



Р.А. Пломодьяло, Л.И. Свистун

НАНОТЕХНОЛОГИИ.

*Получение, методы контроля
и международная стандартизация
наноматериалов*

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный технологический университет»

Р.Л. Плоmodityло, Л.И. Свистун

Нанотехнологии. Получение, методы контроля и международная стандартизация наноматериалов

Утверждено редакционно-издательским советом
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический
университет»
в качестве учебного пособия

Краснодар
2018

УДК 620.3
ББК 30.37
П 392

Р е ц е н з е н т ы:

И.С. Петриев – канд. техн. наук, доц. кафедры радиофизики
и нанотехнологий ФГБОУ ВО «КубГУ»;

Д.В. Строителев – канд. техн. наук, технический директор
ООО «Вэлднава»;

А.Д. Ниров – канд. техн. наук, доц. кафедры автосервиса
и материаловедения ФГБОУ ВО «КубГТУ»

ПЗ92 **Пломодьяло Р.Л.**

Нанотехнологии. Получение, методы контроля и международная стандартизация наноматериалов: учеб. пособие/ Р.Л. Пломодьяло, Л.И. Свистун. Краснодар: Изд. ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2018. – 135 с.

ISBN 978-5-8333-0787-8

Приведены основные особенности получения наноматериалов и методов их контроля, а также обобщены международные и отечественные стандарты в области нанотехнологий.

Пособие предназначено для студентов направлений подготовки 15.03.05 Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств, 15.04.05 Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств, а также преподавателей, аспирантов, слушателей образовательных программ, бакалавров, магистрантов и специалистов в области науки о материалах, физики и химии конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов.

**УДК 620.3
ББК 30.37**

© ФГБОУ ВО «КубГТУ», 2018
© Р.Л. Пломодьяло,
Л.И. Свистун, 2018
ISBN 978-5-8333-0787-8

Оглавление

Введение	8
1 Нанообъекты, наноматериалы и наноструктурные материалы	9
1.1 Металлические нанообъекты	10
1.2 Углеродные нанообъекты	11
1.3 Наноразмерные химические соединения	17
1.4 Квантовые точки	19
1.5 Органические полимерные наноматериалы	19
1.6 Биопоглощающие наноматериалы	19
2 Производство наноматериалов	21
2.1 Методы получения и производства наноматериалов	21
2.2 Получение металлических наночастиц	22
2.3 Индустриализация нанотехнологий	25
3 Методы контроля наночастиц и наноматериалов	28
3.1 Методы электронной микроскопии	28
3.1.1 Просвечивающая электронная микроскопия	29
3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия	31
3.1.3 Сканирующая зондовая микроскопия	34
3.1.4 Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля	39
3.1.5 Конфокальная микроскопия	40
3.1.6 Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия	41
3.2 Методы спектроскопии	41
3.2.1 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	41
3.2.2 Оже-спектроскопия	42
3.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	43
3.2.4 Фотонная корреляционная спектроскопия	43
3.2.5 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	44
3.2.6 Фотоэлектронная спектроскопия	44
3.3 Спектрометрия наноматериалов	45
3.3.1 Масс-спектрометрия вторичных ионов	45
3.3.2 Газовая хроматографическая масс-спектрометрия	45
3.3.3 Тлеюще-разрядная масс-спектрометрия	46
3.3.4 Ультрафиолетовая видимая ближняя инфракрасная спектрометрия	47
3.4 Термогравиметрия	47
4 Стандартизация в области нанотехнологий	49
4.1 Международная стандартизация в области нанотехнологий	49
4.2 Стандартизация наноматериалов и нанотехнологий в России	51
4.3 Наноматериалы и безопасность человека	53
5 Стандарты ISO	56
5.1 Утвержденные стандарты ISO	56

5.1.1 ISO 10801:2010. Nanotechnologies – Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method (Нанотехнологии – образование методом испарения/конденсации металлических наночастиц для тестирования ингаляционной токсичности)	56
5.1.2 ISO 10808:2010. Nanotechnologies – Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing (Нанотехнологии – определение характеристик наночастиц в ингаляционных камерах для тестирования ингаляционной токсичности)	60
5.1.3 ISO 29701:2010. Nanotechnologies – Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems – Limulus amebocyte lysate (LAL) test (Нанотехнологии – анализ образцов наноматериалов на содержание эндотоксина в случае in vitro систем – анализ с использованием Limulus amebocyte lysate: водный экстракт кровяной клетки)	64
5.2 Временные стандарты ISO	65
5.2.1 ISO/TS 10797:2012. Nanotechnologies – Characterization of singlewall carbon nanotubes using transmission electron microscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании просвечивающей электронной микроскопии)	65
5.2.2 ISO/TS 10798. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании сканирующей электронной микроскопии и энергетического рентгеновского спектрометрического анализа)	68
5.2.3 ISO/TS 10867:2010. Nanotechnologies – Characterization of singlewall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании ближней инфракрасной фотолюминесцентной спектроскопии)	70
5.2.4 ISO/TS 10868:2011. Nanotechnologies – Characterization of singlewall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок, используя ультрафиолетовую видимую ближнюю инфракрасную (УФ-Вид-БИК) абсорбционную спектроскопию)	72
5.2.5 ISO/TR 10929:2012. Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples (Нанотехнологии – характеристика образцов многостенных углеродных нанотрубок: МСУНТ)	74

5.2.6 ISO/TS 11251:2010. Nanotechnologies – Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph mass-spectrometry (Нанотехнологии – характеристика летучих компонентов в образцах углеродных нанотрубок, используя анализ выделяющегося газа/газовую хроматографическую масс-спектрометрию)	76
5.2.7 ISO/TS 11308:2011. Nanotechnologies – Characterization of singlewall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании термогравиметрического анализа)	77
5.2.8 ISO/TR 11360: 2010. Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials (Нанотехнологии – методика классификации и категоризации наноматериалов)	79
5.2.9 ISO/TR 11811: 2012. Nanotechnologies – Guidance on methods for nano- and microtribology measurements (Нанотехнологии – руководство по методам нано- и микротрибологических измерений)	81
5.2.10 ISO/TS 11888: 2011. Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotubes – Mesoscopic shape factors (Нанотехнологии – характеристика многостенных углеродных нанотрубок – факторы мезоскопической формы)	84
5.2.11 ISO/TS 11931:2012. Nanotechnologies – Nanoscale calcium carbonate in powder form – Characteristics and measurement (Нанотехнологии – наноразмерный карбонат кальция в порошковой форме – характеристики и измерение)	86
5.2.12 ISO/TS 11937: 2012. Nanotechnologies – Nanoscale titanium dioxide in powder form – Characteristics and measurement (Нанотехнологии – наномасштабный диоксид титана в порошковой форме – характеристики и измерение)	86
5.2.13 ISO/TS 12025: 2012. Nanomaterials – Quantification of nanoobject release from powders by generation of aerosols (Наноматериалы – количественная оценка нанообъектов, высвобожденных из порошков при образовании аэрозолей)	87
5.2.14 ISO/TR 12802: 2010. Nanotechnologies – Model taxonomic framework for use in developing vocabularies – Core concepts (Нанотехнологии – модельная таксономическая концепция для использования в разрабатываемых словарях – основные понятия)	89
5.2.15 ISO/TS 12805:2011. Nanotechnologies – Materials specifications – Guidance on specifying nanoobjects (Нанотехнологии – технические условия на материалы – рекомендации по разработке технических условий на нанообъекты)	90
5.2.16 ISO/TR 12885:2008. Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies (Нанотехнологии –	

защита здоровья и техника безопасности профессионального окружения, имеющего отношение к нанотехнологиям)	93
5.2.17 ISO/TS 12901-1: 2012. Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches (Нанотехнологии – управление профессиональными опасностями применительно к разработанным наноматериалам – часть 1: принципы и подходы)	95
5.2.18 ISO/TR 13014:2012. Nanotechnologies – Guidance on physicochemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment (Нанотехнологии – руководство по физико- химической характеристике технических наномасштабных материалов для токсикологической оценки)	98
5.2.19 ISO/TR 13121:2011. Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation (Нанотехнологии – оценка опасности наноматериалов) ...	100
5.2.20 ISO/TS 13278:2011. Nanotechnologies – Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry (Нанотехнологии – определение основных примесей в образцах углеродных нанотрубок, используя индуктивно связанную плазменную масс-спектрометрию)	104
5.2.21 ISO/TR 13329:2012. Nanomaterials – Preparation of material safety data sheet (MSDS) (Наноматериалы – подготовка данных по безопасности материала)	106
5.2.22 ISO/TS 13830:2013. Nanotechnologies – Guidance on voluntary labeling for consumer products containing manufactured nanoobjects (Нанотехнологии – руководство по добровольной маркировке потребительских изделий, содержащих изготовленные нанообъекты)	108
5.2.23 ISO/TS 14101:2012. Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method (Поверхностная характеристика золотых наночастиц для отбора специфических токсичных наноматериалов: метод ИКТФ)	109
5.2.24 ISO/TR 14786. Nanotechnologies – Considerations for the development of chemical nomenclature for selected nanoobjects (Нанотехнологии – соображения относительно развития химической номенклатуры избранных нанообъектов)	111
5.2.25 ISO/TS 16195:2013. Nanotechnologies – Guidance for developing representative test materials consisting of nanoobjects in dry powder form (Нанотехнологии – руководство для разработки репрезентативных исследуемых материалов, состоящих из нанообъектов в виде сухого порошка)	113
5.2.26 ISO/TS 17200:2013. Nanotechnology – Nanoparticles in powder form - Characteristics and measurements (Нанотехнологии – наночастицы в виде порошка – характеристики и измерения)	114

5.2.27 ISO/TS 27687: 2008. Nanotechnologies – Terminology and definitions for nanoobjects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (Нанотехнологии – терминология и определения для нанообъектов – наночастица, нановолокно и нанопластинка)	115
5.2.28 ISO/TS 80004-1: 2010. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms (Нанотехнологии – словарь – часть 1: основные термины)	117
5.2.29 ISO/TS 80004-3: 2010. Nanotechnologies – Vocabulary – Part3: Carbon nanoobjects (Нанотехнологии – словарь – часть 3: углеродные нанообъекты)	119
5.2.30 ISO/TS 80004-4: 2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part4: Nanostructured materials (Нанотехнологии – словарь – часть 4: наноструктурные материалы)	120
5.2.31 ISO/TS 80004-5: 2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part5: Nano/bio interface (Нанотехнологии – словарь – часть 5: нано/био-граница)	123
5.2.32 ISO / TS 80004-6. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 6: Nanoobject characterization (Нанотехнологии – словарь – часть 6: характеристика нанообъекта)	124
5.2.33 ISO/TS 80004-7:2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part7: Diagnostics and therapeutics for healthcare (Нанотехнологии – словарь – часть 7: диагностика и терапия в области охраны здоровья)	125
5.2.34 ISO/TS 80004-8. Nanotechnologies – Vocabulary – Part8: Nanomanufacturing processes (Нанотехнологии – словарь – часть 8: нанопроизводственные процессы)	125
5.3 Временные стандарты IEC/ISO	128
5.3.1 IEC/TS 62622: 2012. Nanotechnologies – Description, measurement and dimensional quality parameters of artificial gratings (Нанотехнологии – Описание, измерение и размерные характерные параметры искусственных решеток)	128
Заключение	131
Библиографический список	133

ВВЕДЕНИЕ

Учебное издание соответствует программе курса «Нанотехнологии в машиностроении», а также частям изучаемых дисциплин «Технологические процессы в машиностроении» и «Процессы и операции формообразования».

Важнейшим фактором мирового технического прогресса является возможность создания новых материалов и технологий изготовления из них изделий со специальными свойствами и характеристиками, способными работать в экстремальных условиях в различных средах и при различных температурах. Нанотехнологии, обеспечивающие возможность создания наноматериалов, и сами наноматериалы, обладающие качественно новыми функциональными и эксплуатационными свойствами, являются приоритетными объектами развития современного материаловедения. Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие годы использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств.

Одним из главных факторов технического прогресса является международная стандартизация, позволяющая согласовать и систематизировать требования мировой торговли и интересы потребителей, способствовать наиболее полному использованию производительных сил. Успешное выполнение научно-исследовательских и технологических работ невозможно без учета достижений в области стандартизации нанотехнологий и наноматериалов.

Дисциплина «Нанотехнологии в машиностроении» направлена на изучение основных понятий, определений, истории развития и современных методов нанотехнологии, способов получения и применения нанобъектов и наноматериалов.

В результате освоения дисциплины студенты должны знать новые материалы, используемые в машиностроении, физическую сущность, сущность нанотехнологий, области их применения. Обладать умениями использовать нанотехнологии для изготовления машиностроительных изделий.

1 Нанообъекты, наноматериалы и наноструктурные материалы

В соответствии с неофициальным определением специальной Европейской комиссии ЕС24 наноматериалом является естественный, случайный или промышленный материал, в котором содержатся частицы в несвязанном состоянии или в виде агрегата или агломерата и в котором у 50 % или более частиц хотя бы один из внешних размеров находится в диапазоне 1–100 нм. В отдельных случаях, при рассмотрении вопросов, связанных с окружающей средой, здоровьем, безопасностью или конкурентоспособностью, граница 50 % может быть заменена на пределы от 1 до 50 %. Частицы в наноматериале могут иметь один (нанопластинка), два (наностержень) или три внешних размера (наночастица) по наношкале (т.е. в пределах от приблизительно 1 нм до 100 нм) [1].

Вышеприведенное определение относится к неспеченному наноматериалу, состоящему из отдельных нанообъектов (наночастиц, нановолокон, нанопленок, нанотрубок и др.). Спеченные материалы, структура которых содержит наноразмерные элементы, следует называть наноструктурными материалами. Под наноструктурными материалами (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми, нанопористыми и др.) принято понимать материалы, основные структурные элементы (кристаллиты, волокна, слои, поры) которых не превышают так называемой нанотехнологической границы – 100 нм по крайней мере в одном направлении.

Наноматериалы представляют согласно базовому химическому составу нанообъектов:

- металлические наноматериалы (например, Au);
- наноматериалы, содержащие углерод (например, фуллерены, углеродные нанотрубки);
- наноразмерные химические соединения (например, CaCO_3 и TiO_2);
- полупроводниковые наноматериалы (например, квантовые точки);
- органические полимерные наноматериалы (например, дендримеры);
- биопоглощающие наноматериалы.

В рамках этих классов разные наноматериалы представлены по мере сокращения необходимого числа измерений по наношкале – от 3D-частиц (квантовые точки и фуллерены) до двумерных объектов (нанотрубки, нанопроволока, нановолокна и нанофибрилы, или тонкие нановолокна) и одномерных слоев (наномасштабных поверхностных покрытий, тонких пленок и слоев).

Относительно несложные наноматериалы, которые уже находятся в использовании или на стадии активной разработки, могут быть классифицированы в терминах размерности и по исходным химическим составам. Однако даже «несложные» наноматериалы чаще плакированы и имеют

сложные химический состав и структуру. Любая попытка классифицировать наноматериалы очень искусственна, потому что они, вместе со многими другими материалами, попадают в несколько классификационных категорий. Поэтому ниже следующее описание проводится исключительно в информационных целях.

Наноструктурные материалы можно разделить на два вида. К первому виду относятся однофазные материалы, структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии, далеком от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму виду можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов и/или неметаллических соединений. Эти две категории наноструктурных материалов подпадают под более узкие определения – нанокристаллические или нанофазные материалы [2, 3].

К отдельной категории следует отнести композиционные материалы, содержащие в своем составе наноразмерные компоненты (наночастицы и/или нановолокна) или имеющие поверхностный слой, измененный ионной имплантацией.

Общепринятым подходом к определению нанообъектов является положение о том, что к ним относятся такие объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1–100 нм – это так называемые малоразмерные объекты. Стоит отметить, что объекты, имеющие малые (менее 100 нм) размеры, могут быть разделены на нульмерные/квазинульмерные (квантовые точки, сфероидные наночастицы), одномерные/квазиодномерные (квантовые проводники, нанотрубки), двухмерные/квазидвухмерные (тонкие пленки, поверхности разделов) и трехмерные /квазитрехмерные (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры). Также особое место занимают фракталы с дробной размерностью $1 < D < 2$ или $2 < D < 3$ (гетероструктуры, квазирешетки из квантовых точек и квантовых ям).

1.1 Металлические нанообъекты

Наибольшее применение металлических нанообъектов приходится на наночастицы золота и серебра, весьма активных в биологическом отношении. Это дает возможность использования этих наноматериалов в области биомедицины, фармакологии, производстве продуктов питания, при решении экологических и сельскохозяйственных проблем. Наночастицы **золота** применяют для изучения транспорта веществ в клетку путем эндоцитоза, для доставки генетического материала в

клеточное ядро, а также для адресной доставки лекарственных веществ. Наночастицы **золота** характеризуются заметным оптическим резонансом в видимом диапазоне, чувствительным к экологическим изменениям, размеру и форме частиц, так же как и к локальным оптическим взаимодействиям в резонансных системах [1]. Это уникальное свойство наночастиц золота используется в оптических маркерах и в медицине в виде агента тепловой обработки, предназначенного для лечения рака.

Металлические **нанопроволоки на основе золота** могут быть проводниками или полупроводниками и использоваться как разъемы для переноса электронов в нанoeлектронных устройствах. Нанопроволоки обычно производятся методом парового осаждения и наращивания образца.

Среди металлических наночастиц в наибольших объемах производятся наночастицы **серебра**, которые используются в многочисленных приложениях – от медицинских перевязочных средств до антибактериального дезинфицирующего препарата. Металлические наночастицы с заданными размером и формой могут быть синтезированы восстановлением металла из раствора [4].

1.2 Углеродные нанообъекты

К углеродным нанообъектам относятся фуллерены, сажа, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, графеновые пластинки.

Фуллерены – химические объекты, имеют вид сферических объектов (в виде клетки), построенных из атомов углерода, химически связанных с тремя ближайшими атомами [5]. Самый известный пример – это сложившийся в шар фуллерен C₆₀. Многочешуйчатые фуллереноподобные наночастицы, называемые углеродными наноионами, могут иметь размеры от 4 до 36 нм. Фуллерены эффективно испытаны в широком диапазоне потенциальных применений: ион-литиевые батареи; солнечные и топливные элементы, материалы, аккумулирующие кислород и метан; добавки к пластмассам, нефти и каучуку; лечение рака и СПИДа.

Сажа представляет собой частично аморфный материал в виде сферических или квазисферических частиц, организованных в макроскопические гранулы [2]. Печная сажа составляет 98 % мирового производства и имеет средний диаметр агрегатов 80–500 нм и средний исходный размер частицы 11–95 нм. Основное промышленное использование сажи – это пигменты и армирующий наполнитель для резиновых предметов, в частности, шин.

Углеродные нановолокна (УНВ) – цилиндрические или конические, имеют диаметры от нескольких до сотен нанометров и длину от менее микрометра до нескольких миллиметров [6]. Внутренняя структура состо-

ит из многоярусных изогнутых графеновых слоев (или графеновых пластинок), которые образуют конусы (елочная структура), чашечки (бамбуковая структура), стержни (сплошная структура) или трубки (полая структура). УНВ изготавливаются химическими методами осаждения паров газов, богатых углеродом, таких как углеводород, в присутствии металлических катализаторов. УНВ производятся в промышленных масштабах и находят применение как полимерные добавки, газоаккумулирующие материалы и катализаторы.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой углеродный материал в форме, свернутой в трубку графеновой пластинки [7, 8]. УНТ вместе с фуллеренами и мезопористыми углеродными структурами образуют новый класс углеродных каркасных структур со свойствами, которые значительно отличаются от других форм углерода, таких как графит и алмаз. Чтобы представить себе строение нанотрубок, следует обратиться к самой устойчивой форме углерода – графиту. Его кристаллическая решетка состоит из отдельных плоских слоев, образованных правильными шестиугольниками. Каждый атом углерода в слое связан с тремя соседними атомами, угол между связями составляет 120° . В образовании связей внутри слоя принимают участие три из четырех валентных электронов каждого атома. Электронные облака оставшихся электронов слабо перекрываются друг с другом, соединяя между собой отдельные слои. Связи между слоями намного слабее, чем связи внутри отдельного слоя.

Плоский двумерный слой правильных шестиугольников из атомов углерода называют **графеном** [7, 8]. Графеновая пластинка, как было установлено, обладает уникальными технотронными, магнитными, оптическими и механическими свойствами и может найти применение в плоских гибких электронных устройствах и покрытиях. В 2004 г. группе ученых из Англии и России удалось выделить такой слой из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниевой подложки [9]. Слой оказался неплоским – он имел волнообразную структуру (рис. 1.1), что подтвердило предположения ученых о неустойчивости двумерных кристаллов. Если же несколько слоев графена разместить один на другом, то можно получить практически плоскую поверхность.

Если из графенового слоя вырезать прямоугольник и соединить его противоположные края, получится полый цилиндр (рис. 1.2, а). Объекты такой формы называют *одностенными* (или *однослойными*) углеродными нанотрубками. Типичные трубки имеют диаметр нескольких нанометров и длину от одного до нескольких микрометров, что позволяет считать их одномерными структурами. Нанотрубки могут содержать несколько слоев, такие трубки называют *многостенными*, или *многослойными* (рис. 1.2, б).

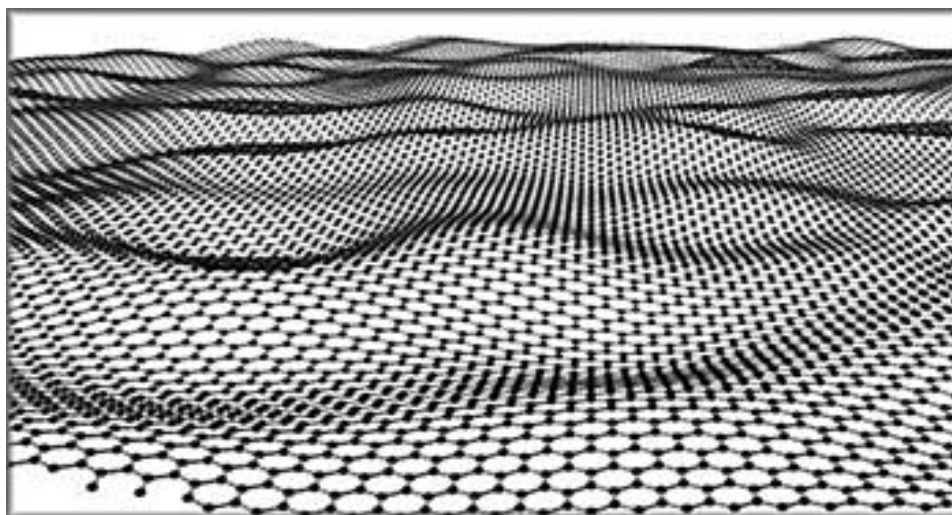


Рис. 1.1. Структура графенового монослоя

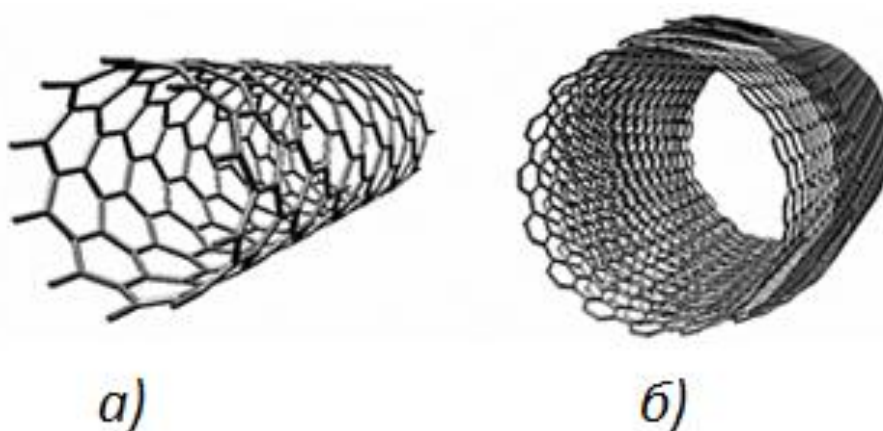


Рис. 1.2. Одностенные (а) и многостенные (б) углеродные нанотрубки

Структура одностенных нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, отличается от представленной идеализированной модели. Это касается вершин нанотрубки, форма которых является полусферической. Полусферические вершины наряду с правильными шестиугольниками содержат по шесть правильных пятиугольников, которые можно рассматривать как предельный случай молекул фуллеренов.

Многостенные нанотрубки отличаются от одностенных большим разнообразием форм и конфигураций. Их поперечная структура имеет две разновидности. Одна из них представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Другая напоминает скатанный рулон. Среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, составляет 0,335 нм.

Нанотрубки самоорганизуются в связки-жгуты сечением более 0,1 мм, что делает их многообещающими для технического применения в качестве многоканальной системы передачи информации или механических конструкций.

Одностенные нанотрубки характеризуются не только длиной и диаметром, но и еще одним свойством, называемым хиральностью. Вообще, хиральность – понятие, применяемое в химии и указывающее координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости в трубку должен совпадать с шестиугольником в начале координат. В случае нанотрубок это свойство связано с тем, как выглядит развертка нанотрубки на графеновой плоскости (рис. 1.3).

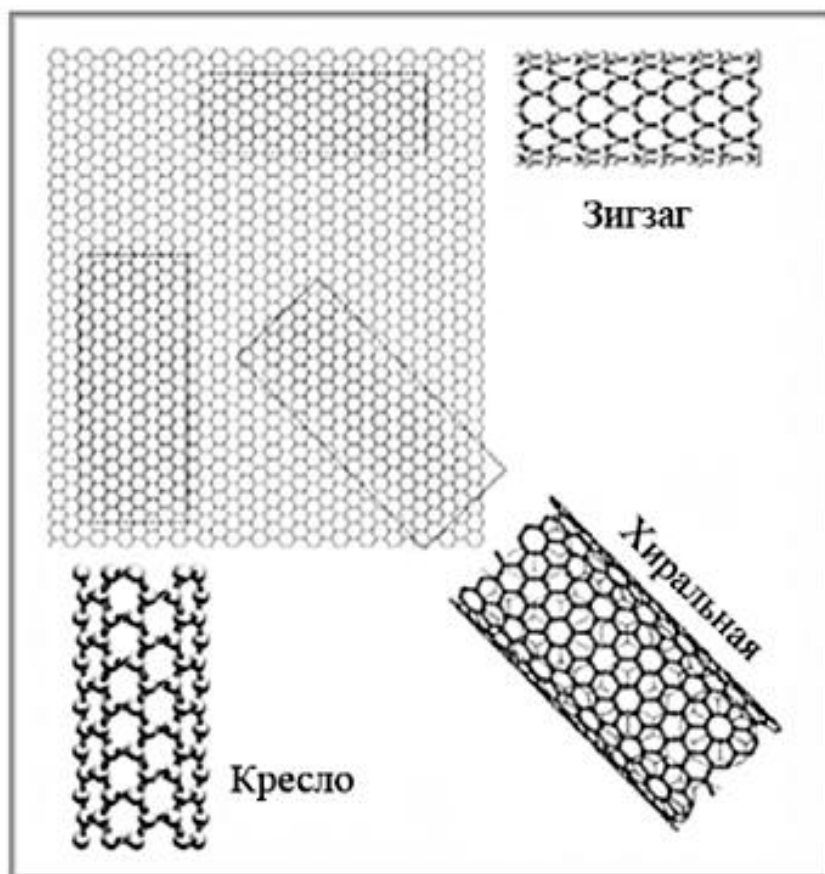


Рис. 1.3. Развертки нанотрубок на графеновой плоскости

Для количественной классификации одностенных трубок на гексагональной графеновой решетке вводят базисные векторы \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , как показано на рисунке 1.4.

Затем рассматривают прямоугольную развертку нанотрубки АОВВ' и представляют вектор \vec{C}_h , соединяющий противоположные края прямоугольника, в виде линейной комбинации:

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2.$$

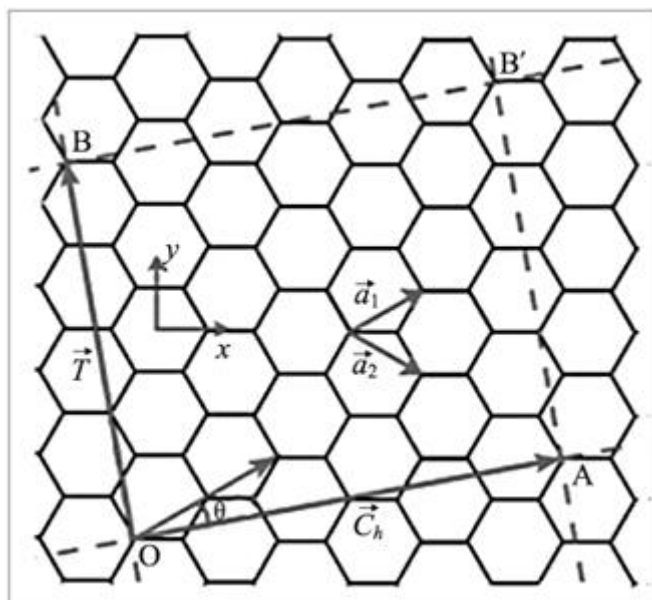


Рис.1.4. Классификация нанотрубок с помощью базисных векторов

Вектор \vec{C}_h называют хиральным, он задает диаметр трубки, а перпендикулярный ему вектор \vec{T} – трансляционным, он определяет длину трубки. Набор чисел (n, m) и есть характеристика нанотрубки. Сумма этих чисел равняется количеству шестиугольников, составляющих диаметр цилиндра.

В зависимости от значений параметров n и m различают:

- прямые (аксиальные) нанотрубки;
- «кресло», или «зубчатые нанотрубки – $n = m$;
- зигзагообразные нанотрубки – $m = 0$ или $n = 0$;
- спиральные (хиральные) нанотрубки.

Свертывание плоскости производится так, чтобы начало и конец вектора C_h совместились. В пределе нехиральных случаев свертывание происходит по так называемой линии зигзаг (при $m = 0$) и «подлокотник кресла» (при $n = m$). Вектор трансляции T вдоль продольной оси нанотрубки перпендикулярен C , его величина показывает расстояние, на котором воспроизводится структура вдоль оси. Площадь свертывания, заключенная между T и C , соответствует единичному участку нанотрубки, который многократно повторяется вдоль продольной оси.

Угол ориентации плоскости относительно оси трубки определяет проводимость, которой она будет обладать: металлической или полупроводниковой. Металлические нанотрубки всегда проводят электрический ток при температуре абсолютного нуля, тогда как проводимость полупроводниковых нанотрубок возрастает при нагревании. Одностенные трубки имеют металлическую проводимость, если $(n-m)$ делится на 3, в противном случае трубка является полупроводником с шириной запрещенной зо-

ны от 0,1 до 0,3 эВ. Ток проводит большая часть нанотрубок, а именно: все трубки типа «кресла» и каждая третья трубка любого семейства (n , m) при фиксированном m .

Для характеристики морфологии УНТ и определения элементного состава материалов в образцах с УНТ, как и в случае наночастиц металлов, используется просвечивающая электронная микроскопия. Для проведения химического анализа используется энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия – методика элементного анализа твёрдого вещества, базирующаяся на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра. С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца.

Нанотрубки обладают очень высокой механической прочностью – одностенные трубки во много раз прочнее стали. Нанотрубки не являются хрупкими. Модуль упругости вдоль оси трубки достигает 70×10^5 МПа, в то время как у легированной стали он равняется $2,1 \times 10^5$ МПа. Поэтому их используют в качестве наполнителей для полимерных композитов. Механическая прочность нанотрубок используется в композитных материалах, из которых можно изготавливать сверхлегкие и сверхпрочные ткани, например, для одежды пожарных и космонавтов.

Нанотрубки обладают высокой удельной поверхностью (от 100 до 1000 м²/г), и они являются неплохими адсорбентами. Наличие пор внутри трубок позволяет использовать их для хранения газообразных веществ или в качестве капсул для активных молекул.

Расстояние между графитовыми слоями в многослойных системах оказывается достаточным, чтобы некоторые вещества в атомарном виде (например, молекулы водорода) могли заполнять их межстенное пространство. Данное пространство (в совокупности с внутренними каналами и даже внешней поверхностью) образуют уникальную емкость для хранения газообразных, жидких и даже твердых веществ.

Благодаря уникальным электронным свойствам, нанотрубки применяются в диодах, транзисторах, электронных пушках и зондовых микроскопах. Нанотрубки – это один из важных компонентов электромеханических наноустройств.

Установлено, что агломераты УНТ могут образовываться в результате процессов сгорания углеводородов, в том числе бытового газа, и содержатся в пыли и воздухе. Способность УНТ преодолевать биологические мембраны, их способность проникать через гематоэнцефалический барьер служат основой для проведения исследований по использованию УНТ в качестве носителей для адресной доставки лекарств.

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность – 63 ГПа, сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) УНТ могут найти применение в огромном количестве областей:

- добавки в полимеры;
- катализаторы (автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях);
- поглощение и экранирование электромагнитных волн;
- преобразование энергии;
- аноды в литиевых батареях;
- хранение водорода;
- композиты (усилители, наполнители или покрытия);
- нанозонды;
- датчики;
- суперконденсаторы.

Следует отметить, что углерод не является единственным материалом для нанотрубок. В настоящее время изготовлены нанотрубки из нитрида бора, карбидов бора и кремния, оксида кремния и ряда других материалов.

1.3 Наноразмерные химические соединения

Нанокarbonат кальция CaCO_3 . Наноразмерные частицы карбоната кальция являются универсальным биологическим строительным материалом для восстановления поврежденных хрящевых тканей и для улучшения подвижности суставов человеческого тела [10]. Это связано с биологической ролью кальция, который:

- является «строительным материалом» для образования костей и зубов;
- необходим для регуляции процессов роста и деятельности клеток всех видов тканей;
- влияет на обмен веществ;
- важен для нормальной деятельности мышечной и нервной систем;
- обеспечивает нормальную свертываемость крови;
- оказывает противовоспалительное действие.

В карбонате кальция содержится до 400 мг кальция на 1 г соединения.

Есть два вида коммерческого наноразмерного карбоната кальция: измельченный и осажденный карбонат кальция. Эти два продукта имеют различные характеристики, такие как форма частиц и распределение частиц по размерам.

Для измерения размера кристаллитов и размера первичных частиц используются соответственно метод рентгеновской дифракции и просвечивающая электронная микроскопия.

Нанодиоксид титана TiO_2 . Порошок диоксида титана имеет ослепительно белый цвет и поэтому используется в качестве красителя при производстве красок, бумаги, зубных паст и пластмасс [11].

