

Нанотехнологии

*В мире нет ничего сильнее идеи, чье время пришло.
Виктор Гюго*


Понятие и основные принципы нанотехнологии

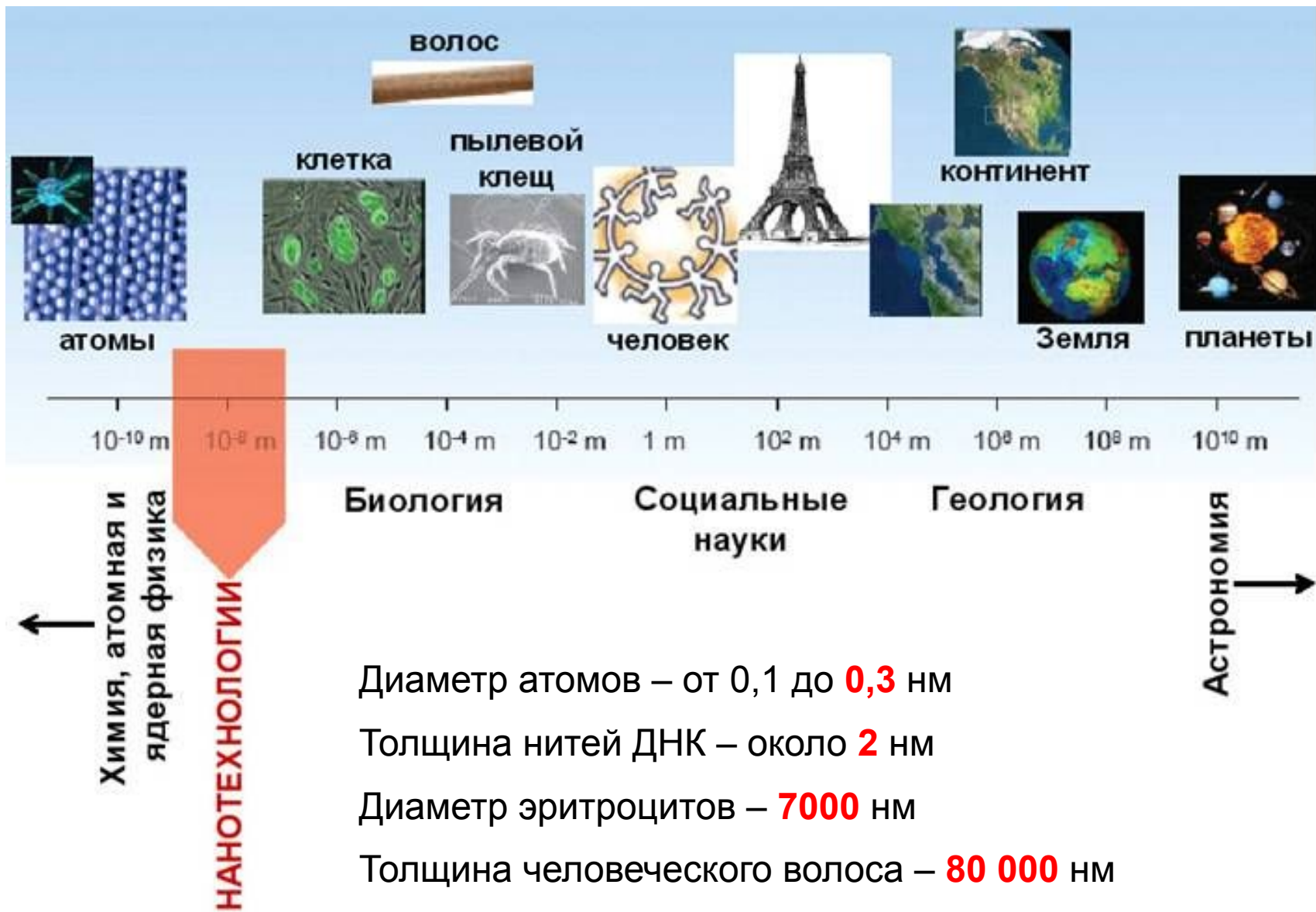
Определения и принципы нанотехнологии

- **Новые технологии** – это то, что венчает многогранное движение человечества вперёд по пути прогресса. Технологии определяют качество жизни каждого человека и мощь государства.
- **Нанотехнологии**  – технология объектов, размеры которых порядка 10^{-9} м (атомы, молекулы); включает атомную сборку молекул, новые методы записи и считывания информации, локальную стимуляцию химической реакций на молекулярном уровне и др.
- При этом *любую химическую реакцию нельзя рассматривать как нанотехнологию*




Определения и принципы нанотехнологии


- **Новые технологии** – это то, что венчает многогранное движение человечества вперёд по пути прогресса. Технологии определяют качество жизни каждого человека и мощь государства.
- **Нанотехнологии** – технология объектов, размеры которых порядка 10^{-9} м (атомы, молекулы); включает атомную сборку молекул, новые методы записи и считывания информации, локальную стимуляцию химической реакций на молекулярном уровне и др.
- При этом *любую химическую реакцию нельзя*  *рассматривать как нанотехнологию*



Другие важные определения

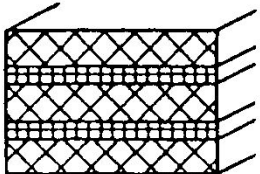
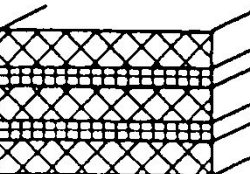
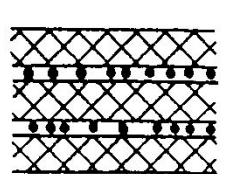
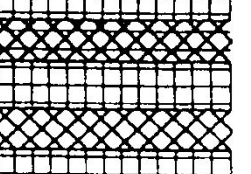
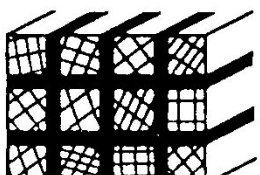
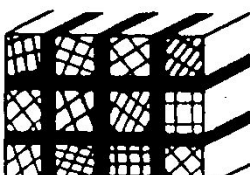
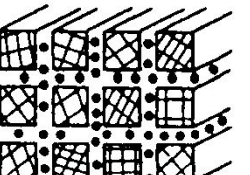
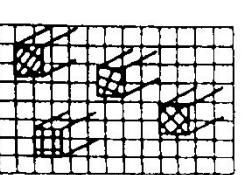
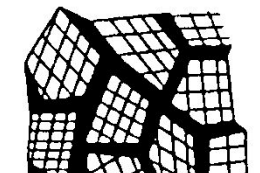
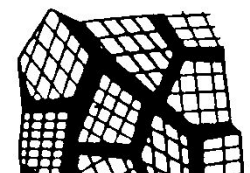
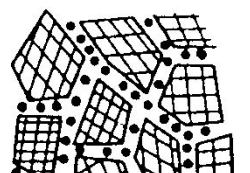
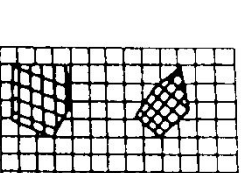
- **Нанонаука** (nanoscience) – изучение наноразмерных материалов, процессов, явлений или устройств (Стандарт Е 2456-06).
- **Наноконструирование** (nanostructured) – объединение физически или химически различных компонентов, по крайней мере, один из которых имеет наноразмер в одном или более направлениях (Стандарт Е 2456-06).
- **Наноматериалы** – это материалы, состоящие из элементов с размерами от 1 до 100 нм (Решение Европейской комиссии от 18.10.2011 г.). 

Определения наноматериалов

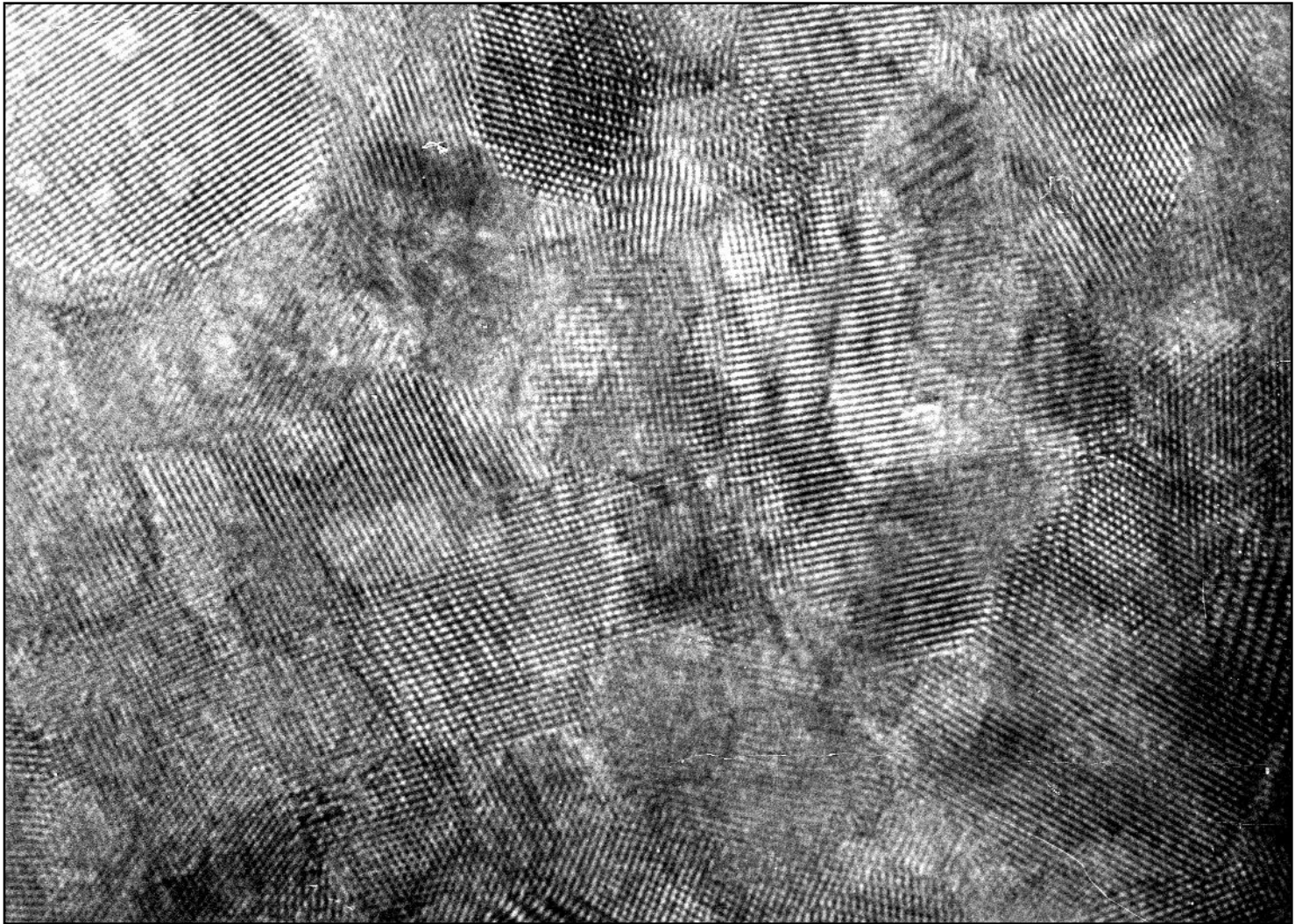
- **Наноматериалы** (нанофазные материалы, наноструктурированные материалы, объемные наноматериалы) – материалы, содержащие **более 10%** по объему наноразмерных элементов. 
- **Наномодифицированные материалы** – материалы, содержащие **менее 10%** по объему наноразмерные элементы.

«К такой категории нанопродукции относятся в первую очередь разнообразные изделия с наноупрочняющими или иными нанофункционализирующими покрытиями. Считать такие продукты продуктами наноиндустрии можно лишь в том случае, если наноконпоненты создают **принципиально новые функциональные и потребительские характеристики** нанопродукции и наноконпоненты являются неотъемлемой частью произведенного изделия». Академик РАН М.В. Алфимов

Структура наноматериалов

Характер распределения	кристаллитное			матричное
Химический состав	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов и границ различный	кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Атомная структура наноматериала

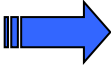


Определения наноматериалов

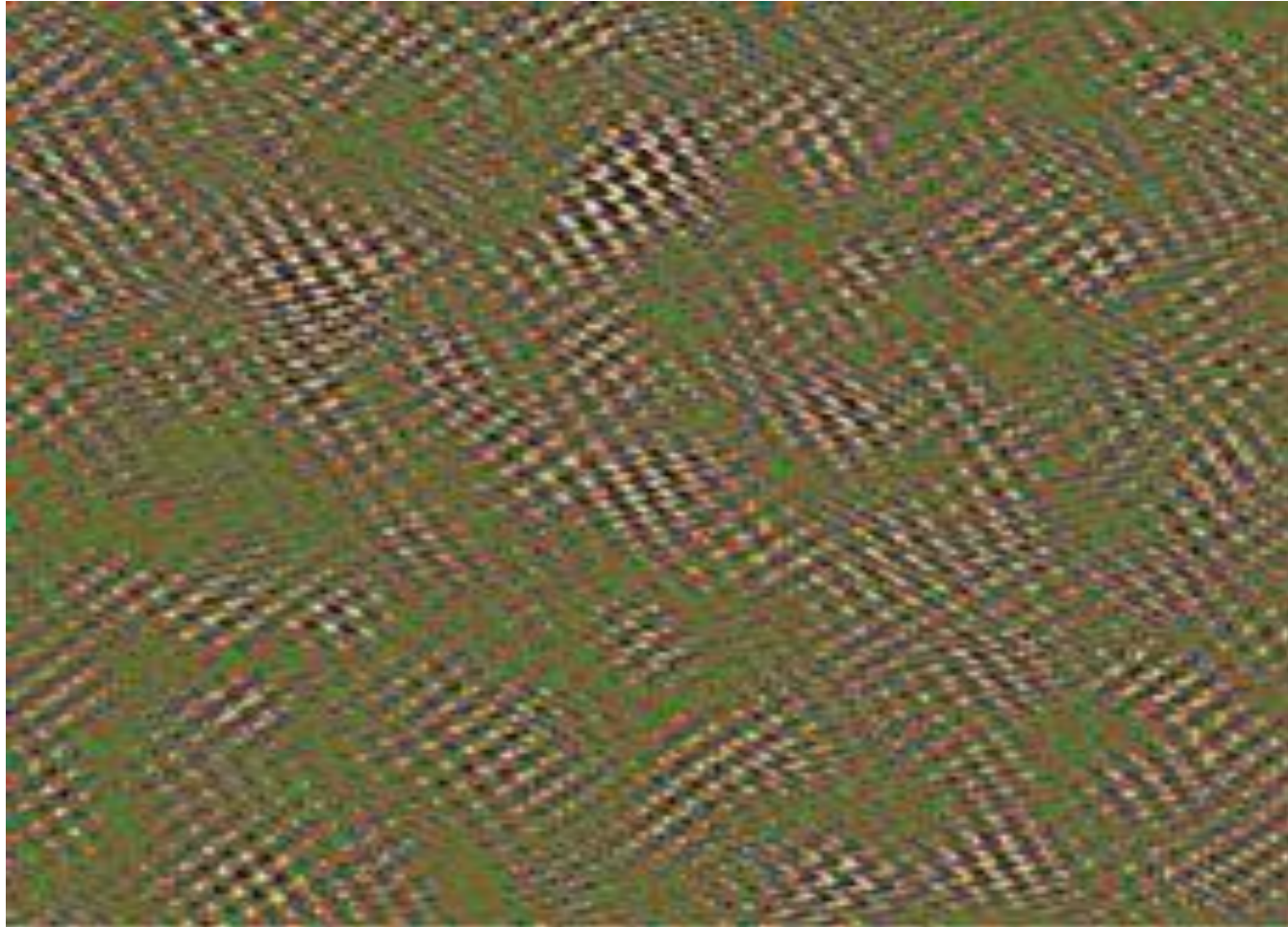
- **Наноматериалы** (нанофазные материалы, наноструктурированные материалы, объемные наноматериалы) – материалы, содержащие **более 10%** по объему наноразмерных элементов.
- **Наномодифицированные материалы** – материалы, содержащие **менее 10%** по объему наноразмерные элементы.

