, в случае технического углерода (сажи). Получение углеродных нанотрубок ведут *каталитическим пиролизом* углеводородов (разд. 6.1.4). Нанотрубки  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  получены с использованием эффекта Киркендала (табл. 5.5). Нанотрубки и наностержни  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделены путем травления мембран из оксида (разд. 5.2.4) 1М раствором NaOH. Применяются

<sup>123</sup> Fan H. J. et al. Small. 2006. V. 2. P. 700–717.

также *матричные методы* (разд. 5.6).<sup>124</sup> Они включают декорирование наностержней и нанотрубок с использованием золь–гель-метода и заполнение пор микропористых мембран и внутренних каналов углеродных нанотрубок с последующим удалением матриц. Чаще всего в качестве матриц используют углеродные нанотрубки, однако помимо них применяют нанотрубки и наностержни неорганических веществ, а также «мягкие» матрицы.<sup>125</sup> Матричные нанотрубки получают в мембранах из пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (описаны в следующем разделе).<sup>126</sup>

<sup>124</sup> Трубчатый BN был получен взаимодействием углеродных нанотрубок с парами  $\text{B}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{N}_2$  при 1300–1500 °C (температура кипения  $\text{B}_2\text{O}_3$  равна 2250 °C) по реакции:  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_{(\text{НТ})} \rightarrow 2\text{BN}_{(\text{НТ})} + 3\text{CO}$ . С помощью углеродных нанотрубок получены нановолокна из  $\text{GeO}_2$ :  $\text{Ge}_r + 2\text{O}_2 + 2\text{C}_{(\text{НТ})} \rightarrow \text{GeO}_2 + 2\text{CO}$ , а также нановолокна SiC:  $\text{Si}_r + \text{C}_{(\text{НТ})} \rightarrow \text{SiC}_{(\text{НВ})}$ ,  $\text{SiO}_r + \text{C}_{(\text{НТ})} \rightarrow \text{SiC}_{(\text{НВ})} + \text{CO}$ .

<sup>125</sup> Матричным методом с использованием УНТ синтезированы нанотрубчатые  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ , с использованием пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — нанотрубки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и наностержни  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ . Перечень веществ, выделяемых таким путем в форме нитевидных и трубчатых частиц, может быть неограниченным. Для получения нанотрубок диаметром 5–50 нм из GaN (полупроводниковый материал для светодиодов, способных работать при высоких температурах, и для других приборов и устройств) использованы матрицы из нанопроволок ZnO. Последние в виде «леса» из отдельных столбиков длиной 2–10 мкм были выстроены перпендикулярно поверхности сапфировой подложки. Нанесение GaN производили методом химического осаждения из газовой фазы, в конце процесса матрицу испарили. Для образования нанотрубок из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  использовали матрицы из наностержней MgO, на которые наносили продукты лазерного распыления магнетитовой мишени, и затем растворяли матрицу. Нанотрубки Ag выделяли сорбцией ионов или наночастиц на функционализированных силанольными, аминными или тиоловыми группами наностержнях  $\text{SiO}_2$  с последующим травлением матрицы.

<sup>126</sup> Разложением  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  в порах мембраны с последующим растворением мембраны в NaOH синтезированы нанотрубки  $\text{MoS}_2$ . Взаимодействие игольчатых нанокристаллов  $\text{WO}_3-x$  с атмосферой из  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ведет к образованию нанотрубок  $\text{WS}_2$ . Осаждением из раствора  $\text{CdCl}_2$  действием тиомочевины при pH 11.5 выделены нанотрубки CdS. Синтезированы нанотрубчатые структуры InS, PbS,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$ . В матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированной метил-γ-диэтилентриаминопропилдиметоксисиланом, электрохимическим методом сформированы нанотрубки Ni с необычными магнитными свойствами. Заполнением пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором ацетата палладия(II) и поли(D,L-лактида) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и кратковременным нагреванием до 200 °C получены нанотрубки Pd. С помощью поликарбонатных и оксидных мембран были сформированы нанотрубки Au, которые проявили необычно высокую каталитическую активность и способны в присутствии  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  окислять CO до  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре.

### 5.3.4. Пористые материалы

К основным химическим методам получения пористых материалов с порами нанометровых размеров относятся:

- а) селективное выщелачивание компонентов металлических сплавов, интерметаллических соединений или стекол;
- б) золь–гель-процесс;
- в) электрохимическое окисление пленок металлов;
- г) селективное удаление металлов из карбидов;
- д) каталитический пиролиз углеводородов и полимеров;
- е) матричные методы.

*Селективное выщелачивание* биметаллических сплавов применяют для получения пористых Ni и Cu.<sup>127</sup> Метод не позволяет регулировать размер пор и их структуру. Более распространено селективное выщелачивание стекол с получением пор определенного размера.<sup>128</sup> Пористые силикатные стекла с 1987 г. получают также с использованием *золь–гель-технологии*.<sup>129</sup> Пористые силикатные стекла могут быть химически модифицированы путем «легирования» оксидами других металлов (Ti, Zr и др.) и прививки к поверхности различных химических групп (алкильных, аминных, аминоалкильных и др.). Существуют способы получения порис-

<sup>127</sup> Селективное выщелачивание впервые применил М. Реней в 1920 г. для получения пористого никеля (никель Ренея). Позже проведено выщелачивание сплавов Ag–Au и Ni–Zn. Выщелачиванием Al из  $\text{CuAl}_2$  или  $\text{NiAl}_3$  получены пористые медь и никель.

<sup>128</sup> Пористые силикатные стекла начали входить в практику еще в 1930-х гг., однако лишь разработка стекла викор позволила получать микро- и мезопористые аморфные материалы. Щелочные боросиликатные стекла определенных составов при термической обработке образуют две фазы, одна из которых обогащена кремнеземом и не растворима в кислотах, а вторая содержит бораты щелочных металлов и легко выщелачивается. После выщелачивания кремнеземный продукт спекают, получая пористое стекло. В 1960-х гг. с использованием того же принципа удалось разработать способ получения пористых стекол с регулируемым размером пор, диаметр которых мог меняться от 2 до 200 нм.

<sup>129</sup> Стекла, получаемые методом золь–гель, имеют диаметр пор от 2.5 до 20 нм, общий объем пор 0.4–1.3 см<sup>3</sup>/г (выше у стекол с более крупными порами), удельную поверхность 220–610 м<sup>2</sup>/г (более высокая у стекол с меньшим диаметром пор) и плотность 0.8–1.6 г/см<sup>3</sup> (более высокая у стекол с большим диаметром пор). Аэрогели, выпускаемые в промышленных масштабах, имеют диаметр пор более 2.5 нм и удельную поверхность 250–400 м<sup>2</sup>/г, ксерогели — соответственно 2–20 нм и 250–1000 м<sup>2</sup>/г. Аэрогели получают сушкой гелей.

тых стекол с узким распределением размеров пор, регулируемым в пределах от 2.5 до 300 нм. С использованием соответствующих алкоксидов и других предшественников разработаны процессы получения пористых  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и оксидов многих других металлов.

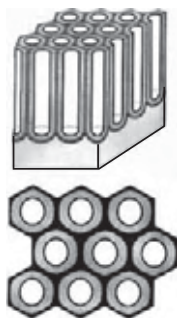
Образование нанопористых структур при *мягком электрохимическом окислении* некоторых металлов связано с различием молекулярных объемов металла и его оксида.<sup>130</sup> Благодаря склонности Al к окислению на его поверхности всегда имеется компактный оксидный слой (барьерный слой) толщиной ~15 нм. При электрохимическом окислении Al растворяется, устанавливается иная толщина слоя, которая в дальнейшем не меняется во времени и зависит от напряжения электрического тока — среднее значение этой величины составляет 1.3 нм/В. Переход от формирования барьерного слоя к формированию пор определяется плотностью тока, которая во втором случае должна быть выше. При определенных значениях напряжения и плотности тока диаметр пор увеличивается во времени, а толщина оксидных стенок пор остается постоянной.<sup>131</sup>

Процесс образования пористого слоя оксида алюминия родственен эффекту Киркендала (разд. 5.3.1, с. 272). Его исследования начались в 1950-х гг. Мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  формируют путем *электрохимического окисления (оксидирования)* чистого Al, содержащего 99.999 % основного металла. Поверхность сначала химически полируют.<sup>132</sup> Обычно происходит усадка не всего объема образца, а отдельных, примерно равных по величине участков (домены) площадью в несколько квадратных микрометров, которые располо-

<sup>130</sup> Молекулярный объем Al составляет  $9.997 \text{ см}^3/\text{моль}$  (плотность  $2.6989 \text{ г/см}^3$ ), а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расчете на грамм-атом —  $8.767 \text{ см}^3/\text{моль}$  (плотность  $3.99 \text{ г/см}^3$ ), или на 12 % меньше. Следовательно, при окислении должна происходить усадка, и относительный объем пор в полученной мембране должен составлять 12 %.

<sup>131</sup> Максимальная толщина подвергаемой электрохимическому окислению алюминиевой пленки определяется предельным напряжением, выше которого происходит возгорание металла. Она не превышает 500 мкм и уменьшается с ростом температуры процесса окисления.

<sup>132</sup> Для оксидирования используют, например, 0.2–0.3 М раствор щавелевой кислоты при напряжении постоянного тока 40 В, плотности тока  $0.1\text{--}5 \text{ мА/см}^2$  и температуре 15–18 °С. Первые эксперименты по получению пористого оксида были проведены Ф. Келлером с соавторами — сотрудниками известной американской компании Alcoa в 1953 г.

**Рис. 5.52.** Строение мембраны из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

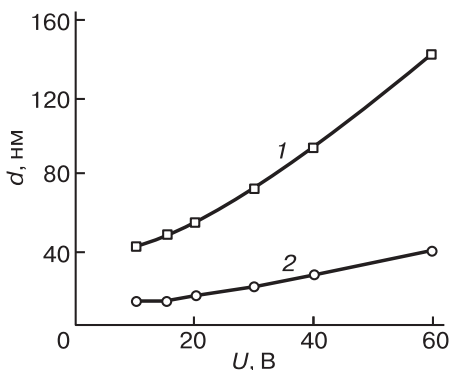
жены подобно пчелиным сотам (рис. 5.52). Между доменами возникают области с повышенной плотностью дефектов.<sup>133</sup> Повышение напряжения и плотности тока увеличивает диаметр получаемых пор (рис. 5.53). Используют также двухступенчатое оксидирование.<sup>134</sup>

Пористость мембраны составляет 40–65 %. Выпускаются мембраны с номинальным диаметром пор 10, 20, 100 и 200 нм и поверхностной плотностью  $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . В отличие от трековых мембран здесь поры не пересекаются. Ступенчатое (с шагом 5%) изменение напряжения при анодизации металла позволяет получать Y-образные и более разветвленные каналы. Для изготовления мембран с более упорядоченным расположением пор применяют искусственное текстурирование путем инденторного воздействия перед анодизацией (рис. 5.54). Разработан метод получения мембран из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на подложке из Si.

Оксид алюминия удаляют водным раствором NaOH или насыщенным раствором KOH в этиленгликоле. При необходимости удаления остатков Al используют выщелачивание насыщенным раствором  $\text{HgCl}_2$ . К недостаткам мембран из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относится их сравнительно малая механическая, термическая и химическая устойчивость. Помимо алюминия для получения мембран можно

<sup>133</sup> Реальная текстура материала отличается от идеальной: обычно поры неодинаковы по размеру и в сечении имеют не гексагональную, а овальную форму.

<sup>134</sup> Двухступенчатое травление проводят сначала в 0.3 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем — в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CrO}_3$ . Оптимальное напряжение составляет 25 В для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 195 В для  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Диаметр пор варьируется от 30 до 60 нм, расстояние между порами — около 100 нм, плотность пор —  $10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Диаметр пор может быть несколько увеличен последующим химическим травлением в 5 %-м растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Рис. 5.53.** Зависимость диаметра ячеек (1) и каналов (2) от напряжения при анодном окислении в оксалатном растворе<sup>135</sup>

можно применять другие металлы, в частности титан.<sup>136</sup> С использованием электролита, содержащего  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ , при электрохимической анодизации получены мембраны  $\text{ZrO}_2$  и нанотрубки  $\text{ZrO}_2$ . Окислением металла изготовлены нанопористые мембраны из  $\text{MgO}$ . Описан процесс получения мезопористого  $\text{SnO}_2$  методом анодизации.

Пористый Si (разд. 3.4 и сноска<sup>15</sup> на с. 109) также получают электрохимическим окислением.<sup>137</sup> При периодическом изменении

<sup>135</sup> Рис. 5.53 и 5.54 заимствованы из работы: *Shinburaga S. J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 17–30.*

<sup>136</sup> Анодирование титана с последующим травлением в 0.5 %-й HF было впервые описано в 1999 г. Оно позволяет сформировать мембрану с цилиндрическими (постоянное напряжение) или коническими (равномерно увеличивающееся напряжение) нанопорами. Плотная пленка из параллельно уложенных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  получена анодированием титановой фольги в этиленгликоле, содержащем фторид-ионы.

<sup>137</sup> Анодирование Si проводят в водных, водно-органических или органических растворах HF. Используют легированный монокристаллический Si с ориентацией (100) или (111). Увеличение пористости может достигаться несколькими путями: понижением концентрации HF, увеличением продолжительности процесса и плотности тока, а также выбором исходного материала (повышением концентрации легирующих примесей в Si  $n$ -типа и уменьшением их концентрации в Si  $p$ -типа). Пористый Si имеет увеличенные параметры кристаллической решетки. Цилиндрические поры могут располагаться перпендикулярно поверхности подложки и параллельно друг другу.

плотности тока удается создавать структуры со слоями, имеющими разную пористость и, следовательно, разные эффективные показатели преломления, и формировать фотонный кристалл. Приемы, широко используемые для синтеза мезопористого оксида кремния, могут использоваться для получения мезофаз оксидов и металлатов переходных металлов (табл. 5.6).

Таблица 5.6

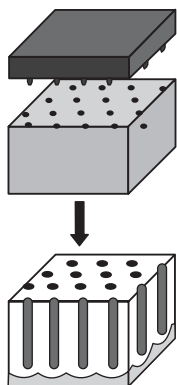
**Свойства пористых материалов, полученных с использованием полиолефиновых блок-сополимеров<sup>138</sup>**

Оксид	Исходное вещество	Структура	$\delta$ , нм	$d_{\text{пор}}$ , нм	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\chi$ , см <sup>3</sup> /г
ZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	тетрагональная	6.5	5.8	150	0.43
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub>	анатаз	5.1	6.5	205	0.46
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.0	5.0	196	0.50
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.0	3.5	165	0.50
WO <sub>3</sub>	WCl <sub>6</sub>	WO <sub>3</sub>	5.0	5.0	125	0.48
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	касситерит	5.0	6.8	180	0.52
HfO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub>	аморфный	5.0	7.0	105	0.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	то же	3.5	14.0	300	0.61
SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	—''—	8.6	12.0	810	0.63
SiAlO <sub>y</sub>	SiCl <sub>4</sub> /AlCl <sub>3</sub>	—''—	3.8	6.0	310	0.59
Si <sub>2</sub> AlO <sub>y</sub>	SiCl <sub>4</sub> /AlCl <sub>3</sub>	—''—	4.0	10.0	330	0.63
SiTiO <sub>y</sub>	SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub>	—''—	5.0	5.0	495	0.59
Al <sub>2</sub> TiO <sub>y</sub>	AlCl <sub>3</sub> /TiCl <sub>4</sub>	—''—	4.0	8.0	270	0.46
ZrTiO <sub>y</sub>	ZrCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub>	—''—	3.5	8.0	130	0.51
ZrW <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	ZrCl <sub>4</sub> /WCl <sub>6</sub>	—''—	4.5	5.0	170	—

$\delta$  — толщина стенок;  $\chi$  — пористость мембраны.

<sup>138</sup> Handbook of Porous Solids. Ed. by F. Schuth, K. Sing, J. Weitkamp. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. V. 3. P. 1378.





**Рис. 5.54.** Схема получения мембраны с точно определенным расположением каналов

Наноструктурированные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью и открытой пористостью получают путем *удаления металлов из карбидов* металлов. Такое удаление может быть проведено либо селективной возгонкой, либо селективным химическим травлением, в частности окислительным хлорированием. При этом пространственное расположение атомов углерода может быть сохранено, что позволяет при использовании карбидов различных металлов с разными параметрами кристаллической решетки и различными межатомными расстояниями получать материалы, отличающиеся по размеру пор и величине суммарной пористости. Точность регулирования здесь гораздо выше, чем при получении активированных углей, и достигает 0.1 нм. Характеристики продукта можно менять изменением температуры и длительности процесса, а также состава газообразных реагентов. Некоторые характеристики пористого углерода, полученного таким способом, приведены в табл. 3.5 (разд. 3.4).

Пористый углерод (СМК-1–СМК-5) получают *каталитическим пиролизом* углеродсодержащих соединений, карбонизацией сахарозы, фурфуроливого спирта, смесей полимеров, фенолформальдегидных и резорцинолформальдегидных смол с использованием матричных методов (разд. 5.6). Углеродные аэрогели формируют пиролизом аэрогелей тех же органических предшественников.<sup>139</sup>

<sup>139</sup> Первый органический аэрогель был получен в 1989 г. путем водной поликонденсации резорцинола и формальдегида с последующей сушкой поперечно связанного полимера. Впоследствии поликонденсацию этой смеси стали использовать довольно широко.

Ряд пористых материалов получают *матричными* методами, используя жидкие (трехмерные блочные сополимеры, лиотропные жидкие кристаллы) или твердые матрицы. Мезопористый  $\text{SiO}_2$  известен с 1992 г. Он отличается гексагональным расположением пор и их однородностью, возможностью получения точно заданного диаметра пор в пределах 2–10 нм и довольно высокой удельной поверхностью (до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Матрицу из мезопористого  $\text{SiO}_2$  применяют для получения пористых металлов (Pt, Pd), сплавов (Pt–Ru, Pt–Ni), оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), полупроводниковых халькогенидов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ).<sup>140</sup>

Для получения фотонных кристаллов из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  однородные сферические микрочастицы стирола упорядоченно укладывают в центробежном поле, пропитывают раствором алкоксида металла, гидролизуют алкоксид и выжигают полимер. Использование однородных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  для заполнения фенольной смолой, пиролиз смолы, травление фтористоводородной кислотой и отжиг в инертной среде позволяют получить обратный опал из пироуглерода. Синтез трехмерных фотонных кристаллов был проведен также матричным методом с использованием опала инфильтрацией паров  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  и разложением последних при 250–300 °С. Пористые материалы могут участвовать в процессах ионного обмена, адсорбции и разделения газов, катализа, хроматографического разделения веществ, для иммобилизации биологических молекул.

Нанопористые пленки делятся на два класса: пенистые (все структурные элементы связаны между собой) и полученные при скользящем угле осаждения (со свободными структурными элементами). Методы их получения включают жидкофазные и газофазные процессы. Структурированные пористые пленки и покрытия служат супергидрофобными или суперолеофобными материалами, поглотителями световой энергии. Тонкие пористые пленки необходимы для создания материалов с низкой диэлектрической постоянной для полупроводниковой промышленности, материалов с низким показателем преломления для фотоники, сепараторов для топливных элементов и поглотителей в солнечных батареях.

<sup>140</sup> Пропитывание пористого углерода раствором соединения кремния в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  с последующим удалением матрицы также позволяет получить микропористый  $\text{SiO}_2$ . Взаимодействие порошкообразного Si с пористым углеродом при 1200–1300 °С приводит к образованию мезопористого  $\beta\text{-SiC}$ .

### 5.3.5. Функциялизация наночастиц и пористых материалов

Под *функциялизацией* наночастиц понимается присоединение к их поверхности функциональных групп, молекул ПАВ или других химических соединений. Функциялизация меняет свойства поверхности и в случае наночастиц позволяет переводить их в водные или органические дисперсии, однородно распределять в полимерных матрицах, селективно прикреплять наночастицы к определенным участкам подложки или к другим наночастицам, разделять агрегаты наночастиц на индивидуальные частицы, привязывать к наночастицам биомолекулы (белки, молекулы ДНК и др.), молекулы лекарственных веществ. В зависимости от природы присоединяемых веществ функциялизация может быть ковалентной и нековалентной. К поверхности Au легко присоединяются тиоловые группы, к поверхности окисленного с поверхности Ni — карбоксильные группы.

Ковалентная функциялизация углеродных наночастиц, в частности УНТ, а также пористого углерода достигается частичным окислением в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , в кислых водных растворах  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и других окислителей, в спиртовых растворах  $\text{O}_3$  или  $\text{KOH}$ . Функциялизация может быть проведена при нагревании газами (воздух, разбавленный  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  и др.), парами ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), карбенами, нитренами, азометилинидами, ионами и радикалами. С высоким выходом функциялизация осуществляется с использованием различных видов плазмы. Присоединенные в этих процессах функциональные группы могут участвовать далее в химических реакциях замещения (например, этерификации, амидирования) и обмена. Для нековалентной функциялизации применяют разнообразные ПАВ, а в случае нанотрубок и наностержней — растворимые линейные полимеры, которые обволакивают нитевидные наночастицы.

Существуют другие разнообразные и специфичные для определенных видов наночастиц методики функциялизации, причем их число постоянно растет. Успехи в функциялизации наночастиц и пористых материалов обусловили интенсивное развитие одного из особых разделов химии — химии гетерогенных процессов (этот раздел можно назвать нанохимией). Присоединение к наночастицам функциональных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_4$  и др.) приводит к

тому, что в водных растворах поверхность частиц оказывается заряженной. Такие оксиды, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , адсорбируют молекулы воды и покрываются ОН-группами, которые могут диссоциировать. Знак заряда определяется величиной рН раствора. Точка нулевого заряда для разных оксидов находится при разном значении рН.

Строение и состав поверхностных слоев имеют большое влияние на свойства наночастиц и определяют их электронные и физические свойства, реакционную способность и растворимость. Они влияют на адгезионное поведение, склонность к агрегированию и самосборке, в частности при образовании сверхрешеток. Поэтому модифицирование поверхности является важным направлением в наноматериаловедении. Хотя методы модифицирования могут быть физическими и химическими, определяющее значение имеют химические методы. К таким методам относится стабилизация наночастиц (предотвращение их агрегирования и роста) за счет адсорбции, прививки функциональных групп, частичного замещения поверхностных атомов или декорирования наночастицами других веществ. В качестве адсорбатов могут выступать молекулы ПАВ и органических соединений.

К наиболее распространенным функциональным группам относятся карбоксильные, гидроксильные, аминные, сульфатные и нитратные. Особое значение имеет функционализация наночастиц биомолекулами — белками, молекулами ДНК и др. Для этого наночастицы подвергают функционализации с образованием активных групп (например, те же группы  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ), к которым и присоединяют биомолекулы. Модифицирование алкантиолами ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ ) делает наночастицы Ag и Au гидрофобными. Замещение части поверхностных атомов может быть произведено путем ионного обмена, химического осаждения из газовой фазы, электрохимическими и другими методами.<sup>141</sup>

Различают ионную и стерическую стабилизацию функционализированных наночастиц в коллоидных растворах. Ионная стабилизация реализуется при функционализации лигандами, содержащими заряженные ионы, за счет кулоновского отталкивания. Такие нано-

<sup>141</sup> Для функционализации  $\text{SiO}_2$  алкильными группами используют триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, триметилметоксисилан, диметилдиметоксисилан, метилтриметоксисилан.

частицы могут высаливаться при изменении концентрации раствора. Стерическая стабилизация достигается при функционализации полимерами, при обволакивании нитевидных наночастиц линейными полимерами, при использовании ПАВ и некоторых малых молекул.<sup>142</sup> Насколько разнообразны полимеры, используемые для функционализации, характеризуют данные табл. 5.7.

Таблица 5.7

### Полимеры, используемые для функционализации наночастиц [89]

Полимер	Метод функционализации	Состав частиц	Функциональные группы
ПАА	покрытие из раствора в метаноле	Au	аминные и амидные
ПГАМА и ПЛАМА	восстановление $\text{HAuCl}_4$ в присутствии гликополимеров	Au	гидроксильные
ПЭГ–фосфин	присоединение лигандов	Au	полидентатные РО-группы (обеспечивают растворимость в органических средах за счет гидрофобных хвостов)
ПМК–ДДТ	Восстановление $\text{HAuCl}_4$ и $\text{CoCl}_2$ в присутствии полимеров	Au, Co	–COOH
ПВП	обмен лигандов	CdSe/ZnS, Au, $\text{Fe}_2\text{O}_3$	амидные
ПАА–октил-амин	присоединение карбодиимида	CdS, CdSe, ZnS	–ОН (на поверхности)

<sup>142</sup> Для биомедицинского применения стерическую стабилизацию осуществляют с помощью полиэтиленгликоля и углеводов — крахмала, декстрана или хитозана. Функциализация энзимами позволяет создавать биосенсоры. Функциализацию используют также для придания покрытиям биоцидных свойств.

Окончание табл. 5.7

Полимер	Метод функционализации	Состав частиц	Функциональные группы
ПАА (модифицир.)	присоединение карбодиимида	CdTe	–SH, –NH <sub>2</sub>
ПМАО–блок–ПЭГ	присоединение лигандов	CdSe	–COOH, эфирные
ПБА–блок–ПЭА–блок–ПММА	присоединение лигандов	CdSe, ZnS	–COOH, алкильные цепочки
П–ПДАЭМА	обмен лигандов с ТОФО	CdSe	пирен — флуоресцентный трассер
ПМФХ–ПГМА	соосаждение солей Fe(II), Fe(III)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	≡PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup> , –NMe <sup>+</sup> , 1,2-диоловые
АПБА	в присутствии полимера обмен лигандов с каталитической полимеризацией	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≡PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup> , –COO <sup>–</sup>
ПИПАМ	покрытие SiO <sub>2</sub> и функционализация с полимеризацией	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–CONH–
ПЛЛК, ПКЛ	полимеризация <i>in situ</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–COOC–
ПМЭМА	активация поверхности и полимеризация	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–COC–, –COOC–
ПВС	присоединение лигандов	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	гидроксильные
ПАК	соосаждение в присутствии полимера	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	карбоксильные
ПИПБАА	термическое разложение в присутствии полимера	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co	–CONH–

ПАА — полиамидоамин, ПГАМА — поли-*D*-глюкозаминоэтилметакрилат, ПЛАМА — поли-2-лактобионамидоэтилметакрилат, ПЭГ — поли-

этиленгликоль, ПМК–ДДТ — полиметакриловая кислота с концевыми тиоэфирными группами, ПВП — поливинилпирролидон, ПАА (модифицир.) — ПАА с цистеамином и этилендиамином, ПМАО — полималеиновый ангидрид–1-октадецен, П-ПДАЭМА — пирен-полидиаминоэтилметакрилат, ТОФО — триоктилфосфиноксид, ПМФХ–ПГМА — блок-сополимер поли-2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина с глицеролмонометакрилатом, АПБА —  $\alpha$ -ацетилен–поли-*трет*-бутилакрилат, ПИПАМ — поли-N-изопропилакриламид, ПЛМК — поли-*l,l*-молочная кислота, ПКЛ — поли- $\epsilon$ -капролактон, ПМЭМА — поли-2-метоксиэтилметакрилат, ПВС — поливиниловый спирт, ПАК — полиакриловая кислота, ПИПБАА — поли-N-изопропил-со-*трет*-бутилакриламид.

Использование наночастиц как наполнителей полимеров также часто требует функционализации. Так, перед введением  $\text{SiO}_2$  в полиметилметакрилат материал обрабатывают силанами (винилдиметилтриоксисилан, 3-метакрилокси–пропилтриметоксисилан, 3-акрилоксипропил–метилдиметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-акрилоксипропилдиметоксисилан) или силананами (дивинилтетраметилдисилазан). Процессы проводят в среде ацетона, толуола, гептана или этанола, реже — при использовании паров. При синтезах наночастиц биологического назначения часто используют процессы *фазового переноса* из органических сред в водные.<sup>143</sup>

## 5.4. Биологические методы

Биологические пути синтеза наночастиц можно разделить на две группы: естественные и искусственные. Последние относят к группе биомиметических и, в свою очередь, классифицируют на две подгруппы, одна из которых предусматривает использование матричных методов. Естественный путь получения некоторых наноматериалов — биоминерализация (морфогенез) — основан на процессах образования организованных неорганических или гибридных материалов сложных морфологических форм. Многие такие

<sup>143</sup> Реагентами для замены гидрофобных лигандов служат соли четвертичных аммониевых оснований (тетраоктиламмонийбромид, гексадецилтриметиламмонийбромид, 4-диметиламинопиридин), амфифильные вещества (2,3-димеркаптоянтарная кислота,  $\alpha$ -циклодекстрин) и сополимеры. Эти реагенты после завершения фазового переноса легко могут быть замещены биофункциональными лигандами.

материалы имеют спиральную, змеевидную, витую, дырчатую или сетчатую форму. В основе синтеза может лежать матричный синтез и молекулярное узнавание. Биокристаллы чаще всего образуются из  $\text{SiO}_2$  (скелеты диатомовых водорослей и радиолярий, некоторых растений),  $\text{CaCO}_3$  (раковины моллюсков),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , реже из  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$  (некоторые кораллы),  $\text{SrSO}_4$  наряду с  $\text{SiO}_2$  (некоторые радиолярии). При этом  $\text{SiO}_2$  не имеет кристаллической структуры и содержит большое число концевых ОН-групп.

Форма наночастиц, образуемых в живых организмах, определяется органическими матрицами.<sup>144</sup> Биогенное происхождение имеют магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обнаруженные в микроорганизмах, у насекомых, рыб, амфибий, птиц и млекопитающих (дельфины). Даже в человеческом мозгу и сердце есть такие наночастицы. Наибольшее значение для практики могут иметь магнитотактические бактерии, поскольку их легко культивировать. Извлечение из них наночастиц проводят центрифугированием или прессованием.

Биологический синтез наночастиц подразделяют на *фитосинтез* (синтез растениями), *микосинтез* (синтез грибами) и т. п. Так, грибы вида *Fusarium oxysporum* восстанавливают ионы  $\text{Ag}^+$  и образуют наночастицы диаметром 20–50 нм. Некоторые виды дрожжей выделяют Ag из раствора. Существует большое число белков, имеющих клетчатое строение с оболочкой и внутренней полостью. Толщина оболочки составляет обычно 2–5 нм. К двум основным классам таких белков относятся вирусы и структуры типа ферритина. Вирусы отличаются широким, а ферритин, напротив, очень узким набором размеров внутренней полости. Водорастворимый белок *ферритин* продуцируется в организмах и растениях и состоит из 24 полипептидных блоков, образующих внешнюю почти сферическую оболочку с полостью диаметром 7–8 нм и толщиной оболочки ~6 нм. Он может содержать в по-

<sup>144</sup>Предположение о направляющей роли органической матрицы в процессах биоминерализации впервые высказал Г. Ловенстам в 1970-х гг. Он обнаружил в зубах хитонов (морских панцирных моллюсков) магнетит и связал высокую прочность этих зубов с биоминерализацией. В 1981 г. он опубликовал в журнале *Science* статью с описанием 60 минералов биологического происхождения. Проведенные позднее в разных странах исследования выявили белки, участвующие в процессах биоминерализации, и позволили установить механизм комплементарного взаимодействия органической матрицы и образующихся неорганических веществ.



лости до 4500 атомов Fe в составе гидратированного гидроксида Fe(III).<sup>145</sup> Животный ферритин производится в промышленных масштабах и может использоваться в своей естественной форме или после модифицирования для получения магнитных материалов или катализаторов на подложке. Разбавленный стабилизированный водный раствор ферритина (~10 г/л) наносят методом спиннингования. При удалении органической составляющей из ферритина получают индивидуальные частицы оксида железа размером 1–3 нм.<sup>146</sup> Некоторые микроорганизмы продуцируют наночастицы Ag, Au, Pd; отдельные водоросли, грибки и дрожжи — наночастицы неорганических веществ; многие бактерии в анаэробных условиях восстанавливают Fe(III) до магнетита, являясь своеобразными источниками электронов. Часть выделяющейся при этом энергии расходуется на поддержание жизнедеятельности бактерий, т. е. бактерии служат как бы нерасходуемым реагентом.<sup>147</sup>

Многочисленные биологические структуры, имеющие различный масштаб и организованные путем самосборки, могут служить матрицей или поддерживающими «лесами» для неорганических компонентов. Диаметр спиральных ДНК составляет ~20 нм, рибосомы и вирусы имеют размер ~100 нм. В матричном синтезе используют внешнюю поверхность или внутреннюю полость бел-

<sup>145</sup> Предполагается, что анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать информацию биорецепторам, позволяя птицам и рыбам при сезонных миграциях ориентироваться по магнитному полю.

<sup>146</sup> Раствор ферритина можно стабилизировать функциализацией белками или введением  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Действием  $\text{H}_2\text{S}$  получены наночастицы FeS; многократной обработкой раствором солей  $\text{Cd}^{2+}$  с последующим взаимодействием с  $\text{S}^{2-}$  выделены наночастицы CdS. Удалось получить хелатированные ионы Gd в ферритиновой оболочке — потенциальный материал для ЯМР-томографии. Описано использование ферритина для получения однородных по размеру наночастиц железа и оксида железа с последующим каталитическим пиролизом углеводородов и формированием углеродных нанотрубок. Для этой же цели применяли ферритиноподобный белок Dps, содержащий 12 блоков с внутренней полостью 4 нм, в которой находится от 250 до 400 атомов Fe.

<sup>147</sup> Бактерии *Geobacter sulfurreducens* способны восстанавливать Fe(III), а если в их среде обитания добавлять соли Co(II), — формировать наночастицы феррита кобальта размером 8 нм. Исследователям удалось получить до 1.6 г наночастиц на 100 мл среды в сутки. Бактерии *Pseudomonas stutzeri* AG259 в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  образуют внутри себя плоские полиэдрические кристаллы Ag размером 100–200 нм.

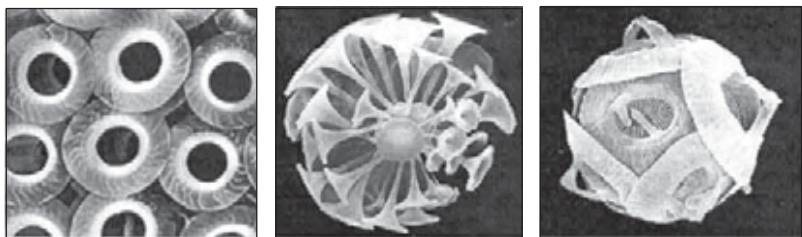
ков, а также некоторые растительные остатки. Достоинство многих биогенных структур и микроорганизмов — малый размер, однородность и воспроизводимость формы. Микроорганизмы воспроизводятся при умеренных температурах и давлениях, не требуют высокоагрессивных и экологически опасных сред.

В качестве матрицы для формирования некоторых наночастиц (ZnS, CdS, FePt, CoPt) могут использоваться бактериофаги — вирусы бактерий. Бактериофаги отличаются большим химическим и структурным разнообразием, а многие из них легко размножать. Для синтезов применяют бактериофаг M13 и капсиды — отдельные белки, образующие оболочку бактериофагов и имеющие упорядоченную структуру. Матрицу выдерживают в растворе солей металлов, затем выросшие на ней ориентированные нанокристаллы превращают при отжиге в монокристаллические нанопроволоки.

К необычным по продуктам синтезам можно отнести образование грибами *Fusarium oxysporium* наночастиц  $ZrO_2$ , CdS,  $BaTiO_3$ . Есть растения, которые способны формировать биметаллические частицы Ti/Ni. Среди матриц природного происхождения определенное внимание привлекают также скелеты (панцири) *диатомовых водорослей*. Представление об их форме дает рис. 5.55.<sup>148</sup> С точки зрения химии, скелет диатомовой водоросли представляет собой весьма интересное образование. Он состоит из аморфного, коллоидного кремнезема, который образовался за счет неустойчивости при диффузионном осаждении. Небольшие раз-

---

<sup>148</sup> Диатомовы водоросли — самые распространенные представители фитопланктона, число их видов превосходит 25 тысяч. Они отличаются не только микроскопическими размерами, чаще всего представляя собой всего одну биологическую клетку, но и тем, что свою жидкую основу защищают панцирем из аморфного кремнезема. Панцирь обычно состоит из двух половинок, находящихся одна на другую, и образуется за счет поглощения и химической переработки («переваривания») растворенных в воде кремниевых кислот. Некоторые водоросли живут колониями, причем форма колониальных образований (цепочечная, ленточная, веерная, звездчатая, сферическая или др.) довольно четко воспроизводится. В обычных условиях диатомовы водоросли размножаются в геометрической прогрессии, чем также выделяются из остального живого мира. Водоросль-клетка делится на две каждые 4–8 ч. Панцири добывают в промышленных масштабах. Инфузорная земля, она же горная земля, диатомит, рыхлые разновидности диатомита — кизельгур, трепел — это скопления кремнеземных панцирей диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних морях.

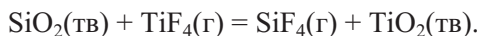


**Рис. 5.55.** Панцири некоторых диатомовых водорослей

меры отдельных скелетов (до 1 мм диаметром) и фрактальный характер их структуры с размером отдельных частей  $\sim 100$  нм или меньше позволяют использовать материал либо непосредственно, либо как матрицу и создавать трехмерные структуры с определенным химическим составом<sup>149</sup>. Так,  $\text{SiO}_2$  удалось заменить на  $\text{MgO}$ , для этого диатомит выдерживали 4 ч в парах  $\text{Mg}$  при  $900^\circ\text{C}$ . Реакцию можно выразить уравнением:



Созданы трехмерные структуры, повторяющие скелет водоросли, но состоящие из анатаза — одной из форм  $\text{TiO}_2$ . Развитая поверхность такого диоксида титана, его микропористая структура значительно усиливают каталитическое действие. Для замены кремния на титан была использована реакция:



<sup>149</sup> Уже ставится задача для нужд нанотехнологии классифицировать диатомовые водоросли по размерам и форме отдельных частей их скелетов: по геометрии пор, створок, ребер, рогов, шипов, шипиков, щетинок, сплошных и полых колючек, трубковидных выростов и пр. Биологам необходимо провести исследования специфических белков и генов, «задающих» ту или иную форму кремнеземного скелета, чтобы в результате получать нужные для техники формы (уже известен белок, называемый стаффином, который управляет синтезом микроскопических структур из растворенных в воде кремнекислот). Форму скелетов можно менять, вводя те или иные растворимые соли в искусственную среду обитания водорослей. В принципе возможно «научить» отдельные еще живые водоросли находить определенные места на какой-либо подложке и закрепляться на ней, то есть подойти к процессу биологической сборки нужных функциональных структур.

Еще одним биологическим объектом, привлекающим внимание технологов, являются *археи*. Жгутики архей — их двигательные органы — представляют собой спирали, которые имеют длину 4–10 мкм, толщину 10–20 нм и могут применяться для матричного синтеза.<sup>150</sup>

Биологические методы не ограничиваются использованием или повторением природных процессов, часто они основаны на применении самих биомолекул для получения новых материалов. В течение тысячелетий природные линейные полимеры в составе *гуммиарабика* (выделения сенегальской акации) используются для стабилизации дисперсии наночастиц сажи и приготовления туши.<sup>151</sup> Молекулярная биология, главная задача которой — понимание жизненных процессов на молекулярном уровне, зародилась в 1953 г., когда была расшифрована структура ДНК. Существуют четыре основных типа биомолекул: нуклеиновые кислоты, белки, липиды и полисахариды. Их составными частями служат соответственно нуклеотиды, аминокислоты, жирные кислоты и сахара (десятки). Лучше всего изучены нуклеиновые кислоты и белки.

ДНК — это двойная правозакрученная спираль. Обычно длина ее составляет ~50 нм. Каждая цепочка спирали состоит из основы и четырех оснований — аденина (А), гуанина (G), цитозина (C) и тимина (Т). Основная цепь состоит из пятиуглеродных молекул сахара (дезоксирiboза), связанных фосфодиэфирными связями. Такие связи придают цепочкам ДНК полярность: один конец содержит фосфатную группу, другой — гидроксигруппу. Цепочки объединяются в пары так, что фосфатные группы одной и гидроксигруппы другой оказываются рядом. Кроме того, осуществляется специфическое нековалентное спаривание: А–Т и G–C, что делает ДНК самопрограммируемыми. Связь G–C прочнее связи А–Т.

<sup>150</sup> Археи широко распространены в природе, имеют размер 1–10 мкм, принадлежат к семейству прокариотов, не обладают клеточным ядром и органоидами с мембранами. Они обитают в экстремальных условиях (очень высокие и очень низкие температуры, высокая соленость вод, глубины морей и океанов, близ кратеров вулканов, в бескислородной атмосфере), непригодных для жизни представителей царства эукариотов. Археи применяют для ликвидации некоторых видов отходов (способны расщеплять целлюлозу), производства биогаза и очистки жидкостей.

<sup>151</sup> Недавно было показано, что пчелиный мед может применяться для восстановления  $\text{HAuCl}_4$  и стабилизации наночастиц золота в растворе.

С помощью различных ферментов можно удлинять, укорачивать или модифицировать (метить, метилировать) ДНК и РНК, их также можно ковалентно (через связи S–Au) или нековалентно (электростатически или путем создания пары авидин–стрептавидин) привязать к поверхности.

Органические вещества природного происхождения влияют на морфологию и кристаллическую модификацию карбонатов щелочных металлов. Форма наночастиц извести может меняться под действием бактерий.

Самосборка в биосистемах протекает с использованием слабых нековалентных связей — водородных, ионных (электростатическое взаимодействие), ван-дер-ваальсовых.

Молекулы ДНК способны солубилизировать наночастицы (например, углеродные нанотрубки) и направлять многие реакции синтеза наноматериалов и формирования наноструктур. С их помощью, например, к «лесу» из выстроенных перпендикулярно подложке углеродных нанотрубок привязывали наностержни оптически активного ZnO. Сок некоторых растений может выступать восстановителем в химических реакциях образования наночастиц. Так, экстракт одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella vulgaris* позволяет при комнатной температуре получать нанопластины Ag. Содержащиеся в нем белки действуют не только как восстановитель, но и как реагент, определяющий форму наночастиц. Восстановление Ag достигалось при использовании водного экстракта из листьев обычной герани.

## 5.5. Комбинированные методы

Комбинированные методы представляют собой сочетание двух или более методов (физических, химических, биологических). Например, метод возгонки–десублимации Zn может сочетаться с окислением внешней поверхности частиц, последующим удалением оставшегося в ядре металла и выделением пористых оболочек из ZnO. Часто используют химические процессы, стимулированные физическим воздействием. Для активирования химических реакций с участием твердых веществ помимо распространенного термического применяют следующие методы:

- механохимический;
- ультразвуковой, или сонохимический;

- ударно-волновой, или детонационный (разд. 5.2.1);
- электроискровой (разд. 5.2.1);
- плазменный;
- радиочастотный (ВЧ-, СВЧ-, микроволновой);
- фотохимический (УФ-облучение, лазерохимия);
- радиационно-химический.

Часть комбинированных методов, включающих физические и химические воздействия, рассмотрена в разд. 5.2.1 (возгонка–десублимация в среде реакционноспособных газов и др.). К комбинированным методам также относится лазерно-термическая абляция в присутствии катализаторов или в потоке газообразных углеводородов для получения углеродных нанотрубок.

Химические процессы могут стимулироваться излучением. Воздействие световых лучей — предмет фотохимии, воздействие ионизирующего излучения — радиационной химии. Среди фотохимических процессов выделяют лазерохимические, основанные на использовании резонансного по частоте лазерного излучения.

Для активирования порошков используют механохимические и импульсные методы. *Механохимия* — наука о физических и химических превращениях при механическом воздействии или в результате такого воздействия. Иногда из механохимии выделяют *трибохимию* — превращения под действием трения, *сонохимию* — превращения под действием звука. Реакции твердофазного взаимодействия или взаимодействия газа с твердым веществом протекают при этом в особых условиях (разд. 5.2.1).<sup>152</sup> Механохимическое активирование вызывает возникновение возбужденных состояний, разорванных («висячих») связей, свободных радикалов и даже ионизированных частиц. Оно характеризуется величиной энергетического выхода — числом молей активных частиц на 1 МДж поглощенной энергии. В стационарном процессе энергетический выход определяется соотношением

$$G = G_{\text{обр}} \tau_{\text{рел}} / (\tau_{\text{рел}} + \tau_{\text{хим}}),$$

где  $G_{\text{обр}}$  — максимальное количество вещества (в молях), образовавшееся на 1 МДж,  $\tau_{\text{рел}}$  — время релаксации (гибели активных частиц),  $\tau_{\text{хим}}$  — характеристическое время химической реакции.

<sup>152</sup> Термин «механохимия» ввел физикохимик В. Ф. Оствальд (1853–1932) в 1891 г.

Различают два случая активирования: для первого характерно, что время механического воздействия, формирования поля напряжений и его релаксации превышает время химической реакции (такие процессы относят к механохимическим); во втором случае, наоборот, время механического воздействия и формирования поля напряжений меньше времени химической реакции или же вообще эти процессы разделены во времени (механическое активирование). Обычно при активировании энергия запасается в виде дефектов кристаллов. Определенную роль в ускорении реакций играет также постоянное обновление реакционной поверхности твердого вещества.

При механическом воздействии могут протекать химические реакции различного типа:

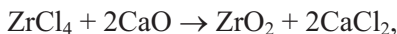
- термического разложения;
- дегидратации;
- твердофазного синтеза;
- обмена;
- восстановления;
- окисления или восстановления газами;
- гидрирования;
- нитридирования;
- образования сплавов;
- диспропорционирования.

Примерами процессов механоактивируемого термического разложения являются реакции карбонатов:  $\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO} + \text{CO}_2$ . Дегидратация протекает, например, по реакции  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ .

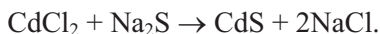
С помощью механохимии осуществлен твердофазный синтез из простых веществ боридов, карбидов, силицидов и сульфидов. Так, при 48-часовой обработке в планетарной шаровой мельнице из смеси порошков металлов с сажей синтезированы монокристаллические TiC, ZrC, VC и NbC с размером частиц  $\sim 7$  нм.<sup>153</sup>

<sup>153</sup> В отдельных случаях (смеси Ti–C, Nb–C, Zr–B) возможно инициирование взрывного взаимодействия. Однако для получения частиц  $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$  размером 2–5 нм, агрегированных в сферические частицы диаметром 300 нм, из порошков микрометрового размера требуется почти 200 ч. Реакции металлов с газами также протекают очень медленно. Так, нитридирование Nb или Ta требует длительного (десятки часов) помола.

