

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ ИМ. К.Г. РАЗУМОВСКОГО

**А.Д. Зимон, А.Н. Павлов**

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ**

Москва  
Научный мир  
2012

УДК 544.77

ББК 24.6

362

**Зимон А.Д., Павлов А.Н.**

**362 Коллоидная химия наночастиц.** – М.: Научный мир, 2012. – 224 с.: ил.

**ISBN 978-5-91522-272-3**

Курс «Коллоидная химия наночастиц» представляет собой логичное завершение цикла физико-химических дисциплин. Последние два десятилетия наносистемы интенсивно исследуются учеными различных специальностей. Существенно расширился круг подобных систем; внедрены современные методы их изучения.

Возникновение «нанобума» связано с особыми свойствами наночастиц. В обобщенном виде эти свойства представлены в виде огромной удельной поверхности, избытка поверхностной энергии и размерного эффекта. Именно эти особенности наночастиц положены в основу изложения всех коллоидно-химических свойств наноразмерных объектов.

Рассмотрены основные способы получения наночастиц, методы определения их размеров. Большое внимание уделено аспектам практического применения наночастиц в различных отраслях промышленности, в том числе и в пищевой.

Издание предназначено для студентов, аспирантов и всех интересующихся проблемами новых технологий и материалов, возможностью их применения в различных отраслях промышленности. Может представлять интерес для преподавателей высших учебных заведений.

Авторы: д.т.н., профессор **Анатолий Давыдович Зимон**,  
ст. преподаватель **Андрей Николаевич Павлов**

Рецензент: главный научный сотрудник института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, д.х.н. **Юрий Павлович Топоров**

**ISBN 978-5-91522-272-3**

©Зимон А.Д., Павлов А.Н., 2012

© Научный мир, 2012

## Оглавление

<b>Предисловие .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Наночастицы как объекты коллоидной химии.....</b>	<b>8</b>
1.1. «Нано» – это высокодисперсные системы коллоидной химии .....	8
1.2. Особенности наночастиц .....	16
1.3. Поверхность наночастиц.....	21
1.4. Дисперсная фаза наночастиц.....	25
1.5. Наночастицы как новые объекты коллоидной химии .....	32
<b>Глава 2. Поверхностная энергия .....</b>	<b>35</b>
2.1. Поверхностная энергия и ее составляющие .....	35
2.2. Размерный эффект .....	37
2.3. Поверхностное натяжение наночастиц.....	42
2.4. Зависимость поверхностной энергии от свойств наночастиц.....	48
2.5. Квантовые эффекты .....	53
<b>Глава 3. Получение наночастиц .....</b>	<b>56</b>
3.1. Классификация способов получения НЧ.....	56
3.2. Диспергирование «сверху вниз» и конденсация «снизу вверх».....	61
3.3. Конденсационные способы.....	68
3.4. Комбинированные и специальные способы.....	76
<b>Глава 4. Определение рельефа поверхности и размера         наночастиц методами электронной микроскопии .....</b>	<b>86</b>
<b>Глава 5. Поверхностные явления.....</b>	<b>94</b>
5.1. Адсорбция .....	94

5.2. Адгезия наночастиц .....	100
5.3. Адгезия нанокapель и смачивание .....	107
<b>Глава 6. Наночастицы как высокодисперсные системы .....</b>	<b>115</b>
6.1. Броуновское движение .....	115
6.2. Диффузия .....	117
6.3. Осмос .....	123
6.4. Электрокинетические явления .....	125
6.5. Оптические явления .....	131
6.6. Определение размеров НЧ на основе оптических явлений .....	137
<b>Глава 7. Объемные свойства наночастиц .....</b>	<b>140</b>
7.1. Устойчивость .....	140
7.2. Структурно-механические свойства .....	152
7.3. Особенности объемных свойств наноразмерных объектов .....	163
7.4. Самопроизвольно-образующиеся наносистемы .....	168
<b>Глава 8. Размерный эффект и его проявления .....</b>	<b>178</b>
<b>Глава 9. Некоторые аспекты практического применения наночастиц .....</b>	<b>187</b>
9.1. Основные направления развития нанотехнологий на базе коллоидно-химических свойств .....	187
9.2. Практика применения НЧ .....	191
9.3. Применение наночастиц в пищевой промышленности и агропромышленном комплексе .....	194
9.4. Инновации и экономика .....	199
<b>Словарь основных терминов и предметный указатель .....</b>	<b>205</b>
Термины коллоидной химии .....	205
Термины коллоидной химии и наносистемы .....	209
<b>Список литературы .....</b>	<b>212</b>
Общий список литературы .....	212
По главам .....	213

