Нанохімія та основи нанотехнологій

Предмет, історія виникнення та базові поняття. Класифікація наноматеріалів.

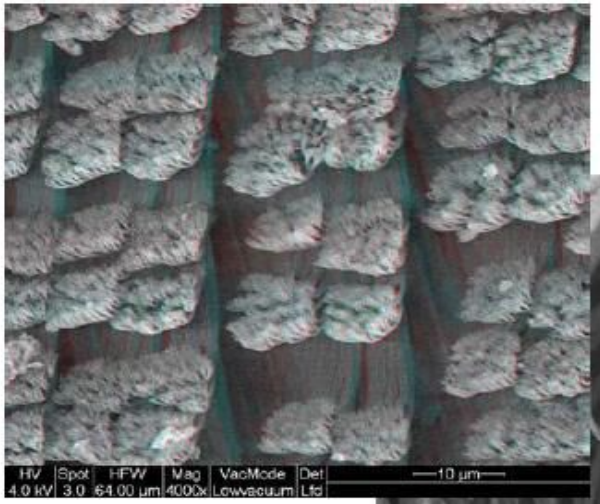
Відомі нам світи

МАКРО

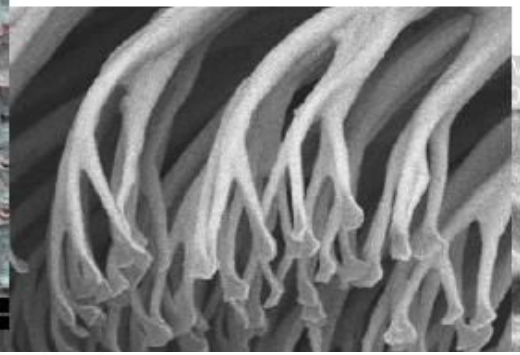
МЕЗО

МИКРО

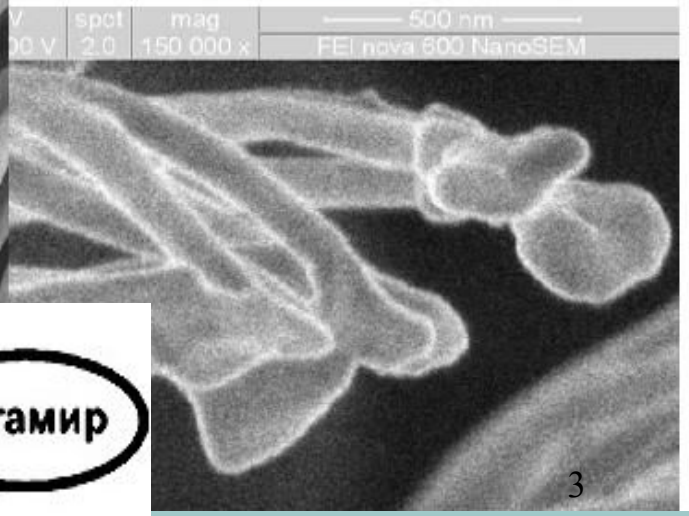
СУБ-МИКРО



НАНО



НАНО



Розвиток науки

Процесс развития современных наук в конце XX и начале XXI веков

Що означає слово «нано» ?!

«нано» – *nanus* (ηαηοσ) – «карлик»

одна міліардна частина

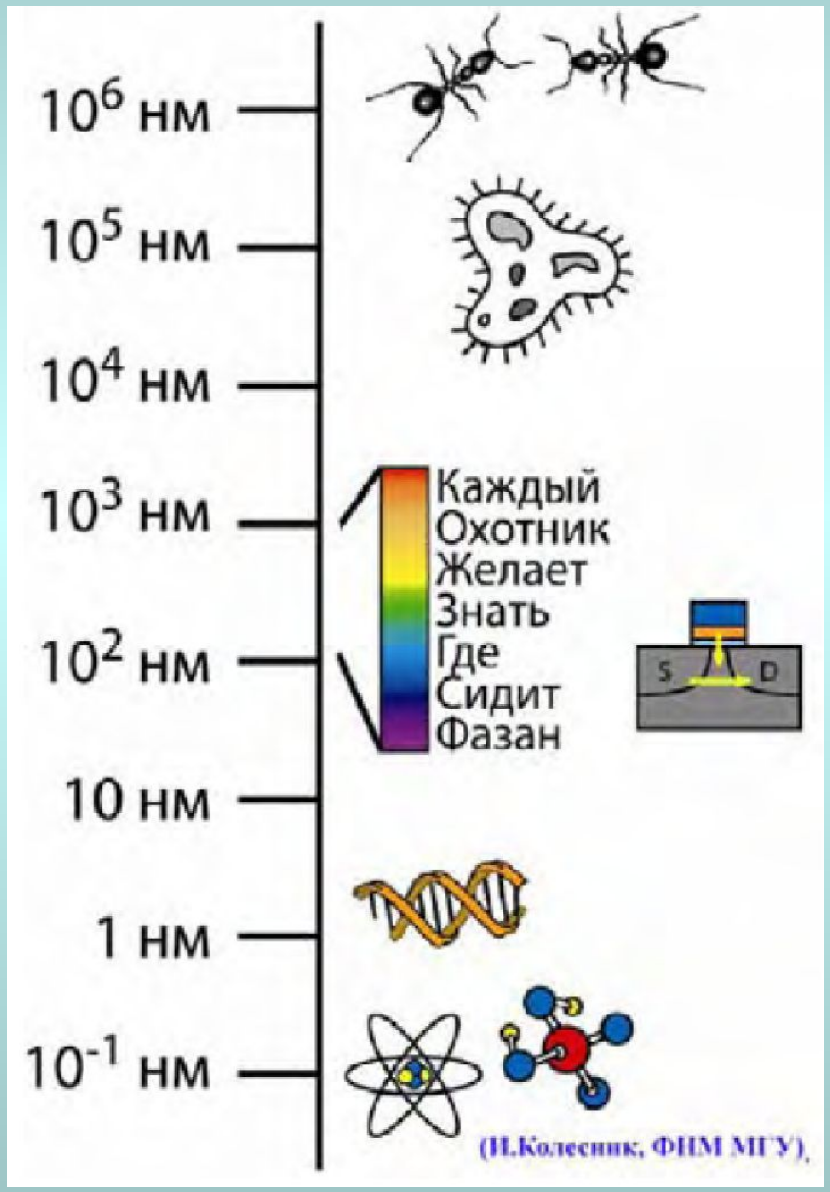
один нанометр (1 нм) – це одна міліардна частина метра

або

0,000 000 001 м (10^{-9} м)

1 нм = 10 Å

Що означає слово «нано» ?!