Диоксид титана обладает очень сильной каталитической активностью – ускоряет протекание химических реакций. Каталитическая активность диоксида титана растёт с уменьшением размера его частиц, так как при этом увеличивается отношение поверхности частиц к их объёму. Поэтому наночастицы титана становятся очень эффективными, и их используют для очистки воды, воздуха и различных поверхностей от органических соединений, которые, как правило, вредны для человека.

Фотокатализаторы, изготовленные на основе наночастиц диоксида титана, можно включать в состав бетона автомобильных дорог. Опыты показывают, что при эксплуатации таких дорог концентрация монооксида азота гораздо ниже, чем у обычных дорог. Таким образом, включение наночастиц диоксида титана в состав бетона может улучшить экологию вокруг автомобильных дорог. Кроме того, предлагают добавлять пудру из этих наночастиц в автомобильное топливо, что также должно снизить содержание вредных примесей в выхлопных газах.

Нанесённая на стекло плёнка из наночастиц диоксида титана прозрачна и незаметна для глаза. Однако такое стекло под действием солнечного света способно самоочищаться от органических загрязнений, превращая любую органическую грязь в углекислый газ и воду.

Из-за своей способности поглощать ультрафиолетовое излучение диоксид титана уже сейчас применяются при изготовлении солнцезащитных средств, например, кремов.

Диоксид титана обладает бактерицидными и вирулицидными свойствами в отношении различных групп микроорганизмов. Наночастицы диоксида титана можно использовать как в виде суспензированных частиц, так и нанесённых на подложку.

В Тверском государственном техническом университете нано- и биотехнологий были проведены исследования по изучению инактивирующего действия наночастиц диоксида титана на микроорганизмы. В качестве модельной культуры использовали дрожжи типа *Candida*. Полученные результаты свидетельствуют о снижении количества живых дрожжевых клеток в суспензии по сравнению с исходным образцом. По окончании проведения опыта было зарегистрировано, что инактивация дрожжевых клеток происходит непосредственно на пластинах с наночастицами титана. При определении жизнеспособных клеток на поверхности пластины было обнаружено, что практически все они мертвы (степень обезвреживания – 90–95 %).

На основании инактивирующих свойств наночастиц диоксида титана могут быть разработаны современные методы обеззараживания, безвредные для окружающей среды и человека.

1.4 Квантовые точки

Сферические нанокристаллы от 1 до 10 нм в диаметре в полупроводниковых материалах часто имеют уникальные оптические свойства вследствие квантовых эффектов, поэтому их называют квантовыми точками [12]. Число атомов в квантовых точках не определяет ни размера их жесткой структуры, ни молекулярной сущности.

Квантовые точки используются как флуоресцентные датчики в диагностической медицинской интроскопии и в терапии, благодаря их оптическим свойствам и возможности покрыть и изменить их поверхности пептидами, антителами, нуклеиновыми кислотами и другими биологически важными молекулами.

Наиболее распространенным методом производства квантовых точек являются химические коллоидные процессы.

1.5 Органические полимерные наноматериалы

К органическим полимерным наноматериалам относятся дендримеры и волокна [6].

Дендримеры – новый класс структурно-регулируемых мультиигольчатых полимеров с наномасштабными размерами (от 1 до 10 нм), образующихся при соединении молекул, которые обладают ветвистой структурой. Они могут демонстрировать гидрофильные и гидрофобные особенности и могут предоставить широкое разнообразие функциональных групп для медицинских целей.

Волокна могут быть изготовлены из широкого разнообразия полимерных материалов. Основными промышленными методами являются электроцентрифугирование и газовое дутье. Нановолокновые каркасы могут использоваться в ряде приложений, таких как датчики и устройства для ультрафильтрации жидкой и газовой фаз. Биораспадающиеся полимерные волокна могут найти применение в медицине для создания биоткани как материал для перевязки ран, при молекулярной сепарации и костном восстановлении.

1.6 Биопоглощающие наноматериалы

Биопоглощающие наноматериалы представляют собой обычные материалы, в которых биологическое вещество улавливается, герметизируется или адсорбируется поверхностью. Они включают широкий диапазон

разработанных совокупностей биологических строительных блоков, таких как липиды, пептиды и полисахариды, которые используют как носители лекарственных препаратов, рецепторов, нуклеиновых кислот и реагентов, томографических веществ. Примерами являются полимерные мицеллы, белковые клеточные структуры, наночастицы вирусных капсидов, полиплексы и липосомы, которые используются при перемещении и оптимальном позиционировании лекарственных веществ. Большинство технологий применения лекарственных средств находится в разработке, их конечной целью является введение препарата через желудочно-кишечный и ингаляционный тракты и через кожу.

Контрольные вопросы

1. Классификация наноматериалов по базовому химическому составу.
2. Основные области применения металлических нанообъектов.
3. Основные углеродные нанообъекты и их особенности.
4. Графен, однослойные и многослойные углеродные нанотрубки.
5. Направления применения наноразмерных частиц карбоната кальция.
6. Каталитическая активность наночастиц диоксида титана.
7. Применение квантовых точек.
8. Органические полимерные наноматериалы.
9. Примеры биопоглощающих наноматериалов.

2 Производство наноматериалов

2.1 Методы получения и производства наноматериалов

Основные методы получения наноматериалов подразделяются на ряд технологических групп:

- методы на основе порошковой металлургии – методы получения нанопорошков и методы изготовления из них изделий;
- методы с использованием аморфизации: высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку; химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку; оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом; лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава; закалка из жидкого состояния;
- поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой);
- методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации: метод кручения под давлением в несколько ГПа; метод равноканального углового прессования;
- комплексные методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

Типичные методы, используемые для производства наноматериалов:

- аэрозольные разновидности;
- осаждение пара;
- жидкофазный коллоидный метод;
- электрополимеризация и электроосаждение;
- электроцентрифугирование для синтеза полимерных нановолокон;
- механические процессы, в том числе размол, смешивание и легирование.

Методы получения аэрозоля используются для производства широкого диапазона наноматериалов. Эти методы основаны на образовании гомогенного ядра из перенасыщенного пара и последующего роста частицы за счет конденсации, коагуляции и поглощения. Парообразование происходит в реакторе аэрозоля при высокой температуре, когда перенасыщенное соединение охлаждается обратным газом. Методы, которые используют в производстве наноматериалов: пламенный пиролиз, печные/горячестенные реакторные, лазерный пиролиз.

Методы осаждения пара традиционно основаны на уже известных и применяемых методах для изготовления полупроводников. В этом случае пар образуется в камере реактора в процессе пиролиза, восстановления, окисления и нитрования. Первым этапом является осаждение нескольких атомов. Эти первые атомы формируют островки, которые расширяются и

объединяются в непрерывную пленку. Далее рост продолжается, пока не образуется достаточно толстая пленка.

Эти методы использовались для производства нанопленок с TiO_2 , ZnO и SiC . Процессы осаждения пара в присутствии катализатора используются в промышленном производстве углеродных нанотрубок.

Коллоидные методы самоорганизации. К коллоидным методам относятся также хорошо известные, обычные мокрые методы химического осаждения, в случае применения которых растворы различных ионов при заданных концентрациях смешиваются при контролируемых температурах и давлении, в результате чего образуются нерастворимые осадки.

В последнее время используются различные коллоидные методы, названные сонохимическими, в случае применения которых происходит акустическая кавитация. Главным итогом является образование, рост и разрыв пузыря, который сформировался в жидкости. В этом процессе разрыва пузыря, происходящего под воздействием высоких температур и высоких скоростей охлаждения, возникают центры образования ядер, чей рост собственно и ограничивается разрывом. Этим методом были произведены халькогениды, металлы и сплавы, содержащие золото, кобальт и никель, а также углеродные и титановые нанотрубки.

Электрополимеризация и электроосаждение. Полимерные нановолокна и металлические наносетчатые пленки могут быть изготовлены на подложках за счет применения управляемых процессов электрополимеризации (полимеры) или электроосаждения (металлы).

Электроцентрифугирование является основным методом по изготовлению полимерных нановолокон. Для образования полимерных волокон из полимерных растворов или расплавов используется электрическая энергия.

Атритторные методы. При использовании атритторных методов уменьшаются размеры за счет дробления и размола и производится продукция из таких материалов, как глинозем, уголь и металлы. Эти методы обеспечивают уровень производства, который исчисляемый тоннами в час.

2.2 Получение металлических наночастиц

Особенности генерации наночастиц серебра описаны в работе [4]. Наиболее важной областью применения наночастиц серебра является антимикробная стерилизация. В настоящее время на основе наносеребра выпускаются биологически активные препараты с антибактериальным, противовирусным и противогрибковым действием. Наночастицы серебра используют при создании новой косметики, для очистки воды и уничтожения болезнетворных микроорганизмов в фильтрах систем кондиционирования воздуха, в бассейнах, душах и других местах.

Для изготовления нанопорошков серебра и золота используется метод физического осаждения наночастиц из паровой фазы. Этот метод получения нанопорошков включает операции испарения при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления и последующей конденсации пара вблизи или на холодной поверхности.

Соответствующая технологическая схема представлена на рисунке 2.1 [13].

Сущность рассматриваемого метода заключается в том, что атомы вещества, испаренного в разреженной инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют кластеры. Металл испаряется из тигля или вводится в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого металлического порошка или струи жидкости. Используется также распыление металла пучком ионов аргона. Подвод энергии осуществляется непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом.

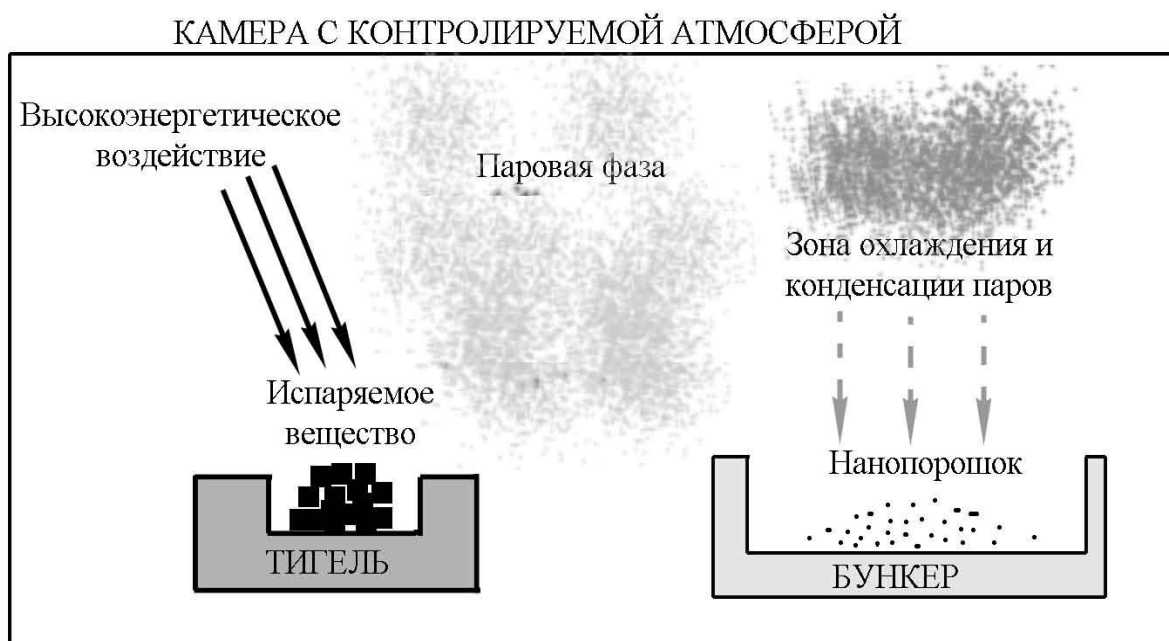


Рис. 2.1. Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы в камере с контролируемой атмосферой

Конденсация парогазовой смеси, нагретой до 5000–10000 К, может происходить при ее поступлении в камеру с большим сечением и объемом, заполненную холодным инертным газом; в этом случае охлаждение происходит за счет расширения газовой смеси и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой. Существуют установки, в которых в камеру конденсации коаксиально поступают две струи – парогазовая смесь пода-

ется вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа. В результате турбулентного смешения температура паров металла понижается, увеличивается перенасыщение, и происходит быстрая конденсация. Благоприятные условия конденсации металлических паров создаются при адиабатическом расширении в сопле Лаваля, когда в результате быстрого расширения создается высокий градиент температуры, а конденсация пара происходит почти мгновенно.

Самостоятельной задачей является собирание полученного конденсацией нанопорошка, так как его частицы настолько малы, что находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в движущемся газе, не осаждаюсь под действием силы тяжести. Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение; в некоторых случаях применяется улавливание жидкой пленкой.

Основные закономерности образования наночастиц методом испарения и конденсации:

1. Образование наночастиц происходит при охлаждении пара в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа. Внутренняя граница зоны конденсации находится вблизи испарителя, а ее внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда. В процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.

2. При увеличении давления газа до нескольких сотен Па средний размер частиц сначала быстро увеличивается, а затем медленно приближается к предельному значению в области давлений более 2500 Па.

3. При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т. е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз.

При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Если давление газа меньше 15 Па, то на стенках достаточно большой реакционной камеры (диаметром более 0,25 м) оседают сферические частицы металлов со средним диаметром менее 30 нм. Регулируя состав газовой фазы, содержащей помимо инертного газа два элемента и более, можно выращивать разные по форме малые частицы соединений различной степени кристалличности.

Можно выделить следующие разновидности методов испарения:

– **термическое испарение.** При данном методе проводят нагрев испаряемого вещества в тигле. Используются высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный нагревы. Получаемые порошки имеют сферическую или ограниченную форму и могут быть как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения.

– **взрывное испарение.** Наибольшее распространение получил вариант, при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1–1 мм под действием импульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-6} с, напряжением 10–15 кВ и плотностью тока 10^4 – 10^6 А/мм² [14]. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения;

– **испарение в потоке инертного газа (левитационно-струйный метод).** Испарение проводится, например, из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем [15].

Методом испарения/конденсации изготавливаются наночастицы серебра, золота, свинца [1]. Рассматриваемый метод может быть использован для получения сложнелегированных порошков, причем сплавы заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм.

2.3 Индустриализация нанотехнологий

Рассматривая рынок наноматериалов и нанотехнологий, следует отметить, что если к началу 2001 года рынок наноматериалов составлял 555 млн долларов, то к 2010 году он превысил 1 млрд долларов, и в настоящее время ожидается его дальнейший рост (табл. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

Прогноз рынка нанотехнологий [6]

Экспертный орган	Прогнозируемый год	Объем рынка (трлн дол. США)
<i>National Science Foundation, USA</i>	2018	1,50
<i>Lunkett Research</i>	2018	1,00
<i>Lux Research</i>	2018	2,60
<i>US Nanobusiness Alliance</i>	2018	1,00
Правительство РФ	2018	0,9

Как видно, прогнозы значительно отличаются: от роста до 2,6 трлн долларов США до заметного сокращения рынка технологий в мировом масштабе. Это связано не только с мировым экономическим кризисом, но и с позицией Европарламента по вопросу применения нанотехнологической продукции в косметической отрасли и медицине, где как раз наблюдаются высокие объемы производства и продаж.

Следует отметить, что несмотря на последний мировой экономический кризис, рынок нанотехнологической продукции, по сравнению с дру-

гими отраслями, пострадал в значительно меньшей степени и продолжает стремительно развиваться.

В ближайшем будущем, по оценкам *ResearchTechart*, наибольшим спросом будут пользоваться не только простейшие наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, нанопроволоки, нанопористые материалы, наночастицы, наноструктурированные металлы), но и такие новые формы наноматериалов, как вискеры, дендримеры и квантовые точки.

Значительный скачок ожидается в разработке, изготовлении и продажах исследовательского и специального нанотехнологического оборудования, наноэлектромеханических систем для продукции нанoeлектроники, а также бионанотехнологий для медицинской и косметической промышленности и производства пищевых продуктов.

Что касается России, то в ней в настоящее время созданы новый философский базис и технологическая платформа для промышленного освоения нанотехнологий. Сегодня можно с уверенностью сказать, что Россия занимает ведущее место в освоении нанотехнологий. Это объясняется тем, что **нанотехнологии** коренным образом меняют представления об окружающем нас мире и обеспечивают следующие возможности:

- перевести все отрасли промышленного производства на принципиально новый качественный уровень без огромных по общепринятым нормам капитальных вложений;
- быстро решить накопившиеся проблемы восстановления экологии и, как следствие, создать предпосылки к восстановлению здоровья нации;
- создать высокоэффективную систему здравоохранения, позволяющую обеспечивать регенерацию систем, органов и тканей организма человека, решать проблемы генетически обусловленных болезней, а также биологического старения;
- решить вопросы безопасности страны на принципиально новом техническом и технологическом уровнях.

Создание нанотехнологической индустрии немыслимо без разработки и производственной деятельности так называемых «промышленно-технологических терминалов» (нанофабрик). Сам технологический процесс производства нанопродукции очень опасен для здоровья человека. Учитывая это, проводится активная работа по созданию полностью автоматической технологической линейки, обеспечивающей процессы аннигиляции и синтеза вещества при полном исключении непосредственного присутствия человека.

Контрольные вопросы

1. Основные методы получения наноматериалов.
2. Особенности генерации металлических наночастиц.
3. Основные закономерности образования наночастиц методом испарения и конденсации.

4. Особенности методов испарения.
5. Рынок наноматериалов и нанотехнологий в мировом масштабе.
6. Цели и возможности нанотехнологической индустрии.

3 Методы контроля наночастиц и наноматериалов

Для контроля наночастиц и наноматериалов используются оптическая, электронная, сканирующая и ионная виды **микроскопии**.

Оптическая и электронная микроскопия основаны на явлении дифракции, отражении или преломлении излучения, падающего на изучаемый объект, и последующем сборе рассеянного излучения в целях получения изображения.

Сканирующая зондовая микроскопия базируется на взаимодействии сканирующего зонда с поверхностью, а ионная предполагает увеличение изображения за счет излучения ионных пучков.

Для изучения спектров взаимодействия электромагнитного излучения с веществом используются методы **спектроскопии**. Спектрометрические методы используются для изучения всевозможных свойств этих взаимодействий и для обнаружения и определения веществ с помощью измерения их характеристических спектров. К существенным преимуществам спектроскопии можно отнести возможность диагностики *in situ*, т. е. непосредственно в «среде обитания» объекта, бесконтактно, дистанционно, без какой-либо специальной подготовки объекта.

Для регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры используется метод термического анализа – **термогравиметрия**.

Ниже приводится краткая характеристика методов микроскопии, спектроскопии и термогравиметрии, использованных в процессе разработки наностандартов, опубликованных техническим комитетом ISO/TC 229.

3.1 Методы электронной микроскопии

Электронная микроскопия – это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов – приборов, в которых для получения увеличенного изображения используют электронный пучок. Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа результирующей информации. Различают два основных направления электронной микроскопии: просвечивающую (трансмиссионную) и сканирующую (растровую), основанных на использовании соответствующих типов ЭМ. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоуренцова и иные виды электронной микроскопии.

Для контроля наночастиц и наноматериалов рекомендуется также использование зондовой микроскопии, рентгенографии, дифракции нейтронов, рентгенофлюоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии,

электронно-оптические методы и др. Целесообразно остановиться на методах, использованных в опубликованных наностандартах.

3.1.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия [16] является эффективным и многогранным методом структурных исследований материалов. Метод позволяет:

- определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;
- определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;
- определять углы разориентировки между зернами, субзернами;
- определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- изучать плотность и распределение дислокаций в материалах изделий;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки и т.д.).

Все перечисленные задачи решаются с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) – устройства, в котором изображение от ультратонкого образца (толщиной порядка 0,1 мкм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотопленке или сенсорном приборе. Пучок электронов проходит через тонкий (<100 нм) слой вещества, давая информацию о его внутренней микроструктуре.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рисунке 3.1. Микроскоп представляет собой устройство, состоящее из электронной пушки с катодом 1, двух конденсоров 4 и 6, электронных линз 12, 17 и 19 и люминесцентного экрана 20, соединенного с фотокамерой или компьютером, на котором и возникает изображение. Электронная пушка содержит вольфрамовую нить, раскаляемую электрическим током. При высокой температуре атомы вольфрама начинают испускать электроны. Весь путь электронов от пушки до объекта проходит в высоком вакууме (давление до $\sim 10^{-5}$ Па), так как электроны ионизируют любой газ. В более мощных микроскопах электроны генерируют с помощью кристалла кремния, находящегося в сильном электрическом поле. Объект 10 помещают на предметный столик 11 в форме пленки или тонко-

го среза. При работе микроскопа объект просвечивают пучком электронов. Часть электронов, взаимодействуя с атомами вещества, отклоняется, попадая в системы электронных линз, которые и формируют на люминесцентном экране изображение внутренней структуры объекта.

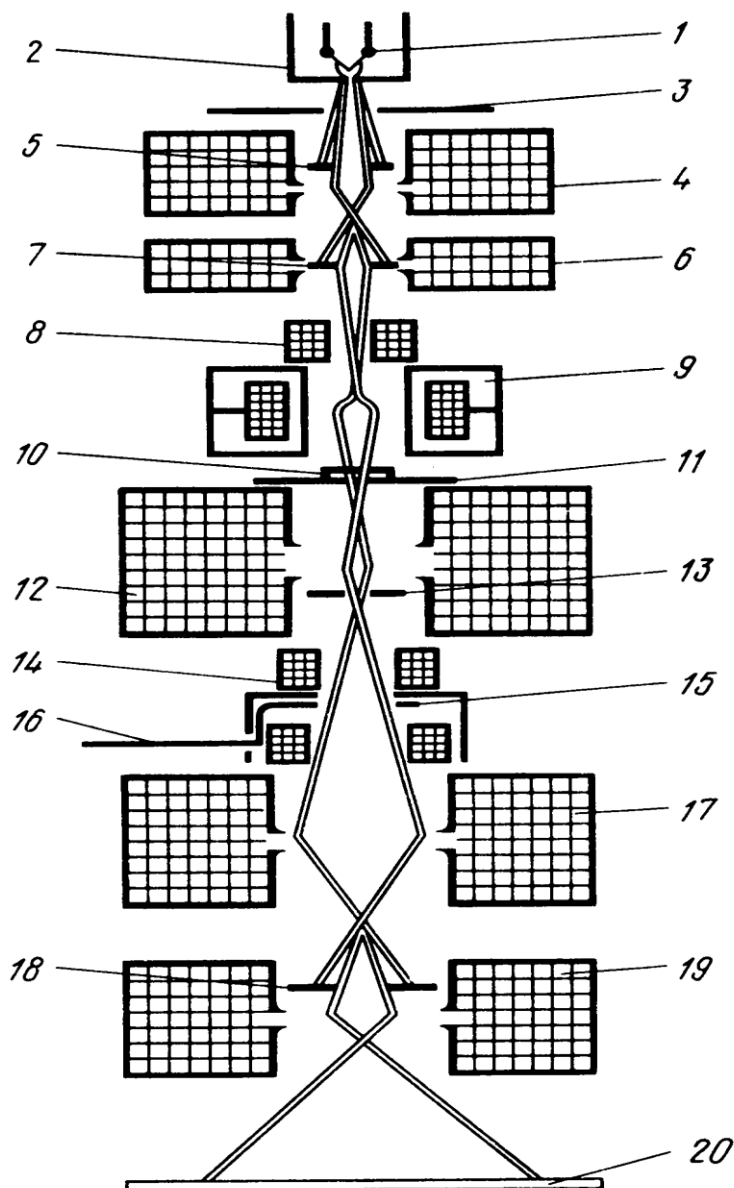


Рис. 3.1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:

1 – катод; 2 – фокусирующий электрод; 3 – анод; 4 – первый конденсор; 5 – диафрагма первого конденсора; 6 – второй конденсор; 7 – диафрагма второго конденсора; 8 – стигматор второго конденсора; 9 – корректор юстировки; 10 – объект исследования; 11 – столик для объектов; 12 – объективная линза; 13 – апертурная диафрагма; 14 – стигматор объективной линзы; 15 – секторная диафрагма; 16 – стигматор промежуточной линзы; 17 – промежуточная линза; 18 – диафрагма поля зрения; 19 – проекционная линза; 20 – экран для наблюдения

Для анализа изображения производится аналогово-цифровое преобразование содержащейся в нём информации и обработка на компьютере. Усиленное и обработанное по заданной программе изображение выводится на экран компьютера и при необходимости вводится в запоминающее устройство.

Рассеянные электроны задерживают с помощью диафрагм, позволяющих регулировать контрастность изображения. Заметим, что все микрофотографии по сути своей черно-белые, они не способны передавать цвет, хотя исследователи часто придают им ту или иную окраску. Поскольку электроны поглощаются молекулами, входящими в состав воздуха, то в пространстве, через которое проходит электронный пучок в микроскопе, создают вакуум. Образец также помещают в отсек, который вакуумируют, т.е. откачивают из него воздух специальным насосом.

Современные ПЭМы, работающие при ускоряющем напряжении 200–400 кВ, обеспечивают разрешение до 0,15–0,19 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина – до 50 нм. В комбинации с другими методами, такими, например, как термодинамические расчеты, рентгенофазовый анализ, спектроскопия энергетических потерь электронов, ПЭМ высокого разрешения позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки. С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов, прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

ПЭМ высокого разрешения эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок, различных биологических объектов.

3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия [17] основана на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны.

Конструкция сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ) имеет много общего с конструкцией просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3.2).

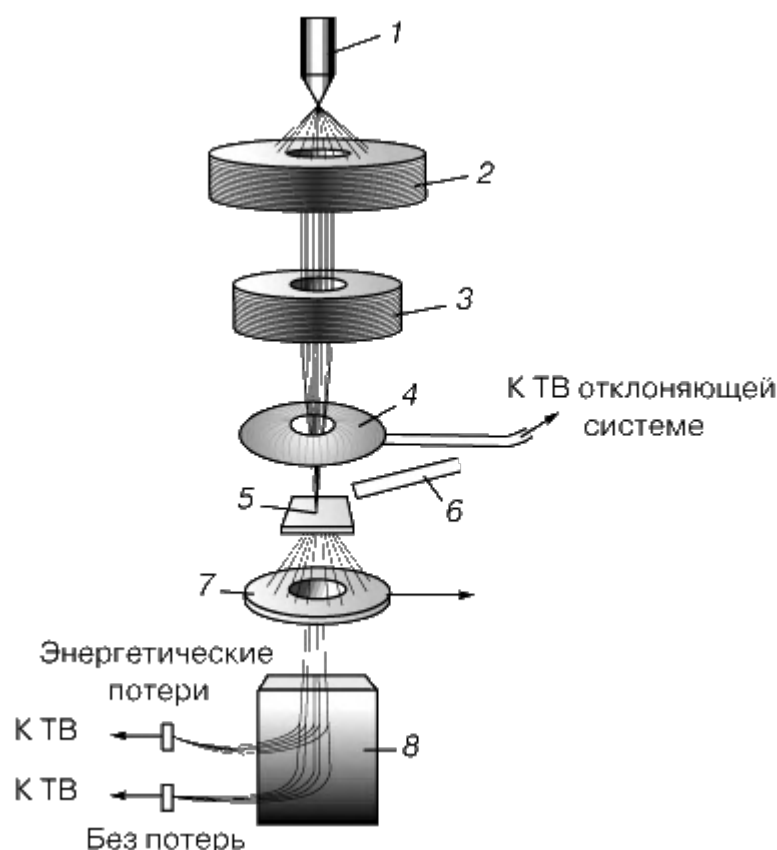


Рис. 3.2. Схема работы сканирующего электронного микроскопа:

1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза; 4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов; 7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор

Принципиальное отличие заключается в том, что электронный пучок освещает не всю поверхность исследуемого предмета. Фокусировка происходит в определённой точке, которая с помощью отклоняющей системы перемещается по поверхности, сканируя её.

Электроны, отражённые от поверхности, фиксируются детектором, что даёт возможность получать информацию о её структуре. Поскольку в данном случае электроны, участвующие в построении изображения, не проходят через исследуемый образец, то нет ограничений на толщину образца, и его подготовка существенно упрощается. Кроме того, нет необходимости поддерживать внутри установки глубокий вакуум, что упрощает конструкцию микроскопа.

Большая разрешающая способность сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.).

При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Изображение в отраженных электронах позволяет определять количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

При получении изображения в поглощенных электронах сигналом служит ток поглощенных электронов, который равен току первичных электронов за вычетом тока отраженных и вторичных электронов. В итоге он зависит от количества эмитированных отраженных и вторичных электронов. Соответственно в сигнале присутствуют как композиционная, так и топографическая составляющая, причем они не разделяются.

СЭМ строит изображение внешней поверхности образца, сканируя ее с помощью электронного луча, сжатого магнитными линзами до размера порядка 5 нм. Важным достоинством сканирующей (растровой) электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (до 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов.

В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком метода сканирующей электронной микроскопии является возможность исследования только проводящих материалов.

Электронный микроскоп позволяет:

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от $\times 10$ до $\times 50000$ и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется, как для ПЭМ, выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов – реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

2. На СЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на СЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от $\times 10$ до $\times 50000$ позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.

3. СЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например, изломов.

4. СЭМ обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение в СЭМ, широкое применение находит также метод рентгеноспектрального микроанализа. Поэтому почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые – тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке.

3.1.3 Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующая зондовая микроскопия – один из методов, реализующий оптические методики для изучения поверхности нанообъектов [6]. Исследования свойств поверхности проводятся на воздухе при атмосферном давлении, в вакууме и даже в жидкости. Метод основан на взаимодействии кантилевера (*англ. - балка*) сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) (рис. 3.3) с поверхностью образца. Кантилевер представляет собой кремниевую пластинку ($3 \times 1,5 \times 0,3$ мм) со сканирующей иглой, зондирующей поверхность атомарного размера.

Обычно под взаимодействием кантилевера и поверхности понимается притяжение или отталкивание кантилевера от поверхности из-за сил Ван-дер-Ваальса. Но при использовании специальных зондов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности. Зондовый микроскоп может исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности даже через слой жидкости, что позволяет работать с органическими моле-

кулами. Пространственное разрешение сканирующих зондовых микроскопов зависит от характеристик используемых зондов. Разрешение достигает атомарного по горизонтали и существенно превышает его по вертикали.

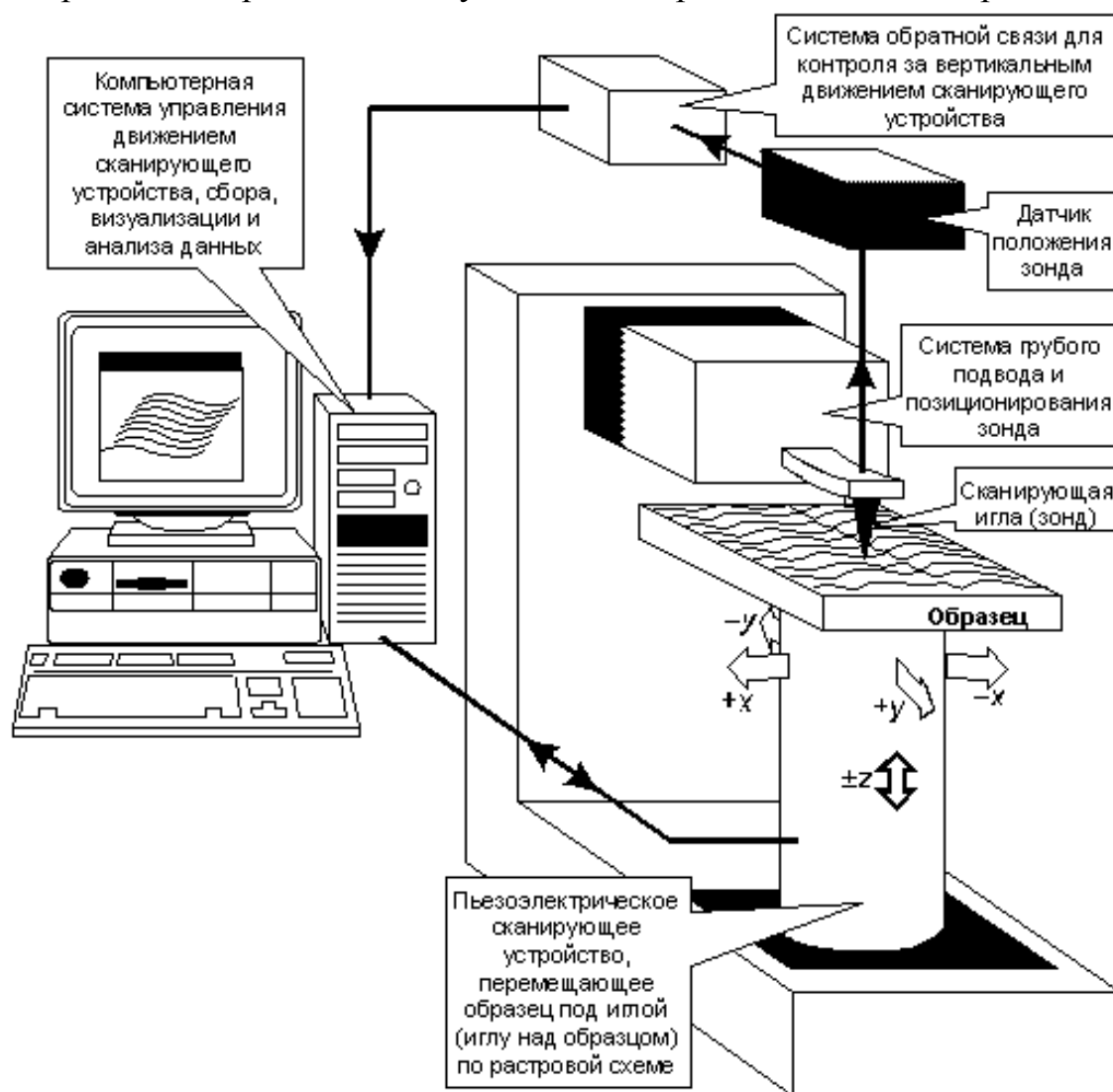


Рис. 3.3. Общая схема сканирующего зондового микроскопа

С помощью СЗМ можно не только увидеть отдельные атомы, но также избирательно воздействовать на них, в частности перемещать атомы по поверхности. При выполнении подобных манипуляций возникает ряд технических трудностей. В частности требуется создание сверхвысокого вакуума (10^{-11} тор), необходимо охлаждать подложку и микроскоп до сверхнизких температур (4–10 K), поверхность подложки должна быть атомарно-чистой и атомарно-гладкой, для чего применяются специальные методы её приготовления. Охлаждение подложки производится в целях уменьшения поверхностной диффузии осаждаемых атомов, охлаждение микроскопа позволяет избавиться от термодрейфа.