## Предисловие

Коллоидная химия как самостоятельная наука возникла в середине позапрошлого столетия (т.е. более 150 лет тому назад) и изучает дисперсные системы и поверхностные явления, возникающие на границе раздела фаз.

Изучением высокодисперсных (ультрадисперсных) систем коллоидная химия занимается с незапамятных времен. Тем не менее появление большого ассортимента наночастиц (НЧ), их поистине революционное значение в различных отраслях и обнаружение ранее неизвестных особых свойств потребовали по-новому изложить вопросы коллоидной химии НЧ.

Итак, в книге на базе фундаментальных наук, к которым относится коллоидная химия, отражены особенности НЧ.

Нанонаука сформировалась как совокупность знаний о фундаментальных свойствах веществ в нанометровом масштабе. Она развивалась на стыке независимых наук и технологий (информатики, электронной техники, биохимии, материаловедения, химии, физики, атомной микроскопии – этот перечень можно продолжить), что даст ей междисциплинарный статус. В результате своеобразного скрещивания в понятиях о нанонауке возникли несогласованность определений, различие технологий, неоднозначность классификации применяемых методов получения и др. Под термином «нанотехнология», т.е. получение наночастиц, порой подразумевается рассмотрение структуры и других параметров наноразмерных частиц. В книге внимание сосредоточено на особенностях тех коллоидно-химических свойств наноразмерных объектов, которые ранее не представлялись в классической коллоидной химии.

По этой причине предполагается использовать научное издание в качестве учебного пособия. На его основе возможно создание учебной дисциплины, завершающей изучение курсов физической и коллоидной химии. Издание дает возможность представить коллоидные свойства наночастиц обобщенно. Можно надеяться, что на базе этого пособия сформируются спецкурсы, которые позволят поднять на новый уровень значимость коллоидных свойств НЧ. Представленный в книге материал можно характеризовать как расширенное и углубленное изложение ранее опубликованной главы учебника (Зимон А.Д. Коллоидная химия (в том числе и наночастиц). Изд. 5-ое. М.: Агар, 2007. 344 с.).

В основе книги лежат общие характерные свойства наночастиц как объектов коллоидной химии, а именно: наличие границ раздела фаз между наночастицами и окружающей их средой, огромная удельная поверхность раздела фаз и избыток поверхностной энергии. На основании этого можно утверждать, что **коллоидная химия наночастиц – это новый раздел коллоидной химии, в котором на базе коллоидно-химических закономерностей рассматриваются особые коллоидные свойства наночастиц.**

К настоящему времени возникли определенные парадоксы, т.е. формальные противоречия, порой лишенные логического смысла. Это, прежде всего, относится к термину «нано». Нано – это одна миллиардная часть единого целого. Нанометр – это  $10^{-9}$  метра. Единственный раз за вековую историю науки в основу названия был положен размерный фактор. Затем произошло как бы растворение принципиально нового научного направления в том, что было исследовано и внедрено десятки, а может быть, сотни лет тому назад. Исследователи и практики уже забыли о высокодисперсных (ультрадисперсных) системах, золях, дисперсных системах, самообразующихся на основе поверхностно-активных веществ, и о ряде других свойств, известных с незапамятных времен и хорошо изученных. Все эти явления и свойства трактуются с позиции «нано». Подобное обстоятельство затрудняет акцентирование внимания на том новом, что несет объемный термин «нано». По этой причине акцент в книге делается именно на новизну, которая связана с особыми свойствами наносистем.

При выборе и анализе исходного материала пришлось проработать не одну сотню литературных источников, ибо в сжатом виде, за редким исключением статей, коллоидно-химические свойства НЧ не

представлены обобщенно. Кроме того, следует заметить, что поверхностные свойства НЧ описаны зачастую физиками, которые порой упускают особенности этих свойств с позиции коллоидной химии.