Розміри:

атом кремнію 0.24 нм;
молекула C_{60} – 0.75 нм;
діаметр спіралі ДНК – 2 нм;
довжина одного витку ДНК – 3.4 нм;
молекула гемоглобіну – 6.4 нм;
пікона новіруси – 20 нм;
молекула гемоціаніну – 50 нм;
бактерії Mycoplasma mycoides 100-250 нм;
мімовіруси – 500 нм;
еритроцити людини – 8000 нм (уже 8 мікрон).

Що означає слово «нано» ?!

«***Нано***» **-** лише короткий, хоча і страшно важливий відрізок, на якому реалізуються цікаві, практично важливі хімічні і фізичні взаємодії.

Будь-які об'єкти і матеріали можна і потрібно вивчати на різних просторових масштабах.

Крім макрорівня (об'єкт в цілому) і атомарного рівня (що визначають, фундаментальні характеристики речовини), зазвичай виділяють масштабний рівень *"мікро"* (характерний розмір - мікрони, тисячні частки міліметра), який задає так звані "структурно-чутливі" властивості матеріалу. Велику роль часто грає і субмікронний масштаб.

Що стосується "нано", IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Міжнародний союз чистої і прикладної хімії) встановив, що якщо хоча б по одному виміру розмір об'єкта менше 100 нм (0,1 мкм), то ми говоримо про *наносистему* – **це і є рівень наномасштабів.**

Основні визначення

- Наноматеріали - матеріали, що містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і володіють якісно новими властивостями, функціональними та експлуатаційними характеристиками;
- Нанотехнології - сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, що мають принципово нові якості і дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу;
- Наносистемна техніка - повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально закінчені системи та пристрої, характеристики яких кардинальним чином відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями

Нанотехнологія – це нова міждисциплінарна область науки, яка займається створенням, виробництвом і застосуванням структур, пристроїв і систем, розміри і форми яких контролюються у нанометровій області.

Нанотехнології у стародавні часи

Розчини колоїдного золота Фарадея (зліва, 1857) і знаменитий Кубок Лікурга (справа, 4-й ст н.е.), який выглядає червоним на світлі и зеленим у розсіяному світлі.

The Royal Institution's Faraday Museum and the National British Museum of History

Нанотехнології у стародавні часи: перші згадки про наночастинки золота

Кольорове скло стародавній Єгипет

Вітражі храмів Середньовічної Європи

Історія становлення нанотехнологій

Перші системні дослідження в області нанотехнологій належать М. Фарадею. Він вперше детально дослідив оптичні властивості колоїдного золота - частинок золота з розмірами в декілька нанометрів в розчині, і показав можливості управління його колірною гамою.

У 1905 р А. Ейнштейн запропонував кількісну теорію поведінки колоїдних середовищ, розглядаючи ці частинки як великі атоми, що знаходяться в стані броунівського руху. Його теорія була підтверджена експериментами Ж. Б. Пера, який в 1926 р. отримав Нобелівську премію з фізики за роботи по неперервній структурі речовини.

У роботах І. Ленгмюра 1916-1918 рр., показано як отримати моноатомні - товщиною в один атом, і мономолекулярні - товщиною в одну молекулу, шари. У 1932 році він отримав Нобелівську премію з хімії за відкриття і дослідження в області хімії поверхні.

Історія становлення нанотехнологій

У доповіді *Р. Фейнмана в 1958 р.* прозвучала знаменита фраза «там, внизу, ще багато місця», де також представлені перспективи управління властивостями матеріалів на атомному і молекулярному рівнях. Він вказував на можливості прямого конструювання структур шляхом складання окремих атомів. Вперше термін «нанотехнологія» ввів професор Токійського університету *Н. Танігучі в 1974 році.* Він назвав цим терміном прецизионное виробництво виробів розміром кілька нанометрів. З цього часу термін «нанотехнології» міцно увійшов в прак-тику наукових досліджень і інженерних розробок.

У *1981 р. Е. Дрекслер* опублікував статтю «Молекулярна інженерія: підхід до розробки загальних принципів маніпулювання молекулами». Використовуючи відому в той час техніку конструювання білкових макромолекул, він запропонував створювати з атомів і молекул нанорозмірні аналоги зубчастих передач, підшипників, насосів ...

Історія становлення нанотехнологій

Помітним практичним кроком на шляху дослідження і конструювання структур на атомному і молекулярному рівні стала поява в 1982 р. скануючого тунельного мікроскопу, а потім - в 1986 р., атомного силового мікроскопа. Їх основними розробниками були співробітники дослідної лабораторії фірми IBM в Цюріху Герд Бінніг і Генріх Рорер, які в 1986 р, за роботи по скануючій тунельній мікроскопії були удостоєні Нобелівської премії з фізики. З появою цих інструментів дослідники отримали можливість не тільки з атомарним дозволом «розглядати» тверді об'єкти, але і реально конструювати твердо тільні структури з окремих атомів і молекул, що безумовно сприяло прогресу в розробці і практичному освоєнні нанотехнологій.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Логічно визначити, що “*справжнє нано*" починається з моменту появи наноефектів - змін фізичних властивостей речовин, пов'язаних з переходом до цих масштабів. Таким чином, для створення наноматеріалів виявляється важливим не тільки їх склад (який визначає основні властивості), розмір ("модифікує" властивості), але і "розмірність" (що робить частки неоднорідними) і впорядкування в системі (посилення, "інтеграція" властивостей в ансамблі нанооб'єктів).