«К такой категории нанопродукции относятся в первую очередь разнообразные изделия с наноупрочняющими или иными нанофункционализирующими покрытиями. Считать такие продукты продуктами наноиндустрии можно лишь в том случае, если наноконпоненты создают **принципиально новые функциональные и потребительские характеристики** нанопродукции и наноконпоненты являются неотъемлемой частью произведенного изделия». Академик РАН М.В. Алфимов

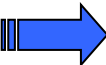
Способы реализации нанотехнологии

- Технология «сверху – вниз» (объемные технологии) 
- Технология «снизу – вверх» (механосинтез)

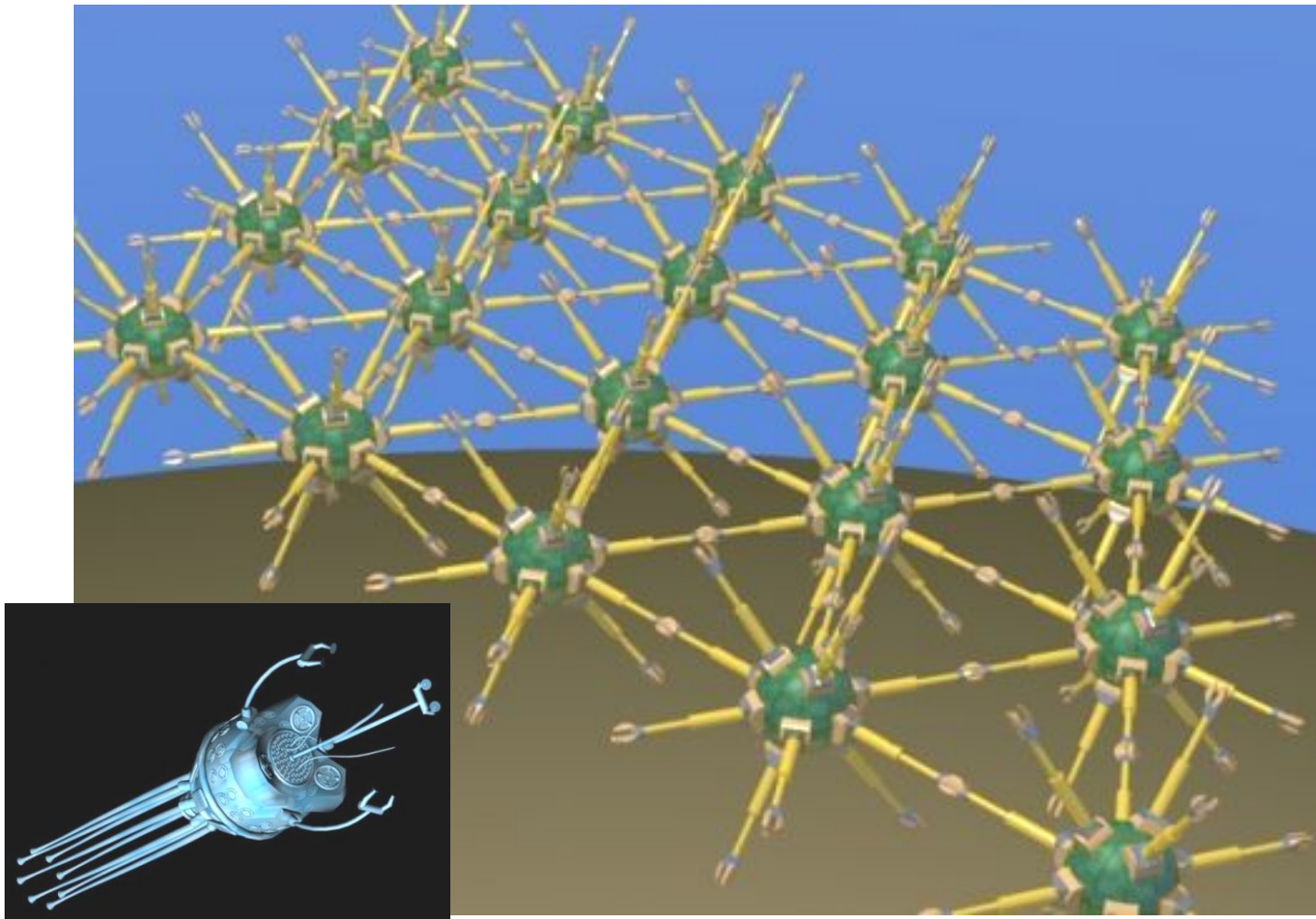
Общий вид наноматериала



Способы реализации нанотехнологии

- Технология «сверху – вниз» (объемные технологии)
- Технология «снизу – вверх» (механосинтез) 

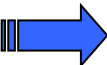
Механосинтез



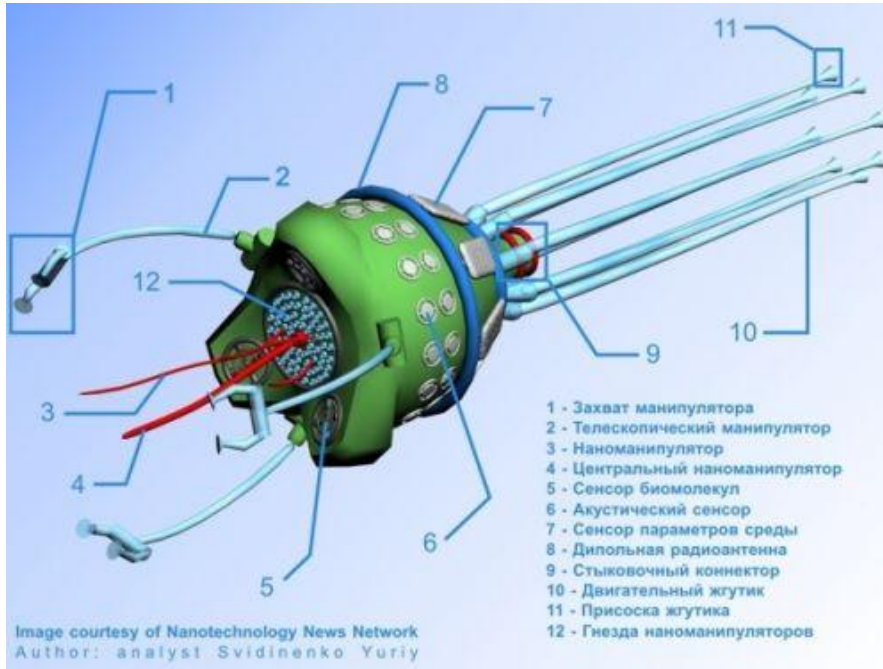
Дефиниции

- **Технология** (от греч. *techné* – искусство, мастерство, умение и ...логия), совокупность методов обработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе производства продукции; научная дисциплина, изучающая физические, химические, механические и другие закономерности, действующие в технологических процессах. Технологией называют также сами операции добычи, обработки, транспортировки, хранения, контроля, являющиеся частью общего производственного процесса.
- **Приставка «нано»** – первая составная часть наименований единиц физических величин, служащая для образования наименований дольных единиц, равных миллиардной доле исходных единиц.
- **Нанотехнология** – это совокупность методов получения продукции (изделий) посредством организации вещества на наноуровне.

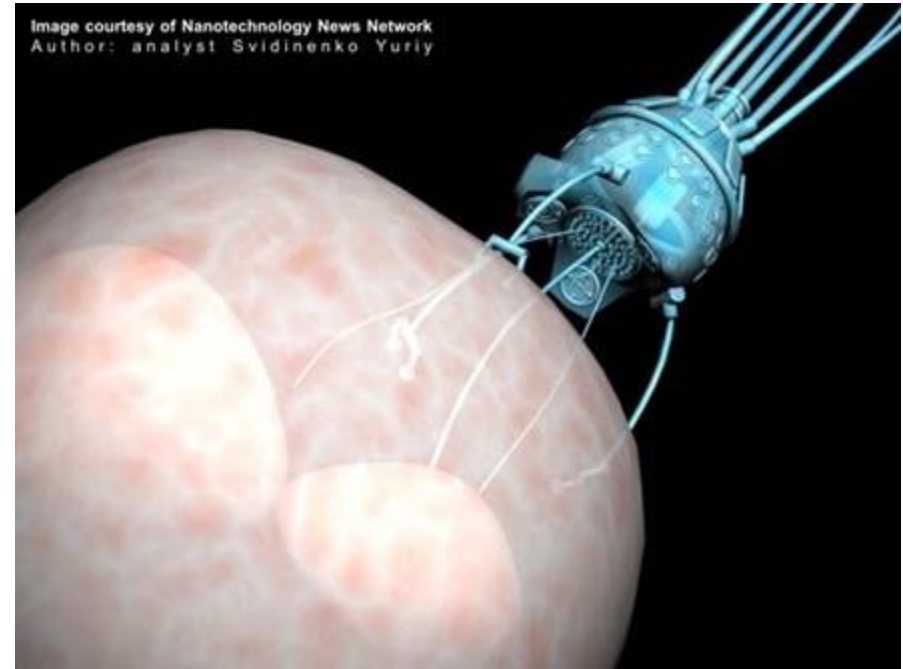
Мифы нанотехнологии

- Безотходность технологии
- Наномашины и нанороботы 
- «Серой слизи»

Нанороботы




Наноробот - сборщик (ассемблер)

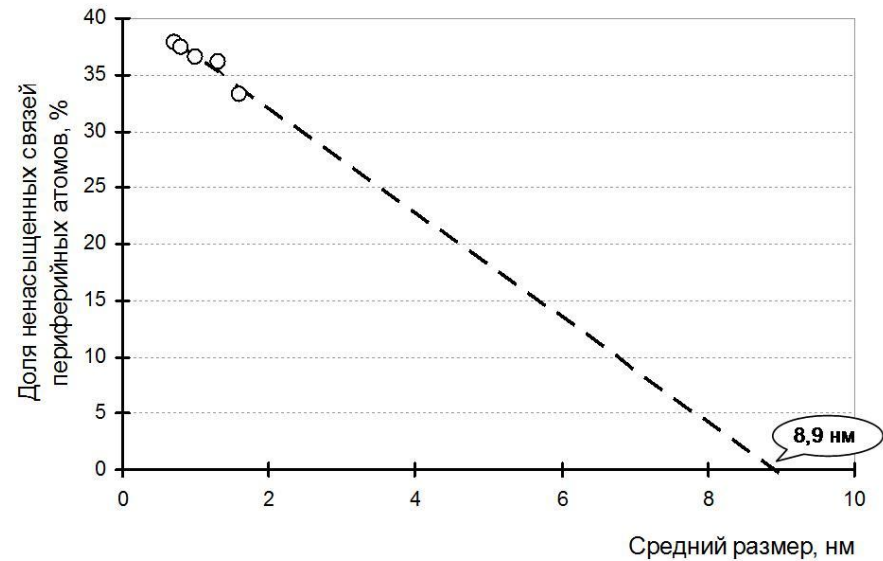
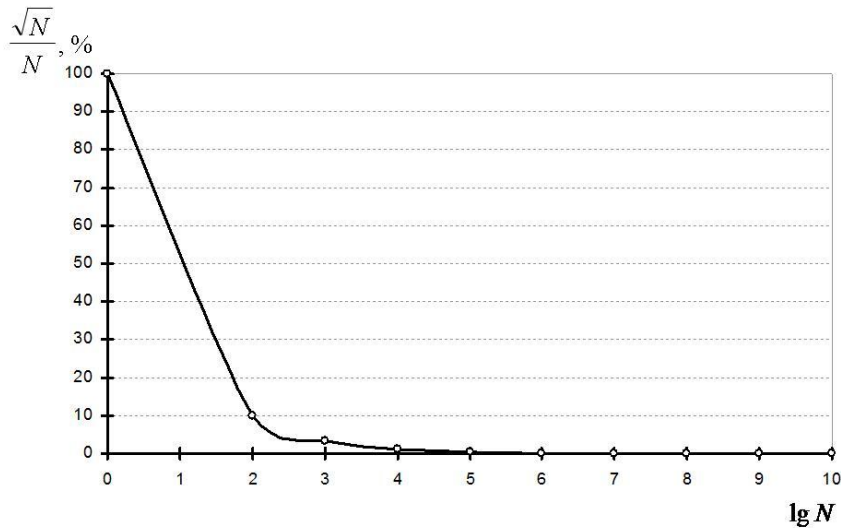


