

**Лекция 2 Виды наноструктур. Особенности
наночастиц и наноструктурированных
материалов.**

Основные термины и понятия ННС (.....)

- **Нанообъект** – объект, линейный размер которого хотя бы в одном измерении имеет величину 1-100 нм.
- **Наносистема** – система, содержащая структурные элементы размером порядка 1-100 нм, определяющие ее основные свойства и характеристики в целом. По сути – это множество нанообъектов, окруженных газовой или жидкой фазой. К разряду наносистем относятся, в том числе, и наноматериалы.
- **Наноматериалы**, созданные с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале.
- **Нанотехнологии** – технологии, направленные на создание и эффективное практическое использование нанообъектов и наносистем с заданными свойствами и характеристиками.
- **Наноиндустрия** – интегрированный межотраслевой и междисциплинарный комплекс научных, образовательных, промышленных, финансовых и иных предприятий различных форм собственности, обеспечивающих и осуществляющих целенаправленную деятельность по разработке и коммерциализации нанотехнологий.
- **Продукция наноиндустрии (нанотехнологическая продукция)** - высококонкурентоспособная продукция (товары, работы, услуги), произведенная с использованием нанотехнологий и обладающая вследствие этого ранее недостижимыми технико-экономическими показателями.

К наноструктурам относятся следующие объекты:

- Наночастицы (НЧ). Это тела, наноразмерные во всех трёх направлениях. Квазинульмерные – (содержат от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов, сгруппированных в ансамбли или связи).
- Нанотрубки (НТР). Это цилиндры, у которых диаметр наноразмерный, а длина намного больше. Квазиодномерные
- Наноплёнки (НП). Это свободные плёнки, у которых наноразмерная только толщина. Двумерные
- Нанопокрyтия (НПК). Это плёнки, зафиксированные на подложке, у которых только толщина наноразмерная.
- Наносуспензии (НС). Это взвеси твёрдых НЧ в жидкости.
- Наноэмульсии (Н. Э.). Это взвеси жидких НЧ в жидкости, в которой они не растворимы.

Наночастицу принято рассматривать как составную часть объемного материала, которая демонстрирует самые разнообразные структурные элементы.

Что можно отнести к нанообъектам:

- Крупные молекулы органических циклических соединений;
- Молекулы полимеров и дендримеров;
- Фуллерены;
- Нанотрубки;
- Наносферы;
- Наноцилиндры;
- Нановолокна;
- Нанопроволоки;
- Нанодиски;
- Графен;
- Комбинации и ансамбли наночастиц.

По размерному признаку все нанобъекты делят:

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100нм	Количество измерений более 100нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100нм	3 – мерный объект	0 – мерный объект	квантовые точки , фуллерены, коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100нм, а длина сколь угодно велика	2 – мерный объект	1 – мерный объект	квантовые нити (проволоки) , нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры и нанопоры
Только один размер (толщина) менее 100нм, а длина и ширина сколь угодно велики	1 – мерный объект	2 – мерный объект	квантовые ямы , нанопленки и нанослои
Все три измерения превышают 100нм	0 – мерный объект	3 – мерный объект	обычные макротела

Наноматериалы созданы с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ



Определение нанотехнологий- *символ новой третьей научно-технической революции*

- Определение, данное Нобелевским лауреатом Жоресом Ивановичем Алферовым в журнале «Микросистемная техника» №8, 2003: *«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними – к нанотехнологиям.»*
- Близко к истине определение нанотехнологии, данное А. Франксом в 1987 г. : **«Нанотехнология – это производство с размерами и точностями в области 0,1–100 нм».**
- Совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

Нанотехнологии – совокупность методов и приемов, применяемых при изучении, проектировании, производстве и использовании структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1–100 нм) для получения объектов с новыми химическими, физическими, биологическими свойствами.

В этом длинном определении несколько ключевых выражений.

Во-первых, определен масштаб нанозаэментов – от 1 до 100 нм хотя бы в одном измерении.

Во-вторых, подчеркнуто, что эти нанозаэменты должны обуславливать новые свойства по сравнению с объектами, состоящими из макрофазы вещества такого же состава. На самом деле, в составе любого вещества есть наноструктуры, но далеко не всегда они определяют свойства вещества. Например, в составе обычной жидкой воды существуют нанометровые кластеры; но воду не относят к объектам нанотехнологии.

В-третьих, определение отражает *междисциплинарный характер* нанотехнологии – в ее развитии участвуют все ключевые естественные науки, а также математика и информационные технологии. Научное содержание нанотехнологии передается словом «изучение». Все существующие технологии, и «нано» – не исключение, основаны на достижениях фундаментальной науки.

И, наконец, в определении указаны цели нанотехнологии – проектирование, производство и использование наноструктур. Главное слово в определении цели – последнее, «использование». Основная цель нанотехнологии, как и любой другой технологии, – производство товара и получение прибавочной стоимости, поэтому состояние и развитие нанотехнологии определяются рыночными механизмами. В контексте нанотехнологий часто употребляют слово «инновация», означающее научное открытие, доведенное до уровня практического использования.

Российские определения нанотехнологий

Документ

Определение

Концепция развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года

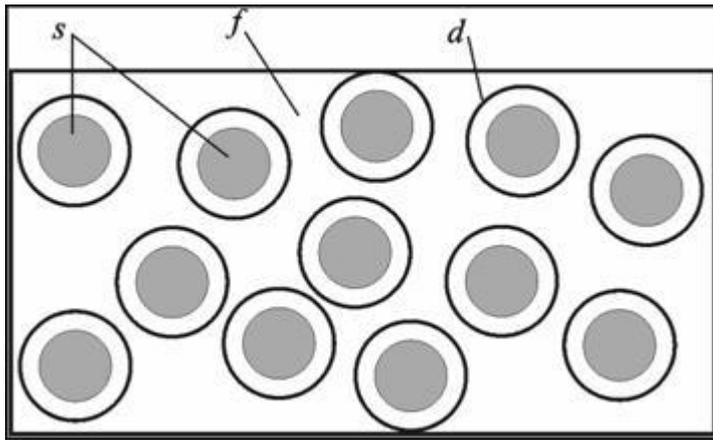
Нанотехнологии – это совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Программа развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года

Нанотехнологии – технологии, направленные на создание и эффективное практическое использование nanoобъектов и наносистем с заданными свойствами и характеристиками.