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

«*Нанодіапазон*» - ділянка просторової шкали 1 - 100 нм, в якому реалізуються основні взаємодії в наносистемах і який обмежує зверху і знизу геометричні розміри нанооб‘єктів по одному або декільком вимірам. Речовина знаходиться в «наностані», якщо виявляються властивості, відмінні від хімічних, фізичних або біологічних властивостей макростану (об'ємного стану) речовини. Об'єкти, розміри яких менше 1 нм, відносяться до області діяльності того чи іншого класичного розділу хімії, фізики (атомна фізика) та ін. Об'єкти, розміри яких більше 100 нм, відносяться до мікро і макрооб'єктів і розглядаються, як дисперсні системи, не виявляють особливості наносостоянія.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

«*Нанотехнології*» - сукупність хімічних, фізичних або штучних біологічних процесів, що дозволяють контрольовано оперувати з нанооб'єктів, що формують ті чи інші матеріали, пристрої або технічні системи. Особливістю нанотехнологій є широке використання процесів самоорганізації, самозборки і темплатного синтезу, які можуть в складно організованій системі привести до формування необхідних упорядкованих структур (наноструктур), які виявляють необхідні практично важливі (функціональні) властивості.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

«*Наноматеріали*» - продукти нанотехнологій, матеріали, практично-важливі (функціональні) властивості яких визначаються хімічним складом, структурою, розміром, розмірністю і впорядкуванням складових їх фрагментів, розмір яких належить нанодіапазону. Отримання наноматеріалів з унікальними властивостями засноване на формуванні тих чи інших структур, причому часто - ієрархічних, корисні функції яких визначаються не тільки на нанорівні, але також і на інших рівнях структури.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Виникнення нанотехнологій означає якісний стрибок в філософії отримання практично важливих речовин - створення невидимих простих оком складних пристроїв і систем, розміри яких знаходиться в діапазоні розмірів надмолекулярних утворень. "Звичайна" хімія працює з молекулами і атомами, а "звичайна" промисловість працює з тоннами і кубометрами, до цього теж всі звикли. Наноматеріали - продукт нанотехнологій - це щось особливе, що набагато складніше атомів і молекул, але як продукт високих технологій не вимагає великотоннажного виробництва, тому що навіть один грам такого "хайтековські" речовини здатний вирішити безліч проблем.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Наноматеріали - не один "універсальний" матеріал, це великий клас різноманітих матеріалів, що поєднує їх різні сімейства з практично цікавими властивостями. Помилкою є розглядати наноматеріали - як просто дуже дрібні, "нано" частинки. Насправді, багато наноматеріалів є не окремими частинками, вони можуть являти собою складні мікрооб'єкти, які наноструктуровані на поверхні або в об'ємі. Такі наноструктури можна розглядати в якості особливого стану речовини, так як властивості матеріалів, утворених за участю структурних елементів з нанорозмірів, не ідентичні властивостям об'ємної речовини.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Наноматеріали характеризуються декількома основними рисами, які роблять їх поза конкуренцією в порівнянні з іншими речовинами, що знаходять практичне використання в діяльності людини.

По-перше, всі наноматеріали складаються з дуже дрібних фрагментів, які не можна побачити неозброєнєним оком. Це перший плюс - супермініатюрізація, яка призводить до того, що на одиниці площі можна розмістити більше функціональних нанопристроїв. Незначний розмір робить для нанопристроїв доступним майже будь-які закутки людського тіла або частини макромашин, в які не проникне ніщо інше.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

По-друге, наноматеріали володіють великою площею поверхні, що прискорює взаємодію між ними і середовищем, в яку вони поміщені. Каталітично активні матеріали дозволяють в десятки тисячі і навіть мільйони разів прискорити хімічні або біохімічні реакції. Цікаве застосування - розкладання води для водневої енергетики на водень і кисень в присутності наночастинок TiO_2, який всім нам відомий, як компонент титанових білил. Нанофільтри дозволяють відсіяти бактерії або ефективно поглинути домішки або токсини. Наночастинки також можуть "тягати" за собою необхідні ліки або ферменти, програмованої доставляючи їх до потрібного місця.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

По-третє, наноматеріали унікальні тим, що така речовина знаходиться в особливому, "нанорозмірному", стані. Зміни основних характеристик обумовлені не тільки малими розмірами, але і проявом квантовомеханічних ефектів при домінуючій ролі поверхонь розділу. Ці ефекти наступають при такому критичному розмірі, який можна порівняти з так званим кореляційним радіусом того чи іншого фізичного явища (наприклад, з довжиною вільного пробігу електронів, фононів, довжиною когерентності в надпровіднику, розмірами магнітного домена або зародка твердої фази і ін.).

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Характерною особливістю наночастинок є відсутність точкових дефектів. Це робить, зокрема, напівпровідникові наночастинки ("квантові точки“) ідеальними елементами енергозберігаючих лазерних і світловипромінюючих елементів.

Індивідуальні вуглецеві нанотрубки володіють міцністю, що в десятки разів перевищує міцність кращої стали, при цьому вони набагато легші.

Всі ці ознаки пояснюють той факт , що навіть грам наноматеріалу може бути більш ефективний, ніж тонна звичайної речовини, і що їх виробництво - питання не кількості, тонн або кілометрів, а якості людської думки, "ноу-хау" (від нглійской know how - "знаю як").

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Розробка нових методів отримання наноматеріалів є сучасним пріоритетним напрямком розвитку хімії, фізики і навіть біології. Актуальність досліджень в цій області пов'язана з тим, що формування нанооб'єктів відбувається, як правило, в рамках специфічних закономірностей, що не досліджувалися раніше в класичних розділах хімічної науки. Зокрема, одним з основних принципів отримання наноструктурованих матеріалів є самоорганізація в складних відкритих системах з ієрархічними взаємодіями на різних структурних рівнях або реалізація керованої самозборки з існуючих в системі елементів - будівельних блоків.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Керований процес формування впорядкованих структур може бути реалізований за рахунок використання спеціально введених темплатів - «шаблонів», що сприяють формуванню необхідних взаємодій (з безлічі можливих) між елементами системи. Природним способом отримання наноматеріалів можуть бути самозборка і самоорганізація. Організація (виникнення впорядкування) при самозбоці контролюється конкуренцією різних сил взаємодії, часто молекулярної природи, на зразок гідрофільних - гідрофобних взаємодій, сил гравітації, Ван-дер-Ваальсових або кулонівських взаємодій.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Самозборка - процес утворення впорядкованої надмолекулярної структури або середовища, в якому в практично незмінному вигляді беруть участь тільки компоненти (елементи) вихідної структури, що адитивно формують або «збирають», як частини цілого, результуючу складну структуру.