Медицинский наноробот

Заблуждения нанотехнологии

- Нанотехнология или нанотехнологии?
 - Нанотехнология начинается с размеров частиц меньше 100 нм? 
 - Применение нанотехнологии позволит получить лёгкие и прочные строительные материалы
-

Размерная граница нанотехнологии




$$n \approx \sqrt{N}$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{N}}{N} \rightarrow 0$$

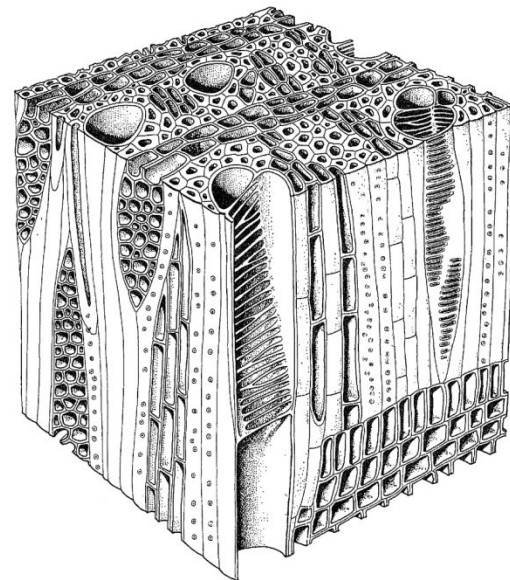
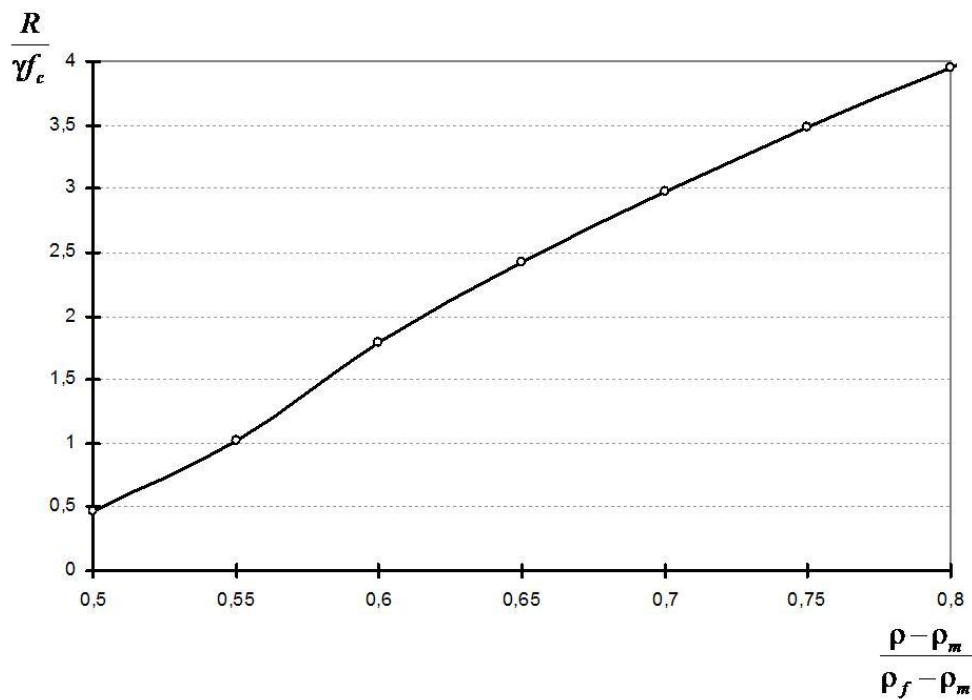
$$N_s = a_g \left(\frac{L}{a_o} \right)^2$$

$$N_v = \left(\frac{L}{a_o} - 2 \right)^3$$

Определения и принципы нанотехнологии

- **Новые технологии** – это то, что венчает многогранное движение человечества вперёд по пути прогресса. Технологии определяют качество жизни каждого человека и мощь государства.
- **Нанотехнологии** – технология объектов, размеры которых порядка 10^{-9} м (атомы, молекулы); включает атомную сборку молекул, новые методы записи и считывания информации, локальную стимуляцию химической реакций на молекулярном уровне и др.
- При этом *любую химическую реакцию нельзя*  *рассматривать как нанотехнологию*

Зависимость прочности материала от ПЛОТНОСТИ



$$R = \gamma_c N^{2/3}$$
$$R = \gamma_c \left[27,25 \left(\frac{\rho - \rho_m}{\rho_f - \rho_m} \right) - 13,95 \right]^{2/3}$$

Способы получения нанобъектов

Способы получения нанобъектов и наноматериалов классифицируются:


- По способу синтеза
 - По способу организации синтеза
 - По пригодности к промышленному производству
-

I. По способу синтеза

Первая группа – Физические способы
синтеза в различных агрегатных
состояниях среды

Вторая группа – Химические способы
синтеза в различных агрегатных
состояниях среды

Способы получения нанобъектов и наноматериалов классифицируются:



- По способу синтеза 
 - По способу организации синтеза
 - По пригодности к промышленному производству
-

II. По способу организации синтеза

Первая группа – Способы диспергирования (лат. *dispergere* – рассеивать, рассыпать) вещества до наноразмерного уровня

Вторая группа – Способы агрегирования (лат. *aggregatio* – присоединение) вещества из атомов или молекул

Способы получения нанобъектов и наноматериалов классифицируются:

- По способу синтеза 
 - По способу организации синтеза 
 - По пригодности к промышленному производству
-

III. По пригодности к промышленному применению

Первая группа – группа методов, применяемых для получения и исследования свойств нанообъектов, но *непригодных* для получения наноматериалов (конденсация при сверхнизких температурах, варианты фотохимического, химического и радиационного восстановления)

Вторая группа – методы, обеспечивающие получение наночастиц и материалов на их основе (механохимический помол, конденсация из газовой фазы, плазмохимический способ и др.)

Способы синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Низкотемпературная плазма

- **Сущность метода:** Плазменные установки включают генератор плазмы, реактор и устройство для закалки продуктов реакции. Наиболее простой способ – электрическая дуга в инертной атмосфере. Парообразующий материал может не только вводиться в плазму извне, но и являться материалом катода. Температура струи пара 7000 К, за границе столба резко снижается (со скоростью 10^{-4} К/мм), что приводит к конденсации пара и образованию наночастиц.
- **Размер наноструктур:** Метод позволяет получать сферические частицы с диаметром 5-100 нм, часто с кристаллическим ядром и аморфным поверхностным слоем.
- **Достоинства:** Возможность к минитюаризации, легкость в управлении и оптимизации.
- **Применение:** В электрической дуге получают в достаточно большом количестве углеродные нанотрубки, для выделения которых используют окисление, обработку в кислотах и ультразвуковую обработку.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Молекулярные пучки

(частный случай – вакуумное испарение)

- **Сущность метода:** конденсировании на подложке атомов (молекул) или их кластеров, испускаемых источником, нагретым до высокой температуры в высоком вакууме.
- **Размер наноструктур:** Метод позволяет получать металлические монослои, толщиной 5-100 нм.
- **Достоинства:** Можно формировать многослойные эпитаксиальные покрытия и рисунки (с использованием соответствующих масок)
- **Недостатки:** Необходимость создания глубокого вакуума, низкая производительность.
- **Применение:** Для получения оптических и проводящих покрытий, в микроэлектронике – для локальной кристаллизации на выбранных участках и получения гетероструктур.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Газофазовый синтез

(конденсация паров, аэрозольный метод, PVD)

- **Сущность метода:** изолированные наночастицы обычно получают испарением металла или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности.
- **Размер наноструктур:** Сферические и ограненные металлические, оксидные, карбидные, нитридные частицы размером от 2 до несколько сотен нанометров.
- **Достоинства:** Простой и производительный способ получения нанокристаллических порошков, которые мало агломерируются и сохраняют низкую температуру спекания. Этот метод применяется для нанесения наноструктурных пленок различного функционального назначения.
- **Недостатки:** Широкое логарифмически-нормальное распределение частиц по размерам.
- **Применение:** Применяется для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , ZrO_2 имеет производительность 20 г/ч.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Ионная бомбардировка

- **Сущность метода:** для испарения металлической мишени используется потоки ионов высокой энергии. Предварительно ионы ускоряются и селектируются. Бомбардировка осуществляется в вакууме. Осаждение производится на подложку.
 - **Размер наноструктур:** Металлические кластеры 2-100 атомов.
 - **Достоинства:** Металлические наночастицы малого размера и узкого распределения по размерам.
 - **Недостатки:** Сложное оборудование.
 - **Применение:** Применяется для получения функциональных покрытий на различные материалы.
-

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Катодное распыление

- **Сущность метода:** Разрушение катода в газовом разряде бомбардировкой положительными ионами приводит к образованию потока частиц материала катода к аноду (расстояние между электродами 2-4 см, давление инертного газа – 0,1-10 Па). На аноде размещают подложку для осаждения атомов металла.
- **Размер наноструктур:** Металлические частицы с размером частиц более 20 нм и фрактальные агрегаты из этих частиц.
- **Достоинства:** Коэффициент конденсации близок к единице, т.е. все атомы попадают на мишень. Высокая гибкость, легкость управления и возможность без нагрева получать наночастицы тугоплавких металлов.
- **Недостатки:** Сложное оборудование и низкая производительность.
- **Применение:** Установки магнетронного типа широко используются для нанесения на стекло различных функциональных наноразмерных покрытий: тепло- и солнцезащитных, упрочняющих, проводящих, грязеотталкивающих, фотокаталитических, электрохромных и других. Линии магнетронного напыления покрытий действуют на стекло в Саратове и Подмосковье.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Механическое диспергирование

- **Сущность метода:** Разрушение частиц материала в мельницах (шаровых, вибрационных, бисерных, коллоидных, атриторах, планетарных дифференциальных центробежных машинах). Процессу измельчения препятствует агломерация (слипание) частиц.
- **Размер наноструктур:** Размер агломератов, которые состоят из кристаллитов размером не менее 10-20 нм, превосходит уровень 100 нм.
- **Достоинства:** Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, керамики и др.
- **Недостатки:** Невозможность получения тонких порошков, загрязнение материалом футеровки и мелющих тел, окисление, высокие затраты энергии, низкий КПД.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрытия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение 	Порошки		
	Электровзрыв	Порошки		

Электрический взрыв

- **Сущность метода:** Пропускание через тонкую проволоку (диаметр до 1 мм) мощного импульса тока (10^6 А/мм²) приводит к мгновенному разогреву проводника и к взрывному испарению его материала в виде наночастиц.
- **Размер наноструктур:** Ультрадисперсные частицы имеют высокий запас внутренней энергии и размер от 20 нм до 100 мкм.
- **Достоинства:** Простая техника, производительность 50-200 г/ч, энергозатраты до 50 кВтч/кг.
- **Недостатки:** Использование только токопроводящих материалов, порошки имеют широкое распределение по размерам частиц.
- **Применение:** Синтез нанопорошка для керамики на основе Al_2O_3 из алюминиевых проволок.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение 	Порошки		
	Электровзрыв 	Порошки		

Плазмохимический синтез

- **Сущность метода:** В низкотемпературной плазме между исходными веществами могут протекать химические процессы. На следующем этапе, после закалки продуктов реакции, происходит выделение наночастиц из потока.
- **Размер наноструктур:** Частицы металлов, нитридов, боридов, карбидов, оксидов плазмохимических порошков имеют размер от 10 до 100-200 и более нм.
- **Достоинства:** Плазмохимический синтез отличается достаточно высокой производительностью.
- **Недостатки:** Широкое распределение частиц по размерам, низкая селективность процесса, высокое содержание примесей в порошке.
- **Применение:** Применяется для получения фуллеренов, нанотрубок и металлокарбогедренов (Ti_8C_{12}).

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез 	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение 	Порошки		
	Электровзрыв 	Порошки		

Ударные волны (трубы)

- **Сущность метода:** Образование металлических кластеров в результате больших пересыщений металлического пара, образующегося при высокотемпературном распаде (1000-2000 K) металлосодержащих соединений в ударной трубе. Ударная труба состоит из двух камер: камера высокого давления заполнена инертным газом, а камера низкого давления – парами металлоорганического соединения с инертным газом. Камеры разделены мембраной, которая разрываясь порождает ударную волну.
- **Недостатки:** Малая производительность, узкий круг используемых веществ, необходимо специальное помещение и специальное оборудование для выделения наночастиц.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез 	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрyтия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы 	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение 	Порошки		
	Электровзрыв 	Порошки		

Механохимический синтез

- **Сущность метода:** Инициирование химических реакций на поверхности твердого тела, подвергающегося измельчению, вследствие которого повышается дефектность поверхностных слоев.
- **Размер наноструктур:** Возможен синтез карбидов, нитридов, боридов и других соединений с различной степенью дефектности и размером от 10 нм. Агрегаты из частиц достигают размеров нескольких микрометров.
- **Достоинства:** Относительно высокая производительность, возможность получения нанокомпозитов, наибольшая экологическая чистота.
- **Недостатки:** Загрязнение порошка материалом футеровки и мелящих тел, ограниченность минимального частиц. Широкое распределение по размерам.