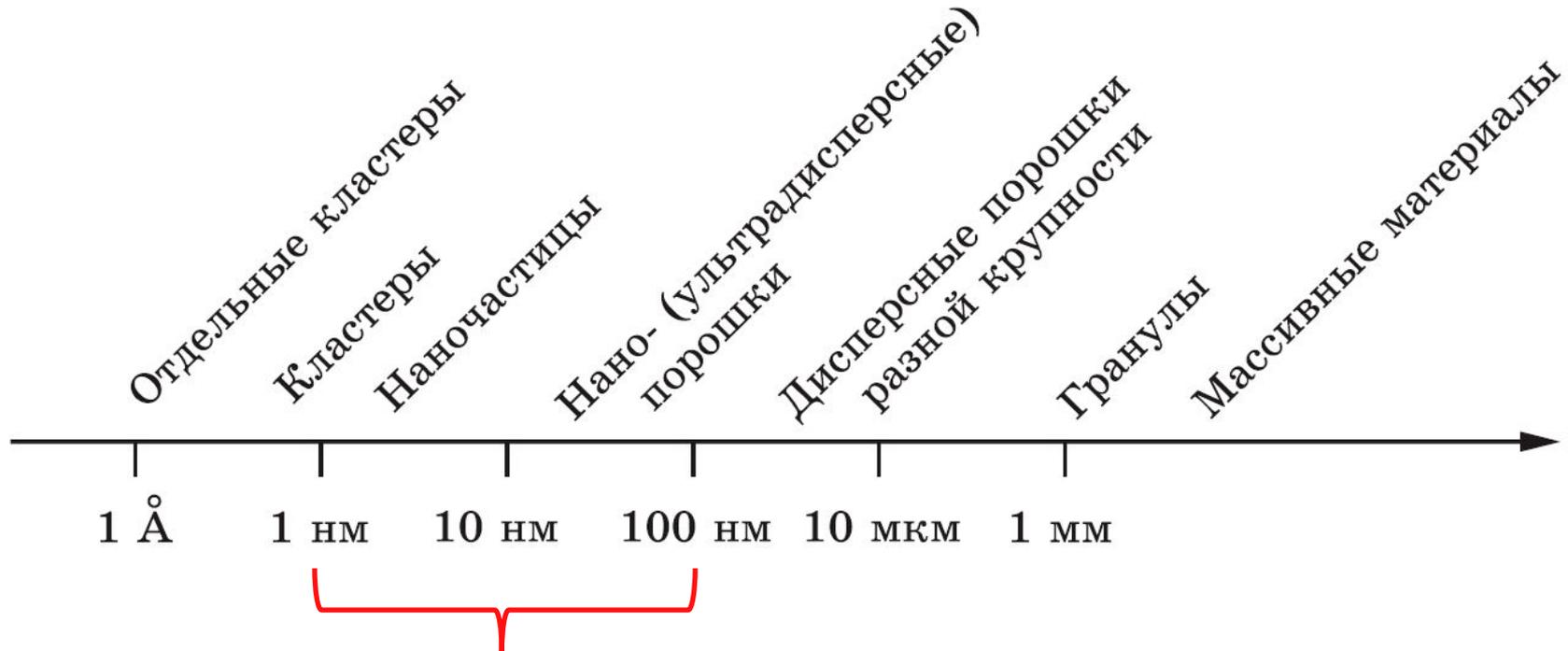
Какова же роль наночастиц при создании наноматериалов?

Нужно исходить из особенностей наночастиц, зависящих, в первую очередь, от размеров и от места наночастиц среди других видов материальных объектов.



s — частицы дисперсной фазы;
f — дисперсионная среда;
d — адсорбционный слой

Наночастицы относятся к дисперсным системам. Классификация дисперсных материалов по размерам дисперсной фазы



Порошок – двухфазная система, представляющая собой твердые частицы, распределенные в воздухе или другой газовой среде.

К порошкам относятся системы, если размер их частиц лежит в пределах от 1 нм до 1000 мкм.

Некоторые понятия:

Если размер меньше 1 нм – это кластеры;

Если размер 0,001 – 1 мкм – аэрозоли, пыли, дымы.

Если больше 1000 мкм – гранулы

Наночастицы	Наносистемы*
Фуллерены	Кристаллы, растворы
Нанотрубки	Агрегаты, растворы
Молекулы белков	Растворы, кристаллы
Полимерные молекулы	Золи, гели
Неорганические нанокристаллы	Аэрозоли, коллоидные растворы
Мицеллы	Коллоидные растворы
Наноблоки	Твердые тела
Пленки Ленгмюра - Блоджетт	Тела с пленкой на поверхности
Кластеры в газах	Аэрозоли
Наночастицы в слоях веществ	Наноструктурированные пленки

*Под *наносистемой* понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде.

Кластеры и наночастицы обладают колоссальной химической активностью

Четких границ между понятием кластер и наночастица нет. Термин «кластер» чаще используют для частиц с небольшим количеством атомов, а термин «наночастица» для более крупных агрегатов атомов.

Кластеры – группа близко расположенных тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов. По числу атомов, образующих остов кластера их делят на малые (3-12), средние (13-40), крупные (41-100) и сверхкрупные (более 100).

Под наносистемой понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде. При этом сами наночастицы – системы, состоящие из более мелких единиц – кластеров.

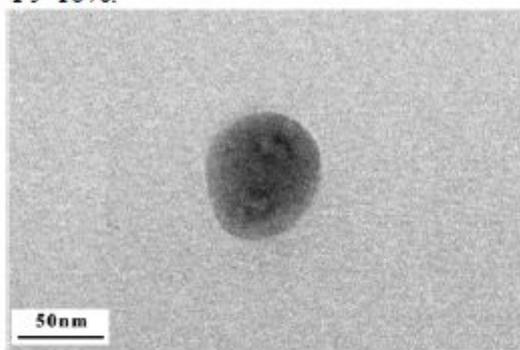


Рис. 4. Микрофотография частицы порошка аэросила.