Научное издание имеет монографическую направленность. С этой целью приводится не только общий перечень литературы, но и основные литературные источники по главам. Книга предназначена для двух групп читателей. Первая знакома с коллоидной химией, вторая – имеет смутное представление об этой науке, поэтому в интересах второй группы здесь излагаются основы коллоидно-химической науки, касающиеся НЧ. Иллюстрации и практика применения различных наносистем даются фрагментарно, в виде обобщений и отдельных примеров. Для более полного и разнообразного описания практического применения НЧ не хватило бы объема настоящей книги.

Издание, по-видимому, не лишено недостатков. Поэтому авторы с благодарностью воспримут все замечания читателей.



## Глава 1

### Наночастицы как объекты коллоидной химии

#### 1.1. «Нано» – это высокодисперсные системы коллоидной химии

Наносистемами (НС) и наночастицами (НЧ) как представителями НС, как уже отмечалось, по классификации, принятой в коллоидной химии, называют высокодисперсные (ультрадисперсные) системы. Один из параметров НС должен измеряться в нанометрах.

Своим появлением коллоидная химия как наука обязана высокодисперсным системам. Еще в 40-х годах XIX столетия итальянский ученый Франческо Сельми обратил внимание на аномальные свойства некоторых растворов, которые, по современной классификации, относятся к золям, т.е. высокодисперсным системам с жидкой дисперсионной средой. Английский химик Томас Грей позже назвал эти растворы коллоидами, полагая, что клей является типичным примером подобных растворов (по-гречески *колла* – клей, отсюда *коллоидная химия*). В последующие годы в рамках коллоидно-химической науки проводились исследования ультрадисперсных (высокодисперсных) систем и изучалось их практическое использование для установления связи фундаментальной химии с коллоидной.

Целесообразно вспомнить об основных этапах развития коллоидно-химической науки после новаторских исследований М. Фарадея (1857), в которых впервые были получены устойчивые коллоидные растворы (золи) высокодисперсного красного золота. Именно эти системы с размером частиц порядка нанометров были в центре внимания многих физиков и химиков второй половины XIX и начала XX в. Эксперимен-

тальные исследования коллоидных растворов привели к открытию основ коллоидной химии: броуновского движения и диффузии коллоидных частиц (А. Эйнштейн), гетерогенной природы коллоидных растворов (Р. Зигмонди), седиментационно-диффузного равновесия высокодисперсных систем в поле силы тяжести (Ж. Перрен), оседания в центрифуге (Т. Сведберг), светорассеивания (Дж. Рэлей), коагуляции зольей электролитами (Г. Шульце и В. Гарди). Изучение свойств коллоидных растворов разнообразных веществ позволило установить фундаментальный принцип универсальности коллоидного состояния.

Ведущие ученые в области коллоидной химии этого периода прекрасно понимали принципиальную важность систематического изучения высокодисперсных систем, однако экспериментальные методы того времени еще не обладали достаточно высокой разрешающей способностью, в особенности для выяснения строения ультрадисперсных частиц. Возможно, именно это обстоятельство способствовало смещению пика исследований в сторону дисперсных систем с более крупными частицами (пены, эмульсии, суспензии, аэрозоли) и структурированных систем (гели, коагуляционные и кристаллизованные структуры). Таким образом, пионером в обнаружении, исследовании и обобщении свойств высокодисперсных и наноразмерных частиц является коллоидная химия. Приставка *нано* появилась с введением системы единиц СИ. *Нано* – это  $10^{-9}$  м, т.е. одна миллиардная часть метра. Если придерживаться первоначального смысла приставки *нано* (*нано* по-гречески означает *карлик*), то под НЧ следует подразумевать системы с очень малым размером частиц. Задолго до «нанобума», еще в 1950 г., на предприятиях атомной промышленности СССР были получены НЧ металлов диаметром менее 100 нм. Они применялись для мембран установок диффузионного разделения изотопов урана.

Понятие *нано* впервые употреблено японским ученым Нариро Танигучи в 1974 г. для оценки точности обрабатываемых поверхностей, но на некоторое время это понятие было предано забвению. Новую жизнь оно обрело с изобретением в 1981 г. сканирующего электронного микроскопа (см. гл. 4).