Способ синтеза

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Плазма	Низкотемпературная плазма 	Порошки, покрытия, нанотрубки	Плазмохимический синтез 	Порошки, покрытия, фуллерены, нанотрубки
Газ	Молекулярные пучки 	Покрытия, гетероструктуры, порошки	Ударные трубы 	Порошки
	Аэрозольный метод 	Порошки, нанотрубки	Механохимический синтез 	Порошки, суспензии
	Ионная бомбардировка 	Кластеры	Взрывной синтез (ударный, детонационный) Термолиз	Порошки
	Вакуумное испарение Катодное распыление 	Порошки, покрытия		
	Механическое измельчение 	Порошки		
	Электровзрыв 	Порошки		

Взрывной синтез

- **Сущность метода:** Инициирование взрыва в смеси исходных компонентов приводит к резкому возрастанию давления и температуры, что способствует протеканию химических реакций.
- **Размер наноструктур:** Частицы, полученные ударно-волновым способом имеют размер 50 нм, детонационным способом – 1-5 нм (наблюдается образование агрегатов с размером до 5 мкм, в том числе фрактальных).
- **Достоинства:** Узкое распределение частиц по размерам.
- **Недостатки:** Специальное оборудование, трудоемкий процесс подбора режима синтеза.
- **Применение:** Синтез ультрадисперсных алмазов, стабильных при высоких давлениях фаз, синтез нитрида углерода, оксидов, нитевидных нанокристаллов MgO.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое, обратное)	Порошки
	Криогенный метод	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава	Порошки, материалы
			Золь-гель метод	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки			

Криогенный метод

- **Сущность метода:** Распыление коллоидного или истинного раствора в камеру с криогенной средой, затем давление в камере понижают и материал нагревают. Полученные тончайшие пористые гранулы прокаливают.
- **Размер наноструктур:** Частицы с размером 0,5-5 нм.
- **Достоинства:** Возможность получения и исследования высокоактивных частиц, монодисперсность.
- **Недостатки:** Агрегация частиц при повышении температуры, сложное оборудование, необходимость работы при низких температурах, высокие энергозатраты, низкая скорость криосушки, малая универсальность метода.
- **Применение:** Получение наночастиц с расходом солевого раствора 22-25 л/ч и потребляемой мощностью 300 кВт.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое, обратное)	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава	Порошки, материалы
			Золь-гель метод	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки			

Электроэрозионный метод

- **Сущность метода:** Эрозия электродов, погруженных в жидкость, под действием электрического тока. Разрушение происходит из-за образования микродуг и приводит к образованию высокодисперсных порошков.
- **Достоинства:** Получение плотных, малопористых наноматериалов.
- **Недостатки:** Сложность управления параметрами микродуг, приводящая к широкому распределению размеров частиц, малая воспроизводимость свойств порошка.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое, обратное)	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава	Порошки, материалы
			Золь-гель метод	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Осаждение из растворов (водной, неводной)

- **Сущность метода:** Частицы получают из коллоидных растворов путём прерывание реакции в определённый момент синтеза. Система переводится в твёрдое дисперсное состояние удалением жидкой фазы фильтрованием, центрифугированием, электрофорезом или сушкой.
- **Размер наноструктур:** Металлические кластеры от 300 атомов, методами обратного осаждения – 3-5 нм.
- **Достоинства:** Высокая селективность метода, получение стабильных нанокластеров и нанокристаллических частиц с очень узким распределением по размеру.
- **Недостатки:** Агрегация частиц, использование опасных реагентов, загрязнённость осадка побочными веществами.
- **Применение:** Производство катализаторов, ультрадисперсного SiC, нанесение покрытий в микроэлектронной технике, получение частиц с покрытиями, синтез керамики ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 с размером зёрен 60 нм.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава	Порошки, материалы
			Золь-гель метод	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки			

Осаждение из расплавов

- **Сущность метода:** Частицы получают из коллоидных растворов путём прерывание реакции в определённый момент синтеза, однако жидкой средой служат расплавы солей или металлов. Синтез проводят при высоких температурах. Для выделения частиц металл или соль растворяют.
 - **Достоинства:** Простая технология получения нанокompозитов, несложное оборудование.
 - **Недостатки:** Агрегация частиц, использование опасных реагентов, загрязнённость осадка побочными веществами.
 - **Применение:** Загрязнение порошков компонентами расплава и материала тигля, протекание побочных реакций, потеря свойств наночастиц при взаимодействии с расплавом или травильным раствором.
-

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава 	Порошки, материалы
			Золь-гель метод	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Золь-гель метод

- **Сущность метода:** Образование золя и переводение его в гель. Золь с размерами частиц 1-1000 нм получают конденсационным или диспергационным методами. Затем концентрацию дисперсной фазы увеличивают, а дисперсионную среду удаляют.
- **Достоинства:** Доступность, технологичность, возможность регулировать распределение, размер и стабильность наночастиц.
- **Недостатки:** Продолжительность стадии удаления растворителя, высокая (до 70%) усадка изделий, полидисперсность частиц, невозможность получения анизотропных частиц и пространственно-упорядоченных систем, взаимодействие частиц с растворителем.
- **Применение:** Синтез сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, неорганических вяжущих веществ, керамики, стекла со специальными свойствами.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава 	Порошки, материалы
			Золь-гель метод 	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Термическое разложение (пиролиз)

- **Сущность метода:** Осуществляется термическим разложением элементоорганических веществ, нитритов, оксалатов, амидов карбониллов амидов, гидроксидов металлов с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Термолиз проводится в жидком, твердом, газообразном состоянии, распылением растворов в разогретую камеру.
- **Размер наноструктур:** Нижняя граница – не менее 10 нм.
- **Достоинства:** Малая энергоёмкость, высокая технологичность оборудования, получение одно- и многослойных плёнок, простота легирования примесями, контролируемость процесса.
- **Недостатки:** Невысокая селективность и загрязнение продукта.
- **Применение:** Получение полупроводниковых наноструктурных плёнок на основе SnO_2 , нанопористой керамики, нанесение токопроводящих покрытий.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава 	Порошки, материалы
			Золь-гель метод 	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз 	Порошки
			Электрохимическое осаждение	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Электрохимическое осаждение

- **Сущность метода:** Электrokристаллизация на электродах, погруженных в растворы (расплавы) солей, наночастиц.
- **Размер наноструктур:** Сфероподобные частицы размером 10 нм, наностержни длиной 80...120 нм, пористые пленки.
- **Достоинства:** Получение анизотропных частиц, экспериментальная доступность, возможность контроля и управления процессом получения наночастиц.
- **Недостатки:** Загрязнённость продукта, сложность выделения частиц и дезагрегации.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава 	Порошки, материалы
			Золь-гель метод 	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз 	Порошки
			Электрохимическое осаждение 	Порошки, стержни
			Темплатный метод	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Темплатный метод (метод шаблонов)

- **Сущность метода:** С помощью наночастиц организуется упорядоченная структура (шаблон), свободное пространство между элементами которой заполняется требуемым материалом. Затем шаблон вытравливается и остающаяся структура – нанокомпозит.
- **Достоинства:** Возможность получения композита с заданной наноструктурой.
- **Недостатки:** Трудность подбора шаблона и его организации в требуемую упорядоченную структуру.
- **Применение:** Применяется для формирования однородной микропористой керамики на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 с применением в качестве темплата монодисперсных масляных капель в воде и зольей соответствующих соединений. Для получения фотонных кристаллов, нанопроволок, наностекол, неуглеродных нанотрубок и др.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Жидкость	Электровзрыв	Суспензии	Электроэрозионный метод 	Порошки
	Диспергирование (механическое, УЗ)	Порошки, суспензии	Осаждение из растворов (прямое обратное) 	Порошки
	Криогенный метод 	Порошки, пористые частицы	Осаждение из расплава 	Порошки, материалы
			Золь-гель метод 	Порошки, материалы, покрытия
			Термолиз 	Порошки
			Электрохимическое осаждение 	Порошки, стержни
			Темплатный метод 	Материалы, пористые вещества, порошки
			Синтез в нанореакторах	Материалы, покрытия, порошки

Получение наноструктур в нанореакторах

- **Сущность метода:** Ограничение роста наноструктур «стенками» нанореактора, которым могут быть твердые вещества, способные к интеркаляции (графит, сульфид молибдена, слоистые силикаты, цеолиты и др.), а также органические вещества (амфифильные блок-сополимеры, мицеллы и везикулы ПАВ, пленки Ленгмюра – Блоджетт).
 - **Достоинства:** Получение монодисперсных порошков, анизотропные и модифицированные наночастицы и наноматериалы, стабилизированные наночастицами, простота методик, легкость регулирования и доступность реагентов и оборудования.
 - **Применение:** Для получения оптических и магнитных многослойных покрытий, получение квантовых точек, стеклянные нанопористые материалы.
-

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Интенсивная пластическая деформация

- **Сущность метода:** Дробление (фрагментирование) структуры металла под действием интенсивных пластических деформаций, вызванных кручением при сжатии, резким изменением направления деформирования. При этом в материале формируются малоразмерные когерентно рассеиваемые области (кристаллиты).
- **Достоинства:** Возможность получения крупногабаритных беспористых наноматериалов.
- **Применение:** Инструменты для машиностроения и медицины.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Ионная имплантация

- **Сущность метода:** Насыщение поверхностного слоя изделия высокоэнергетичными ионами металлов, что обеспечивает их проникновение на определенную глубину. Затем проводят специальный отжиг.
- **Достоинства:** Технологичный способ внедрения примесей металлов в диэлектрики. В отличие от ионного обмена, золь-гель технологии метод позволяет насыщать поверхностный слой ионами любых металлов. Строгий контроль концентрации, пространственного расположения как по поверхности, так и по глубине.
- **Недостатки:** Процесс весьма сложен зависит от большого числа факторов, дорогостоящее оборудование.
- **Применение:** Стекла с имплантированными в поверхность металлическими наночастицами необходимы для создания нелинейных оптических сред, комбинированных оптоэлектронных устройств и магнитных запоминающих элементов.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация 	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

- **Сущность метода:** За счет высокоэкзотермической реакции между порошками исходных компонентов, спрессованных в заготовку, в системе из-за неравновесности и эффекта «памяти формы» продукты реакции имеют наноразмеры. СВС – это автоволновой процесс, аналогичный распространению волны горения только в твердом теле.
- **Достоинства:** Синтез материалов в одну стадию, которая не требует высоких энергетических затрат.
- **Недостатки:** Большое количество агрегированных частиц, невысокий выход целевого продукта, необходимость тонкого измельчения исходных порошков.
- **Применение:** Метод позволяет синтезировать порошки тугоплавких соединений, абразивные пасты, керамику, детали и изделия заданной формы, огнеупоры, высокотвердые материалы.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация 	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Кристаллизация и микроликвация

- **Сущность метода:** Получение наночастиц и наноструктур в твёрдых аморфных веществах путём частичной кристаллизации или микроликвационным расслоением.
- **Достоинства:** Простота и возможность промышленного производства наноматериалов.
- **Недостатки:** Пространственно неупорядоченное расположение частиц по объёму, широкое распределение размеров частиц.
- **Применение:** Получение стёкол, окрашенных молекулярными и коллоидными красителями, пористых стёкол, нелинейно-оптических систем, ситаллов, фотонных кристаллов, анизотропных мембран, стёкол, содержащих квантовые точки. В ликвирующих матрицах выращивают нанокристаллы галлоидов меди.

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация 	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация 	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Гетерофазный синтез

- **Сущность метода:** Основан на замещении катионов или анионов твёрдой фазы на катионы или анионы окружающей жидкой среды.
 - **Применение:** Получение слоистых наноструктур, наночастиц с покрытиями.
-

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация 	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация 	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез 	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Селективное травление

- **Сущность метода:** Осуществляется удалением одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химических реакций или анодного растворения.
 - **Достоинства:** Доступность оборудования и простота методики.
 - **Недостатки:** Широкое распределение размеров пор.
 - **Применение:** Получение пирофосфорных ультрадисперсных порошков, мезопористых стёкол. Широко применяется в литографических процессах при производстве микроэлектронных устройств.
-

Среда	Физические процессы		Химические процессы	
	Метод	Наноструктура	Метод	Наноструктура
Твердое тело	Интенсивная пластическая деформация 	Материалы	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 	Спеченные материалы, порошки
	Ионная имплантация 	Нанослои	Кристаллизация и микроликвация 	Материалы, пористые материалы
			Гетерофазный синтез 	Порошки, покрытия
			Термолиз	Порошки
			Селективное травление 	Пористые материалы
	Литография	Наноструктурные пленки	Восстановление	Материалы, порошки
			Упорядочение соединений	Материалы, порошки
			Высокоэнергетическое излучения	Материалы, пористые вещества

Восстановление соединений

- **Сущность метода:** Восстановление некоторых соединений (гидроксидов, хлоридов, нитритов, карбонатов) до свободных наноразмерных частиц металлов в токе водорода или при действии других восстановителей при температуре 500К.
- **Размер наноструктур:** Металлические кластеры от 2 нм, золи металлических частиц – 10...15 нм.
- **Достоинства:** Низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам. Доступность реагентов, высокая скорость реакции.
- **Недостатки:** Загрязнённость продукта, сложность выделения частиц.
- **Применение:** Получение металлических катализаторов на носителях (силикагель, цеолит и др.), применяемых в промышленности, а также покрытий на наночастицах.