Самоорганізація - може бути використана як механізм створення складних «шаблонів», процесів і структур на більш високому ієрархічному рівні організації, ніж той, що спостерігався у вихідної системі, за рахунок численних і різноманітних взаємодій компонент на низьких рівнях, на яких існують свої, локальні, закони взаємодії, відмінні від колективних законів поведінки самої впорядкованої системи.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Явища формування упорядкованих структур і самоорганізації відбуваються зазвичай як відгук складної системи на сильний зовнішній вплив. Те, що в цьому світі не буває чудес (до речі, це одна з найкоротших формулювань другого закону термодинаміки) - це наслідок фундаментальних законів термодинаміки, згідно з яким безлад в ізольованій системи прагне збільшитися. Цих законів ніхто не відміняв і в наносвіті. Якщо Ви хочете впорядковано «розкласти» молекули або наночастинки, останні напевно не розділятимуть Вашого бажання.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

При певних умовах мікро- або нанооб'єкти перестають вередувати і самі починають формувати впорядковані структури. Протиріччя з фундаментальними законами природи тут немає - система в даному випадку неізольована, і на нано-об'єкти чиниться зовнішній вплив. Дана дія спрямована не на конкретну частку, а на все відразу. Вам не потрібно вибудовувати необхідну структуру вручну, поміщаючи нанооб'єкти в необхідні точки простору один за іншим - створені умови такі, що нанооб'єкти роблять це самі і одночасно. Такі процеси і називають процесами самозбірки.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Подібно атомарним ансамблям сферичні наночастинки здатні спонтанно збиратися у впорядковані агрегати (надрешітки). Основними причинами такого «злипання» наночастинок є різні слабкі сили (електростатичні і капілярної взаємодії, поверхневий натяг), які прагнуть зменшити загальну площу поверхні наночастинок і їх поверхневу енергію. Тип організації наночастинок і структура утвореного масиву залежать від умов синтезу, діаметра частинок, природи поверхнево-активної речовини і навіть від дисперсійного середовища.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

В даний час відомі приклади того, як за допомогою різних методів самозборки вдавалося отримувати корисні впорядковані структури з мікрочастинок. Для створення особливих умов, при яких в конкретній системі відбувається самозбірка, можуть бути використані гравітаційне, електричне або магнітне поле, капілярні сили, гра на змочуваності - незмочуваність компонентів системи і інші прийоми.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Нанотехнології - надзвичайно складна, високопрофесійна, міждисциплінарна область, яка об'єднує зусилля хіміків, фізиків, матеріалознавців, математиків, медиків, фахівців в області обчислювальних методів і ін. Нанотехнології, будучи міждисциплінарної та «приладоємною» областю досліджень, на відміну від звичайних технологій принципово відрізняються підвищеною “наукоємністю“ і затратністю, необхідністю інтелектуальної та експертної діяльності, і тому в них різко знижена ймовірність звичайного шляху вирішення проблем методом "проб і помилок", який традиційно використовується в багатьох прикладних розробках.

Що таке нанотехнології, наноматеріали і нанонаука (узагальнення)

Інтелектуальні матеріали - матеріали, що додають кінцевому продукту додаткові корисні властивості, матеріали, здатні за необхідним для користувача чином змінювати свою структуру в залежності від властивостей навколишнього середовища. В даний час створювати деякі з «інтелектуальних» матеріалів і проводити дослідження в цій області дозволяють нанотехнології, і часто саме про наноматеріали говорять як про «інтелектуальні» матеріалах.

Причини «нанобуму»

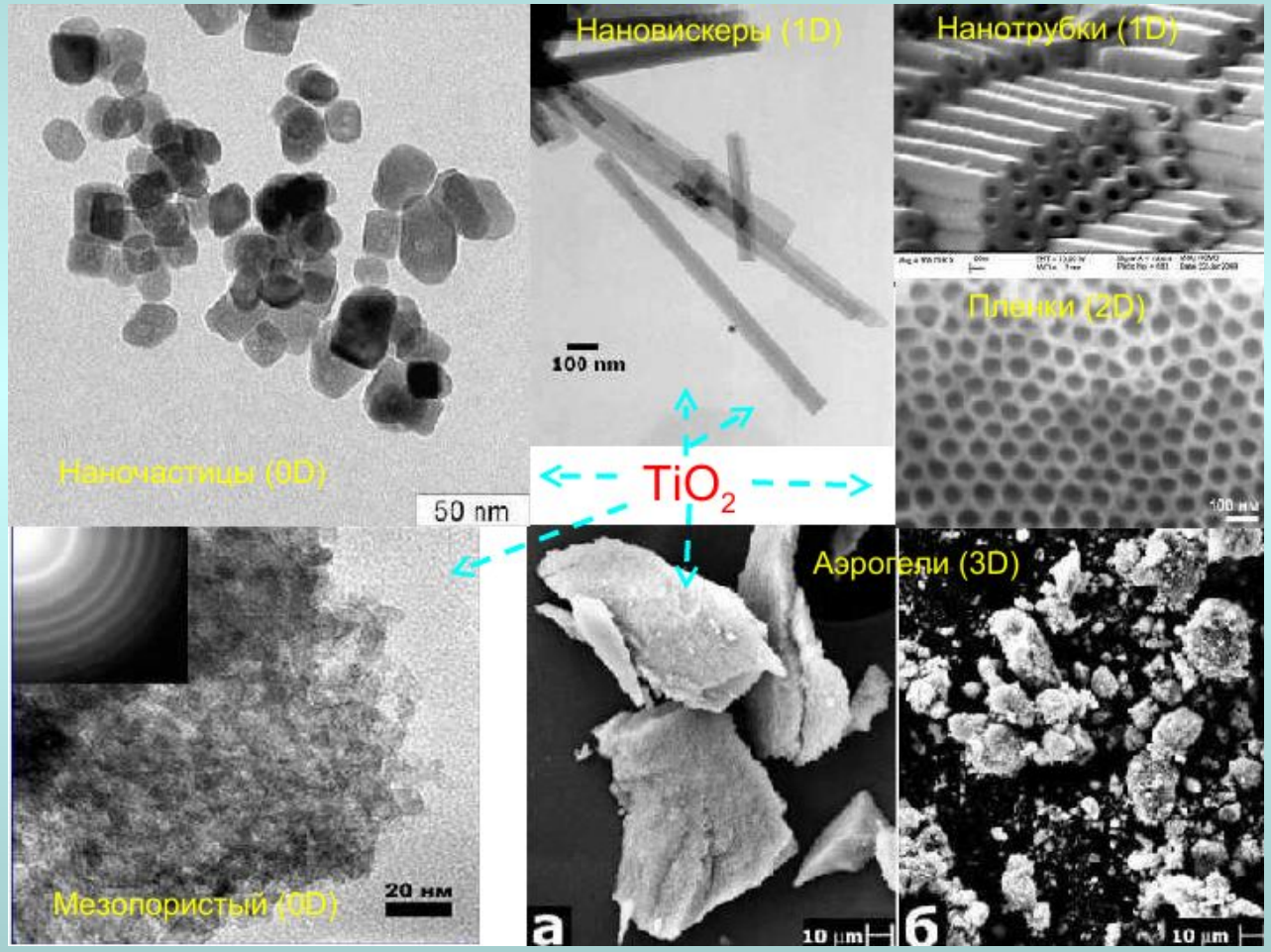
- Появление принципиально новых методов диагностики нноразмерных объектов (современная электронная микроскопия, туннельная и атомно-силовая микроскопии)
- Осознание того, что наноматериалы обладают специфическими магнитными, электрическими, оптическими и др. свойствами связанными с проявлением квантовых эффектов
- Открыт путь к миниатюризации технических устройств и огромной экономии ресурсов