Оксиды получены по различным реакциям типа<sup>154</sup>



В условиях механоактивации протекают и обменные реакции:



В последнем случае после активирования в течение 1 ч и промывания водой получены частицы CdS размером 4–8 нм. Наночастицы Cu, Fe, Ni, Co размером 5–50 нм получены восстановлением Na в присутствии NaCl. Окисление газами протекает с участием O<sub>2</sub> ( $2\text{M}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{M}_2\text{O}_3$ ), CO при атмосферном давлении ( $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4$ ) и других газов-окислителей.

Примером гидрирования является реакция образования гидрида Mg, а также насыщение водородом сплавов FeTi, LaNi<sub>5</sub>, MgYNi<sub>4</sub>. Нитридирование протекает при активировании Si в

<sup>154</sup> Реакция разложения Ni(OH)<sub>2</sub> при 200–400 °C требует времени (несколько часов) и позволяет получать частицы с размером до 10 нм. Реакция в присутствии NaCl протекает быстрее. Хлорид натрия предотвращает агрегирование наночастиц продукта и легко может быть отмыт водой. Наночастицы ZrO<sub>2</sub> размером 4–5 нм получены при механоактивировании смеси ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O с NaOH, нагревании до 400–600 °C и отмывке NaCl (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН). Из оксидов получены ферраты ( $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), титанаты ( $\text{BaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$ ) и другие металлаты. Вместо оксидов в подобных реакциях могут использоваться гидроксиды и карбонаты. Для получения металлатов предложено использовать смеси гидроксидов, один из которых обладает кислотными, другой — основными свойствами. Для механохимического синтеза наночастиц NiO используют реакции, проводимые при интенсивном механическом измельчении.



атмосфере  $\text{NH}_3$ , что приводит к образованию  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Возможно образование карбидов.<sup>155</sup> Образование сплавов (примером может служить взаимодействие  $\text{Ni} + \text{Cr}$ ) называют также механическим легированием. Увеличение концентрации дефектов вызывает образование пересыщенных сплавов, которые в обычных условиях не образуются.<sup>156</sup>

Диспропорционирование отмечено при активировании  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2 + \text{VO}_3$ ). В ряде случаев механохимические процессы позволяют синтезировать соединения, которые другими путями не были получены, что доказывает отличие механизмов механосинтеза от синтезов, определяемых диффузией компонентов. Механическое активирование некоторых систем инициирует реакции СВС и может сочетаться с ними<sup>157</sup>. Механохимические процессы пригодны для получения композитов и инкапсулированных наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок из графита.<sup>158</sup>

Механохимические методы пока неэффективны в крупномасштабных, например гидрометаллургических, производствах, однако с успехом могут применяться для получения многих функциональных материалов и наноматериалов, например в фармацевтической промышленности. Энергетический выход механохимического процесса может повышаться и достигать нескольких молей на 1 МДж, если активированное вещество вступает в реакцию не-

---

<sup>155</sup> Активирование в шаровой мельнице в течение 100 ч крупнозернистых порошков W, Co и графита приводит к образованию смеси наночастиц WC и Co размером 11–12 нм. Спекание этой смеси протекает при более низких температурах, чем смеси обычных порошков. Различные наноструктурированные композиционные материалы с добавками наночастиц SiC на основе Al или Cu получены в высокоинтенсивных мельницах в Московском институте стали и сплавов.

<sup>156</sup> В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН механохимическим методом получены пересыщенные твердые растворы Cu–Sn, Cu–In, Cu–Hg, Ni–Ge, Ni–Al, Ni–Bi, Ni–Sn, Ni–In, Fe–Sn, обладающие избыточной свободной энергией. Механохимическим методом получены сплавы металлов (FeNi, FeAl) с размерами 5–15 нм.

<sup>157</sup> После кратковременного активирования инициируются реакции в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al--Fe}$  и  $\text{Al}$  (65 ат. %)–Cu (20 ат. %)–Fe (15 ат. %).

<sup>158</sup> Взаимодействие C или BN с металлами (Ag, In, Zr, Mo, W, Fe, Co, Ni и др.) в условиях механического активирования с последующим отжигом позволяет получать наночастицы металлов в оболочке из C или BN.

посредственно в активаторе. Некоторые экзотермические твердофазные реакции удастся при этом проводить при довольно низких температурах, а иногда — инициировать даже при комнатной температуре.

*Сонохимический синтез*, при котором акустическая кавитация генерирует локальные горячие зоны с очень высоким градиентом температур и давлений, основан на явлениях, описанных в разд. 5.2.1. При облучении (озвучивании) происходит диссоциация растворителя, растворенных веществ или разложение твердых веществ. Повышается реакционная способность ионов, что способствует протеканию реакций на поверхности. Можно выделить три реакционных зоны сонохимических реакций: внутренняя область газовых пузырьков, приповерхностный слой жидкости у пузырьков и свободный от пузырьков объем жидкости. В каждой зоне условия резко отличаются.

Наиболее детально изучены сонохимические реакции в водных растворах. Кавитация вызывает разложение воды на  $H_2$  и  $H_2O_2$ , образование пероксидов и свободных радикалов, инициирует окислительно-восстановительные и радикальные реакции. В подкисленных водных растворах в присутствии воздуха ультразвуковая обработка вызывает окисление  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$ , окисление  $I_2$  до  $I^-$ , восстановление  $Ce(IV)$  до  $Ce(III)$ .<sup>159</sup> В водно-органических (например, спиртовых) растворах УЗ-обработка ведет к образованию вторичных радикалов, например  $RO$ . Наибольшие возможности реализуются при проведении химических превращений сонохимическим методом с использованием органических растворителей.<sup>160</sup>

<sup>159</sup> За счет выделения водорода из воды соли  $Au$  и  $Ag$  восстанавливаются до наночастиц металлов, а  $Ti$  может гидрироваться водой. При частоте 19.5 кГц и мощности 600 Вт раствор  $FeCl_3$  (300 мл) при 70 °C использовали для нанесения на сферические частицы полиакрилата ферритового покрытия.

<sup>160</sup> Удастся проводить разложение металлоорганических веществ с образованием наночастиц. Наночастицы  $Co$  получены из раствора  $Co_2(CO)_8$  в толуоле и из раствора  $Co(CO)_3(NO)$  в декане, наночастицы  $Fe$  и  $Fe_2O_3$  — из органических растворов  $Fe(CO)_5$ . Сонохимическое разложение в растворе органических предшественников позволяет синтезировать наночастицы ферритов —  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$ . Для этого используют, например, интенсивное озвучивание растворов  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni(CO)_4$ ,  $Ba[COOCH(C_2H_5)C_4H_9]_2$  в декане или декалине.

Очень малые размеры образующихся твердых частиц обусловлены высокими скоростями закаливания (до  $10^{11}$  К/с), что часто приводит к выделению аморфных продуктов. Регулирование размера частиц достигается изменением концентрации реагентов, давления и длительности обработки. Ультразвуковое активирование в ходе золь–гель-процесса позволяет получать необычно плотные гели, содержащие частицы диаметром 1–2 нм. Механохимического эффекта можно добиться и без использования мельниц и звуковых генераторов: например, при соударении встречных высокоскоростных струй. Испытываются комбинированные методы, включающие механическое измельчение и последующее использование полученных наночастиц для проведения процессов СВС.

*Детонационный синтез* можно использовать не только для получения наноалмаза (разд. 5.2.1), но также для выделения из металлов и гидроксидов нанопорошков оксидов Mg, Zn, Al, Ti и Zr. В атмосфере  $\text{CO}_2$  получены, например, нитевидные кристаллы MgO. Синтезированы наночастицы стабилизированного  $\text{ZrO}_2$  со средним размером 30 нм.

*Эрозионно-взрывные технологии* (разд. 5.2.1) при проведении в водных растворах дают возможность получать своеобразные хелатные комплексы металлов, в которых наночастицы металлов окружены гидратной оболочкой.<sup>161</sup>

*Микроволновое облучение* используют в качестве эффективного источника энергии с конца 1940-х гг. Это излучение охватывает диапазон частот от 300 МГц до 30 ГГц, включает область СВЧ-излучения и не обладает ионизирующим действием. Нагревание осуществляется очень быстро, является бесконтактным и безынерционным. Микроволны (МВ) действуют на свободные (электроны, вакансии, ионы) и связанные (диполи) заряды в веществе, вызывая их перемещение и выделение тепла. Глубина проникновения излучения зависит от природы нагреваемого вещества (электронная и ионная проводимость, диэлектрическая проницаемость и теплопроводность), частоты и мощности излучения и

---

<sup>161</sup> Коллоидные растворы хелатных комплексов Ag, Cu, Zn, Co и Mg выпускаются на Украине и могут применяться в медицинских целях.

может меняться от микрометров (электропроводные медь и графит) до метров и десятков метров (полимеры, керамика).

Микроволновое активирование распространено в двух основных вариантах: для газов (МВ-плазменный синтез) и для конденсированных сред. Первый вариант входит в группу процессов химического осаждения из газовой фазы (разд. 5.3.1). Ниже рассмотрен второй вариант.

Диссипация микроволновой энергии единицей объема вещества выражается уравнением:

$$P = c|E|^2 f \varepsilon'' = c|E|^2 f \varepsilon' \operatorname{tg} \delta,$$

где  $c$  — постоянная,  $E$  — электрическое поле в материале,  $f$  — частота излучения,  $\varepsilon'$  — диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon''$  — постоянная диэлектрических потерь,  $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . Наиболее важным параметром микроволнового активирования является  $\varepsilon''$  (табл. 5.8).

Таблица 5.8

**Физические свойства некоторых растворителей,  
применяемых при микроволновом активировании**

Вещество	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\operatorname{tg} \delta$
Вода	100	78.3	12.3	0.157
Метанол	65	32.7	20.9	0.639
Этанол	78	24.3	6.1	0.200
ДМФА	153	36.7	—	—
Этиленгликоль	198	41.0	41.0	1.000
МП	202	32.0	8.9	0.277

ДМФА — N,N'-диметилформамид, МП — N-метилпирролидон.

Вода, состоящая из дипольных молекул, легко нагревается при МВ-облучении. Спирты, ДМФА, этиленгликоль также имеют высокие значения  $\varepsilon''$  и к тому же обладают восстановительным действием. Они служат идеальными растворителями для синтеза наночастиц многих металлов (Ag, Au, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Rh), сплавов (PtRu), оксидов ( $\text{TiO}_2$ ) и халькогенидов ( $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ), а также структур «ядро-оболочка»

(Au/Pt) в присутствии ПАВ (например, поливинилпирролидона). В некоторых случаях возможно объемное кипение растворителя.

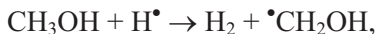
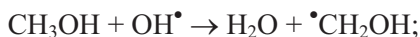
Полярные апротонные растворители, интенсивно поглощающие МВ-излучение, передают энергию к реагентам косвенным путем. Неполярные растворители ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , алканы) прозрачны для микроволн, и реагенты взаимодействуют с микроволнами непосредственно. Быстро и до высоких температур нагреваются графит, оксиды многих переходных металлов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}_x$ ), некоторые полупроводники ( $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ). Поглощательная способность соединений может сильно меняться в зависимости от температуры и с изменением состава в ходе химических превращений.

С помощью МВ-излучения можно инициировать синтез нанодисперсных оксидов металлов по реакциям осаждения, гидролиза и «мокрого сжигания», а также при осуществлении золь-гель-процесса (о двух последних см. разд. 5.3.1) и в гидротермальных условиях. МВ-излучение значительно ускоряет многие реакции химического модифицирования и функционализации углеродных нанотрубок. Поскольку механизм разогревания с помощью МВ-излучения отличается от обычного нагревания, химические реакции могут осуществляться по-разному и приводить к образованию продуктов различной морфологии, степени кристалличности и состава. Созданы лабораторные и промышленные установки для проведения химических процессов с МВ-облучением. Они работают в режиме непрерывного или (что более подходит для контроля температуры) импульсного излучения.

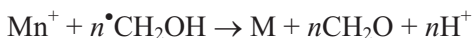
Комбинированные процессы часто осуществляют с *плазменным активированием*. В табл. 5.9 приведены примеры процессов, разработанных в Институте металлургии им. А. А. Байкова РАН.

*Радиационное активирование* химических реакций синтеза наночастиц обычно предполагает использование  $\gamma$ -облучения (например, при реализации метода обратных мицелл или применения водных растворов солей металлов и растворимых полимеров). Молекулы воды при поглощении энергии излучения генерируют реакционно-способные частицы: гидратированные электроны (имеют наиболее отрицательный редокс-потенциал), протоны и гидроксил-ионы. Одни частицы оказывают восстановительное (электроны, протоны), другие — окислительное (гидроксил-ионы) действие на соли метал-

лов. Для удаления окислителей в исходный раствор добавляют спирты или формиаты. Спирты реагируют по уравнениям



а радикал  ${}^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  действует как восстановитель



и превращается в формальдегид.

Таблица 5.9

**Процессы получения нанопорошков металлов и их соединений**  
( $d_{\text{ср}}$  — средний размер частиц)

Нанопорошок	$d_{\text{ср}}$ , нм	Процесс
W, Mo	30–200	восстановление оксидов в $\text{H}_2$ -содержащей плазме
Ni, Co	80–200	то же
Nb	30–200	восстановление $\text{NbCl}_5$ в $\text{H}_2$ -содержащей плазме
Ta	10–150	восстановление $\text{TaCl}_5$ в $\text{H}_2$ -содержащей плазме
VC, $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , WC	30–200	взаимодействие оксидов с $\text{CH}_x$ в плазме
TiC	20–200	взаимодействие $\text{TiCl}_4$ с $\text{CH}_x$ в $\text{H}_2$ -содержащей плазме
NbC, TaC	10–80	взаимодействие $\text{MCl}_5$ с $\text{CH}_x$ в $\text{H}_2$ -содержащей плазме
TiN	40–100	взаимодействие Ti с азотной плазмой
TiCN	20–200	взаимодействие $\text{TiCl}_4$ с метано-воздушной плазмой
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MO}_x$	10–100	окисление металлов в воздушной плазме

Таким путем получают наночастицы металлов (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ni, Co, Pt, Ru, Rh, Pd), сплавов (Cd–Ag, Ag–Au), оксидов (Cu<sub>2</sub>O, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), халькогенидов (CuS, ZnS, ZnSe, CdSe, PbS), а также Ge. Частицы, как правило, имеют сферическую форму и несут отрицательный заряд. На их выход влияет химический состав исходной соли. Метод позволяет синтезировать частицы с оболочкой из другого металла.<sup>162</sup> Состав и природа активных частиц, образующихся при облучении, зависят от состава растворителя. Активирование  $\alpha$ -излучением используется реже.

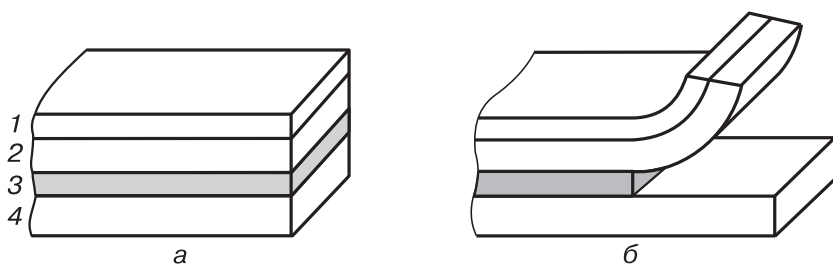
Метод получения нанотрубок (НТ) рулонной структуры, упомянутый в разд. 3.3, основан на использовании *молекулярно-лучевой эпитаксии* для получения очень тонких (один-два молекулярных слоя) гетерогенных пленок A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> или Si/GeSi. Пленки напыляют на подложку, покрытую слоем легкорастворимого вещества. При подтравливании подложки напряжения, возникающие при образовании пленок на границе пленка/подложка или пленка 1/пленка 2, вызывают их самопроизвольное скручивание (рис. 5.56). Диаметр  $D$  получаемых НТ можно регулировать, меняя толщину осаждаемых слоев. В предположении о равенстве модуля Юнга двух веществ диаметр определяется по формуле:

$$D = \frac{1}{3\Delta a/a} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 d_2},$$

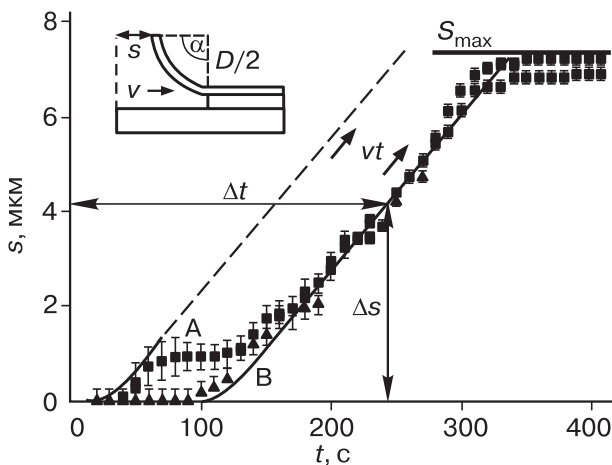
где  $d_1$  и  $d_2$  — толщина каждого из слоев,  $\Delta a/a$  — несоответствие параметров кристаллической решетки. Формула справедлива при  $d$  больше четырех мономолекулярных слоев.

Таким путем обычно получают НТ рулонной структуры, причем число слоев может задаваться и достигать нескольких десятков. Метод может применяться для получения двухслойных НТ из металлов. Разработаны приемы, позволяющие очень точно регулировать длину и диаметр НТ, а также их положение на подложке. Скорость сворачивания вначале возрастает, становится

<sup>162</sup> Путем радиационно-химического восстановления из растворов Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и NaCOOH получены сферические частицы Co диаметром 2–4 нм, из растворов Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и изопропилового спирта — сферические частицы Ni такого же размера, а при  $\gamma$ -радиолизе KCu(CN)<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub> в присутствии восстановителей — наночастицы Cu и Ag.



**Рис. 5.56.** Схема формирования нанотрубок с использованием принципа структурного несоответствия слоев: *а* — исходная пленочная структура, *б* — начальная стадия образования нанотрубки; 1 — пленка GaAs, 2 — пленка InAs, 3 — вытравливаемая пленка, 4 — подложка

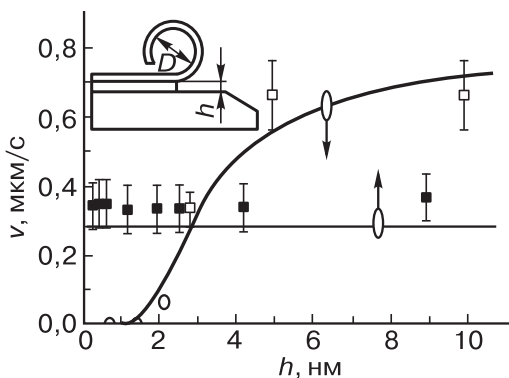


**Рис. 5.57.** Зависимость расстояния  $s$  до границы формирующейся трубки (показано на врезке) от длительности травления<sup>163</sup>

постоянной и затем падает до нулевой. Толщина вытравливаемого слоя также влияет на скорость сворачивания и определяет диаметр рулона (рис. 5.57 и 5.58).

<sup>163</sup> Рис. 5.57 и 5.58 заимствованы из работы: Deneke Ch., Schmidt O. G. Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 2914–2916.





**Рис. 5.58.** Зависимость скорости сворачивания, выраженной как  $\Delta s/\Delta t$ , от толщины расходуемого слоя  $h$

Ряд одномерных наноматериалов может быть получен методом электроформования. Этот метод широко используется для производства полимерных волокон и основывается на создании в струе исходного расплава (раствора) электрического потенциала и истечении струи из сопла малого диаметра под действием электрического поля.<sup>164</sup> При получении тонких пленок используют, например, молекулярные пучки разлагающихся соединений (в частности, иодидов металлов для осаждения металлов) или два молекулярных источника (осаждение полупроводниковых соединений). Нанометрические поры с заданным диаметром и распределением могут быть сформированы сфокусированным электронным пучком с последующим химическим травлением.<sup>165</sup> К комбинированным методам получения пористых материалов можно отнести выделение ксерогелей путем вакуумной сублимационной сушки или сушки в сверхкритических средах гидрогелей и органогелей. Таким методом, в частности, получен новый материал — ксерогель из углеродных нанотрубок.

<sup>164</sup> Нановолокна оксидов металлов получают из расплавов полимеров, содержащих предшественники оксидов, при удалении полимеров из композитного волокна. Для получения нановолокон  $\text{TiO}_2$  применяют, например, раствор тетраоксиизопророксида титана  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  и поливинилпирролидона в 2-пропанол.

<sup>165</sup> Облучение подложки из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  вызывает разложение нитрида, а последующее селективное химическое травление Si — образование пор. Диаметр пор определяется длительностью облучения и может меняться в пределах 17–200 нм.

## 5.6. Матричные методы

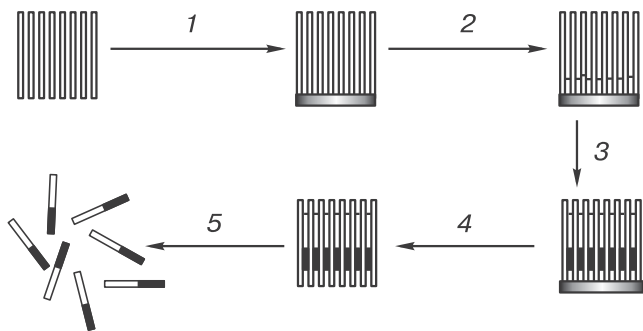
Многие матричные методы основаны на процессах, описанных выше. Такие методы могут быть использованы для получения частиц различной формы, включая мезопористые мембраны, полые наносферы, наностержни и нанотрубки. Одним из требований при получении полых наночастиц служит различие в устойчивости веществ, образующих соответственно матрицу и покрытие, при последующих химических операциях. При травлении матрица удаляется. Матрицы могут быть *мягкими* и *жесткими*. В первом случае это мицеллы, образующиеся при взаимодействии молекул ПАВ, и длинноцепочечные блок-сополимеры, во втором — мембраны, пористые тела (например, цеолиты) и частицы определенной формы. Чтобы различать мягкие и жесткие матрицы предложены термины «*эндоматрица*» и «*экзоматрица*». Выделяют также *расходуемые* матрицы. В классе жестких матриц можно выделить *молекулярные* (оксидные бронзы, цеолиты).

Матричные методы с использованием пористых тел включают такие процессы, как

- ионный обмен (с последующим восстановлением или гидролизом);
- импрегнирование жидкостями, растворами или дисперсиями (с последующим термическим разложением, пиролизом или выпариванием);
- адсорбция газов и паров;
- адсорбция из жидкой фазы;
- термическое разложение или пиролиз летучих веществ.

Трековые мембраны и пористый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (разд. 5.2.4) относятся к экзоматрицам для синтеза одномерных частиц путем термического разложения и пиролиза жидкостей, химического осаждения из газовой фазы, восстановления или щелочного гидролиза растворимых солей.

Используют также электрохимическое осаждение — простой и эффективный метод, который требует предварительного напыления на одну сторону мембраны электропроводного слоя (рис. 5.59). Во избежание распухания кончиков наностержней и образования грибообразной структуры сначала наносят расходуемый металл, который впоследствии удаляют травлением. Длина получаемых на-

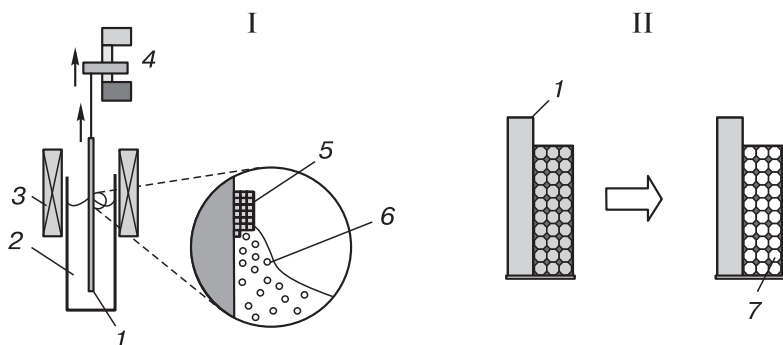


**Рис. 5.59.** Обобщенная схема синтеза наностержней электрохимическим осаждением с использованием мембраны: 1 — напыление тонкопленочного электрода, 2 — нанесение расходного металла, 3 — нанесение целевого металла или целевых металлов, 4 — растворение электрода и расходного металла, 5 — растворение мембраны [70]

ночастиц легко регулируется суммарной величиной заряда. Метод пригоден для синтеза наностержней переменного состава. Для многосегментных наностержней используют импульсное осаждение, подбирая состав растворов, длительность импульсов и напряжение.<sup>166</sup>

Твердыми матрицами могут служить также наночастицы кремнегеля, латекса и металлов, мезо- и микропористые материалы. Большое число наноматериалов получено с использованием молекулярного сита МСМ-41 (разд. 3.4). Полимерные микросферические частицы и пенистые полимеры использованы, в частности, для получения макро-мезопористых  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , а также смешанных оксидов. Формирование структур из наночастиц  $\text{SiO}_2$  с трехмерно упорядоченными порами диаметром 40–1000 нм (фотонные кристаллы) достигают вытягиванием подложек (разд. 5.2.2 и 5.3.2) из дисперсии, содержащей наночастицы  $\text{SiO}_2$  диаметром 5 нм и наночастицы полистирола большего диаметра. Отжиг

<sup>166</sup> Электрохимическим методом получены нанопроволоки Au, Ag, Sn, Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Pb, Fe, Bi. Последовательное осаждение слоев Cd и Se позволяет синтезировать наностержни CdSe. Гидролитические реакции приводят к образованию оксидов Si, Zn, Cu и Fe, монокристаллических наностержней  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ , а также  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{MnF}_3$ ,  $\text{KMnF}_3$ . Применяют также осаждение с помощью золь–гель-метода.



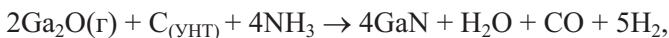
**Рис. 5.60.** Схема процесса получения пленки из  $\text{SiO}_2$  с упорядоченно расположенными порами методом погружения подложки: *I* — нанесение пленки из дисперсии микрошаров полистирола в коллоидном растворе, содержащем производное Si; *II* — изменение структуры при отжиге. 1 — подложка, 2 — дисперсия, 3 — нагреватель, 4 — мотор, 5 — трехмерная структура, 6 — микрошары полистирола, 7 — пористый  $\text{SiO}_2$  [71]

полученной пленки при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к удалению полистирола (рис. 5.60). Фотонные кристаллы получают также методом инфильтрации паров (разд. 5.3.4, с. 297).

Матричный синтез применяют для получения полых наноструктур. Так, наночастицы Ag могут служить матрицей для получения полых наночастиц Au, Pt и других благородных металлов при использовании гальванического процесса:



Таким же путем можно получать сплавы. Матрицей для получения нанотрубок и наностержней многих простых веществ и соединений служат углеродные нанотрубки. Так, наностержни GaN получены по реакции:



причем для синтеза использовали смесь Ga с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (пары  $\text{Ga}_2\text{O}$  транспортировали к УНТ при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в токе  $\text{NH}_3$ ). Для обеспечения гомогенного образования зародышей новой фазы поверхность матрицы иногда модифицируют путем прививки к ней химических функциональных групп или адсорбции какого-либо вещества.

Для синтеза наночастиц можно использовать ионообменные смолы.<sup>167</sup> Часто используют метод золь–гель, а также послойное осаждение из растворов, химическое осаждение из газовой фазы, физические методы. В ряде процессов используют двойной матричный синтез. Так, на мембрану из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  напыляют Pd-катализатор, заливают мономером метилакрилата, полимеризуют его, растворяют оксид и наносят металлы, получая мембраны из Co или Ni. Можно также сначала применять эндоматрицы и затем — полученные реплики в качестве экзоматриц (см. разд. 5.2.4, сноска <sup>47</sup>).<sup>168</sup>

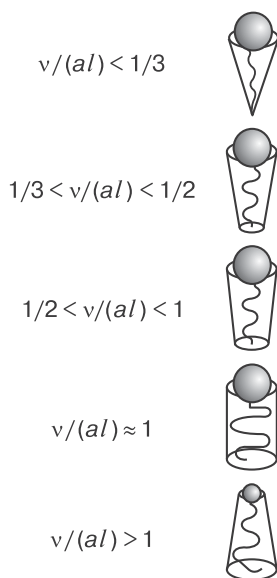
С целью получения наночастиц с контролируемым размером и узким распределением по размерам используют обратные мицеллы и стабилизированные ПАВ микроэмульсии «вода в масле».<sup>169</sup>

---

<sup>167</sup> Насыщение смолы Дауэкс ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с последующим гидролизом NaOH позволило получить частицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  размером 1–7 нм. С помощью процессов ионного обмена синтезированы наночастицы Pd, CdS, ZnS и др. на углеродных нанотрубках с предварительно привитыми карбоксильными группами. Разнообразные наностержни получены во внутренней полости нанотрубок.

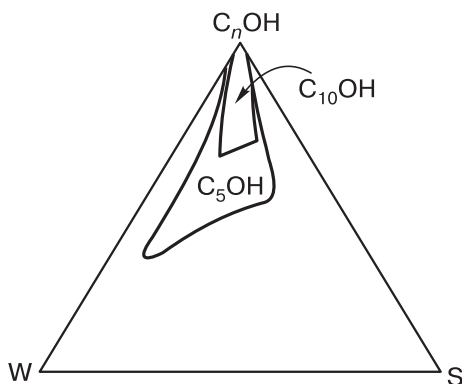
<sup>168</sup> Первые синтезы с применением мягких матриц относятся к 1971 г., когда с помощью тетраэтилоксисилана и алкилтриаммония в США была получена упорядоченная гексагональная структура  $\text{SiO}_2$ . Однако продукт не был охарактеризован, хотя и запатентован. В начале 1990-х гг. специалисты фирмы Mobil использовали цетилтриаммонийбромид в гидротермальных условиях для синтеза молекулярного сита M41S щелочным гидролизом. В то же время подобные синтезы были проведены в Японии.

<sup>169</sup> Специалисты разделяют понятия «обратная мицелла» (трехкомпонентная система) и «микроэмульсия» (четырёхкомпонентная система), однако для упрощения в тексте учебного пособия такого деления не проведено. В 1943 г. в английском журнале *Nature* появилась статья Хоара и Шулмана с описанием гомогенного прозрачного, оптически однородного коллоидного раствора, состоящего из воды, масла (жидкий длинноцепочечный углеводород) и двух ПАВ (цетилтриаммонийбромид и спирт или амин). Раствор они назвали микроэмульсией и предложили строение структур, обозначенных ими как обратные мицеллы. Диаметр мицелл составлял 0,6–8 мкм. Авторы указали, что ориентация молекул ПАВ не является случайной и позволяет сформировать сферические агрегаты, в которых второе ПАВ снижает силы отталкивания положительно заряженных «головок» первого ПАВ. Устойчивость обратных мицелл связана с ион-дипольным и диполь-дипольным взаимодействием. Позднее было показано, что ориентация молекул в обратных мицеллах минимизирует поверхностное натяжение между агрегатами и делает систему термодинамически стабильной. Первый синтез с использованием обратных мицелл был проведен в 1982 г.

**Рис. 5.61.** Молекулы ПАВ различной формы

Мягкие матрицы имеют свои особенности. Амфифильные молекулы (ПАВ или некоторые блок-сополимеры, см. рис. 5.47) при растворении в воде и достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в процессе самоорганизации образуют сферические мицеллы. Форма мицелл зависит от свойств молекул ПАВ: площади полярной головной группы  $a$ , объема  $v$  и длины  $l$  гидрофобной цепочки. Типичные формы молекул показаны на рис. 5.61. Мицеллы могут быть сферическими, цилиндрическими или слоистыми. Из геометрических соображений при  $a \geq 3v/l$  устойчивы сферы, при  $a \geq 2v/l$  — цилиндры, при  $a \geq v/l$  — двойные слои. Размер мицеллы связан с числом агрегированных молекул ПАВ ( $N$ ). Для сферических мицелл радиусом  $r$  справедливо выражение:  $N = 4\pi r^3/(3v)$ . Значение  $r$  может быть весьма низким (2–5 нм).

Обратные мицеллы могут содержать два ПАВ, причем вторым служит обычно спирт. Области существования таких мицелл зависят от выбора ПАВ — фазовые диаграммы могут быть простыми (рис. 5.62) и сложными. Принято считать, что обратные мицеллы представляют собой однородно распределенные в неполярном растворителе наноразмерные капли полярной жидкости с оболочкой из



**Рис. 5.62.** Области существования обратных мицелл в системах с деканолом и пентанолом [76]

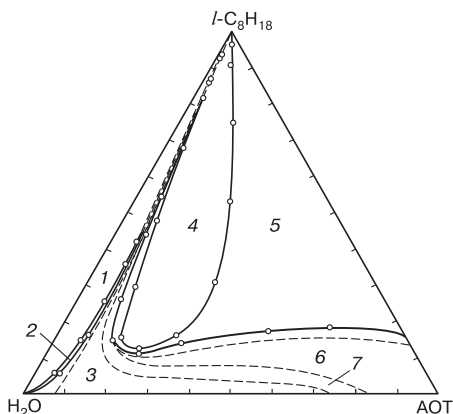
монослоя ПАВ. Однако проведенные сравнительно недавно попытки моделировать такую структуру показали, что в действительности она представляет собой мультимолекулярный агрегат, в котором «головки» молекул ПАВ неполностью покрывают водную поверхность мицеллы [90].

ПАВ (стабилизатор, эмульсификатор) — вещество, молекулы которого содержат полярные и неполярные части. При малых концентрациях оно растворяется в воде или масле в виде мономеров, но при достижении ККМ образует мицеллы. В случае обратных мицелл обычно ККМ не достигается, поскольку число агрегатов мало. Вместе с тем, обратные мицеллы образуются при определенных соотношениях компонентов. На рис. 5.63 показана фазовая диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}$ –изооктан–бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ).

Радиус обратной мицеллы  $R_m$  связан с объемом ПАВ и воды в мицелле ( $V_{\text{ПАВ}}$  и  $V_{\text{в}}$ ), площадью молярной межфазной поверхности ПАВ/масло ( $\Sigma_{\text{ПАВ}}$ ) и молярным отношением ( $\omega_0$ ) воды и ПАВ (водное число):

$$R_m = 3V_{\text{ПАВ}}/\Sigma_{\text{ПАВ}} + 3V_{\text{в}}\omega_0/\Sigma_{\text{ПАВ}}.$$

Экспериментально установлено, что  $R_m$  при  $\omega_0 \geq 10$  увеличивается пропорционально содержанию воды. При  $\omega_0 \leq 10$  величина  $R_m$  также зависит от  $\omega_0$ , но в меньшей степени (изменение  $\omega_0$



**Рис. 5.63.** Фазовая диаграмма системы вода–изооктан–АОТ при 15 °С: 1 — Wm + O, 2 — Wm, 3 — ламелярные жидкие кристаллы, 4 — Om + W, 5 — Om, 6 — обратные гексагональные жидкие кристаллы, 7 — вязкая изотропная смесь; W, O, Wm и Om — соответственно, вода, масло, водная и масляная микроэмульсия<sup>170</sup>

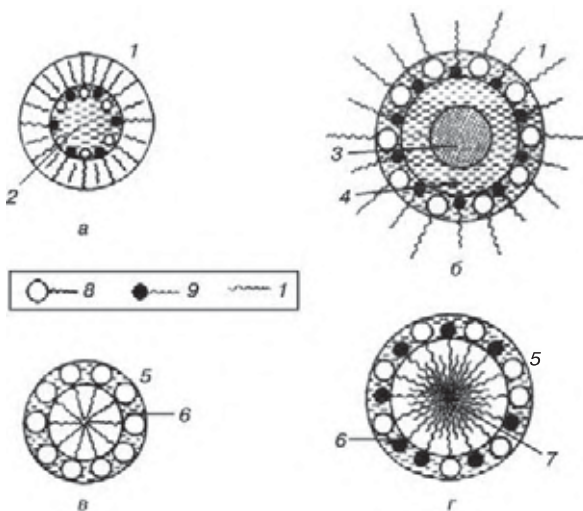
от 4 до 8 приводит к увеличению размера кристаллитов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  от 81 до 96 нм).

Микроэмульсии отличаются от нормальных и обратных мицелл более сложным строением (рис. 5.64). В общем случае микроэмульсии находятся в равновесии с избытком либо воды, либо масла, либо воды и масла и подразделяются на четыре формы, так называемые формы Винзора. На практике чаще всего используют форму Винзора II с мицеллами «вода в масле» в равновесии с водной фазой.

Синтез в обратных мицеллах подразделяется на две группы: взаимодействие при коагуляции двух типов мицелл, содержащих разные реагенты (двухкомпонентный метод), и взаимодействие содержимого мицелл с веществом, растворенным в сплошной фазе (однокомпонентный метод). Растворенное в органической фазе вещество может быть жидкостью или газом. Кроме того, при однокомпонентном методе возможно превращение растворенного в воде вещества под действием радиолиза и фотолиза.

<sup>170</sup> По данным работ [65] и Kunieda H., Shinoda K. J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. P. 577–583.

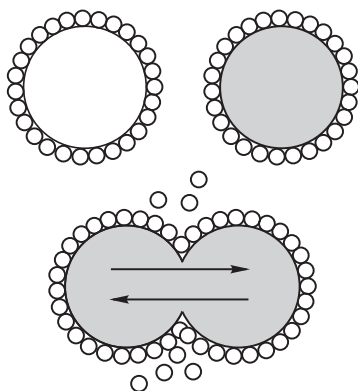




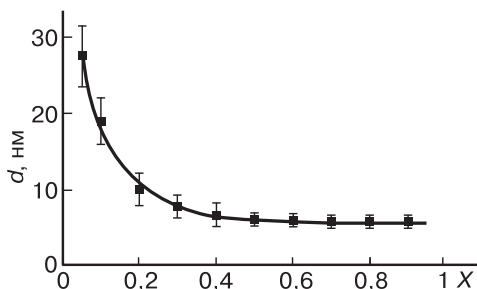
**Рис. 5.64.** Строение обратной мицеллы (а), микроэмульсии «вода в масле» (б), нормальной мицеллы (в) и микроэмульсии «масло в воде» (г): 1 — масло; 2 — ядро, содержащее молекулы воды, прочно удерживаемые амфифильными группами; 3 — свободная вода; 4 — слой удерживаемой воды; 5 — вода; 6 — гидратированный слой; 7 — масло в ядре; 8 — первое ПАВ; 9 — второе ПАВ [76]

Малый размер обратных мицелл определяет их постоянное броуновское движение, в ходе которого они сталкиваются. Примерно 0.1 % столкновений приводит к образованию неустойчивых димерных мицелл, выбросу части ПАВ в объем и обмену водными фазами (рис. 5.65). Затем димеры вновь распадаются с образованием пары мицелл, примерно равных по объему. Если в состав водных растворов входят соответствующие реагенты, обратные мицеллы играют роль микрореакторов для осаждения наночастиц. Описано множество реакций, проводимых в микроэмульсиях.<sup>171</sup>

<sup>171</sup> Путем взаимодействия в микроэмульсиях растворов солей металлов с восстановителями ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) получены наночастицы металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Rh}$ ) и сплавов ( $\text{FeNi}$ ,  $\text{FePt}_x$ ) размером 1–30 нм (иногда до 300 нм). По реакциям нитратов и хлоридов со щелочами выделены оксиды металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), металлаты и сложные оксиды ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и др.) размером 3–40 нм (до 200 нм). Описано получение халькогенидов, фторидов и хлоридов.



**Рис. 5.65.** Схема взаимодействия двух обратных мицелл [65]

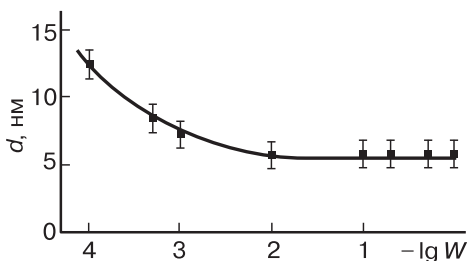


**Рис. 5.66.** Зависимость среднего диаметра частиц  $\text{BaSO}_4$  от молярного отношения растворов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (модель)<sup>172</sup>

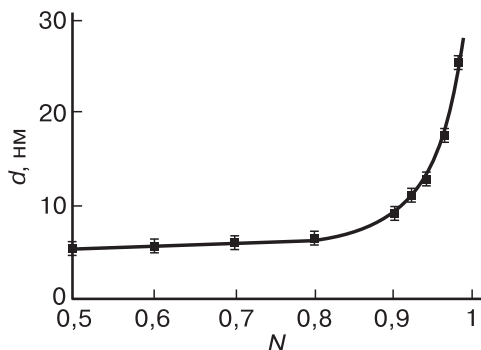
Как показано моделированием на примере осаждения  $\text{BaSO}_4$ , размер получаемых наночастиц зависит от молярного соотношения реагентов (рис. 5.66), от скорости подачи растворов (рис. 5.67) и от соотношения объемов реагентов (рис. 5.68). Исследования показали, что повышение размера частиц достигается с ростом концентрации реагента и размера капли, при увеличении гибкости пленки ПАВ введением добавок других ПАВ (спирты), а также при

<sup>172</sup> Рис. 5.66, 5.67 и 5.68 позаимствованы из работы: Voigt A. et al. Evaluation of Operational Process Parameters for Nanoparticle Precipitation in Microemulsion Using a Monte-Carlo Simulation Approach.

Электронный ресурс <http://www.physast.uga.edu/~andreas/votrag/AICHe2004.pdf>



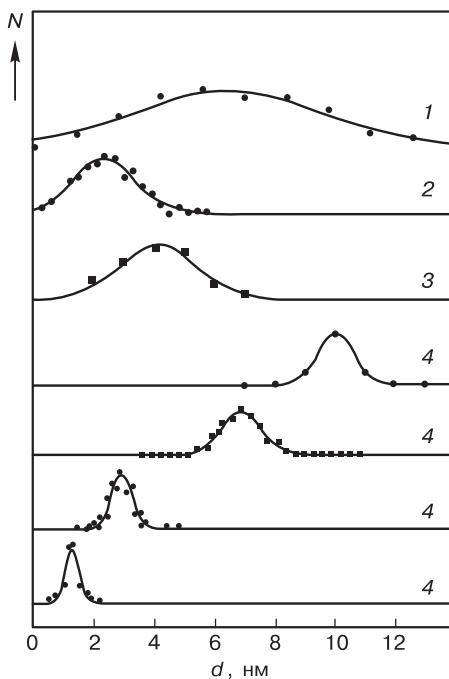
**Рис. 5.67.** Зависимость среднего диаметра частиц  $\text{BaSO}_4$  от скорости подачи растворов (модель)



**Рис. 5.68.** Зависимость среднего размера частиц  $\text{BaSO}_4$  от начального объемного отношения реагентов (модель)

снижении концентрации осадителя. В то же время синтез в обратных мицеллах и микроэмульсиях не всегда приводит к соответствию размера и формы твердого продукта с размером внутренней полости. Известны случаи образования в этом процессе наностержней, нановолокон, игольчатых и даже звездообразных частиц. Некоторые разновидности метода позволяют синтезировать луковичные, оболочечные, слоистые и полые наночастицы. Метод может использоваться для формирования одно-, двух- и трехмерных сверхрешеток. Размер наночастиц Pt, Pd, Ir, Rh вне зависимости от выбора ПАВ и водного числа обычно составляет 2–5 нм.

Сравнение нескольких методов получения наночастиц Au (рис. 5.69) свидетельствует о довольно узком распределении их по



**Рис. 5.69.** Распределение по размерам наночастиц Au, полученных разными методами: 1 — испарение–десублимация, 2 — испарение–десублимация, 3 — коллоидный метод, 4 — метод обратных мицелл с разными полимерами<sup>173</sup>

размерам при использовании метода обратных мицелл. Адсорбция ПАВ на полученных наночастицах предотвращает их рост. В качестве ПАВ используют бис(2-этилгексил)сульфосукцинат, додецилсульфат натрия, цетилтриметиламмонийбромид, поливинилпирролидон, диэтилсульфосукцинат, Тритон-Х и др. Вторыми ПАВ служат алифатические спирты  $C_6$ – $C_8$ , органическими растворителями — алканы или циклоалканы  $C_6$ – $C_8$ .

Использование метода обратных мицелл и микроэмульсий имеет ограничения, поскольку выход довольно невысок и наночастицы плохо закристаллизованы. Расход ПАВ сравнительно велик,

<sup>173</sup> Ziemann P. et al. Electronic Properties and Chemical Reactivity of Gold Nanoparticles. Report Abstract. Электронный ресурс [http://www.uni-ulm.de/mlo/sprecher\\_ziemann.pdf](http://www.uni-ulm.de/mlo/sprecher_ziemann.pdf)

поскольку в системы необходимо вводить до 20–30 % ПАВ. Полученный продукт необходимо отмывать от ПАВ и органической фазы. Для устранения некоторых недостатков обычных вариантов используют микроэмульсии «вода в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ ». Помимо обратных мицелл и микроэмульсий для синтеза наночастиц могут использоваться везикулы.

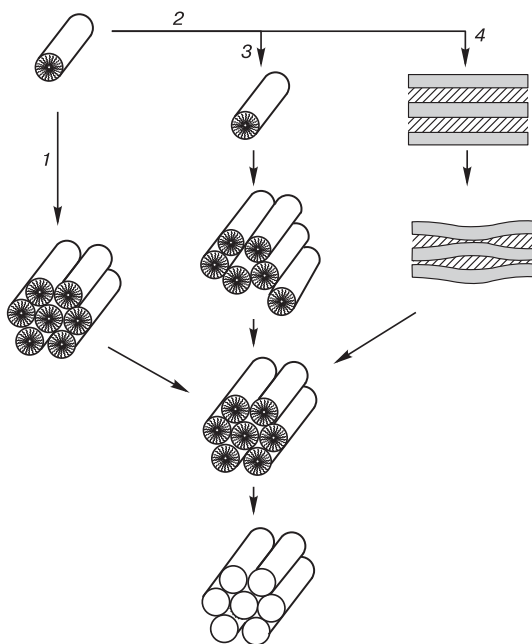
При повышении концентрации мицелл образуются лиотропные жидкие кристаллы, которые имеют дальний порядок и параметры кристаллической решетки в пределах 2–15 нм (зависит от молекулярной структуры, концентрации и температуры). Дальнейшее увеличение концентрации приводит к переходам от мицеллярного раствора к мицеллярной кубической, гексагональной, непрерывной в обе стороны кубической, ламелярной и обратной мицеллярной фазам. Лиотропные жидкие кристаллы служат мягкой матрицей для получения мезопористого кремнезема прямым матричным методом путем гидролиза и поликонденсации таких соединений, как 2-триметилсилилэтоксикарбонил.<sup>174</sup>

Мезопористый  $\text{SiO}_2$  получают поликонденсацией производных кремния (тетраметоксисилан, тетраэтоксисилан, реже силикат натрия) в присутствии эндоматриц из ПАВ. Контроль диаметра пор осуществляется путем изменения длины углеводородной цепочки ПАВ, а также введением в систему неполярного органического растворителя, например триметилбензола. Молекулы последнего переходят в гидрофобную часть мицелл и способствуют увеличению диаметра мицелл.<sup>175</sup>

Матричный синтез может быть проведен с использованием циклодекстринов — класс олигомеров, образующих супрамолекулярные ансамбли. Мягкими матрицами служат также жидкие кристаллы, ионные жидкости, газовые пузырьки, биомакромолекулы и даже вирусы. Процессы с участием эндоматриц обычно

<sup>174</sup> В 1997 г. при использовании лиотропных жидких кристаллов на основе неионогенного ПАВ  $\text{C}_{16}(\text{EO})_8$  восстановлением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  были впервые получены микро-частицы мезопористой платины ( $\text{EO}$ —этиленоксид). Позднее метод был модифицирован для выделения мезопористых  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ , а также  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ .

<sup>175</sup> Для получения мезопористого  $\text{ZrO}_2$  с относительно высокой удельной поверхностью ( $240\text{--}360 \text{ м}^2/\text{г}$ ) формируют композит, содержащий гидроксид циркония и катионогенное ПАВ — четвертичное аммониевое основание, и затем удаляют ПАВ.

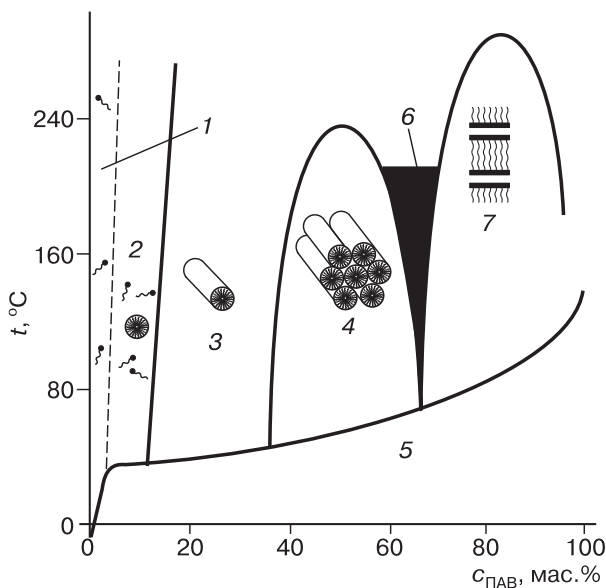


**Рис. 5.70.** Формирование мезопористых структур с использованием жидкокристаллических матриц: 1 — из уже существующей жидкокристаллической фазы; 2 — из покрытых кремнеземом частиц ПАВ, которые превращаются или в цилиндрические мицеллы с упорядоченной либо разупорядоченной структурой (3), или в ламелярные фазы, постепенно переходящие в гексагональную фазу (4)<sup>176</sup>

основаны на явлениях самоорганизации, ведущих к образованию мицелл, везикул и микроэмульсий. Об использовании жидких кристаллов для синтеза наночастиц см. работу [69].

В коллоидных системах, содержащих соединения кремния, самосборка с образованием упорядоченных слоев в тонких пленках происходит при испарении растворителя, в ходе которого наночастицы транспортируются конвективными потоками к фронту испарения, укладываются упорядоченно и соединяются друг с другом за счет поликонденсации. Для укладки углеродных нанотрубок в пленках параллельно друг другу используют также капиллярные эффекты.

<sup>176</sup> Gulians V. V. et al. J. Membrane Sci. 2004. V. 235. P. 53–72.



**Рис. 5.71.** Схематическая фазовая диаграмма системы вода–цетилтриметиламмонийбромид: 1 — идеальный раствор, 2 — мицеллярная фаза, 3 — цилиндрическая мицелла, 4 — агломерат из цилиндрических мицелл, 5 — кристаллы в воде, 6 — кубическая фаза, 7 — ламеллярные жидкие кристаллы<sup>177</sup>

Синтезы с участием жидких кристаллов иллюстрирует рис. 5.70. Для одного из вариантов используют тетраэтилортосиликат и цетилтриметиламмонийбромид. Процесс ведут в щелочной среде при нагревании. Для удаления ПАВ материал прокалывают при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ . Зависимость строения мицелл от концентрации ПАВ показана на рис. 5.71. Мезофазный матричный синтез отличается от обычных операций с использованием тех или иных форм (как, например, при литье металлов). Получающийся материал может быть аморфным в тонком слое ( $\sim 1$  нм), но иметь дальний порядок в размещении пор диаметром до 10 нм. Необычность структуры в том, что она построена из аморфного материала, имеющего периодическую структуру.

<sup>177</sup> Raman N. K. et al. Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1682–1701.

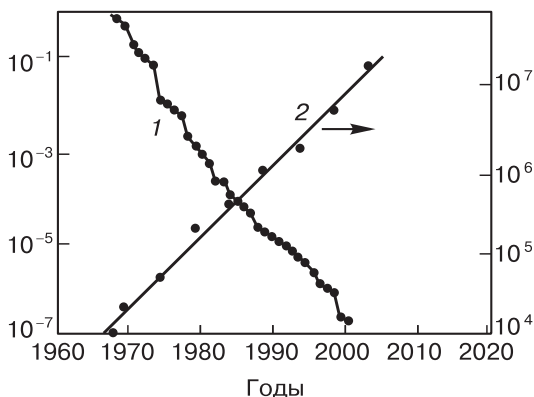
## 5.7. Нанолитография

Литография — способ формирования изображений и структур на подложке. Ее широко используют в планарной технологии интегральных схем. Благодаря совершенствованию методов литографии выполняется закон соучредителя компании Intel Г. Мура (см. рис. 1.3). Распространенным способом литографии в электронной технике является *фотолитография* — получение изображений в фоточувствительном слое фоторезиста. Фоторезист освещают УФ-лучами через маску с заданным рисунком, затем подвергают химическому, плазменному или ионно-плазменному травлению проявленных или непроявленных участков (это зависит от применяемого фоторезиста) и таким образом переносят рисунок на подложку. Последующее осаждение того или иного вещества (металл, полупроводник, диэлектрик) позволяет получать слои, повторяющие рисунок, и изготавливать элементы приборов (диоды, транзисторы, интегральные схемы и др.). Литография сочетает в себе два подхода получения наноструктур: «сверху вниз» (травление) и «снизу вверх» (осаждение, напыление).

Прогрессивное уменьшение длины волны источника излучения наряду с расширением оптики изображения, снижением уровня краевой аберрации повышает разрешение. Один из приемов — переход к *УФ-литографии*, особенно литографии глубокого УФ-диапазона и литографии крайнего ультрафиолета. Применяется также *ионно-лучевая* и *электронно-лучевая* литография. Обычная фотолитография имеет разрешение 100–1000 нм, фотолитография глубокого ультрафиолета — ~80–100 нм, ионно-лучевая литография — до 6–10 нм, электронно-лучевая литография — до 2 нм. Производительность электронно-лучевой литографии составляет  $10^1$ – $10^4$  мкм<sup>2</sup>/ч.

Наиболее эффективной считается прямая электронно-лучевая литография, при реализации которой резист удаляется непосредственно под действием остросфокусированного электронного пучка и, следовательно, число технологических операций сокращено. Вместе с тем стоимость установок для литографии постоянно растет (рис. 5.72), и многие специалисты считают, что описанные выше технические приемы и средства в ближайшие несколько лет уже не позволят прежними темпами снижать размер тополо-



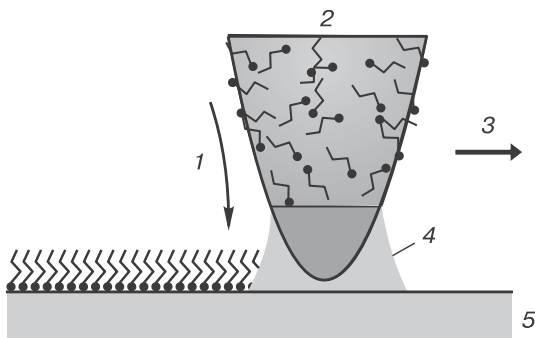


**Рис. 5.72.** Динамика цен одиночного транзистора (1) и литографического оборудования (2), в долларах США

гических элементов интегральных схем. Выходом может стать использование методов нанолитографии.

Нанесение рисунков (линий, фигур) на поверхность может проводиться зондовыми методами. Один из таких методов — *зондовая перьевая нанолитография*, контактирование перемещаемого по заданной программе зонда АСМ, покрытого раствором («чернила»), с поверхностью подложки (рис. 5.73).<sup>178</sup> Этот метод принадлежит к технологии получения наноструктур «снизу вверх». Перенос «чернил» с зонда на подложку происходит за счет капиллярных сил. Процесс локализован в мениске, возникающем в месте контакта зонда с подложкой. «Чернилами» могут служить растворы алкилтиолов, органосиланов, солей, полимеров, дендримеров, молекул ДНК, олигонуклеотидов и белков, органические красители, дисперсии наночастиц. Минимальная ширина линий достигает 15 нм, длина — нескольких микрометров. Возможно последова-

<sup>178</sup> Метод зондовой перьевой нанолитографии появился в 1999 г. (была получена структура на основе самособирающихся слоев 16-меркаптогексадекановой кислоты на золотой подложке), хотя первые опыты по нанесению таким путем 1-октадекантиола на поверхность слюды были проведены еще в 1995 г. Заметим, что в русском языке название метода еще не утвердилось; в оригинале его обозначают как «dip pen nanolithography». С помощью этого метода удалось осадить биофункциональные липидные слои контролируемой толщины (5–100 нм).



**Рис. 5.73.** Схема перьевой литографии: 1 — направление молекулярного транспорта, 2 — зонд АСМ, 3 — направление движения зонда, 4 — водный мениск, 5 — подложка

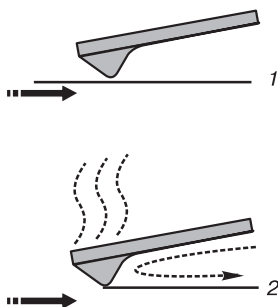
тельное нанесение «чернил» сначала одного, затем другого состава. Подложками могут служить Au, Si, SiO<sub>2</sub>, слюда и стекло.

Разновидность метода — *термическая зондовая нанолитография*. Его особенностью является использование твердых «чернил», которые плавятся и наносятся лишь при нагревании кантилевера и подложки<sup>179</sup> (рис. 5.74). Еще одна модификация — *окислительная зондовая литография*, сущность которой состоит в селективном электрохимическом окислении поверхностного слоя. Известны два варианта — окисление за счет туннелирующих электронов и при взаимодействии тех или иных реагентов (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) в создаваемом зондом локальном электрическом поле. С помощью АСМ было проведено локальное окисление Si, Ti, Ta, Cr, Al, Mo, Ni, Nb, гидрированного Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, пленок Ленгмюра–Блоджетт, органических резистов.

На поверхности Si протекает реакция:

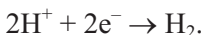


<sup>179</sup> Термическая зондовая нанолитография испытана, в частности, при нанесении октадецилфосфоновой кислоты (температура плавления ~100 °C) на слюду. Один из более продвинутых вариантов для записи информации — создание углублений в подложке из полиметилметакрилата. Ускорение записи и последующего чтения достигается с помощью многозондовых устройств (система *Millipede* компании IBM). Многозондовые установки могут иметь до 55 000 кантилеверов. Появились системы микродозирования и установки, позволяющие наносить несколько составов.



**Рис. 5.74.** Принцип термической зондовой нанолитографии: 1 — холодный кантилевер, 2 — нагретый кантилевер. Стрелка показывает направление движения кантилевера<sup>180</sup>

На зонде происходит восстановление  $\text{H}_2$ :



На металлических подложках первая полуреакция записывается в виде:



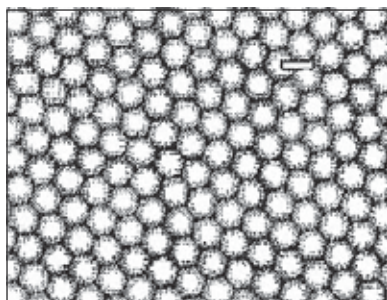
Таким путем были созданы полевые транзисторы, в том числе одноэлектронные транзисторы. Сочетание локального окисления с сухим селективным химическим травлением позволило получить выпуклые и вогнутые микролинзы.<sup>181</sup>

Гидролизом растворов хлоридов и последующим нагреванием получены, в частности, наноструктуры из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ . Химические процессы используются также для селективной зондовой полимеризации. Испытан процесс зондового восстановления металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$ ), а также  $\text{Ge}$  из растворов их солей.

Распространенным методом является *наносферная литография*, также относящаяся к процессам «снизу вверх» и позволяющая получать наночастицы, упорядоченно расположенные на подложке.

<sup>180</sup> Sheehan P. E., Whitman L. J. Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 1589–1591.

<sup>181</sup> Начало разработки метода окислительной зондовой нанолитографии было положено в 1990 г., когда с помощью СТМ было произведено локальное окисление покрытой водородом поверхности  $\text{Si}$ . В 1993 г. была показана возможность использования для этой цели АСМ.



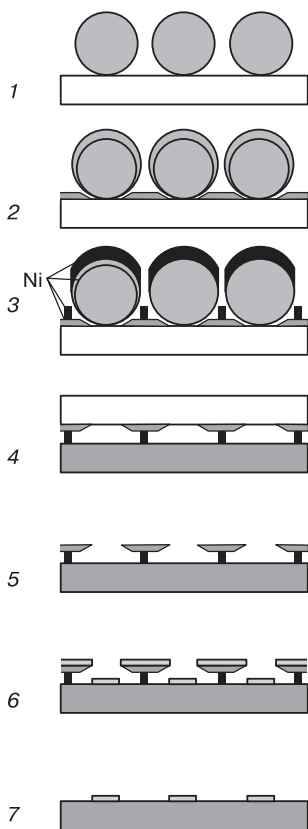
**Рис. 5.75.** Микроснимок (СЭМ) самособранного слоя полистироловых микросфер на поверхности Si. Масштабная линейка соответствует 1 мкм<sup>182</sup>

Сущность метода заключается в использовании строго однородных наносфер, их тесной укладке в один слой на подложке, использовании в качестве маски при напылении того или иного вещества и удалении маски. Диаметр наносфер определяет размер пустот между сферами, расстояния между пустотами и, опосредованно, размер осажденных частиц. Материалом наносфер обычно служит полистирол или кремний, диаметр наносфер меняется в пределах 100–2000 нм.

Для формирования маски используют дисперсию наносфер в растворителе, наносимую капельным методом и распределяемую на подложке специальным гребком. На рис. 5.75 приведена микрофотография такой маски. Образование на подложке упорядоченно уложенного слоя наносфер из дисперсии определяется тремя процессами: действием капиллярных сил, конвективным переносом наносфер из объема жидкости в тонкую пленку и испарением растворителя. В промышленном масштабе выпускаются микросферы диаметром 0.125, 0.25, 0.5 и 1.0 мкм.<sup>183</sup>

<sup>182</sup> Рис. 5.75 и 5.76 заимствованы из работы: Wang Y. et al. Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 819–822.

<sup>183</sup> Для образования упорядоченного слоя скорость движения гребка должна быть невысокой (0.035 мм/с) и соответствовать скорости перемещения фронта испарения растворителя. Таким путем удастся создать маску на площади до 1 см<sup>2</sup>. Наносферная литография использована, в частности, для напыления островков Ni и последующего выращивания упорядоченных массивов углеродных нанотрубок. Эти массивы в видимом диапазоне длин волн проявляют свойства фотонных кристаллов.



**Рис. 5.76.** Схема двухстадийного процесса формирования треугольной решетки субмикронных островков: 1 — укладывание микросфер на подложку из полистирола, 2, 3 — напыление Ni, 4 — переворачивание, перенос на подложку Si, 5 — растворение полистирола, 6 — напыление слоя функционального материала, 7 — растворение Ni

Процесс формирования упорядоченно расположенных островков на подложке с помощью микросферной литографии показан на рис. 5.76. Локальное напыление на подложку или ее локальное травление реализуется при использовании в качестве маски мембраны из пористого оксида алюминия.

Наночастицы различной формы используются для *теневого нанолитографии*, сущность которой состоит в напылении металла под углом к поверхности подложки с нанесенными на поверхность наночастицами. Эти наночастицы создают «тень» (поверхность, свободную от напыленного металла), причем разрешение может достигать 50 нм или менее. Ориентированное расположение наночастиц позволяет получать рисунки различного типа.

Сравнение некоторых методов формирования рисунков на подложке дано в табл. 5.10.

Таблица 5.10

**Возможности некоторых методов нанесения рисунков**

Подход	Метод	Исполнение	Гибкость подложки	Разрешение, нм	Скорость	Точность	Длительность цикла
«Сверху вниз»	фотолитография	инд.	нет	~35	ОВ	В	недели
	электронная литография	сер.	нет	~15	С	—''—	дни
	нанопечать	инд.	нет	~10	В	—''—	дни-недели
Любой	ЗПЛ	любое	да	~14	ОВ	ОВ	часы
«Снизу вверх»	микропечать	инд.	да	~100	В	Н	дни-недели
	СТМ	сер.	огр.	атомное	ОН	ОВ	дни

ЗПЛ — зондовая перьевая литография; СТМ — использование сканирующего туннельного микроскопа; инд. — индивидуальное; сер. — серийное; огр. — ограниченная; ОВ — очень высокая; В — высокая; С — средняя; Н — низкая; ОН — очень низкая.

Следует указать, что в смысле затрат при эксплуатации зондовые методы (ЗПЛ и СТМ) относятся к наиболее дешевым. По затратам на оборудование они ненамного превышают такие методы, как микроконтактная печать, зато уступают наноконтактной печати и тем более фотолитографии и электронно-лучевой литографии. Есть оценки, согласно которым разрешение  $R$  связано с производительностью литографического процесса  $G$  соотношением  $R = 23G^{0.2}$ .

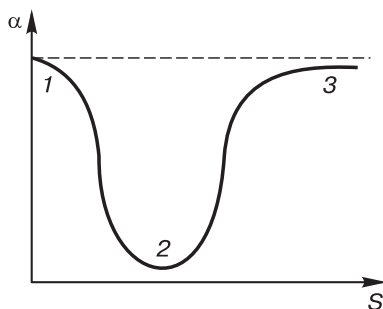
Нанолитографию можно использовать для самосборки монослоев и матричного выращивания биологических структур. Развивается трехмерная нанолитография [73].

## 5.8. Самоорганизация и самосборка

Под процессом *самоорганизации* (диссипативной самоорганизации) понимают самопроизвольное, не требующее внешних организующих усилий образование в неравновесных диссипативных системах устойчивых регулярных структур. *Диссипативность* — особое состояние системы, когда процессы, протекающие на микроуровне, своеобразно проявляются на макроуровне. В этих системах энергия одного вида движения необратимо переходит в энергию другого вида движения. Неравновесные диссипативные системы являются открытыми, динамическими и отличаются тем, что могут обмениваться энергией и веществом с внешней средой. Термин «самоорганизация» применительно к динамическим системам был введен У. Эшби в 1947 г. Первые исследования явления самоорганизации были проведены И. Р. Пригожиным (1917–2003), который в 1960-е гг. выдвинул принцип: источником упорядочения открытых систем может служить их неравновесность.

Явления самоорганизации изучаются областью науки, называемой *синергетикой*. Основатель этой науки Г. Хакен дал такое определение (1985 г.): «самоорганизация — процесс упорядочения (пространственного, временного или пространственно-временного) в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов, ее составляющих». Возникающие при самоорганизации структуры могут быть динамическими (например, спиральные волны Белоусова–Жаботинского в двумерных химических реакторах) и статическими (ячейки Рэлея–Бенара).<sup>184</sup> Процессы самоорганизации в открытых системах позволяют объяснить, почему не наступает «тепловая смерть» Вселенной вследствие действия второго начала термодинамики (неизбежность

<sup>184</sup> Волны Белоусова–Жаботинского были открыты Б. П. Белоусовым в 1951 г. и позже детально исследованы и описаны А. М. Жаботинским. Это класс химических реакций, протекающих в колебательном режиме и вызывающих периодическое изменение некоторых параметров (цвет, концентрация компонентов, температура и др.) с образованием пространственно-временной структуры. Ячейки Рэлея–Бенара — упорядоченное конвективное движение в сравнительно тонком слое вязкой жидкости, равномерно подогреваемой снизу. Благодаря градиенту температур по толщине слоя он разбивается на отдельные одинаковые по размеру ячейки — цилиндрические валы или правильные шестигранники, в пределах которых происходит конвективная циркуляция жидкости.



**Рис. 5.77.** Влияние пересыщения  $S$  на поведение системы ( $\alpha$  — степень упорядоченности): 1 — область самосборки, 2 — область разупорядоченных структур, 3 — область самоорганизации

перехода любой упорядоченной структуры в менее упорядоченную в закрытых системах).

*Самосборка* (консервативная самоорганизация) — процесс образования упорядоченной структуры в закрытых системах с сохранением структур составных частей. Закрытые системы характеризуются отсутствием обмена веществами с окружающей средой. В отличие от диссипативной самоорганизации, самосборка ведет к образованию равновесных структур или структур с небольшими отклонениями от равновесия. Образование усложненных структур из наночастиц в процессах образования покрытий путем высушивания дисперсии, когда частицы перемещаются под действием капиллярных сил, определяется соотношением скоростей удаления растворителя и диффузии наночастиц. Высокая скорость высушивания ведет к закаливанию неравновесной структуры покрытия. В упрощенном виде это иллюстрирует рис. 5.77. В процессах самосборки могут участвовать молекулы и наночастицы. Молекулярная самосборка — предмет *супрамолекулярной химии*, основателем которой считается Ж.-М. Лен. В 1987 г. он ввел термины «самоорганизация» и «самосборка» для описания явлений упорядочения в системах высокомолекулярных соединений при равновесных условиях.

В супрамолекулярных системах наблюдается процесс *молекулярного распознавания*, который подразделяют на статический и динамический. Статическое молекулярное распознавание предполагает взаимодействие комплементарных молекул по типу «ключ–за-

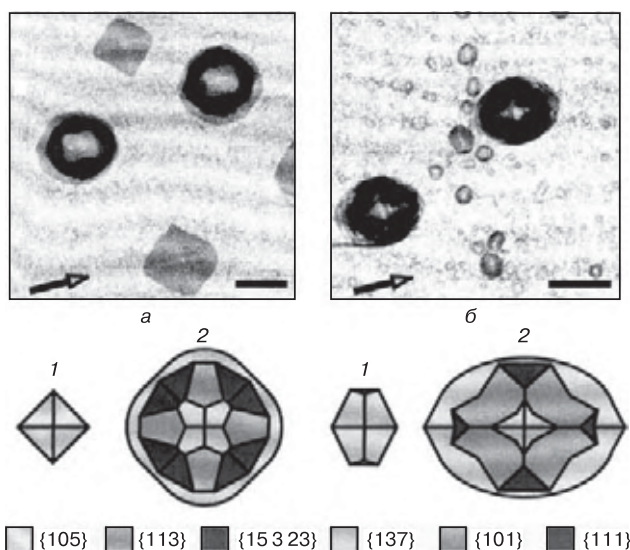


мок», своеобразное считывание информации молекулы-партнера. *Комплементарность* — взаимное соответствие формы, размеров, способности образовывать водородные связи и др. К этому классу взаимодействий принадлежат процессы образования хелатов, клатратов, интеркалатов и других соединений «гость–хозяин» (разд. 2.1.5). Динамическое молекулярное распознавание — более сложный процесс, который предполагает привязывание второго «гостя» к соответствующему второму центру только в случае привязывания первого «гостя» к первому центру. Молекулярное распознавание играет большую роль в биологических процессах.

При напылении тонких слоев полупроводников на подложки и последующем отжиге в вакууме самопроизвольно образуются квантовые точки в виде островков определенной формы и размера. Так, Ge на Si(001) и InS на GaAs(001) по механизму Странского–Крастанова формируют четко ограненные пирамидки или заметно бóльшие по размеру куполообразные многогранники (рис. 5.78). Образование островков и квантовых точек из тонких пленок на гладкой подложке при отжиге происходит благодаря стремлению системы уменьшить поверхностную энергию. Этот процесс наблюдается до тех пор, пока толщина напыленной пленки не превысит некоторого критического значения. Так, при проведении атомно-лучевой гомоэпитаксии Pt на гладкой подложке из монокристаллической Pt(111) образуется не однородная пленка, а островки, которые в зависимости от температуры подложки и скорости подачи атомов имеют разную форму: рыхлых островков с фрактальной структурой, равносторонних треугольников, шестиугольников или кругов. При этом островки одинаково ориентированы относительно друг друга и кристаллографических направлений монокристаллической подложки. При сравнительно большом количестве подведенных к подложке атомов Pt образуются трехмерные островки в виде пирамид.

Аналогичные явления наблюдаются при попытках гетероэпитаксии Ag на Pt: образуются островки фрактальной и дендритной структуры, фигуры в виде трехлучевой звезды.

Примерами самосборки за счет нековалентных сил могут служить образование сферических или цилиндрических мицелл, жидких кристаллов (нематические, столбчатые, смектические). Про-

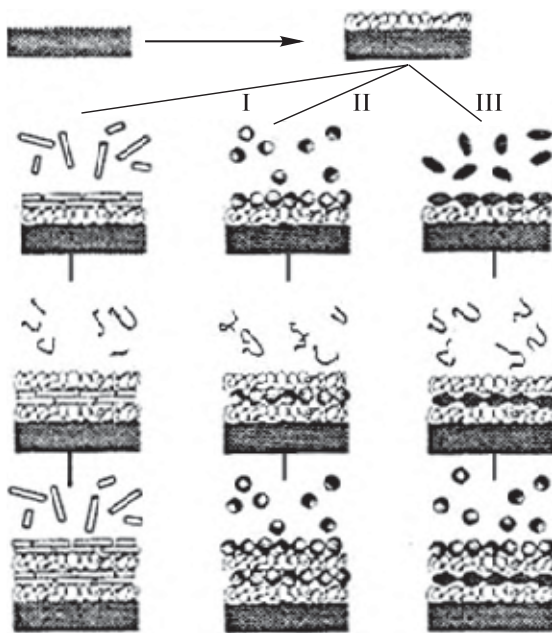


**Рис. 5.78.** Две основных структуры, образующиеся при отжиге пленок, напыленных на структурно несоответствующие подложки: 1 — пирамиды, 2 — куполообразные формы; а — InGaAs на GaAs(001), б — InAs на GaAs(001). Масштабная линейка соответствует 50 нм [62]

цессы самосборки с участием органических молекул распространены в природе. В таких процессах могут участвовать бактерии.

Метод самоорганизации имеет и другую разновидность. Наночастицы диаметром до 10 нм, стабилизированные монослоем молекул гидрофобных ПАВ (алкантиол), образуют упорядоченные слои с треугольным (гексагональным) расположением. Более крупные частицы склонны к образованию трехмерных агрегатов. Однако эту склонность иногда удается преодолеть. Например, после функционализации тетраиолрезорцинареном частицы золота диаметром 16–170 нм также удалось создать однослойные плотноупакованные структуры методом Ленгмюра–Шефера.

Самосборку используют для получения многослойных покрытий из чередующихся слоев полиэлектролитов и наночастиц методом *последовательного осаждения*. Метод довольно прост: на тщательно очищенную поверхность подложки наносят слой ПАВ или полиэлектролита, затем погружают подложку на определенное время в разбавленный раствор катионного полиэлектролита, промывают и



**Рис. 5.79.** Схемы самосборки полиэлектролита с пластинчатым монтморионитом (I), TiO<sub>2</sub> (II) или с CdS (III)<sup>185</sup>

высушивают подложку с полученным мономолекулярным слоем. Затем погружают подложку в коллоидный раствор отрицательно заряженных наночастиц, вновь промывают и высушивают. Операцию повторяют несколько раз, получая многослойное покрытие (рис. 5.79). В качестве полиэлектролита можно использовать разбавленный раствор полидиаллилметиламмонийхлорида; подложками служат благородные металлы, кварц, высокоупорядоченный графит, слюда. Получены пленки, содержащие наночастицы металлов (Ag, Au), оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), халькогенидов (ZnS, CdS, CdSe, PbS) или углеродные нанотрубки.

Для материаловедения более важно, что в процессах самосборки (подход «снизу вверх») способны участвовать наночастицы, поскольку именно этот процесс организации может стать одним из

<sup>185</sup> Fendler J. H. Membrane Mimetic Approach to Advanced Materials. Berlin, N.Y.: Springer-Verlag. 1994. 236 p.

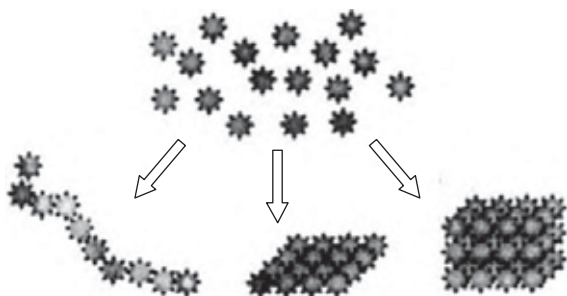
главных методов создания различных наноустройств. Самоорганизованные наноструктуры могут обладать полезными для применения коллективными свойствами. Так, оптические и электронные свойства сверхрешеток Ag и магнитные свойства сверхрешеток Co отличаются от свойств индивидуальных наночастиц.

*Сверхрешеткой* называют периодическую структуру из двух или большего числа материалов при размере одного элемента (толщина слоя) порядка нанометров. Если сверхрешетка состоит из материалов с высокой и низкой упругостью, механическая устойчивость композита повышается в 100 раз, поскольку в каждом слое механизм перемещения дислокаций Франка–Рида не действует. Такие свехрешетки обладают повышенной механической твердостью. Они могут быть магнитными, оптическими, полупроводниковыми, обладать особыми термоэлектрическими («фононное стекло — электронный кристалл») и другими свойствами. Сверхрешетки полупроводников имеют особую электронную структуру, а носители заряда в них перемещаются иначе, чем в индивидуальных полупроводниках. Сверхрешетка может также представлять собой образование, содержащее дополнительные упорядоченно расположенные атомы в нормальной кристаллической решетке твердого раствора.<sup>186</sup>

Сильное влияние на процессы самосборки оказывают межчастичное взаимодействие, размер частиц, распределение частиц по размерам, форма частиц. В процессах обычно участвуют монодисперсные наночастицы размером не более 10 нм. Межчастичное взаимодействие можно модифицировать путем химической функционализации наночастиц. На взаимодействие наночастиц в коллоидных растворах влияют природа и концентрация ПАВ. Повышение отношения концентрации ПАВ и концентрации наночастиц способствует упорядочению. Спонтанная самосборка с участием сферических наночастиц возможна при условии их узкого распределения по размерам (отклонения размеров не должны превышать 5–10 %). Она ведет к образованию нитей, плотных двух- или трехмерных структур (рис. 5.80). Как правило, самосборка осуществляется в дисперсиях.

---

<sup>186</sup> Сверхрешетки полупроводников созданы в 1970-х гг., сверхрешетки металлов — в 1980-х гг.



**Рис. 5.80.** Варианты самосборки наночастиц в жидких средах [78]

Тонкие УНТ (одно-, двух- или трехслойные) за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия боковых поверхностей образуют сростки. Трубки в сростках формируют двумерную кристаллическую решетку с определенным параметром этой решетки, хотя ось сростка и, следовательно, оси отдельных нанотрубок могут быть изогнуты. При переходе к УНТ с большим числом слоев склонность к образованию сростков уменьшается. Функциялизация нанотрубок (например, фторирование) резко снижает или вообще устраняет склонность к образованию сростков. Углеродные нановолокна (разд. 6.1.4), в отличие от нанотрубок, не образуют сростков. Сростки образуют нанотрубки и наностержни некоторых неорганических веществ. Сам процесс образования нанотрубок из атомных или молекулярных тонких слоев веществ слоистой структуры также часто протекает самопроизвольно.

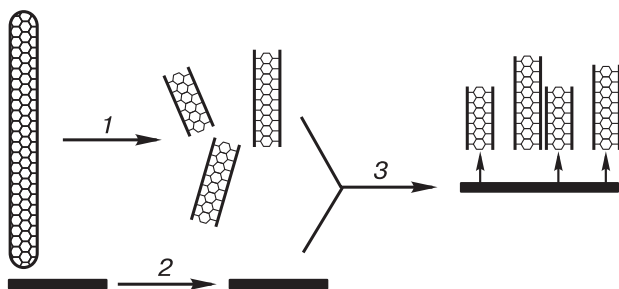
Несферические изометрические частицы при самосборке могут формировать структуры различных типов, причем определяющим фактором часто является отношение длины частиц к их диаметру или ширине. Короткие наночастицы ( $l : d < 7$ ) из изотропной фазы переходят прямо в смектическую, наночастицы с большим отношением переходят сначала в нематическую и только затем в смектическую фазу. Наночастицы Au в форме пластинок или стержней часто образуют одномерные (ленточные) агрегаты, в которых оси стержней расположены перпендикулярно оси ленты. При  $l : d = 15 \div 25$  одномерные агрегаты превращаются в двумерные сростки с параллельным расположением осей частиц и сростков.

Возникновение упорядочения в системе происходит под действием гидрофильных–гидрофобных, ван-дер-ваальсовых, электростатических и других слабых сил. Самосборка может вызываться действием капиллярных сил при медленной сушке дисперсий наночастиц. Условия проявления этих сил — высокая концентрация наночастиц и наличие осадка. Форма образующихся структур определится характером испарения (единственный фронт испарения или множественные фронты) и скоростью испарения. Однако такой процесс является неравновесным.

При использовании капиллярного эффекта решающее значение имеет скорость испарения растворителя на линии растворитель–подложка–газ (фронт испарения). Эта скорость определяет темпы перемещения фронта испарения и скорость направленного к фронту потока растворителя. Чем ниже скорость испарения, тем лучше условия для формирования более совершенных структур. Влияние оказывают свойства подложки (гидрофильность, гидрофобность, шероховатость), концентрация наночастиц, размер частиц, природа и концентрация ПАВ и вязкость дисперсии. Для регулирования условий используют вытягивание подложки из дисперсии с определенной скоростью.<sup>187</sup>

Геометрическая самоорганизация однородных сфер или стержней, как правило, наблюдается в коллоидных растворах. По мере повышения концентрации частиц вязкость дисперсии возрастает, наночастицы агрегируют, а если изменения происходят сравнительно медленно, формируют равновесные структуры. Таким путем получены сверхрешетки из Ag, Au, Fe, Co, Ni, FePt, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, CdSe, AgSe, BaCrO<sub>3</sub>. Самосборка может осуществляться направленным действием химических сил, за счет ковалентного или нековалентного взаимодействия функциональных групп, привитых к поверхности наночастиц.

<sup>187</sup> Описан процесс формирования на подложке Si рисунков из наночастиц иттрий-алюминиевого граната Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом «химической литографии», когда сначала для образования рисунка используют методику перемещения атомных ступенек, проводят на ступеньках селективную химическую реакцию N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, а затем (путем погружения подложки в спиртовую дисперсию и отжига в вакууме) «привязывают» наночастицы. Легированный ионами Eu<sup>3+</sup> гранат является люминофором.



**Рис. 5.81.** Схема процесса вертикального выстраивания углеродных нанотрубок: 1 — укорочение, функционализация; 2 — подготовка подложки; 3 — химическая сборка<sup>188</sup>

Функциялизация наночастиц Au или углеродных нанотрубок позволяет привязывать их к поверхности подложки. Функциялизация углеродных нанотрубок также открывает возможности создания организованных ансамблей. Примеры подобных процессов приведены на рис. 5.81. В присутствии полимеров с комплементарными группами, способными образовывать водородные связи, наночастицы Au образуют сферические агрегаты микрометрового размера. Блочные полипептиды могут способствовать образованию полых или заполненных полимером агрегатов из наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Лиотропные жидкие кристаллы могут использоваться как среда для образования из наночастиц Pd массива торoidalных частиц.

Особым видом является самосборка наночастиц на поверхностях раздела жидкость/твердое тело, жидкость/жидкость и жидкость/газ. Самосборка, ведущая к образованию нанопористых материалов в открытых системах, возможна при удалении растворителя, что происходит, например, в золь–гель-процессах или при испарении из дисперсии. Образование упорядоченных структур при испарении капли, нанесенной на подложку, — простейший способ самосборки.

Наблюдалось, в частности, формирование двумерных структур (своеобразных кристаллов) из изометричных частиц металлов, оксидов и сульфидов и параллельная укладка стержневидных наночастиц или УНТ.

<sup>188</sup> Diao P., Liu Z. Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1430–1449.



Разработаны многочисленные методики самосборки наночастиц.<sup>189</sup> Новое направление исследований и разработок — самосборка, в которой участвуют наночастицы двух типов. Стехиометрия получаемых структур определяется зарядами стерически стабилизированных наночастиц. В смесях, состоящих из сферических частиц, симметрия получаемых структур определяется соотношением радиусов больших и малых частиц. При определенном соотношении можно получить плотность, близкую к плотности гранецентрированной кубической структуры. Наночастицы всего двух типов позволяют получать структуры разной стехиометрии и упаковки. Получена сверхрешетка из упорядоченно уложенных частиц PbSe (средний размер 6 нм) и  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11 нм).

Некоторые сверхструктуры, образованные наночастицами двух типов, обладают признаками квазикристаллов (см. разд. 2.1.1, с. 31, 32). Так, системы из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (размер частиц 13.4 нм) и Au (5.0 нм),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (12.6 нм) и Au (4.7 нм), PbS (9 нм) и Pd (3 нм) образуют ансамбли с кристаллографическими осями вращения 12-го порядка. Это свидетельствует о том, что межчастичное взаимодействие в указанных системах не является обязательным, а ансамбли образуются за счет энтропийных факторов.

Самосборку следует отличать от матричного синтеза (разд. 5.6), поскольку без матрицы образования упорядоченных структур не происходит. Некоторые авторы к самосборке относят также образование ансамблей наночастиц под действием электрического или магнитного полей, а также света.

## Темы для проверки знаний по материалу главы 5

1. Метод возгонки–десублимации.
2. Лазерная абляция.

<sup>189</sup> Наночастицы PbSe размером ~5 нм в форме усеченных октаэдров при разбавлении их плотного слоя на углеродной пленке образуют нанокольца. При длительном выдерживании полимерной мембраны из модифицированного поливинилиденфторида в дисперсии наночастиц  $\text{TiO}_2$  (диаметр около 10 нм) удается получить мембрану из оксида. Медленное окисление наночастиц CdTe, стабилизированных тиогликолевой кислотой, ведет к образованию полосок длиной от 1 до 4 мкм, которые при облучении видимым светом за счет неравномерного протекания реакции сворачиваются в винтообразные структуры. Величина шага винта (от 250 до 1500 нм) зависит от дозы облучения.



3. Диспергирование в дуговом электрическом разряде.
4. Механическое диспергирование.
5. Акустическое диспергирование.
6. Детонационное диспергирование.
7. Диспергирование металлов электрическим импульсом.
8. Электрогидродинамическое диспергирование.
9. Сублимационная и распылительная сушка растворов и дисперсий.
10. Метод молекулярных пучков. Способы распыления мишени.
11. Ионная имплантация.
12. Получение покрытий набрызгиванием и спиннингованием.
13. Получение трековых мембран.
14. Методы интенсивной пластической деформации.
15. Кристаллизация аморфных сплавов.
16. Получение наночастиц осаждением из растворов.
17. Гидротермальный синтез наночастиц.
18. Золь–гель-метод. Основы. Стадии. Разновидности.
19. Химическое осаждение из газовой фазы. Общая характеристика. Классификация реакций.
20. Химическое осаждение из газовой фазы. Форма и текстура осадков. Разновидности процесса.
21. Химическое осаждение из газовой фазы. Пламенный, плазменный и лазерный процессы.
22. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.
23. Метод «мокрого сжигания».
24. Методы получения полых наночастиц.
25. Методы получения покрытий.
26. Метод Ленгмюра–Блоджетт.
27. Метод пар–жидкость–кристалл.
28. Химические методы получения мезопористых частиц.
29. Получение мембран оксида электрохимическим окислением пленок алюминия.
30. Методы получения пористого углерода.
31. Функциализация наночастиц. Понятие и методы.
32. Классификация биологических методов синтеза наночастиц.
33. Комбинированные методы синтеза наночастиц.

34. Механохимический синтез наночастиц.
35. Общая характеристика матричных методов синтеза наночастиц.
36. Мицеллярные методы синтеза наночастиц.
37. Разновидности нанолитографии.
38. Синергетика. Диссипативная самоорганизация.
39. Самосборка наночастиц.

## Глава 6

# РАСПРОСТРАНЕННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

---

Несмотря на множество публикаций о получении наноматериалов, до промышленного производства и применения доведены лишь немногие из них. Это углеродные наноматериалы (наноуглерод): активированный уголь, технический углерод, фуллерены, нанотрубки и нановолокна, металлы (Ag, Au, Zn, Cu, Fe, W, Ti, Al), сплавы (Ni, Co), оксиды ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}_x$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), карбиды ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiWC}$ ,  $\text{CoC}$ ,  $\text{FeC}$ ), нитриды ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{BN}$ ), халькогениды ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ), металлалы и твердые растворы ( $\text{WC-Co}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $(\text{In}, \text{Sn})\text{O}_x$ ,  $(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_x$ ). Производственные мощности по углеродным нанотрубкам и нановолокнам доведены до тысяч тонн в год. Масштаб производства порошков Ni и Cu составляет по 15 т. т.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — до 10 т. т.,  $\text{TiO}_2$  — до 5 т. т. в год. Однако доля нанопорошков оксидов неизвестна. Производство наноразмерного порошка  $\text{SiO}_2$  измеряется в сотнях тысяч тонн. Имеются сообщения, что наиболее объемны производства нанопорошков Au,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Значительный вклад в производство неорганических наноматериалов вносят, вероятно, катализаторы с активными компонентами из наночастиц. Применяются функциональные покрытия толщиной 100 нм и менее, мезопористые мембраны.

## 6.1. Углеродные материалы

### 6.1.1. Общая характеристика

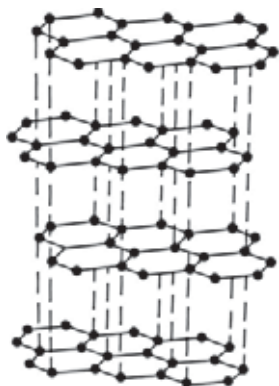
Для углерода характерно формирование связей трех основных типов:  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ . Классифицировать разнообразные соединения углерода удобно по вкладу в их образование каждого из этих



**Рис. 6.1.** Упрощенная треугольная диаграмма с различными формами углерода по типу связей: 1 — область аморфного углерода, 2 — область стеклоуглерода [107]

типов (идея немецкого ученого Р. Б. Хайманна) на *треугольной диаграмме* (рис. 6.1). В углах этого треугольника находятся вещества с одним типом связи: карбин, графит (графен) и алмаз. На сторонах треугольника расположены формы с двумя смешанными типами гибридизации, а в треугольном поле — формы с тремя смешанными типами гибридизации. На такой диаграмме могут найти свое место не только все известные формы, но и многие еще не открытые вещества. Треугольная диаграмма постоянно пополняется и модифицируется.

*Карбин* — соединение (группа соединений) с линейными цепочками из атомов углерода — может выделяться в нескольких кристаллических политипных модификациях (одна из которых — чаоит, или «белый углерод», обнаружена в природе в 1968 г.). Он был открыт А. М. Сладковым в 1960 г. В 1995 г. синтезированы еще две модификации, содержащие *полииновые цепочки*  $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$  и названные карболитом. Допускается существование структур с линейными *поликумуленовыми цепочками*  $\text{=C=C=C=C=}$ . Такие линейные цепочки в кристаллических структурах содержат лишь сравнительно небольшое число атомов С, поэтому их длина невелика. За счет перекрывания  $\pi$ -электронов в системе сопряженных кратных связей эти соединения проявляют высокую электропроводность.



**Рис. 6.2.** Расположение графеновых слоев в структуре графита

*Графен* — плоская сетка с шестиугольными ячейками, в узлах которых находятся атомы С (разд. 6.1.2).<sup>1</sup> Графены образуют слои в кристаллах графита (рис. 6.2), а также более сложные формы.

*Графит* имеет слоистую структуру с  $sp^2$ -гибридизацией  $\sigma$ -связей и  $p$ -орбиталью для  $\pi$ -связей. В распространенном графите с гексагональной кристаллической структурой межслоевые расстояния составляют 0.3354 нм. Для графита, как для бензола, свойственна локализация  $\sigma$ -связей, тогда как  $\pi$ -электроны образуют делокализованную систему. Каждая связь в графите на  $1/3$  является двойной и на  $2/3$  одинарной. Графит — самый тугоплавкий неметалл.<sup>2</sup>

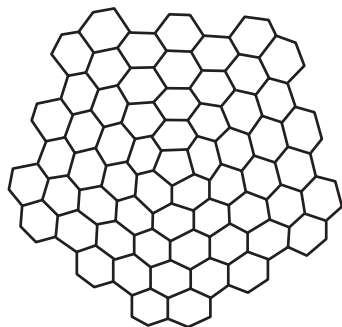
*Углеродные нанотрубки* в простейшем случае представляют собой бесшовные цилиндры из свернутых графенов.<sup>3</sup> *Углеродные*

<sup>1</sup> Термин «графен» для одноатомных углеродных слоев впервые был применен в 1987 г. для одиночных слоев графита и рекомендован к применению ИЮПАК в 1995 г.

<sup>2</sup> Средняя температура плавления графита при давлении 10–100 МПа с точностью 100 К равна 4800 К. Энтальпия плавления составляет 10 кДж/г, плотность жидкости вблизи точки плавления — 1.8 г/см<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Первые электронные микроснимки углеродных нанотрубок были получены в 1950-х гг. Л. В. Радужкевичем и В. М. Лукьяновичем (Институт физической химии РАН), хотя волокнистый углерод был известен с конца XIX в. Снимки нанотрубок диаметром 7 нм были опубликованы в 1976 г. (М. Эндо, Япония, и А. Оберлен, Франция). Первые гипотезы о строении нанотрубок из графеновых слоев опубликованы А. М. Нестеренко с соавт. в 1983 г. Однако открытие углеродных нанотрубок приписывается японскому специалисту по электронной микроскопии С. Идзуме, который связал строение нанотрубок с фуллеренами (1991 г.), а несколько позже (1993 г.) обнаружил однослойные нанотрубки.