Способы исследования свойств нанообъектов

Методы и оборудование

- Исследование структуры
- Исследование дисперсного состава
- Исследование реологических свойств
- Исследование теплофизических свойств
- Исследование физико-механических свойств
- Исследование стойкости в эксплуатационных средах

Оборудование для исследования структуры

- Малоугловой рентгеновский дифрактометр
- Рентгеновский дифрактометр
- Электронный микроскоп
- Ядерно-магнитный релаксометр
- Атомно-силовой микроскоп
- Анализатор удельной поверхности порового пространства
- Оптический микроскоп

Оборудование для пробоподготовки

- Комплект для термометрического титрования
- рН-метр/иономер для высокоточного измерения рН
- Ультразвуковой гомогенизатор
- Планетарная шаровая мельница
- Автоматический прецизионный отрезной станок
- Шлифовально-полировальная машина с импрегнатором для холодной заливки

Оборудование для исследования дисперсного состава

- Лазерный анализатор размеров, зета-потенциала и молекулярной массы частиц
- Лазерный анализатор размеров частиц

Оборудование для исследования теплофизических свойств

- Высокотемпературный дифференциальный сканирующий калориметр
- ТНВ-анализатор теплопроводности и температуропроводности твердых образцов, порошков, паст и жидкостей с климатической камерой
- Ультразвуковой гомогенизатор
- Спектрометр комбинационного рассеяния на платформе конфокального микроскопа
- Вертикальный дилатометр

Оборудование для исследования реологических, физико-механических свойств и стойкости материала

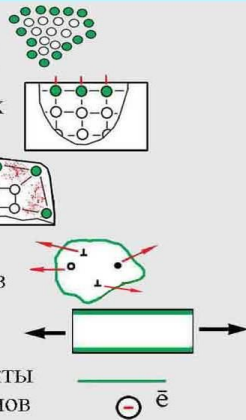
- Ротационный вискозиметр с комплектом дополнительных измерительных ячеек и аксессуаров
- Универсальное сервогидравлическое оборудование для определения физико-механических характеристик материалов
- Акустико-эмиссионная система
- Камера комплексных испытаний

Свойства нанобъектов

Физические причины повышения свойств наноматериалов

Большая доля приповерхностных атомов

- ненасыщенность атомных связей у поверхности
- искажения решетки у поверхности
- эффективный сток для кристаллических дефектов
- поверхностные эффекты механических свойств
- тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью



Увеличение объемной доли границ раздела

- неравновесность границ зерен
- упругие дальнодействующие напряжения
- искажения кристаллической решетки у границ (вплоть до потери дальнего порядка)
- повышение микротвердости



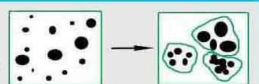
Облегченность миграции атомов



Более выраженные силы притяжения между атомами

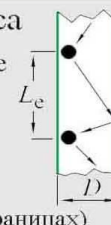


Склонность к самоорганизации кластерных структур



Зависимость процессов переноса от размера и формы при $D < L_e$

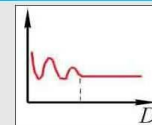
L_e - эффективная длина свободного пробега носителей (длина пробега дислокаций, диффузионная длина и т.п.)
(рассеяние, рекомбинация, отражение на границах)



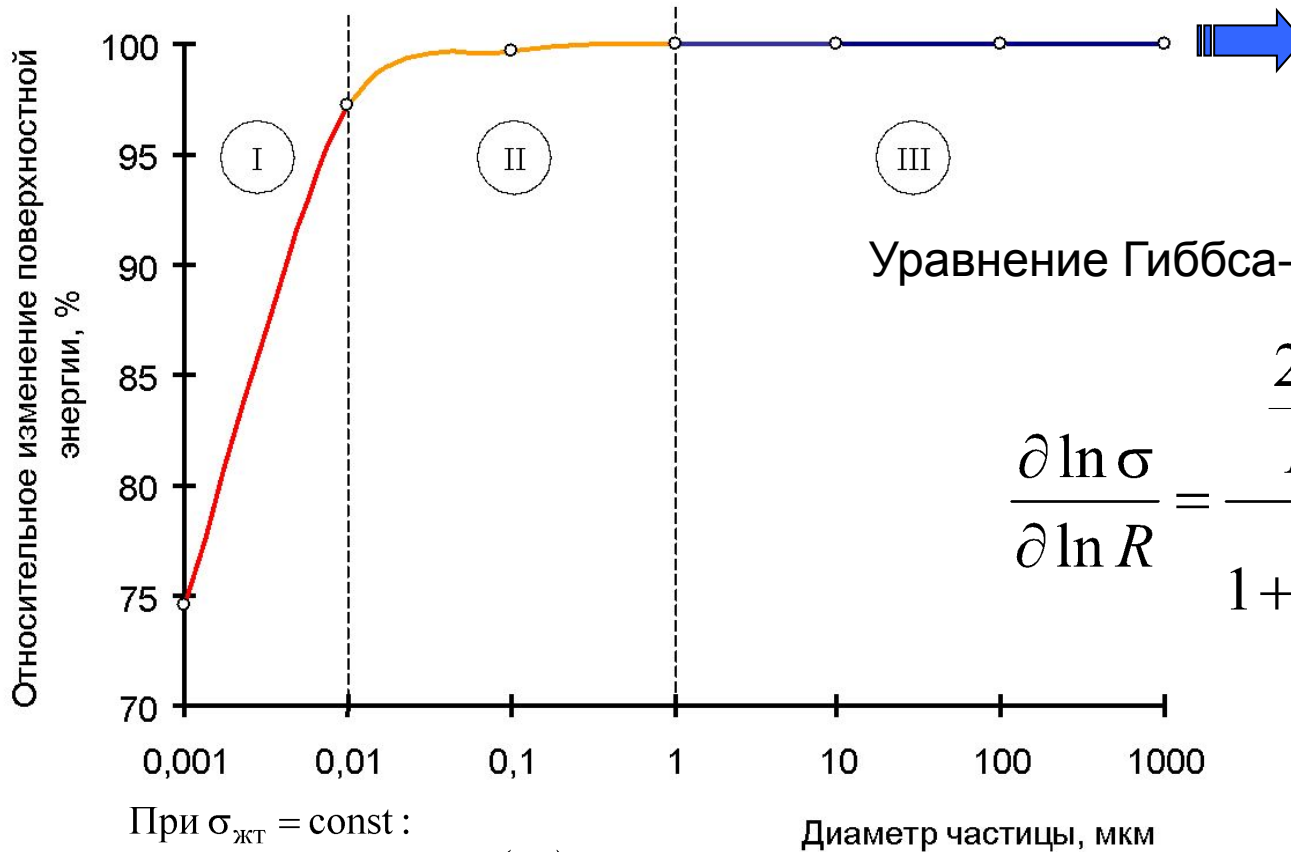
Возможность проявления квантовых эффектов при D соизмеримым с λ_B

у электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$, где m_e - эффективная масса электрона, E - энергия Ферми,
 λ_B для металлов $\approx 0,1...1$ нм, для ряда полупроводников и тугоплавких соединений $\approx 10...100$ нм

Для любой частицы с малой энергией $\lambda_B = h / mv$, где m и v - масса и скорость частицы, а h - постоянная Планка



Поверхностное натяжение



Уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Бафа

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{\delta^2}{3R^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{\delta^2}{3R^2} \right)}$$

При $\sigma_{\text{жт}} = \text{const}$:

На участке I $\cos \theta \neq f(d_f)$, $\theta = \theta_0$;

На участке II $\cos \theta = f(d_f)$, $\Delta U_s \leq 2...3\%$, $\theta < \theta_0$;

На участке III $\cos \theta = f(d_f)$, $\Delta U_s > 20\%$; $\theta \ll \theta_0$

$$\cos \theta = \sigma_{\text{жв}}^{-1} (\sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{жт}})$$

Модель изменения поверхностной энергии

Модель твердого тела

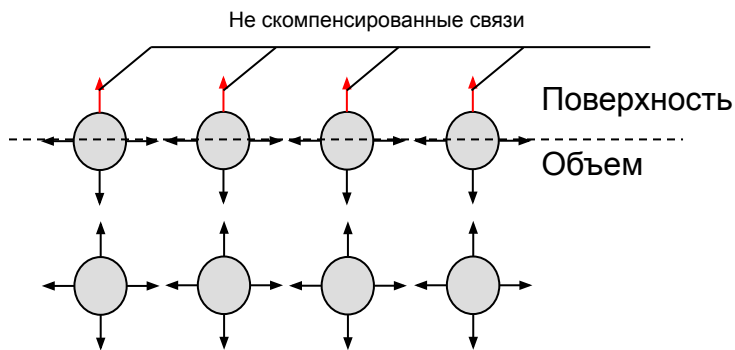
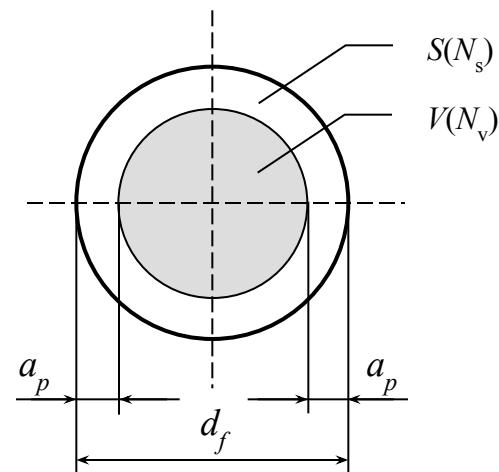


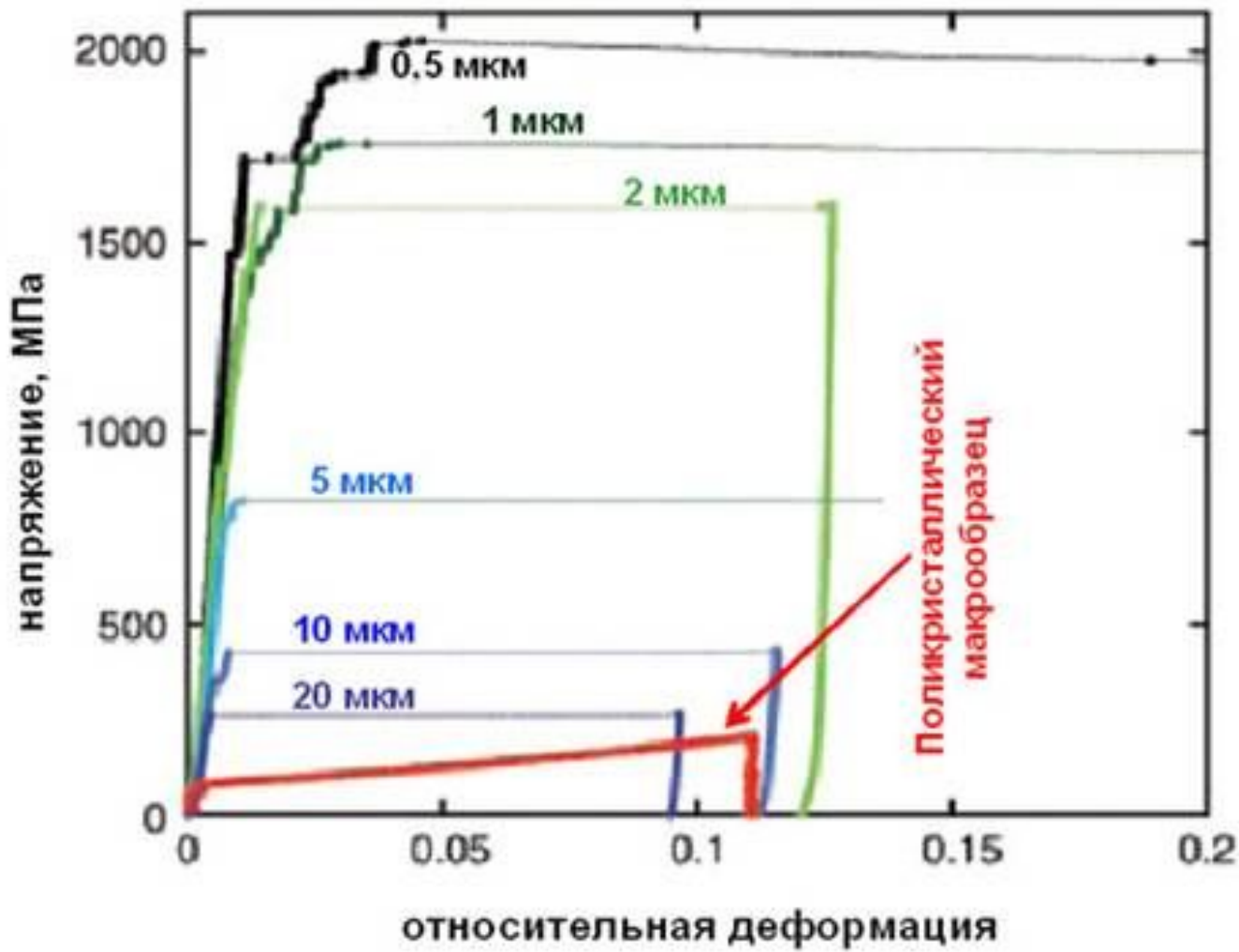
Схема расчета



$$U_s = \frac{(U_{св} - RT)N_s}{\pi d_f^2}$$

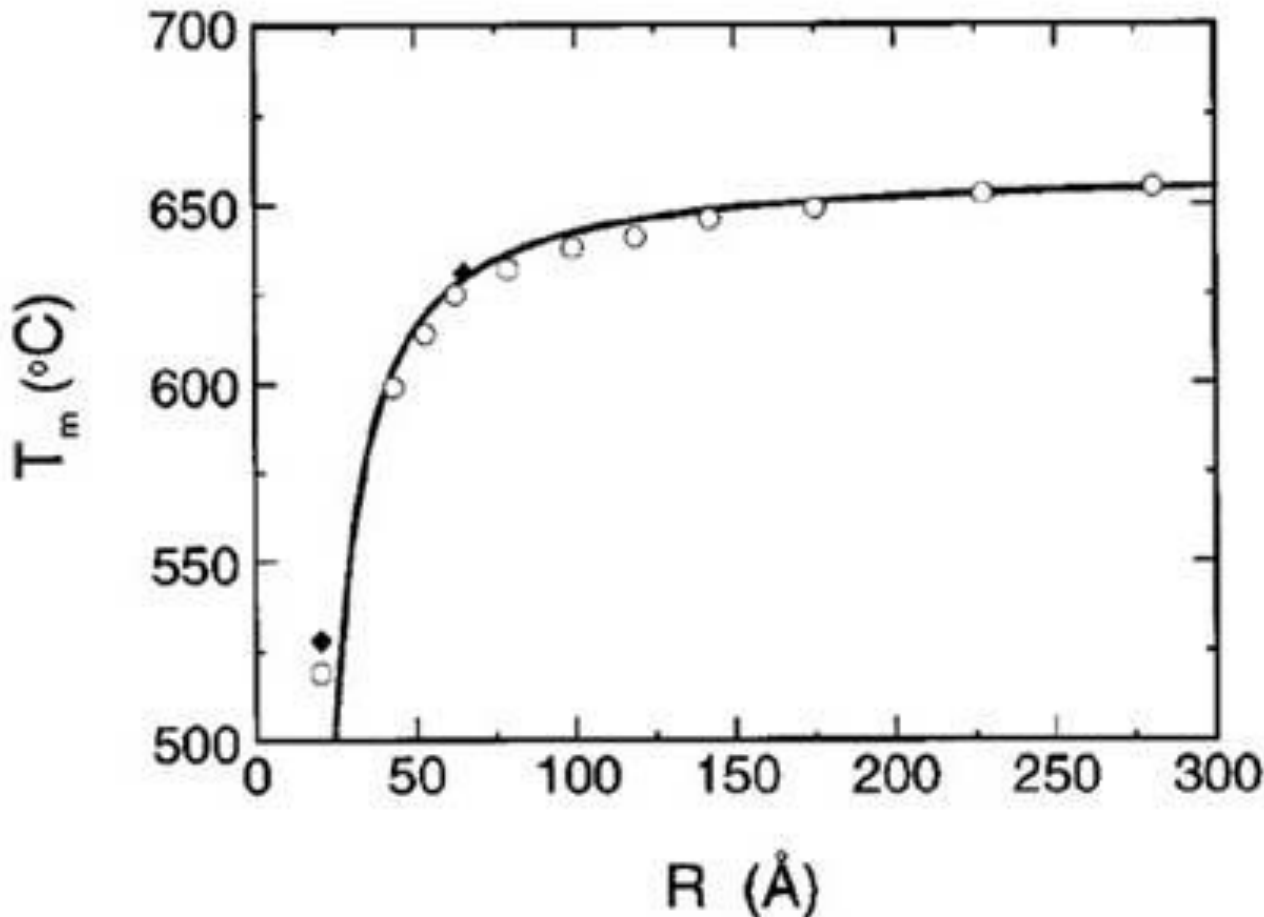
$$N_s = \frac{\pi}{6M} [d_f^3 - (d_f - 2a_p)^3] \rho_f N_a$$