На основные поверхностные и другие свойства НЧ обратили внимание физики и придали понятию *нано* современный смысл. В настоящее время, отдавая дань «моде», порой забывают о коллоидно-

химическом происхождении высокодисперсных систем, объединенных приставкой *нано*. Произошла своеобразная ассимиляция коллоидной химии в системе нанотерминов. Подчеркнем, что речь идет лишь об ассимиляции понятий, но не о существенном различии между наночастицами и высокодисперсными системами – традиционными объектами коллоидной химии с незапамятных времен.

Появление во второй половине XX в. высокоразрешающих методов изучения строения веществ (ЯМР, электронная и атомно-силовая микроскопия, специальная техника для измерения незначительных поверхностных натяжений вплоть до  $10^{-3}$  мДж/м<sup>2</sup>, компьютерное моделирование, фотонно-корреляционная спектроскопия и ряд других) позволило перейти к систематическому исследованию строения и свойств ультрадисперсных коллоидных систем. За последние 30–35 лет в этой области сделано очень многое, в частности получены и изучены принципиально новые классы ультрадисперсных систем.

Высокодисперсные системы как объекты коллоидной химии широко представлены в различных сферах деятельности человека. Подобные системы возникают в процессе производственного цикла, входят в состав выпускаемых изделий, образуются в природных условиях, растительном мире и живых организмах. Они сопутствуют процессам, связанным с производственной деятельностью. Наночастицы получают искусственно, применяют обособленно или вводят в различные материалы для придания им особых свойств, которыми они ранее не обладали. В этом одно (но не единственное) отличие НЧ от высокодисперсных систем. Перечень высокодисперсных систем в качестве сопутствующих, применительно к различным отраслям пищевой промышленности, приведен в табл. 1.1.

Подобный перечень можно составить для многих отраслей науки и техники. Высокодисперсные наноразмерные частицы широко распространены в растительном, животном мире и в окружающей человека среде.

Большинство растений имеет корневую систему, а почва пронизана порами. В корнях формируются капиллярные каналы, являющиеся высокодисперсными системами. Каналы корневой системы переходят в каналы ствола, стебля и листьев растений, подобные капиллярные каналы пронизывают всё растение. Под действием капиллярных сил осуществляется подъем воды в растениях. Одновременно происходит

Таблица 1.1

## Высокодисперсные частицы в пищевой промышленности

Отрасль пищевой промышленности	Место и характеристика высокодисперсных наноразмерных частиц
Сахарная	Нерастворимая часть диффузионного сока
Масложировая	Включение в часть сырья, полупродукты и продукты питания
Крахмалопаточная	Частишки крахмала
Молочная	При гомогенизации молока (дробление на мелкие капли, в составе молока и молочнокислых продуктов)
Мясная и рыбная	Как составная часть твердой фазы сырья и готовых изделий
Мукомольно-крупяная	В виде аэрозолей и различных загрязнений
Хлебопекарная, макаронных изделий	В муке, тесте и готовой продукции
Кондитерская	Как составная часть многочисленных кондитерских изделий
Винодельческая, производство напитков	В качестве твердых и жидких веществ дисперсной фазы коллоидных систем

выкачивание воды из почвы. К растительным высокодисперсным полимерам относятся целлюлоза (клетчатка), полисахариды. Целлюлоза – главная часть клеток растений. Элементарную ячейку этих волокон составляют микрофибриллы, содержащие несколько сотен макромолекул размером от 2 до 20 нм.

Окружающий нас воздух – это, по существу, аэрозоли, дисперсная фаза которых формируется, в том числе, из миллиардов высокодисперсных частиц. Вездесущий автомобиль генерирует в атмосферу сотни миллионов тонн отходов в год. Значительную их часть составляют высокодисперсные системы. Подобные системы проникли уже и в космос (выхлопы топлива из ракет и космическая пыль).