В настоящее время создано целое семейство сканирующих зондовых микроскопов – приборов, в которых исследуемая поверхность сканируется

специальной иглой-зондом, а результат регистрируется в виде механического отклонения «микрозеркала» (атомный силовой микроскоп), туннельного тока (туннельный микроскоп), локального магнитного поля (магнитный силовой микроскоп), электростатического поля (электростатический силовой микроскоп) и другими способами.

Атомно-силовая микроскопия – один из видов сканирующей зондовой микроскопии, основанный на ван-дер-ваальсовых взаимодействиях зонда с поверхностью образца [18]. Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ) основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества.

На малых расстояниях между двумя атомами действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Совершенно аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В сканирующем АСМ такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие зонда (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Схема работы атомно-силового микроскопа

В качестве зонда используется игла с площадью острия в один или несколько атомов, закрепленная на кантилевере, который плавно скользит над поверхностью образца. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда зонд опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим атомам – пьезодатчиком. Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, на-

пример, постоянную величину силу взаимодействия между микрозондом и поверхностью образца. В результате, можно строить объёмный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность данного метода составляет примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

АСМ обладает рядом преимуществ в сравнении с СЭМ. Атомно-силовая микроскопия позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, изучаемая поверхность не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы растрового электронного микроскопа требуется вакуум, в то время как большинство режимов атомно-силовой микроскопии могут быть реализовано на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток.

К недостаткам атомно-силовой микроскопии следует отнести небольшой размер поля сканирования. Максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае – 150×150 мкм. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает СЭМ. Для получения изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как растровый электронный микроскоп после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развёртки атомно-силового микроскопа получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. Кроме термодрейфа получаемые изображения могут также быть искажены из-за таких свойств пьезокерамики, как нелинейность, крип и гистерезис и перекрёстными паразитными связями, действующими между X, Y, Z-элементами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные АСМ используют программное обеспечение (например, ориентированное сканирование) либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения. Некоторые микроскопы вместо сканера в виде пьезотрубки используют X, Y и Z-элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей.

Сканирующая туннельная микроскопия – один из способов исследования поверхностей сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) [6].

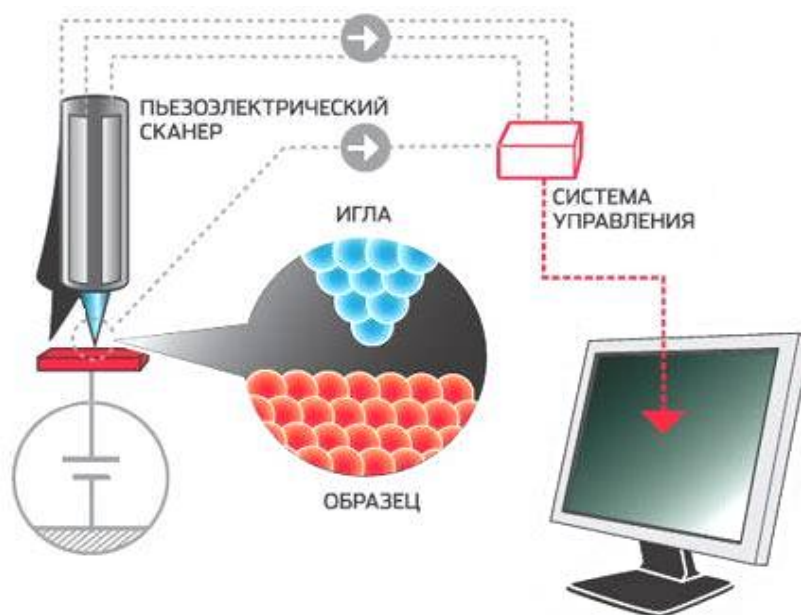


Рис. 3.5. Сканирующий туннельный микроскоп

Основой СТМ является очень острая игла из золота (радиус кривизны иглы порядка 3–5 нм), скользящая над исследуемой поверхностью, почти касаясь ее (зазор между иглой и поверхностью составляет менее одного нанометра).

При подводе иглы на расстояние около 10 Å от образца электроны из образца начинают туннелировать через туннельный промежуток в иглу (или наоборот, в зависимости от знака приложенного напряжения смещения). Туннельный ток используется как механизм для получения картины исследуемой поверхности. Для его возникновения необходимо, чтобы образец и игла были проводниками либо полупроводниками. Для различных режимов сканирования записываемый (т.е. формирующий изображения) сигнал определяется величиной туннельного тока.

Сильная зависимость туннельного тока от расстояния (при изменении зазора на одну десятую нанометра ток изменяется в 10 раз) обеспечивает высокую чувствительность микроскопа.

Баланс иглы на столь малом расстоянии от исследуемой поверхности обеспечивается следящей системой, управляющей пьезоманипулятором по результатам измерения туннельного тока. Измеряя величины управляющих сигналов, определяют высоту исследуемой области, а перемещая иглу вдоль поверхности образца, определяют профиль поверхности с точностью до отдельных атомов.

Основанные на измерении туннельного тока изображения, получаемые с помощью этого микроскопа, дают информацию о пространственном распределении плотности электронных состояний вблизи поверхности.

3.1.4 Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля

Ближнепольное изображение получается при размещении оптического зонда (световода) субмикронного размера на чрезвычайно близком расстоянии от изучаемого объекта, а свет пропускается через небольшую диафрагму на конце зонда. Под ближним полем понимается зона над поверхностью изучаемого объекта размером меньше длины волны падающего света. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия обеспечивает разрешение лучшее, чем у обычного оптического микроскопа [19]. Повышение разрешения ближнепольного оптического микроскопа (БОМ) достигается детектированием рассеяния света от изучаемого объекта на расстояниях меньших, чем длина волны света.

Если зонд (детектор) микроскопа ближнего поля (рис. 3.6) снабжен устройством пространственного сканирования, то такой прибор называют сканирующим оптическим микроскопом ближнего поля. Такой микроскоп позволяет получать растровые изображения поверхностей и объектов с разрешением ниже дифракционного предела.

Основной характеристикой БОМ является 3D разрешение, зависящее главным образом от вида наблюдения образца, структуры его поверхности, микрогеометрии зонда. В реальной ситуации из-за конечной проницаемости металлического экрана (покрытия) минимальный эффективный радиус диафрагмы заостренного оптического металлизированного волокна определяется глубиной проникновения луча света лазера в металл. С учетом этого предельное разрешение, например, для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра составляет 13 нм, что соответствует лучшим экспериментальным результатам.

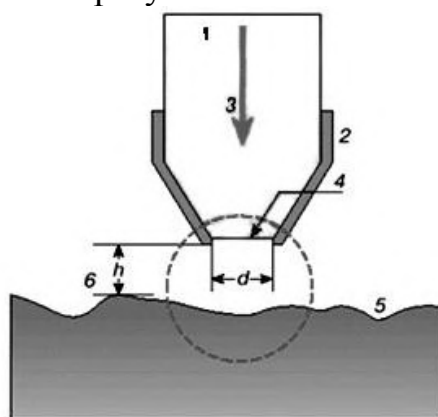


Рис. 3.6. Схема волоконно-оптического ближнепольного зонда (штрихами очерчена область ближнего контакта):

1 – заостренное оптическое волокно; 2 – металлическое покрытие; 3 – проходящее через зонд излучение; 4 – выходная апертура зонда $d \ll \lambda$; 5 – поверхность исследуемого образца; 6 – расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда, $h \ll \lambda$

Уникальность БОМ по сравнению с другими сканирующими методами состоит в том, что изображение строится непосредственно в диапазоне света исследуемого объекта. Однако разрешение многократно превышает разрешение традиционных оптических систем.

3.1.5 Конфокальная микроскопия

Конфокальная микроскопия – метод детектирования флуоресцентных микрообъектов с помощью оптического микроскопа, диафрагма которого, расположенная перед детектором, обеспечивает регистрацию флуоресценции только от объектов, расположенных в фокальной плоскости [20]. Используется для исследования морфологии поверхностей. Эта методика завоевала популярность в научных исследованиях в биологии и физике полупроводников.

Конфокальный микроскоп – оптический микроскоп, обладающий значительным контрастом по сравнению с обычным микроскопом, что достигается использованием апертуры, размещённой в плоскости изображения и ограничивающей поток фонового рассеянного света. Апертура (лат. *apertura* – отверстие) в оптике – характеристика (линейный или угловой размер) оптического прибора, описывающая его способность собирать свет и противостоять дифракционному размытию деталей изображения (рис. 3.7). Рассеянный свет, идущий из глубины образца (пунктирные линии), отсекаются апертурами, что обеспечивает высокий контраст изображения. Достигается разрешение значительно меньшее дифракционного предела и составляет $\sim 3\text{--}10\text{ нм}$.

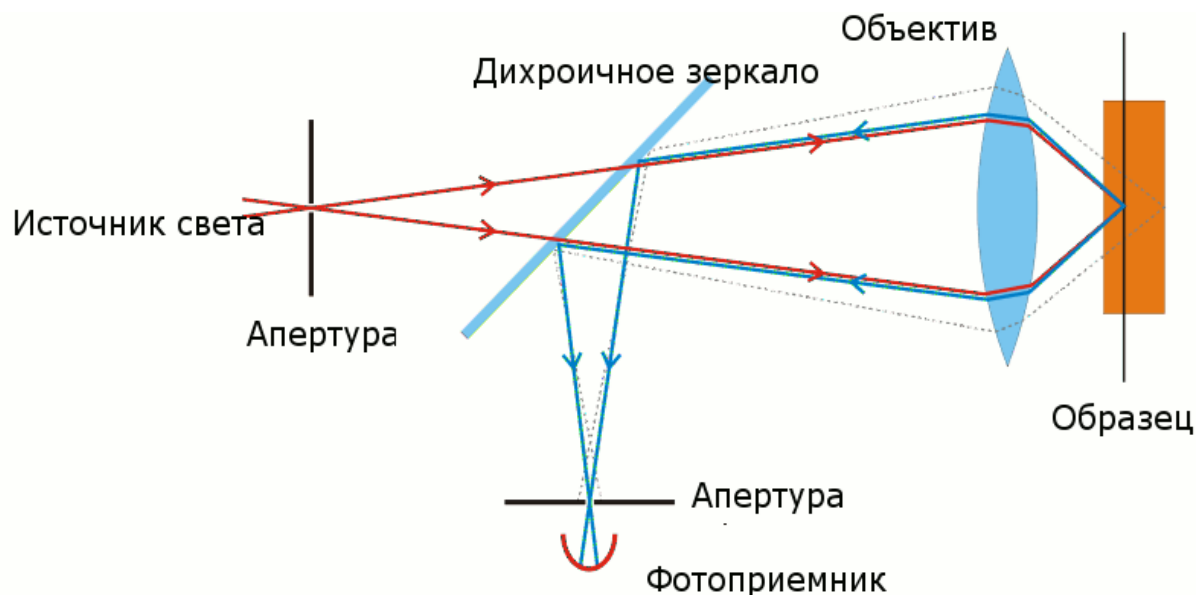


Рис. 3.7. Схема конфокального микроскопа

Высокая контрастность и большая глубина фокуса, по сравнению с традиционными флуоресцентными методами, а также возможность послойного сканирования образцов позволяют относительно легко создавать трехмерные изображения, что и обусловило широкое распространение метода. Следует заметить, что конфокальная микроскопия обладает несколько более высоким разрешением в фокальной плоскости по сравнению с традиционными подходами и двухфотонной микроскопией.

3.1.6 Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия обеспечивает разрешение лучшее, чем у обычного оптического микроскопа [19]. В Институте биофизической химии научного сообщества Макса Планка (Геттинген) в 2006 году был создан оптический микроскоп под названием «наноскоп», позволяющий наблюдать объекты размером менее 10 нм, оставаясь в диапазоне видимого излучения, получая при этом высококачественные трёхмерные изображения объектов, ранее недоступных для обычной световой и конфокальной микроскопии [21].

Повышение разрешения БОМ достигается детектированием рассеяния света от изучаемого объекта на расстояниях, меньших, чем длина волны света. Если зонд (детектор) микроскопа ближнего поля снабжен устройством пространственного сканирования, то такой прибор называют сканирующим оптическим микроскопом ближнего поля. Такой микроскоп позволяет получать растровые изображения поверхностей и объектов с разрешением ниже дифракционного предела. Используется для изучения морфологии частиц.

3.2 Методы спектроскопии

3.2.1 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – аналитическая методика элементного анализа твёрдого вещества [22]. Базируется на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра. Является вариантом рентгеноспектрального анализа. С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно делать выводы о качественном и количественном составе образца.

Метод может использоваться при исследовании объектов с помощью сканирующего или трансмиссионного электронного микроскопа. В камере микроскопа создается высокий вакуум (10^{-7} Мбар) в целях минимизации

взаимодействия электронов с молекулами воздуха. При работе электронного микроскопа пучок электронов выходит из электронной пушки и ускоряется высоким напряжением. При попадании на объект часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализируя энергетический спектр эмитированного рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка и атомов объекта, с помощью детектора электронного микроскопа дополнительно изучают также и его состав.

3.2.2 Оже-спектроскопия

Развитие микроэлектроники поставило задачу исследования поверхности материалов с высокой точностью. Одним из применяемых для этих методов является оже-спектроскопия, основанная на облучении исследуемой поверхности медленными электронами [23]. Медленные электроны в силу малости кинетической энергии проникают лишь в самые верхние слои кристалла и очень эффективно взаимодействуют с атомами кристалла, а также с адсорбированными на поверхности кристалла атомами газов.

Оже-эффект заключается в заполнении электроном вакансии, образованной на одном из атомных уровней, с передачей безизлучательным путём выделенной при этом энергии электрону другого вышележащего уровня и переводом его в возбуждённое состояние. Если переданная энергия достаточна, возбуждённый электрон покидает атом, и вместо одной первичной вакансии возникают две новые вакансии на более высоких уровнях.

Энергия оже-электронов определяется природой испускающих их атомов и их химическим окружением, что позволяет получать информацию об атомах и их химическом состоянии. Наибольшее применение оже-спектроскопия получила для элементарного анализа приповерхностного слоя твёрдого тела в несколько атомных слоёв.

Традиционные области применения оже-электронной спектроскопии – изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твёрдых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе, контроль за чистотой поверхности в различных технологических процессах. Оже-электронная спектроскопия даёт информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка облучающих электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках.

Возможно объединение метода оже-спектроскопии с дифракцией медленных электронов, что даёт возможность не только исследовать элементный состав приповерхностных слоёв монокристаллических образцов, но и получать информацию об их структуре. Дифракция медленных электронов даёт сведения о структуре двумерной решётки как атомов самого кристалла у его поверхности, так и адсорбированных кристаллом атомов газов. Сканирующая туннельная микроскопия позволяет получать изображения поверхности с атомным разрешением и проводить спектральную идентификацию атомов в температурном интервале 5–300 К.

3.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (или рамановская спектроскопия) – эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ [24].

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – это неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. Под неупругим рассеянием понимается столкновение частиц (включая столкновения с фотонами), сопровождающееся изменением их внутреннего состояния, превращением в другие частицы или дополнительным рождением новых частиц. Неупругим рассеянием являются, например, возбуждение или ионизация атомов при их столкновениях, ядерные реакции, превращения элементарных частиц при соударениях или множественное рождение частиц.

В случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяются молекулярным строением вещества.

3.2.4 Фотонная корреляционная спектроскопия

Фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС) – метод, использующий явление рассеяния света и предназначенный для измерения размеров нано- и субмикронных дисперсных частиц [25]. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. Метод отличается высоким быстродействием и точностью.

В самом общем смысле ФКС – это метод измерения средней скорости движения дисперсных частиц путем анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света, т.е. измерением спектральной плот-

ности или временной корреляционной функции рассеянного света. Такое рассеяние света, при котором анализируются спектральные характеристики рассеянного света, принято называть динамическим рассеянием в отличие от статического рассеяния, когда регистрируется только интегральная величина интенсивности рассеяния.

3.2.5 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) – разновидность электронной спектроскопии, в которой исследуемая материя подвергается облучению электронами с узким диапазоном энергий, и изучаются потери энергии неупруго рассеянных электронов [26].

Термин «спектроскопия характеристических потерь энергии электронами» имеет двойное значение. С одной стороны, он используется как общий термин для обозначения методов анализа потерь энергии электронами во всем диапазоне от 10^{-3} до 10^4 эВ. С другой стороны, он имеет более узкое значение для обозначения методики исследования характеристических потерь только второй группы с энергиями в диапазоне от нескольких эВ до нескольких десятков эВ, связанных с возбуждением плазмонов и электронных межзонных переходов. Наиболее частое использование метода СХПЭЭ связано с решением таких задач, как определение плотности электронов, участвующих в плазменных колебаниях, и химический анализ образцов, включая анализ распределения элементов по глубине.

3.2.6 Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия – метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии [23]. По спектру электронов можно определить энергии связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое рентгеновское или ультрафиолетовое излучения с энергией фотонов от десятков тысяч до десятков эВ (что соответствует длинам волн излучения от десятых долей до сотен). Спектр фотоэлектронов исследуют с помощью электронных спектрометров высокого разрешения.

Метод фотоэлектронной спектроскопии применим к веществу в газообразном, жидком и твёрдом состояниях и позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твёрдом теле (в частности распределение электронов в зоне проводимости). Для молекул энергии связи электронов во внутренних оболочках образующих их атомов зависят от типа химиче-

ской связи (химические сдвиги), поэтому фотоэлектронная спектроскопия успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химической связи.

3.3 Спектрометрия наноматериалов

3.3.1 Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) – метод получения ионов из низколетучих, полярных и термически нестойких соединений [3]. Используется для анализа состава твёрдых поверхностей и тонких плёнок. МСВИ – самая чувствительная из техник анализа поверхностей, способная обнаружить присутствие элемента в диапазоне одна часть на миллиард.

Проба облучается сфокусированным пучком первичных ионов (например, Xe^+ , Cs^+ , Ga^+) с энергией от 100 эВ до нескольких кэВ. Образующийся в результате пучок вторичных ионов анализируется с помощью масс-спектрометра для определения элементного, изотопного или молекулярного состава поверхности. Выход вторичных ионов составляет 0,1–0,01 %.

3.3.2 Газовая хроматографическая масс-спектрометрия

Газовый хроматограф и масс-спектрометр напрямую соединяют в единую хромато-масс-спектрометрическую систему со значительными аналитическими возможностями [1]. Для того, чтобы реализовать весь потенциал, заключенный в громадном количестве данных, генерируемых хромато-масс-спектрометром, используется специализированный компьютер. Масс-спектрометрический детектор системы обладает большей чувствительностью, кроме того, он разрушает пробу и дает информацию.

Первым шагом при хромато-масс-спектрометрическом анализе является обычно сканирование по всему диапазону масс. Идентификацию проводят с помощью библиотеки спектров, чаще всего заложенной в память ЭВМ, которая одновременно и управляет работой детектора. Изучение характеристических пиков и молекулярных ионов играет важную роль при идентификации соединения. Следующим шагом является качественный анализ, для чего используют метод регистрации отдельных ионов. Для этого применяют фильтр, чтобы исследовать только несколько видов ионов и тем самым повысить чувствительность. Все полученные осциллограммы суммируют по отдельным ионам и наносят на диаграмму с единым масштабом времени, чтобы получить хроматограмму по всем ионам в пробе.

Масс-спектрометры выпускают в комплекте с компьютером. Большую помощь при идентификации оказывает банк масс-спектральных данных, который заказчик получает вместе с прибором. При необходимости

воспользоваться банком аналитик посылает в ЭВМ запрос, и компьютер сам находит в памяти спектр, который лучше других соответствует регистрируемому в данный момент спектру. Оба спектра появляются на экране, и теперь остается только сопоставить две спектральные картины. Сравнение спектров значительно проще для идентификации неизвестных веществ, чем реконструкция молекул по отдельным фрагментам. Единственное необходимое условие для такой идентификации – это наличие в банке данных спектра того самого вещества, которое поступило для анализа.

Хромато-масс-спектрометрия нашла широкое применение в различных областях химии, медицины, фармацевтического производства, экологического мониторинга и технологического контроля в промышленности.

3.3.3 Тлеющего разряда масс-спектрометрия

Тлеющего разряда масс-спектрометрия используется для массового химического анализа [5]. Для возбуждения эмиссионных спектров компактных металлических образцов был впервые применен новый источник тлеющего разряда с плоским катодом, что привело к возникновению метода, известного как оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом. Атомизация пробы в источнике происходит в результате возникновения тлеющего разряда в полости анода газоразрядной лампы. Катодом в лампе является анализируемый образец. Ионы рабочего газа из плазмы тлеющего разряда, ускоряясь электрическим полем, падают с большой энергией на поверхность образца и выбивают из нее атомы. Катодное распыление как способ атомизации пробы обладает рядом особенностей, что делает применение метода весьма перспективным для анализа различных покрытий и материалов высоких технологий.

Для возбуждения спектра в спектрометрах тлеющего разряда используется плазма отрицательного тлеющего свечения. Почти все падение напряженности электрического поля происходит в темном прикатодном пространстве, расположенном между плазмой и внутренней поверхностью катода. Электроны, эмитируемые катодом, приобретают в этом пространстве энергию вплоть до 100 эВ. Попадая в плазму разряда, электроны в результате многократных соударений производят эффективное возбуждение и ионизацию атомов. Условием возникновения разряда у плоской поверхности является весьма малое расстояние между краем цилиндрического анода и поверхностью образца – катода порядка 0,1–0,5 мм.

Основным преимуществом тлеющего разряда перед другими источниками возбуждения спектров являются узкие спектральные линии, уменьшающие взаимовлияние и повышающие разрешающую способность спектрометров. Вследствие низкой температуры плазмы отсутствует реabsорбция спектральных линий, наблюдается стабильность излучения. Это позволяет использовать для построения калибровки во всем диапазоне

концентраций одну спектральную линию. Следствием особенностей тлеющего разряда являются стабильность и линейность калибровочных характеристик по сравнению с характеристиками, получаемыми традиционными методами возбуждения спектров – дугой и искрой.

3.3.4 Ультрафиолетовая видимая ближняя инфракрасная спектрометрия

Ультрафиолетовая видимая ближняя инфракрасная спектрометрия представляет собой современный инструментальный метод количественного и качественного анализа разных объектов, основанный на сочетании спектроскопии и статистических методов исследования многофакторных зависимостей [27]. Это молекулярная спектроскопия, применимая для определения состава объекта без его разложения, что обычно составляет суть химического анализа.

Инфракрасные спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно – в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул. Инфракрасное излучение поглощают многие газы, за исключением таких, как O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 и одноатомных газов.

По инфракрасным спектрам поглощения можно установить строение молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно короткими молекулами: антибиотиков, ферментов, алкалоидов, полимеров, комплексных соединений и др. Колебательные спектры молекул различных органических (и неорганических) веществ с относительно длинными молекулами (белки, жиры, углеводы, ДНК, РНК и др.) находятся в терагерцевом диапазоне, поэтому строение этих молекул можно установить с помощью радиочастотных спектрометров терагерцевого диапазона. По числу и положению пиков в инфракрасных спектрах поглощения можно судить о природе вещества (качественный анализ), а по интенсивности полос поглощения – о количестве вещества (количественный анализ). Основные приборы – различного типа инфракрасные спектрометры.

3.4 Термогравиметрия

Термогравиметрический анализ (ТГ), или **термогравиметрия** – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры [28]. Этот метод заключается в наблюдении за массой исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые – зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГ-анализа необходима обработка ТГ-кривых. В частности производная от ТГ-сигнала (скорость изменения мас-

сы) позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах, дает возможность установить изменение теплового потока и веса образца как функции от температуры или времени. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов, благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, фазовые переходы) от тех, при которых происходит изменение массы (например, деградация).

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В непосредственной близости от образца, например, под донышком тигля, находится контрольная термopара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора и может достигать 1500 °C и более.

В методе ТГ-анализа высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между массой образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения массы образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется масса, можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

Контрольные вопросы

1. Основные методы контроля наночастиц и наноматериалов.
2. Особенности методов микроскопии.
3. Цели и задачи методов спектроскопии.
4. Особенности методов спектроскопии.
5. Особенности методов спектрометрии.
6. Особенности метода, изучающего изменение массы образца в зависимости от температуры.

4 Стандартизация в области нанотехнологий

4.1 Международная стандартизация в области нанотехнологий

Международные стандарты ISO охватывают не только экономическую деятельность и развитие человечества в целом, но и конкретные области экономической деятельности – от стандартизации терминологии, обозначений, физических величин и их единиц, технических чертежей, форм документов до стандартизации технических требований к продукции, методов и средств контроля, анализа, испытаний, создания и функционирования систем качества.

ISO строит свою деятельность в соответствии со следующими принципами:

- привлечением к работе всех заинтересованных национальных членов ISO и своих технических органов;
- обоснованием деятельности разработки международных стандартов;
- достижением консенсуса при разработке стандартов и принятием решений относительно их утверждений;
- рациональностью затрат на организацию и выполнением работ по стандартизации;
- помощью национальным организациям-членам в создании систем подготовки специалистов;
- упорядоченностью, организованностью и обязательностью при выполнении работ;
- доступностью информации о деятельности ISO.

Реализация этих принципов обеспечивает высокий уровень разработки международных стандартов, их большое значение и влияние на развитие стандартизации в странах мира, решение проблем преодоления барьеров в международной торговле и производственном сотрудничестве, повышение качества продукции и услуг, унификации требований к качеству.

Уже при разработке планов и программ стандартизации по укрупненным показателям определяется уровень ожидаемого экономического эффекта, который уточняется при составлении технического задания на разработку каждого конкретного стандарта. В процессе создания стандарта осуществление технико-экономических расчетов имеет целью выбор оптимального варианта решения задач стандартизации.

Разработанный стандарт подается на рассмотрение и утверждение с уточненным технико-экономическим расчетом эффективности, необходимым для принятия решения об его утверждении и внедрении в народное хозяйство.

Однако с учетом разнообразия объектов стандартизации не всегда возможно и целесообразно определять экономическую эффективность. Это касается:

- стандартов, в которых технико-экономические показатели остались без изменений в сравнении с базовыми;
- стандартов, которыми определяются повышенные нормы для органолептических свойств продукции;
- общетехнических и организационно-методических стандартов, направленных на установление порядка выполнения работ;
- стандартов на термины, определения, классификацию, обозначения.

По своему содержанию стандарты ISO в меньшей мере касаются требований к конкретной продукции. Основная же масса нормативных документов касается требований безопасности, взаимозаменяемости, технической совместимости, методов испытаний продукции, а также других общих и методических вопросов. Таким образом, использование большинства международных стандартов ISO предполагает, что конкретные требования к товару устанавливаются в договорных отношениях.

Международные стандарты ISO не являются обязательными, т.е. каждая страна-член ISO вправе применять их целиком, частично или вообще не применять. Однако страны, стремящиеся поддерживать конкурентоспособность своей продукции на мировом рынке, вынуждены применять эти стандарты. Поэтому некоторые страны стремятся не создавать свои национальные стандарты на объекты стандартизации, на которые действуют соответствующие международные стандарты.

В 2005 году ISO и IEC проявили инициативу относительно контролируемого и безопасного развития и использования нанотехнологий. Были созданы два технических комитета стандартизации – ISO/TC229 **Нанотехнологии** (англ. Nanotechnology) и IEC/TC113 **Стандартизация нанотехнологий для электрических и электронных изделий и систем** (англ. Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems) почти с 45 странами-членами.

Вообще понятие «нанотехнология» включает в себя совокупность методов и способов синтеза, сборки, структурообразования и модифицирования материалов, направленных на создание систем с новыми свойствами. Однако в приведенных названиях технических комитетов и в выражении «нанотехнологические стандарты» термин «нанотехнология» представляет собой мультидисциплинарное объединение физических, химических, биологических, технических и технотронных процессов, материалов, применений и концепций, в которых характерной особенностью является единица размера.

Основную и наиболее обширную работу в области международной стандартизации нанотехнологий ведет Технический комитет ISO/TC 229, в составе которого созданы четыре рабочие группы:

- РГ1. Терминология и определения терминов;
- РГ2. Методы измерения и их характеристика;
- РГ3. Аспекты здоровья и безопасности;
- РГ4. Спецификации наноматериалов.

Нанотехнологии, обеспечивающие возможность создания наноматериалов, и сами наноматериалы, обладающие качественно новыми функциональными и эксплуатационными свойствами, являются приоритетными объектами развития современного материаловедения.

Используя нанотехнологии, можно не только создавать новые наноматериалы, но и осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие наноструктурные системы, в которых проявляются в явном виде последствия атомного строения, обычные физические константы становятся переменными величинами, физические и особенно физико-химические процессы приобретают специфические черты [29].

Что касается стандартизации наноматериалов и нанотехнологий, то учитывается тот факт, что начало XXI века ознаменовалось революционным началом их развития. Наноматериалы и нанотехнологии уже используются в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине). Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Некоторые эксперты даже предсказывают, что XXI век можно будет назвать веком нанотехнологий [17].

Вышесказанное убеждает, что не случайно развитые страны мира начали разрабатывать и внедрять государственные и международные нанотехнологические стандарты, эффективно и на современном уровне обеспечивающие создание и контроль новых материалов и изделий из них с уникальными свойствами. Среди указанных стран следует в первую очередь назвать Соединенные Штаты Америки, такие страны Европейского Союза, как Франция, Германия, Швейцария, Нидерланды и Великобритания, объединенные в ISO. К числу этих стран присоединяются страны-члены ISO Россия и Украина.

4.2 Стандартизация наноматериалов и нанотехнологий в России

В России выполняется Государственная рамочная программа «Развитие в Российской Федерации работ в области нанотехнологий и наномате-

риалов». Целью программы является организация работ по координации создания и развития научной, технической и технологической базы в области нанотехнологий и наноматериалов в Российской Федерации.

Успешное выполнение научно-исследовательских и технологических работ невозможно без учета достижений в области стандартизации нанотехнологий и наноматериалов. В России в 2005 году создан Технический комитет по стандартизации в области нанотехнологий. Одной из первоочередных задач указанных российского комитета является внедрение в отечественные науку и промышленность соответствующих международных стандартов, разрабатываемых ISO.

Стратегия развития российской нанотехнологической индустрии реализуется с 2007 года. Согласно стратегии, суммарный объем производства продукции российской нанотехнологической индустрии к 2018 году должен составить 900 миллиардов рублей.

В целях реализации государственной политики в сфере нанотехнологий и развития инновационной инфраструктуры создана государственная корпорация (ныне ОАО) "Российская корпорация нанотехнологий" (далее – Роснано). Она рассматривает и финансирует следующие виды проектов:

- производственные проекты – инвестиции в создание или масштабирование производств товарной продукции в сфере нанотехнологий;
- инфраструктурные проекты – инвестиции в объекты, от которых непосредственно зависят темпы роста и эффективность nanoиндустрии, в частности в объекты производства сырья и полупродуктов для реализации нанотехнологий, создание инновационно-технологических и технопарков, формирование информационной (базы данных и знаний, информационные центры) и нормативно-правовой;
- проекты НИР/НИОКР – инвестиции в доведение идей и научно-технических разработок до технологий, готовых к использованию в производственных проектах;
- образовательные проекты – инвестиции в создание и функционирование обучающих центров и программ, обеспечивающих необходимый кадровый потенциал для развития научно-технических основ и создания нанотехнологических производств.

Создается проект плана мероприятий «по формированию институциональных условий для масштабного наращивания объема производства новых видов продукции nanoиндустрии и выхода профильных российских компаний на мировой рынок высоких технологий». Ответственными исполнителями по этому мероприятию кроме ОАО «Роснано» являются Росстандарт, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» и Министерство образования и науки.

Вопрос усовершенствования стандартов осуществляет в основном дирекция стандартизации «Роснано». В настоящее время совместно с предприятиями nanoиндустрии ведется работа по следующим направлениям:

- актуализация программы стандартизации в наноиндустрии;
- разработка национальных и предварительных национальных стандартов, сводов правил, нормативных документов организации, в том числе на основе гармонизации с международными и зарубежными стандартами;
- пересмотр действующих нормативных документов;
- внесение изменений в перечни стандартов, необходимых для применения и исполнения технических регламентов.

На базе ОАО «Роснано» создан Технический комитет по стандартизации «Нанотехнологии» (ТК 441). Цель создания – организация и проведение работ по национальной, региональной и международной стандартизации в области деятельности, связанной с разработкой, изготовлением, оборотом, утилизацией, безопасностью наноматериалов, метрологическим обеспечением наноиндустрии, а также с классификацией и определением терминов в сфере нанотехнологий.

В настоящее время в России уже существует более 100 национальных стандартов в области наноиндустрии, 45 из которых соответствуют международным требованиям. Корпорация «Роснано» продолжает активно разрабатывать новые стандарты в области нанотехнологии. Завершается разработка 62 стандартов, предполагается начать разработку еще 73 стандартов.

Все работы ведутся согласно одобренной Правительством РФ Программе разработки стандартов для наноиндустрии. Программа предполагает создание стандартов по следующим актуальным направлениям: энергоэффективность, машиностроение, информационные технологии, производство изделий микро- и нанoeлектроники, переработка сырьевых ресурсов (газ, нефть, минеральное сырье и т.д.), медицина и здравоохранение, контроль и улучшение окружающей среды, жилищно-коммунальное хозяйство и строительство, агропромышленный комплекс.

Приказом Федерального агентства по техническому регулированию в декабре 2011 года в России введен в действие стандарт ГОСТ Р 54622 – 2011 «Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастицы, нановолокно и нанопластины». Указанный стандарт идентичен международному стандарту ISO/TS 27687:2008.

С 01 апреля 2014 г. введены в действие еще два стандарта: ГОСТ Р 55416 -2013 «Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения» (идентичен ISO/TS 80004-1: 2010) и ГОСТ Р 55417-2013 «Нанотехнологии. Часть 3. Нанообъекты углеродные. Термины и определения» (идентичен ISO/TS 80004-3: 2010).

4.3 Наноматериалы и безопасность человека

Наноматериалы как природные, так и возникшие в результате деятельности человека на людей в той или иной степени воздействуют посто-

янно. По мере развития нанотехнологий возникла новая наука – нанотоксикология, изучающая воздействие созданных наноустройств и наноструктур на живой организм. Разработаны специальные регламенты и методологии оценки рисков [30].

Акцентируется внимание на взаимодействии синтезированных наноматериалов с биологической средой. В Германии проведены соответствующие работы на наночастицах оксидов металлов (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2) и на углеродных наноматериалах (многостенные углеродные нанотрубки и технический углерод). Рассмотрены уровни воздействия и возможные пути попадания наночастиц в организм; биофизическая модификация поверхности наноматериала и агломерация в среде клеточных культур; токсичность *in vitro* (жизнестойкость клеток, генотоксичность, воспаление) и *in vivo*; ранжирование потенциальной опасности материалов.