Прочность



$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{d^2}$$

Температура плавления



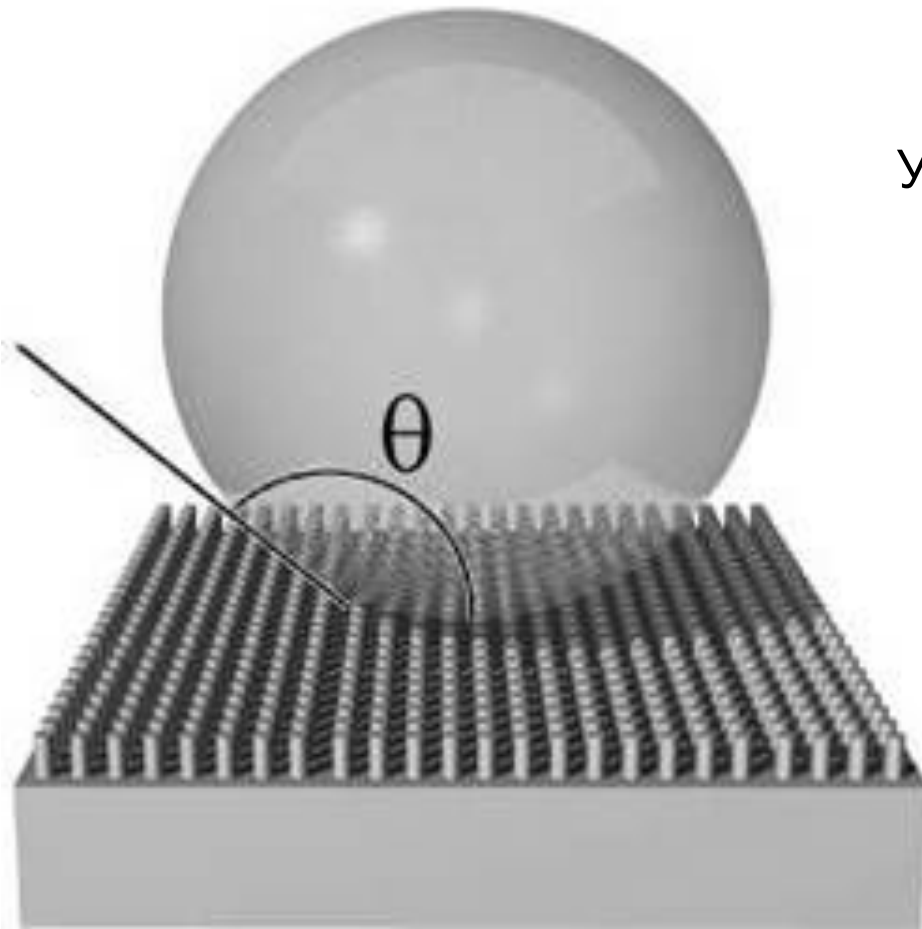
$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{(\infty)} e^{-\frac{4\delta}{\delta+2R}}$$

- При уменьшении диаметра наночастиц олова до 8 нм их температура плавления снижается на 100°C (от 230°C до 130°C).

- Самое большое снижение температуры плавления (более чем на 500°C) обнаружено у наночастиц золота.

Зависимость температуры плавления наночастиц алюминия от их радиуса
Взято из Lai et al. (Applied Physics Letters, 1998, v. 72:1098-1100).

Смачиваемость поверхности



Уравнение Венцеля – Дерягина

$$\cos(\theta_{\text{ш}}) = k_{\text{ш}} \cos(\theta_{\text{o}})$$

$$k_{\text{ш}} > 1$$

Задачи нанотехнологии

- Методология технико-экономической оценки внедрения нанотехнологии в строительство ➡
- Токсикологическое влияние нанообъектов на здоровье человека ➡
- Определить рациональную траекторию наноструктурирования строительных материалов ➡

Задача №1

Коэффициент эффективности:

$$q_{ef} = \frac{\bar{\Phi}_k}{\bar{C}}$$

\bar{C} – относительная стоимость технологии

$\bar{\Phi}_k$ – относительное изменение обобщённого показателя качества материала

Ключевые подзадачи:

- 1) Разработать методики расчета экономических показателей, учитывающих весь жизненный цикл работы материала.
- 2) Сформулировать обобщенный критерий качества материала.
- 3) Установить перечни и граничные значения свойств материала.

		\bar{F}		
		↓	0	↑
\bar{C}	↓	⊖	⊕	⊕⊕
	0	⊖	0	⊕
	↑	⊖	⊖	⊕

Обобщенный критерий качества

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^n \alpha_i \sqrt[m]{\prod_{j=1}^m \frac{f}{f^*}}$$

Методика оценки экономической целесообразности внедрения новой технологии

■ Критерий экономической целесообразности

$$k_{ek} = \frac{q_i + q_p(t_i/t_p) - q_{ek}t_i}{t_i} = \frac{q_i}{t_i} + \frac{q_p}{t_p} - q_e \rightarrow \min$$

q_i – расход ресурса на изготовление изделия

t_i – продолжительность эксплуатации

q_p – расход ресурса на поддержание изделия в работоспособном состоянии

t_p – продолжительность межремонтного периода

q_e – энергопотребление в процессе эксплуатации изделия

Критерий экономической эффективности

$$\Delta C_K = C_{K,\bar{\rho}} - C_{K,H} > 0$$

$$\frac{C_{K,H}}{C_{K,\bar{\rho}}} = \left(\frac{c'_{K,H}}{c'_{K,\bar{\rho}}} \right) \frac{\rho_H / \rho_{\bar{\rho}}}{1 + \frac{(V_{K,\bar{\rho}} - V_{K,H})}{V_{K,H}}}$$

$$\frac{V_{K,\bar{\rho}}}{V_{K,H}} = \beta \left(\frac{\rho_H}{\rho_{\bar{\rho}}} \right) \left(\frac{c'_{K,H}}{c'_{K,\bar{\rho}}} \right)$$

$$\beta = C_{K,\bar{\rho}} / C_{K,H} > 1$$


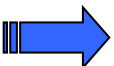
Результаты моделирования

	Соотношение $c'_{к,н}/c'_{к,б}$					
	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$\beta = C_{к,б}/C_{к,н} = 1,1$						
$\rho_{б}/\rho_{н} = 0,9$	1,83	2,44	3,06	3,67	4,28	4,89
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,0$	1,65	2,20	2,75	3,30	3,85	4,40
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,1$	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$\beta = 1,2$						
$\rho_{б}/\rho_{н} = 0,9$	2,00	2,67	3,33	4,00	4,67	5,33
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,0$	1,80	2,40	3,00	3,60	4,20	4,80
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,1$	1,64	2,18	2,73	3,27	3,82	4,36
$\beta = 1,3$						
$\rho_{б}/\rho_{н} = 0,9$	2,17	2,89	3,61	4,33	5,06	5,78
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,0$	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20
$\rho_{б}/\rho_{н} = 1,1$	1,77	2,36	2,95	3,55	4,14	4,73

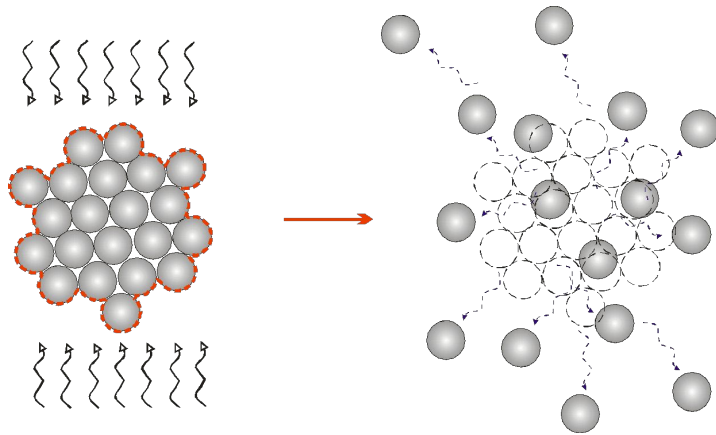
Задача №2

- ! Наночастицы, на введении которых основаны разрабатываемые технологии как российских, так и зарубежных строительных материалов, могут попадать в организм человека через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт или другими путями. Причём **негативные эффекты** от введения нанотрубок превосходили результаты воздействия асбеста и кристаллического кремнезёма. Такие же проблемы выявлены при использовании наночастиц титана и серебра.

Ключевые подзадачи:

- 1) Подобрать способы и режимы обработки, обеспечивающие однородное распределение наночастиц по объему среды-носителя и строительного материала 
- 2) Подобрать вспомогательные вещества, обеспечивающие агрегативную стабильность коллоидных систем и удаляющиеся для реализации потенциала наночастиц 

Проблемы обеспечения однородного распределения



При $v=1500\dots 2000$ м/с и $\lambda=d_0=10\dots 100$ нм частота равна $n=15\dots 200$ ГГц. При таких частотах (область гиперзвука) происходит быстрое поглощение звуковой энергии и она расходуется на различные физические процессы и преобразование вещества.

1) Сила притяжения при $d_0 \ll \lambda$

$$F_p = 4\pi \left(\frac{d_0}{2} \right)^2 E \left(\frac{k_\lambda}{2} d_0 \right)^4 \frac{1 + (1 - \delta)^2}{(2 + \delta)^2}$$

2) Сила притяжения Бьеркнеса (при протяженных агрегатах)

$$F_B = 4\pi\rho \left(\frac{d_0}{2} \right)^4 \frac{g^2}{h^2} \cos\phi$$

3) Сила притяжения Бернулли

$$F_{Be} = \frac{3}{2} \pi\rho \left(\frac{d_0}{2} \right)^6 \frac{v^2}{h^2}$$

Влияние ПАВ

Энергетический потенциал:

$$E = \pi\sigma r^2 + kT(C_r - C_\infty)$$

σ – поверхностное натяжение;
 r – радиус наночастицы;
 k – постоянная Больцмана;
 T – температура;
 C_∞ – концентрация вакансий в макротеле;
 C_r – концентрация вакансий в наночастице

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\sigma}{r\Delta V k T}\right)$$

ΔV – изменение объема кристалла при замене атома на вакансию

Задача №3

- Введение в материал синтезированных нанобъектов
- Синтез нанобъектов в материале в процессе его изготовления

История развития нанотехнологии в строительном материаловедении

При создании материалов с разнообразными свойствами *наноразмерные особенности* структуры не всегда являются *определяющим фактором*. Для большинства материалов, особенно объёмных, целесообразно рассматривать различные уровни структуры от нанометровых до миллиметровых и понимать, что они тесно взаимосвязаны. В некоторых случаях определяющими являются фрагменты не *нано-, а микрометровых размеров* и поэтому в общем следует стремиться к созданию материалов с *оптимальным размером фрагментов их структуры*, определяющим функциональные или конструктивные свойства.

Д. Вайтсайд

1. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Достижимый результат	Способ достижения	Показатель, характеризующий эффект	Проблемы
Управление скоростью гидратации вяжущего, морфологией новообразований, плотностью структуры и свойствами композитов гидратного твердения	Химический: - введение <i>водорастворимых солей</i> , - добавление <i>органических соединений</i>	Структурная температура раствора	Свойства раствора зависят от свойств фонового растворителя (воды)
	Физический: - <i>механическая активация</i> (приложение переменного давления); - <i>магнитная обработка</i> (постоянным или переменным магнитным полем); - <i>электромагнитная активация</i> (насыщение воды ионами металла)	Не разработаны (имеются отдельные методики, вычисления некоторых показателей)	Кинетическая нестабильность свойств воды; статистическая неоднородность свойств композита
	Физико-химический: - введение <i>нанокремниевых структур</i> (нанотрубок, аэрогелей, фуллеренов, в том числе водорастворимых); - <i>магнитная обработка растворов электролитов или коллоидных растворов нанокремниевых структур</i>	Не разработаны	Трудности при приготовлении коллоидного раствора (не смачивание, плохое диспергирование) Не известно

2. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУР

Достижимый результат	Способ достижения	Показатель, характеризующий эффект	Проблемы
Управление кристаллической и надмолекулярной структурой	Физический: - добавление ультрадисперсных химически инертных наполнителей и наноуглеродных модификаторов (центры кристаллизации, концентраторы напряжений); - введение железосодержащих или других ферромагнитных наполнителей и обработка магнитным полем; - структурообразование в магнитном поле (явление магнитострикции)	Размер кристаллов; размер блоков мозаики кристаллитной структуры; плотность дислокаций; текстура кристаллического тела	Однородность распределения ультрадисперсных наполнителей
		Не разработано	Продолжительность воздействия магнитного поля; энергозатраты
	Физико-химический: - введение полимерных соединений (образование структурной сетки полимеров); - добавление химически активных наполнителей (образование сольватных слоев, центры кристаллизации, армирующие элементы)	Структурно-реологические свойства	Однородность распределения полимера и химически активных ультрадисперсных наполнителей
	Морфология и размер кристаллов, минералогический состав новообразований		

3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Достижимый результат	Способ достижения	Показатель, характеризующий эффект	Проблемы
Управление процессом перекристаллизации новообразований	Физико-химический: - введение полимерных соединений, адсорбирующихся на ультрамалых продуктах кристаллизации и полимеризующихся в поровом растворе	Размер блоков мозаики кристаллитной структуры; плотность дислокаций	Однородность распределения полимера; долговечность материала

Отечественный и зарубежный опыт

Нормативные документы

СТАНДАРТ E 2456-06

«Терминология в нанотехнологии»

Подготовлен:

Американским институтом инженеров в области химии (AIChE), Американским обществом механиков (ASME), Институтом электроники и электротехники (IEEE), Японским национальным институтом прогрессивной науки и техники (AIST)

1) *агломерат* (agglomerate) – группа частиц, объединенных относительно слабыми силами (например, Ван-дер-ваальсовыми или капиллярными), которые могут ослабляться, особенно в малых частицах, например, после обработки;

2) *агрегаты* (aggregate) – совокупность индивидуальных частиц, объединенных прочными связями (например, металлические, сплавленные или обожженные частицы);

3) *дисперсные частицы* (fine particle) – частицы с размерами 0,1...2,5 мкм (100...2500 нм);

4) *наночастицы* (nanoparticle) – частицы, имеющие, по крайней мере, в одном направлении размер 1...100 нм и проявляющие связанные с размером переходные свойства.