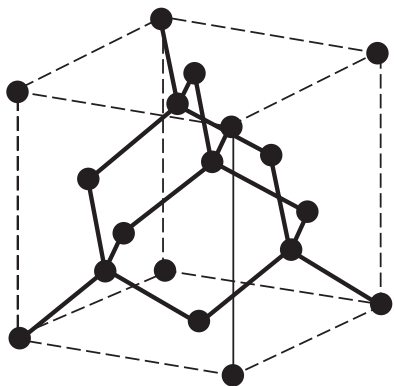
**Рис. 6.3.** Схематическое изображение строения наноконуса с одним пятиугольником в графеновой сетке



*наноконусы* (нановоронки) — конические частицы, обычно бесшовные и образованные свернутыми графеновыми листами. Для образования сплошных конусов в их вершинах помимо шестиугольников из атомов С должны быть и пятиугольники. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником (действует правило изолированных пятиугольников). Угол в вершине конуса  $\alpha_k$  в этих случаях определяется числом топологических дефектов — пятиугольных циклов, сосредоточенных в вершине ( $n$ ):  $\sin(\alpha_k/2) = 1 - n/6$ . Один внедренный в графеновую сетку пятиугольник соответствует углу  $112.9^\circ$  (рис. 6.3), два —  $83.6^\circ$ , три —  $60.0^\circ$ , четыре —  $38.9^\circ$ , пять —  $19.2^\circ$ . Внедрение шести пятиугольников соответствует значению  $\sin(\alpha_k/2) = 1$  и  $\alpha_k = 0$ , т. е. формированию трубки. У наноконусов нет хиральности. Наноконусы могут быть многослойными и иметь структуру «бумажного кулька», а при нарушении правила изолированных пятиугольников имеют отличные от приведенных выше значения угла конусности.<sup>4</sup>

*Углеродные нановолокна* — нитевидные наночастицы, в первом приближении состоящие из вложенных друг в друга графеновых конусов. В более широком понимании это — нитевидные наночастицы, не содержащие протяженной внутренней полости. Их часто ошибочно называют углеродными нанотрубками. Выделяют еще и *нанорожки* — однослойные или многослойные (с не-

<sup>4</sup> Первый синтез наноконусов проведен в 1994 г. Графитовые микроконусы были обнаружены гораздо раньше — в 1957 г.



**Рис. 6.4.** Кристаллическая структура алмаза: две кубические гранецентрированные решетки, смещенные относительно друг друга вдоль основной диагонали

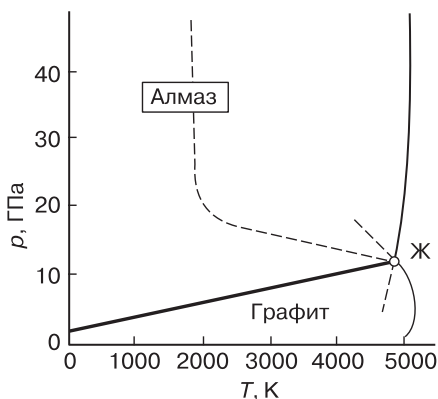
большим числом слоев) цилиндро-конические наночастицы, образованные графеновыми листами.<sup>5</sup>

*Алмаз* — вещество каркасной структуры (рис. 6.4). Алмаз и еще один «угловой» элемент, графит, имеют на  $p$ – $T$ -диаграмме углерода области термодинамической стабильности (рис. 6.5), а сама диаграмма не может описываться как однокомпонентная.

*Фуллерены* — обширный класс соединений, образующих в кристаллическом состоянии множество кристаллических форм.<sup>6</sup> Как будет показано ниже, фуллерит  $C_{60}$  кристаллизуется с образованием трех модификаций, а фуллерит  $C_{70}$  — по меньшей мере четырех модификаций. Фуллерены (разд. 6.1.5) и углеродные нанотрубки (разд. 6.1.4) характеризуются наличием гибридных орбиталей, промежуточных между  $sp^2$  и  $sp^3$ , причем у каждого фуллерена своя строго определенная доля  $sp^3$ -связей. Углеродные нанотрубки в этом отношении ближе к графиту (место нанотрубок с открытыми кончиками вообще совпадает с вершиной треугольника  $sp^2$ ). К новым кристаллическим модификациям углерода можно отнести интеркалаты на основе графита и фуллеренов (их молекулы внедрены в межслоевые пространства).

<sup>5</sup> Углеродные нанорожки впервые получены и описаны японскими исследователями в 1999 г.

<sup>6</sup> Фуллерены были открыты в 1985 г. англичанином Г. Крото и группой американцев под руководством Р. Е. Смолли. В 1996 г. Крото, Смолли и Р. Ф. Керл были удостоены Нобелевской премии.

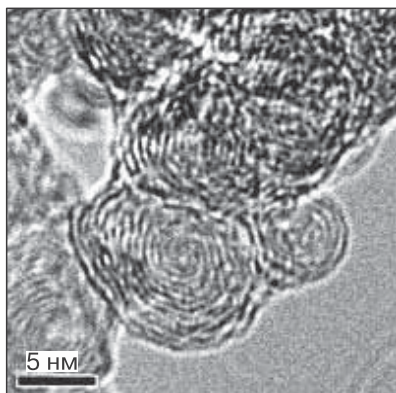


**Рис. 6.5.** Диаграмма состояния углерода. Штриховые линии показывают условные границы существования метастабильного графита в алмазе и метастабильного алмаза в графите; вероятная область существования карбина находится вблизи границы алмаза с жидкостью

*Луковичные углеродные структуры* (многослойные фуллерены, гиперфуллерены) в идеальном случае образованы вложенными один в другой фуллеренами (рис. 6.6) и могут содержать более десяти концентрических слоев. Внутренней оболочкой может быть  $C_{20}$ ,  $C_{24}$  (при этом второй слой представляет собой  $C_{64}$ ),  $C_{28}$ ,  $C_{32}$  и др. Полость лукович часто близка по размеру к диаметру наночастиц, на поверхности которых образовались графеновые слои, и достигать 10 нм и более. В России луковичные углеродные структуры, полученные из частиц наноалмаза, изучают в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (В. Л. Кузнецов и др.).

Форма луковичных структур часто отличается от сферической и является квазисферической, переходной к *многослойным полиэдрическим наночастицам*. Эти частицы (рис. 6.7) могут иметь в сечении строение, близкое к треугольнику или шестиугольнику со сглаженными углами, а величина углов — быть близкой к  $60^\circ$ . У некоторых структур такие углы составляют  $\sim 120^\circ$ . Межслоевое расстояние в луковичных и полиэдрических структурах близко к межслоевому расстоянию в графите или несколько превышает его. Встречаются полиэдрические наночастицы, содержащие во внутренней полости другие вещества — металлы, карбиды и др.





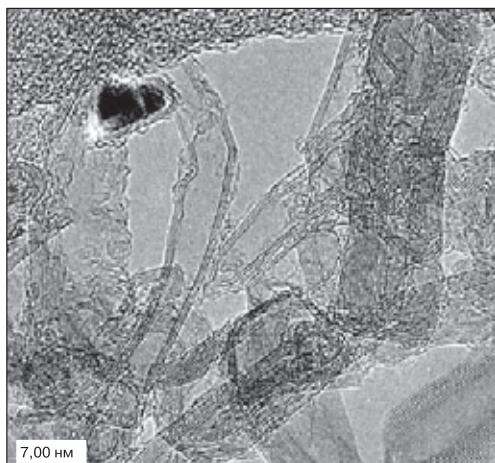
**Рис. 6.6.** Электронная микротография луковичных частиц

Углеродные наночастицы могут быть построены не только из графенов, но и из других плоских углеродных сеток — *пентагептита*, *хкелитов*, *графинов*.<sup>7</sup> В 2010 г. была синтезирована пленка *графдиина* — вещества, состоящего только из углерода, содержащего тройные связи и обладающего полупроводниковыми свойствами.

*Графитовые усы* состоят из графеновых листов, свернутых в рулоны с небольшим углом конусности. Они обнаружены в США при электродуговом синтезе с графитовыми электродами в атмосфере Ar при давлении 9,3 МПа (92 атм). Их диаметр достигает 5 мкм, а длина — 3 см.

Подобные образования были выделены иным путем: внедрением калия в межслоевые пространства графита и последующим расщеплением образованной структуры в среде этанола. Многие

<sup>7</sup> Плоская структура сетки из атомов углерода сохраняется, если шестиугольные циклы графенов заменить на пяти- и семиугольные циклы, но так, чтобы каждые два сочлененных семиугольника соседствовали с двумя пятиугольниками, разделяя их, а каждый пятиугольник был окружен шестью семиугольниками. Такая сетка названа *пентагептитом*. Иная по строению, *хкелитовая* сетка содержит пяти-, шести- и семичленные циклы. Она может содержать повторяющиеся сочетания из трех семиугольников в окружении чередующихся пяти- и шестиугольников, или пяти- и семиугольники, связанные шестиугольниками. Теоретически допустимо существование *графинов* — шестиугольных циклов, сочлененных линейными карбиновыми цепочками. Помимо отмеченных веществ, было заявлено об открытии углерода(VI) (1972 г.) и углерода(VIII)–(XII).



**Рис. 6.7.** Электронная микрофотография многослойных полиэдрических частиц и деформированных углеродных нанотрубок

из них имеют форму усеченной архимедовой спирали. Доказано, что такие частицы («наносвитки») значительно стабильнее плоских графенов.

*Сажа (технический углерод)* — продукт пиролиза или термоокислительного разложения углеводородов. Состоит из сферических частиц (глобул), объединенных в гроздевидные агрегаты, содержит углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности (от двухмерных полициклических соединений до небольших по размеру графитоподобных кристаллов). Удельная поверхность составляет до  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ , а у некоторых видов — до  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность —  $30\text{--}70 \text{ кг/м}^3$  (в гранулированном виде —  $300\text{--}600 \text{ кг/м}^3$ ). Межплоскостное расстояние в графитоподобных участках здесь больше, чем в графите (см. рис. 6.2), — от 0.35 до 0.37 нм. В состав наиболее распространенных видов сажи кроме углерода (не менее 90 %) входит хемосорбированный  $\text{O}_2$  (до 5 %),  $\text{H}_2$  (до 0.8 %), S (до 1.1 %) и минеральные примеси.

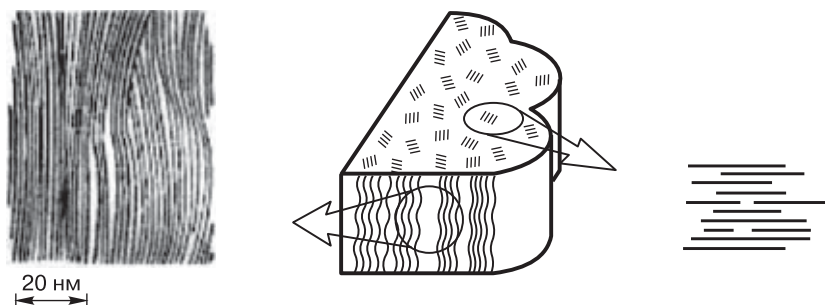
При неполном сгорании или термоокислительном пиролизе углеводородов образуются частицы размером 10–50 нм, которые соединены в агрегаты и образуют цепочки. В зависимости от исходного сырья и применяемой технологии сажу подразделяют на газовую (канальная, печная, термическая, специальная), антра-

ценовую, форсуночную, ламповую и др. Все они отличаются низкой насыпной массой: 1 дм<sup>3</sup> канальной сажи ДГ-100 весит 50–150 г и имеет удельную поверхность 90–100 м<sup>2</sup>/г. Мировое производство технического углерода превышает 9–10 млн т.

*Аморфный углерод* представляет собой, по определению ИЮПАК, углеродный материал, не имеющий дальнего порядка. Ближний порядок укладки атомов существует, однако межатомные расстояния и валентные углы отличаются от присущих графиту более чем на 5 %. Структура характеризуется относительно большой долей дефектов, кластеров дефектов и ненасыщенных («висячих») связей. Аморфный углерод образуется в результате интенсивного облучения других форм углерода (в том числе алмаза и фуллеренов) электронами или заряженными частицами, а также химических реакций и сдвиговых напряжений. Он содержит преимущественно углерод со связями типа  $sp^2$  и  $sp^3$  и обладает повышенной химической активностью.

*Пористый углерод* — это чаще всего либо активированный (активный) уголь, получаемый из ископаемых или древесных углей путем удаления смолистых веществ и созданием разветвленной сети пор, либо продукт, синтезируемый хлорированием карбидов металлов (SiC и др.). Оба эти вида могут иметь микропоры ( $d < 0.7$  нм) и мезопоры ( $0.7 < d < 100$  нм) и относятся к наноматериалам. Выделяют также *микропористый углерод* — наноматериал, получаемый пиролизом. Некоторые специалисты такие материалы делят на неграфитизируемые и графитизируемые в инертной среде и связывают их строение с фуллеренами и полиэдрическими наночастицами.

*Углеродные волокна* — продукты пиролиза, карбонизации и графитизации химических и природных волокон (гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков). Пиролиз проводится в несколько стадий, карбонизация — при ~1000 °С, графитизация — выше 1500–2000 °С. Они содержат до 99.5 мас. % углерода, имеют фибриллярное строение (рис. 6.8) и диаметр до десятков микрометров. Фибриллы (области из ленточных графенов) вытянуты преимущественно вдоль оси волокна и чередуются с аморфными участками. Углеродные волокна, полученные из разных предшественников, могут отличаться по структуре и свойствам, в частности способности графитизироваться.

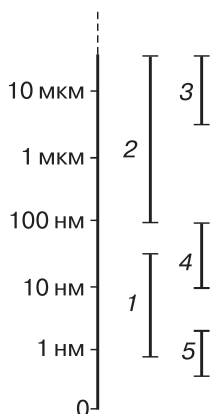


**Рис. 6.8.** Схематическое строение углеродных волокон

Считается, что волокна, полученные из пеков, более графитизированы и обладают большей плотностью, электро- и теплопроводностью, чем производимые из полиакрилонитрила. Обычно их покрывают тонким слоем неотвержденной эпоксидной смолы, содержание которой составляет 1,0, реже — до 4 мас. %.

Промышленные углеродные волокна условно классифицируют на высокопрочные (прочность  $\sigma \sim 3$  ГПа) и сверхвысокопрочные ( $\sigma > 4,5$  ГПа), низко модульные (модуль  $E < 100$  ГПа), средне- ( $E = 200\text{--}300$  ГПа), высоко- ( $E > 350$  ГПа) и сверхвысокомодульные ( $E > 450$  ГПа). Сравнение обобщенных размеров некоторых упомянутых выше частиц приведено на рис. 6.9.

В микрокавернах, содержащихся в стеклогуглероде, были обнаружены новые и неожиданные вещества, родственные графиту: *графитовые полиэдрические кристаллы*. Эти ограненные субмикронные частицы напоминают ограненные кристаллы аметиста в жеодах. Они состоят из непрерывных графеновых слоев с расстоянием между слоями 0,336 нм, могут иметь форму ограненных иголок, стержней, колец, бочек и бипирамид (рис. 6.10), размер до нескольких микрометров, и обладать необычной осевой симметрией (седьмого и девятого порядка). С УНТ их объединяет то, что из вершин многих стержневидных кристаллов выходят многослойные УНТ диаметром 5–20 нм, которые выглядят как стержень, на котором держится вся структура. «Кромки» графеновых плоскостей, выходящих на поверхность, соединены друг с другом своеобразными петлями, которые замыкают ненасыщенные («висячие») связи. Петли могут состоять из одного, двух, трех или четырех слоев.

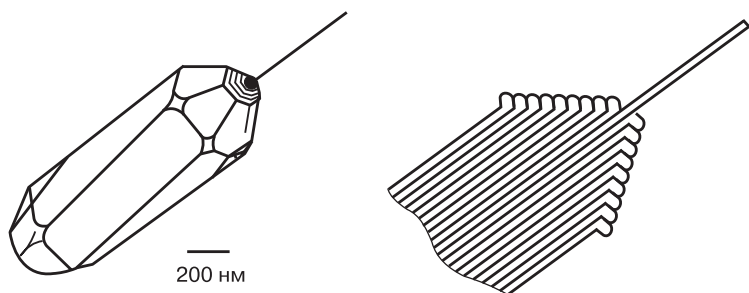


**Рис. 6.9.** Шкала размеров углеродных нано- и микроматериалов: 1 — нанотрубки, 2 — графитовые усы, 3 — углеродные волокна, 4 — газофазные нановолокна, 5 — фуллерены ( $C_{60}$ )

Такие кристаллы являются своеобразной промежуточной формой между графитом и УНТ. Практического применения они не имеют.<sup>8</sup> Вообще имеется довольно большое и пока еще неизвестное число аллотропных (полиморфных) модификаций углерода. Расчетные методы постоянно пополняют перечень вероятных структур [98].

Следует упомянуть еще о двух углеродных материалах, используемых в технике, — стеклоуглероде и алмазоподобном углероде. *Стеклоуглерод* — твердый продукт пиролиза и карбонизации полимерных предшественников в особых условиях — был впервые получен в начале 1960-х годов. По внешнему виду напоминает черное стекло. Предполагается, что структура стеклоуглерода подобна саже из электродуговых генераторов фуллеренов, но с меньшим числом графеновых слоев и состоит из хаотично переплетенных графеновых лент. Он не подвергается графитизации (графитации) до 3000 °С, содержит  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связи, химически весьма устойчив, легко полируется, может быть получен в виде пластин,

<sup>8</sup> Изучение подобных частиц показало, что непланарные графитовые частицы образуются по тому же самому механизму, по которому происходит замыкание соседних плоскостей на поверхности кристаллов природного и синтетического графита, что делает поверхностную реконструкцию (реструктуризацию) графита отличной от реконструкции других кристаллов. Существуют другие переходные формы углеродных материалов, например, микроскопические конические частицы с диаметром в основании до 10 мкм и длиной до 110 мкм, в вершине которых находится довольно длинная МУНТ или углеродная нанотрубка в оболочке из аморфного углерода.



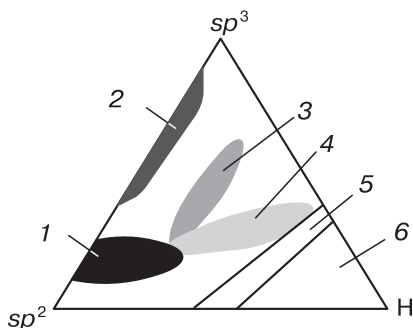
**Рис. 6.10.** Схема графитового полиэдрического кристалла и графитовой плоскости в разрезе

стержней, трубок, чаш и др. Необычные свойства стеклоуглерода предположительно связаны с близостью его структуры к фуллеренам, полиэдрическим многослойным наночастицам и даже углеродным нанотрубкам.

*Алмазоподобный углерод* — метастабильный аморфный материал, получаемый в виде пленок быстрым закаливанием продуктов разложения углеводородов. Может быть полностью аморфным или содержать кристаллиты алмаза и обладать очень высокой твердостью, превышающей твердость кубического нитрида бора. Широко применяется в носителях информации.

Разложение углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) для получения аморфных форм углерода, как и получение описанных в разд. 2.3. аморфных «сплавов»  $a\text{-Si} : \text{H}$ ,  $a\text{-Ge} : \text{H}$ , проводят в плазме или под действием ионных пучков. Тетраэдрический аморфный углерод  $ta\text{-C}$  почти не содержит водорода и имеет более 60 % связей  $\text{C}-\text{C}$  типа  $sp^3$ . Тетраэдрический аморфный углерод  $ta\text{-C} : \text{H}$  содержит 25–35 % водорода и большую (до 70 %) долю  $sp^3$ -связей, алмазоподобный водородсодержащий углерод — до 40 % водорода и меньшую долю  $sp^3$ -связей, графитоподобный водородсодержащий углерод — менее 20 % водорода и еще меньшую долю  $sp^3$ -связей. Область существования этих фаз показана на рис. 6.11.

Термическим разложением в плазме выделены пленки  $a\text{-C} : \text{N}$ ,  $a\text{-C} : \text{N} : \text{H}$  (содержат преимущественно  $sp^2$ -связи),  $ta\text{-C} : \text{N}$  и  $ta\text{-C} : \text{N} : \text{H}$  ( $sp^2$ - и  $sp^3$ -связи). Но все попытки синтезировать нитрид углерода, который благодаря рассчитанным свойствам нашел бы уникальные применения, оказались безуспешными.



**Рис. 6.11.** Фазовая диаграмма аморфного углерода с различным типом связей (в углах треугольника расположены графит, алмаз и углеводороды): 1 — графитоподобный аморфный водородсодержащий углерод, 2 — тетраэдрический аморфный углерод, 3 — тетраэдрический аморфный водородсодержащий углерод, 4 — алмазоподобный углерод, 5 — полимерный водородсодержащий углерод, 6 — область без твердых фаз [112]

В промышленном масштабе выпускаются такие углеродные материалы, как *активированный уголь*<sup>9</sup>, *активированные углеродные волокна* (подвергнутые частичному окислению углеродные волокна), *вспененный углерод* (карбонизированный полимерный аэрогель с нарубленными углеродными волокнами), *углеродная бумага* (листовой материал из спутанных углеродных волокон), *ткань из углеродных волокон* и, в меньшем количестве, — другие виды. Все они могут подвергаться химическому модифицированию путем функционализации и декорирования. Некоторые формы углерода существуют только в виде тонких пленок.<sup>10</sup>

<sup>9</sup> Активированный уголь может иметь очень высокую удельную поверхность: после высокотемпературной обработки водяным паром получены образцы с удельной поверхностью 1860–2120 м<sup>2</sup>/г, после активирования КОН — 2410–2950 м<sup>2</sup>/г.

<sup>10</sup> Выделяют следующие типы пленок: из *a*-C (мягкий аморфный углерод), из *a*-C : H (мягкий водородсодержащий аморфный углерод с преобладанием *sp*<sup>2</sup>-связей), из *ta*-C (тетраэдрический аморфный углерод с высоким содержанием *sp*<sup>3</sup>-связей), из *ta*-C : H (тетраэдрический водородсодержащий аморфный углерод с высоким содержанием *sp*<sup>3</sup>-связей), из нанокристаллического алмаза, из нанокристаллического графита; из стеклоуглерода; из полимеризованного *a*-C:H, из графитоподобного углерода очень высокой твердости. Как и углерод *ta*-C, алмазоподобный углерод содержит *sp*<sup>2</sup>- и *sp*<sup>3</sup>-связи с преобладанием последних (до 88 %). Выделены также гибридные материалы *ta*-C–полимер.



Существуют наноматериалы, состоящие только из углерода, но принадлежащие к классу нанокомпозитов или гибридных структур. Это, например, наностручки (разд. 3.3) — молекулы фуллеренов в полости углеродной нанотрубки; графит, интеркалированный молекулами фуллеренов или частицами наноалмаза; терморасширенный графит с выращенными между слоями нанотрубками; нанотрубки, декорированные частицами наноалмаза, терморасширенного графита или графена; нанотрубки с «надетыми» на них колечками из свернутых лент графена или обернутые графеновыми лентами; «лес» нанотрубок с графеновой «крышей»; углеродные волокна, содержащие на поверхности или в объеме углеродные нанотрубки; углеродная ткань из таких волокон и др. Ряд гибридных углеродных материалов постоянно пополняется новыми видами.

### 6.1.2. Графен

*Графен* — плоская сетка из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников на расстоянии 0.1418 нм (рис. 6.12). Каждый атом углерода соединен в графенах с тремя соседними атомами.<sup>11</sup> Графенами называют также двумерные кристаллы, состоящие из двух или большего числа слоев. Существуют однослойный, двухслойный и тонкий многослойный графены.<sup>12</sup> Атомы углерода имеют шесть электронов, два из которых находятся на  $1s$ -орбиталях, а еще четыре — на гибридованных  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -орбиталях. У алмаза четыре валентных электрона одного атома образуют одинаковые ковалентные  $\sigma$ -связи с другими атомами и расположены тетраэдрически. В графенах атомы углерода

<sup>11</sup> Подсчитано, что на площади графена размером 1 нм<sup>2</sup> содержится 38 атомов С, а энергия связи между двумя такими пластинками превышает 2 эВ.

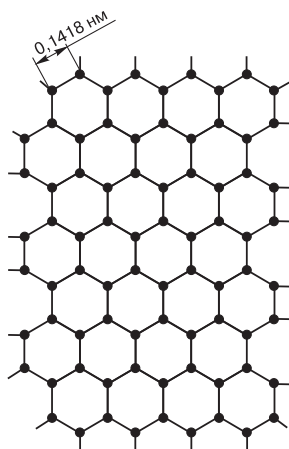
<sup>12</sup> В 2004 г. путем расщепления графита удалось получить отдельные плоские графеновые листки (университет Манчестера, Великобритания). До открытия метода его получения считалось, что такая возможность исключена, и графен изучали теоретическими методами. Вскоре интерес к этим истинно двумерным образованиям настолько вырос, что они вошли в число наиболее широко обсуждаемых материалов. Выпускники Московского физико-технического института А. Гейм и К. Новоселов в 2010 г. были удостоены Нобелевской премии по химии за получение и исследование этого материала. Плоские графитовые наночастицы с небольшим числом графеновых слоев получали за 10–15 лет до выделения однослойного графена.



расположены на гибризованных  $sp^2$ -орбиталях и связаны в плоскости тремя  $\sigma$ -связями, в то время как  $\pi$ -связи располагаются перпендикулярно плоскости. При этом  $\sigma$ -связи графена короче и прочнее, чем алмаза, поэтому в плоскости сам графен более прочен, чем алмаз. Находящиеся над плоскостью  $\pi$ -электроны делают графен электропроводным, а взаимодействие этих электронов со светом придает графену черный цвет.

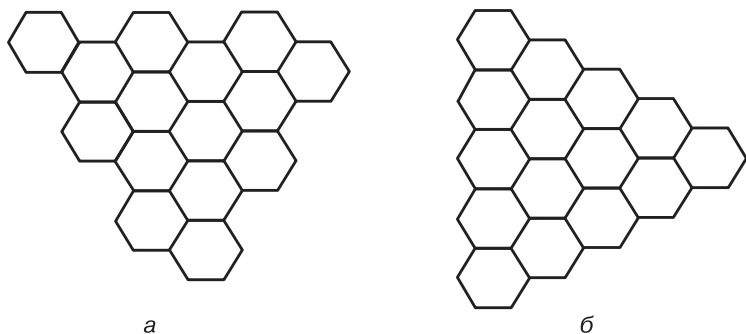
Особенности электронной структуры графенов делают их баллистическими проводниками, в которых электроны способны перемещаться с высокой скоростью без столкновений с атомами материала. Материал обладает проводимостью металлического характера и выдерживает токи до  $10^8$  А/см<sup>2</sup>. Это свойство может быть использовано для создания нанoeлектронных устройств.<sup>13</sup>

Графен — аномальный материал, он обладает свойствами металла, хотя его электронное строение не отвечает принятой теории строения металлов. Для придания ему полупроводниковых свойств используют эффект подложки, размерный эффект и действие электрического поля. К необычным свойствам однослойных графенов



**Рис. 6.12.** Графен

<sup>13</sup> На практике графены испытывают влияние подложки, что вызывает рассеяние электронов и ограничивает баллистическую проводимость. В то же время графены сравнительно устойчивы к влиянию примесей.



**Рис. 6.13.** Графеновые листы с кромками типа «кресло» (а) и «зигзаг» (б)

относится прямой перенос электронов (туннелирование Клейна) через потенциальный барьер. Подвижность электронов в графене при низких температурах достигает  $20 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Для сравнения: у Si она равна 0.15, у GaAs —  $0.85 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Теплопроводность графена при комнатной температуре по данным 2008 г. составляет до  $5300 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , измерения 2010 г. дают  $\sim 2500 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Графен поглощает только 2.3 % видимого света и является идеальным прозрачным проводником.

Кромки однослойного графена могут иметь одну из двух основных форм: «кресло» и «зигзаг» (рис. 6.13). Атомы углерода в середине графеновых листов и на кромках разных типов отличаются друг от друга энергетически и могут по-разному вести себя при адсорбции и в химических реакциях. Структура «зигзага» термодинамически нестабильна и обладает более высокой реакционной способностью.<sup>14</sup> Электронные свойства графена меняются с числом и относительным расположением (типом упаковки) отдельных слоев.<sup>15</sup>

<sup>14</sup> Углеродные атомы на кромках типа «кресло» подобны атомам в карбене с преобладанием синглетного состояния, атомы на кромках типа «зигзаг» подобны атомам в карбене с преобладанием триплетного состояния.

<sup>15</sup> Двухслойный графен может иметь одну из трех упаковок: типа АА, когда каждый атом верхнего слоя находится над атомом нижнего слоя; типа АВ, когда нижний слой несколько смещен относительно верхнего и часть атомов нижнего слоя проецируется в центр шестиугольников верхнего (подобно расположению в обычном графите); типа упаковки в турбостратическом графите, когда соответствия в расположении слоев нет.

Разработано несколько методов получения графена [101]:

- механическое отщепление от высокоориентированного графита;
- химическое осаждение из газовой фазы;
- органический синтез;
- химический метод с использованием дисперсий.

К первой группе этих методов относится микромеханическое и ультразвуковое расщепление графита, ко второй — различные способы эпитаксиального выращивания путем пиролиза углеводородов или диспропорционирования СО, к третьей — каталитическое дехлорирование гексахлорбензола, к четвертой — получение и восстановление оксида графена, разрезание углеродных нанотрубок сильными окислителями и др.

«Скотч»-метод отрыва графена от графита, который был использован А. Геймом и К. Новоселовым [116], дает наиболее чистый графен, однако является весьма трудоемким. С высоким выходом по сравнительно низкой цене графен получают восстановлением оксида графита в дисперсии и жидкофазным расщеплением графита. Дисперсии графена из природного графита можно получать с использованием полярных и неполярных растворителей, ПАВ или ароматических соединений. Выход обычно не превышает 1–2 %, содержание графена в дисперсии — до 1 мг/мл (чаще не более 0.1–0.3 мг/мл). С выходом до 12 % получены дисперсии одно- и двухслойных графенов в ацетонитриле гидротермальным методом из промышленного терморасширенного графита (см. разд. 6.1.3). Повышение температуры и давления способствует ускорению процесса интеркаляции. Действием дисперсий или растворов восстановителей ( $\text{Al}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др.) на оксиды графита (продукты взаимодействия графита с  $\text{KClO}_3$  в дымящей  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) получают оксиды графена.

Частицы свободного графена неустойчивы и стремятся агрегировать. Предотвратить агрегацию можно с помощью химической функционализации, в частности путем присоединения кислородсодержащих групп (карбоксильных и гидроксильных), что достигается, например, при кипячении в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Карбоксильные и гидроксильные группы делают графен гидрофильным и далее могут использоваться для амидирования, этерификации, присоединения биомолекул и других реакций. Графену свойственны реакции, хорошо изученные для фуллеренов и углеродных нано-

трубок: помимо амидирования и этерификации это — циклоприсоединение, присоединение радикалов, частичная замена атомов С на атомы N или В и др.

Функционализированный графен способен образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях. Дисперсии образуются и с помощью ПАВ. Водные дисперсии позволяют изготавливать композиты, своеобразную весьма прочную и электропроводную нанобумагу, а также различные структуры с графеном.

Идеальный однослойный графен с точки зрения химии можно рассматривать как гигантскую полиароматическую молекулу, которая способна вступать во множество реакций, свойственных ароматическим соединениям [101]. Однако графен имеет и ряд отличий:

- графеновые листы являются протяженными сопряженными системами, в 100–1000 раз больше по размерам, чем обычные органические молекулы;
- графен — не полиароматический углеводород, а полностью ароматическая система;
- графеновые листы могут быть функционализированы с двух сторон.

Атомы углерода на кромках графена имеют значительно более высокую реакционную способность, чем атомы, удаленные от кромки. Это приводит к тому, что многие химические реакции начинаются на кромках, и возможно получение графена, функционализованного только по кромкам.

Наибольшую инертность графену придает фторирование. Однако выделить фторид графена состава  $\text{CF}$  или  $\text{C}_2\text{F}$  (как во фторированном графите) не удалось. Гидрированный графен называют *графаном*. Полностью гидрированный однослойный графен состава  $\text{CH}$  также не получен, косвенным путем синтезирован лишь  $\text{C}_8\text{H}$ . При фторировании и гидрировании плоские углеродные слои графена «сморщиваются» и становятся похожими на стиральную доску.

Графен можно легировать и химически модифицировать не только по реакциям присоединения. Он сравнительно просто подвергается декорированию наночастицами металлов и оксидов. Здесь также можно использовать аналогию с реакциями декорирования углеродных нанотрубок. Модифицирование позволяет регулировать электронные свойства графена. Так, фториды графена являются полупроводниками. К графенам часто относят не

только однослойные плоские частицы, но также двухслойные (диграфен), трехслойные и многослойные частицы с небольшим числом слоев. Для достижения некоторых практических целей эти материалы имеют преимущества перед однослойным графеном: например, меньшее электрическое сопротивление при незначительном ухудшении прозрачности. Появившиеся в 2000 г. термины «нанографит» и более правильный «наноуглерод» относятся к материалам с высокой долей графеновых кромок.

### **6.1.3. Терморасширенный графит**

Терморасширенный графит (ТРГ), выпускаемый в промышленных масштабах, не принадлежит к наноматериалам, поскольку толщина его чешуек составляет сотни нанометров, и лишь при определенных условиях синтеза эта толщина может быть значительно уменьшена. Этот материал обладает рядом свойств графита и, кроме того, эластичен и сжимаем. Его свойства слабо зависят от температуры. На воздухе он устойчив до 450–500 °С, в инертной атмосфере — до 2500 °С. Основной принцип синтеза ТРГ состоит в интеркалировании кислотами при обязательном присутствии окислителей (см. разд. 2.1.5), последующем гидролизе, сушке и нагревании продукта. При быстром нагревании продукта (режим термоудара) выделяются газы, резко возрастает давление интеркалянта в межслоевом пространстве графита, что приводит к расщеплению кристаллов графита на отдельные чешуйки субмикронной толщины.

Существуют два метода интеркалирования: химический и электрохимический. Первый предусматривает использование газообразных или жидких реагентов. В промышленности синтез ведут интеркалированием природного чешуйчатого графита сильными неорганическими кислотами (концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавками окислителей, чаще всего  $\text{HNO}_3$ ) с последующим гидролизом водой, сушкой и резким нагреванием до 900–1500 °С, охлаждением и прессованием или каландрованием (сжатием при пропускании между вращающимися валками) полупродукта. Химический метод предполагает получение гидросульфата или нитрата графита и приводит к образованию графеновых стопок толщиной в десятки и сотни нанометров. Электрохимическое интеркалирование протекает в условиях гальваностатического (постоянна ве-

личина тока) или потенциостатического (постоянна величина напряжения) анодного окисления.

Особенность ТРГ — способность компактироваться без какого-либо связующего. Материал выпускается под марками Графлекс (Россия), Grafoil (США) и используется в качестве прокладочного материала или нагревателей. Неуплотненный ТРГ — эффективный сорбент и носитель катализаторов. Недостаток некоторых видов материала — наличие остатков кислоты, что ограничивает его применение из-за коррозионной активности. Кроме того, компактированный материал химически нестоек и способен расщепляться под действием реагентов.

Определенные области применения имеют оксиды графита — промежуточные продукты при получении ТРГ. Их можно использовать для нанесения покрытий с различными свойствами. Сочетание спиртовой и кислотной обработки позволяет снизить толщину стопок до 6–7 нм (такой материал относится к графенам).

В России разработана опытно-промышленная технология получения наноструктурированного графита путем фторирования графита  $\text{IF}_7$  и термическим разложением интеркалированных соединений графита. Продукт, получаемый из природного крупнокристаллического графита Тайгинского месторождения (Урал, Россия), представляет собой спиралевидные нити длиной 7–10 мм с толщиной стопок графеновых слоев 5–8 нм. Каждый грамм продукта способен поглощать и удерживать до 300 г жидкости. Благодаря наличию небольшого количества остаточного иода продукт обладает высокой ранозаживляющей активностью, что позволяет применять его в качестве адсорбента в медицинских перевязочных салфетках. При УЗ-обработке дисперсии терморасширенного графита удалось получить графеновые ленты шириной 10–100 нм.

#### 6.1.4. Нанотрубки и нановолокна

*Углеродные нанотрубки* — нитевидные наночастицы, содержащие протяженную внутреннюю полость.<sup>16</sup> Однослойные УНТ (ОУНТ, ОНТ) напоминают полимерные молекулы простых ве-

<sup>16</sup> Как и графены, нанотрубки содержат электроны на  $sp^2$ -орбиталях. При сворачивании происходит регибридизация или смешение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей,  $\sigma$ -электроны несколько выходят из плоскости, а  $\pi$ -электроны становятся более делокализованными. Поэтому нанотрубки более прочные, более электро- и теплопроводные, чем графены, и к тому же химически и биологически более активны.

ществ, *многослойные* УНТ (МУНТ, МНТ) ближе к структурированным частицам.<sup>17</sup> Индивидуальные УНТ трудно отождествить с отдельной модификацией углерода, поскольку они не являются кристаллами. Это и не классические кластеры (группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, иногда — ультрадисперсные частицы; связанные между собой атомы металла, окруженные лигандами), скорее их можно считать *наночастицами особого вида*. Правда, УНТ могут образовывать кристаллы, но кристаллы тоже особого типа — с двумерным упорядочением (см. разд. 3.3, с. 98–99).

*Углеродные нановолокна* (УНВ) также принадлежат к нитевидным наночастицам, но отличаются от многослойных УНТ (МУНТ) отсутствием протяженной внутренней полости. УНВ весьма разнообразны по структуре и морфологии (см. разд. 3.3), многие из них содержат графеновые плоскости.<sup>18</sup>

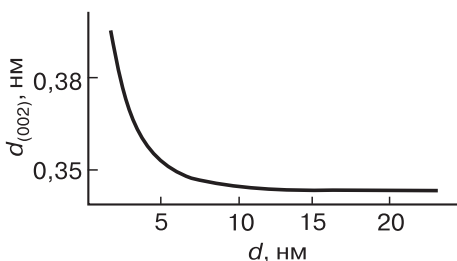
*Газофазные углеродные волокна* (ГУВ) — материалы, получаемые пиролизом раствора предшественника катализатора в органических растворителях в процессе с участием катализатора в виде летучих соединений. После высокотемпературного отжига строение ГУВ напоминает МУНТ, но они отличаются значительно большим диаметром — до 1–15 мкм. Типичный внешний диаметр ГУВ составляет 50–200 нм, внутренний — 30–90 нм, отношение длины к диаметру — 100–500. Видимо, первым их получили в Японии.<sup>19</sup>

Межслоевое расстояние в МУНТ, УНВ и ГУВ не одинаково: у МУНТ с ростом диаметра оно уменьшается до некоторой вели-

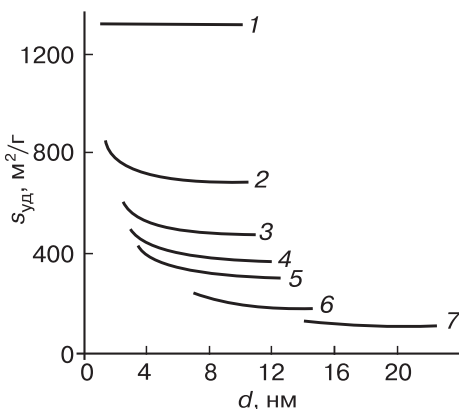
<sup>17</sup> Углеродные нанотрубки в отличие от фуллеренов не являются молекулами в полном значении этого термина. Они не имеют строго определенной молекулярной массы, каждая трубка содержит свое число атомов С. Их нельзя отнести к обычным полимерам, поскольку неясно, что надо принимать за мономерную частицу: атом С, шестиугольник С<sub>6</sub> или кольцо из шестиугольников.

<sup>18</sup> В научной литературе нет единого определения УНВ. Одни авторы относят все УНВ к многослойным УНТ, другие считают критерием принадлежности к УНВ коническое расположение графенов в стенках УНТ, третьи полагают, что УНВ — это МУНТ диаметром более 20 нм или более 50 нм. Встречается определение УНВ как сильно дефектных МУНТ.

<sup>19</sup> Крупнейший производитель ГУВ — японская фирма Showa Denko: в 1996 г. годовые производственные мощности составляли 20 т., в 2007 г. — 100 т., в 2010 г. — уже 400 т.



**Рис. 6.14.** Межслоевое расстояние в многослойных углеродных нанотрубках в зависимости от их диаметра



**Рис. 6.15.** Удельная поверхность углеродных нанотрубок с различным числом слоев: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4, 5 — 5, 6 — 10, 7 — 20

чины (рис. 6.14), у УНВ принимает различные значения, несколько превышающие расстояния в графите. На величину этого расстояния влияет также характер и плотность дефектов трубок. Зависимость межслоевого расстояния в МУНТ  $d_{(002)}$  от диаметра трубок  $D$  выражается уравнением  $d_{(002)} = 0,344 + 0,1e^{-D/2}$ .

Удельная поверхность УНТ зависит от числа слоев: у однослойных она равна  $1315 \text{ м}^2/\text{г}$  и не зависит от диаметра. У остальных уменьшается с ростом диаметра и составляет для двухслойных УНТ  $800\text{--}680 \text{ м}^2/\text{г}$ , для трехслойных —  $600\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ , для десятислойных — всего около  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 6.15).



Одно-, двух- и трехслойные УНТ склонны к образованию сростков (жгутов), удерживаемых силами ван-дер-ваальсова притяжения (см. рис. 3.5).<sup>20</sup> Морфология УНТ и УНВ весьма разнообразна и включает бамбукообразные наночастицы, структуры типа «ламповых абажуров» (вставленных друг в друга усеченных конусов или колоколообразных частиц), L-, T-, X- и Y-образные частицы, спирали и двойные спирали, кольцевые, разветвленные и древовидные частицы, а также сростки (например, типа цветка хризантемы).

По механическим и транспортным свойствам бездефектные УНТ превосходят большинство других материалов. Модуль Юнга<sup>21</sup> составляет 1.2–1.4 ГПа (по некоторым расчетам — до 1.8 ГПа), прочность на растяжение — 300–1500 ГПа, предельное растяжение — 20–40 %, теплопроводность вдоль оси — до 6600 Вт/(м · К), плотность пропускаемого электрического тока — до  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, подвижность носителей тока — до 20 000 см<sup>2</sup>/(В · с). Однослойные УНТ в зависимости от строения имеют металлические или полупроводниковые свойства, причем ширина запрещенной зоны полупроводниковых зависит от диаметра.

Химия УНТ включает несколько разделов: синтез УНТ и их структур, раскрытие закрытых «шапочками» трубок, функционализация и реакции присоединенных функциональных групп, образование дисперсий УНТ (солюбилизация) и реакции в дисперсиях, формирование и свойства композитов с УНТ, заполнение внутренней полости нанотрубок и химические реакции в этой полости, замещение атомов углерода атомами других элементов (в частности, бора или азота), декорирование УНТ (покрытие внешней поверхности другими твердыми веществами), электрохимические реакции УНТ, адсорбция и хемосорбция газов и па-

<sup>20</sup> Силы Ван-дер-Ваальса проявляются не только при взаимодействии нанотрубок между собой. Тонкие УНТ словно магнитом притягивают к своей внешней поверхности фуллерены, небольшие полиэдрические частицы и обломки других углеродных наноструктур.

<sup>21</sup> Модуль Юнга многослойных УНТ при постоянном числе слоев не зависит от диаметра, с уменьшением числа слоев или толщины стенок он увеличивается, хотя закономерности его изменения не выяснены до конца. Термическая устойчивость в инертной среде повышается с ростом числа слоев: в ультравысоком вакууме однослойные УНТ в сростках начинают коалесцировать при 1200–1300 °С. При высоких температурах индивидуальные однослойные УНТ проявляют суперпластичность и могут растягиваться на 280 %.

ров на УНТ, интеркалирование атомов и молекул в межтрубное пространство многослойных УНТ. Например, при взаимодействии открытых однослойных УНТ с Li образуется продукт, близкий по составу к  $\text{LiC}_3$ .

*Методы синтеза* УНТ делятся на две основные группы: возгонка и десублимация графита (первая группа); пиролиз углеводородов и термическое разложение монооксида углерода (вторая группа). Возгонку графита осуществляют электродуговым или лазерно-термическим методом. Оба метода малопродуктивны и используются главным образом в лабораторной практике. Вторая группа подразделяется на процессы с фиксированным катализатором и процессы с катализатором в виде летучих соединений. Пиролизу подвергают такие углеводороды, как метан, этан, ацетилен, этилен, бензол, ксилол и др. Некоторое распространение получил пиролиз этанола. Фиксированный катализатор может быть порошкообразным или нанесенным на подложку. Наиболее распространенным способом проведения процессов с порошкообразным катализатором является использование реакторов с псевдоожиженным слоем.

В качестве летучих соединений (катализатор) часто используют растворы соединений металлов в ароматических производных. Эти растворы могут подаваться в нагретую рабочую зону в виде распыленных капель. Термическое разложение  $\text{CO}$ , протекающее по уравнению:  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ , по своей природе не может иметь выход УНТ по углероду более 50 % (на практике достигается значительно меньший выход), что требует оборота ядовитого  $\text{CO}$ . Процесс идет при высоких температурах ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) и давлениях (10–50 атм) и в силу высокой корродирующей способности  $\text{CO}$  исключает применение металлов для аппаратурного оформления.<sup>22</sup> Для получения УНТ разработаны пиролитические способы

<sup>22</sup> В США длительное время разрабатывался процесс получения УНТ разложением  $\text{CO}$  с катализатором, в качестве которого использовали летучие соединения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (процесс  $\text{HiPco}$ ). Было создано несколько последовательных поколений реакторов, однако недостатки процесса вынудили разработчиков прекратить дальнейшие усилия, а вложенные фирмами большие средства списать в убытки. Другая разновидность процесса получения УНТ разложением  $\text{CO}$ , также разработанная в США, реализуется в реакторах с псевдоожиженным слоем (процесс  $\text{CoMoCat}$ ). Этот процесс несколько проще процесса  $\text{HiPco}$ , но из-за непреодолимых недостатков также уступает методам получения УНТ пиролизом углеводородов.

с плазменным активированием. Общемировое производство УНТ в 2010 г. составило  $\sim 1$  т. т./г, тогда как потребность оценивалась в 10 т. т./г.

Для заполнения внутренних полостей УНТ производят их *раскрытие* — удаление «шапочек» с концов трубок. Раскрытие протекает при химическом модифицировании УНТ и осуществляется их частичным окислением, для чего чаще всего используется  $\text{HNO}_3$ . Основным видом *модифицирования* является ковалентная функционализация УНТ окислением смесью концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (объемное отношение 1 : 3). В результате взаимодействия с этой смесью при нагревании к УНТ прививаются группы  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{OH}$  (обычно в соотношении 4 : 2 : 1) и др. Используют и другие окислители — сернокислые растворы  $\text{KMnO}_4$ , пероксиды, раствор «пиранья» ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), озон и т. д.