Установлено, что основным путь воздействия – это вдыхание. Наибольшую опасность представляет профессиональное воздействие биостойких наночастиц, поэтому на рабочих местах необходимо применять технические меры защиты. Бытовые товары характеризуются низким уровнем воздействия и низкой опасностью. Исключение представляют некоторые косметические товары с высоким уровнем воздействия. При их использовании необходимо контролировать поступление в организм и изучать возможный вред для здоровья.

Для того, чтобы правильно оценить токсичность, необходимо тщательно изучить наноэффекты на системном и клеточном уровне. Наночастицы могут попасть в организм при деградации нанокомпозита (из его объема или с поверхности) как «пыль» порошка – в виде аэрозолей или суспензии.

Некоторые из исследованных материалов оказались токсичными, другие (SiO_2 , ZrO_2 , СВ) не вызывают никаких изменений даже при высокой концентрации аэрозолей. По убыванию токсичности наноматериалы располагаются в следующей последовательности: МСНТ \gg CeO_2 , ZnO $>$ TiO_2 $>$ SiO_2 , ZrO_2 , СВ.

Один из важных выводов исследователей – при определении риска для человека недостаточно охарактеризовать исходный наноматериал. Необходима дополнительная информация о модификации поверхности и агломерации в конкретной биологической среде. Эти два свойства определяют биокинетику, биораспределение и выделение наноматериалов из организма. Изучение биофизических свойств позволит улучшить стратегию тестирования и обеспечить производство безопасных для человека наноматериалов. Существенную роль в вопросах тестирования должна сыграть стандартизация наноматериалов.

Контрольные вопросы

1. Принципы деятельности международных стандартов ISO.

2. Содержание международных стандартов стандартов ISO.
3. Стратегия развития российской нанотехнологической индустрии.
4. Стандартизация наноматериалов и нанотехнологий в России.
5. Особенности взаимодействия синтезированных наноматериалов с биологической средой.
6. Наноматериалы и безопасность человека.

5 Стандарты ISO

5.1 Утвержденные стандарты ISO

При оценке наиболее важных исследований, которые могут серьезно повлиять на экономическое и социальное развитие стран в долгосрочной (15–20 лет) перспективе, эксперты в настоящее время на первое место ставят направление по разработке нанобиотехнологий и развитию материаловедения для медицины (биоматериалы, совместимые с человеческим организмом), созданию комплекса инструментов и элементов устройств и приборов медицинского назначения, разработке новых медицинских диагностических систем. Еще одним перспективным направлением является разработка наноприборов, нанороботов, в том числе для хирургических операций в сосудах и отдельных клетках организма [31].

ISO утвердила для использования три нижепредставляемых нанотехнологических стандарта, предназначенных для применения в медицине.

5.1.1 ISO 10801:2010. Nanotechnologies – Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/ condensation method (Нанотехнологии – образование методом испарения/конденсации металлических наночастиц для тестирования ингаляционной токсичности)

Наноразмерные частицы могут воздействовать на человека при приеме пищи, через кожу и при ингаляции (вдыхании). Ингаляция реализуется в результате прохождения газофазных и парофазных процессов, загрязнения воздуха на рабочем месте при осаждении или восстановлении продукта, при обращении с последним, а также после восстановительной обработки и упаковки.

Для изучения ингаляционной токсичности пригодны аэрозоли золотых и серебряных наночастиц с размерами до 100 нм. Рассматриваемый стандарт устанавливает требования и рекомендации по созданию аэрозолей серебра методом испарения/конденсации. Протокол испытаний созданных частиц должен включать следующее:

- полную идентификацию исходного материала изготовленных наночастиц (код производителя, номер каталога или состава, номер партии или дата изготовления, торговая марка и т.д.);
- процедуры подготовки проб для испытаний;
- количественные показатели размерного распределения наночастиц.

Экспериментальная установка для исследования ингаляционной токсичности (рис. 5.1) представляет собой корпус диаметром 70 мм и длиной 140 мм. Общий нагревательный элемент размером 50×5×1,5 мм способен нагревать поверхность до 1500 °С с локальной площадью нагрева 5×10 мм. При 85В область нагрева имеет максимальную температуру 1140 °С. В

этой области располагается исходный серебряный металл (с чистотой 99,99 %). Он испаряется с поверхности керамического нагревателя и превращается в наночастицы в потоке газа-носителя.

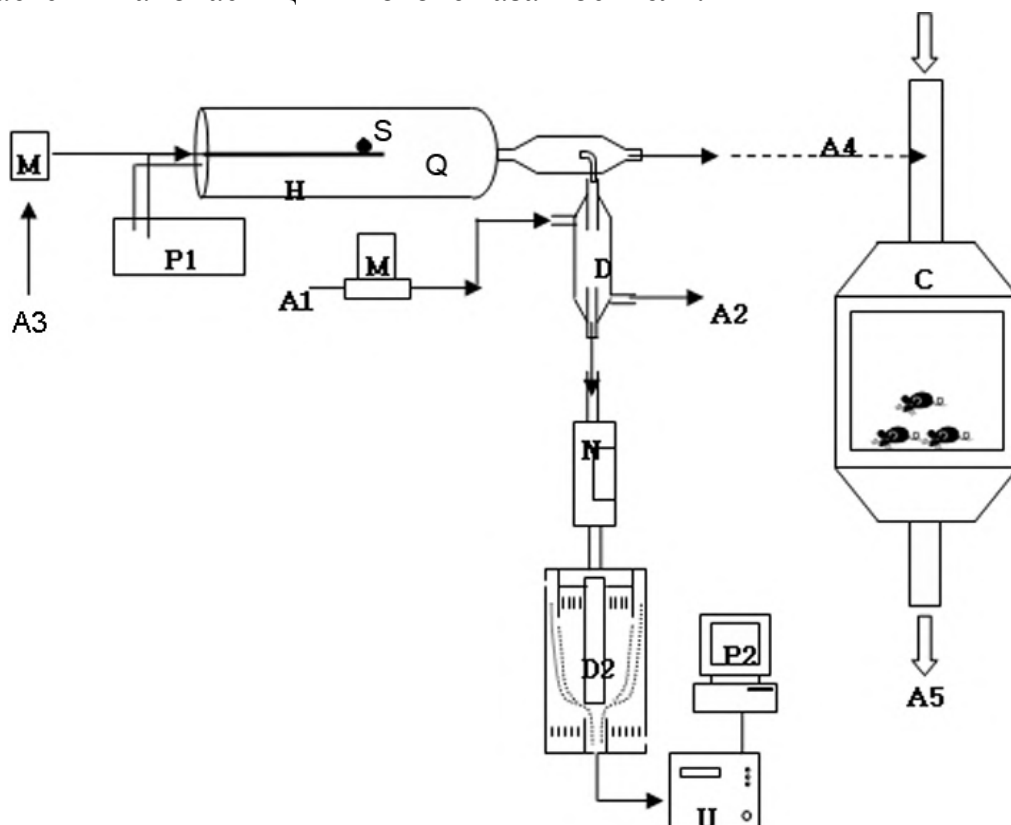


Рис. 5.1. Схема экспериментальной установки для исследования ингаляционной токсичности:

A1 – фильтрованный воздух, подача 200 л/мин; A2 – избыточный воздух; A3– сухой фильтрованный воздух; A4 – воздух, содержащий наночастицы; подача 22 л/мин; A5 – отработанный воздух, выпуск 222 л/мин; M – контроллер массового расхода; P1 – источник питания; Q – кварцевая трубка; H– керамический нагреватель; S – исходный материал; D – дилутор; N – нейтрализатор (210Po); D2 – дифференциальный классификатор электрической подвижности; U – счетчик конденсированных частиц; P2 – персональный компьютер; C – ингаляционная камера

Из-за относительно небольшой поверхности нагрева и короткого времени пребывания газа-носителя в зоне нагрева полученная аэрозоль быстро охлаждается, в тонкой области вблизи поверхности нагревателя зарождаются наночастицы. Термофоретическая сила, положительная униполярная электрическая сила и диффузионное перемешивание способствуют формированию неагломерированных сферических наночастиц. Они вытекают с газом-носителем, процесс коагуляции частиц быстро затухает за счет закалки и в результате ослабляющего действия низкой температуры газа-носителя. В качестве газа-носителя используется сухой фильтрован-

ный воздух, его ламинарный поток поддерживается на уровне подачи 22 л/мин с помощью контроллера массового расхода **М**.

Воздух, доставляемый в ингаляционную камеру **С**, должен быть пригодным для дыхания подопытных животных, с адекватным содержанием кислорода не менее 19 %. Приточный воздух как к генератору, так и к ингаляционной камере должен быть свободен от масла, летучих соединений и других загрязняющих веществ, для чего его необходимо пропустить через высокоэффективный воздушный фильтр в целях удаления аэрозолей, в том числе наночастиц, пыли и микроорганизмов.

Должны быть соблюдены все требования локальной безопасности. Контакт с горячими поверхностями и электрическими проводниками необходимо предотвратить. Газ, выбрасываемый в атмосферу из системы, пропускается через высокоэффективный воздушный фильтр. Не должно быть заметных утечек в атмосферу из аэрозольного генератора.

Размерное распределение наночастиц серебра определяется с помощью системы анализа дифференциальной мобильности и счетчика конденсированных частиц **U**.

Для долгосрочных исследований начальная насыпная навеска серебра составляет 160 мг. Геометрический средний диаметр наночастиц и его геометрическое стандартное отклонение, полученные при такой загрузке, составляют 14 нм и 1,6 нм соответственно.

Требования к изготавливаемым наночастицам включают соблюдение их размеров и чистоты. Геометрический средний диаметр наночастиц должен быть менее 100 нм. Это достигается прежде всего путем регулирования скоростей испарения и конденсации металла и времени пребывания в каждой из зон реактора. Должна быть установлена чистота частиц, которые должны соответствовать техническим требованиям исследования. Предпочтительно, чтобы до начала исследования должны быть определены уровень чистоты опытного образца и, по возможности, наименование и количество неизвестных примесей и загрязнений.

Для определения ингаляционной токсичности существенное значение имеет контроль размерного распределения частиц и общей массовой концентрации частиц. Соответствующий метод контроля должен обеспечивать практически непрерывный мониторинг, основанный на скорости сканирования классификационных и показывающих приборов, с временным разрешением, необходимым для проверки стабильности генератора наночастиц. Точность измерений размеров и концентрации частиц должна быть достаточной для определения токсичности наночастиц.

Размерное распределение частиц зависит от температуры нагревателя (рис. 5.2). Представленные данные получены при расходе газа-носителя 4 л/мин, который должен быть постоянным.

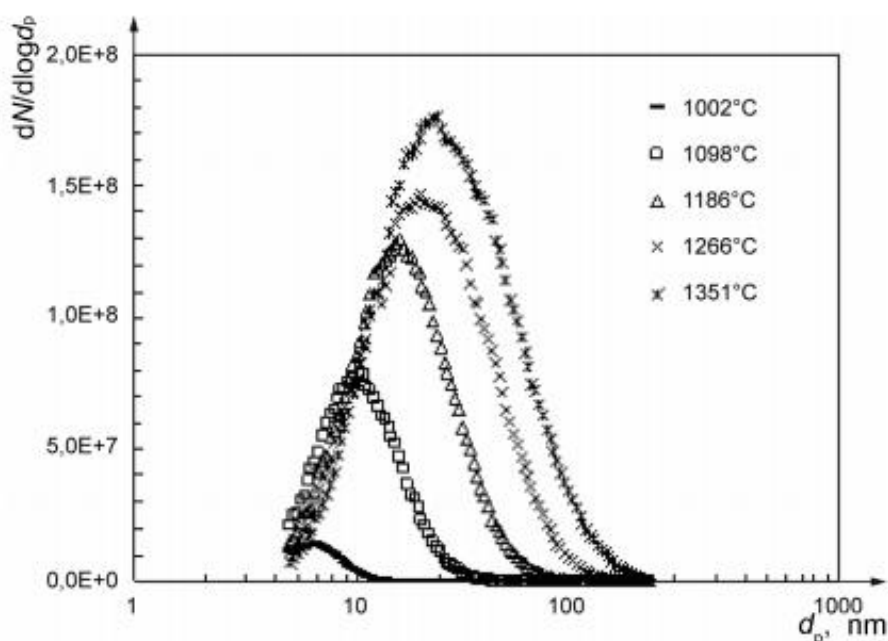


Рис.5.2. Размерное распределение генерируемых серебряных наночастиц при использовании различных температур поверхности обогревателя:

$dN / d\log d_p$ – количество частиц в см^3 ; d_p – изменяющийся диаметр

При различных температурах нагревателя наночастицы имеют сферическую форму и не агломерированы. Однако, поскольку частицы, зародившиеся на небольшой поверхности нагревателя, вытекают с воздушно-носителем, коагуляция частиц быстро уменьшается за счет закалки и эффекта разжижения. Кроме того, термофоретическая сила около исходного материала, положительная однополярная электрическая сила и диффузионное перемешивание в результате локального высокотемпературного градиента способствуют формированию неагломерированных сферических наночастиц.

Анализ размера наночастиц должен быть выполнен до взаимодействия системы, образующей наночастицы, с ингаляционной камерой. Это необходимо, чтобы определить количественную концентрацию, размерное распределение наночастиц и стабильность генерируемого аэрозоля. Размеры частиц и их морфология контролируются с помощью просвечивающего или сканирующего электронного микроскопа.

Для оценки воздействия на здоровье наноразмерные частицы доставляются в ингаляционную камеру с экспериментальными животными, которые впоследствии проверяются на ингаляционную токсичность. Метод образования наночастиц серебра должен обеспечивать последовательное распределение диаметров частиц и стабильные числовые концентрации, подходящие как для краткосрочных, так и долгосрочных исследований ингаляционной токсичности.

Концентрация наночастиц серебра является стабильной в течение 90-дневного исследования ингаляционной токсичности. Одновременно с контролем концентрации должны контролироваться внутренняя и поверхностная чистота наночастиц на соответствие техническим требованиям к процессу исследования.

Описанный метод не ограничивается наночастицами серебра и может быть использован для производства/образования золотых или других металлических наночастиц, имеющих подобную температуру плавления и скорости испарения.

5.1.2 ISO 10808:2010. Nanotechnologies – Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing (Нанотехнологии – определение характеристик наночастиц в ингаляционных камерах для тестирования ингаляционной токсичности)

Число нанотехнологических потребительских продуктов, содержащих наночастицы серебра, золота, углерода, оксида цинка, диоксида титана и кремнезема, растет очень быстро. В целях проведения изучения наноразмерных частиц на ингаляционную токсичность необходим контроль концентрации, размера и распределения наноразмерных частиц в ингаляционной камере.

Настоящий международный стандарт предлагает набор контролируемых камер тестирования ингаляционной токсичности и соответствующую систему анализа дифференциальной мобильности. Последняя необходима для определения числа частиц, размера, распределения, площади поверхности и расчетной дозы массы, а также морфологического исследования и для определения химического состава. Стандарт также включает в себя обычный дозиметрический контроль массы и другой физико-химический контроль для использования, когда это будет сочтено необходимым, параметра, определяющего токсичность. Этот метод оценивает площадь поверхности наноразмерных частиц, массовую дозу, распределение частиц, состав и дисперсность.

Стандарт устанавливает требования и дает рекомендации относительно характеристик наночастиц, взвешенных в воздухе ингаляционных камер, в целях исследования ингаляционной токсичности с учетом массы частиц, распределения по размерам, количественной концентрации и состава.

Предложенная схема установки распределения трех различных концентраций наночастиц позволяет исследовать токсичные эффекты ингаляции наночастиц серебра, полученных из чистой серебряной (99,99 % по объему) проволоки (рис. 5.3). Были использованы дилутор (тип Venturi) и отводящий зонд интегральных частиц, состоящий из двух концентрических цилиндров, где пространство между трубами обеспечивает проход

[illegible]

S – система анализа дифференциальной мобильности (САДМ); В – классификатор дифференциальной электрической мобильности (КДЭМ); N – нейтралезер (^{210}Po); P – персональный компьютер; U – счетчик ультратонких конденсированных частиц (СУКЧ); D – дилутор; G – генератор наночастиц; H – HEPA-фильтр; M – контроллер течения массы (КТМ); C1 – ингаляционная камера, контроль; C2 – ингаляционная камера, низкая концентрация; C3 – ингаляционная камера, средняя концентрация; C4 – ингаляционная камера, высокая концентрация; F – пылевой фильтр; E – вытяжной вентилятор; Z – химический скруббер; A1 – чистый, предварительно отфильтрованный воздух; A2 – сухой фильтрованный воздух; A3 – воздушный фильтр HEPA 200 л/мин; A4 – наночастицы в воздухе при 30 л/мин; A5 – чистый вытяжной воздух; — — — — высокая концентрация наночастиц; — . — . — — средняя концентрация наночастиц; — .. — .. — — низкая концентрация наночастиц

61

го потока, поток отводимого газа через отверстие также увеличивается. Система в этом случае производит наночастицы в различных концентрациях (высокая, средняя и низкая) в трех отдельных камерах. Пробы образцов извлекали, используя тот же принцип, переводя пробы в дилуторы. Отбор проб из каждой камеры контролировался электромагнитным клапаном коллектором перед САДМ.

Температура и влажность внутри ингаляционной камеры и как можно ближе к зоне дыхания должны практически постоянно контролироваться.

Распределение наночастиц по размерам было определено непосредственно в каждой отдельной камере с отличающейся концентрацией наночастиц (рис. 5.4). Измерения проводились с использованием САДМ, содержащей нейтрализатор заряда полония-210, анализатора дифференциальной подвижности и счетчика конденсированных частиц. Режимы генератора наночастиц: приложенное напряжение – 85 В (при 1130 °С) и расход при воздушном течении – 30 л/мин.

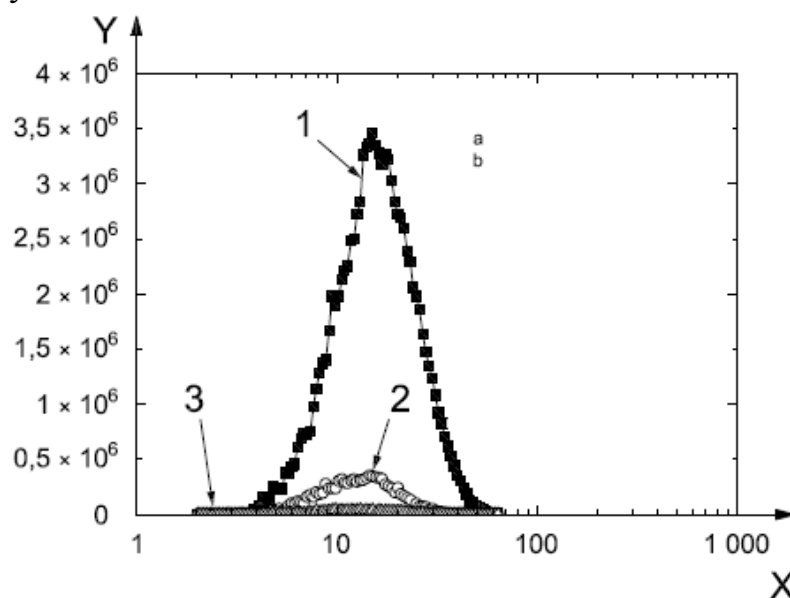


Рис. 5.4. Распределение частиц серебра по размерам в камерах с высокой, средней и низкой концентрацией частиц, логарифм-линейная шкала:

X – текущий диаметр, D_p (нм); Y – $dN/d\log(D_p)$, частиц/см³; a, b – скорость течения в дилуторах – 5,75 л/мин; 1 – фракция высокой концентрации; 2 – фракция средней концентрации; 3 – фракция низкой концентрации

Точная характеристика действия испытуемого вещества имеет важное значение для исследования ингаляционной токсикологии. Целью токсикологии ингаляционных наночастиц является установление количественных соотношений между наблюдаемыми токсикологическими результатами и метрической дозой, используемых в терминах физических и химических свойств исследуемого вещества.

Должны быть определены специфические химические и физические свойства наночастиц. Состав наночастиц, количественная и массовая концентрации, медиана и средний размер, размерное распределение, площадь поверхности, электрический заряд, характер поверхности, гигроскопичность и форма могут быть важными параметрами для дозиметрии.

При разработке системы генерации наночастиц и до взаимодействия с экспозиционной камерой или камерами должны быть выполнены измерения, чтобы проверить чистоту состава аэрозольных частиц и установить стабильность. Во время экспозиционных тестов анализ должен проводиться постоянно и/или с перерывами в зависимости от методов анализа, чтобы определить последовательность распределения частиц по размерам, не нарушая ингаляционного воздействия.

Таким образом, относительно наночастиц должны быть получены следующие данные:

- распределение наночастиц, средний геометрический диаметра и геометрическое стандартное отклонение в каждой экспозиционной камере;
- морфология частиц с помощью ПЭМ или СЭМ с адаптацией ISO 10312;
- количественная концентрация (в виде частиц на кубический сантиметр) в каждой экспозиционной камере с использованием САДМ и т.д.;
- массовая концентрация наночастиц в каждой экспозиционной камере, измеряемая мембранным фильтром (микрограмм на м³);
- химический состав наночастиц.

Размер частиц и измерения концентрации в зоне дыхания животного должны быть точными при проверке токсичности.

Температура, при которой проводится испытание, должна поддерживаться на уровне 22 °C (± 3 °C). Относительная влажность должна поддерживаться в диапазоне 30–70 % .

Давление в камере должно оставаться отрицательным (на 5 мм водяного столба), чтобы предотвратить утечку за пределы испытуемых границ.

Давление при носовом дыхании должно быть слегка положительным, чтобы быть уверенным, что животные будут обеспечены правильным положением.

Приточный воздух должен обеспечивать адекватное содержание кислорода не менее 19 %, а также единые условия для всей экспозиции камеры.

В результате исследований должны быть получены следующие данные:

- площадь поверхности;
- объем наночастиц;
- форма и дисперсность с помощью ПЭМ- и СЭМ-изображения;
- химический состав поверхности с помощью рентгеновского анализа или электронной спектроскопии;

– электрический заряд на частицах.

5.1.3 ISO 29701:2010. Nanotechnologies – Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems – Limulus amoebocyte lysate (LAL) test (Нанотехнологии – анализ образцов наноматериалов на содержание эндотоксина в случае in vitro систем – анализ с использованием Limulus amoebocyte lysate: водный экстракт кровяной клетки)

Эндотоксин – часть внешней мембраны клетки оболочки грамотрицательных бактерий. Эндотоксины, содержащие активные липополисахариды, входят в состав наружных мембран клеточных стенок бактерий, таких как кишечные палочки, сальмонеллы, шигеллы и др. Эндотоксины могут вызвать целый ряд системных реакций у млекопитающих, включая человека, такие как лихорадка, диссеминированное внутрисосудистое свертывание крови, артериальная гипотензия, шок и смерть. Эндотоксины присутствуют в обычной среде и могут загрязнять исследуемые наноматериалы.

Что касается приготовления порошковых образцов для испытания на загрязнение, то дисперсии могут быть получены одним или несколькими из следующих способов: ручным шлифованием, механическим фрезерованием, при ультразвуковой обработке. Испытуемый образец должен быть проверен сразу после приготовления.

Рассматриваемый стандарт представляет рекомендации по применению LAL-теста к образцам наноматериалов, диспергированных в жидкой среде, например воде, сыворотке или реакционной среде. Эндотоксины активируют в LAL движущую силу, которая вызывает в конечном итоге образование геля-тромба. Это образование определяется при перевороте пробирки, но переворот не должен вызывать вытекания геля. Гель-тромбный метод предполагает использование эндотоксина в виде лиофилизированного порошка. Приготавливаются растворы эндотоксина в воде четырех концентраций – $0,25\lambda$, $0,5\lambda$, λ и 2λ , где λ – маркировочная чувствительность, выраженная в ЭЕ/мл. Здесь ЭЕ – эндотоксиновая единица; нормативная единица активности эндотоксина. Гель-тромбный метод позволяет измерять величину $\lambda=0,015$ ЭЕ/мл.

Самую низкую концентрацию называют конечной концентрацией. В качестве конечной концентрации в исследуемом образце должна быть представлена среднегеометрическая концентрация эндотоксина. Среднее геометрическое из четырех конечных концентраций «с» в калибровочном нормативе определяется как чувствительность LAL-реагента в воде, свободной от эндотоксина, следующим образом:

$$c = \text{antilog} \left(\frac{\sum e}{f} \right), \quad (5.1)$$

где $\sum e$ – сумма конечных концентраций использованной серии растворов,

f – число измерений.

Чувствительность *LAL*-реагента в воде, свободной от эндотоксина, должна быть в пределах от $0,5\lambda$ до 2λ .

5.2 Временные стандарты ISO

ISO подготовила и опубликовала 34 временных стандарта. Они имеют следующие виды:

- технический доклад (ISO/TR) – является вполне информативным по характеру проектом стандарта, который может быть опубликован по решению технического комитета, принятому простым большинством голосов;

- технические требования (ISO/TS) – принимаются к публикации в результате соглашения между членами технического комитета при одобрении большинством в 2/3 от участвующих в голосовании.

5.2.1 ISO/TS 10797:2012. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании просвечивающей электронной микроскопии)

Диаметры ОСУНТ обычно находятся в диапазоне от менее 1 нм до более 5 нм. Их длина может значительно варьироваться и достигает величины больше, чем 10 мм. Образцы ОСУНТ переплетены, т. е. большое количество индивидуальных нанотрубок образуют так называемые пучки, диаметры и длины которых значительно больше, чем у отдельных трубок. Расстояние между слоями в МСУНТ близко к расстоянию между слоями графена в графите, приблизительно 0,34 нм.

Одностенные углеродные нанотрубки являются бесшовными цилиндрами, полученными из гексагональной решетки (одного атомного слоя графенового листа). Уникальные особенности строения углеродных нанотрубок были выявлены с помощью ПЭМ с высоким разрешением. Этот микроскоп помимо изображений может дать морфологические и структурные особенности, качественную оценку чистоты образцов ОСУНТ, показать структуру графеновой стенки, дефекты, диаметр, длину, размер пакета и его ориентацию, а также наличие материалов и наночастиц.

На основе этого в стандарте устанавливаются методы для характеристики морфологии ОСУНТ и определения элементного состава материалов в образцах с ОСУНТ, используя просвечивающую электрон-

ную микроскопию и химический анализ за счет рентгеновской спектроскопии.

Углеродные нанотрубки – опасные материалы, поэтому очень важно соблюдать соответствующие правила техники безопасности, связанные с обработкой, подготовкой, использованием и реализацией ОСУНТ-материалов и образцов. Должны быть использованы средства индивидуальной защиты (разовые перчатки, защитные очки, халаты, фильтровые респираторы и т.д). Образцы препаратов должны храниться в вентилируемом вытяжном шкафу или в специальном ящике, оснащенном воздушными фильтрами, чтобы избежать вдыхания ОСУНТ-материала.

Коммерчески доступные образцы ОСУНТ, как правило, имеют вид сухого порошка или жидкой суспензии. Для подготовки проб, визуализации и измерений играет важную роль выбор сетки ПЭМ. Рекомендуется регулярная медная сетка диаметром 3,05 мм с размерами ячеек 200 меш. Подходят молибденовые сетки или сетки из карбида кремния, если есть необходимость работать при высоких температурах. К верхней поверхности сетки ТЭМ острой иглой или узким пинцетом прикрепляется очень небольшое количество (около 0,01 мг) материала ОСУНТ. На вершину сухого образца, загруженного на сетку, помещается капля органического растворителя (пропанол или бутанол), который по мере испарения позволяет "подтянуть" сухой ОСУНТ к нижней поверхности сетки. Сухие ОСУНТ можно сначала суспензировать в растворителе и затем превращать их в сухую тонкую пленку, которая осаждается на сетке ПЭМ. Это позволяет улучшить адгезию ОСУНТ с сеткой ПЭМ. В качестве образца используются также жидкая суспензия ОСУНТ. Перед нанесением на сетку ОСУНТ разделяются ультразвуковой обработкой при комнатной температуре. Еще одним способом подготовки образцов является внедрение нанотрубок в эпоксидную или пластиковую матрицу, а затем резкой изготавливаются тонкие ломтики, хотя при изготовлении образцов некоторые из ОСУНТ повреждаются и удаляются из образца.

Для наблюдения под микроскопом общей картины размещения материала используется большое (больше 1 мкм) поле обзора, для измерения отдельных элементов нанотрубок – малое (меньше 1 мкм) поле обзора. Для определения элементного состава частиц нанометрового размера проводят анализ на энергодисперсивном рентгеновском спектрометре.

При представлении и интерпретации результатов анализа целесообразно привести данные относительно оценки чистоты материала. Примеси, присутствующие в образцах ОСУНТ, состоят из аморфного углерода, углеродистых материалов, металлов, оксидов металлов и других возможных элементов, таких как сера, хлор и др. Оценка чистоты должна проводиться в больших и малых полеобзорных изображениях (рис. 5.5).

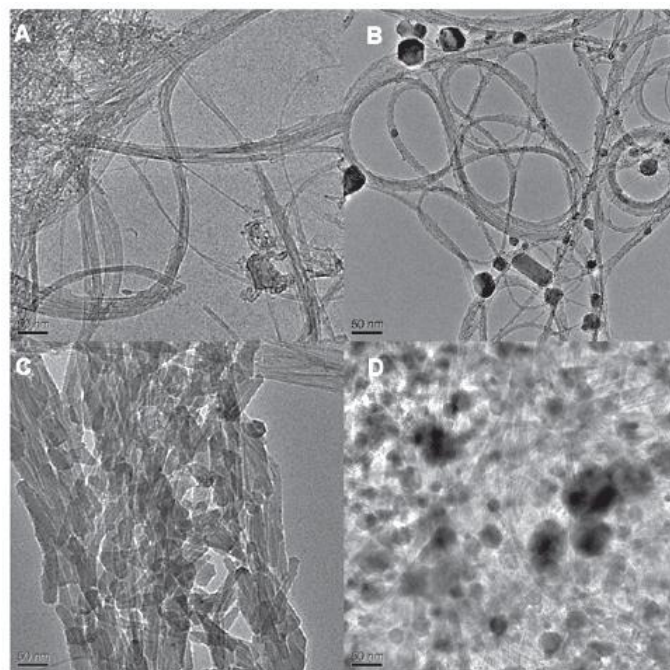


Рис. 5.5. Микрофотографии большого поля изображения для оценки чистоты пучков нанотрубок диаметром от 5 до 40 нм

Стенки трубки обычно неровные, могут иметь разрывы в нескольких местах, в некоторых местах к трубке пристает дополнительный материал (эллиптический объект в левой центральной части и бесструктурный наплыв на нижней стенке ОСУНТ). По длине трубка имеет несколько изгибов и дырок. В местах последних отсутствуют атомы углерода. Части стенки, которые хорошо выглядят и дают хороший контраст, считаются частями хорошего качества.

Волокновые объекты указывают на наличие типичных пучков ОСУНТ. В дополнение к этой характерной особенности наблюдаются другие объекты. На изображениях видны перекрытия пучков углеродных нанотрубок и большие площадки аморфного вещества, которое может быть либо остаточным носителем катализатора или аморфным углеродным материалом (рис. 5.5, А, D). Около пучков либо на пучках нанотрубок имеются крупные металлические частицы разной формы (рис. 5.5, В). Также показано скопление наностержневого материала на основе графита, которое наблюдалось в некоторых местах пучка (рис. 5.5, С). Наблюдаются индивидуальные нанотрубки, но в очень малой доле по сравнению с комплектной формой.

По рентгеновскому снимку видно, что может наблюдаться последовательность полосовых расстояний между нанотрубками, а диаметр нанотрубки является переменной величиной. Учитывая это, можно вычислить их средний диаметр нанотрубок в пучке (рис. 5.6).

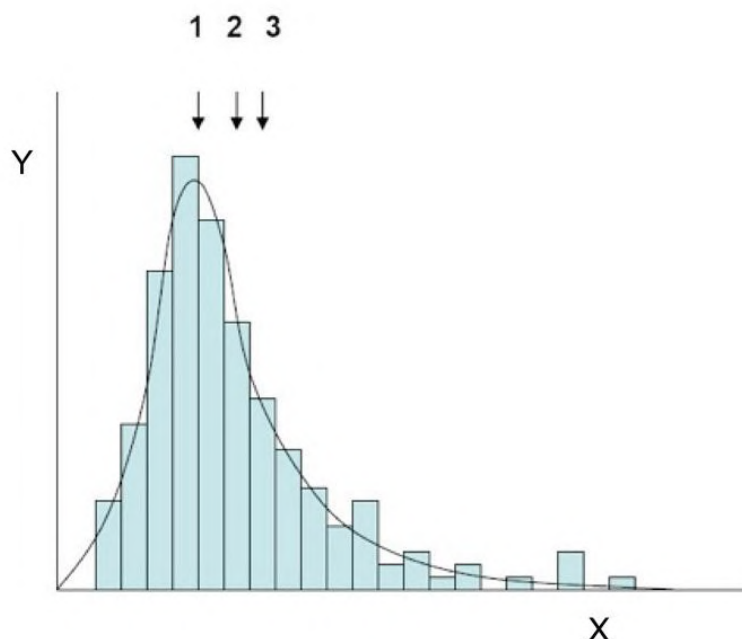


Рис. 5.6. Типичное распределение диаметров нанотрубок:
 X – диаметр; Y – периодичность; 1 – мода; 2 – медианный размер;
 3 – средний размер

В конце стандарта приведены требования к анализу полученных данных и правила интерпретации результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

5.2.2 ISO/TS 10798. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании сканирующей электронной микроскопии и энергетического рентгеновского спектрометрического анализа)

Производство одностенных углеродных нанотрубок осуществляется на основе механизма каталитического роста при использовании металлических наночастиц. Эти наночастицы могут находиться в сырье, из которого производится нанотрубка. Сырьевой материал может также содержать другие примеси в виде неорганических оксидов вместе с различными наноуглеродными образованиями, такими как фуллерены, нанокристаллический углерод и аморфный углерод. Для очистки сырья используются растворители, кислоты и другие химические вещества. Примеси уменьшаются или удаляются во время процесса очистки.

Для установления особенностей, которые связаны с активным взаимодействием углеродных нанотрубок с другими примесями углерода, используется высокоразрешающий СЭМ. Для определения элементного состава катализаторов и других неорганических примесей в материале при-

меняется энергетический дисперсионный рентгеновский спектрометрический анализ (рис. 5.7).