ЕВРОПЕЙСКАЯ ПРОГРАММА

«Стратегия развития нанотехнологии до 2015 года в секторах: материалы, здоровье и медицинские системы, энергия»

Подготовлен:

Европейской комиссией, состоящей из представителей стран: Южная Африка; Испания; Ирландия; Швейцария; Франция; Бельгия; Италия; Словацкая Республика; Израиль; Швеция; Великобритания; Чешская республика; Германия.

Наночастицы – частицы с размером до 100 нм и обладающие новыми свойствами по сравнению с большими частицами.

Могут быть изготовлены из различных материалов: *оксидов металлов, керамики, силикатов, металлов и неоксидной керамики.*

Наночастицы различаются строением: *имеются частицы в виде хлопьев, сфер, древовидных форм* и т.д.

Форма строения зависит от вида материала частицы: металлические и наночастицы из оксидов металлов имеют *сферическую форму*, *силикатные наночастицы* имеет форму *хлопьев* с размерами в двух из направлений в диапазоне 100...1000 нм.

Наносушители полимерных композитов (nanoclay-reinforced polymer composites), которые по сравнению с традиционными наполнителями повышают показатели механических свойств композитов при невысоких концентрациях модификатора (обычно до 5%). В качестве таких наномодификаторов предлагается использовать *монтмориллонит, модифицированный органическими соединениями, силикагель и ross-наночастицы.*

Дополнительная полезная информация

- **Методические указания МУ 1.2.2520-09 «Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов»**
- Область применения: Требования, изложенные в настоящих методических указаниях, применяются при осуществлении *государственной регистрации продукции, полученной с использованием нанотехнологий или содержащей наноматериалы*, впервые разрабатываемой и внедряемой для промышленного изготовления на территории Российской Федерации на этапе ее подготовки к производству, а также впервые ввозимой и ранее не реализовывавшейся – до ее ввоза на территорию Российской Федерации.

КОМПЛЕКТ ДОКУМЕНТОВ

- Область применения и рекомендуемые уровни внесения; торговое, химическое наименование наноматериала; точное название, адрес, реквизиты изготовителя; **метод получения**; **состав наноматериала** (название и формула(ы) вещества или веществ, входящих в его состав, его (их) молекулярная масса); сведения об идентичности представленного образца выпускаемой продукции; нормативно-техническую документацию на отечественную продукцию, **включая все конструкционные элементы**; протоколы отдельных разделов токсиколого-гигиенических испытаний на безопасность продукции (если таковые имеются), выполненных в аккредитованных лабораториях; специфический метод определения наноматериалов в продукции; для оценки многокомпонентных материалов, если наноматериал находится в растворителе или на носителе, **подробная рецептура композиции**;
- Реквизиты импортной продукции дополнительно должны содержать: **сертификаты фирмы-производителя о безопасности продукции**, протоколы испытаний в аккредитованных лабораториях (центрах) зарубежных стран; **физические характеристики наноматериалов** (размер и распределение по размеру частиц, форма частиц, площадь поверхности, пористость, агрегатное состояние); **физико-химические характеристики наноматериалов** (растворимость в воде и биологических жидкостях, заряд частиц, кристаллическая структура, адсорбционная емкость, устойчивость к агрегации, гидрофобность, адгезия наночастиц к поверхности, химическая активность (в том числе способность генерировать свободные радикалы), **способность к биодеструкции**; молекулярно-биологические характеристики (взаимодействие с ДНК, РНК, клеточными мембранами, белками); цитологические характеристики (цитотоксичность, способность к накоплению в клетках, влияние на протеомный и метаболомный профиль); **токсикологические характеристики** (потенциальные пути проникновения в организм, острая токсичность, подострая токсичность, хроническая токсичность, кумулятивное действие, местнораздражающее действие, отдаленные эффекты (мутагенность, эмбриотоксичность, тератогенность, канцерогенность), **иммунотоксичность, аллергия, накопление в органах и тканях**, проницаемость барьеров организма для токсикантов, проникновение через барьеры организма); разрешение уполномоченных органов страны-изготовителя на использование наноматериалов в странах-импортерах.

Распоряжение Правительства РФ №1192-р от 07.07.2011 г.

К продукции наноиндустрии относится продукция (товары, услуги), произведенная с использованием нанотехнологий и обладающая вследствие этого ранее **недостижимыми технико-экономическими показателями.**

Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг

- **Категория «А»** (первичная нанотехнологическая продукция) – товары, представляющие собой наноконпоненты (нанообъекты и наносистемы), в том числе используемые как сырье и полуфабрикаты для производства продукции наноиндустрии категорий «Б», «В» и «Г».

Условия соответствия к категории «А»:

- продукция содержит составляющие компоненты, которые определяют ее функциональные свойства и (или) потребительские характеристики и размер которых хотя бы в **одном измерении находится в пределах от 1 до 100 нм.**
- продукция произведена путем манипулирования отдельными атомами и молекулами, в том числе с использованием биохимических технологий.

Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг

- **Категория «Б»** (наносодержащая продукция) – товары, содержащие наноконпоненты (продукцию наноиндустрии категории «А»).

Условия отнесения к категории «Б»:

- если наноконпоненты придают продукции новые, принципиально важные для нее функциональные (механические, физические, физико-химические и др.) свойства или обеспечивают **существенное улучшение ее технико-экономических и (или) потребительских характеристик.**

Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг

- **Категория «В»** – услуги (товары, не содержащие нанокomпоненты), при оказании (производстве) которых используются нанотехнологии и (или) нанокomпоненты (продукция наноиндустрии категории «А»).

Условие отнесения к категории «В»:

- если использование нанотехнологий и (или) нанокomпонентов обеспечивает существенное улучшение технико-экономических и (или) потребительских характеристик оказываемых услуг (производимых товаров).

Категории продукции наноиндустрии в части товаров и услуг

- **Категория «Г»** – товары, представляющие собой специальное оборудование для нанотехнологий

Условие отнесения к категории:

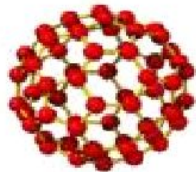
- обеспечивает качество измерения и (или) контроля характеристик наноконпонентов, недостижимое иными методами.
- обеспечивает возможность контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами, в том числе при производстве нанопродукции категорий «А», «Б» и «В».

Нанобетон

- «Нанобетон ... это вовсе не конкретный бетон, а только лишь обозначение бетона, который каким-то образом связан с какими-то наноматериалами, или нанотехнологиями». (А.Н. Понамарев ООО «НТЦ прикладных нанотехнологий»)
- «Нанобетон – это группа методов и спектр наноматериалов, использование которых в различных сочетаниях позволяет управлять набором свойств строительных композиций на основе минеральных вяжущих. Общий признак: нанобетон обладает теми или иными преимуществами благодаря своей особой структуре, задаваемой на нано- и микроуровнях. При этом нанобетонами могут быть названы бетоны совершенно различных классов и марок». (М.Е. Юдович ООО «НТЦ прикладных нанотехнологий»)

Основные виды углеродных наноразмерных материалов

1)



1-фуллерен C-60

2-фуллерен C-70

3-однослойная нанотрубка

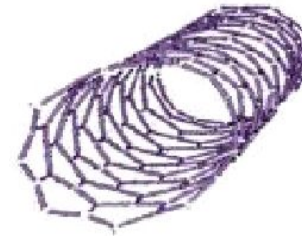
4-многослойная нанотрубка

5-поллиэдральная
многослойная наночастица-
астрален

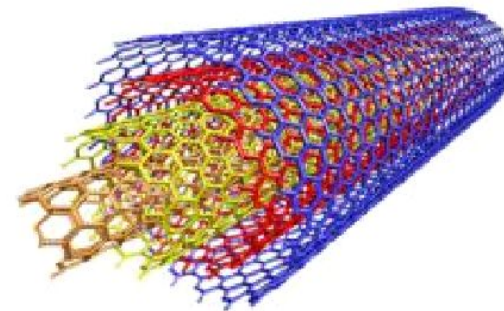
5)



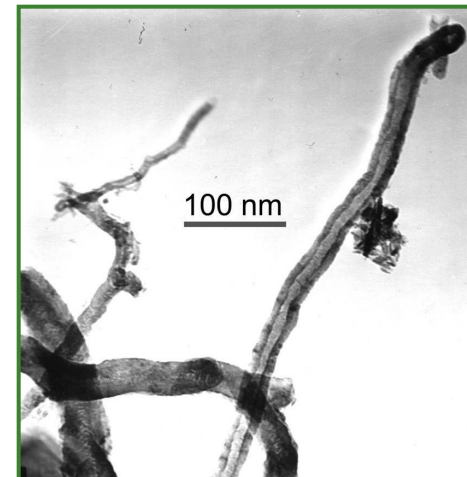
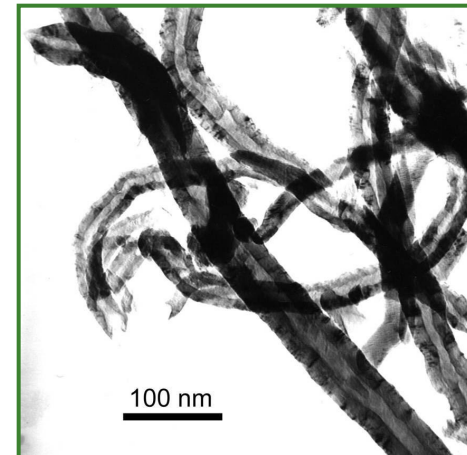
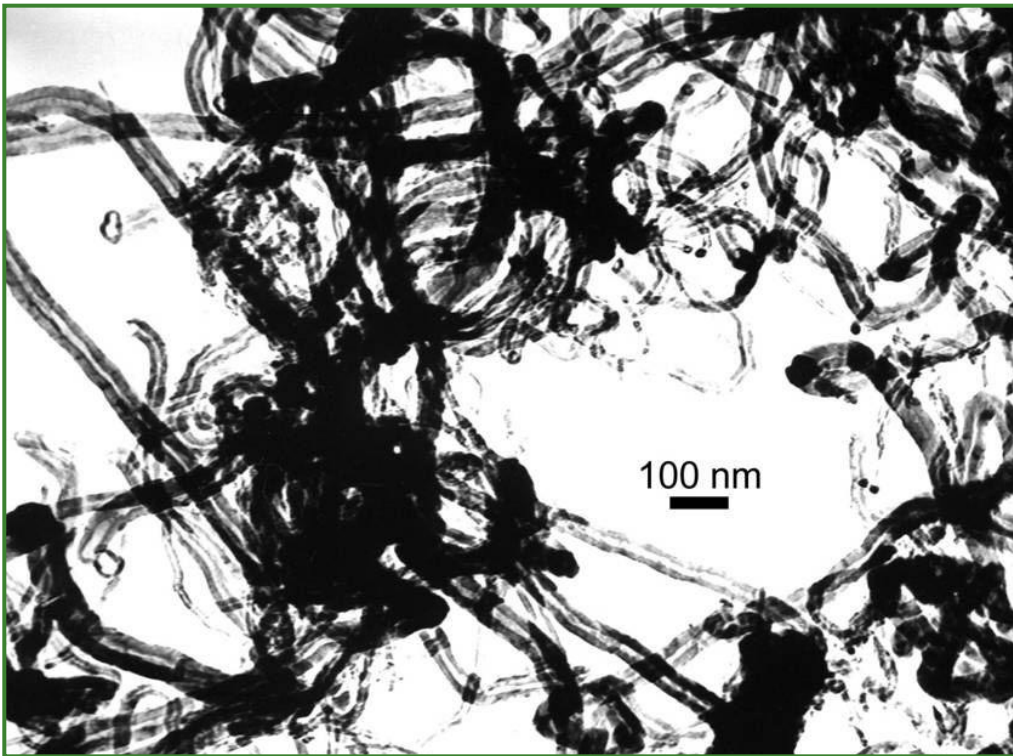
3)