До наступления эпохи нанотехнологии человек не раз использовал объекты и процессы, относящиеся к наноміру, не подозревая об этом. Это, в частности, биохимические реакции между макромолеку-

кулами, которые являются основой жизнедеятельности всей биосферы и человека как ее части; бродильные процессы при приготовлении вина, пива, сыра, хлеба в присутствии биокатализаторов – ферментов, имеющих наноразмеры; получение фотографических изображений путем фотохимических реакций в наночастицах серебра. Мы перечислили лишь известные примеры «интуитивной» нанотехнологии. Однако без должного понимания физико-химии нанопроцессов, без мощного научного базиса невозможно целенаправленное развитие и использование нанообъектов.

Современную историю нанопарадигмы принято вести от знаменитого доклада-лекции нобелевского лауреата по физике Ричарда Фейнмана (рис. 1.1.): «В глубинах макромира достаточно места: приглашаю шагнуть в новую область физики», – это было сказано в 1959 г. на заседании Американского физического общества. Ричард Фейнман в 1959 обещал награду в 1000 долларов (в то время большие деньги) тому, кто впервые нанесет текст со страницы книги на булавочную головку. В настоящее время на нескольких булавочных головках воз-



**Рис. 1.1.** Ричард Филипс Фейнман (1918–1988) – выдающийся физик-теоретик XX в., создатель квантовой электродинамики, теории слабых взаимодействий, теории квантовых вихрей в сверхтекучем гелии, математического аппарата теории взаимопревращений элементарных частиц.

можно поместить британскую энциклопедию. Возможности нанотехнологии этим не ограничиваются, они позволяют:

- создавать принципиально новые материалы;
- уменьшать размеры изделий;
- придавать новые функции материалам;
- эффективно использовать биологические структуры;
- решать вопросы, решить которые невозможно в рамках традиционных технологий;
- снижать материало-, энерго- и трудоемкость производства продукции;
- уменьшать загрязнение окружающей среды.

В табл. 1.2. представлены некоторые отличительные особенности наносистем по сравнению с классическими высокодисперсными системами, объектами коллоидной химии (подробнее см. гл. 8).

**Таблица 1.2**

**Некоторые отличительные особенности наносистем**

Высокодисперсные системы как объекты коллоидной химии	Особенности наносистем
Получение в виде коллоидных растворов, диспергированием и другими традиционными методами	Принципиально новые, специально разработанные способы получения
Ограниченный ассортимент	Широкий спектр синтезированных наносистем, достигающий десятков тысяч
Ограниченные возможности изучения их свойств	Принципиально новые, современные методы исследования
Сопутствие технологическим процессам в различных отраслях	Специальная технология получения, их широкое использование
В животном и растительном мире, в почвенных процессах, в атмосфере Земли и космосе	Придают особые свойства процессам и материалам, не имеющим природных аналогов

За последние 30–40 лет изучение наносистем (ультрадисперсных или высокодисперсных по коллоидно-химической классификации) перестало быть прерогативой коллоидной химии. Существенно расширился круг подобных систем, внедрены современные методы их исследования, широко изучены свойства. Произошел поистине ре-



волюционный взрыв практического применения НС в различных отраслях. Приставка *нано* отражает объект исследований, явлений и им соответствующие особенности. Следует отметить, что Р. Фейман был не первым, кто призывал шагнуть в новую наноразмерную область. В 1914 г. известный немецкий физико-химик В. Оствальд в книге «Мир обойденных величин» отметил, что между материей в массе (ненаноразмерный объект) и материей в молекулах существует промежуточное царство с чрезвычайно многочисленными представителями (наноразмерные объекты, но они в то время не обрели современного облика). Из-за отсутствия соответствующей материальной базы по искусственному получению и определению подобных «обойденных объектов» открытия В. Оствальда были преданы забвению. Рисунок 1.2 иллюстрирует разнообразие и многообразие функциональных основ и области применения, объединенных общим понятием «нано».

В концепции развития в РФ работ в области нанотехнологии используются следующие определения:

- нанохимия – совокупность и особенность физико-химических свойств НЧ;
- наночастицы – формируют дисперсную фазу дисперсной системы и поверхность раздела фаз с окружающей ее дисперсионной средой;
- наноструктуры – совокупность наночастиц при наличии связи между ними и при сохранении особенностей НЧ;
- нанокомпозиты характеризуются значительным взаимодействием между множеством НЧ.