Рис. 5.7. Блок-схема отбора проб

Размер образца, из которого изымается проба, составляет в диаметре 10–25 мм. Пробы могут представлять собой высушенные «коврики» из углеродных нанотрубок, шарики или мягкий агломерированный порошок, рыхлый порошок или мокрый порошок из нанотрубок, предварительно диспергированных в жидкости. Пробы прикрепляются прижатием к двусторонней углеродистой ленте или к индиевой фольге (сухой способ) или наносятся на полированные кремниевые, медные или алюминиевые подложки – мокрый способ (рис. 5.8).

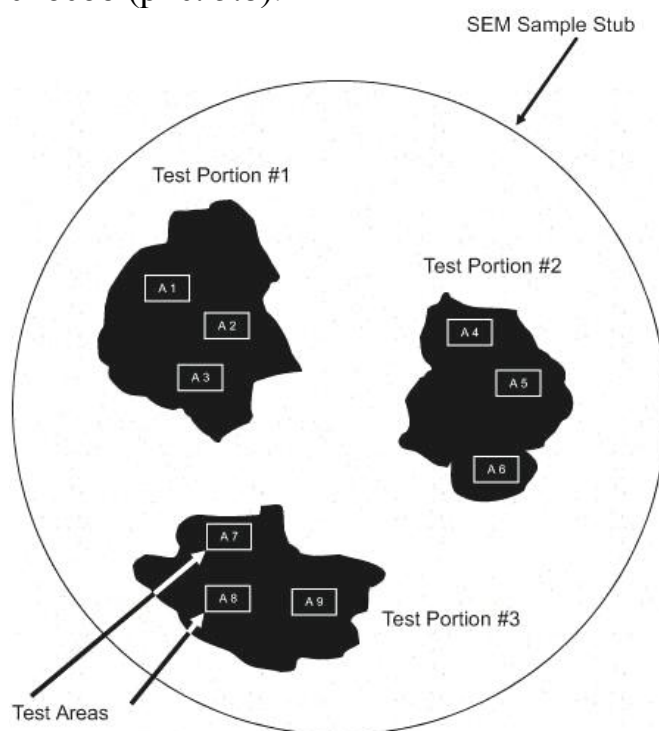


Рис. 5.8. Принципиальная схема отбора проб для СЭМ:
SEM Sample Stub – заготовка для СЭМ; Test Portion – исследуемая часть;
Test Areas – тестируемые площадки

5.2.3 ISO/TS 10867:2010. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании ближней инфракрасной фотолюминесцентной спектроскопии)

Стандарт содержит руководящие принципы для характеристики одностенных углеродных нанотрубок с помощью ближней инфракрасной фотолюминесцентной спектроскопии. В нем представлен также измерительный метод для определения хиральных показателей полупроводниковых углеродных нанотрубок. С помощью этого метода может быть оценена относительная массовая концентрация полупроводниковых нанотрубок в пробе, используя измеренную интегральную фотолюминесцентную интенсивность.

Нанотрубка состоит из одного цилиндрического графенового слоя. Конкретная геометрия нанотрубки определяется в терминах *хирального вектора*, содержащих длину (трубчатый предел) и *хиральный угол* α (в пределах от 0 до 30°). С другой стороны, строение нанотрубки определяется двумя целыми числами, так называемыми индексами хиральности (n , m) (рис. 5.9). Серые индексы использованы для нанотрубок, которые не являются фотолюминесцентными.

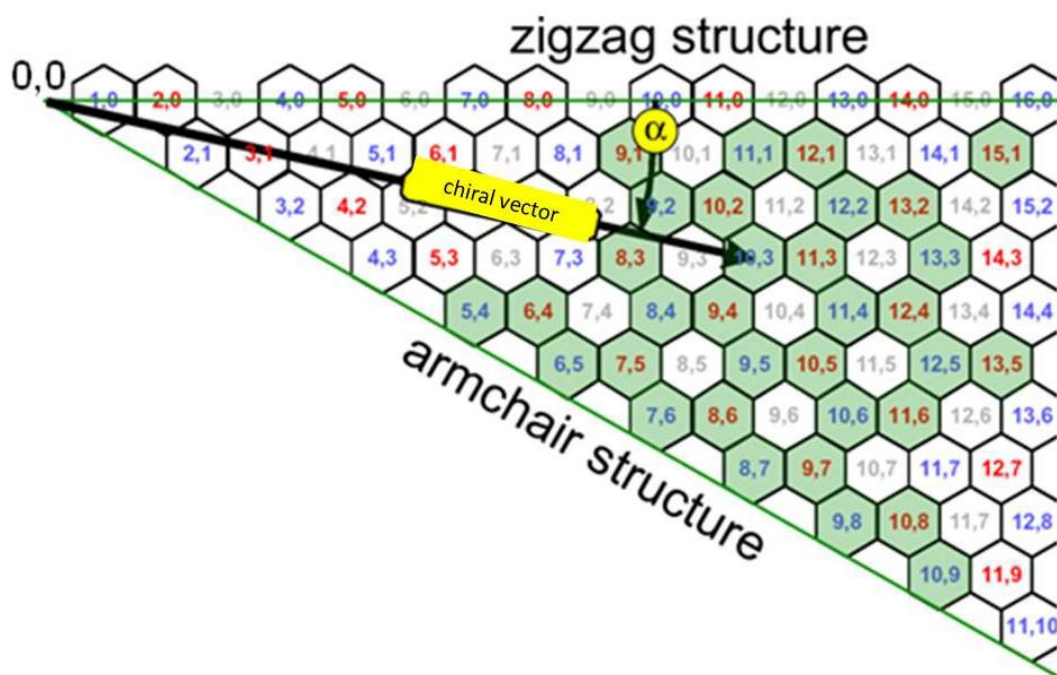


Рис. 5.9. Проиндексированный графеновый лист с хиральным вектором от точки (0,0) до (n, m) для обозначения строения нанотрубки:

zigzag structure – зигзагообразное строение; **armchair structure** – кресельное строение; **chiral vector** – хиральный вектор

Хиральный угол измеряется от прямой, условно проведенной вдоль зигзагообразного строения ($\alpha = 0^\circ$), до хирального вектора. Хиральный

угол в пределах от 0 до 30° определяет *хиральное строение*. Нанотрубка, имеющая максимальный хиральный угол 30°, называется *кабинетной*.

Длина хирального вектора равна окружности трубки πd_t . Диаметр трубки d_t определяется показателями (n, m) :

$$d_t = L / \pi = \frac{\sqrt{3} a_{C-C} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}, \quad (5.2)$$

где L – длина хирального вектора, нм;

a_{C-C} – расстояние между атомами углерода, $a_{C-C} = 0,144$ нм.

Квазиодномерные нанотрубки имеют плотность электронных состояний (рис. 5.10) с острыми пиками, такими как v_1 и v_2 (в валентной зоне) и c_1 и c_2 (в зоне проводимости).

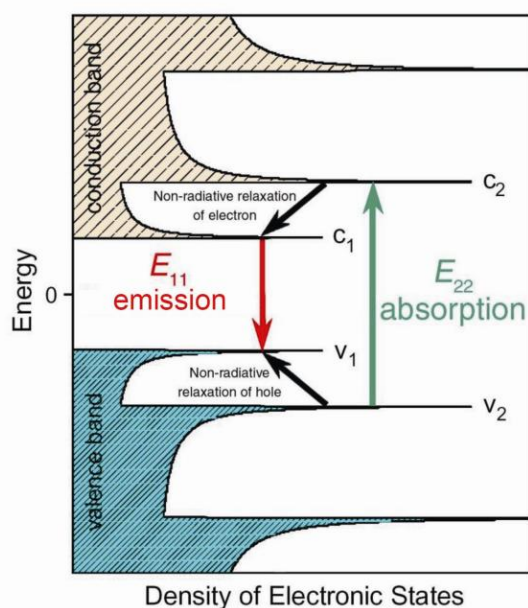


Рис. 5.10. Качественное представление плотности электронных состояний для одностенных углеродных нанотрубок:

Energy – энергия; **Density of Electronic States** – плотность электронных состояний; **E_{11} emission** – энергия эмиссии; **E_{22} absorption** – энергия абсорбции; **valence band** – валентная зона; **conduction band** – зона проводимости; **Non-radiative relaxation of hole** – безызлучательная релаксация дырок; **Non-radiative relaxation of electron** – безызлучательная релаксация электронов

Энергия перехода E оценивается по формуле

$$E = hc/\lambda = h\nu, \quad (5.3)$$

где h – постоянная Планка, $h = 6,626\,070\,040(81) \times 10^{-34}$ Дж·с;

c – скорость света, $c = 3 \times 10^8$ м/с;

λ – длина волны фотона, поглощенного или испускаемого, нм;

ν – положение пика, выраженное в единицах волнового числа, см^{-1} .

В стандарте описаны процедуры обнаружения фотолюминесценции и ее спектроскопии, а также диаметрального распределения нанотрубок.

Для нанотрубок, произведенных методом химического осаждения из паровой фазы, с типичным распределением диаметра от 0,6 до 1,3 нм, пригодным для обнаружения их фотолюминесценции применяется ближнеинфракрасный детектор, покрывающий спектральный диапазон от 800 до 1600 нм. Чтобы обнаружить фотолюминесценцию нанотрубок большего диаметра, произведенных лазерным испарением и электродуговым методом, обычно требуется спектральный диапазон от 1200 до 2000 нм. Указанные методы синтеза одностенных нанотрубок представлены в приложении к стандарту. Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

- все сведения, необходимые для обработки ультразвуком и процессов ультрацентрифугирования;
- тип используемого устройства;
- пиковые позиции излучения и поглощения каждого (n, m) типа полупроводниковых ОСУНТ в образце;
- интегральные фотолюминесцентные интенсивности полупроводниковых ОСУНТ в пробе.

5.2.4 ISO/TS 10868:2011. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок, используя ультрафиолетовую видимую ближнюю инфракрасную (УФ-Вид-БИК) абсорбционную спектроскопию)

Применяемый в стандарте метод спектроскопии может быть использован для измерения межзонных оптических переходов, характерных для углеродистых нанотрубок. Анализ этих оптических переходов обеспечивает качественную и полуколичественную информацию, важную для характеристики образцов нанотрубок, таких как средний диаметр, примеси и доля нанотрубок с металлической проводимостью в общем содержании углеродных нанотрубок в пробе.

Оптическая абсорбционная спектроскопия показывает, что в инфракрасных областях наблюдаются пики абсорбции нанотрубок. Указанная абсорбция связана с коллективными возбуждениями π -электронных систем (π -плазмонов). Эта π -плазменная абсорбция происходит как в нанотрубках, так и в углеродных примесях. Спектр абсорбции состоит из зонных переходов ограниченно проводниковых нанотрубок и нанотрубок с металлической проводимостью и π -плазменной абсорбции (рис.5.11).

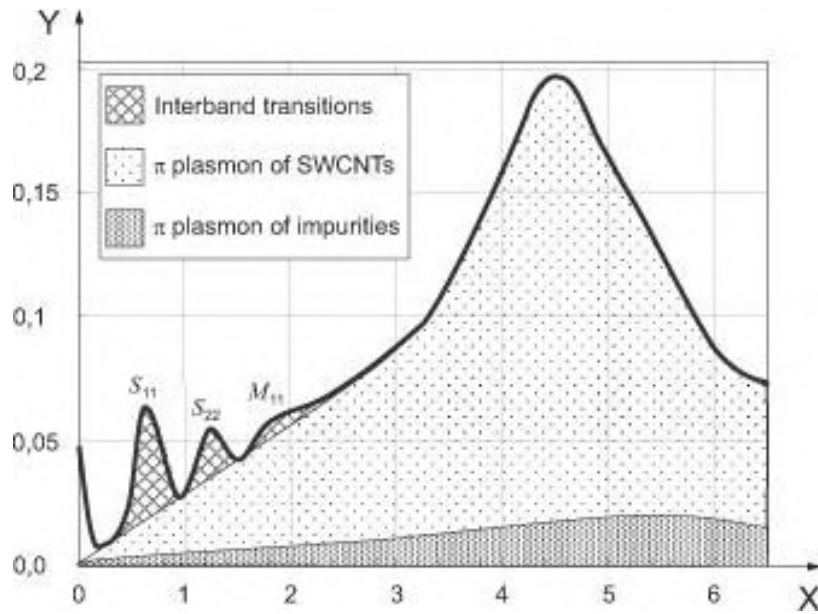


Рис. 5.11. Типовой абсорбционный спектр образца с нанотрубками: **Interband transitions** – зонные переходы; **π plasmon of SWCNTs** – π плазмон ОСУНТ (одностенных нанотрубок); **π plasmon of impurities** – π плазмон примесей; **X – Photon energy (eV)** – фотонная энергия (эВ), **Y - Absorbance (absorbance unit)** – абсорбция (блок абсорбции); S_{11} , S_{22} – первый и второй соответственно межзонные оптические переходы, связанные с полупроводниковыми нанотрубками; M_{11} – первый межзонный оптический переход, связанный нанотрубками с металлической проводимостью

Здесь S_{11} и S_{22} используются в качестве символов абсорбции вследствие первого и второго межзонных переходов полупроводниковых нанотрубок соответственно. M_{11} представляет абсорбцию, образующуюся в результате первого межзонного перехода металлопроводниковых нанотрубок. Энергии, соответствующие электронным переходам, задаются следующими уравнениями:

$$E_g(S_{11}) = \frac{2a\gamma}{d}; \quad (5.4)$$

$$E_g(S_{22}) = \frac{4a\gamma}{d}; \quad (5.5)$$

$$E_g(M_{11}) = \frac{6a\gamma}{d}, \quad (5.6)$$

где a – параметр решетки,
 γ – интеграл перекрытия,
 d – диаметр нанотрубки.

С учетом экспериментальных данных в стандарте предлагаются следующие расчетные формулы:

$$E_g(S_{11}) = \frac{0,96}{d}; \quad E_g(S_{22}) = \frac{1,7}{d}; \quad E_g(M_{11}) = \frac{2,6}{d}.$$

Абсорбция, соответствующая S_{nn} и M_{11} , приводит к площадям пиковой абсорбции $AA(S_{NN})$ и $AA(M_{11})$ и к такому π -плазмону, как $AA(\pi)$. Кроме того, полная абсорбция ($AA(S_{NN}) + AA(\pi)$ или $AA(M_{11}) + AA(\pi)$)

обозначается как AA_t . Поскольку образцы, представляющие интерес, имеют подобные средние диаметры и диаметральные распределения, относительную величину AA (S_{nn}) или AA (M_{11}) совместно с AA_t можно использовать как показатель содержания примесей P_i (S_{nn}) или P_i (M_{11}), который определяется по формуле

$$P_i(S_{nn}) \text{ or } P_i(M_{11}) = AA(S_{nn} \text{ or } M_{11})/AA_t. \quad (5.7)$$

Анализ площадей под пиками обеспечивает показатель отношения нанотрубок с металлом к общему содержанию нанотрубок, который определяется по формуле

$$R_{\text{металл}} = \frac{AA(M_{11})}{AA(S_{11}) + AA(M_{11})}. \quad (5.8)$$

Кроме того, это уравнение может быть преобразовано в уравнение для $R_{\text{металл}}$ как функцию AA (S_{22}) и AA (M_{11}):

$$R_{\text{металл}} = \frac{AA(M_{11})}{12AA(S_{22}) + AA(M_{11})}. \quad (5.9)$$

Протокол испытаний должен содержать информацию о:

- среднем диаметре нанотрубок,
- показателях чистоты и соотношения металлопроводниковых ОУНТ,
- наименовании образца,
- номере партии,
- подготовке образцов (диспергатор и растворитель, ультразвуковая мощность, время обработки ультразвуком, центробежная сила, время центрифугирования, тип ультразвукового прибора – наконечник, сигнал, ванна и т.д),
- типе используемого устройства,
- процедуре анализа (тип межзонного перехода – S_{11} , S_{22} или M_{11} , используемого при каждом анализе; рассчитываемый энергетический диапазон спектра для вывода P_i и $R_{\text{металл}}$).

В стандарте в виде приложений приведены практические примеры по определению диаметров нанотрубок и показателя примесей.

5.2.5 ISO/TR 10929:2012. Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples (Нанотехнологии – характеристика образцов многостенных углеродных нанотрубок: МСУНТ)

МСУНТ используются во многих отраслях промышленности. Материалом МСУНТ является графен. Нанотрубки полезны из-за их уникальных электронных, электромагнитных, тепловых, оптических и механических свойств. Изучена возможность их использования в дисплейных панелях, армированных композиционных материалах, многофункциональных датчиках и элементах новых наноразмерных логических схем.

В стандарте представлены основные размерные параметры и свойства МСУНТ, содержание примесей и освещены основные доступные промышленности методы их определения.

Наружным и внутренним диаметрами МУНТ являются соответственно размеры по верхнему и внутреннему слоям графена, являющегося материалом трубки. Эти диаметры могут быть измерены при анализе изображений методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. С использованием соответствующего отбора проб и статистических процедур с объемными образцами измеряется расстояние между слоями трубок.

Длина МСУНТ также может быть измерена с помощью методов анализа изображений. Измерение длины оказывается чрезвычайно сложным, так как захватывание обоих концов МСУНТ в единое изображение маловероятно.

Что касается кристаллической структуры МСУНТ, то в результате геометрических и химических отклонений расположения атомов происходит ее разупорядочение. Типичными нарушениями являются дефекты в графитовой структуре и неупорядоченных областях аморфного углерода. Типичные нарушения могут повлиять на электрические, тепловые, механические и химические свойства МСУНТ. О степени неупорядоченности можно качественно судить по спектру комбинационного рассеяния.

Температура окисления МСУНТ дает информацию о содержании дефектов. Для измерения температуры окисления МСУНТ в насыпанном виде нагреваются в окислительной среде от комнатной до температуры, например, 900 °С или выше. Температура окисления определяется по точке экзотермического перегиба в профиле кривой дифференциального термического анализа и по максимуму профилей производной потери веса при термогравиметрическом анализе. Если образец содержит много примесей, может быть несколько возможных температур окисления в снятых профилях.

В материале нанотрубок присутствуют примеси в виде аморфных графитов и графитовых хлопьев. Их содержание обычно оценивается лишь качественно.

Металлические составляющие скорее всего попадают в нанотрубки в процессе их производства. Содержание металла может быть измерено методами плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии и др.

К примесям относятся и летучие вещества, например водяные пары. Для их удаления образец МСУНТ нагревается в инертной среде до примерно 100 °С. Чтобы удалить возможные газовые примеси, МСУНТ нагревается в инертной среде до интересующей температуры, например, 900°С, и выдерживается при этой температуре до полного освобождения от летучих компонентов. Предполагая, что в объеме образца не происходит ника-

кой химической реакции, содержание летучих газовых примесей определяется по потере массы образца при нагревании.

После нагрева обычно остается некоторая масса золы. Для ее удаления образец МСУНТ нагревается в окислительной среде до температуры 1000 °С или выше и выдерживается при этой температуре до полного сгорания присадки. Для измерения содержания золы может быть использован метод термогравиметрического анализа.

Отчетность по характеристикам МСУНТ должна включать сведения о свойствах и содержании нанотрубок, методах измерения отдельных свойств, количественные и/или качественные результаты измерений, идентификацию тестируемого образца, информацию о достоверности данных.

5.2.6 ISO/TS 11251:2010. Nanotechnologies – Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph mass-spectrometry (Нанотехнологии – характеристика летучих компонентов в образцах углеродных нанотрубок, используя анализ выделяющегося газа/газовую хроматографическую масс-спектрометрию)

Стандарт устанавливает метод определения свойств летучих компонентов в образцах одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) с использованием анализа выделенного газа и газовой хроматографической масс-спектрометрии. Анализируются газообразные компоненты, выделяющиеся из образца в определенном диапазоне температур. Для определения химического состава газов используется метод, объединяющий газовый хроматограф и масс-спектрометр. Количественная информация может быть получена по потере массы образца, используя при этом термогравиметрический анализ.

Принципиальная схема установки для анализа с использованием масс-спектрометрии состоит из печи 1, нагревательного блока 2 и блока масс-спектрометрии 3. Выделяющийся из печи газ приводится к масс-спектрометрическому устройству через капиллярную трубку (рис. 5.12).

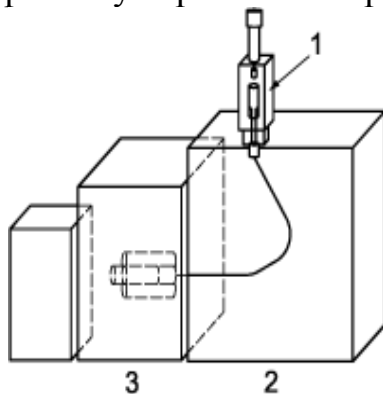


Рис.5.12. Принципиальная схема установки с масс-спектрометром:
1 – печь; 2 – нагревательный блок; 3 – блок масс-спектрометрии

Схема установки для газовой хроматографической масс-спектрометрии состоит из печи 1, газового хроматографа 4 и блока масс-спектрометрии 5 (рис. 5.13). Все соединения, выделенные из образца внутри печи 1, захватываются охлаждающей ловушкой 2, а затем вводятся в разделительную капиллярную колонку 3.

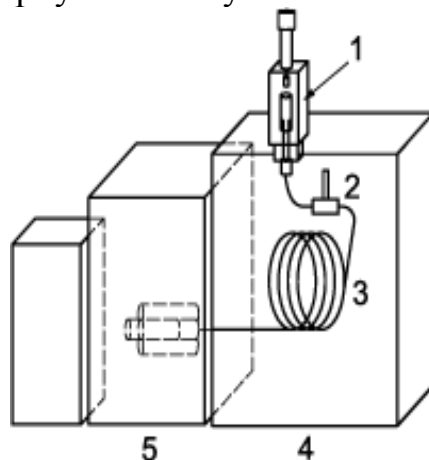


Рис. 5.13. Принципиальная схема установки с газовым хроматографическим и масс-спектрометрическим блоками:

1 – печь; 2 – ловушка для охлаждения; 3 – капиллярная колонка; 4 – газовый хроматографический блок; 5 – масс-спектрометрический блок

Летучие компоненты в образцах ОСУНТ определяются по следующей формуле:

$$P = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100, \quad (5.10)$$

где P – содержание летучих примесей, %;
 W_0 – масса образца до нагрева, мг;
 W_t – масса образца после нагревания, мг.

Качественный анализ газа основывается на стандартной спектральной информации, касающейся соединений. Компоненты выделившегося газа (*n*-гексан, бензол, толуол) определяются путем сравнения полученных спектров с масс-спектральной базой данных.

Протокол испытаний должен содержать информацию об идентифицированных компонентах, потере массы (%), условиях нагревания.

5.2.7 ISO/TS 11308:2011. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis (Нанотехнологии – характеристика одностенных углеродных нанотрубок при использовании термогравиметрического анализа)

Одностенные углеродные нанотрубки являются аллотропной формой углерода, который обладает уникальными механическими, термическими и электронными свойствами. Указанные нанотрубки могут быть синтезиро-

ваны несколькими способами, в том числе импульсным лазерным испарением, дуговым разрядом, диспропорционированием монооксида углерода при высоком давлении и химическим осаждением из паровой фазы. В результате этих процессов часто образуются гетерогенные смеси нанотрубок и примесей, которые включают в себя другие формы углерода, например фуллерены, аморфный углерод, углерод в виде графита и многостенные углеродные нанотрубки, а также остаточные металлические наночастицы катализатора. Очистка от примесей осуществляется с использованием газообразных, химических и/или тепловых процессов окисления.

Для оценки уровней примесей используется термогравиметрический анализ (ТГА). Исследуются пробы массой не менее 3 мг. Методом ТГА определяются изменения массы в зависимости от температуры (максимальная – не выше 900 °С, скорость нагрева 5 °С/мин) и производится оценка кинетики реакций, связанных со структурным разложением, окислением, коррозией, адсорбцией/десорбцией влаги и выделением газа (рис. 5.14). В результате могут быть количественно или качественно определены относительные доли различных присутствующих компонентов, в частности нелетучих примесей (например, металлических частиц катализатора). С помощью ТГА невозможно идентифицировать различные формы углерода, присутствующего в материале. Тем не менее, он может обеспечить количественную меру энергонезависимых продуктов (остаточную массу образца после нагрева $W_{\text{ост}}$) и температуру $T_{\text{ок}}$, при которой углеродные образцы окисляются.

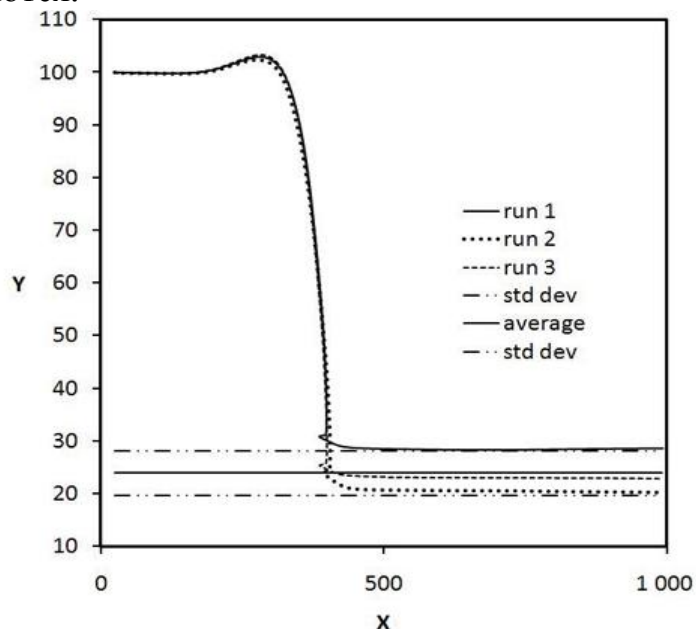


Рис.5.14. Кривые потери массы производственного материала из углеродных нанотрубок при нагреве:

X – температура, °С; Y – весовой процент, %; run – вариант исследования; std dev – нормализованное отклонение; average – среднее значение

Наиболее представительное измерение $W_{\text{ост}}$ образца проводится в нижней точке термогравиметрической кривой. Среднее значение $W_{\text{ост}}$ и нормализованное отклонение из нескольких измерений рассчитываются и используются для установления безуглеродистого содержания, т.е. металлического катализатора. Расчеты сравниваются с результатами измерений на микровесах.

К другим характеристикам материала из одностенных нанотрубок относятся термостойкость, однородность, чистота и качество.

Термостойкость материала из одностенных нанотрубок определяется температурой, при которой самая высокая доля содержания углерода окисляется. Как правило, это первичная $T_{\text{ок}}$. Термостойкость представляет собой среднее значение из первичных значений $T_{\text{ок}}$, по крайней мере трех ТГА.

Однородность исследуемого материала устанавливается при ТГА по избирательности, термической стабильности и разбросу в значениях $T_{\text{ок}}$ и $W_{\text{ост}}$ при нескольких запусках. Материал считается однородным, только если в результате нескольких исследований появляется одинаковый набор пиков окисления (та же группа), от запуска к запуску имеются аналогичные первичные $T_{\text{ок}}$ (термостойкость), $T_{\text{ок}}$ и $W_{\text{ост}}$ имеют значения с узким отклонением.

Чистота устанавливается массовой долей одностенных нанотрубок внутри материала. ТГА может обеспечить только относительную оценку чистоты в отношении неуглеродных примесей через значение $W_{\text{ост}}$. Материал с более низкими остаточными значениями примесей считается материалом с лучшей чистотой по отношению к содержанию неуглеродных примесей.

Оценка качества также ограничена при ТГА. Считается, что материал, показывающий низкие значения $W_{\text{ост}}$ и высокую однородность, обладает хорошим качеством.

Должны быть представлены в отчете об испытаниях следующие данные: производитель и способ производства ОСУНТ; масса используемого образца; масса при взвешивании на микровесах; масса при взвешивании в процессе ТГА; анализ кривой ТГА (число пиков, температура первичного окисления, масса оставшейся золы, остаточная масса); интерпретация данных ТГА и результатов (термическая стабильность, однородность).

5.2.8 ISO/TR 11360: 2010. Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials (Нанотехнологии – методика классификации и категоризации наноматериалов)

Стандарт содержит комплексную методологию классификации и категоризации различных наноматериалов. Методика, с помощью которой материалы следует относить к наноматериалам, основана на пространст-

венном измерении. Она учитывает любой внешний наномасштабный размер (от 1 до 100 нм), размеры более 100 нм не рассматриваются. Поэтому, например, если один внешний размер наномасштабный, материал считается одномерным (1 р), если два внешних размера материала наномасштабные, а третий превышает 100 н, материал считается двухмерным (2 р), если все три внешних размера наномасштабные, то материал трехмерный (3 р).

Система классификации, которая используется, названа «нанодеревом». Его основной ствол – это самые основные и общие элементы, позволяющие дифференцировать наноматериалы с точки зрения их внутренней/внешней структуры, химической природы и физических, механических, биологических и других свойств. Данная классификация устанавливает отраслевые концепции в соответствующие категории и показывает связи между понятиями.

Основные цели и возможности предложенного «нанодерева» можно резюмировать следующим образом:

- обеспечить базовую систему классификации для различных типов наноматериалов;
- определить необходимые стандартные методы характеристики наноматериалов;
- облегчить идентификацию важных характеристик/свойств конкретного наноматериала путем предоставления необходимых ключевых слов для использования;
- содействовать проекту "номенклатурной рамки", необходимой для логической и систематической терминологии относительно наноматериалов.

«Нанодерево» состоит из четырех основных столбцов. В соответствии с классификацией различных наноматериалов на основе их размеров в первом столбце они разделены в зависимости от их внутренних/внешних структур в следующем столбце (рис. 5.15).

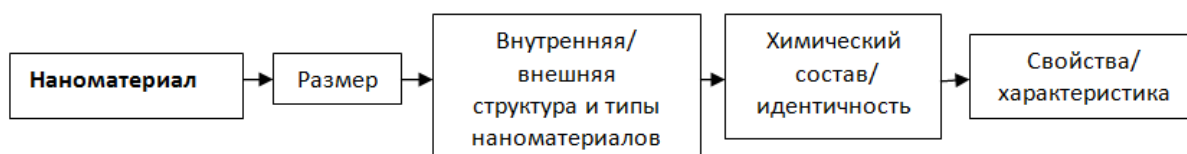


Рис. 5.15. Упрощенная схема «нанодерева», основанная на измерительном подходе

Кроме того, они разделены в зависимости от их химической природы/идентичности, которая определяет их различное поведение и свойства (например, электронные, химические, механические, биологические).

Наноматериалы также делятся на одно- и многокомпонентные нанообъекты и наноструктурные материалы (табл. 5.1). Многокомпонентный нанообъект является объектом, состоящим из зон с идентифицированными

ми, местными, химическими и структурными флуктуациями. Кроме того, 1р-, 2р- и 3р-наноструктурные материалы можно отнести к наноструктурам, состоящим из 1р-, 2р- и 3р-нанообъектов или содержащих некоторое количество дискретных наноразмерных характерных черт.

Т а б л и ц а 5.1

Классификация наноматериалов по размерам, внутренним и внешним структурам

Наноматериалы			
Число размеров	Однокомпонентные	Многокомпонентные	Наноструктурные
1р	Нанослои и нанопленки Наноплитки		Нанокompозиты (напр., наноглина композиционная)
2р	Нановолокна Нанотрубки Наностержни Нанопроволоки		Нанокompозиты (напр., нанотрубки композиционные)
3р	Дендримеры Фуллерены Диамантоиды Наноионы	Наночастицы Ядро-оболочка	Объемные нанопористые материалы Объемные нанокристаллические материалы Объемные нанокompозиты

Таким образом, «нанодерево» изображает современное понимание структуры наноматериалов и отношения между ними, а также предоставляет средства для классификации. Оно использует размер и ключевые функциональные свойства, чтобы отличить наноматериалы друг от друга и показать отношения между ними.

Нанодерево является средством связи между различными наноматериалами. Нанодерево будет пересматриваться, расширяться и развиваться, в то же время оно не исключает применения других систем классификации в области нанотехнологий.

5.2.9 ISO/TR 11811: 2012. Nanotechnologies – Guidance on methods for nano- and microtribology measurements (Нанотехнологии – руководство по методам нано- и микротрибологических измерений)

Стандарт устанавливает методы для оценки трибологической эффективности скользящих контактов с продольным размером от нескольких нанометров (нм) до 10 мкм и когда приложенная нагрузка составляет от 50 мкН до 100 мН. В стандарте содержится рекомендация как проводить микро- и нанотрибологические испытания, обращая особое внимание на возможное влияние условий испытаний и испытываемых параметров на конечные результаты.

Характеристическими показателями испытания являются: геометрия контакта; прилагаемая нагрузка; тип движения; относительная скорость; жесткость тест-системы; сопряженные материалы; материал объекта (пробы); материал контртела (образца); чистота поверхности; поверхностная топография и шероховатость; окружающая среда. Ниже приводится краткая характеристика указанных факторов.

Критическим фактором является геометрия контакта. Часто контактирование осуществляется между профилированным пробным и плоским образцами, предпочитается использование двух плоских образцов. Характеристика формы, как правило, реализуется различными методами микроскопии, такими как оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

Как правило, в испытаниях используется постоянная нагрузка, но могут быть использованы линейно изменяющиеся или дополнительные нагрузки.

Тип движения пробы имеет большое влияние на износ и получаемое трение. Наиболее распространенные типы движения – это возвратно-поступательное, одноосное круговое и растровое. Важно учитывать величины, характеризующие движение.

Относительная скорость между пробой и образцом может повлиять на величину трения и износа. При возвратно-поступательном движении могут быть использованы различные профили скорости – такие, как синусоида, треугольная и квадратный профиль волны. Необходимо учитывать, что изменение скорости может повлиять на процесс износа.

Жесткость и инертность элементов тест-системы могут оказать существенное влияние на величину трения и износа. При недостаточной жесткости проба не движется параллельно поверхности образца.

Наличие любого материала между пробой и образцом влияет на износ и трение. Воздействие воды или других поверхностных загрязнений приводит к уменьшению контактного размера.

Между материалами пробы и образца может возникнуть противодействие, также могут присутствовать потенциальные противодействия между материалами образцов и окружающей атмосферой, и любым межфазным материалом. Важен учет фактора разнородности физических свойств материалов, например теплопроводности, которые имеют большое влияние на такие аспекты, как рассеяние энергии трения, вырабатываемой на границе раздела. Металлургическое состояние материалов также должно учитываться, например термообработка, кристаллографическая ориентация или упрочнение.

Температура образцов должна быть постоянной или контролируемой во время исследования. Локальная температура на контакте образцов может быть большой, особенно в случае наноразмерных контактов. Есть не-

сколько методов, которые могут быть использованы для мониторинга температур, генерируемых на этих контактах.

Особенно важно для маломасштабных контактов обеспечить снижение вероятности наличия поверхностных загрязнений, таких как вода и жир.