Нагревание УНТ со спиртовым раствором  $\text{KOH}$  или механохимическое взаимодействие УНТ с избытком твердого  $\text{KOH}$  приводит к присоединению гидроксильных групп. Наиболее интенсивной реакцией функционализации является фторирование. Карбоксильные, гидроксильные и фторогруппы придают УНТ способность к солубилизации — образованию устойчивых дисперсий (коллоидные растворы) в воде и определенных органических растворителях. Такие дисперсии могут иметь концентрацию до 10–20 г/л. Кроме того, «первичные» группы способны участвовать в различных химических реакциях. Среди наиболее распространенных — реакции амидирования:  $-\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{NR} \rightarrow -\text{C}(\text{O})\text{NHR} + \text{H}_2\text{O}$  и реакции этерификации:  $-\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{HOR} \rightarrow -\text{C}(\text{O})\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$ . Они позволяют прививать к УНТ множество других соединений (олигомеры, полимеры и, например, отвердители эпоксидных смол), формировать композиты с матрицами из промышленных полимеров, обеспечивать однородное диспергирование УНТ в матрицах и прочную связь трубок с матрицами.

Привитые к УНТ кислотные и основные группы могут по реакциям ионного обмена присоединять ионы металлов, что открывает пути для *химического декорирования* УНТ и формирования керамических или металлических композитов. Функционализированные УНТ удается присоединять к подложкам, которые перед этим также были предварительно функционализированы. Таким путем получают самособирающиеся слои, пленки и различные структуры (фигуры) из УНТ на поверхности.

Для образования дисперсий УНТ помимо ковалентной используют нековалентную функционализацию. Солюбилизирующими реагентами могут служить ПАВ, растворимые линейные полимеры, полиароматические соединения, некоторые биомолекулы, протонирующие реагенты (суперкислоты) или вещества, способные образовывать с УНТ молекулярные комплексы. Индивидуальные УНТ могут применяться в качестве рабочих элементов диодов, транзисторов, чувствительных элементов разнообразных сенсоров, электродов, зондов микроскопов и др. Однако основные области их применения связаны с применением в виде *макроматериалов*. Под макроматериалами имеются в виду сравнительно массивные изделия, а также волокна, покрытия и пленки. В случае УНТ под макроматериалами понимаются две группы материалов: те, что состоят только из УНТ, а также наноккомпозиты, в которых УНТ служат наполнителями.

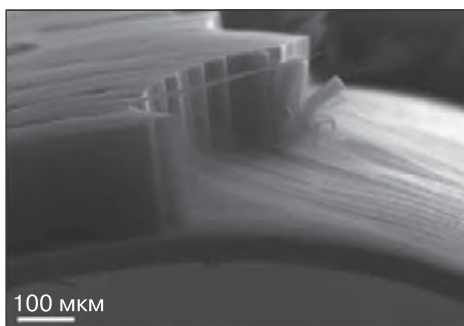
Макроматериалы из нанотрубок — это нанобумага, аэрогели, «лес» УНТ, пленки и покрытия, а также волокна. *Нанобумага* — простейший макроматериал из УНТ. Обычно она состоит из хаотично уложенных наночастиц, имеет толщину 10–30 мкм и иногда называется нанофетром или нановойлоком. Основной способ получения нанобумаги — фильтрование дисперсий УНТ через тонкопористые фильтры. Разработаны способы получения сравнительно больших по площади листов нанобумаги ( $1.32 \times 2.44 \text{ м}^2$ , рис. 6.16), и даже устройства для непрерывного получения рулонов нанобумаги. Получение нанобумаги возможно с помощью аэрографии дисперсий.

*Аэрогель* — продукт удаления растворителя из дисперсий УНТ методом сублимационной сушки или сушки в сверхкритических растворителях. При предварительном введении в водную дисперсию УНТ поливинилового спирта (1 мас. %) изделия из аэрогеля оказываются относительно прочными и электропроводными. Аэрогель в виде ленты получен также из «леса» УНТ. В этом материале УНТ расположены вдоль направления вытягивания ленты и параллельно друг другу. Разработан метод получения аэрогеля непосредственно из газовой фазы при синтезе УНТ с катализатором в виде летучего соединения.

«Лесом» принято называть массив из УНТ, выстроенных перпендикулярно подложке (рис. 6.17). Такой массив получают в



**Рис. 6.16.** Листы углеродной нанобумаги из УНТ на рекламном снимке фирмы Nanocomp Technologies, Inc.



**Рис. 6.17.** «Лес» УНТ и вытягиваемая из него пленка <sup>23</sup>

ходе пиролитического синтеза с предварительно нанесенным на подложку катализатором или с летучим катализатором. Разработаны методы получения «леса» с УНТ длиной 10 мм и более.

Укладка УНТ в *покрытиях* и *пленках* может быть ориентированной и неориентированной. Покрытия из УНТ, выстроенных перпендикулярно подложке, родственны «лесу». Реже получают

<sup>23</sup> Lepro X. et al. Carbon. 2010. V. 48. P. 3621–3627.

покрытия из УНТ, расположенных параллельно друг другу и поверхности подложки. Описаны структуры из наложенных друг на друга слоев с параллельным расположением УНТ в слое, но различной ориентацией осей УНТ в отдельных слоях. Проще других получают покрытия с хаотичным расположением УНТ. Покрытия по методам формирования делят на две группы: получаемые непосредственно в ходе синтеза УНТ и получаемые из дисперсий УНТ. Первая группа методов требует предварительного нанесения катализаторов и обычно реализуется при сравнительно высоких температурах (некоторые виды активирования позволяют снизить температуру). Ориентированная укладка УНТ параллельно друг другу и поверхности подложки осуществляется подбором гидродинамических условий потока газа.

Покрытия при определенном рисунке нанесенного катализатора могут быть фигурными, что позволяет изготавливать приборы или детали приборов из УНТ. Катализатор для этого процесса наносят с помощью литографических методов или трафаретной печати. Своеобразный метод получения пленок в виде лент состоит в их формировании из «леса». Ленту из края «леса» с помощью скотча вытягивают из массива МУНТ с определенной скоростью (рис. 6.17), при этом за счет ван-дер-ваальсовых сил отдельные трубки связываются друг с другом и укладываются параллельно направлению вытягивания. По существу такой материал представляет собой уже упомянутый аэрогель.

Вторая группа методов более разнообразна и включает капельный метод, метод вытягивания подложки из дисперсии с определенной скоростью, пневматический метод (аэрография, набрызгивание), спиннинг (нанесение на быстровращающийся диск), использование разновидностей метода Ленгмюра–Блоджетт, а также приемы самосборки. Ориентированная укладка достигается путем применения магнитных и электрических полей, а также за счет действия капиллярного эффекта. Фигурное нанесение производят путем трафаретной печати с использованием «чернил», в качестве которых служат дисперсии УНТ. Покрытия и пленки из УНТ имеют множество применений в электронике, сенсорике, радиотехнике и др. отраслях. Солнечный парус площадью  $1 \text{ км}^2$  из УНТ имеет массу около 30 кг.

Как и в случае покрытий, существует две группы получения *макроволокон* из УНТ: непосредственно из УНТ и из дисперсий УНТ.<sup>24</sup> Один из методов получения макроволокон непосредственно из УНТ состоит в вытягивании из «леса» с закручиванием, подобно прядению нитей из кудели или из коконов шелкопряда. Использование «леса» из длинных УНТ повышает прочность макроволокон. Более производителен метод прядения из массива спутанных УНТ («эластичного дыма»). Такой массив получается при определенных условиях пиролиза ароматических соединений с летучим катализатором. Из «эластичного дыма» в начале 2004 г. удалось вытянуть волокно 100-метровой длины. Методы получения макроволокон из дисперсий УНТ включают электрофорез и диэлектрофорез; экструзию дисперсий в попутный поток жидкости, экстрагирующей растворитель; вытягивание из коллоидных систем и из суперкислот.<sup>25</sup>

Макроматериалы с УНТ — это композиты различного состава. Получение *композитов на основе полимеров* — наиболее перспективная и исследованная область применения УНТ. Композиты с УНТ могут выполнять различные функции и получаются в различной форме — в виде волокон, пленок и массивных изделий. Введение УНТ в полимерные матрицы придает полимерам новые свойства: изменяет их механические и трибологические характеристики, повышает электропроводность и теплопроводность, улучшает теплостойкость, химическую и радиационную стойкость, делает их способными поглощать и рассеивать электромагнитное излучение.

---

<sup>24</sup> На макроволокна из УНТ некоторое время назад возлагались большие надежды в связи с попытками создания «космического троса» и реализации высказанной еще в начале XX в. идеи подъема грузов на орбиту. Однако связать УНТ, обладающие рекордной прочностью, в прочное макроволокно оказалось далеко не просто.

<sup>25</sup> Компания Nanocomp Technologies Inc. объявила о поставках прочных макроволокон длиной до 10 км, причем для их изготовления используют длинные УНТ. Крученые нити имеют прочность 3 ГПа и по трещиностойкости превосходят кевлар и тварон. Компания продемонстрировала антенны, сплетенные из производимых ею нитей. Предполагается, что электропроводные макроволокна заменят металлы в электрических цепях космических аппаратов и самолетов (в каждом самолете Боинг-787 до 61 мили кабелей).

Не следует, однако, полагать, что композиты можно получать простым смешением компонентов: введение и однородное распределение УНТ в матрице требует особых подходов. При введении в расплавы используют экструзию, литьевое формование, смешение в закрытых аппаратах, формование выдуванием. Многие композиты получают введением УНТ в органические растворы полимеров с последующим удалением растворителя, латексным методом (смешиванием водных дисперсий УНТ и полимера с последующей сушкой). Для получения пленок и волокон применяют гелирование: превращение дисперсии в гель при частичном удалении растворителя, формовании из геля изделия нужной формы и окончательную сушку. Хорошие результаты может дать полимеризация *in situ* (в дисперсии). Многие композиты получают пропитыванием нанобумаги (могут содержать до 60 мас. % УНТ). Многослойные композиты можно производить послойной сборкой. Для однородного распределения УНТ используют УЗ-обработку, для ориентированной укладки УНТ — формование с интенсивным сдвиговым усилием. При производстве волокон применяют растяжение и электроформование.

*Композиты на основе керамики, стекла и бетона* менее изучены. Керамические композиты созданы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , феррита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , гидроксипатита, муллита,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ . Введение даже небольших количеств УНТ повышает трещиностойкость керамики, ее электропроводность (10 об. % УНТ увеличивают электропроводность керамики из  $\text{SiO}_2$  на 14 порядков) и теплопроводность, придает ей способность поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. У керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отмечено повышение сопротивления ползучести на два порядка. Как и в случае полимерных композитов, главные проблемы — достижение однородного распределения УНТ в матрице и достаточно прочной связи УНТ с матрицей. Среди способов получения керамических композитов — золь-гель-метод, электрофорез, использование пластификаторов и их выжигание после отливки изделия, дегидратация гидроксидов в смеси с УНТ, на завершающей стадии — горячее прессование или плазменно-искровое спекание. В ряде случаев хорошие



результаты достигнуты с использованием предварительно декорированных УНТ или проведения синтеза УНТ на оксидах, содержащих частицы металлов-катализаторов.

Композиты на основе стекол пока распространения не получили.<sup>26</sup> Введение МУНТ в бетон, даже в очень малых концентрациях (для тонких трубок — менее 0.1 мас. %), повышает его прочность, трещиностойкость и уменьшает усадку.<sup>27</sup> Композиты на основе металлов с УНТ распространены также мало. Описаны композиты с Ag, Mg, Co, Ni, металлическими стеклами  $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$ , однако больше всего работ посвящено композитам с Al и Cu.<sup>28</sup> Композиты с металлами можно получать методами порошковой металлургии, литьем под давлением, быстрым закаливанием расплава, с помощью плоских ударных волн, а также фильтрованием дисперсии (после предварительного декорирования УНТ). Слоистые композиты получены прокаткой сборки из фольги. Декорирование может осуществляться электрохимически, путем восстановления солей металлов органическими реагентами.

Для формирования композитов можно применять равноканальное угловое прессование.<sup>29</sup> Получены нанокompозиты с УНТ, содержащие одновременно оксиды металлов и металлы.<sup>30</sup> Химическая инертность УНТ позволяет их широко использовать для

---

<sup>26</sup> Для повышения прочности стекловолокна на растяжение предложено покрывать его тонким слоем эпоксидной смолы с 0.3 мас. % УНТ.

<sup>27</sup> Всего 0.045–0.15 мас. % функционализированных УНТ повышают прочность бетона на сжатие на 50 %. Добавки УНТ в бетонное покрытие позволяют дистанционно контролировать дорожное движение, а также обогревать его для удаления льда.

<sup>28</sup> Предел текучести и модуль Юнга композитов с Cu могут быть повышены в 2–3 раза. Небольшие добавки УНТ упрочняют Mg и резко повышают его коррозионную стойкость в соленой воде. Повышение концентрации УНТ до 10 мас. % в полученном горячим прессованием композите на основе Al увеличивает микротвердость от 30 до 58 кг/мм<sup>2</sup> и вдвое повышает предел текучести.

<sup>29</sup> При проведении равноканального углового прессования добавки 1 об. % многослойных УНТ к порошку Cu повышают твердость более чем вдвое при восьми проходах. Необычно высокое упрочняющее действие УНТ отмечено при использовании химического метода (функционализация УНТ, ионный обмен с Cu, восстановление) и последующего прессования.

<sup>30</sup> Своеобразные композиты с УНТ получали еще в средние века: электронно-микроскопические исследования 2006 г. показали, что в знаменитой дамасской стали содержатся многослойные УНТ.

получения *биокмпозитов*.<sup>31</sup> Не меньшее значение начинают приобретать *гибридные композиты* с УНТ. Их основой могут быть уже выпускаемые в промышленных масштабах материалы со стекловолокнами, базальтовыми, полимерными (например, из кевлара, русара, высокомолекулярного полиэтилена) и углеродными волокнами. Введение УНТ для повышения механических свойств препрегов (см. разд. 2.4, с. 84) может производиться одним из пяти способов: в само волокно, на поверхность волокна, на ткань из углеродных волокон, в связующее между волокнами и путем создания прослойки из «леса» УНТ между слоями волокон или ткани.<sup>32</sup> В России синтезом и исследованием УНТ и УНВ занимаются несколько организаций.<sup>33</sup>

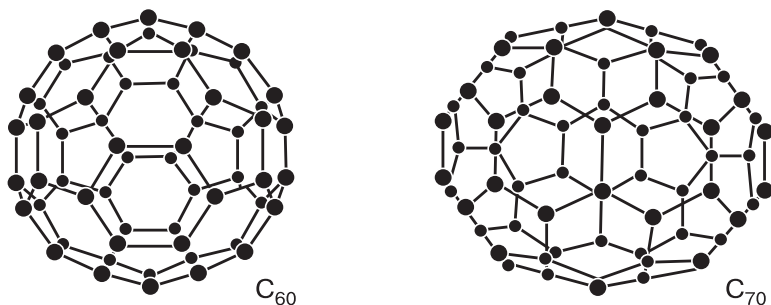
### 6.1.5. Фуллерены

*Фуллеренами* называют класс молекул, состоящих из атомов С и образующих оболочки с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами. Каждый атом С в фуллеренах соединен с тремя соседними атомами, общее число атомов всегда четное. Каждый фуллерен содержит  $2(10 + n)$  атомов углерода, где  $n$  — число шестиугольников ( $n$  не может быть равно единице). Существуют фуллерены, построенные из 28, 42, 52, 58, 60, 70, 76, 82, 84, 90, 92, 98, 100 и более атомов С, однако наиболее устойчивы  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Устойчивый изомер  $C_{60}$  (рис. 6.18) содержит 20 шестиугольных и 12 пятиугольных колец. Пятиуголь-

<sup>31</sup> Предложены материалы для костного цемента на основе ПММА с добавками до 10 мас. % МУНТ и для костных имплантов на основе гидроксиапатита и ПММА с добавками 0.1 мас. % МУНТ.

<sup>32</sup> Фирма Zyvex уже использует гибридные нанокмпозиты с 0.5 мас. % УНТ для изготовления моторных лодок и яхт с уменьшенным весом. Она же выпустила на рынок концентрат из УНТ в эпоксидной смоле.

<sup>33</sup> Среди академических учреждений в области синтеза и применения УНТ наиболее активны Институт проблем химической физики РАН, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, среди учебных — РХТУ им. Д. И. Менделеева. По исходным данным РХТУ (кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе) было создано производство на заводе «Комсомолец» (г. Тамбов). Однако использование пропан-бутана и неудачная конструкция реактора обусловили низкое качество продуктов.



**Рис. 6.18.** Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$

ники в классическом фуллерене  $C_{60}$  друг с другом не сочленяются и отделены один от другого не более чем одним шестиугольником (правило изолированных пятиугольников). Радиус молекулы  $C_{60}$  равен 0.3512 нм, длина короткой связи С–С (ребро между пяти- и шестиугольником) — 0.1391 нм, длина другой связи (ребро между шестиугольниками) — 0.1455 нм. Фуллерен  $C_{70}$  содержит 25 шестиугольных и 12 пятиугольных колец. Фуллерены в кристаллическом состоянии называют *фуллеритами*. Они образуют молекулярные кристаллические решетки и с изменением температуры испытывают фазовые переходы.<sup>34</sup>

При частичном замещении атомов С в фуллеренах образуются сферические молекулы *гетерофуллеренов*, например  $C_{59}B$ ,  $C_{58}B_2$ ,  $C_{57}B_3$ ,  $C_{59}B_2N$ ,  $C_{59}NH$ ,  $C_{69}B$ ,  $C_{69}N$ , или гантелеобразные димеры, подобные  $(C_{59}N)_2$ ,  $C_{59}B \cdot C_{60}$ ,  $C_{59}B \cdot C_{59}N$ . Фуллерены способны образовывать экзо- и эндоэдрические соединения. К экзоэдрическим относятся многочисленные соединения, содержащие присоединенные снаружи к фуллереновому каркасу атомы, группы атомов и ионы. Таковы многочисленные фториды, оксиды и гидриды фуллеренов (фуллераны). Полного фторирования или гидрирова-

<sup>34</sup> Фуллерит  $C_{60}$  при комнатной температуре образует кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку с параметром 1.415 нм. Большие по сравнению с ионами металлов или обычными атомными группировками размеры молекул  $C_{60}$  определяют значительные параметры решетки и размер пустот между молекулами. Атомы С в фуллеренах так же, как и в графене, образуют  $sp^2$ -связи. Однако вследствие кривизны поверхности эти связи обладают характером  $sp^3$ -связей, что придает фуллеренам необычные электронные, оптические, химические и биологические свойства.

ния фуллеренов с образованием, например,  $C_{60}F_{60}$  или  $C_{60}H_{60}$ , добиться невозможно, поскольку шестичленные кольца сферического каркаса стремятся принять форму «кресла» или «ванны» и делают молекулу неустойчивой. Фуллерены растворимы в некоторых органических жидкостях.

В бензоле, толуоле, фенилхлориде образуют красно-фиолетовые, а в диоксане — желто-коричневые растворы. При этом образуются кристаллосольваты фуллеренов. Известны также сольваты с  $CHCl_3$ , стиролом, ферроценом и др.

Наиболее изучены химические реакции  $C_{60}$ . Они объединяются в несколько групп: восстановление, нуклеофильное присоединение, циклоприсоединение, галогенирование, региохимическое множественное присоединение, гидрирование, присоединение радикалов, окисление и реакции с электрофильными реагентами, образование комплексов переходных металлов. Кроме того, фуллерены способны полимеризоваться и участвовать в реакциях раскрытия колец.

Соединения фуллеренов с металлами называют *фуллеридами*. Таковы, например, фуллериды щелочных металлов  $MC_{60}$  и  $M_3C_{60}$ , а также образующиеся при высоких давлениях  $M_4C_{60}$ ,  $M_6C_{60}$ ,  $M_nC_{70}$  ( $n = 1, 4$  и  $6$ ),  $Li_{12}C_{60}$  и другие. Интенсивно развивается органическая химия фуллеренов [110].

Луковичные углеродные структуры (гиперфуллерены, см. рис. 6.6) устойчивее фуллеренов.

Методы получения фуллеренов делятся на две основные группы: возгонка–десублимация графита и пиролиз углеводородов. Возгонка графита требует нагревания до температур выше 2000 К и осуществляется преимущественно электродуговым методом, пиролиз проводят с плазменным активированием процесса или в условиях горения.

В результате электродуговой возгонки расходуется анод и образуется несколько продуктов: плотно спеченный катодный осадок и фуллеренсодержащая сажа, куда переходит до 30–40 % возгоняемого углерода. Часть продукта образует паутинοобразную сетку между электродами и стенкой реакционной камеры.

Разработаны различные варианты электродуговых установок: с горизонтальным и вертикальным расположением электродов,

с полым катодом, с псевдооживленным слоем, с подачей в дугу порошкообразного графита, со сменными электродами.<sup>35</sup> Для выделения фуллеренов из первичного продукта используют экстракцию органическими растворителями, для разделения фуллеренов — жидкостную хроматографию. В небольших количествах фуллерены обнаружены в природе.<sup>36</sup>

Помимо собственно фуллеренов существуют *фуллереноподобные* вещества — неорганические соединения в форме замкнутых сферических молекул или сферических многослойных частиц. Логично предполагать, что такие молекулы могут образовывать все вещества, имеющие слоистое строение, хотя выделены и охарактеризованы лишь некоторые представители этого класса молекул. К ним, в частности, относятся  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ .

### 6.1.6. Наноалмазы

Термин «наноалмаз» (НА) применяют для нескольких материалов: наноалмазных кристаллов, встречающихся в метеоритах; монокристаллических частиц, получаемых синтезом при высоких давлениях и температурах; поликристаллического алмаза, образующегося при действии ударных волн на графит (фирма DuPont de Nemour); кристаллических зерен поликристаллических алмазных пленок, синтезируемых в плазме Ar («ультрананокристаллический алмаз» фирмы Advanced Diamond Technology Inc.); тонких монокристаллических пленок, формирующихся в плазме  $\text{H}_2$ ; алмазных наностержей; порошков, получаемых в России методом детонационного синтеза. Многие авторы употребляют этот термин, имея в виду только «детонационный» алмаз.<sup>37</sup>

Детонацию взрывчатых веществ для получения алмаза осуществляют в двух вариантах. Первый, чисто физический процесс, осно-

---

<sup>35</sup> Наиболее крупная электродуговая установка была создана в американской компании MER (Materials & Electrochemical Research), автоматизированная установка со сменными электродами — в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН.

<sup>36</sup> Интерес к фуллеренам, достигший своего пика в 2002–2003 г., постепенно снижается.

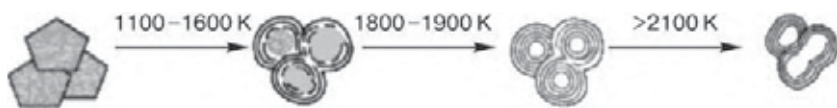
<sup>37</sup> В ряде работ к наноалмазам относят также *диамондоиды* — содержащие водород молекулы клеточного строения, включая адамантан  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , диамантан  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ , триамантан  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ .

ван на фазовом переходе графита в алмаз при высоких температурах и давлениях в присутствии катализаторов. Второй, комбинированный процесс, включает пиролиз продуктов взрыва и описывается ниже.<sup>38</sup> Детонационный алмаз с выходом 8–12 % от массы заряда и при содержании алмаза в шихте до 75 % получают в продуктах взрыва смеси тротил–гексоген (тринитротолуол–циклотриметилентринитроамин) при «отрицательном» кислородном балансе, т. е. избытке углерода. На выход влияют размеры взрывной камеры: если газ в камере имеет атмосферное давление и комнатную температуру, то на 5 кг взрывчатой смеси необходимо  $\sim 11 \text{ м}^3$  камеры. Размер получаемых частиц зависит от массы заряда: при 0.2–2.0 кг средний диаметр составляет 4–5 нм, при 10–20 кг – 6–7 нм, при 140 кг может достигать 8 нм. Добавки восстановителей (мочевина, соли аммония) способствуют уменьшению размеров частиц.

Во избежание нежелательного перехода алмаза в графит необходимо быстро охлаждать продукты, поэтому взрыв производят в водяной или ледяной оболочке. По существу это не физический, а химический процесс, поскольку алмаз образуется из углеродных соединений, входящих в состав взрывчатых веществ. При использовании таких мощных взрывчатых веществ, как смеси тротила и гексогена, давление в детонационной волне достигает 15–30 ГПа, а температура — 3500–4000 К. Индивидуальные частицы объединены в прочные агрегаты размером до 100 нм. Удельная поверхность НА составляет 250–350  $\text{м}^2/\text{г}$  (иногда до 450), удельный объем пор — 0.3–1.0  $\text{см}^3/\text{г}$ . В НА помимо кубической фазы могут присутствовать лонсдейлит (до 30 %) и сажа. Наноалмаз — не чисто углеродный материал, поскольку суммарное содержание кислорода, водорода и азота в нем может быть выше 10 мас. %.

Первичный продукт очищают кислотами или сильными окислителями в жестких условиях, промывают и сушат. После кислотной очистки на поверхности частиц НА остаются функциональные группы ( $\text{CH}_x$ ,  $\equiv\text{CONH}_2$ ,  $-\text{C(O)OH}$ ,  $>\text{CNH}_2$ ,  $-\text{C(O)NH}_2$  и дру-

<sup>38</sup> Детонационный синтез алмаза впервые был описан лишь в 1988 г., хотя метод был разработан еще в 1962 г. во Всесоюзном научно-исследовательском институте технической физики (г. Снежинск).



**Рис. 6.19.** Схема превращения наноалмаза в луковичные частицы<sup>39</sup>

гие). При нагревании на воздухе НА окисляется, температура начала окисления зависит от марки и составляет от 430 до 530 °С. Содержание несгораемых примесей находится в пределах 1.2–2.4 мас. %. Нагревание в инертной среде при высоких температурах приводит к графитизации и образованию луковичных структур и полых полиэдрических частиц (рис. 6.19). В России НА производится ФГУП НПО «Алтай» (г. Бийск), комбинатом «Электрохимприбор» (г. Лесной) и ФГУП СКТБ «Технолог» (С.-Петербург).<sup>40</sup>

Наиболее важные области применения НА включают медицину [126] и производство нанокомпозитов. Добавки НА применяются в гальванических покрытиях на основе Cr, Ni, Sn, Zn, Cu, Au, Ag, Fe, различных сплавов, оксидированного Al, в композитах на основе полимеров, в полирующих и смазочных составах.

Помимо описанного выше НА методом химического осаждения из газовой фазы получают нанокристаллические алмазные пленки. Так, при плазменном активировании из разбавленных аргонем углеводородов может быть осажден изотропный материал, состоящий из кристаллитов размером 5–15 нм, а из обогащенных водородом смесей — анизотропный материал столбчатой текстуры с размером частиц менее 100 нм. Осаждение может производиться на подложках различной природы (стекло, Si, некоторые металлы). Алмазные пленки могут быть легированы бором и перспективны для применения в нанобиоэлектронике и электрохимии.

<sup>39</sup> Butenko Y. V. et al. Phys. Rev. 2005. V. B71 (7). 075420.

<sup>40</sup> Опытное производство в НПО «Алтай» было организовано в 1984 г. Однако из-за ограниченного спроса оно было закрыто. В последние годы интерес к наноалмазу возродился. Производства организованы в Беларуси (НПО «Синта»), в Украине (ЗАО «Алит»), в Китае (Пекинский технологический институт).

### 6.1.7. Пористый углерод

Различные виды пористого углерода широко используются в технике (например, активированный уголь и вспененный графит). Плотность таких материалов может изменяться в пределах от 0.15 до 0.7 г/см<sup>3</sup>. Среди методов получения мезопористых углеродных материалов — пиролиз гелей органических веществ с последующей карбонизацией, матричные методы (разд. 5.6), вспенивание пека, хлорирование карбидов металлов (разд. 3.4) и другие. Для пиролиза обычно используют смесь резорцинола с формальдегидом и добавками катализатора, хотя описано применение и других предшественников. Вспенивание пека сопровождается термической стабилизацией при 1000 °С, причем для регулирования размера пор в исходный пек иногда вводят углеродные нановолокна.

Пиролизом углеводородов на наночастицах MgO получен полый пористый углерод в виде частиц размером до 10 нм (см. рис. 5.42). Путем сублимационной сушки водной дисперсии углеродных нанотрубок или сушки в сверхкритическом CO<sub>2</sub> выделены твердые аэрогели нанотрубок. Описан процесс вспенивания концентрированной дисперсии многослойных углеродных нанотрубок с последующим замораживанием, удалением растворителя и пиролизом. Плотность продукта составляла 0.15–0.25 г/см<sup>3</sup>.

## 6.2. Простые вещества

Многие переходные металлы являются катализаторами. Наночастицы Fe служат эффективным средством для очистки загрязненных грунтовых вод от хлорсодержащих органических соединений (тетрахлорид углерода, хлорэтилен, хлорированные бифенилы и др.). Наночастицы Pt или Pd — электрокатализаторы в топливных элементах. В России производятся нанопорошки Al, Cu, Ni, Zn, Sn, Fe, W, Mo, Mg, Mn, Zr, Ta, Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Co, Ti, Cd, Gd, а также сплавы WNiFe, FeAl, AlMg, NiMo, FeCu, FeNiCu, NiCo, NiCu, NiTiCu, CoCu, FeCo, FeW, CuSn, CuSnSm.

Магний применяют как аккумулятор водорода. Наночастицы Mg отличаются более короткой диффузионной длиной, что повышает скорости сорбции и десорбции H<sub>2</sub>. Композиты с углеродными нанотрубками усиливают эти преимущества. Наноструктуриро-



ванные магниевые сплавы перспективны как саморассасывающиеся биоимпланты. Наночастицы Al или Al–В могут служить компонентом эффективного ракетного топлива. При горении Al-содержащей смеси образуются частицы  $Al_2O_3$  размером  $\sim 30$  нм.

Наночастицы Au и Ag применяются для усиления сигналов в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии. Особое внимание благодаря поверхностному плазмонному резонансу (разд. 4.5) привлекают наностержни Au. Коллоидное золото широко применяется в медицине как иммунохимический маркер.<sup>41</sup> Наночастицы Ag используются в качестве эффективного антибактериального средства. В промышленности частицы коллоидного золота используют при фотопечати, в производстве стекла и красителей для керамики.<sup>42</sup> Их применяют также для спектрально-селективного поглощения солнечной энергии, в качестве катализаторов, для антимикробной стерилизации, в составе косметических средств. Коллоидное золото обладает противовирусным и противогрибковым действием и используется для заживления ран, очистки воды и кондиционирования воздуха. Выпускаются текстильные изделия, содержащие наночастицы Au или Ag. Наночастицы благородных металлов способствуют очистке воды [124].

Наночастицы Fe и его сплавов помимо рекуперации почв, загрязненных органическими веществами (хлорированные алканы и алкены, хлорированный бензол, пестициды, органические красители, нитроароматические соединения), в иммобилизованном виде служат для удаления из растворов ионов Cr(VI), Pb(II) или  $NO_3^-$ . Дисперсии наночастиц Fe и его сплавов применяют как добавки в моторное масло для «залечивания» изношенных деталей двигателей. Наноструктурированные магнитные сплавы имеют

<sup>41</sup> Способность наночастиц Au адсорбироваться может быть использована в криминалистике (для усиления изображения отпечатков пальцев производят «проявление» дисперсией коллоидного Ag).

<sup>42</sup> Коллоидное золото и его дисперсии были известны китайским, индийским и арабским ученым уже в V–IV вв. до нашей эры. В средние века эти дисперсии считались панацеей и эликсиром долголетия. Получение и применение было описано в 1618 г. в книге медика и философа Франциска Антония. Коллоидные растворы получены М. Фарадеем. Фундаментальные работы по свойствам коллоидного золота провел в конце XIX – начале XX в. австрийский ученый, лауреат Нобелевской премии (1925) Р. Зигмонди (1865–1929).

повышенную коэрцитивную силу. Наночастицы Zn повышают коррозионную стойкость промышленных лакокрасочных материалов и позволяют значительно уменьшить толщину покрытия.

Получены наноструктурированные Cr, Co, Cu, Zn, Zr, Ce, хастеллой и наночастицы этих металлов и сплава. Наноструктурирование Zr и его сплавов повышает коррозионную стойкость материалов. Наночастицы Sn, полученные методом обратных мицелл, использованы для выращивания наностержней Si методом ПЖК. Производство наночастиц Ti с углеродным покрытием для нужд энергетики к 2014 г. существенно возрастет. Наноструктурированные изделия из Ti (мощность — до 25 т/г.) с 2008 г. выпускает завод в Белгороде. Среди неметаллов преобладает наноструктурированный Si.<sup>43</sup>

### 6.3. Оксидные наноматериалы

В промышленных масштабах производятся нанопорошки MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в килограммовых количествах — ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, гидроксипатит. Нанокристаллический MgO имеет необычную морфологию с большой долей координационно ненасыщенных поверхностных центров, благодаря чему обладает уникальной реакционной способностью и находит все большее применение как носитель катализаторов и сорбент. Для его синтеза используют золь-гель-метод, гидротермальный процесс, пламенный распылительный пиролиз, лазерную абляцию, сжигание аэрозолей, химическое осаждение из газовой фазы, «мокрое сжигание» и осаждение из растворов. Нанокристаллический CaO эффективно поглощает CO<sub>2</sub>.

Нанокристаллический корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) используют при получении керамики для электронных и оптических устройств, носителей или активных компонентов катализаторов, а также высокопрочных изделий. Наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> входят в состав прозрачных антиабразивных покрытий, износостойких гальванических

<sup>43</sup> Наноструктурированный Si был впервые получен еще в 1950-х гг. в лабораториях фирмы Bell.

покрытий, шлифовальных и полировальных составов, смазок, противозагарных лосьонов и мазей, теплопроводных наножидкостей, функционализированные наночастицы служат наполнителями нанокомпозитов на основе полимеров. Созданы керамические нанокомпозиты, содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и металлы (Ni), апатит или углеродные нанотрубки. Разработан цемент для замены костей. Отмечено антимикробное действие наночастиц. Из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производят нановолокна, применяемые как наполнители композитов.

Пиролиз углеводородов на  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим удалением оксидов позволяет получить полые наночастицы пористого углерода с высокой удельной поверхностью. Мезопористые наночастицы  $\text{SiO}_2$  перспективны для адресной доставки лекарств и трансфекции генов. При легировании квантовыми точками их можно использовать в качестве флуоресцентных меток в биологии.  $\text{SiO}_2$  — компонент зубных паст. Биоконъюгированные наночастицы  $\text{SiO}_2$  могут применяться для диагностики и лечения болезней, в молекулярной биологии, геномике и протеомике. Во избежание агрегирования, ведущего к потере части индивидуальных свойств, и лучшего распределения в матрице при введении в полимеры наночастицы  $\text{SiO}_2$  подвергают функционализации путем ковалентного привязывания органических групп. Одним из распространенных путей такой функционализации является гидролиз и конденсация моно-, три- и тетраэтоксисиланов или их хлорпроизводных в присутствии солей аммония в метаноле.

Производство нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  высокотемпературным гидролизом было запатентовано немецкой фирмой Degussa еще в 1941 г. и воплощено в 1950-х гг. Общемировой выпуск этого продукта составляет сотни тысяч тонн. Выпускается довольно много его марок (аэросил) с удельной поверхностью от 50 до  $380 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером частиц от 40–50 до 5–15 нм, а агрегатов — 200–300 нм. Подобный продукт (белая сажа) производится гидролизом кремнефтористоводородной кислоты и фторосиликатов. Та же Degussa разработала высокотемпературный гидролиз  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$  в кислородно-водородном пламени с получением наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер — 13 нм, удельная поверхность —  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и  $\text{TiO}_2$  (21 нм,  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Описано получение наночастиц  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Наночастицы  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  обладают сильным антибактериальным действием, что поз-

воляет использовать их в производстве специальных тканей. Оксиды переходных металлов применяются как функциональные материалы различного назначения. Это полупроводники, ферриты, ферроэлектрики, сверхпроводники, ионные проводники, фотокатализаторы, люминофоры, лазерные кристаллы и пр. При этом ряд свойств проявляется или становится более выраженным при переходе к нанометровым размерам частиц. Оксид тантала — функциональный материал в высокочастотных танталовых конденсаторах.<sup>44</sup> Наночастицы некоторых оксидов имеют уникальное применение. Например, метастабильная модификация  $\epsilon$ - $\text{WO}_3$  служит основой высокоселективного сенсора на ацетон и применяется для диагностики диабета по выдыхаемому воздуху.

Наночастицы  $\text{SnO}_2$  получают золь–гель-методом с использованием тетра(*мет*-бутоксид)олова(IV). Применяют также контролируемый гидролиз  $\text{SnCl}_4$  с последующим термическим разложением  $\text{H}_2\text{SnO}_4$ . Наноструктурированный  $\text{SnO}_2$  с размером частиц 8–10 нм выделяют из конденсата Sn и SnO, получаемого при возгонке Sn, с последующей пассивацией  $\text{O}_2$ . Его используют в качестве чувствительного материала сенсоров газов и паров с восстановительными свойствами ( $\text{H}_2$ , CO, NO,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Российские предприятия и организации производят следующие нанометрические порошки:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO,  $\text{CuO}$ - $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{MgAl})_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ .

Широкое распространение получил  $\text{TiO}_2$ , который производят гидролизом различных растворимых соединений титана ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ) и последующим прокаливанием. Гидролиз проводят также в гидротермальных условиях и в газовой фазе. Довольно детально описан золь–гель-метод с использованием в качестве исходного соединения тетраизопропоксида титана. Для этих целей применяют также тетра-*n*-бутоксид титана. Золь–гель-метод позволяет регулировать соотношение различных модификаций

<sup>44</sup> Фирма Вауег выпускает конденсаторы с наноструктурированным оксидом тантала.

диоксида (анатаз, брукит, рутил) и выделять каждую фазу в чистом виде. Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  получают в гидротермальных условиях (разд. 3.3), мезопористые мембраны — электрохимическим методом (разд. 5.3.4).

Диоксид титана — эффективный фотокатализатор, перспективный для фотохимического производства водорода из воды. Фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  могут использоваться для удаления нежелательных органических примесей путем их окисления высокореакционноспособными кислородсодержащими частицами (включая  $\text{O}_2^-$  и  $\text{OH}^\bullet$ ). После обнаружения в 1985 г. способности платинированного порошка  $\text{TiO}_2$  убивать при УФ-облучении бактерии и создания мембран из  $\text{TiO}_2$  их также стали использовать для проведения фотохимических процессов с биологическими объектами. Показана, в частности, способность мембран уничтожать раковые клетки.

В виде нанопорошков  $\text{TiO}_2$  применяется в солнцезащитных косметических средствах, в составах для очистки и обеззараживания воздуха, в виде наностержней — как электроды гибридных суперконденсаторов. Диоксид титана все шире применяется в строительстве в составе самоочищающихся стекол, дорожных покрытий и материалов для стен, в частности изготовленных из специального цемента. Он считается перспективным фотокатализатором для очистки воды, причем в качестве как окислителя, так и восстановителя. Под действием УФ-облучения  $\text{TiO}_2$  эффективно удаляет из воды органические (хлорированные алканы, производные бензола, диоксины, фураны и др.) и неорганические (соединения Cr, Ag, Pt) соединения.<sup>45</sup> Легирование  $\text{TiO}_2$  азотом, углеродом или серой расширяет диапазон светочувствительности до ~550 нм и значительно увеличивает его фотокаталитическую активность. Выпускаются ткани, покрытые наночастицами  $\text{TiO}_2$ . Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  испытаны в качестве катализатора и носителя катализаторов, для

---

<sup>45</sup> Согласно данным ОАО «ГИРЕДМЕТ», фотоэлектрические источники тока с наночастицами  $\text{TiO}_2$  обладают высокой эффективностью при малом освещении и используются для локального энергообеспечения специальных объектов. Катализаторы для очистки газовых выбросов ТЭЦ с  $\text{TiO}_2$  обеспечивают снижение затрат на очистку в 1.7–2.0 раза и уменьшение концентрации оксидов азота до величины, составляющей 30 % от ПДК.

фотокаталитического разложения органических веществ, в качестве ионообменника и адсорбента, электрода литий-ионных батарей, в химических сенсорах.

Диоксид церия — уникальное вещество, которое способно менять свой состав в зависимости от размера частиц (разд. 2.1.3). Наночастицы  $\text{CeO}_2$  получают осаждением из водных растворов с использованием медленно гидролизующихся реагентов (мочевина, гексаметиленetetрамин) в присутствии стабилизаторов (лецитин, лимонная кислота и ее соли, альбумин куриного яйца, декстран), в обратных микроэмульсиях, гидротермальным методом. Диоксид церия входит в состав абразивов и полирующих смесей, разнообразных катализаторов, защитных и антикоррозионных покрытий, противоотражающих покрытий солнечных батарей, солнцезащитных кремов, электрохромных устройств, сенсоров и биосенсоров.

При комнатной температуре свойства ферромагнетиков проявляют наночастицы  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Мировое производство наночастиц  $\text{CeO}_2$  приближается к 10 т. т. Наночастицы  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (наностержни, нанотрубки, наноленты) и  $\text{MoO}_2$  (наностержни) — материалы для перспективных суперконденсаторов.

Большой интерес к наночастицам  $\text{ZnO}$  (нанотрубки, наностержни, «лес» из наностержней, наноиглы, нанополоски, наноспираль, нанокольца, наношетки и др.) связан с уникальными свойствами этого материала: большой шириной запрещенной зоны (3.40 эВ при комнатной температуре), что позволяет применять его в оптоэлектронных приборах как источник голубого света, а также большой энергией экситонов (60 мэВ), что делает возможным создание лазеров на процессе экситонной рекомбинации. Кроме того,  $\text{ZnO}$  имеет свойства пьезоэлектрика и пирозэлектрика, является биологически безопасным, биосовместимым и биоразрушаемым в природе материалом. Области применения наночастиц  $\text{ZnO}$  включают также сенсорику, спинтронику, медицину и биологию.  $\text{Zn}$  служит биомаркером для диагностики болезней, наносенсором для внутриклеточного введения [130], антибактериальным и фунгицидным реагентом. Испытано противоопухолевое действие  $\text{ZnO}$ . Оксид цинка нетоксичен, что позволяет использовать его как компонент красок для текстиля (спецодежда, невидимая в ИК-свете),

дезодоранта и косметики для защиты от УФ-излучения. На основе ZnO создано более 1200 солнцезащитных кремов. Наконец, он обладает каталитическими свойствами и используется, например, в производстве метанола. Семейство созданных из ZnO наноматериалов, возможно, превосходит по разнообразию материалы из других оксидов. В промышленных масштабах выпускается ZnO, покрытый полимерами или функционализированный активными группами. Считается, что ZnO среди наноматериалов занимает одно из ведущих мест наряду с углеродными нанотрубками и кремниевыми нанопроволоками.

Наноразмерный  $\text{SiO}_2$  применяют для изготовления теплоизоляционных материалов, термостойких красок, лаков и клеев, для производства материалов оптоэлектроники. Многие оксиды ( $\text{Ag}_x\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , и др.) в виде наночастиц и пленок используются в химических сенсорах. Так, гидролизом  $\text{SnCl}_4$  в контролируемых условиях получены толстые и тонкие пленки наноструктурированного  $\text{SnO}_2$  для химических сенсоров. Наибольшие достигнутые значения удельной поверхности оксидов приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

### Достигнутые значения удельной поверхности оксидов

Оксид	Путь синтеза	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$		Метод получения
		$t \leq 200^\circ\text{C}$	$t \geq 400^\circ\text{C}$	
CuO	Ж–Т	114	—	сонохимическое осаждение
	Ж–Т	89	46	осаждение из раствора
	К–К	25	—	окисление Cu
ZnO	Ж–Т	130	50	гидролиз $\text{Zn}(\text{OR})_2$
	Ж–Т	—	262	осаждение из раствора
	Т–Т	—	75	термическое разложение
	Г–Т	—	77	плазменный пиролиз
CdO	Ж–Т	—	22	осаждение из раствора
	Т–Т	—	24	термическое разложение

Продолжение табл. 6.1

Оксид	Путь синтеза	$s_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$		Метод получения
		$t \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$	$t \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$	
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	Ж–Т	—	133	осаждение из раствора
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Ж–Т	545	17	супрамолекулярная сборка
$\text{La}_2\text{O}_3$	Ж–Т	—	110	осаждение из раствора
	Т–Т	—	58	термическое разложение
	Г–Т	—	77	окисление паров Y
	Ж–Т	—	69	осаждение из раствора
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Т–Т	—	131	термическое разложение
	Ж–Т	233	—	матричный синтез с ПАВ
	Ж–Т	714	—	матричный синтез с ПАВ
$\text{In}_2\text{O}_3$	Ж–Т	—	120	гидролиз соли
	Ж–Т	—	30	осаждение из раствора
	$\text{TiO}_2$	840	300	гидролиз $\text{Ti}(\text{OR})_4$
$\text{ZrO}_2$	Ж–Т	850	—	матричный синтез с ПАВ
	Ж–Т	—	387	матричный синтез в пористом углероде
	Ж–Т	—	610	матричный синтез с ПАВ
	Т–Т	—	80	окисление Ti
	Г–Т	—	260	гидролиз $\text{TiCl}_4$ в пламени
	Ж–Т	565	—	гидролиз $\text{Zr}(\text{OR})_4$
	Ж–Т	—	560	матричный синтез с ПАВ
	Ж–Т	—	582	матричный синтез в сополимере
	Т–Т	—	120	термическое разложение
	Г–Т	—	200	гидролиз паров $\text{ZrCl}_4$
$\text{HfO}_2$	Ж–Т	260	—	гидролиз $\text{Hf}(\text{OR})_4$
	Ж–Т	—	204	матричный синтез с ПАВ



Продолжение табл. 6.1

Оксид	Путь синтеза	$s_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$		Метод получения
		$t \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$	$t \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$	
$\text{SnO}_2$	Ж–Т	250	210	гидролиз и гелирование раствора $\text{SnCl}_4$
	Ж–Т	315	180	матричный синтез с ПАВ
$\text{PbO}_x$	Ж–Т	35	—	осаждение из раствора
	Г–Т	100	—	десублимация паров $\text{PbO}$
$\text{GeO}_x$	Ж–Т	251	—	гидролиз, полимеризация органических соединений Ge
$\text{V}_2\text{O}_5$	Ж–Т	450	—	гидролиз алкоксида
	Т–Т	—	24	термическое разложение
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Ж–Т	—	242	гидролиз этоксида
	Ж–Т	713	600	матричный синтез с ПАВ
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Ж–Т	—	510	матричный синтез с ПАВ
$\text{Sb}_x\text{O}_y$	Ж–Т	220	100	осаждение из раствора
	Ж–Т	—	141	окислительный гидролиз
	Г–Т	—	78	окисление паров Sb
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Т–Т	3	—	механическое измельчение
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ж–Т	785	—	золь–гель
	Ж–Т	—	486	золь–гель
	Т–Т	—	350	термическое разложение
	Т–Т	—	298	восстановление дихромата
$\text{MoO}_3$	Ж–Т	280	—	гидролиз этоксида
	Т–Т	174	—	термическое разложение
	Г–Т	—	82	окислительный пироги- ролиз $\text{MoCl}_5$ в пламени

Окончание табл. 6.1

Оксид	Путь синтеза	$s_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$		Метод получения
		$t \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$	$t \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$	
MoO <sub>2</sub>	Ж–Т	287	—	восстановительный гидролиз ацетилацетоната при 350 °C
WO <sub>x</sub>	Т–Т	—	192	термическое разложение
	Ж–Т	155	125	матричный синтез с ПАВ
Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Г–Т	—	45	гидролиз WCl <sub>6</sub> в пламени
	Ж–Т	272	—	восстановление KMnO <sub>4</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ж–Т	400	100	гидролиз Mn-органического производного
	Ж–Т	—	170	матричный синтез с ПАВ
	Т–Т	339	43	термическое разложение
	Ж–Т	300	200	осаждение из раствора
	Ж–Т	—	262	матричный синтез с ПАВ
	Т–Т	—	40	термическое разложение
	Г–Т	—	92	окислительный плазменный пиролиз
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ж–Т	202	30	осаждение из раствора
	Т–Т	—	50	термическое разложение
NiO	Ж–Т	211	—	осаждение из раствора
	Т–Т	—	50	термическое разложение

Т — твердое вещество, Ж — жидкость, Г — газ, К — кристалл.