Морфологічна багатогранність наноматериалів

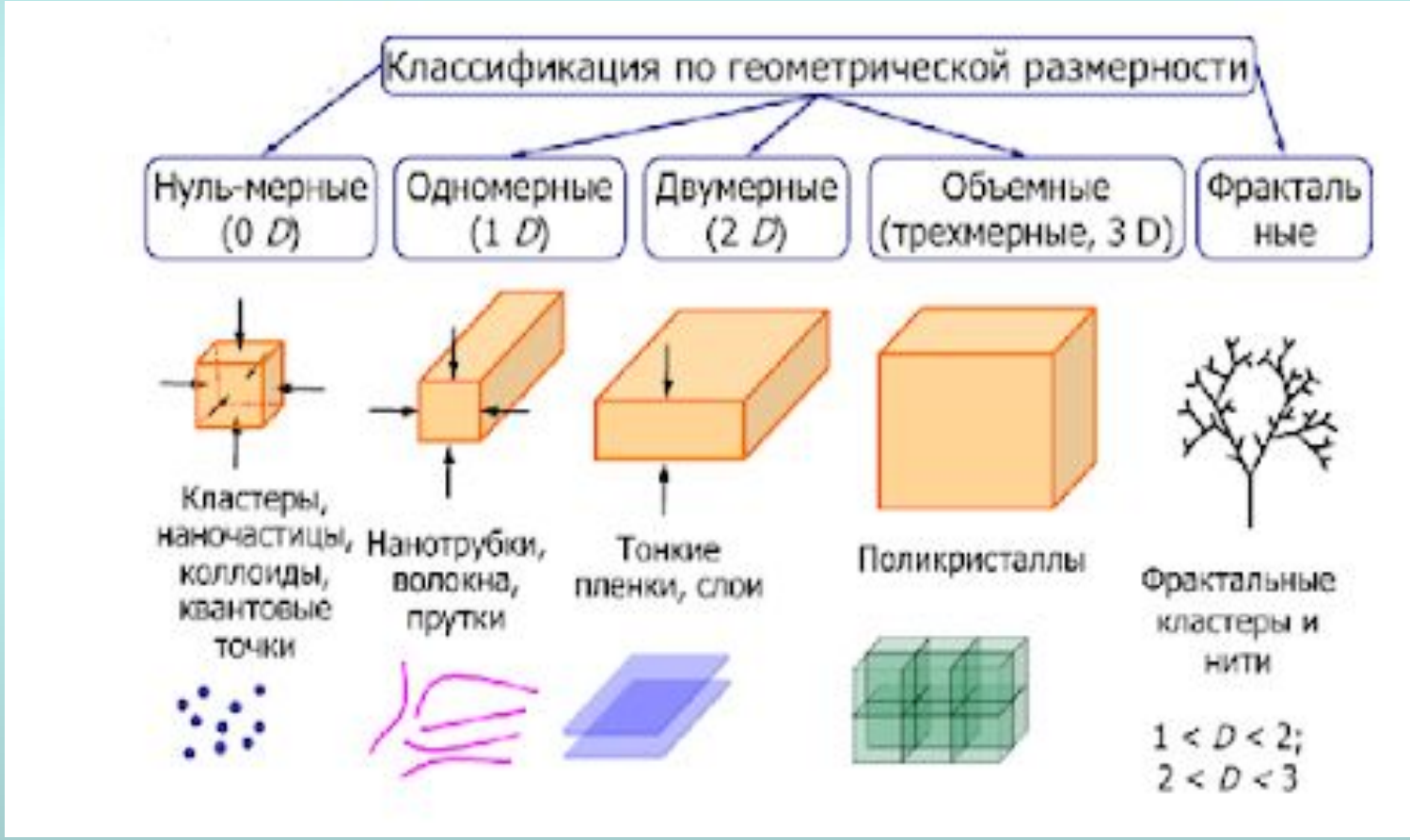
- Специфика объектов наномира заключается в поразительном многообразии форм организации вещества даже при постоянном составе.

- Пример: диоксид титана содержится в «титановых белилах» и может быть использован для очистки воды, воздуха и пр.