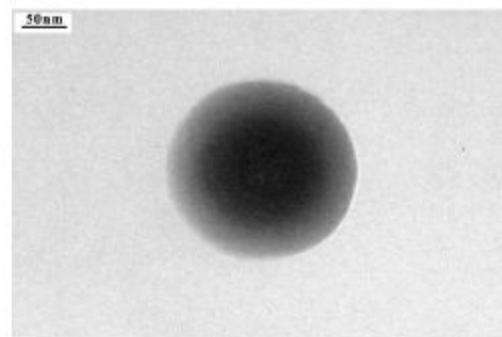


Рис. 5. Микрофотография частицы порошка (SiO₂)_n.

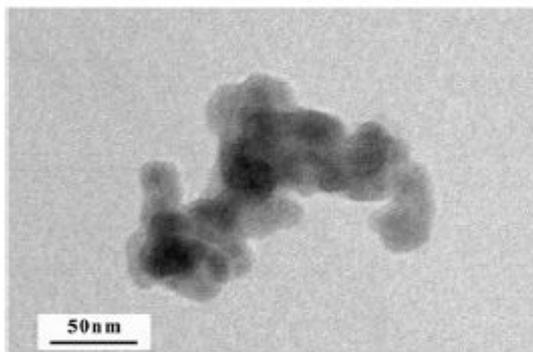


Рис. 6. Микрофотография сrostков частиц порошка аэросила.

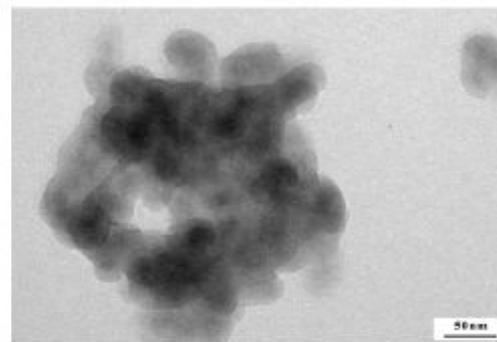
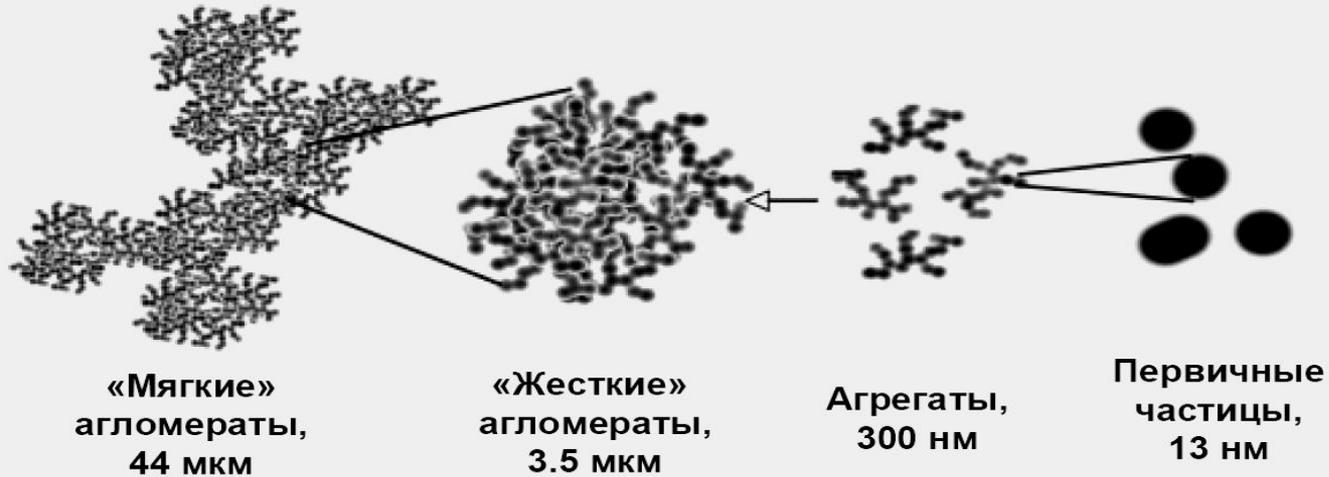


Рис. 7. Микрофотография сrostков частиц порошка (SiO₂)_n.

Наночастицы. Монодисперсный кремнезем.