По данным Handbook of Porous Solids. Ed. by F. Schuts, K. Sing, J. Weitkamp. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. V. 3.

Нанокристаллический (средний размер частиц ~20 нм) гидроксипатит был впервые получен в 1995 г. методом осаждения из водного раствора нитрата кальция и последующей распылительной сушкой. В последующие годы для синтеза были использованы золь-гель-технология, механохимическое превращение СаО, мокрое сжигание и другие методы. Созданы нанобиокомпозиты для

костного имплантирования. В технике находят применение  $\text{SbSnO}$  и  $\text{BaTiO}_3$  с нанометровым размером частиц. В России разработан и запатентован непрерывный метод получения наноразмерных оксидов, смесей оксидов и катализаторов с использованием процесса «мокрого сжигания» (с. 269).

Некоторые оксиды используют в виде функциональных наноккомпозитов. К таким материалам относятся оксиды, нанесенные на поверхность углеродных нанотрубок (табл. 6.2).

Таблица 6.2

**Применение углеродных нанотрубок,  
декорированных оксидами металлов [132]**

Область применения	Оксид	Функция УНТ	Функция оксида
Суперконденсаторы	$\text{RuO}_2$ $\text{MnO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{NiO}$ $\text{Co}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	проводник, формирующий двойной электрический слой	псевдоемкость
Литий-ионные батареи	$\text{SnO}_2$ $\text{TiO}_2$ $\text{MnO}_2$	проводник, интеркалирующий $\text{Li}^+$	проводник, интеркалирующий $\text{Li}^+$
Электрохимические сенсоры	$\text{MnO}_2$ $\text{CuO}$ $\text{Cu}_2\text{O}$ $\text{RuO}_x$ $\text{ZrO}_2$ $\text{TiO}_2$ $\text{MoO}_x$ $\text{WO}_3$ $\text{RuO}_2$	проводник и подложка	электрокатализатор
Фотокатализаторы	$\text{TiO}_2$ $\text{ZnO}$	подложка и сток электронов	фотокатализатор
Солнечные батареи	$\text{TiO}_2$	проводник и сток электронов	разделение зарядов
Газовые сенсоры	$\text{SnO}_2$ $\text{ZnO}$	проводник и сорбент	катализатор

Иногда сложные оксиды с нанометровым размером частиц используют в качестве пигментов для керамики. Таковы голубой  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , желтый  $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$ , черный  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Наночастицы быстрее растворяются в керамической матрице, но термически менее устойчивы микрочастиц.

## 6.4. Карбиды и нитриды

В промышленных масштабах производят  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ , в килограммовых количествах —  $\text{TiC}$ . Описано получение нанокристаллических  $\text{TiWC}$ ,  $\text{CoC}$ ,  $\text{FeC}$ . Из нитридов производятся и применяются (большая часть в килограммовых количествах) нанопорошки  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{AlN-ZrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ ,  $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ . Нанопорошки  $\text{SiC}$  производятся несколькими зарубежными фирмами. Для этого используются, в частности, процессы термического разложения триметилсилана в плазме низкого давления. Получены наностержни и нанотрубки из  $\text{SiC}$ , нанопористый  $\text{SiC}$ , покрытия и наноструктурированные компакты из  $\text{SiC}$ . Нанотрубки карбида кремния можно синтезировать матричным методом при взаимодействии углеродных нанотрубок с парами  $\text{Si}$  или  $\text{SiO}$ , нанопористый материал — по реакции сажи или фуллеренов с  $\text{Si}$  при  $\sim 700^\circ\text{C}$ . Для нанесения покрытий применяют напыление (мишенями служат  $\text{Si}$  и  $\text{C}$  или  $\text{SiC}$ ) и химическое осаждение из газовой фазы (по реакции  $\text{SiH}_4$  или тетраметилсилана с углеводородами).

Некоторые карбиды получают термическим разложением или пиролизом металлоорганических соединений. Так,  $\text{SiC}$  синтезируют пиролизом поликарбосиланов,  $\text{V}_4\text{C}$  — разложением поливинилпентаборана  $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{B}_5\text{H}_8)]_n$ ,  $\text{TiC}$  — разложением  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  или пиролизом  $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{Ti}]_n$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . Разработан способ получения сравнительно длинных ( $\sim 1$  см) нанотрубок  $\text{BN}$ , содержащих от одного до пяти слоев.

Особым видом углеродных соединений металлов являются *карбоэдрены* (меткары) — клетчатые структуры состава  $\text{M}_8\text{Cl}_2$ , где  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe}$  со структурой додекаэдра. Они образуются при плазмохимическом синтезе, активируемом мощным лазерным излучением, при высокой концентрации углеводоро-

родов. Додекаэдры образованы из 12 пятиугольников, в вершинах которых находятся атомы. Наночастицы нитридов (GaN) проявляют ферромагнетизм. Отдельные нитриды синтезируют термическим разложением или пиролизом металлоорганических или элементоорганических соединений. Примерами служит получение дисперсных порошков BN из полиборазина, полиборазола, поливинилборазина и других борсодержащих полимеров, получение AlN разложением  $[Al(NH_2)_3NH]_n$  в токе  $NH_3$ . Термическим разложением поливинилсилазанов синтезируют соединения, содержащие C, N и B.

## 6.5. Халькогениды и пниктиды

Халькогениды состава  $A^{II}B^{VI}$  обладают полупроводниковыми свойствами и широко применяются в электронике в виде пленок и квантовых точек. Наночастицы некоторых халькогенидов (CdS, CdSe) проявляют ферромагнетизм.<sup>46</sup> Особое место занимают халькогениды металлов слоистого строения, например  $MoS_2$ ,  $WS_2$  и др. (см. рис. 2.22). Они способны образовывать однослойные, двухслойные и тонкие многослойные кристаллы (выделены в 2009 г.), нанотрубки и фуллереноподобные молекулы.

Пниктиды  $A^{III}B^V$  также являются полупроводниками и находят широкое применение при создании электронных и оптоэлектронных приборов (полевые транзисторы, светодиоды, фотодетекторы, лазеры, волноводы и др.). Особое значение имеют двумерные частицы. Обычно наностержни (нанопроволоки)  $A^{III}B^V$  получают методом ПЖК (см. стр. 286), хотя в ряде случаев пригодны методы пар–кристалл–кристалл, пар–кристалл (десублимация), раствор–жидкость–раствор и др. Например, для синтеза нитевидного InAs и GaAs используют смесь паров  $AsH_3$  с парами триметилиндия или триметилгаллия при общем давлении 100 Торр с Au-катализатором при 430–560 °C.

<sup>46</sup> Наночастицы CdSe–ZnS используются в криминалистике для проявления отпечатков пальцев.

## 6.6. Наноккомпозиты

Созданы наноккомпозиты с полимерными, керамическими, углеродными и металлическими матрицами. Наиболее многочисленны полимерные наноккомпозиты, наполнителями в которых служат природные и искусственные глины слоистого строения (монтмориллонит, бентонит, гекторит, вермикулит). В качестве наполнителей полимеров используются также наночастицы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , НА, УНТ и УНВ, реже наночастицы металлов.<sup>47</sup>

К керамическим наноккомпозитам относятся  $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--SiO}_2$ . Наиболее распространенными наноккомпозитами с металлической матрицей являются  $\text{WC--Co}$  и магнитные сплавы. В России исследованы такие композиты, как  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ni}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--Ni}$ ,  $\text{TiB}_2\text{--Cu}$ . Наноккомпозиты с металлическими матрицами и наполнителями из углеродных нанотрубок описаны для таких металлов, как Cu, Mg, Al, Sn, Ti, Fe, Co, Ni. К этому списку можно добавить Si. Введение нанотрубок повышает твердость материала и уменьшает коэффициент термического расширения по сравнению с материалом матрицы. Нанотрубки обладают уникальным свойством: до 600 °С их коэффициент термического расширения в радиальном направлении отрицателен.

## 6.7. Стабилизированные дисперсии наночастиц

Дисперсии и стабилизированные дисперсии в воде или органических жидкостях (например, пульпа при бурении скважин) применяются в технике в течение нескольких десятилетий, однако стабилизированные дисперсии наночастиц как особые технические материалы начали использоваться сравнительно недавно: термин «наножидкости» появился в 1995 г. Сравнение дисперсий, содержащих микрочастицы или наночастицы (табл. 6.3), свидетельствует о том, что наножидкости обладают уникальными свойствами.

Стабилизация достигается несколькими основными методами: ковалентной и нековалентной функционализацией. К ковалентной

<sup>47</sup> Наиболее распространены наноккомпозиты с глинами: в 2005 г. они занимали 24 % рынка (наноккомпозиты с металлами и оксидами — 19 %, с углеродными нанотрубками — 15 %). К 2011 г. ожидалось повышение вклада наноккомпозитов с глинами до 44 %.

Таблица 6.3

**Характеристики дисперсий,  
содержащих микро- и наночастицы [113]**

Свойство	Дисперсия с микрочастицами	Дисперсия с наночастицами
Устойчивость	неустойчива	устойчива
Отношение $s/V$	1	$10^3$
Электропроводность	низкая	высокая
Проницаемость в микроканалах	нет	есть
Эрозионное действие	да	нет
Нанозффекты	нет	есть

функционализации относится прививка к поверхности наночастиц функциональных групп, обладающих гидрофильностью или органофильностью (например, карбоксильных или гидроксильных групп). Нековалентная функционализация включает использование ПАВ и определенных органических соединений, способных адсорбироваться на наночастицах. Для стабилизации дисперсий лиофобных наночастиц помимо ПАВ используют алкантиолы, фосфины, четвертичные аммониевые основания и полимеры, особенно полиэлектролиты. Главная проблема, которую приходится преодолевать, — это склонность наночастиц многих веществ к агрегированию.

Для стабилизации наночастиц используют два приема, основанные на *стерическом* или *электростатическом* (ван-дер-ваальсовом) *отталкивании*. Первое достигается при введении ПАВ, обволакивающих полимеров или других органических соединений, второе — путем адсорбции заряженных частиц (например,  $H^+$  или  $OH^-$ ). Возможность стабилизации непосредственно в процессе или сразу после него — достоинство методов получения наночастиц из растворов.<sup>48</sup> Для стабилизации углеродных наночастиц (УНТ

<sup>48</sup> Для стабилизации наночастиц ZnO используют тиоглицерин, CdSe — меркаптоэтанол. Наночастицы магнетита, предназначенные для введения в организм при проведении томографических исследований, стабилизируют природным полисахаридом декстраном или полисахаридами крахмала. При осаждении CdS рост частиц прерывают резким повышением pH раствора.

и УНВ) в водных и органических дисперсиях используют различные ПАВ, линейные полимеры или их природные смеси (гуммиарабик, желатин) и ковалентную функционализацию. Концентрация дисперсий может достигать 20 г/л.<sup>49</sup>

Для Au и Ag можно использовать также их сродство к S за счет образования донорно-акцепторной связи: молекулы, содержащие SH-группы (в том числе, биомолекулы), легко связываются с наночастицами этих металлов. То же свойство можно использовать для привязывания наночастиц Au и Ag к тиолированным поверхностям других веществ. Наночастицы Au используют в биохимии и иммунохимии [106].

Стабилизированные дисперсии используются в качестве *магнитных жидкостей, теплоносителей* и как промежуточные вещества при получении *покрытий* с функциональными свойствами (красителей, антикоррозионных, радиозащитных и антифрикционных покрытий). Дисперсии, в частности, применяются для получения покрытий из УНТ и УНВ и введения их в полимерные или керамические матрицы. Стабилизированные дисперсии наночастиц некоторых металлов используют в качестве моторного масла.

Наиболее распространены магнитные жидкости — стабилизированные добавками ПАВ дисперсии магнитных металлов и сплавов, магнетита, ферритов  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Zn, Mn, Co, Ni$ ) и нестехиометрических карбидов железа в декалине или силиконовом масле. Размер наночастиц составляет обычно 5–10 нм. Для защиты металлов от окисления магнитные наночастицы покрывают инертной оболочкой (капсулирование). Выпускаются также водные микроэмульсии, состоящие из стабилизированных ПАВ капель масла с наночастицами магнитных материалов. Сравнение теплопроводности различных веществ (табл. 6.4) показывает, что твердые вещества в этом отношении значительно превосходят жидкости.

---

<sup>49</sup> Некоторые составы известны с древности. Это, например, тушь с частицами сажи, стабилизированные природным полисахаридом — гуммиарабиком. Добавки полимеров были предложены и исследованы также М. Фарадеем (стабилизация коллоидного золота желатиной).



Таблица 6.4

**Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) некоторых материалов**

Группа веществ	Вещество	$\lambda$ , Вт/(м · К)
Твердые металлы	Ag	428
	Cu	401
	Al	237
Твердые неметаллы	углеродные нанотрубки	3000
	Si	148
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
Жидкие металлы	Na (664 К)	72.3
Неметаллические жидкости	вода	0.613
	этиленгликоль	0.253
	моторное масло	0.145

Идея повышения теплопроводности жидкостей добавками твердых веществ была предложена более столетия назад, однако ее реализация затруднялась из-за низкой стабильности суспензий и их эрозионного действия. Ситуация изменилась с созданием производств наночастиц, что позволило перейти к новому поколению теплоносителей. Задача получения теплопроводных наножидкостей состоит в том, чтобы обеспечить наибольшую теплопроводность при наименьшем количестве дисперсной (твердой) фазы. Предпочтительно иметь дисперсии с концентрацией частиц менее 1 об. % и размером менее 10 нм. Высокотеплопроводные наножидкости необходимы в микроэлектронике, компьютерной технике, энергетике, метрологии, обороне и на транспорте. Отмечена тенденция проявления интереса к нанокompозитам для нужд энергетики.

Частицы миллиметровых и микрометровых размеров склонны к осаждению из дисперсий, а в потоке обладают сильным эрозионным действием. Обычно такие дисперсии содержат более 10 об. % частиц, что приводит к большому расходу энергии при перекачивании и большому сопротивлению системы. Кроме того, их нельзя применять в устройствах с микроканалами. (Микроканалы имеют характеристический размер менее 100 мкм, теплообменники с микроканалами характеризуются высокой поверхностью теплообмена, большой эффективностью, малой массой, невысо-

кими объемом и массой теплоносителя и гибкостью конструкций. Такие теплообменники на транспорте приводят к существенной экономии горючего, в строительных сооружениях и на производстве (холодильники, системы кондиционирования воздуха) экономят объем зданий.

Для создания наножидкостей применяют частицы металлов (Cu, Ag, Au), сплавы (AlCu), оксиды ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), нитриды ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), карбиды ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ), углеродные наноматериалы (сажа, фуллерены, наноалмазы, нанотрубки) и композиты, в качестве дисперсионной среды используют воду, этиленгликоль или технические масла. Для получения наночастиц и последующего приготовления наножидкостей подходят все или большая часть описанных в предыдущих главах методов. К ним относится, например, восстановление  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в растворе этиленгликоля действием  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при микроволновом активировании процесса. Наночастицы Cu выделяют также электродуговым диспергированием в среде этиленгликоля или растворов этиленгликоль–вода. Наножидкости используют как теплопроводную среду. Наночастицы Cu размером 10 нм при концентрации 0.3 об. % увеличивают теплопроводность этиленгликоля на 40 %, наночастицы размером 100 нм при концентрации 7.5 об. % повышают теплопроводность воды на 78 %.

Способы получения наножидкостей делят на две группы: двухстадийные и одностадийные. В первом случае сначала получают наночастицы, затем их стабилизируют в жидкости; во втором, менее распространенном, случае синтез и стабилизация совмещены. Теплопроводность наножидкостей нелинейно связана с концентрацией наночастиц. Введение наночастиц повышает коэффициент теплообмена при ламинарном и турбулентном движении жидкости, при кипении, но понижает его при естественной циркуляции.

Наиболее существенное повышение теплопроводности (на 160 % при концентрации 1 % УНТ определенного вида в полимерном масле и на 30–38 % при концентрации 0.6–2.0 об. % обычных УНТ в машинном масле, этиленгликоле и воде) достигается при использовании дисперсий функционализированных УНТ или УНТ, стабилизированных ПАВ. Важно, что такие дисперсии не обладают абразивным действием. Особенность УНТ как теплопроводного наполнителя заключается в том, что на величину эффективной

теплопроводности сильное влияние оказывает отношение длины УНТ к их диаметру: чем длиннее трубки, тем в большей степени они повышают теплопроводность дисперсии. Следует также отметить, что повышение степени функционализации снижает эффективную теплопроводность дисперсии.

Добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышают критический тепловой поток при кипении воды в большом объеме на 200 %. Интересно, что повышение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером 8.0 нм приводит к снижению температуры плавления дисперсии (до  $-8.5^\circ\text{C}$  при 6.19 мас. %). Аналогичный эффект отмечен в случае наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Добавки наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при их объемной концентрации 0.01 % способствуют увеличению критического теплового потока на 30 %. В то же время уменьшение размеров наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже 50 нм приводит к снижению теплопроводности дисперсии, что вызывается рассеянием фононов на поверхности жидкость/твердое тело. У наножидкостей проявляется своеобразный размерный эффект: чем меньше размер частиц, тем выше теплопроводность. Дисперсии наночастиц понижают коэффициент трения и могут использоваться в качестве эффективных смазок трущихся деталей.

## Темы для проверки знаний по материалу главы 6

1. Графен и его свойства.
2. Морфология, строение и основные свойства углеродных нанотрубок и нановолокон.
3. Основные разделы химии углеродных нанотрубок.
4. Способы получения углеродных нанотрубок.
5. Виды макроматериалов из углеродных нанотрубок.
6. Классификация композитов с углеродными нанотрубками.
7. Строение, разновидности и основные свойства фуллеренов.
8. Наноалмазы.
9. Основные наноматериалы из простых веществ.
10. Распространенные оксидные наноматериалы.
11. Стабилизированные дисперсии наночастиц.

## Глава 7

# НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

---

По прогнозам, к 2030 г. годовое потребление энергии в мире увеличится на 50 % по сравнению с 2005 г. Поскольку основной вклад в производство энергии сегодня вносит сжигаемое топливо, при сохранении этой тенденции может резко возрасти объем сбрасываемого углекислого газа и воздействие этих выбросов на экологию планеты. Тенденция может быть изменена при переходе на возобновляемые источники энергии, однако этот переход сдерживается, главным образом, отсутствием необходимых материалов. Применение наноматериалов в энергетике позволит решить многие проблемы. Часть сведений, приведенных здесь, имеет предположительный характер, поскольку результаты новых разработок раскрываются в общих чертах или держатся в секрете, многие разработки находятся в стадии научно-исследовательских или опытно-конструкторских работ, а некоторые — только намечаются.

### 7.1. Структура энергетики

Наноматериалы могут применяться на всех стадиях энергетического комплекса: при *получении (генерировании) энергии, ее передаче, хранении и использовании (потреблении)*.<sup>1</sup> Генерирование энергии производится несколькими методами. Это *традиционная энергетика* (гидроэлектростанции, топливные электростанции), *атомная энергетика*, использование *возобновляемых источников энергии* (солнечная энергетика, ветроэнергетика и др.). Возобновляемые источники энергии — часть стратегии устойчивого разви-

---

<sup>1</sup> Термины «получение», «генерирование» энергии не отвечают сущности происходящих процессов. Со строго научных позиций правильнее говорить о конверсии, преобразовании энергии.

тия человечества, поэтому часто употребляется понятие *устойчивой энергетики*. Примерами применения наноматериалов в традиционной энергетике могут служить перспективные стабилизированные водоугольные дисперсии на ТЭЦ с концентрацией ультрадисперсных частиц до 50–80 мас. % (такие дисперсии из угля любого качества обладают высокой агрегативной устойчивостью и обеспечивают практически 100 %-е сгорание угля), а также катализаторы в нефтепереработке и получении синтез-газа.

Передача энергии предполагает прежде всего использование традиционных линий электропередачи (ЛЭП). Новое направление — *водородная энергетика*, предполагающая передачу энергоносителей без потерь по трубопроводам и при полном развитии далеко выходящая за рамки одной этой функции. Водородная энергетика может называться распределенной, поскольку генераторы тока распределяются непосредственно у потребителей. Накопление энергии включает традиционные методы — *гидроаккумулирующие станции* и *химические источники тока*. Источники делятся на первичные (*батареи*) и вторичные, перезаряжаемые (стационарные и транспортируемые электрические *аккумуляторы*). Разрабатываются новые методы и средства. К химическим источникам тока относятся *топливные элементы*, которые считаются одним из компонентов водородной энергетики, но являются генераторами электроэнергии.

В области потребления энергии главное направление — *энергосбережение*. Мировой рынок наноматериалов для энергетики в 2007 г. был весьма скромным и оценивался всего в 200 млн. долл. США, к 2015 г. ожидается его рост до 5 млрд. долл. США, а рост вклада нанотехнологий в энергетику — до 36 %. При этом наибольшие доходы будут получены за счет модифицирования процессов преобразования энергии (49 %), несколько меньший — за счет накопления энергии (32 %) и наименьший — в энергосбережении (19 %).

## 7.2. Основные направления применения наноматериалов

Общим для всей энергетики направлением применения наноматериалов можно считать строительство зданий и сооружений, использо-

вание новых *строительных материалов*. В строительстве объектов энергетики ожидается эффективное применение прочных клееных сооружений с использованием упрочненной наночастицами эпоксидной смолы, а также разнообразных антикоррозионных покрытий из нанокompозитов. Лаки и краски, содержащие наночастицы, продлевают срок службы металлических конструкций. Покрытие стали наночастицами меди уменьшает неоднородность поверхности и снижает концентрацию точек, накапливающих напряжения. Добавки наночастиц в некоторые строительные материалы ведут к снижению потребления материалов.

Среди *конструкционных и функциональных материалов* особые надежды возлагают на создание новых электропроводных материалов, в частности — нанокompозитов с повышенной долговечностью и сниженной массой для щеток и статоров электромоторов, наноструктурированных магнитных материалов для сверхскоростных малогабаритных электромоторов и генераторов, наноматериалов для разнообразных сенсоров, жаропрочных материалов для тепловой энергетики.

В последние годы в целях энергосбережения происходит переход на экономичные источники света, снижение потерь тепла (в быту — за счет применения окон со стеклами переменной прозрачности и теплоотражающими свойствами). Существенное значение имеет также повышение срока службы электрических батарей и аккумуляторов. Нанодисперсные наполнители материалов будут широко использоваться для защиты от электромагнитного излучения. Перспективны антифрикционные и вибрационно-стойкие нанокompозиты, присадки из наночастиц для повышения КПД использования топлива в энергоустановках, в частности — металлоплакирующие присадки.<sup>2</sup>

Разрабатываются новые виды эффективной теплоизоляции зданий, сооружений и тепловых сетей (например, из микропористых аэрогелей). Применяются стекла с теплоотражающими покрытиями. Проектируются новые средства утилизации низкопотенциального тепла. Большое внимание уделяется повышению КПД электромоторов (в частности, за счет снижения потерь из-за

---

<sup>2</sup> Порошковые металлоплакирующие присадки из наночастиц  $\text{MoS}_2$ , BN, графита с добавками металлов и фторопласта создают на трущихся поверхностях деталей металлокерамические слои, частично восстанавливающие дефекты и обладающие противозносными и антифрикционными свойствами.

трения при использовании наномодифицированных смазочных материалов) и светильников.<sup>3</sup> Снижение потребления энергии будет достигаться за счет применения новых сверхпроводников в двигателях и генераторах. Наноматериалы для *защиты окружающей среды* в энергетической отрасли промышленности — мезопористые фильтры.

## 7.3. Генерирование энергии

### 7.3.1. Атомная энергетика

В общемировом производстве энергии атомная энергетика занимает лишь 6.5 %. Современная атомная энергетика базируется на реакторах с тепловыми нейтронами и реализует простейший топливный цикл: уран «сжигается» один раз, его остатки извлекают и возвращают на переработку, а радиоактивные отходы направляют в подземные могильники. Более перспективен и экономичен замкнутый цикл, в котором все трансурановые элементы сжигаются в реакторах на быстрых нейтронах, и проблема бесконечно долгого хранения долгоживущих радиоактивных веществ практически снимается. Однако на пути реализации замкнутого цикла стоят нерешенные материаловедческие проблемы, устранение которых требует создания и применения наноструктурированных материалов.

В атомной энергетике СССР и России еще с 1950-х гг. используются наноматериалы (тогда называвшиеся ультрадисперсными), которые применяли для мембран в диффузионном методе разделения изотопов урана. В будущем реакторы ядерного деления сменят реакторы ядерного синтеза, в которых используются тяжелые изотопы водорода — дейтерий и тритий. Естественно, материаловедческие задачи еще более усложнятся.

*Добавки в керамическое ядерное горючее* влияют на кинетику диффузии, скорость спекания и микроструктуру таблеток  $\text{UO}_2$ ,

---

<sup>3</sup> В США на освещение тратится около 20 % вырабатываемой электроэнергии. Снижение энергопотребления достигается при замене ламп накаливания на люминесцентные лампы, светодиоды и органические светодиоды. Удельная яркость ламп накаливания составляет 12–18 лм/Вт, люминесцентных источников — 65–100 лм/Вт, лучших светодиодов — 100–170 лм/Вт, органических светодиодов — 20–50 лм/Вт при теоретическом пределе 350 лм/Вт. Полупроводниковые светодиоды до 70 % электрической энергии преобразуют в свет. В России выпускаются светодиоды с удельной яркостью 50 лм/Вт.

а структура и размер кристаллитов изменяют теплопроводность таблеток, поведение материала при облучении, в определенной степени действуют на процесс выделения  $^{133}\text{Xe}$  и кислородный потенциал других газообразных продуктов деления. Модифицирование структуры и морфологии частиц топлива позволяет в конечном счете повысить глубину выгорания урана и снизить его потребление в расчете на единицу производимой энергии. В качестве добавок испытаны  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Строительные и конструкционные материалы* для многих узлов атомно-энергетических установок помимо обычных требований должны отвечать нормативам радиационной стойкости. Под действием радиации многие металлы и сплавы испытывают радиационное охрупчивание, расслоение фаз и распухание. При повышении температуры появляется ползучесть. Ключевым методом повышения радиационной стойкости является введение наночастиц, которые одновременно увеличивают трещиностойкость и прочность композитов. Наночастицы создают центры рекомбинации точечных дефектов, возникающих при облучении, и препятствия для перемещения дислокаций. Сенсоры нового поколения необходимы как для систем АЭС, так и для индивидуального пользования.<sup>4</sup>

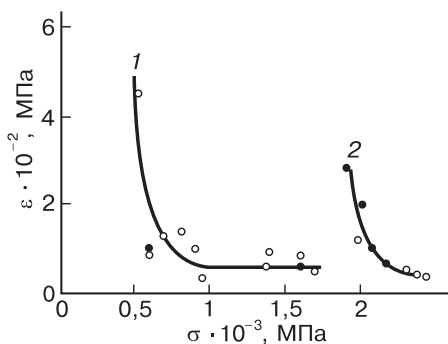
Создано новое поколение феррито-мартенситных радиационно-стойких сталей с наночастицами оксидов (ДУО-стали), к тому

---

<sup>4</sup> В разработанной ОАО ВНИИНМ им. А. А. Бочвара дорожной карте «Функциональные наноматериалы для энергетики» до 2025 г. для реакторов на тепловых нейтронах предусмотрено создание топлива, модифицированного нанодобавками, наноструктурированных циркониевых сплавов с повышенной коррозионной стойкостью, наноструктурированных гафниевого сплавов с комплексом улучшенных свойств, создание сенсоров и элементов систем управления и безопасности (дорожная карта содержит лишь основные направления разработок по наноматериалам). Дорожная карта для реакторов на быстрых нейтронах включает создание топлива, модифицированного нанодобавками; новых конструкционных сталей; новых материалов, устойчивых в расплавах металлов; сенсоров и систем управления и безопасности.

Для будущих термоядерных реакторов предусматривается разработка низкотемпературных сверхпроводников для работы в магнитных полях с напряженностью 15–16 Тл, высокотемпературных сверхпроводников для тоководов, радиационностойких и жаропрочных V–Ti–Cr-сплавов и высокопористых бериллиевых материалов.





**Рис. 7.1.** Механические характеристики ( $\sigma$  — предел прочности на растяжение,  $\varepsilon$  — трещиностойкость) сталей первого и второго поколений (1) и нанокompозитных сталей (2)

же обладающих значительно повышенной прочностью на растяжение (рис. 7.1) и жаростойкостью. Порошки композита перед экструзией и спеканием целесообразно механически активировать. Это усиливает тенденцию к образованию нанометровых кластеров, которые выполняют упрочняющую роль. Для поглощения нейтронного излучения используют бористые стали. Их наноструктурирование, переход к наночастицам размером 5–100 нм позволяет увеличить содержание бора в 3–4 раза при сохранении пластичности и свариваемости. Перспективным материалом для защиты считаются композиты с углеродными нанотрубками.

Изготовление *высокоскоростных центрифуг* (используются при обогащении природного урана по изотопу 235) требует высокопрочных материалов, а наночастицы могут найти применение как упрочняющие добавки. По некоторым данным, углеродные нанотрубки могут использоваться для изготовления топливных проволок в высокотемпературных реакторах и в новой технологии сжигания радиоактивных отходов в ядерных реакторах (объем отходов снижается на два порядка).

При химической переработке уранового сырья и облученного топлива широко применяются *сорбенты* и *экстрагенты*. Наночастицы и здесь находят применение благодаря своим особенностям. Во-первых, они обладают высокой удельной поверхностью. Во-вторых, они способны к поверхностной функционализации. Наконец, они способны образовывать с растворителями устойчи-

вые гели.<sup>5</sup> Работа ядерных энергетических установок невозможна без радиационно-стойких *теплоносителей*. Введение наночастиц (в частности, углеродных нанотрубок) позволяет повысить эффективность теплоносителей; возможно, это будет полезным и для теплоносителей в ядерной отрасли.

При *очистке жидких радиоактивных отходов* используются металлокерамические мембраны с последовательно уменьшающимся, вплоть до 2 нм, размером пор. Эффективность осаждения радиоактивного цезия из кубовых остатков АЭС повышается при использовании мембран с размером пор 5–30 нм.

Катализаторы с наночастицами платиновых металлов могут эффективно использоваться для разложения органических и азотсодержащих компонентов радиоактивных отходов.<sup>6</sup> Улавливание летучих соединений радиоактивного йода ( $I_2$ , HI,  $CH_3I$ ) производится гранулированными сорбентами «Физхимин» на основе силикагеля с наночастицами Ag.

Для атомной энергетики большое значение имеет накопление энергии для пиковых нагрузок. Здесь необходимы высокеемкие суперконденсаторы (разд. 7.5).

В связи с расширением применения микроэлектромеханических и нанoeлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС) возникает вопрос и о миниатюризации источников энергии для этих систем. Недостатком химических источников тока является падение плотности тока с уменьшением размеров. В этой связи интересны разработки миниатюрных *радиоизотопных источников*, в которых тепло генерируется радиоактивным изотопом. Подобные источники энергии используются в труднодоступных районах и в космосе (питание автоматических метеорологических станций, радиомаяков и др.), служат вживляемыми батарейками. Для этих целей используют  $\beta$ -активные  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{147}\text{Pm}$  и др.,  $\alpha$ -активные  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Cu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ , выделяющие 0.1–100 Вт/г и имеющие период полураспада от нескольких месяцев до десятков лет. По типу используемого вещества ( $\alpha$ - или  $\beta$ -излучатели) радиоактив-

<sup>5</sup> Функционализированные фосфатными группами углеродные нанотрубки имеют емкость по  $\text{Pb}^{2+}$ , равную 398 мг/г.

<sup>6</sup> Сорбенты с наночастицами Ag применяются для улавливания радиоактивного йода в виде  $I_2$ , HI и  $CH_3I$  (разработки Института физической химии и электрохимии РАН).

ные источники тока делятся на альфа-вольтаические и бета-вольтаические.

Радиоизотопные источники тока (РИТЭГи) были разработаны в 1950-х гг. Они отличаются большим сроком действия и значительно более высокой удельной плотностью энергии (Дж/кг), чем химические источники тока. По сравнению с литий-ионными аккумуляторами их удельная плотность выше в  $\sim 10^6$  раз.

*Термоэмиссионный преобразователь энергии* — конвертер тепловой энергии в электрическую — состоит из эмиттера электронов (катода) и коллектора электронов (анода), которые размещены в вакуумированной трубке на небольшом расстоянии друг от друга. Катод нагревают с помощью того или иного источника тепла, в том числе сбрасываемого, а анод снабжают тепловым стоком. Приложение небольшой разности потенциалов между электродами вызывает электрический ток.

Термоэлектронная эмиссия была открыта Т. А. Эдисоном (1847–1931) в 1884 г., физическая сущность этого явления была раскрыта Дж. Дж. Томсоном (1856–1940) в 1897 г. При повышении температуры некоторые электроны, хаотически диффундирующие в металле, могут перейти с поверхности металла в окружающую среду. Для этого электроны должны преодолеть силы, удерживающие их в металле, т. е. обладать определенной *работой выхода*. Значение работы выхода в вакуум при тепловом возбуждении специфична для каждого металла и меняется от 1.81 эВ у Cs до 5.3 эВ у W (110).

*Термоэмиссионные генераторы* подразделяются на вакуумные (с межэлектродным расстоянием до 0.01 мм) и газонаполненные. Последние подразделяются на трехэлектродные (с дополнительным источником питания), наполненные цезием и с объемной ионизацией. В СССР были созданы установки с термоэмиссионным (термоионным) преобразованием тепла «Топаз» электрической мощностью 5 и 10 кВт, две из которых были испытаны в космических полетах. В качестве катода использовался молибден, покрытый вольфрамом, рабочей средой служили ионы цезия.

Используются также источники с полупроводниками. Излучение взаимодействует с полупроводником, вызывая появление электронов и дырок, которые разделяются с помощью выпрямляющего *p-n*-перехода и при нагрузке создают электрический ток.

Для бета-вольтаических устройств в качестве полупроводника используют SiC или аморфный Si. В связи с большим деградирующим действием  $\alpha$ -частиц выбор полупроводников для альфа-вольтаических устройств более ограничен и наиболее часто используют InGaP.<sup>7</sup> В советских установках использовался полупроводниковый материал, структурированный путем закаливания расплава на охлаждаемую поверхность, а также термоэлектрический сплав из механоактивированных компонентов. Термоэлектрические генераторы, основанные на использовании полупроводниковых термоэлементов, описаны в разд. 7.6. В ядерных *силовых установках* для преобразования тепловой энергии в электрическую перспективно<sup>8</sup> использование керамики из нанопорошков  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ .

### 7.3.2. Топливные элементы

Топливные элементы — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие энергию химических окислительно-восстановительных реакций в электроэнергию с относительно высоким КПД и минимальным загрязнением окружающей среды. Восстановителями в них служат водород, этанол и метанол, а окислителями — кислород или воздух. Топливные элементы появились в 1960-е гг., но их широкое применение еще впереди. Существует

<sup>7</sup> В 1960-е годы в СССР были созданы РИТЭГи для спутников и космических кораблей. 3 и 18 сентября 1965 г. были запущены спутники связи «Космос-84» и «Космос-90» с РИТЭГ «Орион-1» с полонием-210 мощностью 20 Вт. Более мощные источники были установлены в передвижных научных лабораториях «Луноход-1» и «Луноход-2», спутниках «Луна-1» и «Луна-2», автоматических межпланетных станциях типов «Венера», «Марс», «Вега», «Фобос» (последний — в 1996 г.). Для питания бортовой аппаратуры на спутнике «Космос-367», запущенном 3 октября 1970 г., и «Космос-402», «Космос-469», и «Космос-516» использовалась ядерная энергетическая установка «БЭС-5» с гомогенным ядерным реактором и термоэлектрическим генератором. Температура эмиссии составляла около 700 °С, КПД преобразования в электроэнергию ~6 %. Несколько последующих полетов были аварийными и после 14 марта 1988 г. (хотя «Космос-1932» с установкой мощностью в конце ресурса 2400 Вт отработал нормально) они прекратились. В космосе остаются около 30 подобных установок. Для электроснабжения маяков и других наземных объектов использовались РИТЭГи с  $^{90}Sr$ , срок службы которых составлял 20 лет.

<sup>8</sup> Перспективным материалом для обоих электродов являются УНТ (имеют низкий порог перколяции) и металлические композиты с УНТ.

несколько типов топливных элементов, которые различаются не только по выбору восстановителя, но также по составу электролита (полимеры, неорганические кислоты, суперионики), составу катализатора (Pt, Pd, RuO<sub>2</sub> и др.). Уравнения реакций, протекающих на электродах, приведены в табл. 7.1.

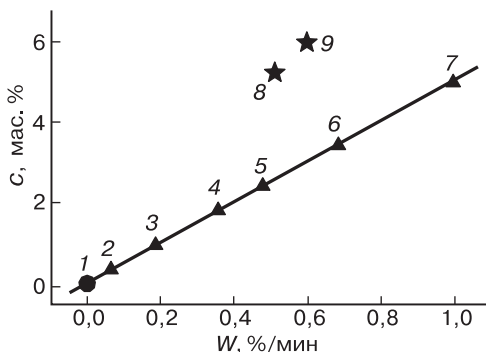
Таблица 7.1

**Электрохимические реакции  
в топливных элементах различных типов**

Тип топливного элемента	Реакция на аноде	Реакция на катоде
Протонообменный (твердополимерный)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Щелочной	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$(1/2)O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Фосфорно-кислотный	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
На расплаве карбонатов	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$(1/2)O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Твердооксидный	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$(1/2)O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Рабочие температуры приведенных в табл. 7.1 устройств отличаются и составляют соответственно 50–100 (протонообменные), 90–100, 150–200, 600–700 и 600–1000 °С (твердооксидные). Топливные элементы создаются с различной мощностью — от нескольких ватт для портативных электронных приборов до десятков мегаватт для стационарных станций.

Наноструктурированные материалы находят применение преимущественно в разрабатываемых низкотемпературных топливных элементах. Влияние размера частиц Pt на электрокаталитическую активность было показано в разд. 4.7. Эту активность можно повысить легированием Pt другими металлами (Cr, Fe, Co). Использование углеродных материалов в качестве носителей катализаторов позволяет снизить расход благородных металлов от  $> 2$  до  $< 0.5$  мг/см<sup>2</sup>. Эффективными носителями каталитических частиц



**Рис. 7.2.** Корреляция емкости по  $H_2$  ( $c$ ) и скорости гидрирования ( $W$ ) в ряду материалов: 1 —  $MgH_2$ , 2 —  $MgH_2 + \text{УНТ}$ , 3 —  $MgH_2 + FeTi + \text{УНТ}$ , 4 —  $MgH_2 + V$ , 5 —  $MgH_2 + FeTi$ , 6 —  $MgH_2 + VTi$ , 7 —  $MgH_2 + VTi + \text{УНТ}$ , 8 — требования IEA, 9 — требования DOE<sup>9</sup>

металлов в топливных элементах служат углеродные нанотрубки.<sup>10</sup> В полимерных топливных элементах время жизни катализатора может быть увеличено при использовании наноструктурированных полимерных пленок.<sup>11</sup>

Водородно-кислородные и водородно-воздушные топливные элементы содержат газоразделительные мембраны, эффективность которых повышается при использовании мезопористых материалов, в частности полученных методом золь–гель. Широкое внедрение водородных топливных элементов требует разработки и создания высокоемких аккумуляторов водорода. Энергетическая

<sup>9</sup> Yao X. et al. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. 15650–15654.

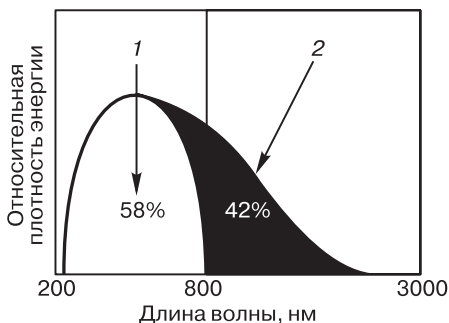
<sup>10</sup> Высокая электропроводность и большая удельная поверхность делает УНТ перспективным носителем катализатора (наночастиц Pt, Pd или оксида Ru) в кислород-водородных и метанольных топливных элементах.

<sup>11</sup> Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы с нанокерамическими супериониками могут стать основой прямого беспламенного преобразования химической энергии в электрическую. Однако твердые электролиты имеют необходимую проводимость лишь при высоких температурах, что ограничивает выбор конструкционных материалов и удорожает получаемую энергию. Наноструктурирование электролитов может повысить их проводимость и тем самым снизить рабочие температуры. Наноструктурированный  $SeO_2$  за счет частичного восстановления  $Se^{4+}$  до  $Se^{3+}$  (разд. 2.1.3) имеет смешанную ионно-электронную проводимость, что увеличивает эффективность электрода.

плотность водорода (38 кВт ч/кг) значительно превосходит плотность бензина (14 кВт ч/кг), что делает водород незаменимым горючим для транспорта. Введение наночастиц, в частности углеродных нанотрубок, в состав материалов для обратимой сорбции водорода (сплавы Mg, Ti, Al) позволяет повысить скорости сорбции и десорбции. Уже предложены материалы, обладающие одновременно высокой емкостью и скоростью насыщения водородом, среди которых значительную роль играют углеродные нанотрубки (рис. 7.2).

### 7.3.3. Альтернативная энергетика

К альтернативным источникам энергии относят источники, использующие солнечный свет, энергию ветра, приливов и подземных термальных вод. Вне атмосферы Земли солнечное излучение дает  $1.366 \text{ кВт/м}^2$ , на поверхности Земли при ясном небе в полдень — до  $1 \text{ кВт/м}^2$ . Это довольно много, и все сегодняшние энергетические потребности человечества могли бы быть удовлетворены солнечной энергией с площади, эквивалентной квадрату со сторонами 380 км. Солнечные лучи имеют широкий спектр длин волн, несут свет и тепло (рис. 7.3), поэтому солнечную энергию можно использовать в преобразователях двух типов — солнечных батареях и термоэлектрических преобразователях. Общая мощность солнечных генераторов в мире в 2009 г. составляла 22.9 ГВт (что соответствует возможности превращения в электричество менее 2 % доступной солнечной энергии), большая часть установок (15.9 ГВт)



**Рис. 7.3.** Распределение плотности энергии солнечного света: 1 — область фотовольтаики, 2 — область термоэлектричества

приходилась на страны Европейского союза. В мировом энергетическом балансе солнечная энергетика пока занимает  $\sim 0.04\%$ .

*Солнечная батарея* (фотоэлектрический или фотовольтаический генератор) — устройство с гетеропереходом между проводником и полупроводником или между двумя разнородными полупроводниками для прямого преобразования солнечного света в электрический ток. Полупроводник поглощает фотоны с энергией более ширины запрещенной зоны, при этом образуются электроны и дырки. Массивные неорганические полупроводники обычно являются диэлектриками, поэтому заряженные частицы поступают в зону проводимости и валентную зону.<sup>12</sup>

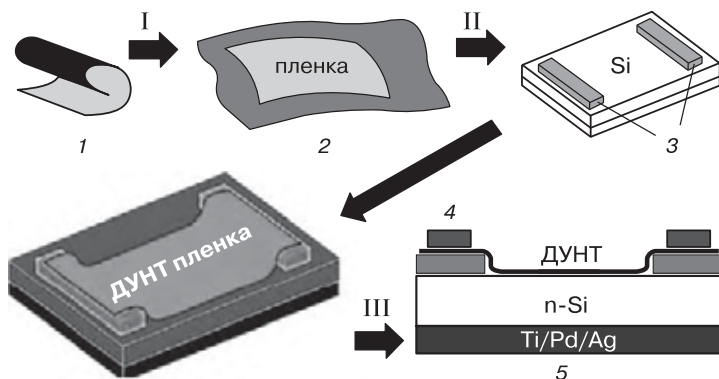
Фотоэффект (внешний фотоэффект) — испускание электронов веществом под действием света или электромагнитного излучения любой длины волны. Законы фотоэффекта: количество генерируемых электронов пропорционально интенсивности света; максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов пропорциональна частоте излучения и не зависит от интенсивности; фотоэффект осуществим при некоторой максимальной частоте света (минимальной длине волны). Существует и *внутренний фотоэффект* — перераспределение электронов в полупроводниках и диэлектриках по энергиям при облучении. Максимальный КПД преобразования составляет 31–33 % при оптимальной ширине запрещенной зоны 1.1–1.4 эВ. Максимально достигнутое в лабораторных условиях значение на одном переходе составляет 25 %. Увеличение числа заполняемых зон повышает КПД преобразования.

Современные солнечные батареи первого поколения с использованием чистого монокристаллического Si и довольно дороги (доля затрат на Si и подложку составляет до 50 % общей стоимости батарей). За почти полвека разработки и использования солнечных батарей стоимость вырабатываемого киловатт-часа энергии резко упала (во времени падение шло по экспоненциальной зависимости), но все еще довольно высока и превышает стоимость того же киловатт-часа, вырабатываемого тепловыми, атомными и гидроэлектрическими станциями. Тем не менее, энергети-

---

<sup>12</sup> Фотовольтаический эффект — возникновение электродвижущей силы под действием электромагнитного излучения — был открыт французским физиком А. Э. Беккерелем в 1839 г.





**Рис. 7.4.** Схема изготовления солнечной батареи с пленкой из двухслойных УНТ: 1 — исходная пленка, 2 — пленка в воде, 3 — изолятор, 4 — электрод, 5 — готовый прибор; I — растягивание, II — перенос, III — напыление электродов [140]

чески зависимая Япония в 2000 г. произвела солнечные батареи общей мощностью 80 МВт.