Результаты, на которые влияют жесткость и инерционные эффекты, усугубляются в результате шероховатости поверхности. Важно, чтобы поверхность образца была гладкой.

Испытания можно проводить на воздухе, в других газах, в вакууме или в жидкости. Чистота любых газов или жидкостей, которые используются, должны быть проверены, так как загрязняющие вещества могут оказать существенное влияние даже при низких концентрациях.

Влажность оказывает отрицательное влияние на результаты испытаний. Это связано с вероятностью адсорбции воды или даже конденсации при высоком уровне влажности на контакте. Поэтому важно измерять и менять влажность воздуха или газа в среде испытания.

Существуют два основных вида испытаний. Первый вид предусматривает измерение трения между пробой и образцом. Второй вид ориентирован на измерение результатов удаления изношенных материалов с поверхности образца. Основной целью является измерение трения. Тест-системы обычно характеризуют измерения трения в цифровом виде. Один из методов – это получение среднего значения трения в области петли в результате интеграции площади петли (рис.5.16).

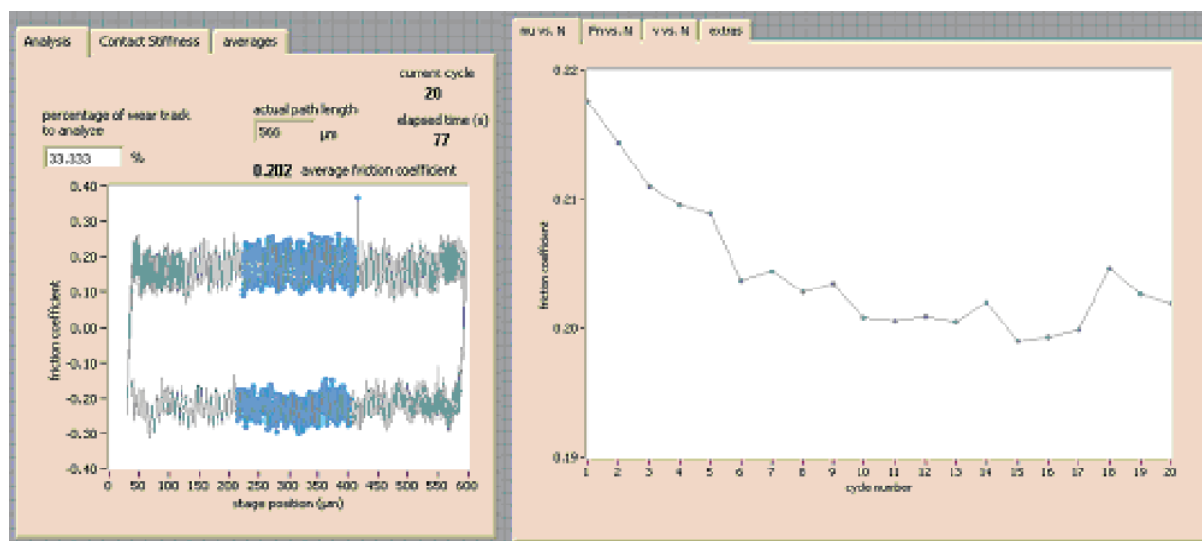


Рис. 5.16. Расчет среднего значения трения на основе значений центральной 50%-й части цикла трения и график результирующей тенденции

В левой части представлена автоматически записанная петлевая кривая значений коэффициента трения, в правой части – изменение его рас-

четных средних значений, относящихся к центральной выделенной части кривой.

Во время износных испытаний измеряется потеря материала с поверхности, при повторяющихся движениях пробы по поверхности. Измерения износа образца методом профилометрии с помощью атомно-силовой микроскопии могут быть осуществлены в нескольких направлениях.

Чаще всего это осуществляется путем измерения профиля перпендикулярно износу дорожки в направлении движения. Это может быть сделано путем измерения количества точек (рекомендуются три точки) вдоль дорожки. Важным являются также измерение глубины повреждения, ширины изношенной дорожки и площади поперечного сечения любого повреждения.

В отчете об испытаниях должны быть представлены информация об испытательном оборудовании и материалах, процедуре испытания, обсуждение результатов и выводы.

5.2.10 ISO/TS 11888: 2011. Nanotechnologies – Characterization of multiwall carbon nanotubes – Mesoscopic shape factors (Нанотехнологии – характеристика многостенных углеродных нанотрубок – факторы мезоскопической формы)

Многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ), синтезированные химическим осаждением из паровой фазы, используются в полимерных композитах и проводящих покрытиях. В большинстве случаев эти МСУНТ имеют постоянные точки изгиба, случайно распределенные вдоль оси. Физические и химические свойства серийных МСУНТ сильно зависят от устойчивой длины при статическом изгибе, которая обычно колеблется от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен микрометров. Что касается факторов мезоскопической формы (рис. 5.17), то они относятся к среднему размеру и форме отдельных МСУНТ.



Рис. 5.17. Мезоскопия (отдельные объекты)

Образцы для исследования могут быть приготовлены тремя способами – разрушением мельничными циркониевыми шарами (500 об/мин, 2 ч), дисперсионным методом (центрифугирование дисперсии при 3000 об/мин, 30 мин), специальной подготовкой образцов (высушивание 10-кратной дисперсии) для сканирующего электронного микроскопа.

Настоящий стандарт описывает методы для характеристики мезоскопических факторов формы отдельных МСУНТ. К мезоскопическим факторам относят средний внешний диаметр нанотрубки, неизменяющуюся длину при статическом изгибе (l_{sp}), длину контура трубки (L), коэффициент изгиба D_b (рис. 5.18). Указанные факторы связаны между собой в соответствии с уравнением $D_b = 2 l_{sp} / L$.

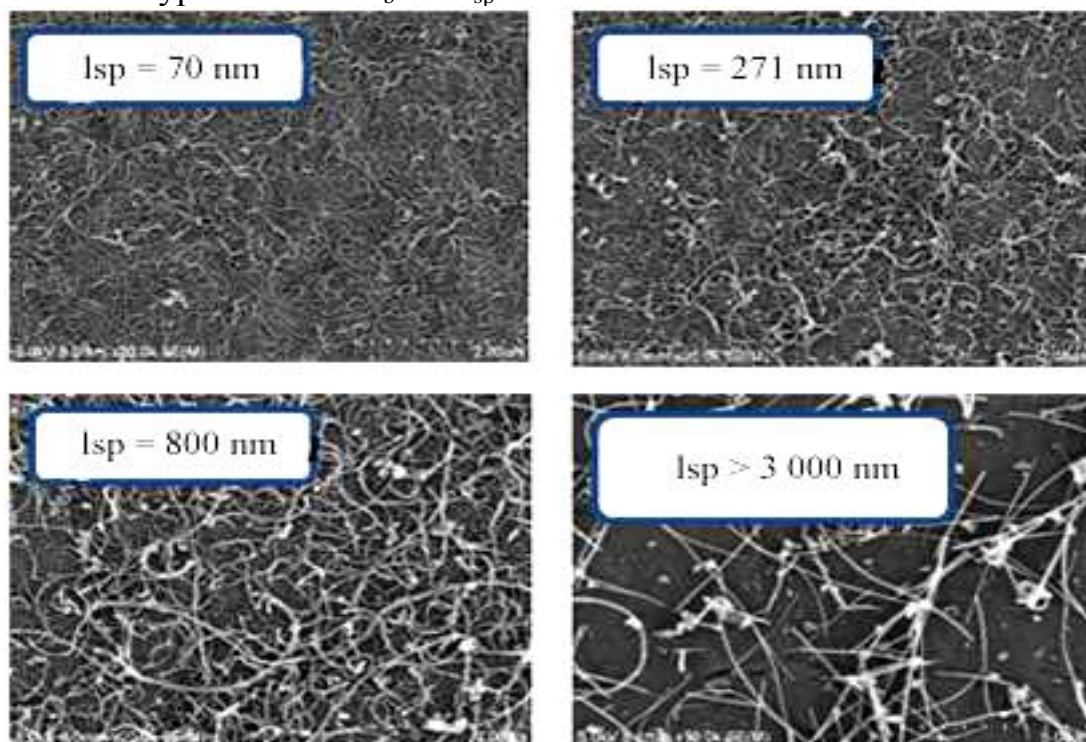


Рис.5.18. Изображения различных МСУНТ под сканирующим электронным микроскопом

Что касается методов, с помощью которых характеризуются мезоскопические факторы, то они кроме сканирующей электронной микроскопии включают просвечивающую электронную микроскопию, вискозиметрию и анализ рассеяния света.

Протокол испытания должен содержать информацию о методах пробоподготовки, о средних внутреннем и наружном диаметрах, методе определения и оценке максимальной длины прямого участка нанотрубки (без статического изгиба).

Стандарт снабжен приложениями с подробными объяснениями измерений и расчетов неизменяющейся части длины нанотрубки при статическом изгибе и при динамической гибке, а также вклада МСУНТ в вязкость дисперсии.

5.2.11 ISO/TS 11931:2012. Nanotechnologies – Nanoscale calcium carbonate in powder form – Characteristics and measurement (Нанотехнологии – наноразмерный карбонат кальция в порошковой форме – характеристики и измерение)

Карбонат кальция CaCO_3 широко используется в краске, чернилах, строительстве, бумажной, фармацевтической и пищевой промышленности. С созданием и развитием наноразмерного карбоната кальция его применение расширится. Наноразмерный карбонат кальция, описанный в настоящем стандарте, имеет кристаллическую структуру кальцита. Стандарт представляет методы для определения химического состава наноразмерного карбоната кальция и трех ключевых параметров, обычно используемых для описания наноразмерного карбоната кальция: среднего размера кристаллитов, среднего размера первичных частиц и удельной поверхности (табл. 5.2). Для измерения размера кристаллитов и размера первичных частиц используются соответственно рентгеновская дифракция и просвечивающая электронная микроскопия.

Т а б л и ц а 5.2

Основные характеристики карбоната кальция в порошковой форме
с соответствующими методами измерения

Характеристики	Размерность	Измерительные методы
Массовая доля карбоната кальция	% (кг/кг)	Метод титрования (ISO 3262-1) или другие методы химического анализа
Средний размер кристаллита	нм	Рентгеновская дифракция (формула Счерера)
Средний размер первичной частицы	нм	Просвечивающая электронная микроскопия
Удельная поверхность	$\text{м}^2/\text{г}$	Метод БЭТ

5.2.12 ISO/TS 11937: 2012. Nanotechnologies – Nanoscale titanium dioxide in powder form – Characteristics and measurement (Нанотехнологии – наномасштабный диоксид титана в порошковой форме – характеристики и измерение)

Диоксид титана TiO_2 широко используется в качестве белого пигмента в красках, пластмассах, типографских красках и многих других продуктах из-за его способности к рассеянию видимого света и обеспечению непрозрачности продуктов, в которых он используется. Разработанный наноразмерный диоксид титана не обеспечивает пигментных свойств, но прозрачный продукт тем не менее может быть использован для защиты от солнца или для повышения активности материала. В связи с этим существует необходимость точного определения характеристик наноразмерного диоксида титана.

Настоящий стандарт устанавливает требования к определению и описанию основных характеристик сухого порошкового диоксида титана, что важно при использовании в нанотехнологии (табл. 5.3).

Т а б л и ц а 5.3

Основные характеристики, соответствующие измерительным методам

Характеристики	Размерность	Измерительные методы
Массовая доля диоксида титана	% (кг/кг)	Химические методы анализа при получении алюминия/восстановлении хлорида хрома или другие по согласованию между заинтересованными сторонами
Отношение кристаллических фаз	%	Рентгеновская лучевая дифракция
Средний размер кристаллитов	нм	Рентгеновская лучевая дифракция (формула Счерера)
Средний размер первичных частиц	нм	Рентгеновская лучевая дифракция
Удельная поверхность	м ² /г	Метод БЭТ

В итоговом протоколе в дополнение к определяемым характеристикам должно быть сообщено о количестве частиц, используемых при определении среднего размера, об отклонениях и погрешности результатов измерений.

5.2.13 ISO/TS 12025: 2012. Nanomaterials – Quantification of nanoobject release from powders by generation of aerosols (Наноматериалы – количественная оценка нанообъектов, высвобожденных из порошков при образовании аэрозолей)

Высвобождение нанообъектов в окружающий воздух из порошковых наноструктурных материалов при их обработке является важным фактором при реализации промышленных процессов. Высвобожденные нанообъекты могут влиять на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому важно получить данные о склонности наноматериалов высвобождать нанообъекты, чтобы оценивать, контролировать и минимизировать указанное влияние.

Основными этапами испытания количественного высвобождения нанообъектов из порошков являются пробоподготовка, обработка проб, измерение аэрозоли.

Для реализации процедуры пробоподготовки должны быть установлены кондиционированная влажность образца и испытательного оборудования, способность образца к расслаиванию, электростатическому заряджению и просеиванию в целях ограничения максимального размера агломератов частиц.

Для приготовления проб рекомендуются метод вращающегося барабана, метод непрерывного выпадения, вибровстряхивание (с одновременным завихрением частиц порошка). В приложении к стандарту обсуждаются также два конструктивно отличающихся метода инжектирования частиц в поток воздуха с последующим улавливанием частиц пористой кассетой. Необходимо выбирать способ приготовления проб, который наилучшим образом имитирует исследуемый процесс.

Следует отметить, что метод вращающегося барабана основан на многократном сбрасывании образца материала в медленный горизонтальный поток воздуха. В этом случае пыль порождается процессом падения порошка на низкой скорости, и метод может быть применен к очень широкому спектру материалов, в том числе к гранулам и хлопьям.

Метод непрерывного выпадения моделирует процессы пылеобразования при транспортировке, разгрузке, заправке, когда пыль развеивается во время падения. Он отличается от метода вращающегося барабана тем, что сыпучий материал выпадает только один раз, но непрерывно.

На высвобождение нанообъектов из порошка влияют такие свойства материала, как размер и форма частиц, кристалличность или аморфная форма, гигроскопичность (влияет на сцепление частиц), когезия (влияет на пористость и текучесть порошка), плотность материала, пористость, электрическое сопротивление (влияет на способность системы отводить электрический заряд), трибоэлектрика (статическое электричество влияет на силы внутри порошка).

Для полного количественного анализа высвобождения нанообъектов должны быть представлены:

- нижний предел эквивалентного диаметра частиц измеряемого аэрозоля в отношении диффузионных потерь в испытательной установке и верхний предел диаметра, относящийся к седиментации и инерционному осаждению;

- измеренная количественная концентрация нанообъектов (меньших, чем эквивалентный диаметр), а также время измерения и объемный расход воздуха в зоне обработки;

- измеренная общая численная концентрация во всем диапазоне размеров частиц измерительного устройства (например, <1 мкм) для расчета числа освобожденных субмикронных частиц;

- измеренная общая количественная концентрация для расчета общего числа освобожденных частиц.

5.2.14 ISO/TR 12802: 2010. Nanotechnologies – Model taxonomic framework for use in developing vocabularies – Core concepts (Нанотехнологии – модельная таксономическая концепция для использования в разрабатываемых словарях – основные понятия)

Стандарт представляет вероятную модельную таксономическую концепцию основных понятий нанотехнологии. Таксономическая концепция определяет основные категории нанотехнологии, а также основные понятия в границах этих категорий, и отображает их в виде иерархической схемы. Эта концепция может использоваться как основа для разработки терминов и определений нанотехнологического словаря, при этом предполагается разработка следующих тематических разделов:

1. Сферы деятельности на наноуровне.
2. Наноматериал.
3. Процессы.
4. Наносистемы и наноустройства.
5. Свойства.

Имеются две **сферы деятельности на наноуровне**: нанонаука и нанотехнология. Нанотехнологию подразделяют на нанобиотехнологию, нанoeлектронику, наномедицину, нанометрологию, нанооптику, нанофотонику.

Основным преимуществом концепции «**Наноматериал**» является определение понятий и терминов, что помогает правильной категоризации. Наноматериалы подразделяются на нанообъекты (наночастица, нановолокно, наностержень, нанотрубка и др.) и наноструктурные материалы (нанопорошок, нанокомпозит, нанодисперсия и др.).

Далее в стандарте приведена разработанная в виде иерархии концептуальная схема «**Процессы**». Концепция использует три основных подразделения:

- «синтез» (создание объекта),
- «структурирование» (процесс, при котором поверхность изменяется для создания наноразмерных объектов),
- «механическое преобразование материалов» (процессы, при которых большой объект уменьшается в размерах до наноразмерного объекта).

«Синтез», как процесс, ведет к изменению молекулярной структуры, состояния (газ, жидкость, твердое тело), фазы (эмульгирование или изменение кристалличности) для формирования нанообъекта. При «механическом преобразовании материалов» рассматриваются обработка (преднамеренное удаление материала и наномасштабный контроль) и измельчения (размол, эрозийное влияние и другие операции, которые изменяют форму и размер).

Концептуальная схема «**Наносистемы и наноустройства**» включает следующие подразделы:

- нанодатчик;
- наноэлектромеханическая система;
- нанофотонное устройство;
- наношаблон;
- нанозонд.

Представленная концепция не разработана в виде иерархии. Наносистемы и наноустройства являются ключевыми понятиями в медицине, биологии, электронике и областях информационных технологий.

Создание единой концепции «Свойства», иллюстрирующей состояние и/или явления, относящиеся к наноматериалам, представляет сложности в размещении этих многих понятий в схематической форме. Поэтому представлены четыре версии концепции относительно свойств.

Версия 1 концептуальной схемы классифицирует свойства, связанные с нанотехнологией в целом, а не с наноматериалами в частности. Свойства делятся на оптические, электронные/электрические, магнитные, физические. Недостатком является то, что схема не учитывает механических свойств.

Версия 2 использует категории свойств наноматериалов. К таким категориям относятся физические (электронные, оптические, магнитные, нанокристаллические, наноструктурные, наномасштабные, квантоворазмерные) и механические (например, наноиндентная твердость) свойства.

В версии 3 представлены свойства (состояния) явлений, связанных с наноматериалами.

Версия 4 представляет свойства, используя размер частиц, удельную поверхность, кривизну поверхности, наномасштабные свойства микроскопических поверхностей и композиционных материалов.

В приведенных вариантах версий не установлены иерархические отношения между «свойством», «явлениями», «состояниями» и «наноэффектом» и технологией управления материалами. Нет ответов на вопросы относительно подчинения понятия «свойство» понятию «явление» и наблюдается ли «наносостояние», продемонстрированное материалом с наноэффектом, при больших размерах того же материала.

Необходимо выполнить дальнейшие аргументированные исследования в более широких рамках.

5.2.15 ISO/TS 12805:2011. Nanotechnologies – Materials specifications – Guidance on specifying nanoobjects (Нанотехнологии – технические условия на материалы – рекомендации по разработке технических условий на нанобъекты)

Стандарт содержит рекомендации по разработке требований к производимым нанобъектам и методам их измерения. Это сделано для того, чтобы обеспечить поставку продукции с заданными свойствами для даль-

нейшей обработки и/или с конечной производительностью. Рассматриваемый стандарт также включает рекомендации по уточнению физико-химических характеристик продукции из промышленных нанообъектов.

Необходимость в таких рекомендациях связана с непостоянным эксплуатационным качеством материала от партии к партии. Причина этого, как правило, содержится в следующем:

- характеристика, которая согласовывается между заказчиком и поставщиком, не охватывает всех свойств материала, влияющих на производительность и/или обрабатываемость, или она по-разному интерпретируется заказчиком и поставщиком;

- одно или несколько свойств материала в настоящее время измеряются непригодной техникой;

- один или несколько методов измерений применяются в ненадлежащем порядке.

Данные технические требования призваны помочь в решении всех этих вопросов.

Каждая широкая категория производственных нанообъектов рассмотрена отдельно: на наноуровне всех трех (ортогональных) размеров, на наноуровне двух (ортогональных) размеров и тех, что на наноуровне только в одном измерении. Многие нанообъекты поставляются в виде дисперсии в жидкой среде. Поэтому для каждой широкой категории нанообъектов также были установлены характеристики, имеющие отношение к дисперсиям.

Определены показатели нанообъектов, которые должны быть включены в технические требования к материалам для всех сфер применения. В качестве примера можно привести показатели, полезные при описании произведенных наночастиц. Рекомендованными показателями являются химический состав, удельная поверхность, средний размер частиц и распределение размера частиц, степень агломерации или агрегации, удельная масса и др. Представлены также показатели, которые должны быть добавлены в спецификации, для различных областей применения, в том числе показатели материалов с возможным влиянием на производительность продукта и/или пониженную технологичность.

Для использования в повседневном контроле качества в промышленных условиях рекомендуются методы измерения следующих показателей:

- для среднего размера и распределения размера частиц – методы рассеяния света и дифракционные; спектроскопия фотонной корреляции; тестирование электрокинетической звуковой амплитуды;

- среднего размера первичных кристаллических частиц и распределения по размерам – расширение линий дифракции рентгеновских лучей;

- степени агломерации или агрегации – расчет индексов агломерации или агрегации;

- площади поверхности и удельной поверхности порошков – БЭТ-анализ, который использует объем адсорбированного газа;
- пористости – пикнометрия, например, с помощью порозиметрии под давлением ртути или адсорбции газа;
- степени кристалличности структуры, кристаллографической анизотропии – метод дифракции рентгеновских лучей;
- дисперсности в жидкостях – методы дзета-потенциала и реометрии;
- дисперсности в твердых матрицах – метод дифракции рентгеновских лучей;
- химической чистоты – термографический анализ;
- морфологии поверхности – конфокальная и электронная микроскопия.

В научных целях возможно использование специальных методов контроля и соответствующего оборудования:

- для среднего размера и распределения размера частиц – подсчет частиц конденсации с помощью специального счетчика; сканирование классификатором мобильности частиц; электронная микроскопия и анализ изображения;
- определения морфологии частиц – сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия; сканирующая зондовая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; сканирующая туннельная микроскопия; ближнезонная сканирующая оптическая микроскопия;
- площади поверхности аэрозоля – метод аэрозольной диффузионной зарядки;
- среднего размера кристаллитов и распределения кристаллитов по размерам – метод дифракционного электронного обратного рассеивания; просветляющая электронно-микроскопическая дифракция;
- степени агломерации и агрегации – сканирующая электронная микроскопия;
- пористости – электронная микроскопия и анализ изображения;
- химической связи и механического напряженного состояния вещества – рамановская спектроскопия;
- поверхностного химического анализа – оже-электронная спектроскопия и сканирующая оже-микроскопия; спектроскопия потерь электрической энергии; ионнопучковый анализ; масс-спектрометрия вторичных ионов; метод полного отражения рентгеновских лучей при флуоресцентной спектроскопии; ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- массового химического анализа – тлеющего разряда масс-спектрометрия; тлеющего разряда оптикоизлучающая спектроскопия;

– морфологии поверхности – атомно-силовая микроскопия; ближне-зонная сканирующая оптическая микроскопия; сканирующая туннельная микроскопия;

– среднего диаметра и распределения диаметра нановолокон – рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света); сканирующая туннельная микроскопия;

– средней длины и распределения длины нановолокон – сканирующая электронная микроскопия.

5.2.16 ISO/TR 12885:2008. Nanotechnologies – Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies (Нанотехнологии – защита здоровья и техника безопасности профессионального окружения, имеющего отношение к нанотехнологиям)

В стандарте характеризуются методы охраны здоровья и безопасности в области профессиональной деятельности, которая относится к нанотехнологиям. Использование информации, содержащейся в стандарте, может помочь фирмам, исследователям, рабочим и другим людям принять меры для сохранения здоровья и безопасности при изготовлении, обработке, использовании и хранении наноматериалов. Соответствующие рекомендации уже широко используются в области наноматериалов и их применений.

В представленном стандарте приведена краткая характеристика наноматериалов, которые разработаны и уже используются в промышленности. Это углеродные наноматериалы (фуллерены, сажа, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, графеновые пластинки), оксиды, металлы, квантовые точки, органические полимерные наноматериалы (дендримеры, волокна), биопоглощающие наноматериалы.

Рабочие могут подвергаться воздействию со стороны наноматериалов тремя путями: ингаляцией, глотанием и контактом с кожей. Оценка опасности воздействия наноматериалов на рабочем месте должна использовать количественные и/или качественные методы оценивания

Защита рабочих предусматривает ряд аспектов:

- 1) оценку личной склонности в соответствии с инструкциями;
- 2) оценку личной склонности при эпидемиологических исследованиях в связи с возможными неблагоприятными воздействиями на здоровье;
- 3) идентификацию главных эмиссионных источников для учреждения целевого контрольного плана;
- 4) оценку эффективности развернутых систем контроля.

Каждая из этих задач требует специфических и часто различных типов контрольно-измерительных приборов.

Оборудование для профессиональных гигиенических измерений должно быть:

- портативным;
- способным к измерению многочисленных характеристик наночастиц (количество частиц, масса, площадь поверхности, навеска, размерное распределение, дифференциация производимых и второстепенных частиц, временное отклонение и т.д.);
- способным к получению образцов из зон дыхания;
- способным к использованию при настройке на промышленные параметры;
- с батарейным питанием;
- работающим в реальном времени;
- относительно недорогим.

Сегодня нет ни одного прибора, который бы отвечал полностью всем этим критериям.

Вообще основными подходами к контролю опасности являются: устранение опасности, замена опасности, технические средства контроля, административные контролирующие системы и использования индивидуальных средств защиты. Эти взаимодействующие подходы нужно рассматривать, начиная с проектной стадии промышленного процесса.

Устранение опасностей воздействия на рабочем месте возможно с помощью реального проектирования, в процессе которого специальное внимание должно быть обращено на расположение завода, оборудование, процессы, действие аппаратуры и рабочих.

Замена сырья, продуктов производства, процессов и оборудования является очень эффективным способом уменьшить опасность для здоровья на рабочем месте.

Выбор технических средств контроля должен использоваться для уменьшения влияния наночастиц на рабочих (например, средство может быть избрано для того, чтобы удерживать материал чистым). Минимизировать появление частиц в рабочей окружающей среде во время производства или использования может герметизация технологического процесса (ограждения и изолирование). Производственные операции могут выполняться, изолируя материалы в отдельных вентилируемых помещениях, оборудованных системой, которая предотвращает любую возможность загрязнения других рабочих мест. Другими примерами изолирования являются: использование замкнутых процессов, применение робототехники и всестороннее ограждение оборудования. В определенных ситуациях, например, когда технологический процесс является загрязняющим, рабочие могут быть изолированы на рабочем месте с контролируемой атмосферой.

Общее вентилирование методом разведения окружающей рабочей среды может удалить загрязнители за его пределы, но, если при этом применяется только технический контроль, может оказаться возможным существенное влияние наночастиц на рабочих. Лучше в целях уменьшения фоновых уровней использовать фильтровальное вентилирование, при ко-

тором частицы, находящиеся в воздухе, удаляют на уровне потолка или крыши.

Технические методы контроля должны дополняться административными средствами контроля, которые могут оказать помощь в промышленной гигиене рабочей окружающей среды.

Технические и административные меры по защите должны быть дополнены индивидуальными средствами защиты, например респираторами, защитными перчатками, защитными очками и защитной одеждой.

Нужно контролировать здоровье всех работающих там, где есть риск влияния наночастиц. Настоятельно рекомендуется создание программы контроля здоровья работающих, если химикаты или компоненты содержат наночастицы, наличие которых обуславливает контроль в соответствии с уже имеющимися инструкциями.

5.2.17 ISO/TS 12901-1: 2012. Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches (Нанотехнологии – управление профессиональными опасностями применительно к разработанным наноматериалам – часть 1: принципы и подходы)

При применении наноматериалов возникают вопросы, связанные с потенциальными опасностями для здоровья человека и для окружающей среды. Рассматриваемая часть стандарта, посвященная этим вопросам, применима к разработанным материалам, которые содержат нанобъекты (наночастицы, нановолокна, нанотрубки, нанопроволоки и др.), а также агрегаты и агломераты (НОАА) из этих материалов.

Потенциальные опасности для здоровья от вдыхания НОАА определяются двумя факторами:

- нанобъекты могут достигать таких частей биологической системы, например мозга, которые обычно не доступны крупным частицам;
- НОАА имеют гораздо большую площадь поверхности, чем такая же масса крупных частиц.

Следует ожидать, что:

- химические и/или физические свойства наночастиц, измененные по сравнению с частицами обычного размера, сопровождаются измененными биологическими свойствами, некоторые из которых могут означать увеличенную токсичность;
- биостойкие волокнистые наночастицы вызывают заболевания легких, поскольку, во-первых, из-за их физических размеров они не могут быть удалены известными методами очистки легких, и, во-вторых, они обладают высокой прочностью и не растворяются в жидкостях, находящихся в легком;

– уменьшение размеров НОАА соотносится с понятием повышенной растворимости. Этот эффект может привести к повышению биодоступности материалов, которые нерастворимы или плохо растворимы при больших размерах частиц.

Важным элементом структуры управления является контроль опасности (рис. 5.19).



Рис. 5.19. Подход к управлению опасностями от воздействия нанообъектов и их агломератов, и агрегатов

Воздействие нанообъектов должно быть предотвращено за счет избегания использования опасных веществ. Однако если это невозможно, то воздействие должно контролироваться путем применения защитных мер в соответствии с приоритетным порядком (рис. 5.20).

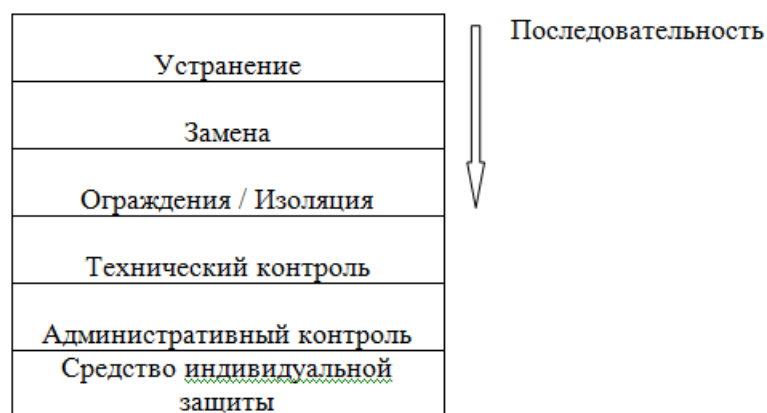


Рис. 5.20. Иерархия управления

Среди принципов и подходов к рациональному управлению рисками на предприятии необходимо активно использовать методы управления, основанные на знании или предположениях относительно опасного характера используемых материалов, оценке эффективности управления, информировании, инструктаже и обучении сотрудников. При оценке опасности наноматериалов первоочередную роль играет измерение нанообъектов (табл. 5.4).

Т а б л и ц а 5.4

Устройства для измерения количества, массы и площади поверхности

Измеряемая величина	Устройства	Примечания
Концентрация числа частиц	Счетчик конденсированных частиц	Обеспечивается измерение концентрации, начиная с диаметра частиц ~10 нм.
	Дифференциально мобильный измеритель частиц	Обеспечивается численно обоснованное распределение по размерам.
	Электронные микроскопы: сканирующий, просвечивающий	Предоставление информации о размерной концентрации аэрозоля.
Массовая концентрация	Размерно-селективный пробоотборник Микровесы	Коммерческие устройства отсутствуют Используются для поточного измерения массовой концентрации наноаэрозоля
Площадь поверхности частиц	Диффузионное зарядное устройство Электростатический импактор низкого давления	Измерения аэрозольно активной площади поверхности при предварительном использовании сепаратора. Размерно-селективное определение концентрации активной площади поверхности.
	Электронные микроскопы: сканирующий, просвечивающий	Обеспечивается прямая информация о площади проекции частиц

В связи с возможными разливами и аварийными выбросами НОАА работодатели должны документировать линии поведения и процедуры, которые основаны на предварительном планировании деятельности. Эта документация должна включать случайные (мелкие) и аварийные (неконтролируемые) разливы/выбросы.

Согласно этой документации, все очистки от выбросов следует проводить таким образом, чтобы гарантировать, что воздействие на персонал является практически незначительным.

Методика хранения и утилизации НОАА или загрязненных отходов НОАА должна быть разработана с учетом опасности материалов и их предполагаемых объемов. Она должна распространяться:

- на чистые НОАА;
- предметы, загрязненные НОАА, такие как контейнеры, салфетки и одноразовые средства индивидуальной защиты;
- жидкие суспензии, содержащие НОАА;
- твердые матрицы с НОАА, у которых составляющие ее элементы под действием механических сил могут вырываться или выщелачиваться при контакте с воздухом, водой или другой средой.

Опасные или потенциально опасные отходы наноматериалов должны храниться в специальных контейнерах или пластиковых пакетах.

Профилактика пожаров и взрывов регулируется национальным законодательством. Существуют и описаны меры защиты для пылевых дисперсий, и они могут быть применены к обработке потенциально взрывоопасных наночастиц. Пожарная безопасность должна обеспечиваться существующими правилами, особенно электрическими требованиями. Кроме того, дополнительные меры предосторожности должны быть приняты, чтобы избежать риска самовоспламенения НОАА.

Выбор огнетушащего вещества должен учитывать совместимость или несовместимость наноматериала с водой. Некоторые металлические пыли реагируют с водой с образованием водорода, который воспламеняется очень легко. Чтобы уменьшить риск возгорания и горения, может оказаться необходимым использовать контролируемую атмосферу и процессы хранения с использованием диоксида углерода, азота или другого инертного газа.

5.2.18 ISO/TR 13014:2012. Nanotechnologies – Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment (Нанотехнологии – руководство по физико-химической характеристике технических наномасштабных материалов для токсикологической оценки)

Цель данного стандарта заключается в оказании содействия здоровью ученых и специалистам за счет понимания, планирования, выявления влияния физико-химических характеристик наноматериалов, в частности нанообъектов, а также их агломератов и агрегатов (НОАА) на здоровье и окружающую среду. Стандарт содержит сведения о связи таких характеристик с токсикологическими оценками.

Этот стандарт будет полезен для токсикологов, экотоксикологов, регуляторов, специалистов в области здоровья и безопасности труда, заинтересованных в оценке и интерпретации потенциальных токсикологических эффектов НОАА.

Целью всех токсикологических экспериментов является получение достоверной информации, связанной:

- с дозовой реакцией;
- любыми различиями в реакции в зависимости от различных характерных свойств вещества;
- любыми различиями в реакции в зависимости от различных путей воздействия;
- типом и тяжестью побочных эффектов;
- режимом и механизмом действия;
- любым периодом(и) времени, когда организм особенно чувствителен к воздействию (например, развитие плода);
- канцерогенностью, мутагенностью и тератогенностью;
- временем ответа;
- использованием контрольных образцов.

Процесс оценки опасности состоит из четырех шагов. К ним относятся:

- 1) выявление опасных факторов;
- 2) оценка дозовой реакции/ эффекта концентрации;
- 3) оценка влияния;
- 4) характеристика опасности.