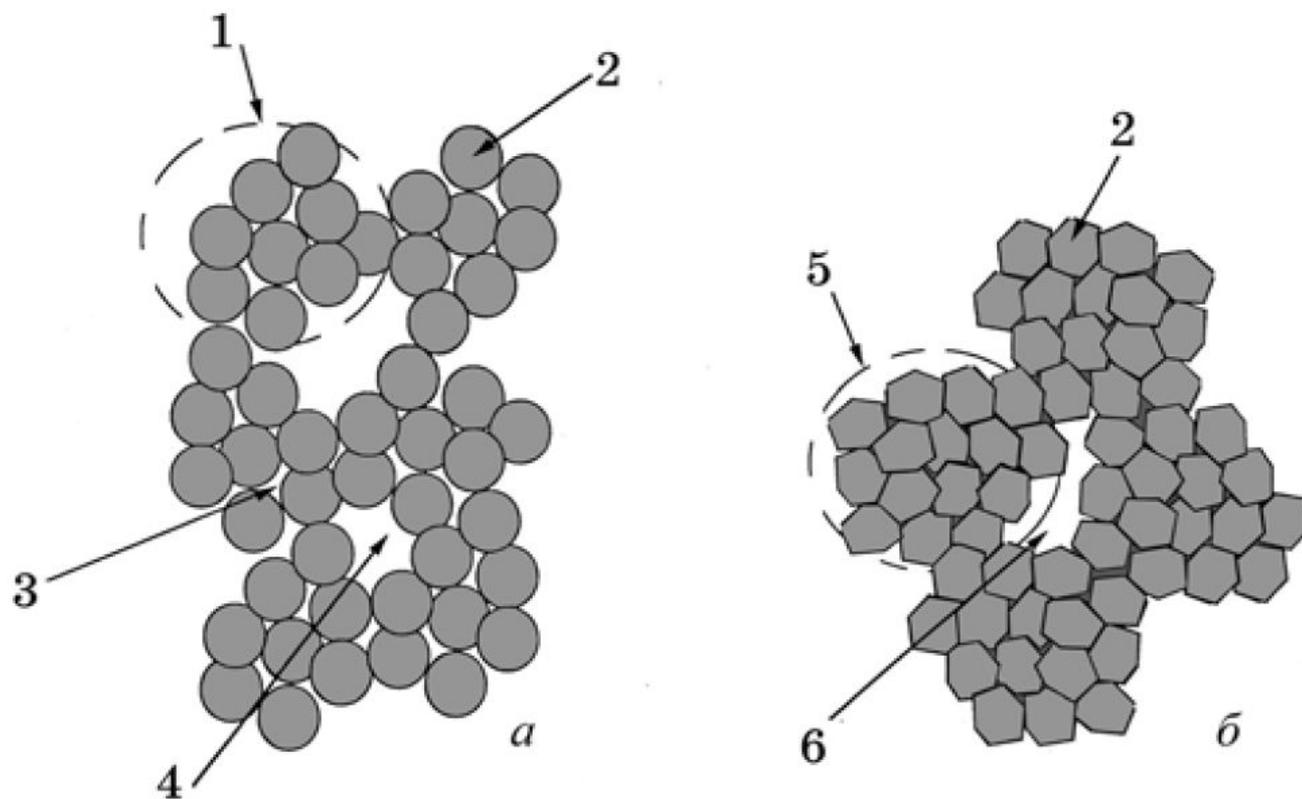


Рис. 1.2. Схематическое изображение агломерированного (*a*) и агрегированного (*б*) порошка; 1 — агломерат, 2 — первичная частица, 3 — внутриагломератная пора, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора

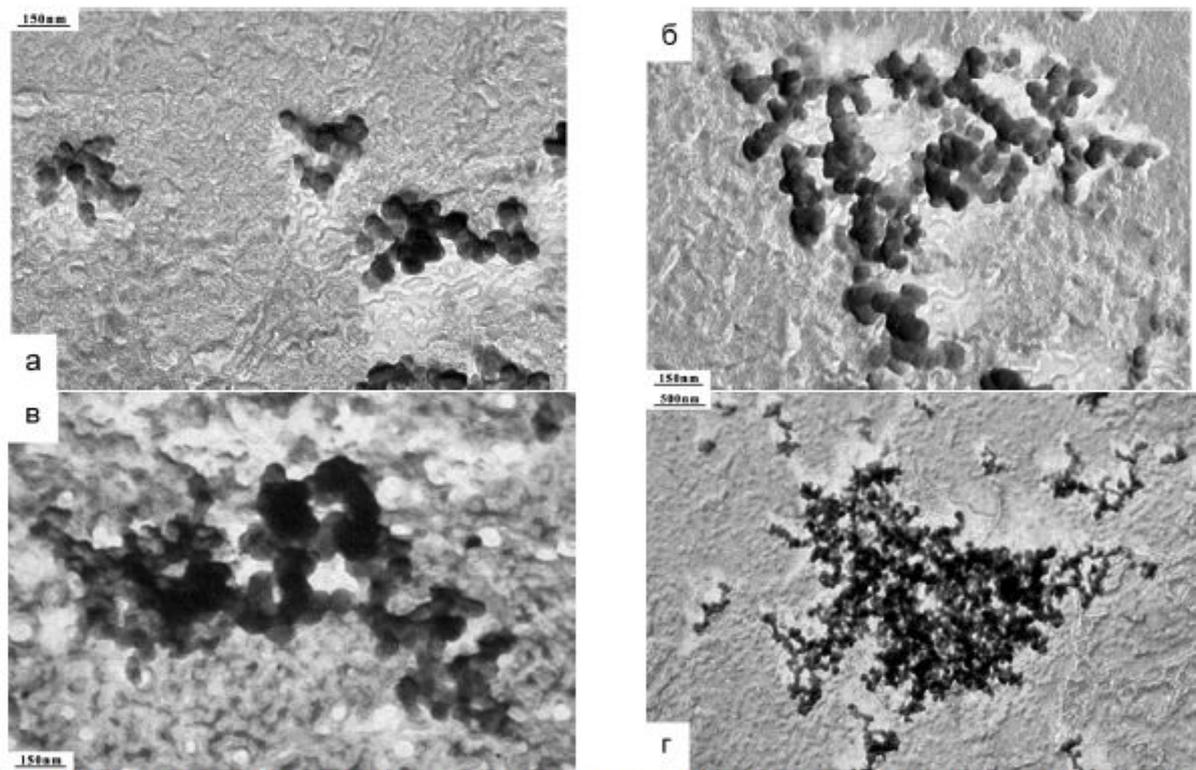


Рис. 8. Фрагменты фрактальных кластеров частиц ТУ в ПС матрице с общим содержанием наполнителя: 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) масс. %.

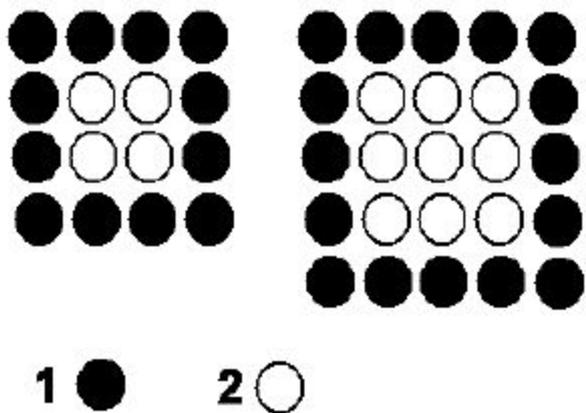


Рис. 7. Изменение соотношения «поверхностных» атомов (1) и находящихся в объеме материала (2) в зависимости от размера частицы

Наиболее отчетливо размерные эффекты проявляются, когда размер становится менее 10 нм.