Для снижения стоимости солнечной электроэнергии разработчики пытались создать оптические концентраторы (позволяют уменьшить размер батарей), заменить монокристаллический Si на более дешевый поликристаллический или на другие материалы, в частности GaAs, CdS, AlGaAs, CuInGaSe<sub>2</sub>, использовать Si в виде тонких пленок, в том числе с наноструктурированной поверхностью. Солнечные батареи второго поколения — тонкопленочные приборы, в которых используют CdTe или CuInGaSe, аморфный или пористый Si. Разработка батарей третьего поколения включает создание каскадных фотоэлектрических преобразователей из нескольких слоев полупроводников, гибридных устройств для использования и тепловой энергии, квантовых точек и квантовых проволок. В новых разработках все шире применяются различные наноматериалы. На рис. 7.4 показана принципиальная схема изготовления солнечной батареи с тонкой пленкой из УНТ.

Особое внимание уделяется одномерным и двумерным наночастицам, которые по транспортным свойствам превосходят нульмерные и позволяют повысить эффективность приборов за счет объемной структуры поглощающего слоя. Среди перспективных приборов — устройства с нанопроволоками и нанотрубками,

выстроенными перпендикулярно поверхности подложки («лес»). Такая геометрия обеспечивает более эффективное поглощение света, чем в толсто пленочных приборах. Описан принцип действия солнечной батареи, содержащей «лес» углеродных нанотрубок с нанесенными на их поверхность квантовыми точками. Исследуются наностержни и нанотрубки из  $\text{CdSe}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Массив нанотрубок  $\text{TiO}_2$  позволяет повысить эффективность преобразования света почти до теоретического предела. «Башни» микрометровой длины из углеродных нанотрубок, выращенные на подложке из  $\text{Si}$  и покрытые сначала  $\text{CdTe}$  и  $\text{CdS}$ , а затем прозрачным слоем  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ , — одни из первых прототипов трехмерной солнечной батареи.

Твердый раствор, содержащий  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  (соответственно 90 и 10 мас. %), — уникальное вещество, обладающее электропроводностью и прозрачностью в тонких пленках. Его широко применяют в жидкокристаллических и плазменных дисплеях, индикаторных панелях с сенсорным управлением, органических светодиодах, не отражающих покрытиях, электролюминесцентных лампах и в других устройствах. Оно считалось незаменимым в солнечных батареях, поскольку легированный алюминием  $\text{ZnO}$  обладает заметно худшими характеристиками. Однако индий становится все более дефицитным и дорогим, покрытия из  $\text{In}_2\text{O}_3$  весьма хрупкие, а их нанесение — довольно дорогая операция. Эффективной заменой этому материалу могут служить тонкие покрытия из УНТ. Особенно эффективен гибридный материал: экспериментально показано, что в органических топливных элементах сочетание слоя твердого раствора с пленкой нанотрубок повышает фототок вдвое (до  $11 \text{ мА/см}^2$ ).

Один из вариантов включает формирование «леса» из наностержней  $\text{Si}$   $p$ -типа и создание  $p$ - $n$ -перехода термодиффузионным насыщением фосфором наностержней. Несколько вариантов предполагают создание осевых или радиальных гетеропереходов. Разрабатывается концепция использования tandemных солнечных батарей с нанопроволоками из  $\text{AlGaAs}$  (19 %  $\text{Al}$ ), выстроенными перпендикулярно поверхности подложки и имеющими КПД преобразования неконцентрированного излучения до 37 % и концентрированного излучения — до 48 %. Для исключения загрязнения поверхности солнечных батарей предполагается использование

наноструктурированных гидрофобных покрытий, например содержащих нанотрубки  $\text{TiO}_2$ .

Солнечная энергия может быть использована для разложения с помощью фотокатализаторов воды и получения водорода — основного горючего в развивающейся *водородной энергетике*. Этот процесс иногда называют искусственным фотосинтезом, хотя разложение и синтез — противоположно направленные процессы. Незаменимым фотокатализатором является  $\text{TiO}_2$  (см. стр. 396). При использовании нанотрубок из  $\text{TiO}_2$  (разд. 5.3.3) удалось повысить КПД преобразования энергии солнечного света при разложении воды до 6.8 %. Добавки сенсibilизаторов (органических красителей, наночастиц полупроводников или углеродных нанотрубок), а также легирование следовыми количествами переходных металлов изменяют ширину запрещенной зоны и способствуют поглощению видимого света. Разложение воды может проводиться не непосредственно, а с одновременным использованием солнечной батареи и электролизера. Разрабатывается еще один фотокаталитический процесс — восстановление  $\text{CO}_2$  до метанола.

Использование наноматериалов для солнечных батарей в XXI в. выросло, в дальнейшем можно ожидать еще большего роста. Медленнее развивается солнечная *термальная энергетика*, предполагающая использование теплоаккумулирующих веществ. Для концентрирования солнечной энергии перспективно использование микропористых аэрогелей. Световая энергия может использоваться для преобразования  $\text{CO}_2$  в топливо — спирты, углеводороды или углеводы. *Гидротермальная энергетика* привязана к источникам термальных вод и имеет поэтому локальное значение.

Развитие *ветроэнергетики* связано в первую очередь с созданием и применением новых высокопрочных материалов для лопастей ветродвигателей и аккумуляторов энергии. Ветроэнергетика особенно эффективна в местностях с устойчивыми ветрами, а также на высотах в 7–14 км, которые пока не освоены. При использовании *энергии волн* и *энергии приливов* могут найти применение эффективные преобразователи из гибких пластинок с углеродными нанотрубками (нанобумага или гель). Определенный вклад в общий энергетический баланс может дать такой возобновляемый источник, как *биомасса*. Переработка биомассы на горючее может производиться с использованием наноматериалов.

## 7.4. Передача энергии

Предполагается создание новых электропроводных материалов, в частности наноструктурированных сплавов и нанокompозитов с повышенной коррозионной стойкостью для воздушных ЛЭП, применение антиобледенительных материалов и покрытий для ЛЭП и энергетических объектов, находящихся на открытом воздухе. Средняя величина потерь при передаче электричества по линиям составляет 7 %. Ее снижение всего на 1 % приведет к экономии десятков миллиардов киловатт-часов. Покрытие проводов ЛЭП супергидрофобными пленками заметно снижает шум, вызванный коронными разрядами при попадании капель воды на провода. Покрытие изоляторов такими пленками снижает токи утечки по поверхности изоляторов. Создаются оболочки кабелей из нанокompозитов с пониженной горючестью и повышенной химической стойкостью.

Для снижения потерь энергии разрабатываются кабели из высокотемпературных сверхпроводников. В настоящее время используется второе поколение сверхпроводников — проводники с покрытием. Собственно сверхпроводник наносится в виде эпитаксиального слоя толщиной 1–3 мкм на тонкий оксидный слой, напыленный на гибкую монокристаллическую матрицу. Несущей основой служит металлическая подложка с оксидным буферным слоем (см. также разд. 4.4).<sup>13</sup> Перспективным считается замена металлических проводников на более легкие углеродные, в частности из углеродных нанотрубок. Для этого необходимо найти способы получения сверхдлинных нанотрубок и их сочленений.<sup>14</sup>

<sup>13</sup> При использовании технологии ионно-лучевого напыления создают многослойную ленту: сплав Ni–W толщиной ~50 мкм, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~60 нм), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~6 нм), MgO (30 нм), LaMnO<sub>3</sub> (~75 нм), YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Ag (~1 мкм), Cu (50–75 мкм). Такие провода имеют длину 100–500 м и могут иметь плотность тока более 300 А на 1 см ширины провода при 77 К.

<sup>14</sup> Показано, что одиночная однослойная УНТ может выдерживать ток до 20 мкА. Если допустить, что эффективная электропроводность в контактах трубок друг с другом составляет 5 % от их собственной электропроводности и что плотность упаковки УНТ в кабеле составит 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>, можно рассчитать, что кабель выдержит ток в 10<sup>6</sup> А/см<sup>2</sup>, т. е. в 100 раз больше, чем лучший на сегодня сверхпроводник.

Одно из направлений снижения потерь энергии при ее передаче — переход с ЛЭП на транспорт энергоносителей по трубопроводам, развитие водородной энергетики. Наноматериалы используются при фотокаталитическом и электролитическом получении водорода из воды и в производстве водорода из биомассы. В процессах фотокатализа перспективно использование нанокристаллических тонких пленок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{SnO}_2$ . Особое внимание уделяют нанотрубкам  $\text{TiO}_2$ .

## 7.5. Накопление и хранение энергии. «Малая» энергетика

Накопители энергии должны иметь высокую емкость на единицу массы и единицу объема, высокие скорости заряда и разряда, малые потери при хранении. Эти требования, а также тенденции уменьшения размеров и массы, использования более удобной формы накопителей определяют необходимость поиска и применения новых материалов. Наноматериалы имеют термические и транспортные свойства, отличные от свойств обычных материалов (разд. 4.3 и 4.4), что влияет на характеристики электрохимических устройств. В ряде случаев имеет значение расширение области существования твердых растворов.

Потенциальные преимущества наноструктурированных электродных материалов состоят в следующем: можно использовать электрохимические реакции, не свойственные массивным материалам; обеспечить более высокую площадь контакта электрод–электролит, что повышает скорость зарядки и разрядки, более короткие расстояния диффузии электронов и ионов, что позволяет применять материалы с относительно низкой электронной и ионной проводимостью или при большей мощности. В системах с наноматериалами длина диффузионного пути меньше; это повышает мощность накопителей. Здесь не возникает механических напряжений, связанных с изменением объема, поэтому время жизни увеличивается. Сопоставление основных характеристик главных разновидностей источников тока дано в табл. 7.2. Описание отдельных видов приведено далее.

Таблица 7.2

**Сравнительные характеристики  
различных накопителей энергии**

Характеристики	Диэлектрические конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи
Удельная энергия, Вт · ч/кг	< 0.1	2–5	20–150
Удельная мощность, кВт/кг	> 20	5–15	< 2
Время зарядки	$10^{-3}$ – $10^{-6}$ с	1–30 с	0.2–10 ч
Число циклов	$\infty$	$\geq 10^6$	300–10 000
Время жизни, годы	$\geq 30$	$\geq 20$	5
Энергетическая эффективность	~100	92–98	75–90

*Традиционные батареи и аккумуляторы.* Существуют два типа электрохимических устройств для прямого преобразования энергии окислительно-восстановительных химических реакций: первичные и вторичные химические источники тока (ХИТ). Первичные чаще называют батареями, вторичные — аккумуляторами. Действие батарей основано на необратимых химических реакциях, действие аккумуляторов — на обратимых процессах. Любые ХИТ содержат отрицательный электрод (анод), положительный электрод (катод) и электролит. Обычные бытовые батарейки содержат электроды из  $\text{Zn/MnO}_2$ ,  $\text{Zn/HgO}$ ,  $\text{Zn/Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Li/MnO}_2$ ,  $\text{Li/SO}_2$ . Они создают напряжение от 1.5 до 3.0 В и обеспечивают объемную плотность энергии от 140 до 500 Вт · ч/л.

Одна из первых батарей (элемент Лекланше), основанная на взаимодействии  $\text{Zn}$  с  $\text{MnO}_2$ , была создана в 1866 г. Ее цинковый корпус служит анодом,  $\text{MnO}_2$ , смешанный с графитом, — катодом; подкисленный водный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в техническом углероде — электролитом. Реакция протекает по уравнению:

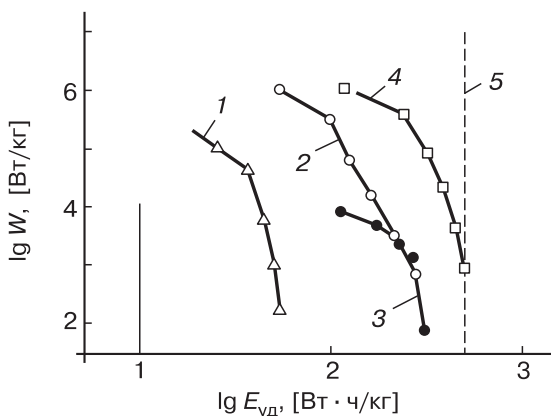


Технический углерод, имеющий высокую удельную поверхность и низкую электропроводность, обеспечивает удержание электро-

лита, а графит, напротив, обеспечивает электропроводность. Вместо технического углерода и графита в этом «классическом» ХИТ можно использовать углеродные нанотрубки, обладающие высокой удельной поверхностью и электропроводностью.

К распространенным аккумуляторам принадлежат свинцовые кислотные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, цинк-серебряные, натрий-серные и цинк-воздушные. Основные характеристики аккумуляторов — удельная плотность энергии или удельная энергия ( $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ), объемная плотность энергии ( $\text{Вт} \cdot \text{ч/л}$ ), а также показатели скорости разрядки ( $\text{Вт/кг}$  и  $\text{Вт/л}$ ), обменная емкость ( $\text{А} \cdot \text{ч/кг}$ ). Удельная плотность энергии первых четырех аккумуляторов составляет 35, 40, 90 и 110  $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ , объемная плотность — соответственно, 70, 100, 245 и 220  $\text{Вт} \cdot \text{ч/л}$ . Никель-металлогидридные источники тока с наноструктурированным никелем могут иметь более высокие характеристики. Наибольшей удельной плотностью (280  $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ) характеризуются цинк-воздушные аккумуляторы. В никель-кадмиевом аккумуляторе используется гидроксид никеля с нанокристаллитами размером 10–30 нм, которые образуются спонтанно. Если частицы имеют размер более 100 нм, аккумулятор не работает. Роль наночастиц заключается в повышении скорости процессов благодаря развитой поверхности и пористости. Добавки УНТ могут повысить срок службы и эффективность аккумуляторов.

*Литий-ионные аккумуляторы.* Литий — самый легкий и самый энергонасыщенный (в расчете на массу) металл и в батареях может играть роль восстановителя. Ионы  $\text{Li}$  имеют высокую диффузионную подвижность. Исследования литиевых батарей, в которых литий выступает восстановителем, начали проводить еще в 1912 г., они выпускаются и сейчас ( $\text{Li/MnO}_2$ ,  $\text{Li/SO}_2$ ). Поскольку  $\text{Li}$  реагирует с водой, используют неводные электролиты. Анодом часто служит графит, который при интеркаливании насыщается литием (разд. 2.1.5). Предельное насыщение отвечает составу  $\text{LiC}_6$  и теоретической емкости 340  $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$  (для графита приводится также предельная величина 372  $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$ ). Однако при высоких скоростях разрядки литий образует дендриты, которые прорастают через сепаратор и могут вызвать короткое замыкание. В качестве анодных материалов испытаны также углеродные волокна, нефтяной кокс и углеродные нанотрубки.



**Рис. 7.5.** Характеристики ( $W$  — удельная мощность,  $E_{уд}$  — удельная энергия) литиевых батарей некоторых типов: 1 — LBL/LBL (LBL — пленки, полученные послойным осаждением многослойных УНТ), 2 —  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /LBL, 3 —  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 4 — Li/LBL, 5 — граница удельной энергии ( $500 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ )<sup>15</sup>

Перспективным считается электрод из нанопроволок Si; в экспериментах с «лесом», синтезированным методом пар–жидкость–кристалл, получена удельная емкость, близкая к теоретическому значению  $4200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  ( $3800 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  для чистого Li). Растворение Li в Si сопровождается значительным увеличением молярного объема (до 400 % при образовании  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ), поэтому уже в первых циклах зарядки–разрядки монокристаллический Si аморфизуется. Наностержни Si выдерживают аморфизацию лучше пленок.<sup>16</sup> К новым разработкам относится создание прототипов эффективных аккумуляторов с использованием пленок функционализированных УНТ, полученных методом послойного осаждения. Электроды толщиной в несколько микрометров (рис. 7.5) имеют удельную емкость до  $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  (электрода), удельную мощность  $100 \text{ кВт/кг}$  электрода и выдерживают тысячи циклов.

<sup>15</sup> Lee S. W. et al. Nature Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 531–537.

<sup>16</sup> В университете южнокорейского г. Сувон батареи с Si-наностержнями показывали устойчивую емкость при 50 циклах  $2800 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ .



Литий-ионные перезаряжаемые аккумуляторы основаны на другом принципе: во время зарядки ионы лития экстрагируются из литийсодержащего электрода и переходят в матрицу другого электрода. При разрядном процессе идет обратный перенос на положительно заряженный электрод. Металлического Li здесь нет. По эффективности литий-ионные аккумуляторы уступают литиевым батареям, но зато являются обратимыми.

Создание литий-ионных перезаряжаемых источников тока, промышленный выпуск которых начался в 1991 г., отнесено к десяти важнейшим достижениям в материаловедении за последние 50 лет XX в. Они характеризуются в 3–4 раза более высокой, чем никелевые аккумуляторы, удельной и объемной плотностью энергии и напряжением. Удельная плотность энергии достигает 125–150 Вт · ч/кг, объемная плотность — 440 Вт · ч/л. В конце XX в. и начале XXI в. литий-ионные батареи чаще других источников энергии стали использоваться в переносных электронных устройствах.

Обратимо поглощать ионы  $\text{Li}^+$  способны оксиды переходных металлов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Механизм процесса связан с протеканием окислительно-восстановительных реакций и образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  или комплексных солей. При этом происходит изменение молярного объема и вздутие поверхности электродов. Улучшение характеристик может быть достигнуто при использовании композита наночастиц оксида металла с УНТ. Так, композит из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с 5 мас. % ОУНТ показал обратимую емкость 1000 мА · ч/г ( $\sim 2000$  мА · ч/см<sup>3</sup>). В качестве катода обычно применяют  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Использование этого материала обеспечивает напряжение 3.5 В. Сравнительно высокые катоды с хорошими кинетическими характеристиками выполняются из материалов с размером структурных составляющих 5–15 мкм и первичных частиц диаметром в десятки и сотни нанометров.<sup>17</sup> Современные батареи используют также  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ .

В состав катодов для повышения электропроводности и скорости разрядки часто вводят 2–10 мас. % углеродных материалов, преимущественно с большой долей  $sp^2$ -связей, высокой удельной

<sup>17</sup> Механохимическое покрытие  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  инертными оксидами металлов повышает стабильность в циклах разрядка–зарядка.

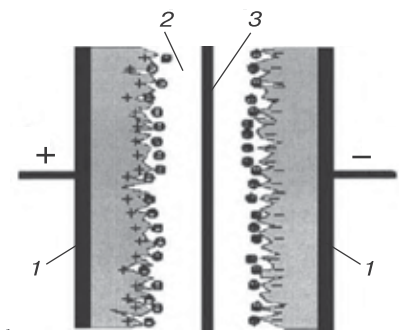
поверхностью и волокнистой структурой. Электролитом в литий-ионных аккумуляторах, как и в литиевых батареях, служат органические апротонные жидкости, например раствор этиленкарбоната и пропиленкарбоната, в котором для повышения электропроводности растворен  $\text{LiPF}_6$ .

Наноструктурированные материалы обеспечивают более короткий диффузионный путь ионов, более высокую удельную поверхность, емкость и зарядно-разрядные характеристики. Время, необходимое для протекания интеркаляции, пропорционально квадрату расстояния и, следовательно, резко снижается при переходе к наноразмерам. Наночастицы лучше микрочастиц выдерживают перестройку структуры при интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Li}$  и более устойчивы к действию механических напряжений. В некоторых случаях переход от микрочастиц к наночастицам приводит к изменению механизма протекающих реакций.<sup>18</sup>

Эффективным анодом являются углеродные нанотрубки, в частности получаемые электродуговым способом в среде органических

---

<sup>18</sup> Перспективными катодными материалами являются наночастицы  $\text{LiFePO}_4$ . Необходимость использования именно наночастиц связана с тем, что этот фосфат в обычном состоянии образует двухфазную систему  $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4\text{--Li}_5\text{FePO}_4$ , где  $y$  и  $\delta$  имеют очень низкие значения. При размере частиц 100 нм  $y = 3.2\%$ ,  $\delta = 2.8\%$ , вещество остается однофазным, а механизм интеркаляции  $\text{Li}$  меняется. При высокой удельной поверхности материала электродов доступ электролита к электроактивному материалу облегчается. При этом возникают и нежелательные процессы, снижающие эффективность и срок службы источника тока, — побочные окислительно-восстановительные реакции. Для снижения влияния побочных реакций частицы активного материала покрывают тонким (несколько нанометров) слоем аморфного углерода или другого неорганического вещества. Такое покрытие, например на наночастицах  $\text{LiFePO}_4$  или  $\text{LiMnPO}_4$ , не препятствует диффузии ионов лития и несколько повышает электропроводность частиц. Использование композитов с модифицированными многослойными УНТ в качестве анодов аккумуляторов позволило достичь обратимой емкости в 680 мА · ч/г. Фирма «Плазмас» в С.-Петербурге, используя углеродные нанотрубки, добилась повышения удельной емкости до 1000–1200 мА · ч/г. По расчетам, это значение может быть повышено до ~1280 мА · ч/г. В Новосибирске при участии РОСНАНО и китайской компании Thunder Sky создается завод литий-феррофосфатных батарей. Анодами могут служить наноструктурированные  $\text{Sn}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ .



**Рис. 7.6.** Схема суперконденсатора: 1 — электроды, 2 — электролит, 3 — сепаратор

жидкостей.<sup>19</sup> Нанотрубки заметно продлевают срок службы аккумуляторов и уже используются для этой цели двумя японскими компаниями — потребность в УНТ в ближайшие годы оценивается в несколько сот тонн в год. К новым разработкам относится создание твердофазных литий-ионных аккумуляторов. В них в качестве твердого электролита используют полимеры, содержащие определенные соли. Подобные композиты начали создаваться в 1970-е гг. Удельная плотность энергии для таких устройств составляет  $500 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ , объемная плотность —  $900 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$ . Аккумуляторы могут работать при температурах от  $-30$  до  $+120^\circ\text{C}$ .<sup>20</sup> Главный недостаток литий-ионных батарей — большое время их зарядки.

*Суперконденсаторы*, называемые также конденсаторами с двойным электрическим слоем, ионисторами или электрохими-

<sup>19</sup> Испытаны УНТ, покрытые аморфным Si. В качестве анодов успешно испытаны также нановолокна  $\text{SnO}_2$ , частично восстановленные до Sn и позволяющие повысить число рабочих циклов зарядки–разрядки, скорость разрядки и снизить скорость потерь емкости. Обычно для получения электродов наночастицы оксидов смешивают с порошком электропроводного материала и прессуют. В процессах зарядки–разрядки могут принимать участие кластеры оксидов переходных металлов, причем большая удельная емкость батареи (до  $700 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ ) в этом случае связана с накоплением заряда на поверхностях раздела.

<sup>20</sup> В Стенфордском университете (США) созданы гибкие плоские аккумуляторы, в которых мембраной служит обычная писчая бумага, находящаяся между слоями УНТ и  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .

ческими конденсаторами, занимают промежуточное положение между батареями и обычными диэлектрическими конденсаторами. Схема прибора показана на рис. 7.6. При зарядке и разрядке здесь не используются окислительно-восстановительные реакции, а энергия накапливается на поверхности раздела электролита с электродом, где происходит адсорбция ионов. Процесс является обратимым и воспроизводимым до сотен тысяч циклов, каждый из которых может происходить за доли секунды.<sup>21</sup>

Суперконденсаторы, как и обычные конденсаторы, основаны на электрофизических процессах. В то же время они принципиально отличны как по явлениям, лежащим в основе накопления энергии, так и по применяемым материалам. В суперконденсаторах диэлектриком служит электролит, расположенный между двумя электродами. При создании разности потенциалов между электродами возникает двойной электрический слой. Емкость суперконденсатора  $C$  определяется расстоянием между электродами  $d$ , диэлектрической постоянной электролита  $\varepsilon$  и удельной поверхностью электрода  $s_{\text{уд}}$ :

$$C = \varepsilon s_{\text{уд}}/d,$$

поэтому расстояние должно быть очень малым, а удельная поверхность — высокой (500–2000 м<sup>2</sup>/г). Если емкость 1 см<sup>2</sup> поверхности электрода обычного конденсатора составляет нанофарады, то у суперконденсатора ~50 мкФ.

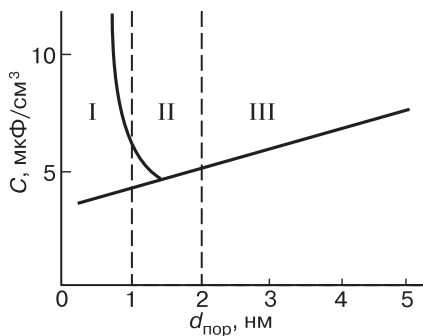
Емкость суперконденсаторов с пористыми электродами зависит от размера пор (рис. 7.7). Количество запасаемой энергии  $E$  определяется емкостью и разностью потенциалов  $V$ :

$$E = 0.5CV^2.$$

Суперконденсаторы уступают обычным конденсаторам по плотности запасаемой энергии (Вт · ч/кг), но значительно превосходят

---

<sup>21</sup> Суперконденсаторы были впервые упомянуты в 1957 г. специалистами американской компании General Electric в связи с исследованием пористых углеродных электродов. Однако принцип современной конструкции — два электрода из активированного угля, разделенные тонкой изолирующей мембраной, — был разработан лишь в 1996 г. другой американской компанией, Standart Oil of Ohio. Технология была передана компании NEC, которая с 1978 г. начала выпускать суперконденсаторы. С середины 1990-х гг. ведется интенсивное развитие этого направления, причем с 2006 г. большое внимание уделяется созданию суперконденсаторов с УНТ.

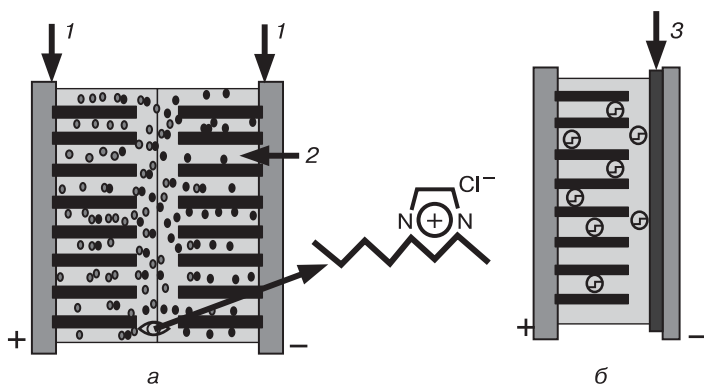


**Рис. 7.7.** Общий вид зависимости объемной удельной емкости суперконденсатора от размера пор углеродных материалов: I —  $d_{\text{пор}} < 1$  нм, II —  $1 < d_{\text{пор}} < 2$  нм, III —  $d_{\text{пор}} > 2$  нм

их по удельной мощности (Вт/кг). По сравнению с батареями суперконденсаторы имеют на много порядков более высокую мощность, очень малое время зарядки и разрядки, но гораздо меньшую плотность запасаемой энергии. Они способны выдержать значительно большее число циклов зарядки–разрядки (несколько миллионов) при сохранении первоначальных рабочих параметров и имеют длительный срок жизни.

Роль обкладок в суперконденсаторах играет пористое тело с высокоразвитой поверхностью и порами, заполненными диэлектриком. Преимущество суперконденсаторов перед обычными аккумуляторами — высокая скорость зарядки и разрядки — позволяет значительно повысить мощность при разрядке и использовать суперконденсаторы как пусковые устройства на транспорте. Среди перспективных материалов для электродов суперконденсаторов находятся углеродные аэрогели, мезопористый углерод, полученный хлорированием карбидов, углеродные нанотрубки и химически модифицированные графены.<sup>22</sup>

<sup>22</sup> Возможность использования УНТ для суперконденсаторов была впервые показана в 1997 г. При использовании многослойных УНТ удельная емкость достигает 80 Ф/г, а модифицированных нанотрубок — до 140 Ф/г. Удельная емкость нанотрубок, декорированных наночастицами оксида рутения, приближается к 1000 Ф/г. Перспективным в этом плане считается фторирование УНТ. Создаются гибкие суперконденсаторы с электродами из УНТ, которые наносят методом печати. В 2009 г. появилось первое сообщение о создании суперконденсатора на основе графена.



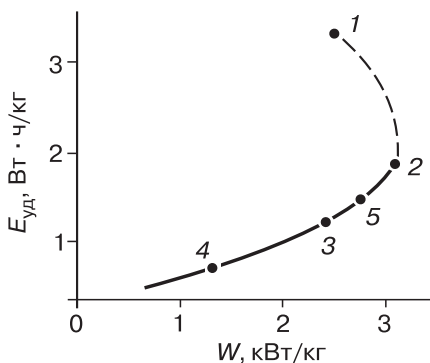
**Рис. 7.8.** Схема суперконденсатора с углеродными нанотрубками и ионной жидкостью (а) и литиевой батареи с углеродными нанотрубками (б): 1 — токосъемники, 2 — целлюлоза, 3 — литиевый электрод [140]

Суперконденсаторы могут содержать активные неорганические материалы:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , полиоксиметаллаты, металлы, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях (фарадеевский механизм). В таком случае их называют *псевдоконденсаторами*. Реакции с фарадеевским механизмом протекают медленнее, чем в суперконденсаторах с двойным электрическим слоем, но обеспечивают большую плотность энергии. Созданы лабораторные образцы псевдоконденсаторов с электродами из углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами неорганических веществ. Схемы литий-ионных конденсаторов и суперконденсаторов с УНТ показаны на рис. 7.8.

При исследовании псевдоконденсаторов на основе углеродных нанотрубок, декорированных наночастицами  $\text{Ag}$ , обнаружен своеобразный размерный эффект: зависимость основных характеристик от размера наночастиц (рис. 7.9).

Углеродные нанотрубки для повышения емкости подвергают химической функционализации.<sup>23</sup> Электролитами могут быть твердые вещества, однако чаще служат жидкости, водные и неводные

<sup>23</sup> Функциональными материалами псевдоконденсаторов могут служить электропроводные полимеры — полианилин, полиацетилен, полипиррол, политиофен, полифенилен и др. Перспективны УНТ, покрытые такими полимерами.



**Рис. 7.9.** Характеристики ( $W$  — удельная мощность и  $E_{уд}$  — удельная энергия) суперконденсатора с электродами УНТ–Ag и электролитом поливиниловый спирт– $H_3PO_4$  при размере частиц Ag (нм): 1 (1), 4 (2), 7 (3), 13 (4) и УНТ без Ag (5)

растворы. Хорошими электролитическими свойствами обладают многие *ионные жидкости*, характеризующиеся высокой ионной проводимостью, низким давлением пара, негорючестью, термической устойчивостью, а часто и широким «электрохимическим окном» рабочих условий.<sup>24</sup> Ведется поиск новых материалов с высокой диэлектрической постоянной.<sup>25</sup>

**Гибридные суперконденсаторы.** Устранить некоторые недостатки, присущие литий-ионным аккумуляторам, с одной стороны, и суперконденсаторам, с другой, можно с помощью гибридных суперконденсаторов. Идея таких устройств для хранения энергии появилась только в XXI в. Они состоят из катода с нефарадеевской емкостью, неводного электролита и анода, работающего по принципу интеркаляции ионов лития. Энергия запасается и выделяется при обратимой реакции сорбции–десорбции анионов на

<sup>24</sup> Примерами ионных жидкостей являются N-бутил-N-метилпирролидин-бис-трифторометансульфонилимид, 1-этил-3-метилимидазол-бис-трифторометилсульфонилимид.

<sup>25</sup> Для применения в условиях радиации, которая в обычных конденсаторах вызывает токи утечки, разрабатываются суперконденсаторы на основе передовых суперионных проводников (имеют рекордно высокие значения транспорта ионов). Энергия электрического поля (до  $\sim 5 \cdot 10^7$  В/см) запасается в слое толщиной  $\sim 0.5$  нм.

поверхности материала катода и одновременно при обратимой интеркаляции–деинтеркаляции ионов лития на аноде. Ожидается, что при таком сочетании повысится плотность запасаемой энергии и удельная мощность при сохранении приемлемой времени жизни устройства.<sup>26</sup>

Одной из идей является использование окислительно-восстановительных реакций функциональных групп, содержащихся на углеродных нанотрубках. Положительным электродом толщиной в несколько микрометров в таких новых устройствах предполагается использовать плотноупакованные слои функционализированных нанотрубок, отрицательным —  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Слои нанотрубок удобно получать методом Ленгмюра–Блоджетт. Устройство, прототип которого создан в Массачусетском институте технологии (США), имеет удельную энергию в 5 раз больше, чем у электрохимических конденсаторов, и мощность в 10 раз больше, чем у литий-ионных аккумуляторов. Еще один вариант гибридного электрохимического устройства содержит катод из УНВ и анод из нанопроволок  $\text{TiO}_2$ .

## 7.6. Потребление энергии.

### Термоэлектрические генераторы

Важное значение для экономии энергии имеет использование низкопотенциального тепла. Здесь перспективны *термоэлектрические генераторы*. Эти генераторы не оправдали себя в качестве основных источников энергии, поскольку их КПД преобразования тепла в электричество при температурах 1000–2500 К не удалось поднять выше 10–15 %. Вместе с тем разрабатывается концепция устройств, в которых камера сгорания отделена от источника электроэнергии, что позволит повысить КПД. Явление термоэлектричества состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии. Электрический ток возникает за счет эффекта Зеебека в замкнутой электрической цепи из разнородных проводников или полупроводников, спаи которых нагреты до разных темпера-

---

<sup>26</sup> В 2007 г. создан прототип батареи, сочетающей функции литий-ионной батареи и суперконденсатора, с электродами из параллельно уложенных УНТ и ионной жидкостью. Electrodes have the appearance of paper and can be rolled up into a roll, cut and folded into several layers.



тур (рис. 7.10).<sup>27</sup> Эффект Зеебека может быть выражен уравнением:

$$V = \alpha \Delta T,$$

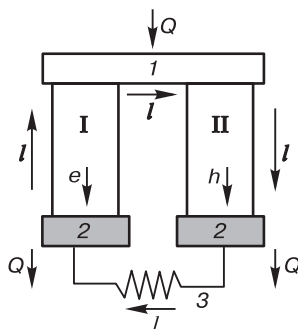
где  $V$  — возникающее напряжение электрического тока,  $\alpha$  — коэффициент Зеебека,  $\Delta T$  — разность температур.

Достоинство термоэлектрических генераторов — малый вес и объем, высокая надежность, возможность локального регулирования температуры с точностью до 0.1 К, отсутствие теплоносителей и пригодность для утилизации сбрасываемого тепла.<sup>28</sup> Как ожидается, преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания тепла в электрический ток позволит экономить 20–25 % топлива.

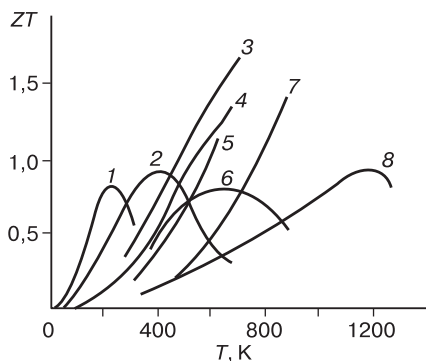
Важный критерий выбора термоэлектрика (см. разд. 4.9) — *термоэлектрическая добротность* (коэффициент термоэлектрического преобразования  $ZT = \alpha^2 T / (\rho k)$ , где  $T$  — температура,  $\rho$  — электрическое сопротивление,  $k$  — теплопроводность). Этот безразмерный показатель  $ZT$  называют также термоэлектрическим показателем и эффективностью термоэлектрика. Лучшие современные термоэлектрические материалы имеют  $ZT \approx 2$  (рис. 7.11), в то время как для экономически оправданного применения необходимо иметь  $ZT = 5$ . «Классические» термоэлектрики из теллуридов висмута

<sup>27</sup> Эффект был открыт немецким физиком Т. И. Зеебеком (1770–1831) в 1821 г. и экспериментально продемонстрирован русским физиком Э. Х. Ленцем (1804–1865) в 1838 г. Пропускание тока через спай висмутовой и сурьмяной проволоки вызывало замерзание капельки воды на спае. С эффектом Зеебека тесно связан эффект, открытый в 1834 г. французским физиком Ж. Ш. А. Пельтье (1785–1845): выделение или поглощение тепла на контакте двух разнородных проводников. В период Великой Отечественной войны под руководством академика А. Ф. Иоффе (1880–1960) был создан «партизанский котелок» — термопреобразователь на основе термоэлементов из сплавов SbZn и константана. Он мог работать от пламени костра и обеспечивал питание раций. Несколько ранее были созданы преобразователи тепла керосиновой лампы для питания радиоприемников. Сегодня выпускают подобные устройства для туристов, рыбаков и охотников мощностью 12 Вт. На рынке представлены также российские бытовые генераторы мощностью 4.5–200 Вт.

<sup>28</sup> Примерно 90 % мощности в мире ( $\sim 10^{13}$  Вт, или 10 ТВт) обеспечивают тепловые машины, имеющие КПД 30–40 %. При этом  $\sim 15$  ТВт теряется с теплом. Термоэлектрические генераторы могли бы преобразовать это низкопотенциальное тепло в электроэнергию, более чем вдвое увеличив мировую энергооборуженность. Это привело бы к снижению расхода топлива и выбросов  $\text{CO}_2$ .



**Рис. 7.10.** Схема термоэлектрического генератора из термоэлементов с полупроводниками  $n$ -типа (I) и  $p$ -типа (II): 1 — электрод сопряжения, 2 — конечный электрод, 3 — нагрузочное сопротивление;  $I$  — направление электрического тока,  $Q$  — направление потока тепла [135]



**Рис. 7.11.** Характеристики массивных термоэлектрических материалов: 1 —  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ , 2 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 3 —  $\text{SbPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ , 4 —  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 5 —  $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  (скуттерудит), 6 —  $\text{PbTe}$ , 7 —  $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  (скуттерудит), 8 —  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

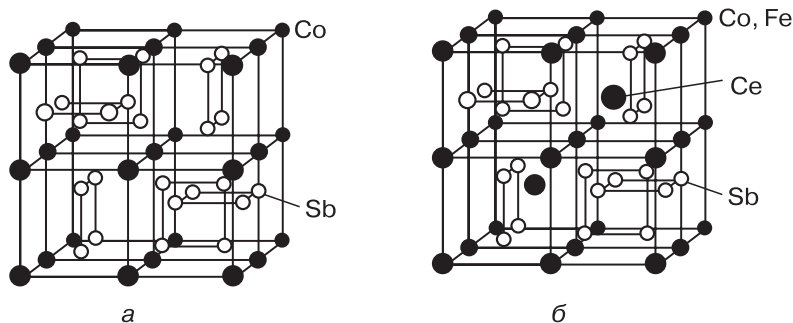
и свинца характеризуются добротностью около единицы и не могут применяться при температурах ниже 160 К, поэтому их используют там, где надежность приборов важнее их стоимости. По расчетам, при достижении величины  $ZT = 3$  термоэлектрические холодильники вытеснят все компрессорные холодильные машины. Создание термоэлектрических материалов для работы при темпе-

ратурах ниже 150 К может привести к возникновению новой области науки и техники — сверхпроводниковой электроники [137].

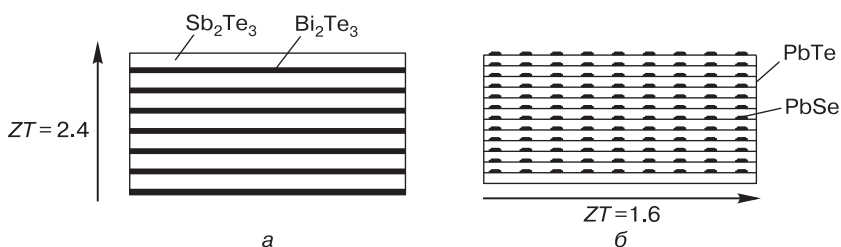
Теплопроводность складывается из электронной и фононной компонент. Чтобы повысить величину  $ZT$ , необходимо снизить вклад фононов, но сохранить или повысить вклад электронов (уменьшить величину электрического сопротивления). Этого удастся добиться при переходе к наноструктурированным материалам. Уменьшение коэффициента Зеебека у наноструктурированных материалов происходит тремя путями: за счет квантово-размерного эффекта, отфильтровывания низкоэнергетичных электронов и оптимизации электронной структуры путем создания сверхрешеток.

Тонкие разупорядоченные пленки и нанопроволоки имеют меньшие значения коэффициента Зеебека. Так, плазменно-искровое спекание нанодисков  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  толщиной  $\sim 1$  нм и диаметром 10–40 нм позволяет получать материал с увеличенной электропроводностью и пониженной теплопроводностью, термоэлектрическая добротность которого достигает 1.35. В соответствии с тенденцией, описанной в разд. 4.4 (изменение вида температурной зависимости), при уменьшении диаметра наностержней  $\text{PbTe}$  до 182 нм теплопроводность падает примерно вдвое по сравнению с величиной для массивного кристалла, что должно вдвое повысить добротность. Перспективен переход к наностержням еще меньшего диаметра. Показано, что если массивный  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеет  $ZT \leq 0.5$ , то квантовые ямы —  $ZT \leq 5$ , а квантовые проволоки диаметром 0.5 нм —  $ZT \leq 14$ .

В качестве перспективного материала рассматривается наноструктурированный  $\text{CoSb}_3$  со структурой скуттерудита (рис. 7.12). Скуттерудит  $\text{CoSb}_3$  имеет кристаллическую решетку, в которой три из четырех кубов с атомами  $\text{Co}$  в вершинах заполнены четырьмя атомами  $\text{Sb}$ , а четвертый куб свободен. При этом атомы  $\text{Co}$  могут заменяться родственными атомами ( $\text{Fe}$  и др.), а атомы  $\text{Sb}$  замещаться другими родственными атомами ( $\text{As}$  и пр.). Кроме того, в пустые пространства можно помещать иные атомы. Это создает возможности получения материалов с нужными свойствами, например,  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , что показано на рис. 7.11. Кроме того, эффективным оказывается снижение размеров частиц. У наноструктурированных термоэлектрических материалов величину  $ZT$  удалось повысить до 1.5–2.5.



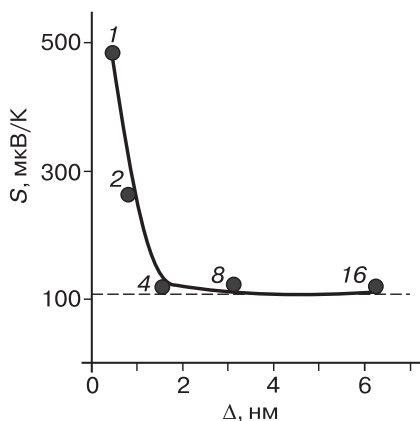
**Рис. 7.12.** Кристаллическая структура полового скуттерудита Co<sub>3</sub>Sb (а) и заполненного скуттерудита CeFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> (б)<sup>29</sup>



**Рис. 7.13.** Тонкопленочная сверхрешетка Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с периодом 6 нм и общей толщиной 5.4 мкм (а); сверхрешетка из квантовых точек PbTe/PbSe с периодом 13 нм и общей толщиной 104 мкм для термоэлектрических преобразователей (б) [10]

Перспективным направлением создания эффективных термоэлектрических материалов является использование сверхрешеток на основе известных термоэлектриков (рис. 7.13). Сверхрешетки получают, например, методом химического осаждения из газовой фазы (разд. 5.3) из металлоорганических предшественников. Использование сверхрешеток нанометровых размеров на основе тонких пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> позволило добиться снижения тем-

<sup>29</sup> Terasaki I. Introduction to Thermoelectricity. In: Materials for Energy Conversion Devices / Ed. by Ch. C. Sorrell, S. Sugihara, J. Nowotny. Boca Raton; Boston; N.Y.; Washington: Woodhead Publ. Maney Publ. CRC Press, 2005. P. 339–357.



**Рис. 7.14.** Зависимость коэффициента Зеебека от толщины слоев ( $\Delta$ )  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$  в периодической двумерной структуре из 20 пар слоев  $\text{SrTiO}_3$ – $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ . Толщина слоев  $\text{SrTiO}_3$  постоянна и равна девяти периодам кристаллической решетки<sup>30</sup>

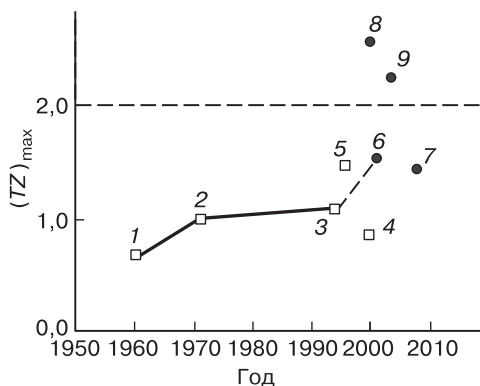
пературы кремниевых чипов на 15 К при высоком тепловом потоке ( $\sim 1300 \text{ Вт/см}^2$ ). С помощью сверхрешеток  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  достигнуто понижение температуры на 32 К от комнатной температуры и поток  $700 \text{ Вт/см}^2$ . Таким образом, скорость охлаждения превысила получаемую на массивных материалах в 32 000 раз. Сверхрешетки  $\text{PbTe}/\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$  позволили при 400 К достичь  $ZT = 2.5$ . Коэффициент Зеебека резко возрастает, когда толщина слоев легированного  $\text{SrTiO}_3$  опускается до значения ниже 1.56 нм (рис. 7.14).

Совершенствование термоэлектрических материалов иллюстрирует рис. 7.15. Видно, что наноматериалы и сверхрешетки имеют лучшие показатели. Однако воспроизводимость свойств сверхрешеток пока недостаточно велика.

К новым термоэлектрикам<sup>31</sup> относятся наноконпозиты, например содержащие наночастицы Ge в матрице Si. Легирование бором

<sup>30</sup> Ohta H. Mater. Today. 2007. V. 10. P. 44–49.

<sup>31</sup> Создан опытный кольцевой (окружающий теплую трубку) термоэлемент на основе углеродных нанотрубок [Hu R. et al. Nano Lett. 2010. V. 10, P. 838]. При температуре источника  $65^\circ\text{C}$  и перепаде температур  $5^\circ\text{C}$  его максимальная мощность составляет  $1.8 \text{ Вт/м}^2$ .



**Рис. 7.15.** Достигнутые значения коэффициента  $ZT$  с 1950 по 2007 гг.: 1 — PbTe, 2 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 3 — Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 4 — CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>, 5 — CeFe<sub>4-x</sub>Co<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub>, 6 — сверхрешетка из квантовых точек PbSeTe/PbTe, 7 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 8 — сверхрешетка Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 9 — AgPb<sub>18</sub>SbTe<sub>20</sub>. Квадратам соответствуют данные, полученные на образцах массивных материалов; точки относятся к образцам наноматериалов<sup>32</sup>

(1,6 ат. %) снижает электропроводность и повышает термо-ЭДС. Своеобразным нанокомпозитом является материал из нанотрубок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в матрице из того же вещества, он имеет пониженную теплопроводность и величину  $ZT = 1.25$  при 420 К. Перспективным считается использование наноструктурированного SrTiO<sub>3</sub>, а также материалов фононное стекло – электронный кристалл; SrTiO<sub>3</sub>, легированный Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> и Nb<sup>5+</sup>, в виде тонких пленок может иметь  $ZT = 5$ . Согласно теоретическим расчетам, при использовании квантовых точек величина  $ZT$  может достигать 25.