Выявление опасности представляет собой процесс определения возможности вещества вызвать токсический эффект или эффекты. Оценка реакции на дозу должна учитывать силу, возраст, пол, чувствительность или восприимчивость, размер, уникальность, разнообразие и другие факторы, связанные с облучением населения (среды), а также количество, продолжительность, частоту и пути воздействия. Оценка воздействия включает в себя измерение или определение концентрации, влияние окружающей среды на материал или гипотетические оценки рисков, которые могут возникнуть в связи с попаданием материала в окружающую среду. Основным компонентом характеристики опасности является токсикологическое тестирование.

Перед проведением любых токсикологических испытаний важно оценить чистоту материала, поскольку наличие примесей может быть основной причиной неблагоприятного эффекта. Если это технически возможно, примеси должны быть химически идентифицированы и иметь предельно допустимые концентрации.

Перед токсикологической оценкой произведенных нанообъектов для каждого из физико-химических параметров предоставляются дескриптор (для определения параметров), разъяснения, актуальность и измеримость.

Чтобы помочь пользователю в выборе физико-химических параметров, которые имеют отношение к идентификации материала и которые могут помочь в интерпретации результатов испытаний на токсичность, рекомендуется следующая схема (рис. 5.21).



Рис. 5.21. Схема, иллюстрирующая использование физико-химических характеристик при токсикологическом тестировании

В стандарте также приведен перечень стандартных методов оценки соответствующих измеряемых величин.

5.2.19 ISO/TR 13121:2011. Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation (Нанотехнологии – оценка опасности наноматериалов)

Стандарт описывает процесс выявления и оценки потенциальных опасностей при разработке и использовании наноматериалов в целях защиты здоровья населения, потребителей, рабочих и безопасности окружающей среды. Он содержит рекомендации, необходимые для принятия обоснованных оценок и решений по управлению опасностями; предлагает способы подотчетности по вопросам использования наноматериалов.

Стандарт содержит рекомендации, необходимые для обоснованных оценок опасностей, связанных с разработкой, производством и использованием наноматериалов, и для решений по управлению указанными опасностями в целях защиты населения, потребителей, рабочих и окружающей среды. Рассматриваются шесть соответствующих этапов:

Этап 1. Характеристика материалов и их применение

Первый этап заключается в выявлении и характеристике произведенных наноматериалов, а также предполагаемых их использований или функций (в том числе, потенциальных выгод).

Этап 2. Профильные группы материала

На втором этапе рассматривается процесс развития трех профильных групп:

- 1) физические и химические свойства изготовленных наноматериалов;
- 2) опасность, присущая окружающей среде, здоровье и угрозы безопасности;
- 3) потенциальные воздействия на человека и окружающую среду на протяжении всего жизненного цикла наноматериалов.

Наборы данных для указанных трех групп представлены в приложениях к стандарту и служат основой для типа и количества информации, которая должна быть набрана к моменту коммерческого запуска продукта.

Этап 3. Оценка опасности

Оценивается информация о профильных группах, чтобы определить и охарактеризовать характер и масштабы опасностей (например, в виде сочетания опасности и степени воздействия), которые представляют наноматериалы и их применение. Процесс оценки включает следующие этапы: анализ опасности и ее воздействия; оценку неопределенности опасности; оценку возможности и последствий изменений в материале и при его применении; выявление пробелов в информации об опасности и степени воздействия материала. На этой основе разрабатывается план управления опасностями.

Этап 4. Оценка вариантов управления опасностями

Оцениваются способы управления опасностями, идентифицированными на этапе 3, и рекомендуется курс действий. Варианты управления могут предусматривать замену материалов (например, использование безопасного материала), модификацию продукта или процесса, совершенствование технических средств контроля и защиты от опасности.

Этап 5. Принятие решений, документирование и действия

На этом этапе, соответствующем результирующей стадии развития, организация решает, целесообразно ли и в каком качестве продолжить разработку и производство наноматериалов (или процесса, или изделия с использованием наноматериала). Организация документирует эти решения и их обоснование и может поделиться соответствующей информацией с заинтересованными сторонами как внутренними, так и внешними. Органи-

зация может решить, необходима ли дополнительная информация, и принять меры, чтобы собрать ее.

Различные организации в зависимости от их размера и структуры и действующей юрисдикции могут иметь различные способы реализации процесса оценки опасности. Для нормализации сбора, оценки, управления и передачи данных стандартом предлагается использование специальной рабочей ведомости.

Этап 6. Анализ и доработка

На основе регулярных плановых анализов, а также анализов, определяемых специфическими событиями, организация может обновлять оценку опасности, убеждаться, что системы управления опасностями работают, как ожидалось, а также пересматривать или улучшать эти системы в соответствии с новой информацией (например, вследствие новых данных об опасности) или новыми условиями (такими, как новые или измененные подверженности воздействию). Новые решения должны быть документированы и выполнены в установленный срок в соответствии с утвержденным графиком анализа.

Вообще стандарт ориентирован в первую очередь на производственные наноматериалы, поскольку они используются в разных отраслях промышленности и в первую очередь в химической отрасли, производстве и в быту, а также в процессах, связанных с возможными выбросами наноматериалов в окружающую среду. Управление опасностью таких наноматериалов не ограничивается только оценкой наноконпонентов в материалах или изделии, но и выдвигаются требования к предприятиям и организациям в части ведения организационных вопросов.

Специализированные предприятия и организации должны:

- выявлять и описывать произведенные наноматериалы и оценивать их функции и предполагаемые использования;
- устанавливать физические и химические свойства изготовленных наноматериалов и связанную с этими свойствами опасность окружающей среде и здоровью;
- определять характер и масштабы опасностей (т.е. сочетание опасности и воздействия), которые представляют наноматериалы, произведенные в виде частиц;
- управлять опасностями за счет использования безопасного материала, модификации продукта или процесса, технических средств контроля и защиты от опасности;
- решать вопросы целесообразности продолжения разработки и производства наноматериалов и изделий с их использованием;
- обновлять оценку опасности, пересматривать или улучшать системы управления опасностями.

Для эффективного выявления и управления опасностями важное значение имеет сотрудничество и своевременный обмен информацией ме-

жду поставщиками наноматериалов и клиентами. Организациям предлагается интегрировать соответствующие элементы такого сотрудничества в существующую разработку продукта, в управление производством и процессами поставок, обеспечивая безопасность и гигиену труда, качественный экологический менеджмент.

Значительное внимание должно быть уделено правильному и тщательному описанию производственных наноматериалов и их предполагаемых использований. Описания наноматериалов должны включать в себя химический состав (в том числе, примеси), поверхностный состав, физическую структуру, физическую форму, концентрацию, распределение размера, растворимость и состояние агрегации и агломерации. Точное описание наноматериалов является важным, так как изменения в составе могут существенно влиять на биологическое поведение материалов.

Технику безопасности необходимо соблюдать не только при производстве, но и при упаковке наноматериалов. В организации должны быть описаны виды транспорта, которые используются не только в системе производства, но и при доставке до пользователей.

У производителя должно быть описание предполагаемого или вероятного использования промышленного наноматериала (или продукта, содержащего наноматериал(ы)). Описание должно также учитывать такие виды деятельности, как хранение, износ, проветривание, техническое обслуживание, ремонт и замена.

В описании должно быть рассмотрено, что происходит после того, как изделие или наноматериал выполнили свое назначение, – войдет ли новое изделие в систему (за счет повторного использования или переработки) или это конец его использования (через систему управления отходами). Должны быть рассмотрены возможности после использования, такие как переработка, свалка, утилизация с помощью системы сточных вод, а также сжигание и связанное с ними распространение.

Организации, производящие и потребляющие наноматериалы, должны иметь описания физических и химических свойств наноматериала, присущих ему опасностей и незащищенностей, связанных с его рабочим циклом. Наборы таких данных служат точкой отсчета для типа и количества информации, которая должна быть набрана к моменту коммерческого запуска продукта и может быть использована в целях очистки на ранних стадиях разработки продукта. Знание физических и химических свойств наноматериалов, в том числе изменений свойств на протяжении всего рабочего цикла, имеет решающее значение для правильной обработки наноматериала, прогнозируя его поведение при взаимодействии с окружающей средой, а также для оценки конечного состояния и поведении наноматериала в окружающей среде.

Далее осуществляется сбор информации, которая используется для установления профильной опасности, что характеризует потенциальную

жизнеспособность, окружающую среду и угрозу безопасности наноматериала в течение всего его использования.

Процесс оценки опасности включает в себя следующие шаги:

- 1) обзор опасностей и воздействия образцов наноматериалов;
- 2) оценку неопределенности при оценке опасности;
- 3) оценку потенциала и последствий изменений в материале и применения такого материала;
- 4) выявление пробелов в знаниях о воздействии или опасности.

После таких оценок возможен переход к управлению опасностью, которое включает в себя действия по сокращению определенной потенциальной опасности для людей и окружающей среды от процесса или продукта, содержащего наноматериал. Оценка опасности должна предоставить информацию о поведении процессов и безопасном производстве, использовании и, наконец, об утилизации или переработке продукта.

Результаты этого процесса оценки могут включать в себя замену материала, продукта или модификацию процесса, инженерный или управленческий контроль, предупредительные надписи или решения, изменение или отказ от продукта. В настоящее время консенсусом по управлению опасностями является следующее:

- 1) устранение, замена или сокращение материала, процесса или состояния, которые представляют опасность;
- 2) технические средства контроля;
- 3) предупреждение;
- 4) обучение, процедурный и административный контроль;
- 5) средства индивидуальной защиты.

Организации-потребители должны установить регулярный график периодического обзора последних данных и адекватности текущего процесса управления опасностью. График должен быть основан на степени опасности и на неопределенности, которые относятся к конкретному наноматериалу или его применению. График должен быть согласованным с любыми данными опытно-конструкторских работ, так чтобы новые данные могли быть оперативно рассмотрены и соответствующие меры приняты.

5.2.20 ISO/TS 13278:2011. Nanotechnologies – Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry (Нанотехнологии – определение основных примесей в образцах углеродных нанотрубок, используя индуктивно связанную плазменную масс-спектрометрию)

Целью стандарта является предоставление рекомендаций для оптимизации методов подготовки одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ и МСУНТ) для обеспечения точного и количествен-

Параметры МСУНТ (рис. 5.22, б)

Внешний диаметр, нм	Длина, мкм	Степень чистоты, мас. %	Включения, мас. %	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Термическая проводимость, W/м K	Аморфный углерод, мас. %
10 - 30	5 -15	>95	<0,2	40 до 300	~2 000	<3

5.2.21 ISO/TR 13329:2012. Nanomaterials – Preparation of material safety data sheet (MSDS) (Наноматериалы – подготовка данных по безопасности материала)

Некоторые наноматериалы могут быть опасными, например, биореактивными или настолько активными, что приводит к более высокой токсичности по сравнению с материалом в обычной (не нано) форме. В стандарте содержатся рекомендации по разработке паспортов безопасности (ПБ) на производство наноматериалов (или материалов, или изделий, которые содержат производимые наноматериалы).

ПБ – это документ, который содержит информацию о свойствах опасных химических веществ, о том, как они влияют на здоровье и безопасность на рабочем месте и как управлять опасными химическими веществами.

Подготовка ПБ должна включать в себя конфиденциальную деловую информацию о компонентах или характеристиках, производимых наноматериалов (или препаратов, их содержащих).

В ПБ должны быть описаны все опасности, связанные с наноматериалом. Порошки промышленных наноматериалов могут показать необычно высокую реакционную способность, что может привести к пожару, взрыву и каталитическим реакциям. В связи с этим необходимо прежде всего определить химический и объемный составы произведенных наноматериалов. Информация о составе наноматериала должна включать все ингредиенты, в том числе стабилизирующие добавки и примеси. Если выпускаемый наноматериал является поверхностно покрытым, химический состав и опасные свойства поверхностного покрытия также должны быть оценены.

Описание мер, которые должны быть приняты в ответ на такие случаи, как разливы или выбросы производимых наноматериалов, должно быть основано на опасных свойствах наноматериала и принимать во внимание токсикологическую и экологическую информацию. Очистительные методы должны быть описаны достаточно подробно. Прежде, чем выбрать метод очистки, необходимо учитывать возможность осложнений, связанных с физическими и химическими свойствами промышленных наноматериалов. К осложнениям следует отнести реакции с чистящими средствами

и другими материалами в местах, где отходы в результате очистки будут храниться, например в очистительных фильтрах и канистрах.

Возможные методы очистки от сухих промышленных наноматериалов реализуются: с помощью специального промышленного или лабораторного вакуумного очистителя от высокоэффективных частиц в воздухе; влажной уборкой; другим утвержденными методами, которые не связаны с сухой уборкой или использованием сжатого воздуха.

ПБ должны наметить пути управлением очисткой материалов, в том числе собранных пролитых материалов и материалов, используемых для очистки разливов, в соответствии с классификацией опасности производимых наноматериалов. Если отходы наноматериалов не классифицируются, компетентное лицо должно провести консультации с целью определить, каким образом методы очистки должны быть управляемыми.

При транспортировке и хранении воздействия промышленных наноматериалов могут быть смягчены путем осуществления технического контроля. Поэтому ПБ должны содержать подробную информацию о хранении, например, какова температура или влажность. Описанные меры должны адекватно защитить всех людей, которые могли бы появиться на рабочем месте.

Таким образом, если промышленные наноматериалы классифицируются как опасные или рассматриваются как потенциально опасные, рекомендуемая рабочая практика должна включать следующее:

- соответствующие технические средства контроля должны быть описаны;
- применение контролируемой атмосферы в производственных и складских процессах с использованием диоксида углерода, азота или другого инертного газа, чтобы уменьшить риск возникновения пожара и горения;
- передача образцов производственных наноматериалов между видами рабочего оборудования, такими как вытяжные шкафы, перчаточные боксы и печи, должна осуществляться с помощью герметичного контейнера или мешка;
- принятие разумных мер предосторожности, чтобы свести к минимуму вероятность контакта кожи с промышленными наноматериалами;
- должна быть реализована альтернативная практическая работа по управлению для снижения вероятности загрязнения, если небольшие количества порошков обрабатываются без использования вытяжной вентиляции;
- обработка неопасных отходов, несущих промышленные наноматериалы, должна осуществляться в соответствии с местными руководящими принципами относительно опасных химических отходов;
- для уборки сухих наноматериалов должны использоваться специально выделенные вакуумно-фильтровые пылесосы;

– должны быть рассмотрены организационные меры защиты. Примеры таких мер включают уменьшение времени экспозиции, уменьшение числа лиц, подвергшихся воздействию, внедрение ограниченных доступов, а также ознакомление персонала с опасностями, связанными с промышленными наноматериалами;

– средства индивидуальной защиты определяются после того, как все другие меры по ограничению воздействия были выполнены. Примеры включают в себя защитные маски, антистатическую обувь, комбинезоны, волосные шапки, средства защиты органов дыхания (с указанием типа респиратора и использования процедур) и средства защиты рук (с указанием времени проникновения и материала перчаток).

В дополнение к перечисленным мерам должен осуществляться контроль незащищенности и индивидуальные средства защиты людей, в том числе рабочих и исследователей в лабораториях, обслуживающего персонала и посетителей рабочих мест, которые потенциально могут быть подвержены производимым наноматериалам в местах, где они используются.

5.2.22 ISO/TS 13830:2013. Nanotechnologies – Guidance on voluntary labeling for consumer products containing manufactured nanoobjects (Нанотехнологии – руководство по добровольной маркировке потребительских изделий, содержащих изготовленные нанообъекты)

Данный стандарт предназначен для руководства передачей конкретной информации о продукте с помощью специальных этикеток. Стандарт может быть использован предприятиями и другими организациями, участвующими в производстве и распределении потребительских продуктов, содержащих промышленные нанообъекты. Стандарт не распространяется на потребительские товары, которые содержат природные нанообъекты, не подвергнутые производственным процессам.

Проставление специальных меток на потребительских продуктах должно обеспечить о последних точную информацию, в частности об их свойствах. Правильная маркировка может помочь потребителям сделать осознанный выбор при приобретении и использовании продуктов.

Производители могут добровольно раскрывать присутствие изготовленных нанообъектов в потребительских товарах при условии, что такое раскрытие на этикетке не конфликтует с требованиями применимого законодательства. Информация о том, что потребительский продукт содержит изготовленные нанообъекты, должна быть обеспечена в рамках списка ингредиентов на этикетке путем помещения термина «нано» или «наномасштаб» либо путем размещения фразы «содержит изготовленные нанообъекты» на этикетке.

Первый вариант является предпочтительным.

Любая консультация относительно обработки, технического обслуживания, очистки, хранения, утилизации или инструкции по оказанию первой помощи для продукта, содержащего нанобъекты должна предоставляться, если это возможно, на этикетке. С другой стороны, информация может содержаться в инструкции, прилагаемой к продукту.

Маркировка на продуктовом объекте должна быть заметной, понятной и прочной.

5.2.23 ISO/TS 14101:2012. Surface characterization of gold nanoparticles for nanomaterial specific toxicity screening: FT-IR method (Поверхностная характеристика золотых наночастиц для отбора специфических токсичных наноматериалов: метод ИКТФ)

Золотые наночастицы могут и должны контролироваться в отношении размера, формы и поверхностных лигандов, что делает их идеальными для изучения на живых организмах связей между физико-химическими свойствами наночастиц и цитотоксичностью. Известна важная роль поверхностных характеристик лигандов при определении поведения наночастиц, например при агрегации или агломерации в растворе, при связи с биомолекулами в клеточной среде, а также при исследовании цитотоксичности наночастиц.

Настоящий стандарт содержит руководящие указания по идентификации поверхностно связанных молекулярных пленок золотых наночастиц.

Одним из наиболее полезных инструментов идентификации и количественного определения лигандных молекул, связанных с поверхностями наночастиц, является абсорбционная спектроскопия. Перед проведением спектроскопии из общей исследуемой массы необходимо удалить несвязанные молекулы. В стандарте приведены методики такого удаления с помощью диализа (диффундирование через мембрану в течение 16 ч) или центрифугирования (при высокой молекулярной массе, когда исключается использование мембраны; время осаждения наночастиц для разъединения с несвязанными молекулами – до 1 ч). В качестве рабочей среды для наночастиц используется дистиллированная вода, проверенная на отсутствие углеводородных примесей.

Оставшаяся пленка из лигандных частиц высушивается в обезвоживающей вакуумной камере. Это необходимо, так как вода при спектроскопии будет поглощать инфракрасный свет.

Что касается спектрального анализа, то в качестве одного из примеров можно отметить режим работы спектрометра, при котором угол падения инфракрасного света на кристалл настроен на более высокий угол, чем критический, т.е. так называемый режим нарушенного полного отражения. Определенное количество суспензии наночастиц наносится на кристаллический элемент ZnSe или алмаза. Растворитель выпаривается, и наноча-

стицы и сольватированные молекулы образуют тонкую пленку толщиной, пропорциональной концентрации. Измеряемый поглощающий сигнал пропорционален толщине пленки. Полученный спектр обеспечивает необходимую количественную информацию.

Поскольку инфракрасная трансформирующая Фурье-спектроскопия обеспечивает очень чувствительное обнаружение молекулярных соединений даже в газовой фазе, должна быть выполнена продувка атмосферы, чтобы избежать помех от паров воды, двуокиси углерода и других возможных примесей в воздухе. Очистка может быть осуществлена путем пропускания сухого азота через всю область, где проходит инфракрасный свет. Перед измерением интенсивности инфракрасного спектра следует определять время, необходимое для полной продувки и очистки. В стандарте приведена процедура определения указанного времени.

Предлагаемые стандартом методы исследования наночастиц позволяют перейти к наблюдению за химическими фрагментами, связанными с наночастицами. Упомянутые обезвоженные поверхностные пленки могут предоставить информацию о молекулярных разновидностях, связанных с золотыми наночастицами, когда они были в водных растворах.

Связывание основных биохимических остатков с поверхностью наночастиц может быть определено путем установления режимов аминовой, фосфодиэфирной или липидной вибрации. Это наблюдение может быть сделано до и после теста на цитотоксичность наночастиц. Полученные результаты могут быть использованы, чтобы сделать вывод о биохимических связях фрагментов поверхностей наночастиц. Установление действия этих остатков на поверхностях наночастиц, используя инфракрасную трансформирующую Фурье-спектроскопию во время теста на цитотоксичность, заключается в следующем:

- оценивается инфракрасный трансформирующий спектр наночастиц, которые будут использоваться для теста на цитотоксичность;
- добавляется фиксированный объем раствора с наночастицами в пробирку, содержащую живые клетки и среду для культивирования клеток;
- сохраняется смесь в термостате в течение фиксированного времени;
- через заданные интервалы времени отбирается верхний раствор в пробирке без привлечения клеток;
- наливается пробный раствор приблизительно 2 мл в трубку микроцентрифугирования, и осажденные клетки или клеточные фрагменты объединяются с верхней частью раствора путем центрифугирования пробирки;
- приготавливается надосадочная жидкость, которая может содержать наночастицы, несвязанные биомолекулы и соли. Соли и несвязанные молекулы удаляются из раствора с помощью диализа или метода центрифугирования;

– оценивается спектр отделенных наночастиц. Этот спектр сравнивается с полученным инфракрасным трансформирующим спектром, что дает возможность подтвердить сращивание биомолекул с поверхностью наночастиц.

5.2.24 ISO/TR 14786. Nanotechnologies – Considerations for the development of chemical nomenclature for selected nanoobjects (Нанотехнологии – соображения относительно развития химической номенклатуры избранных нанообъектов)

В настоящем стандарте термин *номенклатура* относится к названию и минимальному набору дескрипторов, предназначение которых заключается в однозначном определении сущности нанообъекта. Потребности и интересы научного сообщества в химической номенклатуре нанообъектов были установлены путем выявления научных публикаций с описаниями представительной номенклатуры. В соответствии с рейтинговыми результатами нанообъекты располагаются в порядке, где на первом месте указывается наиболее часто встречаемый в публикациях нанообъект: ОСУНТ (одностенная углеродная нанотрубка), МСУНТ (многостенная углеродная нанотрубка), диоксид титана, наночастицы серебра, фуллерены, диоксид кремния, наночастицы золота, оксид железа, оксид церия, наночастицы меди, оксид цинка, наноалмаз, наноцеллюлоза, оксид алюминия, квантовые точки, сажа, наноглины, железо нулевой валентности, наночастицы никеля, оксид магния.

Металлические наночастицы золота, серебра, меди, никеля и железа доступны в широком разнообразии форм (в виде сфер, прутков, проволоки, куба, призмы) и могут быть структурной частью ядрооболочкового или композитного материала.

Высокорейтинговые оксиды металлов включают диоксид титана, диоксид кремния, оксид железа, оксид церия, оксид цинка, оксид меди, оксид алюминия, оксид магния и оксид циркония. Эти нанообъекты имеют различные свойства, определяемые размером, химией поверхности, ядрооболочковыми взаимодействиями, кристаллическим состоянием, площадью поверхности и полиморфизмом.

Нанообъекты углерода, выявленные посредством рейтингового подхода, включают фуллерены, ОСУНТ, МСУНТ, сажу и наноалмазы. Углеродные фуллерены содержат различные каркасные, полые молекулы, состоящие из гексагональной и пятиугольной групп атомов углерода. Углеродные нанотрубки различаются по свойствам в зависимости от количества стенок (одно-, двух-, многостенные), хиральности, производственных процессов, а также примесей. Сажа является практически чистым углеродом в виде агрегированных частиц, которые образуются в результате неполного сгорания или термического разложения газообразных или жидких

углеводородов в контролируемых условиях. Ее внешний вид – это черные, тонко измельченные гранулы или порошок. Подкласс наноалмазов может представлен, как правило, в виде поликристаллических алмазных пленок, которые могут изменять свойства в зависимости от толщины углеродной оболочки, уровня графитизации, агломерации частиц и т.д. Применения наноалмазов открывают путь к существенному улучшению характеристик абразивных и полирующих композиций, смазочных материалов, абразивных инструментов, полимерных композиций, смол и каучуков, систем магнитной записи, а также обеспечивают возможность выращивания алмазных пленок на различных подложках.

При обследовании был выявлен ряд ядрооболочковых наночастиц. Квантовые точки, которые являются полупроводниками и отображают размернозависимые свойства на наноуровне, являются, как правило, ядрооболочковыми структурами и в настоящее время не могут быть адекватно определены с использованием обычной химически базовой номенклатуры. Сульфат кадмия также имеет ядрооболочковую структуру, которая состоит из квазисферического ядра (халькогенид кадмия от 2 до 20 нм в диаметре) с поверхностью, функционализированной фосфорным или серным полиоксоанионом, таким как гексаметафосфат, триполифосфат или тиосульфат. В настоящее время это химическое вещество может рассматриваться как смесь CdS и фосфата. Однако описание поверхностных изменений в терминах смеси не точно представляет тип связи (например, ионная или ковалентная), имеющей место на поверхности наночастицы CdS.

В группировку органик включены дендримеры, полистирол и наноцеллюлоза. Наноцеллюлоза, например, представляет собой органический нанообъект, который извлекается из растений, животных, водорослей и бактерий и состоит из целлюлозных цепей, упакованных преимущественно в кристаллическую структуру. Область применения включает бумагу и картон, гибкие пленки, композиты, питание, защиту, биомедицинское, автомобильное, аэрокосмическое, присадочное производство.

Есть множество нанообъектов, которые не попадают в вышеупомянутые группировки. Тримя отдельными подклассами, представляющими интерес, являются эндоэдральные металлофуллерены, наноглины и соли (например, наночастицы карбоната кальция). Эндоэдральные металлофуллерены состоят из полый сферической оболочки атомов углерода, приблизительно 1 нм в диаметре, содержащей один или несколько атомов металла внутри. Наноглины состоят из глинистых минералов, имеющих расширяющуюся кристаллическую решетку. Состав номинальной наноглины может включать Al <10 %, Si > 25 %, H <5 % и O > 10 % (г/г). Сметтит относится к семейству неметаллических глин, в основном состоящих из гашеного алюмосиликата кальция натрия. Порошки с размером частиц в диапазоне от 20 нм являются коммерчески доступными. Наночастицы карбоната кальция состоят из наночастиц карбоновых кислот солей кальция в

диапазоне от приблизительно от 10 до 80 нм. Желательные свойства включают катионный обмен и пластические свойства.

В стандарте предложены общие соображения, чтобы оценить адекватность существующих систем химической номенклатуры:

- а) система должна разумно выделять и описывать нанообъекты;
- б) система должна иметь минимальный набор дескрипторов, которые приводят к наименованию и по которым специалист может понять химический и структурный состав нанообъекта;
- в) правила именования должны быть достаточно простыми и ясными, чтобы оценить исследования и работать над нанообъектом;
- г) система должна быть надежной, чтобы охватить достижения в области нанотехнологий;
- д) для надежной номенклатурной системы должны быть доступны методы измерения соответствующих параметров.

5.2.25 ISO/TS 16195:2013. Nanotechnologies – Guidance for developing representative test materials consisting of nanoobjects in dry powder form (Нанотехнологии – руководство для разработки репрезентативных исследуемых материалов, состоящих из нанообъектов в виде сухого порошка)

Стандарт определяет, что для сухих порошков из нанообъектов может быть собран и представлен следующий минимум информации, чтобы квалифицировать материал как наноразмерный репрезентативный исследуемый материал:

- информация, описывающая процесс производства;
- информация об управлении качеством производственного процесса;
- данные физико-химических исследований и измерений материала (в частности данные о размере и форме, удельной площади поверхности, кристаллической структуре и объемном химическом составе);
- данные о стабильности и однородности параметров материала.

Стандарт определяет необходимость установления следующих свойств анализируемых материалов: репрезентативный размер и размерное распределение первичных частиц и их агрегатов, форма первичных частиц, микроизображения частиц и агрегатов. Предписываются определение химического состава, характеристика кристаллической структуры, оценка стабильности и однородности свойств.

В конечном итоге должны быть представлены описание материала (процесс производства, поверхностные покрытия, примеси и добавки) и результаты его измерений. Характеристика метода измерения включает подробную подготовку проб (заклучение об исходном материале, сведе-

ния о дисперсии, сушке и дегазации), графики или таблицы, показывающие распределение по размеру первичных частиц и их агрегатов.

При представлении результатов измерения удельной поверхности исследуемого нанопорошка приводятся условия предварительной обработки и дегазации, характеристика экспериментальной процедуры определения изотермической адсорбции, адсорбционные данные (химическая природа, чистота), сведения о применяемом расчетном методе.

Сведения о химическом составе должны включать данные о подготовке образца (метод отбора проб и количество образцов), методе химического анализа, среднем и нормативном отклонениях в составе.

Характеристика кристаллической структуры предполагает описание процесса подготовки образцов, источника рентгеновского излучения, положения и интенсивности основных рентгеновских дифракционных пиков для каждой из сосуществующих фаз, метода анализа данных.

К стандарту прилагается пример оформления протокола проверки анализируемого материала.

5.2.26 ISO/TS 17200:2013. Nanotechnology – Nanoparticles in powder form – Characteristics and measurements (Нанотехнологии – наночастицы в виде порошка – характеристики и измерения)

Стандарт предназначен для определения перечня основных характеристик наночастиц в виде порошка. В стандарте используются химический состав, кристаллическая структура, размер частиц и площадь поверхности как основные меры для определения характеристик нанообъектов. Стандарт предписывает конкретные методы измерения для каждой из этих характеристик (табл. 5.6).

В качестве аналитических методов установления химического состава могут использоваться: титриметрия; гравиметрия; рентгеновская флуоресцентная спектromетрия; индуктивно-связанная плазменная масс-спектрометрия; индуктивно связанная плазменно-оптическая эмиссионная спектromетрия; жидкостная хроматография; газовая хроматографическая масс-спектрометрия; ядерно-магнитный резонанс; атомно-абсорбционная спектromетрия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; различные виды инфракрасной спектроскопии; вспомогательная ионная масс-спектрометрия.

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию: использованные методы измерений; результаты измерений характеристик, (табл. 5.6); любые отклонения от методов измерения.

Основные характеристики нанобъектов и соответствующие методы измерения

Характеристики	Размерность	Измерительные методы
Химический состав (в пересчете на измеряемую величину массовая доля вещества)	г/г	Анализ, показывающий что обеспечивает метрологически прослеживаемые результаты
Удельная площадь поверхности	м ² /г	Метод БЭТ (Брюнера, Эммета и Теллера)
Состав кристаллической структуры (в терминах измеряемой величины молярная доля вещества)	моль/моль	Метод РД (рентгеновской дифракции)
Средний размер кристаллитов	нм	Метод РД
Среднее значение и стандартное отклонение измеренных размеров первичных частиц	нм	Метод ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии)

Стандарт может быть применен к следующим типам наночастиц в виде порошка:

- оксидам металлов (например, Al₂O₃, Bi₂O₃, CeO₂, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Ho₂O₃, InO, TiO₂, ZnO, ZrO₂, SnO₂, Mn₃O₄, Y₂O₃, SiO₂ аморфный);
- карбонатам (например, CaCO₃);
- карбидам (например, SiC, TiC);
- нитридам (например, Si₃N₄);
- углеродным материалам (например, фуллерены, фуллереновые производные, сажа);
- полимерам (например, полистирол).

5.2.27 ISO/TS 27687: 2008. Nanotechnologies – Terminology and definitions for nanoobjects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (Нанотехнологии – терминология и определения для нанобъектов – наночастица, нановолокно и нанопластинка)

В настоящем документе представлены несколько объектов и иерархические отношения между ними (рис. 5.23). Названия этих объектов являются частью создаваемой терминологии и определений, охватывающих различные аспекты нанотехнологий.

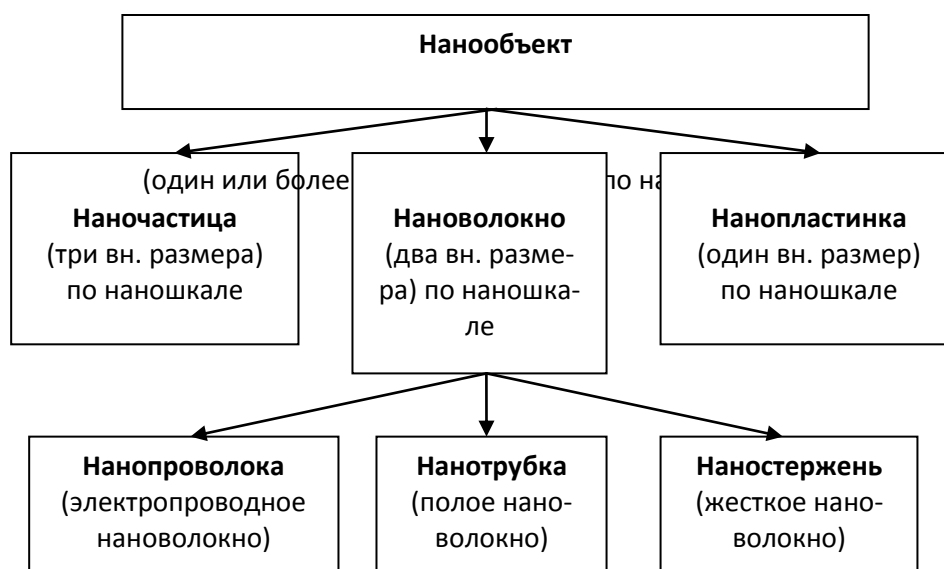


Рис. 5.23. Фрагменты иерархии терминов, относящихся к нанобъектам

Нанобъекты (наночастицы, нановолокна и нанопластинки) встречаются чаще в группах, а не в изолированном виде. Сосуществующие нанобъекты, обладающие поверхностной энергией, могут взаимодействовать. При описании этих взаимодействий используются стандартизованные термины и определения (табл. 5.7).

Т а б л и ц а 5.7

Термины, используемые для определения нанобъектов

Термины	Определения
Наночастица	Нанобъект со всеми тремя внешними размерами по нанoshкале
Нановолокно	Нанобъект с двумя наименьшими внешними размерами, соответствующими нанoshкале, и третьим значительно большим размером
Нанопластинка	Нанобъект с одним внешним размером по нанoshкале и двумя другими значительно большими внешними размерами
Нанопроволока	Электропроводящее или полупроводящее нановолокно
Нанотрубка	Полое нановолокно
Наностержень	Сплошное нановолокно
Квантовая точка	Кристаллическая наночастица , которая имеет размерно-зависимые свойства в результате эффектов квантовой локализации на электронных уровнях

Три из этих нанобъектов схематически показаны на рисунке 5.24.