Свойства атомов, находящихся вблизи поверхности, отличаются от свойств атомов в объеме материала. Поверхность – это особое состояние вещества. Чем больше доля атомов на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с

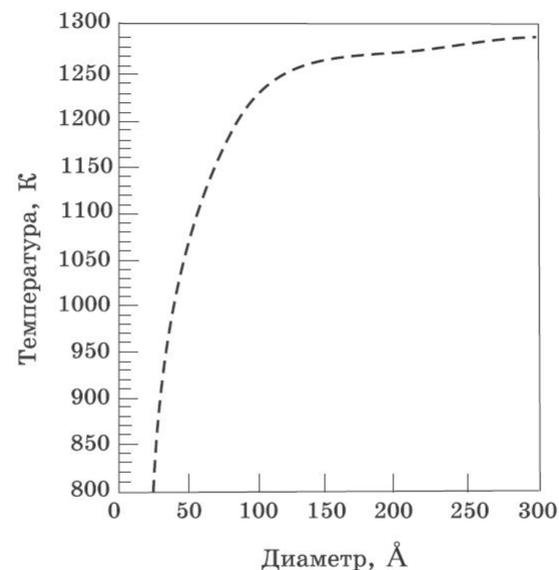
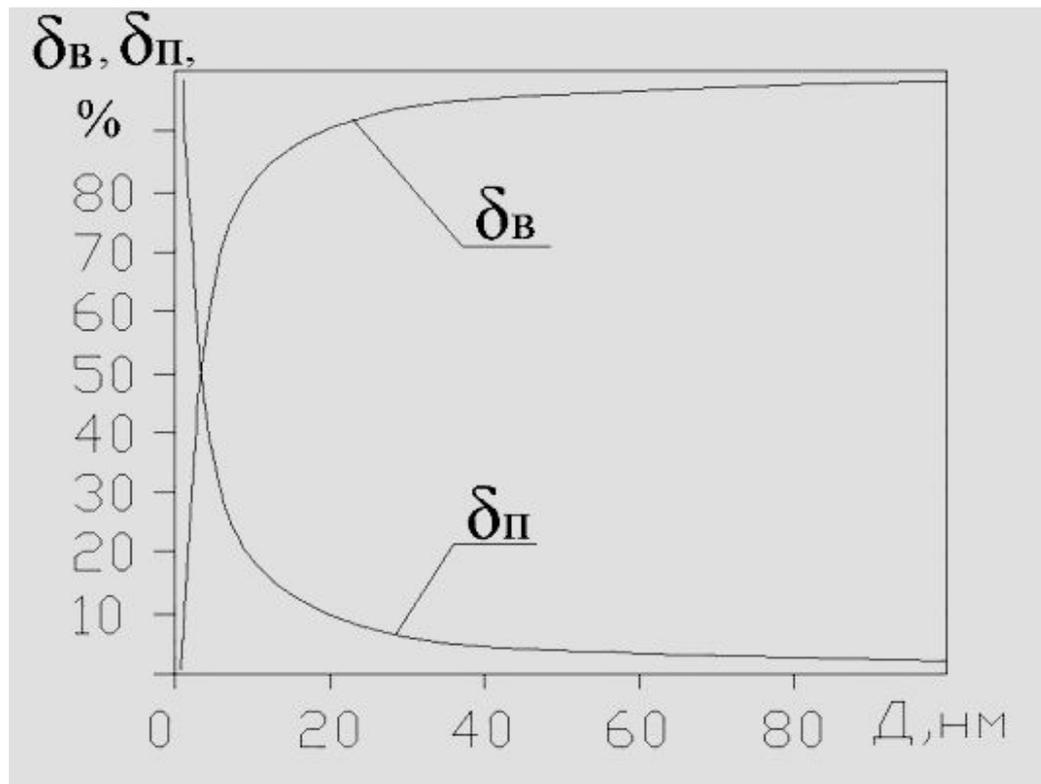


Рис. 1.1. Температура плавления наночастиц золота в зависимости от диаметра наночастицы (10 Å = 1 нм)