Примеры различной структуры диоксида титана

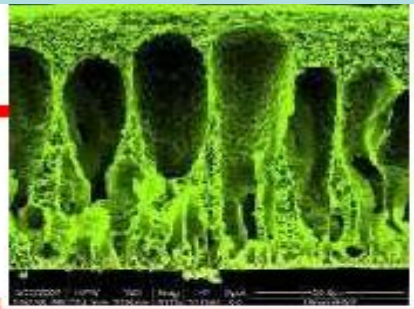


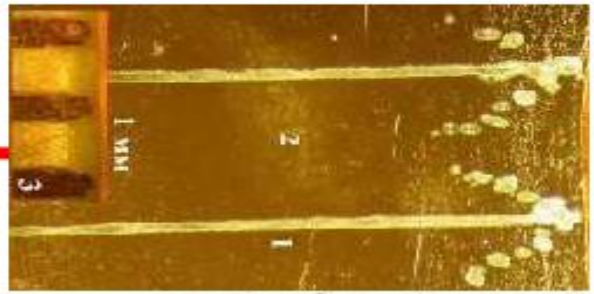
КЛАСИФІКАЦІЯ НАНООБ'ЄКТІВ ПО РОЗМІРНОСТІ

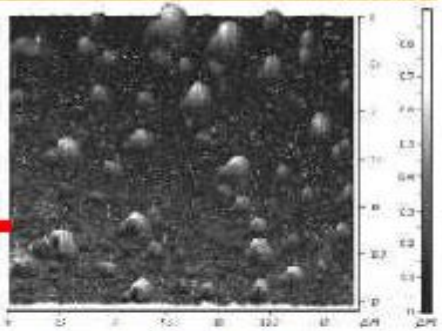


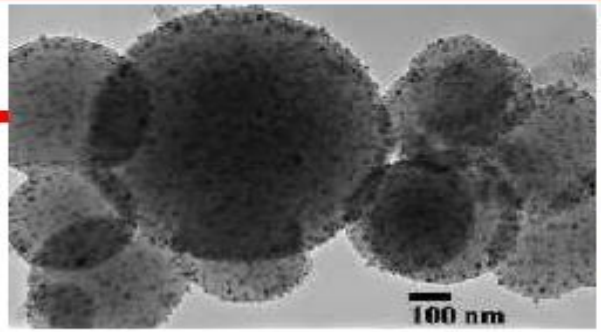
Приклади наноструктурованих матеріалів

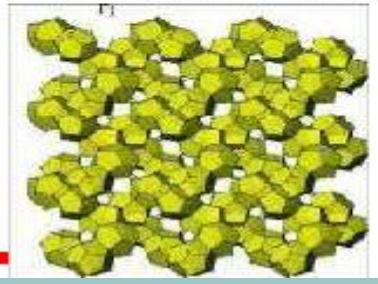
- Объемные (3D) наноструктурированные материалыЖ: металлы и сплавы с ультрамикрозернистой структурой, нанокерамика
- Наноструктурированные планарные материалы 2D:пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои
- Наноструктурированные (1D) материалы:нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки
- Нанодисперсные (0D) материалы:нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки
- Нанокомпозиты: наноструктурированные материалы: наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице
- Супрамолекулярные материалы