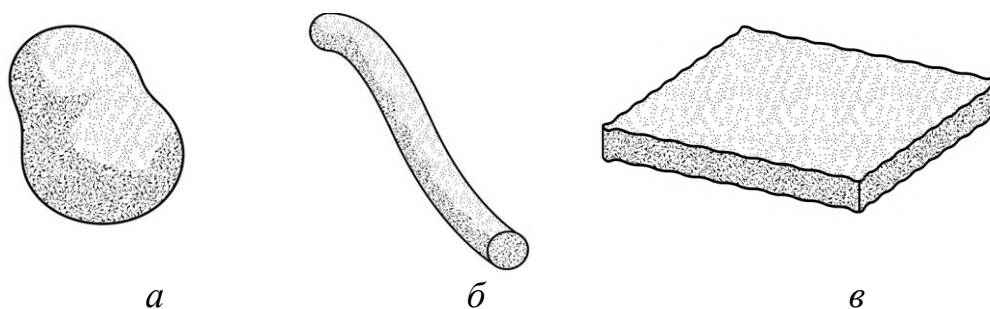


Рис. 5.24. Схематические формы наночастицы (а), наностержня (б), нанопластинки (в)

Основным свойством сыпучих материалов является размер частиц. Частицы или из природных источников, или производящиеся в тщательно контролируемых условиях, существуют в разных видах – с различными размерами, формой, морфологией и составом. Измеряемый размер частицы всегда зависит от конкретного метода, который используется для изучения, измерения и визуализации частиц. Любая частица взаимодействует с окружающей средой в соответствии со своим специфическим физическим строением и химическим составом. Это означает, что размеры частицы, которые определяются разными методами, могут отличаться.

Во многих областях техники имеется правило различать размерные ряды частиц на основе одинаковых критериев, происхождения или состава. Например, имеется термин «ультратонкие частицы», который определяет частицы с эквивалентным диаметром менее 100 нм. Термин «эквивалентный диаметр» относится к практике представления данных о размере частицы без обозначения состава материала или ее форме, как будто состав известен, а частица имеет сферическую форму. Надо отметить, что термин «ультратонкая частица» иногда используют наравне с термином «наночастица». Впервые термин «наночастица» использован для описания искусственно полученных частиц размером меньше 100 нм, которые имели уникальные свойства.

Для измерения размеров частиц имеется большое число различных доступных косвенных методов измерения. Поэтому при представлении результатов измерения размеров частиц необходимо описывать используемый метод их определения.

5.2.28 ISO/TS 80004-1: 2010. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms (Нанотехнологии – словарь – часть 1: основные термины)

В рассматриваемой части словаря представлены определения терминов (табл. 5.8), которые служат основой для более широкой терминологии, представленной в вышеуказанной серии стандартов.

Основные термины, используемые в наноматериаловедении

Термины	Определения
Наноматериал	Материал по крайней мере с одним внешним размером, соответствующим наношкале, или с внутренней или поверхностной наноразмерной структурой
Нанообъект	Материальное тело с одним, двумя или тремя внешними размерами, соответствующими наношкале
Наноструктурный материал	Материал, который имеет внутреннюю или поверхностную наноструктуру
Наношкала	Интервал размеров приблизительно от 1 нм до 100 нм
Нанонаука	Изучение, обнаружение и понимание вещества с размерами, соответствующими наношкале , у которого могут обнаруживаться размерно- и структурно-зависимые свойства и поведение, в отличие от отдельных атомов и молекул или сыпучих материалов
Нанотехнология	Применение научного знания для обработки и контроля вещества с размерами по наношкале , чтобы, в отличие от отдельных атомов и молекул или сыпучих материалов, использовать размерно- и структурно-зависимые свойства и явления
Наноструктура	Композиция из взаимозависимых составляющих частей, в которой хотя бы одна из этих частей представляет собой область с размерами, соответствующими наношкале
Технический наноматериал	Наноматериал , предназначенный для заданной цели или функции
Производственный наноматериал	Наноматериал с заданными свойствами и составом, специально изготовленный в коммерческих целях
Побочный наноматериал	Наноматериал , полученный как случайный побочный продукт процесса
Нанопроизводство	Целенаправленный синтез, формирование или контроль наноматериалов или этапы изготовления в коммерческих целях изделий с размерами по наношкале
Нанопроизводственный процес	Совокупность действий для целенаправленного синтеза, формирования или контроля наноматериалов или этапы изготовления в коммерческих целях изделий с размерами по наношкале
Наномасштабное явление	Явление, присущее нанообъектам или областям с размерами по наношкале
Наномасштабное свойство	Характеристика нанообъекта или его области с размерами по наношкале

Отмечается, что наноматериалы, которые имеют размеры или содержат структурные области, соответствующие наношкале, могут иметь присущие им свойства или функции, отличающиеся от тех, которые связаны с отдельными атомами, молекулами или сыпучими материалами. Кроме то-

го, важно признать, что изделия, которые содержат наноматериалы, сами не обязательно являются наноматериалами.

5.2.29 ISO/TS 80004-3: 2010. Nanotechnologies – Vocabulary – Part3: Carbon nanoobjects (Нанотехнологии – словарь – часть 3: углеродные нанообъекты)

В стандарт введены термины, описывающие углеродные нанообъекты, специфические типы углеродных наночастиц, нанотрубок и нанопластинок (табл. 5.9).

Т а б л и ц а 5.9

Термины, используемые для определения углеродных наноматериалов

Термины	Определения
Основные нанообъекты	
Наноанион	Сферическая наночастица с концентрическими разноструктурными оболочками
Наноконус	Нановолокно или наночастица конической формы
Нанолента	Нанопластинка с одним из двух его наибольших размеров по наношкале и другим значительно большим размером
Наноанион	Сферическая наночастица с концентрическими разноструктурными оболочками
Наноконус	Нановолокно или наночастица конической формы
Нанолента	Нанопластинка с одним из двух его наибольших размеров по наношкале и другим значительно большим размером
Специфические нанообъекты	
Фуллерен	Молекула, состоящая только из четного числа атомов углерода, которые образуют замкнутую, подобную сфере многоциклическую систему из 12 пятиугольных граней и присоединенных шестиугольных граней
Углеродный наноанион	Наноанион, материалом которого является углерод
Углеродное нановолокно	Нановолокно, материалом которого является углерод
Графитовое нановолокно	Углеродное нановолокно , материалом которого является графен с многослойной структурой
Углеродная нанотрубка	Нанотрубка, материалом которой является углерод
Одностенная углеродная нанотрубка	Углеродная нанотрубка с однослойной цилиндрической стенкой из графена
Двухстенная углеродная нанотрубка	Углеродная нанотрубка , состоящая из двух вложенных концентрических одностенных углеродных нанотрубок
Многостенная углеродная нанотрубка	Углеродная нанотрубка , которая образована вложенными концентрическими или почти концентрическими графеновыми листами с межповерхностными расстояниями, как у графита

Термины	Определения
Чашечная углеродная нанотрубка	Углеродная нанотрубка , состоящая из упакованных усеченных графеновых наноконусов
Углеродный наностручок	Линейное множество фуллеренов , помещенных в углеродную нанотрубку
Углеродный анорожок	Короткая углеродная нанотрубка неправильной формы с наноконусной вершиной
Углеродная нанолента	Нанолента из углерода
Фуллереновое производное	Соединение, которое образуется из фуллерена при замене углерода или ковалентном присоединении остатка
Эндоздральный фуллерен	Фуллерен с дополнительным атомом или атомами, заключенными в оболочке фуллерена
Металлофуллерен	Эндоздральный фуллерен с внедренным металлическим ионом или ионами

Есть много видов обычных углеродных материалов, которые были изготовлены и широко используются в промышленности в течение многих лет. Некоторые из них могут попасть в категорию наноматериалов. Например, **черная сажа** является промышленно изготавливаемым коллоидным углеродным материалом в виде сфер и их агрегатов с размерами менее 1000 нм. Размер первичной частицы, как правило, – от 5 нм до 50 нм. Сажа наиболее часто используется в качестве упрочнения резиновых шин, а также в качестве пигмента для чернил, красок и тонеров. Она производится путем термического разложения, в том числе при взрыве или при неполном сгорании углеводородных соединений, и имеет четко определенную морфологию при минимальном содержании смол или других посторонних материалов.

5.2.30 ISO/TS 80004-4: 2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part4: Nanostructured materials (Нанотехнологии – словарь – часть 4: наноструктурные материалы)

Наноструктурные материалы характеризуются наномасштабными структурами – внутренней или поверхностной.

Материал не должен характеризоваться как наноструктурный исключительно на основе своего кристаллостроения. В дополнение к материалам с относительно большими нанокристаллическими фракциями зерна, наномасштабными пустотами и порами или образовавшимися наномасштабными включениями (например, с нанообъектами в твердой матрице) имеются другие возможности квалифицировать материалы как наноструктурные. Так почти все материалы всегда имеют наномасштабные поверх-

ности с морфологической и химической неоднородностью. Только поверхности, которые были специально изменены или текстурированы, чтобы иметь наноразмерные морфологические или химические неоднородности, определяют материалы как наноструктурные.

Как в нанопорошках, так и в жидких нанодисперсиях нанообъекты (или их агрегаты или агломераты) распределены не случайно (генерация ближнего порядка, т.е. структура). Кроме того, признано, что в большинстве случаев нанообъекты (или их агрегаты или агломераты) будут взаимодействовать с молекулами жидкости (особенно в полярных жидкостях) в тонком приграничном слое на поверхности каждой частицы. Однородность свойств в жидкости изменяется с точки зрения «наноструктуры». Наследственные результаты могут быть выявлены с помощью физико-химических исследований.

Если, с другой стороны, жидкая среда служит фоном и нет особенной взаимосвязи между нанообъектами, которые располагаются в ней, то такая наносuspension не считается "наноструктурной" в целом, а только как совокупность нанообъектов. В этом смысле термин "наносuspension" означает промежуточную зону между наноструктурным материалом и материалом, который состоит из нанообъектов. Сделан вывод, что термин "наносuspension" должен быть включен в техническую характеристику наноматериалов, с тем чтобы описывать материалы, отвечающие этому состоянию.

Учитывая вышесказанное, рассматриваются пять категорий наноструктурных материалов (рис. 5.25).



Рис. 5.25. Категории наноструктурных материалов

Для некоторых из этих пяти категорий также определено некоторое число подкатегорийных терминов (табл. 5.10).

Т а б л и ц а 5.10

Термины, характеризующие наноструктурные материалы

Термины	Определения
Характерные термины	
Нанофаза	Физически или химически отличающаяся область или обобщающий термин для физически разных областей того же материала с дискретными областями, которые имеют один, два или три наномасштабных размера. Нанообъекты, встроенные в другую фазу, составляют нанофазу
Нанопора	Полость хотя бы с одним измерением по нанoshкале, которая может содержать газ или жидкость. Форма и содержание полости могут изменяться. Концепция нанопоры совпадает с микропорой (пора шириной около 2 нм или меньше), мезопорой (пора шириной приблизительно от 2 нм до 50 нм) и макропорой (пора шириной больше 50 нм). Если нанопоры взаимосвязаны, они могут обеспечить транспортировку через материал (проницаемость)
Нанодисперсия	Материал, в котором нанообъекты или нанофаза диспергованы в непрерывную фазу отличающегося состава
Нанопена	Жидкая или твердая матрица, наполненная газовой фазой, в результате чего материал, как правило, обладает значительно более низкой плотностью по сравнению с наноструктурированной матрицей, например с наноразмерными перегородками и стенками, или газоподобная нанофаза , которая состоит из наноразмерных пузырьков (закрытая нанопена), или первое и второе вместе

Приведем определения терминов, характеризующих отдельные виды наноструктурных материалов (табл. 5.11).

Таблица 5.11

Термины, описывающие категории наноструктурных материалов

Термины	Определения
Наноструктурный порошок	Порошок, включающий в себя наноструктурные агломераты , наноструктурные агрегаты или отдельные наноструктурные сердцевидно-оболочковые частицы
Наноструктурный агломерат	Агломерат из нанообъектов или наноструктурных агрегатов
Наноструктурный агрегат	Агрегат , сформованный из нанообъектов
Наноструктурная сердцевинно-оболочковая частица	Частица, которая состоит из сердцевинки и оболочки (-ек). Диаметр сердцевинки или толщина оболочки наномасштабны
Наноструктурная капсула	Оболочка с наноразмерной толщиной, которая может содержать, фиксировать, транспортировать или пропускать вещества

Термины	Определения
Наноккомпозит	Материал, который представляет собой смесь двух или более фазораздельных материалов, один или несколько из которых нанофазные. В соответствии с названием фазы самой большой величины различают полимерно-матричный, металломатричный, керамики-матричный наноккомпозиты
Полимерноматричный наноккомпозит	Наноккомпозит , по крайней мере, с одной большой полимерной фазой
Металломатричный наноккомпозит	Наноккомпозит , по крайней мере, с одной большой металлической фазой
Керамичноматричный наноккомпозит	Наноккомпозит , по крайней мере, с одной большой керамической фазой
Твердая нанопена	Твердое связующее, заполненное второй газовой фазой, вызывающей, как правило, более низкую плотность материала, имеющего наноструктурную матрицу, например, с наноразмерными перегородками и стенками, или заполненное газоподобной нанофазой, которая состоит из наноразмерных пузырьков (замкнутой нанопены), или заполненное обеими газофазами
Нанопористый материал	Твердый материал с нанопорами. Твердый материал может быть аморфным, кристаллическим или смесью того и другого
Жидкая нанодисперсия	Гетерогенный материал, в котором нанообъекты или нанофаза диспергированы в непрерывной жидкой фазе разного состава
Наносуспензия	Жидкая нанодисперсия , в которой дисперсной фазой является твердая фаза
Наноземля	Жидкая нанодисперсия по крайней мере с одной жидкой нанофазой
Жидкая нанопена	Жидкая нанодисперсия , заполненная другой, газоподобной нанофазой , в результате чего, как правило, плотность материала становится значительно более низкой
Наноаэрозоль	Жидкая нанодисперсия с газоподобной матрицей и по крайней мере одной жидкой или твердой нанофазой (включая нанообъекты)

5.2.31 ISO/TS 80004-5: 2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part5: Nano/bio interface (Нанотехнологии – словарь – часть 5: нано/био-граница)

Граница контакта нанотехнологии и биологии является одной из наиболее интересных и технологически перспективных границ современной науки. Исследование приносит новые возможности для осуществления биомедицинских и фармацевтических направлений, а также более глубокое понимание поглощения и распространения нанообъектов в организме,

включая высокотехнологичные подходы для доставки лекарств в человеческое тело с конкретными целями, высокую чувствительность и селективные (био)химические сенсоры, а также продвинутое способы устранения загрязнения окружающей среды.

«Нано/био» имеет две интерпретации. Префикс *нанобио* означает, что нанообласть влияет на биообласть; префикс *бионано* означает, что биообласть влияет на нанообласть. Если оба аспекта имеются в виду, одновременно можно сослаться на нано/био-границу контакта.

Рассматриваемый словарь (табл. 5.12) связан с основополагающими понятиями, а не с конкретными приложениями (типа доставки лекарства, стоматологии или пластической хирургии).

Т а б л и ц а 5.12

Термины, относящиеся к границе контакта между наноматериалами и биологией

Термины	Определения
Нанобиотехнология	Применение нанонауки или нанотехнологии к биологии или биотехнологии
Бионанотехнология	Применение биологии в нанотехнологии, т.е. использование биологических молекул в наноматериалах, наномасштабных решениях или наномасштабных системах
Биоинспирированная нанотехнология, биометрическая нанотехнология	Использование принципов, фигурирующих в биологии для разработки и/или изготовления наноматериалов, наномасштабных устройств или наномасштабных систем
Нанотоксикология	Применение токсикологии для исследования наноматериалов
Протеиновая корона	Биомолекулы (в основном белки), адсорбированные на поверхности нанообъекта в биологической среде
Нанобиосопряжение	Гибридное образование, включающее биологическую молекулу, прикрепленную к наноматериалу

5.2.32 ISO / TS 80004-6. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 6: Nanoobject characterization (Нанотехнологии – словарь – часть 6: характеристика нанообъекта)

Нанотехнология эффективно развивается благодаря созданию современных методов и приборов для измерения нанообъектов. Стандарт представляет термины, определения и основные методы характеристики нанообъектов (табл. 5.13).

Список основных методов для характеристики нанобъектов

Свойство	Современные основные методы
Размер	Атомно-силовая микроскопия, центробежная седиментация жидкости, система анализа дифференциальной мобильности, динамического рассеяние света, сканирующая электронная микроскопия, отслеживающий анализ частиц, просвечивающая электронная микроскопия
Форма	Атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия
Площадь поверхности. Заряд в суспензии	Метод БЭТ Зета-потенциал
Химические свойства "объемного" образца	Индуктивно-связанная плазменная масс-спектрометрия, ядерная магнитно-резонансная спектроскопия
Химические свойства поверхности	Вторичная ионная масс-спектрометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Стандарт призван служить отправным сведением для словаря, который лежит в основе методов измерения и характеристики терминов в области нанотехнологий.

5.2.33 ISO/TS 80004-7:2011. Nanotechnologies – Vocabulary – Part7: Diagnostics and therapeutics for healthcare (Нанотехнологии – словарь – часть 7: диагностика и терапия в области охраны здоровья)

Стандарт применяется при использовании нанотехнологий в медицинских диагностиках и терапии. Представлены такие новые термины, как наномассив (касается поверхностных нанобъектов), нанопоровый сенсор, наноноситель (транспортный нанобъект), нанокапсулы, наноиглы, нанопористая мембрана, наноямка и др. Стандарт обеспечит последовательное и недвусмысленное использование терминов для медицинских работников, производителей, потребителей, технологов, патентных поверенных, регулирующих органов, неправительственных организаций и ученых.

5.2.34 ISO/TS 80004-8. Nanotechnologies – Vocabulary – Part8: Nanomanufacturing processes (Нанотехнологии – словарь – часть 8: нанопроизводственные процессы)

Стандарт представляет термины и определения, связанные с нанопроизводственными процессами в области нанотехнологий. В стандарте приводятся термины, относящиеся:

- 1) к общим и адресным;
- 2) управляемому сосредоточению элементов;
- 3) самоупаковке нанообъектов;
- 4) синтезу порошковых наноматериалов;
- 5) процессам обработки и изготовления.

В стандарте приведено более 150 терминов, для примера некоторые из них представлены в таблице 5.14.

Т а б л и ц а 5.14

Термины и определения, связанные с нанопроизводственными процессами

Термины	Определения
Общие термины	
Нанопроизводство «снизу-вверх»	Процессы, использующие небольшие элементы в <i>наномасштабе</i> для создания наибольших функциональных структур или сборок
Соосаждение	Одновременное осаждение двух или более исходных материалов
Управляемое сосредоточение	Формирование структуры из наномасштабных компонент под влиянием внешнего вмешательства
Управляемое самососредоточение	Самососредоточение под влиянием внешнего вмешательства для получения предпочтительной структуры, ориентации или формы
Многослойное осаждение	Попеременное осаждение двух или более исходных материалов для получения композитной слоистой структуры
Управляемое сосредоточение	
Подвижная регулировка	Использование изменяющегося потока, чтобы ориентировать наномасштабные элементы в устройстве или материале
Иерархическое сосредоточение	Использование более чем одного типа нанопроизводственного процесса управления структурой для получения различных размеров
Сосредоточение на основе формы	Использование геометрических форм наночастиц для достижения желаемой модели или конфигурация
Самоупаковка нанообъектов	
Коллоидная кристаллизация	Осаждение наночастиц из раствора, чтобы образовать твердое тело, которое состоит из плотно упакованного, упорядоченного массива повторяющихся звеньев
Графоэпитаксия	Направленная самоупаковка за счет наноразмерных топографических особенностей
Формирование самоорганизующегося монослоя	Спонтанное образование органического молекулярного слоя на твердой поверхности из раствора или газовой фазы за счет молекулярно-поверхностной связи и слабого молекулярного взаимодействия

Синтез порошковых материалов	
Электронно-лучевое испарение	Процесс, при котором материал испаряется под действием высокоэнергетичных электронов в высоких или сверхвысоких вакуумных условиях для последующего осаждения на подложку
Электроискровое осаждение	Импульсно-дуговой микросварочный процесс с использованием кратковременных, сильноточных электрических импульсов, чтобы сохранить электродный материал на подложке
Испарение	Процесс ассистированного изменения фазы твердого тела или жидкости в газ или плазменную фазу
Фототермический синтез	Газофазовый процесс, при котором прекурсор или другие газообразные виды нагреваются за счет поглощения инфракрасного излучения в результате нагрева газа, и термическое разложение прекурсора с образованием твердого продукта, обычно наночастиц
Золь-гелевая обработка	Преобразование химического раствора или коллоидной суспензии (золь) в интегрированную сеть (гель), которая может быть затем дополнительно уплотнена
Полимерная дисперсия наночастиц	Смешивание наночастиц в жидкую полимерную матрицу, которая отверждается с получением полимерного матричного композита из наночастиц
Спекание наночастиц	Объединение частиц и повышение их контактного схватывания за счет атомного движения внутри и между частицами при приложении тепла
Процессы обработки и изготовление	
3D литография	Процесс, при котором узоры или структурирование могут быть получены с наномасштабными размерами во всех трех измерениях
Ионное индуцированное осаждение	Использование сфокусированного, концентрированного потока ионов, чтобы добиться или вызвать локализованную реакцию адсорбированной молекулы на внесенный материал
Микрофлюидное осаждение	Использование микрометрической шкалы или наномасштабных каналов в твердом коллекторе для облегчения перевода материала из жидкого или растворенного состояния в твердое состояние на поверхности подложки
Осаждения атомных слоев	Процесс изготовления однородных конформных пленок циклическим осаждением материала с помощью самозавершающихся поверхностных реакций, которые позволяют контролировать толщину на атомном уровне
Химическое осаждение	Автокаталитическое осаждение материала на твердую поверхность, используя ионы в растворе, в присутствии растворимого восстанавливающего агента
Физическое травление	Процесс травления с помощью физических взаимодействий (передачи импульса) между ускоренными химически инертными ионами и протравленными твердыми телами
Осадка нановолокон	Осаждение нановолокон из раствора на подложку

5.3 Временные стандарты IEC/ISO

5.3.1 IEC/TS 62622: 2012. Nanotechnologies – Description, measurement and dimensional quality parameters of artificial gratings (Нанотехнологии – Описание, измерение и размерные характерные параметры искусственных решеток)

Стандарт сконцентрирован на отклонениях от номинальных положений нанообъектов решеток и предоставляет собой руководство по применению измерительных и оценочных методов для характеристики искусственных решеток, которые играют важную роль в крупномасштабном производстве полупроводниковых наноструктурных материалов. При этом делается акцент на одномерные (1D) и двумерные (2D) решетки.

Предполагается, что нанообъекты решеток имеют вид, представленный на рисунке 5.26. В соответствии с приведенной в стандарте формулировкой объект – это участок с непрерывной границей, являющийся частью базовой плоскости и имеющий физическое свойство (параметр), отличающееся от области вне его границ.

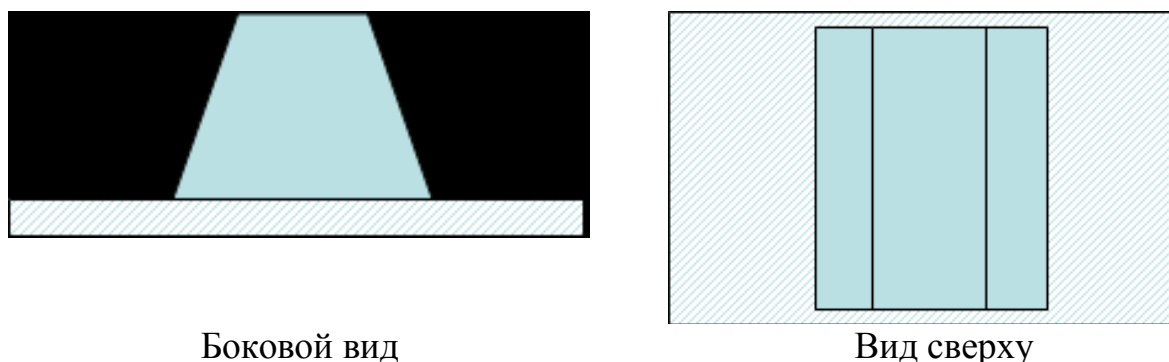


Рис. 5.26. Пример трапециевидного характерного объекта на подложке

Приводятся различные категории методов измерения для аттестации решетки. Методы измерения делятся на глобальные (дифрактометрия, рефлектометрия и интерферометрия), локальные (микроскопия оптическая – ОМ, сканирующая зондовая – СЗМ, сканирующая электронная – СЭМ, просвечивающая электронная – ПЭМ) и гибридные (основанные на высокоразрешительной оптической микроскопии – ВР-ОМ). Даются рекомендации по выбору методов, которые лучше всего соответствуют требованиям, установленным для характеристики конкретных решеток с точки зрения глобальных и локальных качественных параметров.

В таблице 5.15 показано сопоставление различных методов измерения для калибровки характеристик решеток.

Т а б л и ц а 5.15

Сравнение различных категорий методов характеристики решетки

Тип метода	Возможность измерения				Ско- рость измере- ний	Сложность	
	средне- го шага	измене- ния ло- кального шага	индиви- дуальных элементов	элемен- та на решетке		измере- ния	анализа данных
Дифрактометрия	++	--	--	--	++	низкая	средняя
Рефлектометрия: - гониометриче- ская;	++	+	--	++	+	высокая	очень высокая
- спектральная	о	-	--	++	++	средняя	очень высокая
Интерферометрия	о	+	-		++	высокая	средняя
Оптическая мик- роскопия	-	+	+	+	о	низкая	низкая
СЗМ	-	++	++	++	-	средняя	средняя
СЭМ	-	++	++	+	о	высокая	средняя
ПЭМ	--	++	++	++	--	очень высокая	высокая
Основанная на ВР-ОМ, СЭМ, СЗМ, ПЭМ	++	++	++	++	о - --	очень высокая	высокая
Условные обозначения: + + очень хорошо; + хорошо; О удовлетворительно; - плохо; - - недостаточно							

Таблица служит руководством для выбора подходящего метода или набора методов измерения.

В стандарте обсуждаются непараллельность и изогнутость линейных объектов, внеплоскостные отклонения, линейная шероховатость кромки и шероховатость ширины контура, возможность изменения свойств материала.

Стандартный отчет должен содержать необходимую информацию о характеризующейся решетке:

- производитель решетки (при наличии);
- тип решетки (1D, 2D, 3D, угловая, комплексная);
- номинальный шаг(и) решетки;
- номинальная длина(ы) решетки;
- тип (линейные, плоские, точечные и т.д. объекты), материал, номинальные ширина и высота объектов решетки;
- материал подложки решетки;

– любые выравнивающие элементы, которые будут использоваться для ориентации решетки.

Контрольные вопросы

1. Цели и задачи нанотехнологических стандартов ISO.
2. Особенности нанотехнологических стандартов ISO для применения в медицине.
3. Терминология и определения нанотехнологических терминов в соответствии с международными стандартами ISO.
4. Методы измерения и их характеристика в соответствии с международными стандартами ISO.
5. Аспекты здоровья и безопасности в соответствии с международными стандартами ISO.
6. Спецификации наноматериалов в соответствии с международными стандартами ISO.
7. Описание, измерение и размерные характерные параметры искусственных решеток, отклонения от номинальных положений нанообъектов решеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии приведены основные положения получения наноматериалов и методов их контроля, а также обобщены международные и отечественные стандарты в области нанотехнологий.

Даны общие представления о свойствах и технологиях получения наноматериалов; рассмотрены современное состояние и перспективы развития международной стандартизации наноматериалов и нанотехнологий.

Описаны утвержденные и разрабатываемые стандарты Международной организации стандартизации ISO, представлены основы классификации наноматериалов и типов их структур, особенности свойств и основные направления использования наноматериалов в машиностроительной технике, биотехнологии, микроэлектронике, энергетике, здравоохранении.

По прогнозам американской ассоциации *National Science Foundation*, объем рынка товаров и услуг в мире с использованием нанотехнологий в ближайшие 10 – 15 лет может вырасти до 1 трлн долларов. Приблизительно третью часть рынка займут материалы с высокими заданными характеристиками, которые будут обеспечены новыми нанотехнологиями.

В сфере здравоохранения использование нанотехнологий может увеличить продолжительность жизни, улучшить ее качество и расширить физические возможности человека. В фармацевтической области около половины всей продукции будет зависеть от нанотехнологий. Рост рынка товаров из наноматериалов химической промышленности будет увеличиваться на 10 % в год. В транспортной промышленности применение нанотехнологий позволит создавать более легкие, быстрые, надежные и безопасные автомобили. В сельском хозяйстве и в сфере защиты окружающей среды применение нанотехнологий может увеличить урожайность сельскохозяйственных культур, обеспечить более экономичные способы фильтрации воды и ускорить развитие таких возобновляемых энергетических источников, как высокоэффективное преобразование солнечной энергии. Это позволит снизить загрязнение окружающей среды и экономить значительные ресурсы.

В решении перечисленных научно-технических задач существенную роль будет играть международная стандартизация в соответствии с основными приоритетными направлениями соответствующей деятельности в области здравоохранения и обеспечения безопасности, улучшения окружающей среды, содействия научно-техническому сотрудничеству, устранения технических барьеров в международной торговле.

Использование представленных в настоящем пособии и будущих новых международных стандартов в области нанотехнологий открывает большие перспективы для создания на международном уровне единой методической основы для разработки новых наноматериалов, совершенство-

вания на их основе техники связи, развития биотехнологии, микроэлектроники, энергетики, машиностроения и других отраслей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Magnusson M.H., Deppert K., Malm J.O., Boovin J.O. and Samuelson L. Gold nanoparticles: production, reshaping, and thermal charging. *Journal of Nanoparticle Research*, 1, pp. 243–251 (1999).
2. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // *Acta mater.*, 2000. V.48. P.1–29.
4. Scheibel H.G. and Porstendorfer J. Generation of monodisperse Ag and NaCl aerosols with particle diameters between 2 and 300 nm. – *Journal of Aerosol Science*, 14, pp. 113–126 (1983).
5. Спектрометры тлеющего разряда – новое перспективное направление: [Электронный ресурс] // ИМЕТ РАН. М., 2006-2018. URL: <http://www.imet.ac.ru>. (Дата обращения: 10.04.2018).
6. Балабанов В.И., Балабанов И.В. Нанотехнологии: правда и вымысел. – М.: Эксмо, 2011. – 384 с.
7. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – 293 с.
8. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов [и др.]. – Киев: Изд. АДЕФ-Украина, 2001. – 148 с.
9. Еремин В.В. Нанохимия и нанотехнология (учебный курс). Углеродные наноматериалы. Лекция №4:// Газета «Химия». 2009. № 20. URL: <http://him.1september.ru/article.php?ID=200902303> (Дата обращения: 10.04.2018).
10. Consumer Product Safety Commission: [Электронный ресурс] // Handbook for Manufacturing Safer Consumer Products. July 2006. URL: <http://www.cpsc.gov/businfo/intl/handbookenglishaug05.pdf> (Дата обращения: 11.04.2018).
11. Наноразмерная двуокись титана: [Электронный ресурс] // Nanoformula Factory. 2018. URL: http://ru.nanoformula.eu/aspx/n_titanium.aspx (Дата обращения: 10.04.2018).
12. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии: учеб. пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
13. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2-е, перераб. – М.: Наука-Физматлит. – 2007. – 416 с.
14. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
15. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их

структур / М.Я. Ген [и др.] // Сб. Физикохимия ультрадисперсных сред. – М.: Наука, 1987. С. 151–157.

16. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 2002. – XLVI. N 5. С. 81–89.

17. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения/ Б.М. Балоян [и др.]: [Электронный ресурс] // М.: 2007, 124 с. URL: <http://www.uni-u.ru/uni/nmt/nano.doc> (Дата обращения: 12.04.2018).

18. Атомно-силовая микроскопия: [Электронный ресурс] // Центр коллективного пользования ИБГ РАН. М., 2010. URL: http://www.ckpgene.ru/left/atomno-silovaya_mikroskopiya (Дата обращения: 12.04.2018).

19. Ближнепольная оптическая микроскопия: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

20. Микроскопия конфокальная: [Электронный ресурс] // Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. ОАО "РОСНАНО", 2009–2011. URL: <http://thesaurus.rusnano.com> (Дата обращения: 14.03.2018)

21. Оптический микроскоп: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

22. Энергодисперсионная рентгеновская: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

23. Фотоэлектронная спектроскопия: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – Изд. 4-е. М.: Наука, 1989. – 768 с.

25. Микроскопия и динамическое рассеяние света: [Электронный ресурс] // Microscope World, 2018. URL: <https://www.microscopeworld.com> (Дата обращения: 17.03.2018)

26. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

27. Крищенко В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. – М., 1997. – С. 13, 237, 564.

28. Термогравиметрия: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

29. Скороход В.В., Уварова I.B., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180 с.

30. Наноматериалы и безопасность человека: [Электронный ресурс] // Информационный бюллетень «Перспективные технологии» НИЦ

Курчатовский институт. М., 2018. URL: <http://perst.issp.ras.ru> (Дата обращения: 18.03.2018)

31. А. В. Рагуля. Как обустроить развитие науки нанотехнологий в Украине на перспективу до 2020 г. Вісник УМТ. – 2008. - № 1 (1).

Дополнительная литература

1. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: [Электронный ресурс] // М.: 2007, 124 с. URL: <http://www.chemport.ru> (Дата обращения: 20.03.2018)

2. Масс-спектрометрия вторичных ионов: [Электронный ресурс] // Википедия. М., 2018. URL: <http://ru.wikipedia.org> (Дата обращения: 12.03.2018)

3. Montovani E., Porcari A., Morrison M.D. and Geertsma R.E. Developments in Nanotechnology. Regulation and Standards 2012: [Электронный ресурс] // Report of Observatory Nano. April 2012. URL: www.observatorynano.eu (Дата обращения: 22.03.2018)

4. Оже-спектроскопия: [Электронный ресурс] // Энциклопедия физики и техники. 2018. URL: www.femto.com.ua/articles/part2/2582.html (Дата обращения: 22.03.2018)

Учебное издание

Пломодьяло Роман Леонидович
Свистун Лев Иванович

НАНОТЕХНОЛОГИИ. ПОЛУЧЕНИЕ, МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
И МЕЖДУНАРОДНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор

Т.П. Горшкова

Компьютерная верстка

Р.Л. Пломодьяло

Подписано в печать 29.06.2018 г.

Формат 60х84/16

Бумага офсетная

Офсетная печать

Печ. л. 8,75

Изд. № 147

Усл. печ. л. 8,1

Тираж 500 экз.

Уч.-изд. л. 6,2

Заказ № 250

Цена 125 руб.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический
университет»

350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, кор. А

Типография ФГБОУ ВО «КубГТУ»: 350058, г. Краснодар,
ул. Старокубанская, 88/4