Эффект Зеебека может использоваться в технике для решения обратной задачи: охлаждения за счет электрического тока, «выкачивания» тепла. Такие холодильники не требуют ни компрессоров, ни хладагентов и способны охлаждать в течение всего времени, когда подается электрический ток. В первую очередь они необходимы для ответственных деталей электронной аппаратуры.

<sup>32</sup> He J., Tritt T. M. Thermal-electrical Energy Conversion from the Nanotechnology Perspective. In: Nanotechnology for the Energy Challenge / Ed. by J. Garcia-Martinez. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. P. 53.

## 7.7. Перспективы. Новые эффекты и разработки

Перспективы применения некоторых наноматериалов приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

### Промышленные применения наноматериалов [143]

Наноматериал	2006–2008 гг.	2009–2011 гг.
Фуллерены	солнечные батареи	фотовольтаика
Пленки InP		получение H <sub>2</sub>
Металлокерамические нанокомпозиты		
Порошки Ni, покрытые C	проводники	
Нанослой полиокта- децилсилоксана	солнечные батареи	батареи
Нанопленки SiO <sub>2</sub> или TiO <sub>2</sub> с ПАН		фотоэлектрические устройства
Нанопроволоки Si		
Покрyтия наночасти- цами CeO <sub>2</sub>	катализаторы	твердоокисдные топливные элементы
Наночастицы Pt		солнечные батареи
Нанопроволоки В		термоэлектрические преобразователи
Карбидные покрытия	антикоррозионные и светопоглощающие покрытия	

*Примечание.* В 2012–2016 гг. в солнечных батареях предполагают применять наночастицы с оболочкой.

В 2010 г. сотрудники Массачусетского института технологии (США) опубликовали статью о разработке нового принципа преобразования химической энергии в электрическую и создании *термоволновых источников* [139]. Если каждую углеродную нано-

трубку «леса» на электропроводной подложке покрыть тонким слоем высокоэнергетического вещества, например циклотриметилентринитрамина, сверху напылить еще один электрод и поджечь «лес» с корней или вершин, то высокая теплопроводность трубок обеспечит распространение фронта горения вдоль их осей, а очень большая разность температур между фронтом и холодными концами вызовет электрический ток. Отнесенная к объему мощность таких устройств может быть в сотни раз больше, чем у современных литий-ионных аккумуляторов. Теория термоэлектричества не способна описать явление. Очевидно, что устройства будут одноразовыми, но высокая удельная мощность и отсутствие потерь энергии при хранении обеспечивают широту областей их применения.

Разрабатываются *микробные топливные элементы* (используют метаболизм микробов) с различными механизмами переноса электронов к аноду. Показана возможность генерирования фототока при освещении тонкой прозрачной пленки из углеродных нанотрубок, нанесенной на кремниевую подложку. Это открывает возможность создания солнечных батарей нового типа.

Механические генераторы должны эффективно преобразовывать механическую энергию в электрический ток. *Актюаторы*, напротив, могут преобразовывать электрический ток в механические перемещения. Наиболее известными и традиционными материалами для этого являются монокристаллические или керамические пьезоэлектрики. Для повышения их эффективности предполагается разработка устройств с чередующимися слоями пьезоматериала и проводника. Однако значительно лучшими характеристиками обладают материалы с углеродными нанотрубками. Актюаторы имеют множество перспективных применений — от устойчивых в условиях космоса или высоких радиационных полей механических устройств до искусственных мышц.

Значительное количество энергии бесполезно сбрасывается в виде механических колебаний. С помощью микроэлектромеханических систем при частоте колебаний  $10 \text{ Гц} \div 1 \text{ кГц}$  удастся генерировать от десятков микроватт до десятков милливатт.

Неожиданное наблюдение ученых Политехнического института Ренсселер (США), возможно, изменит традиционный способ полу-



чения водяного пара. Оказывается, если внутреннюю поверхность металлического котла покрыть тонким слоем медных нанотрубок, при кипении образуется в 30 раз больше пузырьков, чем обычно. Такой котел передает энергии воде больше, чем обычный, и, следовательно, меньше энергии теряет на нагревание воздуха.

*Наногидроэлектрические преобразователи* — еще один вид перспективных устройств. При движении воды по каналу нанотрубки на ее концах создается разность потенциалов. Молекулы воды в узком канале деполимеризованы и ориентированы, их дипольные моменты складываются, что и служит вероятной причиной появления зарядов.

Ученые из Университета Калифорнии и Лоуренсовской лаборатории в Беркли предложили прямой способ преобразования солнечного тепла в механическую энергию. Облучение нанокompозита, состоящего из «леса» углеродных нанотрубок и полидиметилсилоксана, сопровождается поглощением света («лес» нанотрубок представляет собой идеальное «черное тело») и нагреванием поверхности композита. Если композит поместить в жидкость, нагрев поверхности вызовет уменьшение поверхностного натяжения жидкости. Если же нагревать локально (например, одну лопасть вентилятора), разность значений поверхностного натяжения создаст усилия, которые могут быть достаточными, чтобы деталь пришла в движение (вентилятор станет вращаться).

С помощью техники атомно-слоевого осаждения в 2009 г. создан *наноконденсатор* со множеством слоев металл–изолятор–металл в порах мембраны из оксида алюминия. Он отличается высокой плотностью энергии и состоит из напыленных слоев TiN толщиной в 50–100 атомов и изолирующих прослоек из оксида [138]. Пока это прототип, характеристики которого могут улучшаться.

В США разрабатывается материал, состоящий из упорядоченно уложенных углеродных нанотрубок с частицами золота на их поверхности в слое гидрида лития. Радиоактивные вещества в золотой оболочке генерируют поток электронов, которые передаются на электрод.

От наноматериалов можно ожидать прорывных решений.

**Темы для проверки знаний по материалу главы 7**

1. Структура энергетики.
2. Направления применения наноматериалов в энергетике.
3. Наноматериалы в атомной энергетике.
4. Наноматериалы в топливных элементах.
5. Возможности применения наноматериалов в солнечных батареях.
6. Наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов.
7. Применение наноматериалов в суперконденсаторах.
8. Проблемы создания эффективных термоэлектрических генераторов.

# Литература

---

## Общая

1. Алфимов М. В., Гохберг Л. М., Фурсов К. С. Нанотехнологии: определения и классификация. Росс. нанотехнологии. 2010. Т. 5. С. 8–15.
2. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие для вузов. М.: Изд. центр «Академия», 2005. 192 с.
3. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. 2-е изд. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Иванова В. С. Введение в междисциплинарное материаловедение. М.: Сайнс-Пресс, 2005. 208 с.
5. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
6. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 365 с.
7. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии. Уч. пособие / Под ред. Л. Н. Патрикеева. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 431 с.
8. Суздаев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Сер. Синергетика: от прошлого к будущему. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
9. Таланов В. М., Ерейская Г. П., Юзюк Ю. И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. Учеб. пособие для вузов. М.: Академия естествознания, 2008. 391 с.

10. Nanoparticle Technology Handbook / Ed. by *M. Hosokawa, K. Nogi, M. Haito, T. Yokoyama*. N.Y.: Elsevier, 2007. 644 p.
11. Nanostructured Materials. Selected Synthesis Methods, Properties and Applications / Ed. by *P. Knauth, J. Schooman*. N.Y.; Boston: Kluwer Acad. Publ., 2004. 186 p.
12. *Vollath D.* Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Application. Weinheim: Willey-VCH Verlag, 2008. 345 p.

## К главе 1

13. *Веселаго В. Г.* Электродинамика веществ с одновременно отрицательными  $\epsilon$  и  $\mu$ . УФН. 1967. Т. 92. С. 517–526.
14. *Lauhon L. J., Ho W.* Control and Characterization of a Multistep Unimolecular Reaction. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1527–1530.
15. *Lee H. J., Ho W.* Single-bond Formation and Characterization with a Scanning Tunneling Microscope. Science. 1999. V. 286. P. 1719–1722.
16. *Tseng C.-Y., Wang A., Zocchi G.* Mechano-chemistry of the Enzyme Guanylate Kinase. EPL. 2010. V. 91. 18005.

## К главе 2

17. *Гусев А. И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
18. *Зломанов В. П.* Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений. Соросовский образоват. журнал. 2001. Т. 7. № 5. С. 29–35.
19. *Шульц М. М., Мазурин О. В.* Современное представление о строении стёкол и их свойствах. Л.: Наука, 1988. 198 с.
20. *Шульц М. М.* Стекло: структура, свойства, применение. Соросовский образоват. журнал. 1996. № 3. С. 49–55.
21. *Keys A. S., Glotzer S. C.* How Do Quasicrystals Grow? Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. 235503.
22. *Levine D., Steinhardt P. J.* Quasicrystals: a New Class of Ordered Structures. Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 2477–2480.
23. *Pavlidou S., Papaspyrides C. D.* A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites. Progr. Polymer Sci. 2008. V. 33. P. 1119–1198.

24. Ray S. S., Okamoto M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. *Progr. Polymer Sci.* 2003. V. 28. P. 1539–1641.
25. Wood J. Top Ten Advances in Materials Science. *Mater. Today*. 2008. V. 11. №. 1–2. P. 40–45.

### К главе 3

26. Захарова Г. С., Волков В. Л., Ивановская В. В., Ивановский А. Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 240 с.
27. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебн. пособие. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
28. Guimarnes L. et al. Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS NANO*. 2007. V. 1. P. 362–368.
29. Ou H.-H., Lo S.-L. Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application. *Separat. Purificat. Technol.* 2007. V. 58. P. 179–191.
30. Patzke G. R., Krumeich F., Nesper R. Oxidic Nanotubes and Nanorods — Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 2446–2461.
31. Prinz V. Ya. Precise Semiconductor, Metal and Hybrid Nanotubes and Nanofibers // Nanoengineered Nanofibrous Materials / Eds. S. Gucery, Y. G. Gogotsi, V. Kuznetsov. NATO Sci. Ser. II. Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht, Netherland: Kluwer Academic Book Publ., 2004. V. 169. P. 47–64.
32. Ramgir N. S., Yang Y., Zacharias M. Nanowire-based sensors. *Small*. 2010. V. 6. P. 1705–1722.
33. Rao C. N. R., Deepak F. L., Gundiah G., Govindaraj A. Inorganic Nanowires. *Progr. Solid State Chem.* 2003. V. 31. P. 5–147.

### К главе 4

34. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.

35. Губин С. П., Кокишаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 539–574.
36. Суздалев И. П. Многофункциональные наноматериалы. Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 266–301.
37. Уваров Н. Ф., Болдырев В. В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 307–329.
38. Andrievsky R. A. Stability of Nanostructured Materials. J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 1367–1375.
39. Baro M. D. et al. Diffusion and Related Phenomena in Bulk Nanostructured Materials. Rev. Adv. Mater. Sci. 2001. V. 2. P. 1–43.
40. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1025–1102.
41. Govorov A. O., Richardson H. H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. Nano Today. 2007. V. 2. P. 30–38.
42. Liz-Marzan L. M. Nanometals: Formation and Color. Mater. Today. 2004. Feb. P. 26–31.
43. Murzin D. A. Thermodynamic Analysis of Nanoparticle Size Effect on Catalytic Kinetics. Chem. Engin. Sci. 2009. V. 64. P. 1046–1052.
44. Nanoparticles: From Theory to Application. 2 ed. / Ed. by G. Schmid. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010. 538 p.
45. Navrotsky A. Energetics of Nanoparticle Oxides: Interplay between Surface Energy and Polymorphism. Geochem. Trans. 2003. V. 4. P. 34–37.
46. Posner J. Engineered Materials: Where They Go, Nobody Knows. Nano Today. 2009. V. 9. P. 114–115.
47. Ray P. C. Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing. Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 5332–5365.
48. Scott J. F. Nanoferroelectrics: Statics and Dynamics. J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. R361–R386.

49. *Sun C. Q.* The Thermo-mechanical Behavior of Low-dimensional Materials. School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technol. University, Singapore. 2007. 156 p. [[www.ntu.edu.sg/home/ecgsun/rtf/mesomechanics.doc](http://www.ntu.edu.sg/home/ecgsun/rtf/mesomechanics.doc)].
50. *Sundaresan A., Rao C. N. R.* Ferromagnetism as a Universal Feature of Inorganic Nanoparticles. *Nano Today*. 2009. V. 4. P. 96–106.

## К главе 5

51. *Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Третьяков Ю. Д.* Сонохимический синтез неорганических материалов. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 147–168.
52. *Болдырев В. В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. С. 203–216.
53. *Бурцев В. А., Калинин Н. В., Лучинский А. В.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990.
54. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
55. *Ваневцев А. С., Третьяков Ю. Д.* Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 435–453.
56. *Ремпель А. А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 474–500.
57. *Ролдугин В. И.* Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 123–156.
58. *Сычев А. Е., Мержанов А. Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 157–170.
59. *Третьяков Ю. Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов. *Успехи химии*. 2003. Т. 72. С. 731–763.
60. *An K., Hyeon T.* Synthesis and Biomedical Applications of Hollow Nanostructures. *Nano Today*. 2009. V. 4. P. 359–373.
61. *Aruna S. T., Mukasyan A. S.* Combustion Synthesis and Nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. V. 12. P. 44–50.

62. *Barth J. B., Constantini G., Kern K.* Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces. *Nature*. 2005. V. 437. P. 671–679.
63. *Camenzind A., Caseri W. R., Pratsinis S. E.* Flame-made Nanoparticles for Nanocomposites. *Nano Today*. 2010. V. 5. P. 48–65.
64. *Ceramic Matrix Composites. Microstructure, Properties and Application / Ed. by I. M. Low.* N.Y.; Washington: CRC Press, 2006. 615 p.
65. *Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J.* Recent Advances in the Liquid-phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 3893–3946.
66. *Gamaly E. G., Rode A. V.* Nanostructures created by lasers. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. by *H. S. Nalwa*. American Sci. Publ., 2004. V. 10. P. 1–26.
67. *Garcia R., Martinez R. V., Martinez J.* Nano-chemistry and Scanning Probe Nanolithographies. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 29–38.
68. *Haaheim J., Nafday O. A.* Dip pen Nanolithography®: a "Desktop Nanofab™" Approach Using High-throughput Flexible Nanopatterning. *Scanning*. 2008. V. 30. P. 137–150.
69. *Hegmann T., Qi H., Marx V. N.* Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. Organomet. Polymers Mater.* 2007. V.17. P. 483–503.
70. *Hurst S. J., Payne E. K., Qin L., Mirkin C. A.* Multisegmented Nanorods Prepared by Hard-template Synthetic Methods. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 2672–2692.
71. *Iskandar F.* Nanoparticle Processing for Optical Applications — a Review. *Adv. Powder Technol.* 2009. V. 20. P. 283–292.
72. *Kinge S., Credo-Calama M., Reinhoudt D. N.* Self-assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces. *Chem. Phys. Chem.* 2010. V. 9. P. 20–42.
73. *Leong T. G., Zarafshar A. M., Gracias D. H.* Threep-dimensional Fabrication at Small Size Scales. *Small*. 2010. V. 6. P. 792–806.
74. *Mandal D. et al.* The use of Microorganisms for the Formation of Metal Nanoparticles and Their Application. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. V. 69. P. 485–492.



75. *Mackenzie J. D., Bescher E. P.* Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 810–818.
76. *Microemulsions. Properties and Applications / Ed. by M. Fanun.* Surfactant Sci. Ser. V. 144. Boca Raton, London, N.Y.: CRC Press, 2009. 568 p.
77. *Nanoparticles: From Theory to Application. Ed. by G. Schmid.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2004. 434 p.
78. *Nie Z., Petukhova A., Kumacheva E.* Properties and Emerging Applications of Self-assembled Structures Made from Inorganic Nanoparticles. *Nature Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 15–25.
79. *Patil K. C., Hegde M. S., Rattan T., Aruna S. T.* Chemistry of Nanocrystalline oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications. New Jersey; London; Singapore; Berlin: World Scientific, 2008. 337 p.
80. *Rajala M., Janka K., Kykkanen P.* An Industrial Method for Nanoparticle Synthesis with a Wide Range of Compositions. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003. V. 5. P. 493–497.
81. *Reverchon E., Adami R.* Nanomaterials and Supercritical Fluids. *J. Supercritical Fluids.* 2006. V. 37. P. 1–22.
82. *Schmidt V., Witterman J. V., Senz S., Gusele U.* Silicon Nanowires: a Review on Aspects of Their Growth and Their Electrical Properties. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2681–2702.
83. *Semaltianos N. G.* Nanoparticles by laser ablation. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2010. V. 35. P. 105–124.
84. *Shingubara S.* Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *J. Nanopart. Res.* 2003. V. 3. P. 17–30.
85. *Song Y., Hormes J., Kumar C. S. S. R.* Microfluidic Synthesis of Nanomaterials. *Small.* 2008. V. 4. P. 698–711.
86. *Swihart M. T.* Vapor-phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2003. V. 8. P. 127–133.
87. *Talapin D. V. et al.* Quasicrystalline Order in Self-assembled Binary Nanoparticle Superlattices. *Nature.* 2009. V. 461. P. 964–967.
88. *Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A.* A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds. *Chem. Pap.* 2007. V. 61. P. 151–170.

89. *Thanh N. T. K., Green L. A. V.* Functionalization of Nanoparticles for Biomedical Applications. *Nano Today*. 2010. V. 5. P. 213–230.
90. *Uskokovic V., Drofenik M.* Reverse Micelles: Inert Nano-reactors or Physic-chemically Active Guides of the Capped Reactions. *Adv. Coll. Interface Sci.* 2007. V. 133. P. 23–34.
91. *Wan Y., Zhao D.* On the Controllable Soft-templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 2821–2860.
92. *Wouters D., Schubert U. S.* Nanolithography and Nano-chemistry: Probe-related Patterning Technique and Chemical Modification for Nanometer-sized Devices. *Angew. Chem. Int.* 2004. V. 43. P. 2480–2495.
93. *Yamauchi Y., Kuroda K.* Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-template Approach. *Chem. Asian. J.* 2008. V. 3. P. 664–676.
94. *Zhang X. et al.* Advances in Contemporary Nanosphere Lithographic Technoq. *J. Nanosci. Nanotech.* 2006. V. 6. P. 1–15.
95. *Zhao C.-X., He L., Qiao S. Z., Middelberg A. P. J.* Nanoparticle Synthesis in Microreactors. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 1463–1479.

## К главе 6

96. *Андреевский Р. А.* Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства. *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 9. С. 889–900.
97. *Бабаев В. Г. и др.* Успехи в синтезе и исследовании свойств карбина — третьей аллотропной модификации углерода. *Поверхность*. 2005. № 6. С. 100–112.
98. *Беленков Е. А., Ивановская В. В., Ивановский А. Л.* Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 167.
99. *Бухтияров В. И., Слинько М. Г.* Металлические наносистемы в катализе. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 167–181.
100. *Даниленко В. В.* Из истории синтеза наноалмазов. *Физика горения и взрыва*, 2004. Т. 46. № 4. С. 581–584.

101. *Грайфер Е. Д. и др.* Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию. *Успехи химии*. 2011. Т. 80. С. 784.
102. *Даниленко В. В.* Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат. 2003.
103. *Долматов В. Ю.* Ультрадисперсные алмазы: синтез, строение, свойства и применение. *Успехи химии*, 2007. Т. 76. С. 375–397.
104. *Долматов В. Ю.* Детонационные наноалмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*, 2001. Т. 70. С. 687–708.
105. *Губин С. П., Кокишаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. С. 539–574.
106. *Дыкман Л. А., Богатырев В. А.* Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. С. 199–213.
107. *Раков Э. Г.* Макроматериалы из углеродных нанотрубок и с углеродными нанотрубками. Все материалы: Энциклопедич. справочник. 2011. № 10. С. 14–22.
108. *Сидоров Л. Н. и др.* Фуллерены. М.: Изд. «Экзамен», 2005. 688 с.
109. *Сладков А. М.* Карбин — третья аллотропная форма углерода. М.: Наука, 2003, 152 с.
110. *Трошин П. А., Любовская Р. Н.* Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 4. С. 323–369.
111. *Яковлев А. В., Финаенов А. И., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В.* Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения. *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. С. 1741–1751.
112. *Casiraghi C., Robertson J., Ferrari A. C.* Diamond-like Carbon for Data and Beer Storage. *Mater. Today*. 2007. V. 10. P. 44–53.
113. *Das S. K., Choi S. U. S., Yu W., Pradeep T.* Nanofluids. Science and Technology. Hoboken: Wiley Interscience, 2008. 407 p.
114. *Dastjerdi R., Montazer M.* A Review on the Application of Inorganic Nano-structured Materials in the Modification of Textiles: Focus on Anti-microbial Properties. *Colloids Surf.* 2010. V. B 79. P. 5–18.

115. *Dorozhkin S. V.* Nanosized and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates. *Acta Biomater.* 2010. V. 6. P. 715–753.
116. *Geim A. K.* Graphene: Status and Prospects. *Science.* 2009. V. 324. P. 1530–1534.
117. *Endo M. et al.* Vapor-grown Carbon Fibers (VGCFs). Basic Properties and Their Battery Applications. *Carbon.* 2001. V. 39. P. 1287–1297.
118. *Harris P. J. F.* New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2005. V. 30. No. 4. P. 235–253.
119. *Heimann R. B., Evsykov S. E., Koga Y.* Carbon Allotropes: a Suggested Classification Scheme Based on Valence Orbital Hybridization. *Carbon.* 1997. V. 35. P. 1654–1658.
120. *Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T.* Nanocarbons — Recent Research in Japan. *Carbon.* 2004. V. 42. P. 1401–1417.
121. *Katsnelson M. I.* Graphene: Carbon in Two Dimensions. *Mater. Today.* 2007. V. 10. № 1–2. P. 20–27.
122. *Kebllinski P., Eastman J. A., Cahill D. G.* Nanofluids for Thermal Transport. *Mater. Today.* 2005. June. P. 36–44.
123. *Park S., Ruoff R. S.* Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nature Nanotechn.* 2009. V. 4. P. 217–224.
124. *Pradeep T., Anshup.* Noble Metal Nanoparticles for Water Purification: a Critical Review. *Thin Solid Films.* 2009. V. 517. P. 6441–6478.
125. *Rao C. N. R., Sood A. K., Subramanyam K. S., Govindaraj A.* Graphene: the New Two-dimensional Nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 7752–7777.
126. *Schrand A. M., Hens S. A. C., Shenderova O. A.* Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. V. 34. P. 18–74.
127. *Terrones M. et al.* Graphene and Graphite Nanoribbons: Morphology, Properties, Synthesis, Defects and Applications. *Nano Today.* 2010. V. 5. P. 351–372.
128. *Wang X.-Q., Mujumdar A. S.* Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: a Review. *Int. J. Thermal Sci.* 2007. V. 46. P. 1–19.
129. *Wang Z.-L.* Splendid One-dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: a New Nanomaterial Family for Nanotechnology. *Nano.* 2008. V. 2. P. 1987–1992.

130. *Willander M. et al.* ZnO Nanowires: Chemical Growth, Electrodeposition, and Application to Intracellular Nano-sensors. *Phys. Stat. Sol.* 2008. V. C 5. P. 3076–3082.
131. *Williams O. A., Nesladek M.* Growth and Properties of Nanocrystalline Diamond Films. *Phys. Stat. Sol.* 2006. V. 203. P. 3375–3386.
132. *Zhang W.-D., Xu B., Jiang L.-C.* Functional Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Metal Oxides. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6383–6391.

## К главе 7

133. В мире нано. Нанотехнологии для энергетики. Приложение к журналу «Российские нанотехнологии». 2009. № 1.
134. *Панцырный В. И.* Какие материалы нужны энергетике. *Российские нанотехнологии.* 2009. № 11–12. С. 8–10.
135. *Суздаев И. П.* Многофункциональные наноматериалы. *Успехи химии.* 2009. Т. 78. С. 266–301.
136. Нанотехнологии на рынке энергетики в 2015 году. *Российские нанотехнологии.* 2009. № 11–12. С. 20–22.
137. *Шевельков А. В.* Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 1. С. 3–21.
138. *Banerjee P., Lee S. B., Rubloff G. W.* Nanotubular Metal–Insulator–Metal Capacitor Arrays for Energy Storage. *Nature Nanotechnol.* 2009. V. 4. P. 292–296.
139. *Choi W., Abrahamson J. T., Strano J. M., Strano M. S.* Carbon Nanotube-guided Thermopower Waves. *Mater. Today.* 2010. V. 13. P. 22–33.
140. *Dillon A. C.* Carbon Nanotubes for Photoconversion and Electrical Energy Storage. *Chem Rev.* 2010. V. 110. P. 6856–6872.
141. *Hochbaum A. I., Yang P.* Semiconductor Nanowires for Energy Conversion. *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 527–546.
142. *Jiang C., Zhou H.* Nanomaterials for Lithium Ion Batteries. *Nano Today.* 2006. V. 1. P. 28–33.
143. Nanotechnology for the Energy Challenge / Ed. by *J. Garcia-Martinez.* Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 497 p.

144. *Nozik A. J.* Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Cells. *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 2735–2741.
145. *Snyder J. F., Wong E. L., Hubbard C. W.* Evaluation of Commercially Available Carbon Fibers, Fabrics, and Papers for Potential Use in Multifunctional Energy Storage Applications. *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. P. A215–A224.
146. *Whittingham M. S.* Inorganic Nanomaterials for Batteries. *Dalton Trans.*, 2008. P. 5424–5431.

# Предметный указатель

---

## Активирование реакций

механическое 309–313

микроволновое 314–316

плазменное 316, 317

радиационное 316–318

Алмаз 355, 358, 359, 388–390

## Аморфные вещества

общие свойства 7, 69, 73

«сплавы» с газами 70

Аэрогель 108, 109, 291, 379

*Белоусова–Жаботинского* волны 342

Биокристаллы 303

Биоминерализация 302

Ближний порядок (в кристалле) 69

Блокада кулоновская 116, 144

Блоки кристалла 42, 43

*Бринелля* метод 125

*Бюржера* вектор 40

Вакансия 38–40, 49, 87, 144

Ван-дер-ваальсова щель 29, 63

*Виккерса* метод 125, 126

Водоросли диатомовые 303, 305, 306

Волокна углеродные 362, 363, 366

Гели 242, 245, 247

Генератор термоэлектрический 439–445

Генератор термоэмиссионный 418

- Гиббса* энергия и энтальпия 131, 132  
Границы раздела в поликристалле 131, 132  
Графен 62, 356, 367–372  
Графит  
    интеркалаты 23, 59–62  
    структура 356  
    терморасширенный 62, 372, 373
- Дальний порядок (в кристалле) 7, 23  
*Дебая* температура 139–141, 183  
Детонационный синтез 206, 314, 388–390  
Дефекты кристалла  
    анти-Шоттки 39  
    дефекты упаковки 43  
    дислокации 40–42, 44, 49, 95, 129, 203  
    поверхностные 42  
    точечные 38–40, 203  
    Френкеля 39, 44  
    Шоттки 39, 44  
Дислокация 40–42, 44, 95, 129, 203  
Диффузия в твердом теле 147–152  
    механизмы диффузии 147–150  
    самодиффузия 151  
ДНК и РНК 304  
Домены в кристалле 43, 66, 67, 163, 164
- Жаропрочность материала 124  
Жесткость материала 117, 118
- Зеебека* эффект 439, 440  
Золь–гель–метод 79, 242–249, 278–280, 291, 324  
Зондовая нанолитография 336–338  
    окислительная 337  
    перьевая 336  
    термическая 337, 338
- Изоморфизм 29, 30, 51–53  
Индексы *Миллера* 31, 32



Интеркалаты 59–62

    стадии интеркаляции 61, 62

Ионная имплантация 219–221

Карбин 355

Керамика, определение и классификация 65

Квазикристаллы 31, 32, 87, 351

*Киркендаля* эффект 272, 273, 292

Кластер 13, 45, 46, 86, 87, 112, 210

Комбинационное рассеяние света, гигантское 154, 155

Композит 79

    классификация 79, 80

    отличия нанокompозитов 80, 81

Координационное число 23, 24

Координационный полиэдр 24–26, 71

    сочленение в кристаллах 26–29

Кремний пористый 109

Кристаллит 64, 66

Кристаллическая решетка 23, 33–35

Кристаллы

    анизотропность 36

    дефекты структуры 37–44

    законы естественной огранки 30

    индексы *Миллера* 31, 32

    общие свойства 7, 23–26, 30–32, 36, 45–51

    пространственная решетка 33–35

    симметрия 31

    типы полимерных неорганических структур 27–29

    элементарная ячейка 23, 33–35, 47

Кулоновская блокада 116, 144

*Кюри* температура 162, 163, 165, 166, 183

*Ленгмюра–Блоджетт* метод 282–284

Литий-ионные аккумуляторы 430–434

Луковичные частицы углеродные 359, 360

Магнитные жидкости 164, 165

Материалы 7

    классификация 8, 10, 11

## магнитные 161–169

диа-, пара- ферромагнетики 161, 162

магнитострикторы 182

мультиферроики 182

наномагнитные 167, 168

сегнетоэлектрики 162–164

суперпарамагнетики 164, 165

## оптические 161, 162

термохромные 161

фотохромные 161

хромогенные 160, 161

электрохромные 161

## пористые 291–297

## стекло 70–77, 291

## стеклокристаллические 77–79

## сверхпроводники 152

## термоэлектрики 182

## функциональные 10, 11

## хемозэлектрики 182, 183

## Материалы, получение

## биологические методы 187, 302–307

диатомовых водорослей скелеты, применение 305,  
306

микосинтез 303

фитосинтез 303

## комбинированные методы 187, 206, 207, 308–314, 320

детонационный синтез 206, 207

механохимия 308–314

матричные методы 82, 101, 103, 187, 227, 290, 295, 297,  
303, 321–334

микроэмульсий метод 324, 327

обратных мицелл метод 325–331

## физические методы 185

возгонка–десублимация 189–192, 213, 214

диспергирование акустическое 205, 206

диспергирование в дуговом разряде 196, 199

диспергирование детонационное 206, 207

диспергирование механическое 199–205

диспергирование плазменное 192

диспергирование центробежное 210

- диспергирование электроимпульсное 207–209
- интенсивная пластическая деформация 229–232
  - кручение под давлением 230
  - равноканальное угловое прессование 230, 231, 384
- ионная имплантация 219–221
- катодное распыление 216, 217
- классификация 185–188
- компактирование наночастиц 228, 229
- криогенные методы 211, 212
- кристаллизация аморфных сплавов 233, 234
- лазерная абляция 192–197, 218
- магнетронное распыление 218, 219
- молекулярных пучков метод 214–216
- набрызгивание 222
- осаждение из расплава 221
- погружения метод 221, 222
- распыление пневматическое 212, 213
- спинингование 222–224
- трековых мембран получение 226–228
- электроискровая эрозия 209, 210
- электронно-лучевое испарение 216
- электрораспыление 210, 211
- электроформование 224–226
- эпитаксия 94, 318–320
- химические методы 186, 234–297
  - атомно-слоевое осаждение 284, 285
  - выщелачивание селективное 291
  - жидкометаллический синтез 277
  - золь–гель-метод 242–249, 278–280, 286, 291
  - каталитические пиролиз 289, 296, 374, 377, 378
  - Ленгмюра–Блоджетт* метод 282–284
  - «мокрого сжигания» метод 269–272
  - окислирование электрохимическое 292–296
  - осаждение из растворов 234–242, 277–280
    - в микрореакторах 237, 238
    - в центробежном поле 237
  - гидротермальный метод 239–242, 285

- послойное 345
- сольвотермический метод 239–242
- пар–жидкость–кристалл метод 103, 142, 187
- распылительный пиролиз 276, 277
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез 265–269
- селективное химическое травление 291
- химическое осаждение из газовой фазы 103, 249–264
  - горячей проволоки метод 261, 262
  - классификация реакций 252–254
  - лазерохимический синтез 262, 263
  - плазмохимический синтез 261, 262
  - пламенный синтез 258–260
  - с инфильтрацией паров 264
  - типы аппаратов 256–258
  - форма и текстура осадков 254, 255
- Матричные методы 82, 101, 103, 187, 227, 290, 295, 297, 303, 321–334
- Мембраны 106, 292–294, 296
- Метаматериал 9, 11
- Механохимия 308–314
- Микроэмульсии 324–332
- Миллера* индексы 31, 32
- Мицеллы 242, 333, 334
  - обратные 326–332
- Модули
  - запаса и накопления, определения 128, 129
  - упругости 118–120
  - Юнга 102, 118–120
- Молекулярная электроника 19, 20
- Монокристалл
  - атомное строение 23, 24
  - анизотропность 36
  - дефекты структуры 37–44, 49
  - законы естественной огранки 30
  - индексы *Миллера* 31, 32
  - общие свойства 7, 23, 30, 38

признаки равновесности 23  
пространственные решетки 33–35  
симметрия 38  
типы полимерных неорганических структур 26–29  
элементарная ячейка кристалла 23, 33–35, 47

Мостиковый атом 27, 30

Мура закон 19, 20, 335

**Наноалмазы** 388–390

Нанобумага углеродная 379–380

Нановолокна углеродные 97, 132, 357, 374–376

Нанокompозит,

виды 80, 82–84, 382–385

отличие от обычных композитов 81

области применения 84

параметры, влияющие на свойства 81

Наноконусы углеродные 357

Нанолитография 335–341

Наноматериалы

акустические свойства 180

гидрофобные свойства 181

для защиты окружающей среды 414

для защиты от электромагнитного излучения 413

конструкционные 413, 415

определение термина 12

строительные 413, 415

трибологические свойства 180, 181

функциональные 413

Наноматериаловедение 18

Наномедицина 20

Нанонаука 13

концепции 13

методы синтеза 14

объекты исследования 13

средства исследования 14

Нанорожки 357

Наностручки 92, 99, 100

Наносферная литография 338–340

**Нанотехнология,**

молекулярная 19, 21

направления 19–22

развитая 21

состав 16–18

**Нанотрубки, состав**

алюмосиликатов 83, 101, 102

диоксида титана 100, 101

неорганических веществ 100–103, 290

нитрида бора 100, 290

углеродные 62, 83, 84, 98–100, 121, 141, 145, 147, 174, 290,  
356, 373–385, 402, 427, 436**Наночастицы**

карбидов 181, 403, 404

нитридов 181, 403, 404

оксидов 173, 179, 181, 393–403

пниктидов 404

применение в медицине и биологии 179, 180

простых веществ 172–181, 391–393

стабилизация в дисперсиях 298–301, 405–410

функционализация 298–302, 405–407

халькогенидов 187, 404

электронные свойства 114

**Натяжение поверхностное 116****Наука, признаки 11****Нелинейность оптическая 153****Нестехиометрические соединения, классификация 55****Нестехиометрия 54****Нитевидные материалы 95–103, 224–226, 285–290****Оптические свойства**

влияние размера частиц 157–160

нелинейность 157

фотонные кристаллы 9, 109–111, 160

**Пар–жидкость–кристалл (метод) 103, 142****Плавкости диаграммы 52, 56****Плазмонный резонанс 153, 154****Пластичность материала 117**

**Покрытия и пленки**

методы получения 213–224, 277–285

свойства 92, 93, 95

**Поликристалл 64**

поверхности раздела 66

**Полимерные неорганические структуры 26–30, 105–108****Пористые материалы 104–110, 226–228, 277–285**

карбидные 109, 110

классификация пор по размерам и форме 104

кремний пористый 109

молекулярные сита 28, 105, 106

теплопроводность 133

фононные кристаллы 9, 110

фотонные кристаллы 9, 109–111

**Порошки**

классификация 87, 88

свойства 89–92

**Поры**

классификация по размерам 104

разновидности 104

**Проводник**

ионный 143–146

протонный 145–146

электронный 143

**Прочность материала 120, 121****Пьезоэлектрики 182****Работа выхода электрона 133, 181****Размерный эффект 13, 14**

влияние на границы твердых растворов 55

влияние на дефектность кристалла 44, 48–50

влияние на диаграммы плавкости 55, 137, 139

влияние на долю пограничных областей в поликристаллах 68

влияние на кристаллическую модификацию 50

влияние на коэффициент самодиффузии в кристаллах 68, 151

влияние на критическую температуру перехода  
в сверхпроводящее состояние 152

влияние на лечебное действие лекарств 179, 180

- влияние на магнитные фазовые переходы 162, 166–169
- влияние на механические свойства 116–129
  - микротвердость металлов 126, 127, 140
  - модуль *Юнга* 119, 127
  - пластичность и прочность 117, 118, 122, 123, 129
  - твердость частиц 125, 126
  - текучесть 122, 123
- влияние на поглощение УФ-лучей 159, 161
- влияние на работу выхода электрона 133
- влияние на растворимость и скорость растворения 176
- влияние на скорость каталитических реакций 156, 171–175
- влияние на скорость спекания частиц 152
- влияние на строение кристалла 36, 46–50, 95, 236
- влияние на температуру *Дебая* 139–141, 183
- влияние на температуру *Кюри* 162, 163, 166, 183
- влияние на температуру начала окисления металлов 175
- влияние на температуру *Нееля* 167
- влияние на температуру перехода сегнетоэлектриков 166, 168, 169
- влияние на температуру плавления кластеров 136, 138
- влияние на температуру плавления нанокристаллов 134–136
- влияние на температуру термического разложения 171
- влияние на температуру фазовых переходов 137
- влияние на теплоемкость 132
- влияние на теплопроводность нанопроволок 142
- влияние на термическую устойчивость материалов 140
- влияние на трибологические свойства 180, 181
- влияние на цвет 153
- влияние на ширину запрещенной зоны полупроводников 115, 116
- влияние на электропроводность 146, 147
- влияние на энтальпию и энергию *Гиббса* 131, 132
- влияние на энтальпию возгонки 137
- классификация общая 19

Растворы твердые 51–54

*Роквелла* метод 125

*Рэля–Бенара* ячейки 342

Сажа (технический углерод) 12, 361, 362

Самоорганизация 342



- Самосборка 13, 343
- Сверхпластичность 117
- Сверхпроводимость 152
- Сверхрешетка 35, 289, 443
- Синергетика 342
- Сита молекулярные 106–108
- Ситалл 77–79
- Слоистые соединения 28, 29, 56, 57, 59–63, 100
- Соединения «гость–хозяин», классификация 56, 57
- Солнечная энергия 422, 426
- Солнечные батареи 423–425
- Сонохимия 309
- Спекание порошков 152
- Спинтроника 169
- Спинтроники 182
- Стабилизация наночастиц в растворах 188, 189
- Стекла оксидные
  - модель строения 71
  - модификаторы 72
- Стекло
  - критическая скорость закаливания 76
  - характеристические температуры 74, 75
  - устойчивость 73
- Стеклоуглерод 364, 365
- Структуры несоответствия 102
- Супергидрофобность 181
- Суперионик — см. Электролит твердый
- Суперконденсатор 429, 434–439
- Суперпарамагнетизм 164, 169
- Супрамолекулярная химия 56, 343
- Супрамолекулярные вещества 56, 332, 343
  
- Твердое тело 7
- Твердость материала 125
  - методы измерения 125
- Твердые растворы 51–54
- Твердые электролиты 144
- Текстура 64, 254
- Текучесть материала 121
- Текучесть порошков 91

- Теневая нанолитография 340
- Теплоемкость наночастиц 132, 133
- Теплопроводность  
    наночастиц 142  
    пористых материалов 133, 143  
    углеродных нанотрубок 142, 143
- Терморасширенный графит 62
- Термоэмиссионные преобразователи энергии 418
- Термоэлектрический генератор 439–441
- Технический углерод (сажа) 12, 361, 362
- Технология, определение 15
- Томсона уравнение для температуры плавления 135
- Топливные элементы 419–422
- Точечные дефекты 38–40
- Трещиностойкость 117
- Трибохимия 309
- Тройные стыки в поликристалле 88, 124
- Углерод**  
    алмазоподобный 365, 366  
    аморфный 362, 366  
    пористый 107, 109, 110, 362, 391  
    технический (сажа) 12, 361, 362
- Углеродные волокна 362, 363
- Углеродные нановолокна 97, 132, 357, 374–376
- Углеродные нанотрубки 62, 83, 84, 98–100, 121, 141, 145, 147, 174, 290, 356, 373–385, 402, 427, 436
- Угол естественного откоса порошков 91
- Ударная вязкость материала 117, 129, 130
- Удельная поверхность 89, 90, 131
- Упругость материалов 118
- Усталость материала 121
- Усы графитовые 360
- Ферритин** 303, 304
- Фононные кристаллы 9, 110, 180
- Фотолитография 335
- Фотонные кристаллы 9, 109–111, 160, 297, 322, 323
- Френкеля дефект 39, 44

Фуллерены 178, 197, 198

Функциализация наночастиц 298–302, 378, 379

Хедвалла эффект 150

Холла–Петча уравнение 124–126

Цеолиты 57, 105, 106

Шоттки дефекты 39, 44

Экзоматрица 227, 321, 324

Электролит твердый 143–146

Электронно-лучевая литография 335

Электропроводность 143, 144

    баллистическая 144

    классификация материалов по электропроводности 144

    кулоновская блокада 116

Элементарная ячейка кристалла 23

Эндоматрица 227, 321, 324

Энергетика

    альтеративная 422–426

    атомная 411, 414–418

    водородная 412, 421, 422, 426

    возобновляемых источников 411, 422, 426

    «малая» 428–439

    структура общая 411, 412

Энергия Гиббса 131

Энергия ионизации 133

    поверхностная 112, 113

Энтальпия

    возгонки 137

    избыточная 132, 208

    образования веществ 44, 131, 132

    образования наночастиц 131–133

    образования углеродных нанотрубок 131, 132

Энтропия избыточная 132

Эпитаксия 67, 94

    разновидности 67, 95

Юнга модуль 117–122

# Оглавление

---

Предисловие .....	3
Список сокращений и обозначений .....	6
Глава 1. <b>Основные понятия</b> .....	7
1.1. Твердое тело .....	7
1.2. Понятие о материалах .....	7
1.3. Классификация материалов .....	10
1.4. Нанонаука, нанотехнология и наноматериалы .....	11
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 1</i> .....	22
Глава 2. <b>Строение основных материалов</b> .....	23
2.1. Монокристаллы .....	23
2.1.1. Структура кристаллов .....	23
2.1.2. Дефекты структуры кристаллов .....	36
2.1.3. Влияние размера частиц на их строение .....	45
2.1.4. Изоморфизм и твердые растворы .....	51
2.1.5. Нестехиометрия .....	54
2.2. Поликристаллы .....	64
2.3. Аморфные тела, стекла и ситаллы .....	69
2.4. Композиты .....	79
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 2</i> .....	84
Глава 3. <b>Морфология материалов</b> .....	86
3.1. Наночастицы и порошки .....	86
3.2. Покрытия и пленки .....	92
3.3. Нитевидные наноматериалы .....	95
3.4. Пористые материалы .....	104
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 3</i> .....	111

<b>Глава 4. Свойства материалов .....</b>	<b>112</b>
4.1. Общая характеристика наноматериалов .....	112
4.2. Механические свойства .....	116
4.3. Термические свойства .....	130
4.4. Транспортные свойства .....	142
4.5. Оптические свойства .....	153
4.6. Магнитные свойства .....	161
4.7. Химические свойства .....	169
4.8. Биологические свойства .....	177
4.9. Другие свойства .....	180
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 4.....</i>	<i>183</i>
<b>Глава 5. Получение наноматериалов .....</b>	<b>185</b>
5.1. Общий обзор методов .....	185
5.2. Физические методы .....	189
5.2.1. Нуль-мерные (изометрические) материалы .....	189
5.2.2. Пленки и покрытия .....	213
5.2.3. Нитевидные материалы .....	224
5.2.4. Пористые материалы .....	226
5.2.5. Массивные наноструктурированные материалы ..	228
5.3. Химические методы .....	234
5.3.1. Нуль-мерные (изометрические) материалы .....	234
5.3.2. Пленки и покрытия .....	277
5.3.3. Нитевидные материалы .....	285
5.3.4. Пористые материалы .....	291
5.3.5. Функционализация наночастиц и пористых материалов .....	298
5.4. Биологические методы .....	302
5.5. Комбинированные методы .....	308
5.6. Матричные методы .....	321
5.7. Нанолитография .....	335
5.8. Самоорганизация и самосборка .....	342
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 5.....</i>	<i>351</i>

<b>Глава 6. Распространенные и перспективные наноматериалы .....</b>	<b>354</b>
6.1. Углеродные материалы .....	354
6.1.1. Общая характеристика.....	354
6.1.2. Графен .....	367
6.1.3. Терморасширенный графит .....	372
6.1.4. Нанотрубки и нановолокна .....	373
6.1.5. Фуллерены .....	385
6.1.6. Наноалмазы.....	388
6.1.7. Пористый углерод .....	391
6.2. Простые вещества .....	391
6.3. Оксидные наноматериалы .....	393
6.4. Карбиды и нитриды .....	403
6.5. Халькогениды и пниктиды .....	404
6.6. Нанокompозиты .....	405
6.7. Стабилизированные дисперсии наночастиц .....	405
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 6.....</i>	<i>410</i>
<b>Глава 7. Наноматериалы в энергетике .....</b>	<b>411</b>
7.1. Структура энергетики .....	411
7.2. Основные направления применения наноматериалов . . .	412
7.3. Генерирование энергии .....	414
7.3.1. Атомная энергетика .....	414
7.3.2. Топливные элементы .....	419
7.3.3. Альтернативная энергетика .....	422
7.4. Передача энергии .....	427
7.5. Накопление и хранение энергии. «Малая» энергетика .....	428
7.6. Потребление энергии. Термоэлектрические генераторы .....	439
7.7. Перспективы. Новые эффекты и разработки.....	446
<i>Темы для проверки знаний по материалу главы 7.....</i>	<i>449</i>
<b>Литература .....</b>	<b>450</b>
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>462</b>

*Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"*

*Учебное электронное издание*

Серия: «Нанотехнологии»

**Раков Эдуард Григорьевич**

## **НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ**

**Учебное пособие**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор канд. хим. наук *Л. А. Козлова*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Н. Ю. Федоровская*

Подписано к использованию 23.09.19.

Формат 125×200 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: [info@pilotLZ.ru](mailto:info@pilotLZ.ru), <http://www.pilotLZ.ru>

**Раков Эдуард Григорьевич** – доктор химических наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Лауреат премии Совета Министров СССР (1991 г.), лауреат Всероссийского конкурса журналистов местной и региональной прессы (2009 г.), член редакционных коллегий нескольких журналов, редактор-консультант издательства «Большая Российская энциклопедия».

Автор более двадцати учебников, учебных пособий, монографий, научно-популярных, историко-краеведческих, научно-биографических книг, справочников, десятков научных обзоров, часть которых переведена на английский, японский и китайский языки, а также 90 изобретений.

Специалист в области редких и радиоактивных металлов, соединений фтора, углеродных наноматериалов.