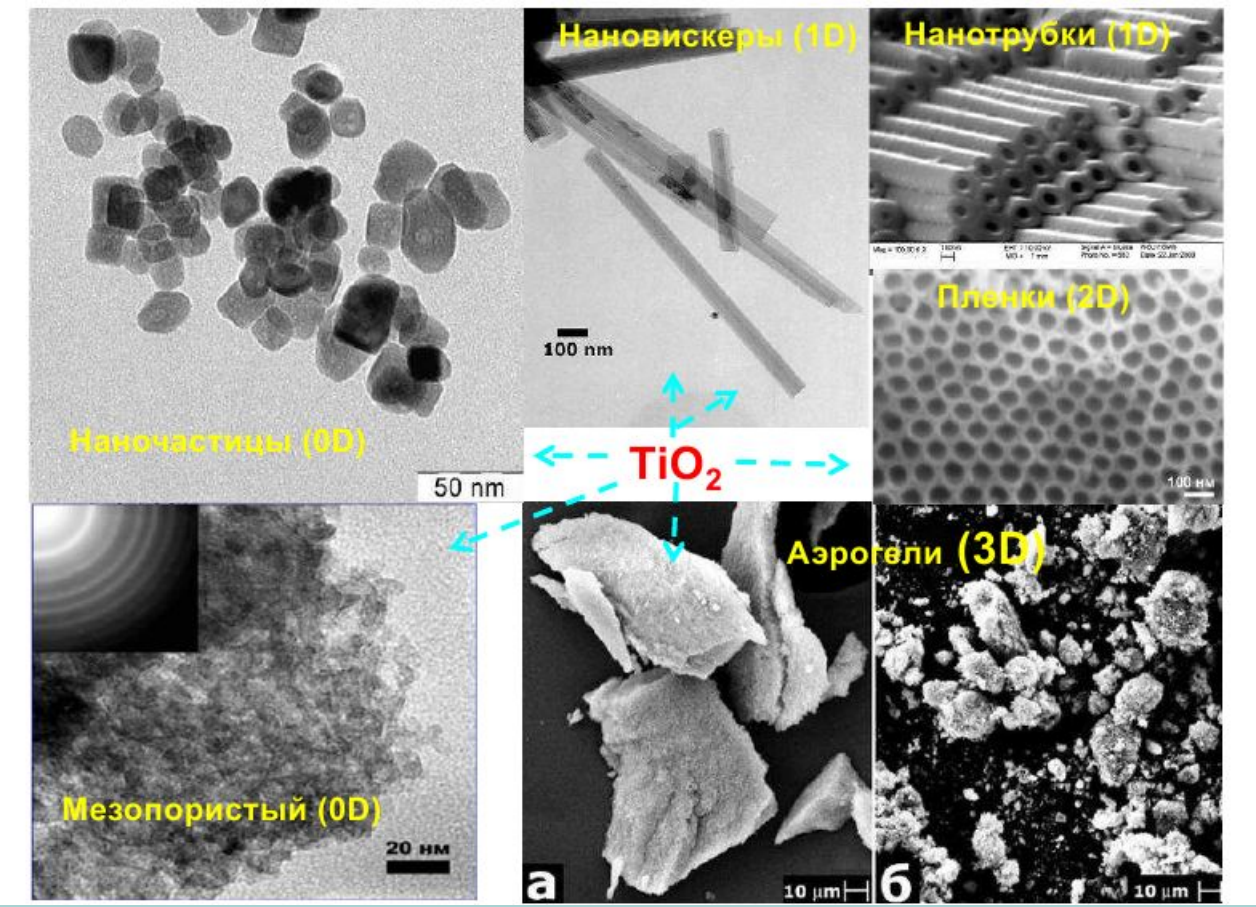








Різноманітні структури титан диоксиду



Матеріали

- Органічні
- Неорганічні
-Гібридні

- Об'ємні наноструктуровані
- Ізольовані нанооб'єкти:

0D – нанокластери, квантові точки
1D – нанодротина
2D – плівки

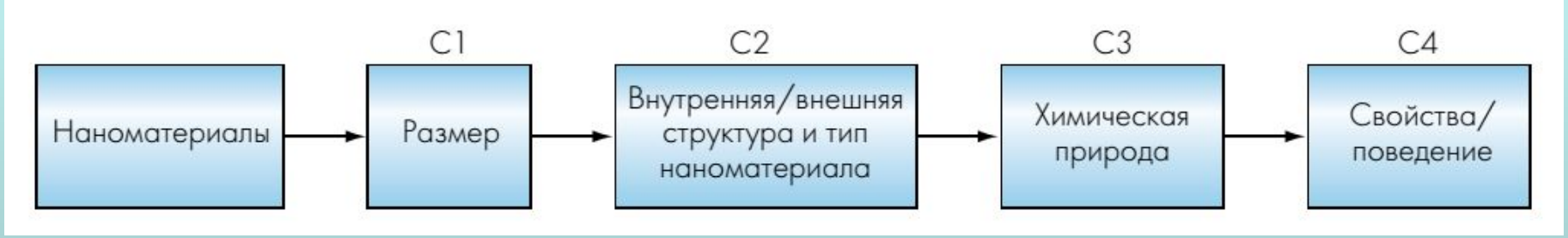
Матеріали

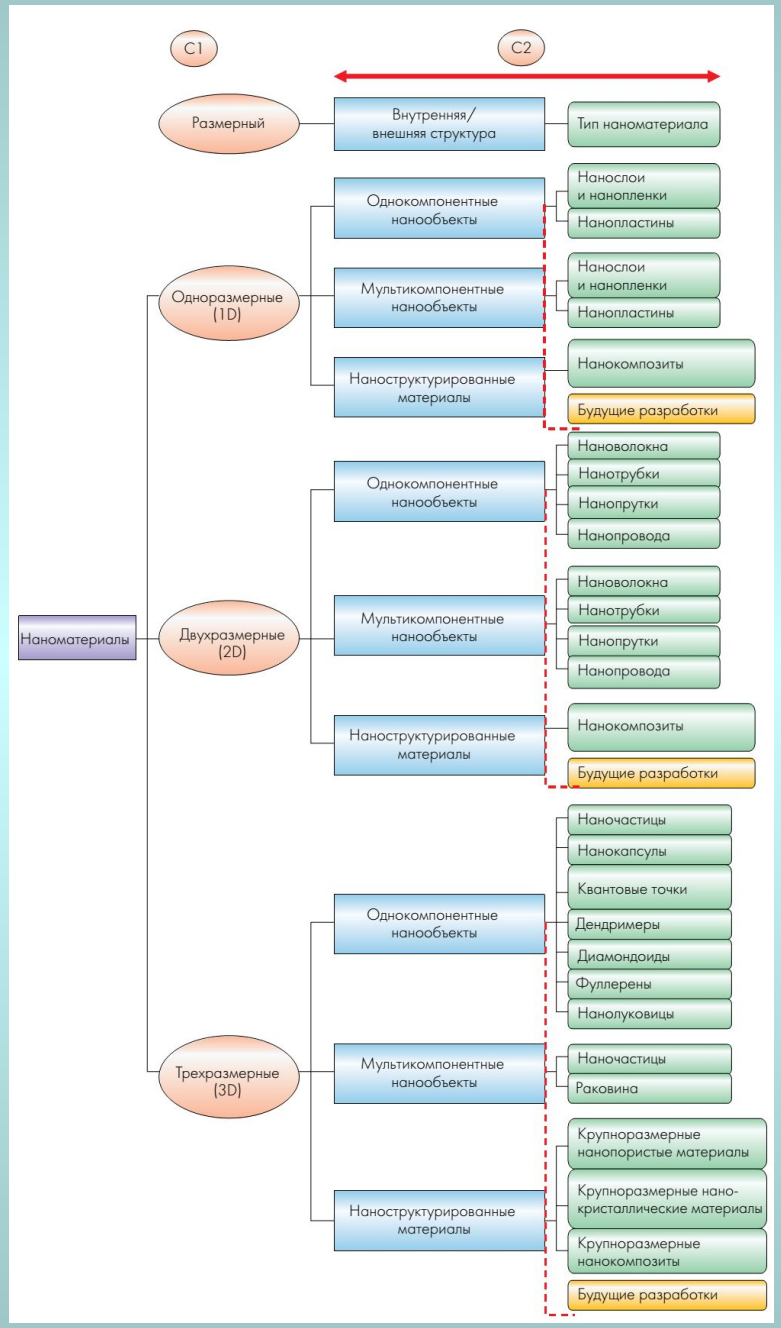
Nanostructure	Size	Material
Clusters Nanocrystals Quantum Dots	Radius 1 – 10 nm	Insulators, semiconductors, metals, magnetic materials
Other nanoparticles	Radius: 1 – 100 nm	Ceramic Oxides
Nanobiomaterials Photosynthetic Reaction Center	Radius 5 – 10 nm	Membrane protein
Nanowires	Diameter 1 – 100 nm	Metals, semiconductors, oxides, sulphides, nitrides
Nanotubes	Diameter 1 – 100 nm	Carbon, layered chalcogenides
Nanobiorods	Diameter: 5 nm	DNA
2-D Arrays of Nanoparticles	Area Several nm^2 – μm^2	Metals, semiconductors, magnetic materials
Surfaces and Thin films	Thickness 1 – 1000 nm	Insulators, semiconductors, metals, DNA
3-D superlattices of nanoparticles	Radius several nm	Metals, semiconductors, magnetic materials