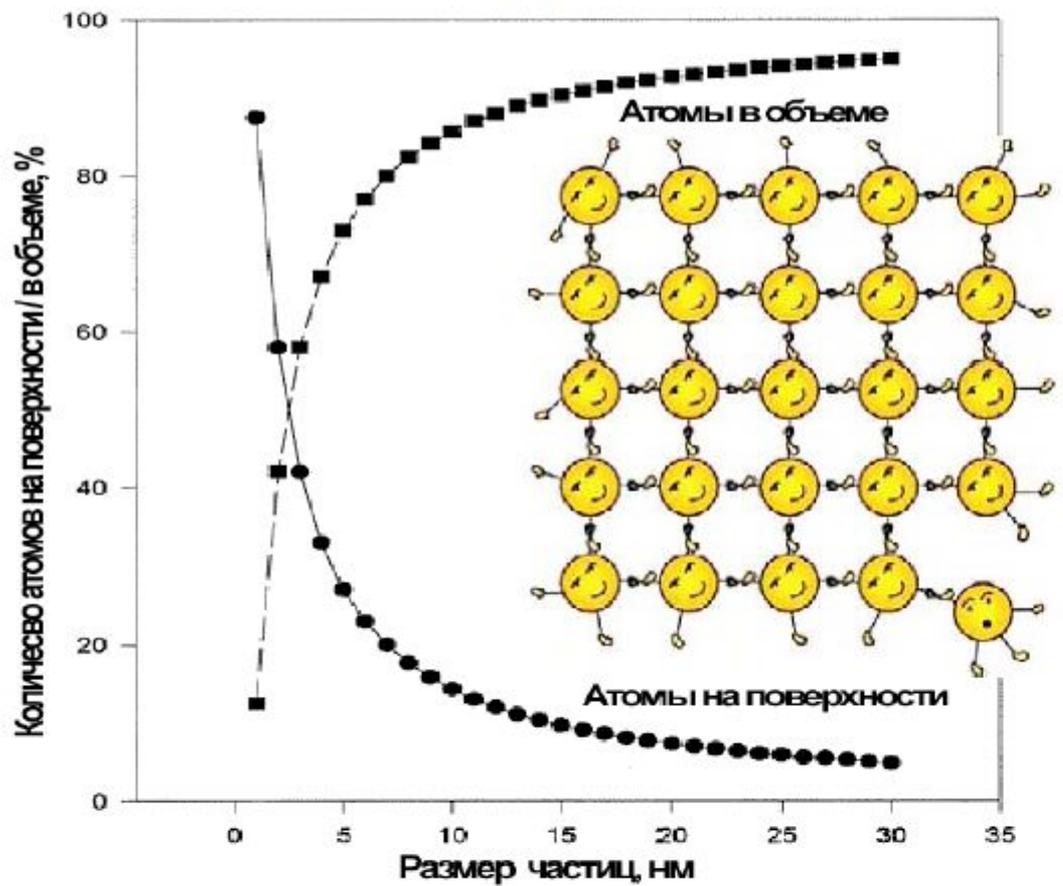


Изменение доли поверхностной ($\delta_{\text{П}}$) и внутренней ($\delta_{\text{В}}$) областей в зависимости от диаметра сферического нанобъекта.

1 группа: размеры от 1 нм до 3 нм $\delta_{\text{П}}$ от 99 до 50%;

2 группа: размеры от 3 нм до 50 нм и $\delta_{\text{П}}$ от 50 до 4%.

3 группа: размеры от 50 до 100 нм и $\delta_{\text{П}}$ от 4 до 2%.



Расчет удельной поверхности частиц (нано-и микродисперсных)

Удельная поверхность определяется как отношение площади межфазной поверхности к объему дисперсной фазы, то есть площади поверхности всех частиц к объему всех частиц..

Задача 1:

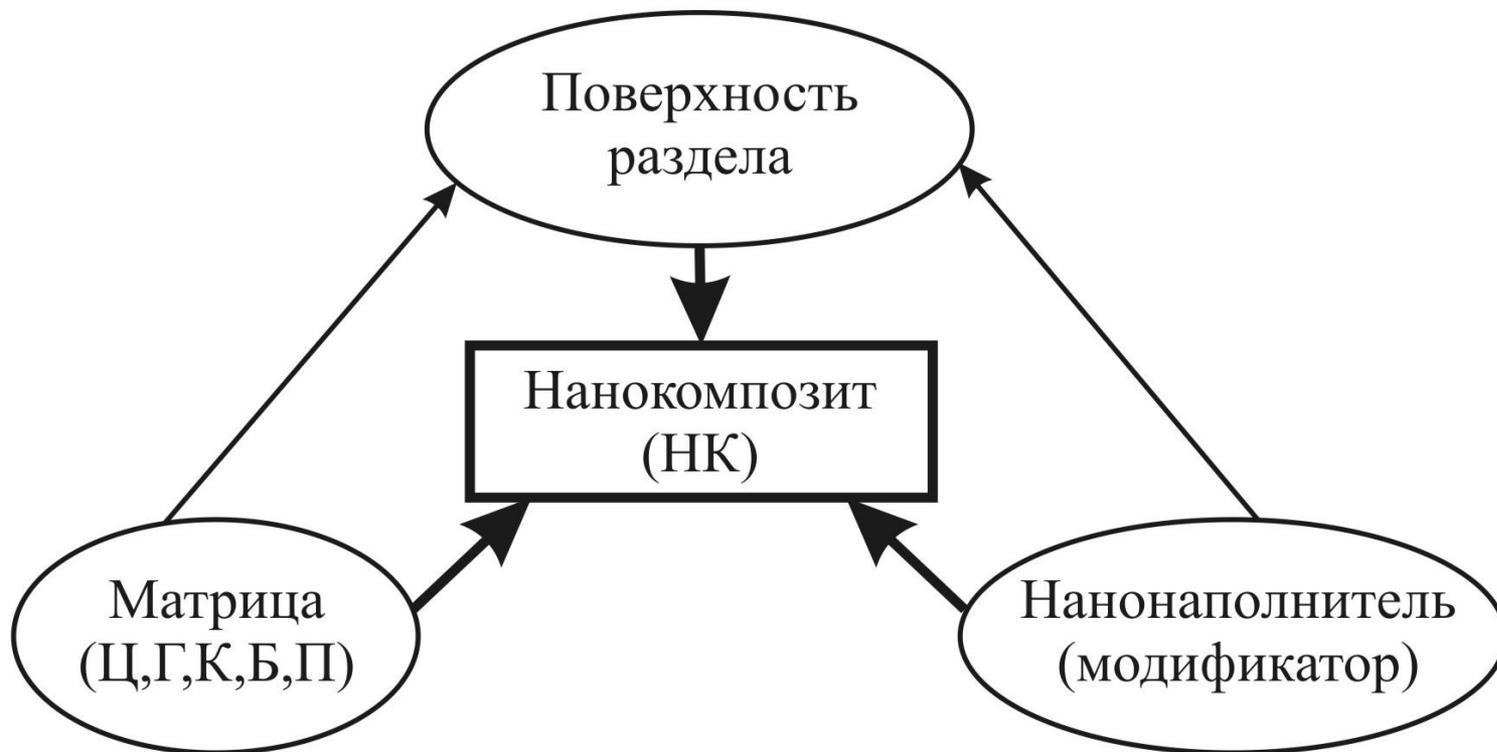
Гидрозоль содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы радиусом 20 нм, а остальная масса на частицы радиусом 100 нм. Какова удельная поверхность частиц дисперсной фазы?