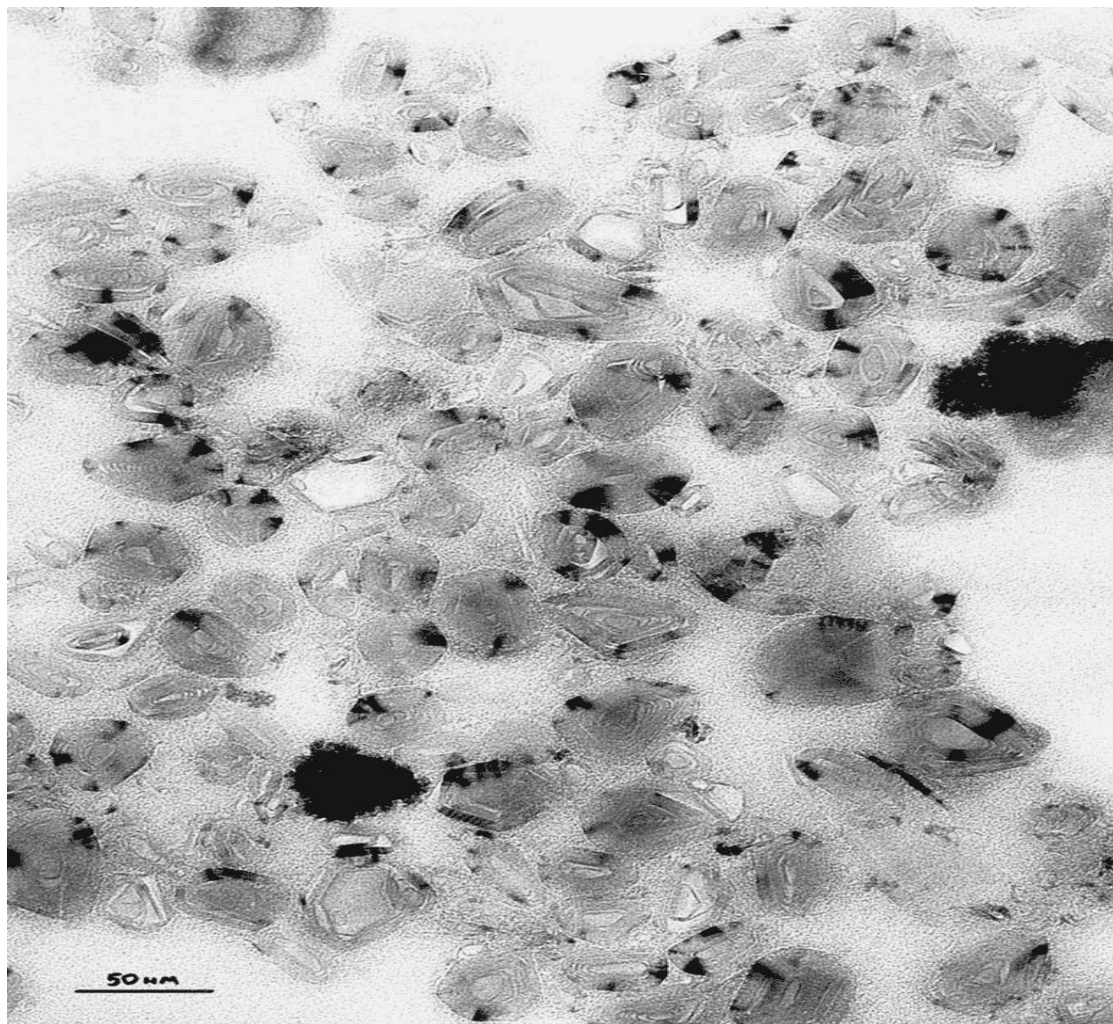
4)



Фотографии многослойных углеродных нанотрубок



Фотографии астраленов



Достижения по нанобетону

С применением синтезированных углеродных наноразмерных добавок фуллероидного типа «разработан и поставлен на производство «Бетон наноструктурированный легкий» со следующими характеристиками:

- плотность – 1,2-1,6 т/м³;
- прочность на сжатие – 30-60 МПа;
- прочность на изгиб – 4-8 МПа;
- теплопроводность – менее 0,2-0,4 Вт/(м*К);
- водопоглощение – не более 0,4 %;
- водонепроницаемость – W20;
- огнестойкость – более 780 °С;
- морозостойкость – F300-F350.»

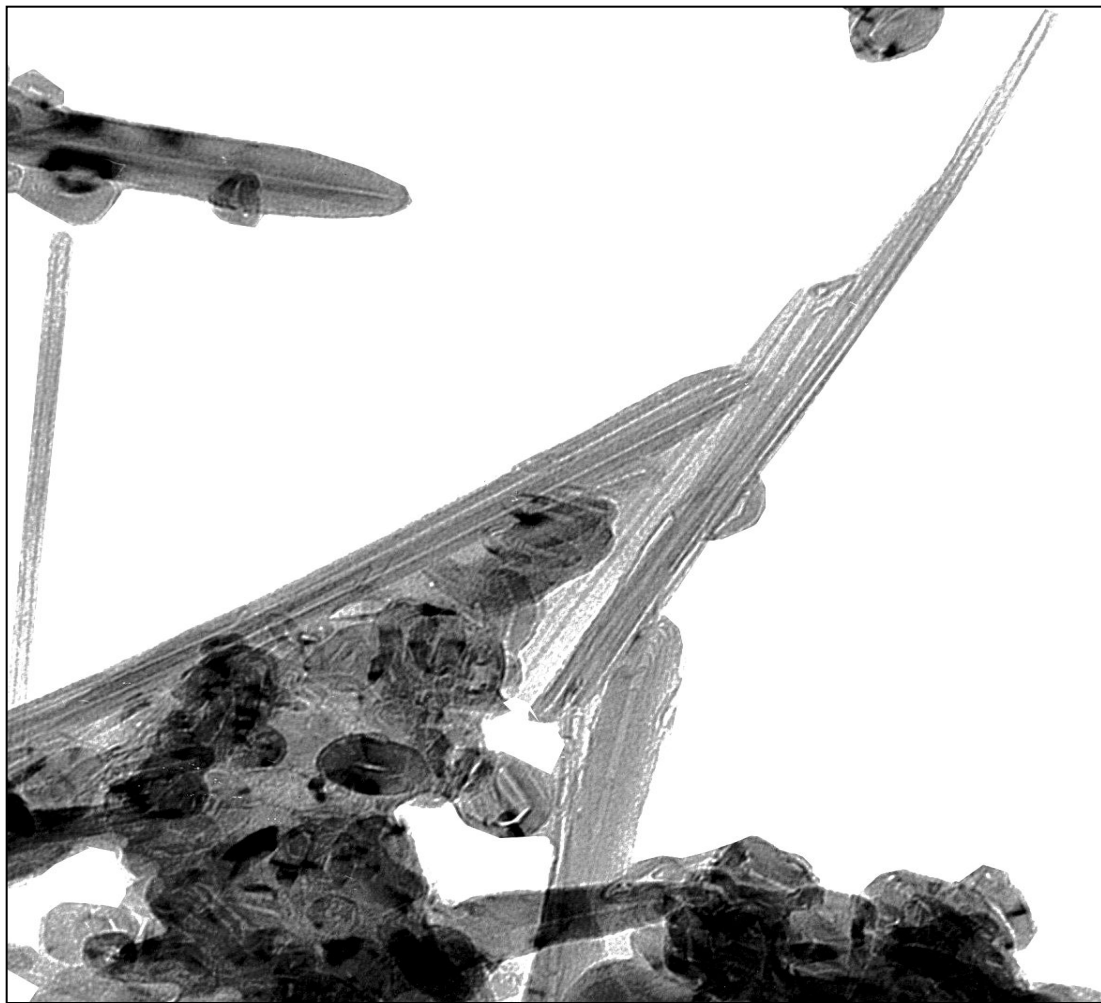
Источник: Статья «Перспективы применения нанобетона в монолитных большепролетных ребристых перекрытиях с постнапряжением» авторов: Е.В. Кишеневская, Н.И. Ватин, В.Д. Кузнецов (Журнал Инженерно-строительный журнал, №2, 2009.

Углеродные наноматериалы серии

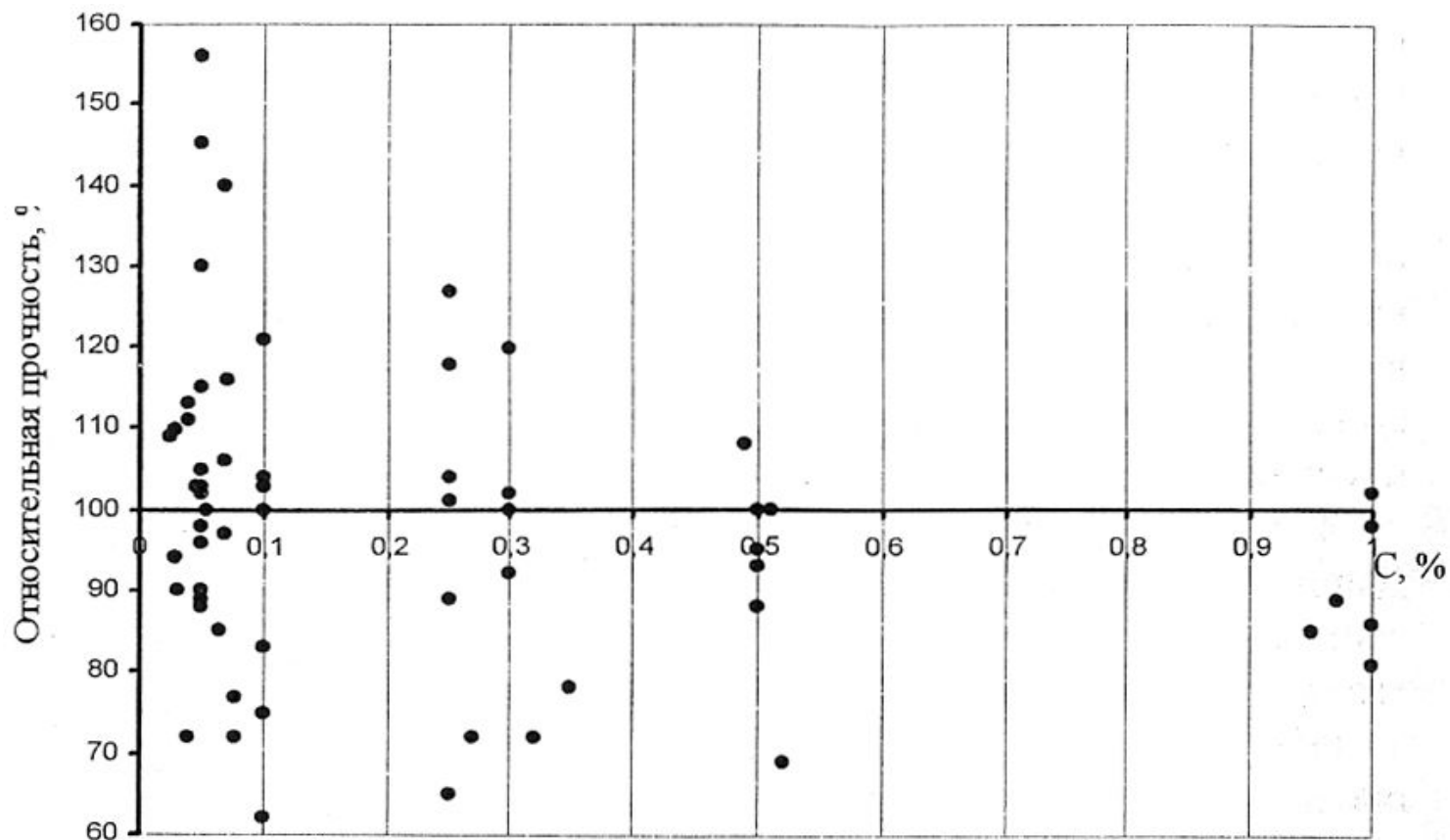
«Таунит» ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов)

- **Композиционные материалы** – модифицирующая добавка УНТ повышает прочность (в 1,5-3 раза), электропроводность, теплопроводность, изменяет структуру композитов на основе полиэтилена, полипропилена, фторопластов, полиуретана и др.
- **Строительные материалы и дорожные покрытия** – применение сверхмалых добавок (0,001-0,0001%) в бетоны повышает в 1,2-2 раза их прочность, температуроустойчивость, снижает трещинообразование.

Фотография агломерации астраленов на многослойных нанотрубках



Влияние УНД на прочность бетона



Источник: А.Н. Слижевский, Самуйлов Ю.Д., Батяновский Э.И. О Влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и цементного камня

Другие наномодификаторы

- **Структурирующие добавки (наноразмерные гидросиликаты кальция)** – ускорение твердения до 50%, повышение прочности сцепления до 30%, повышение прочности при сжатии в 2-3 раза, повышение трещиностойкости в 2 раза
- **Нанолнитель (модифицированный диатомит)** – ускорение твердения до 50%, повышение прочности сцепления в 2 раза, повышение прочности при сжатии в 2-2,5 раза, повышение трещиностойкости в 2 раза
- **Наночастицы диоксида титана** – экономия цемента до 10%, снижение стоимости 1 м² изделий на 15...20%.

Другие наномодификаторы

- **Наноразмерный диоксид кремния** – повышение скорости набора прочности (увеличение тепловыделения), увеличение прочности до 30% (при содержании 12%).
- **Органоглины** (органоглинофильно модифицированный монтмориллонит или каолинит) – вводится в полимеры в количестве до 5%; повышает жесткость полимеров (до 98%), стабильность и барьерные свойства (до 6 раз), токопроводимость. Промышленно выпускаются компаниями Elementis, Nanocor, Southern Clay (США), Süd-Chemie (Германия), Laviosa (Италия) и др.

Проекты, поддерживаемые ГК «РОСНАНО»

- Высококачественные препреги из углеродных и минеральных волокон на основе наномодифицированных и нанонаполненных полиимидных и эпоксидных связующих
- Организация мощного современного производства наноматериалов на основе крупнотоннажных полимеров и слоистых алюмосиликатных наполнителей, не имеющих российских аналогов
- Композиционный материал «Унирем» на основе резинового порошка в качестве модификатора асфальтобетонных смесей и битумов для дорожных покрытий
- Инновационные теплоизоляционные материалы
- Наноструктурированный гидроксид магния как огнезащитная добавка
- Проект «Умный дом»

Другие примеры

- Неметаллическая арматура
- Энергоэффективное стекло
- Коррозионно-стойкие покрытия на металлических поверхностях
- Пеностекло
- Краска-термос

Зарубежный опыт

- Наноразмерный TiO_2 – активный фотокатализатор, очищающий воздух от CO_x , NO_x , VOCs. Снижение содержания указанных газов до 40%.
- Наноструктурные композиты на основе взаимопроникающих полимерных сеток
- Нанокompозиты на основе гибридной органосиликатной матрицы
- Полимерные нанокompозиты с очень низкой проницаемостью и высоким сопротивлением агрессивным средам
- Краски с наноразмерными частицами серебра

Выводы и заключения

- Современная нормативная база *не способствует развитию нанотехнологий в строительстве.*
- Введение наночастиц (3D-нанобъектов) приводит к *возникновению экологических проблем.* Кроме того, использование активных способов распределения нанобъектов (ультразвук) в диапазоне частот промышленных аппаратов *не может обеспечить гомогенизацию смесей, а применение вспомогательных веществ блокирует активную поверхность нанобъектов и не позволяет реализовать их потенциал.*
- Стратегия реализации современной нанотехнологии в строительстве должна базироваться на использовании запасённой в веществе *химической энергии*, т.е. перспективны *химические методы синтеза* нанобъектов.
- Производство строительных материалов должно проводиться на базе *традиционных объёмных технологий*, поэтому способы управления структурообразованием должны осуществляться без существенного изменения технологической линии.

Единственным пределом наших
завтрашних свершений станут наши
сегодняшние сомнения.

Франклин Рузвельт

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Контактная информация:

Тел. (499) 188-04-00

www.nocnt.ru

E-mail: KorolevEV@mgsu.ru