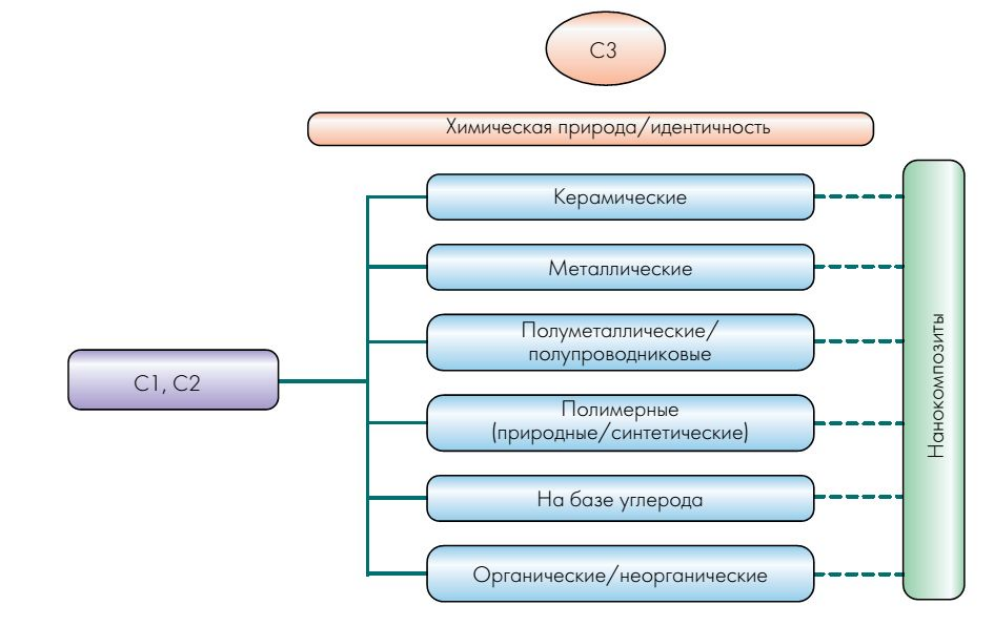
Класифікація наноматеріалів

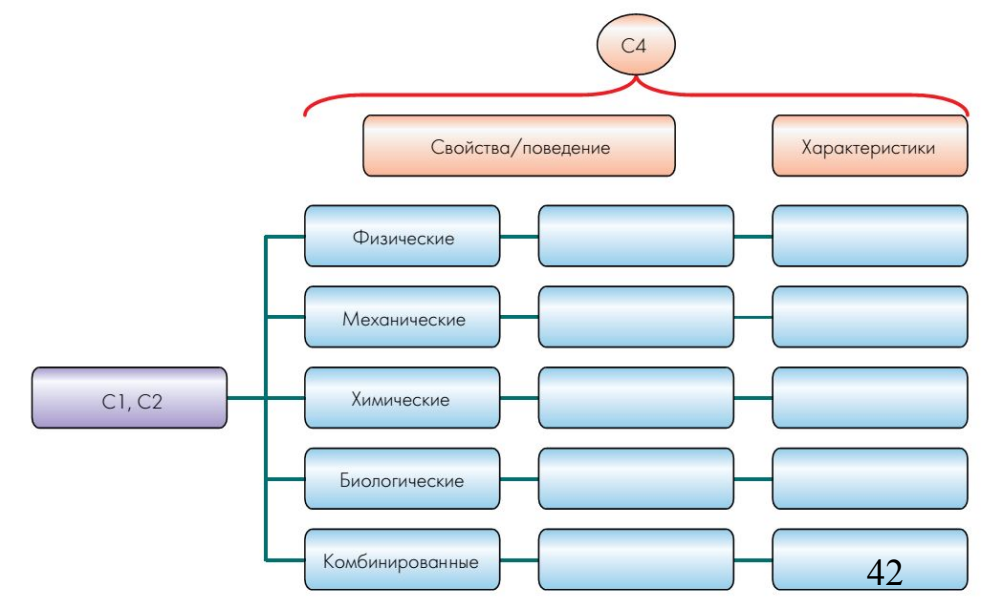
Згідно

ISO / TR 11360:2010




C1
C2
Размерный
Внутренняя/ внешняя структура
Тип наноматериала
Наноматериалы
Одноразмерные (1D)
Однокомпонентные нанообъекты
Нанослои и нанопленки
Нанопластины
Мультикомпонентные нанообъекты
Нанослои и нанопленки
Нанопластины
Наноструктурированные материалы
Нанокомпозиты
Будущие разработки
Двухразмерные (2D)
Однокомпонентные нанообъекты
Нановолокна
Нанотрубки
Нанопрутки
Нанопровода
Мультикомпонентные нанообъекты
Нановолокна
Нанотрубки
Нанопрутки
Нанопровода
Наноструктурированные материалы
Нанокомпозиты
Будущие разработки
Трехразмерные (3D)
Однокомпонентные нанообъекты
Наночастицы
Нанокапсулы
Квантовые точки
Дендримеры
Диамондоиды
Фуллерены
Нанолуковицы
Мультикомпонентные нанообъекты
Наночастицы
Раковина
Наноструктурированные материалы
Крупноразмерные нанопористые материалы
Крупноразмерные нано-кристаллические материалы
Крупноразмерные нанокомпозиты
Будущие разработки


C3
Химическая природа/идентичность
C1, C2
Керамические
Металлические
Полуметаллические/ полупроводниковые
Полимерные (природные/синтетические)
На базе углерода
Органические/неорганические
Нанокомпозиты


C4
Свойства/поведение
Характеристики
C1, C2
Физические
Механические
Химические
Биологические
Комбинированные