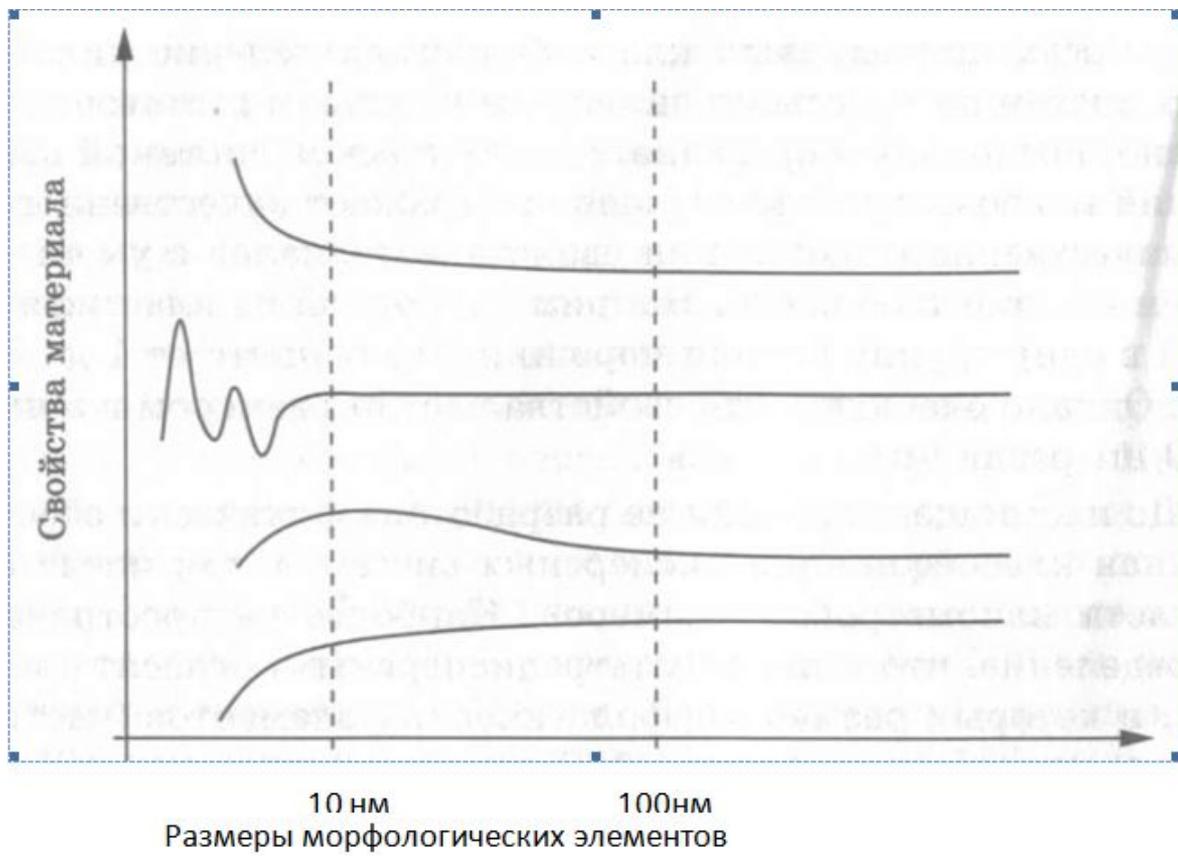
Задача 2:

Определите удельную поверхность следующих частиц:

- куб с длиной ребра 1 мкм;
- шар диаметром 1 мкм;
- цилиндр с высотой и диаметром основания 1 мкм.

Структурная схема образования нанокompозита

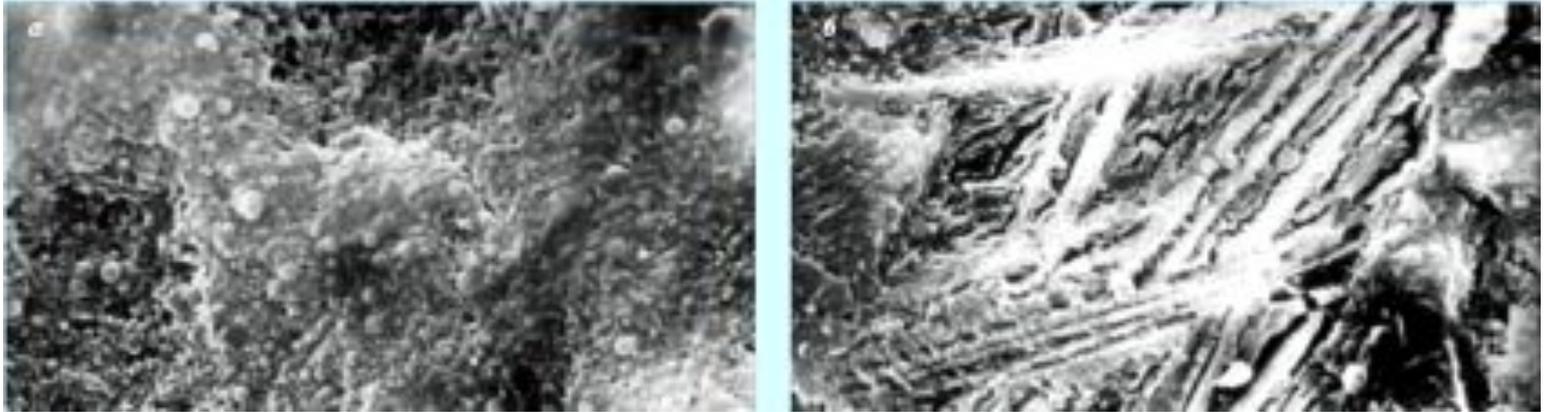






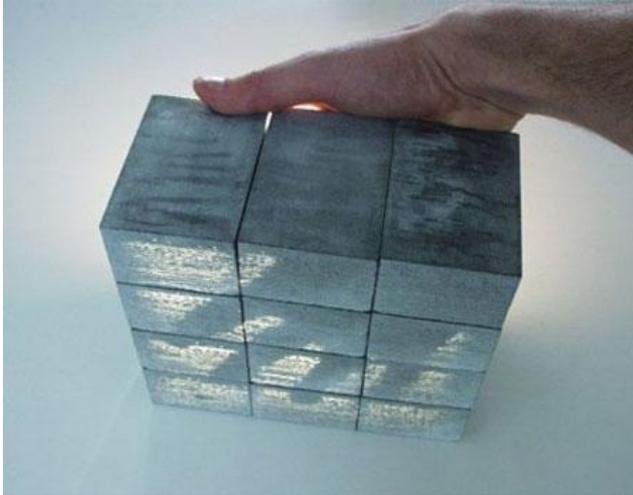
**Схематическая зависимость прочности от плотности атомарных дефектов в материале.
G - модуль сдвига.**

В строительной нанотехнологии речь идет в первую очередь о повышении деформационно-прочностных характеристик. Высоких прочностных показателей можно добиваться двумя прямо противоположными способами: снижая концентрацию дефектов структуры (в пределе приближаясь к идеальному монокристаллическому состоянию) или, наоборот, увеличивая ее вплоть до создания мелкодисперсного нанокристаллического или аморфного состояния. Оба пути широко используют в современном физическом материаловедении и производстве.

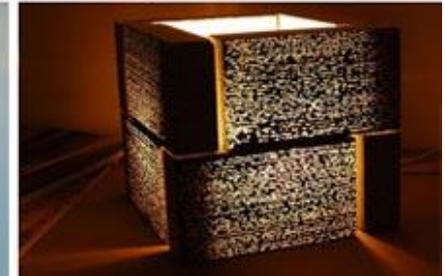


**Электронно-микроскопическое изображение цементного
камня при увеличении 6 000х:
а — обычный цементный камень; б — цементный камень
после введения нанотрубки**

Прозрачный нанобетон

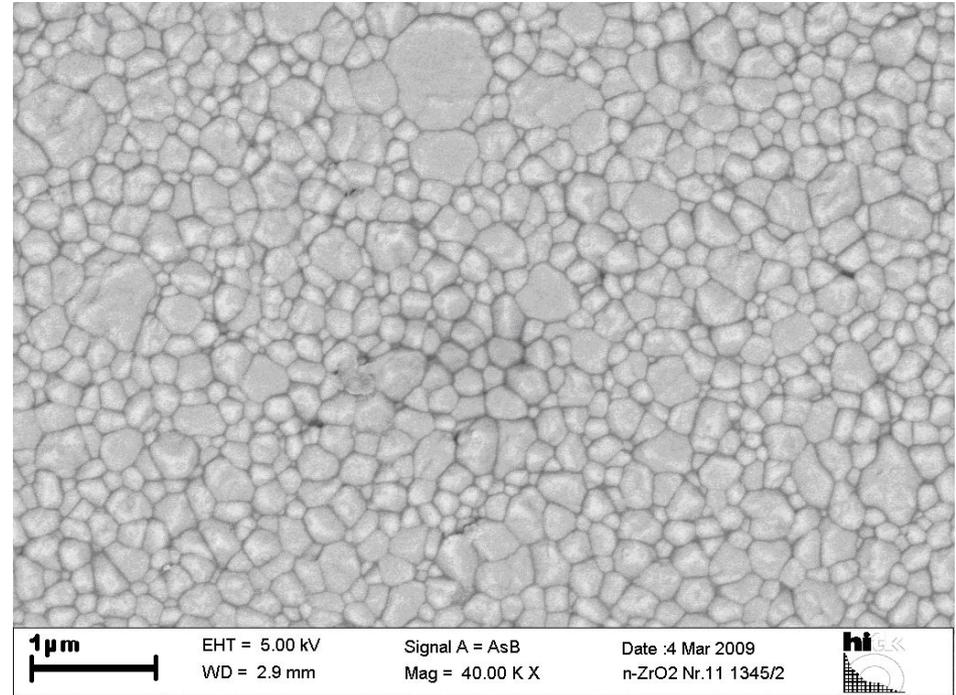
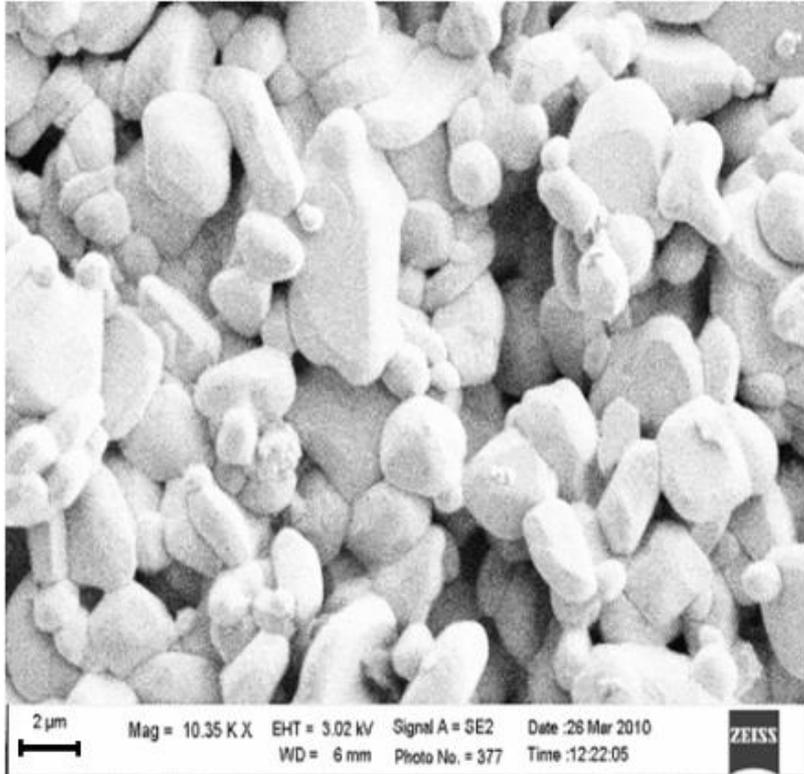


Инженеры компании Litracon, создали Ноу-хау, добившись своеобразной ПРОЗРАЧНОСТИ бетона, что нарушает устоявшиеся представления о давно известном материале. Блок из бетона заполнен оптическими нановолкнами, и бетон начинает передавать свет от одной своей стороны к другой. Прочностные характеристики не страдают.





Прозрачные поручни углестеклопластикового моста в центре Сочи включают наноалмазы, а покрытие – углеродные волокна



Микроструктура нанокерамики