С позиции коллоидной химии различение и варианты *нано* следует определить одним понятием наночастицы (НЧ) и вариант их – наносистемы (НС). НС – это множество НЧ и окружающая их среда (газ, жидкость, твердое тело).

**Коллоидная химия НЧ является важнейшим разделом коллоидной химии, в котором на основе общих закономерностей коллоидно-химической науки рассматриваются специфические особенности НЧ.**

Дисперсные системы формируются из частиц дисперсной фазы, в том числе и наночастиц. По этой причине чаще будем использовать термин *наночастицы* (НЧ). Есть нечто общее, что позволяет объединить различные термины. НЧ, как любое тело, обладает массой  $m_i$  и

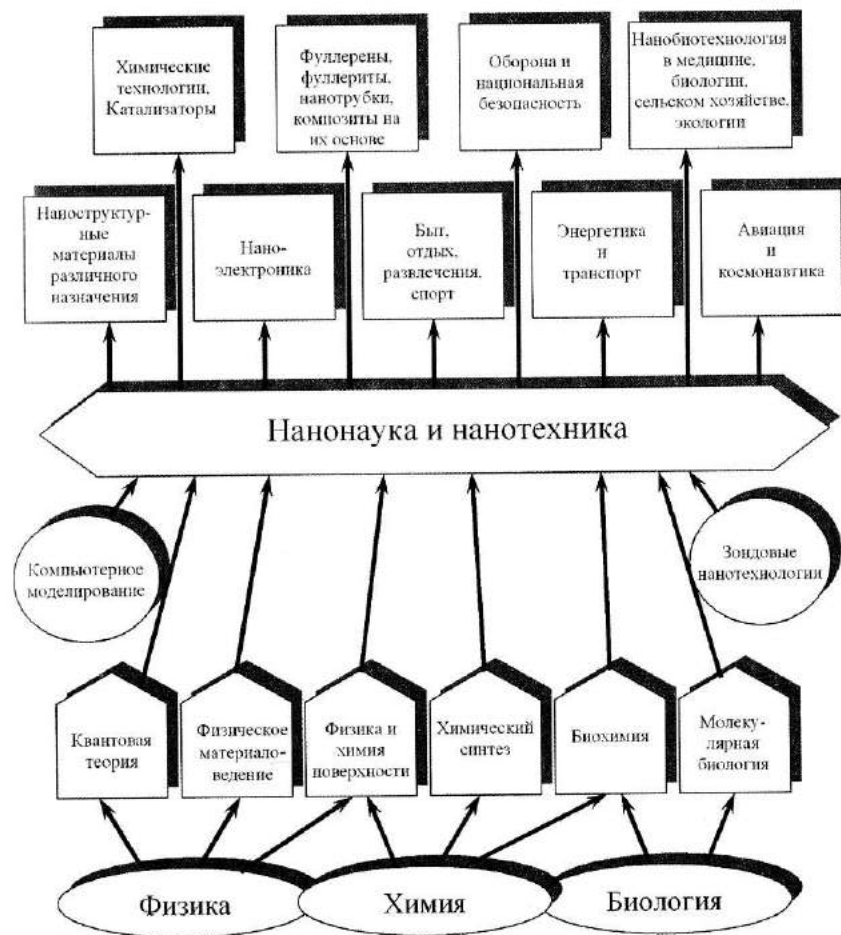


Рис. 1.2. Фундаментальные основы и области применения нанонауки.

предельным размером  $d_i$ . Свойства НЧ определяются функцией  $X_i(m)$ . Специфичностью функции  $X_i(m)$  является соизмеримость наноразмерного тела с действием межатомных сил; на расстоянии  $d$  при  $d_i < d$  все атомы сближены. Взаимодействие каждого из них существенно влияет на функцию  $X_i(m)$ . В связи с этим объектами нанохимии (в том

числе и коллоидной химии НЧ) можно считать тела, у которых проявляется взаимодействие каждого атома со всеми его окружающими.

Универсальность НЧ еще и в том, что изучение их свойств и применения лежит на стыке материаловедения, физики, химии, медицины и других наук. НЧ обладают особыми электрическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами. Они позволяют создать материалы с уникальной прочностью и пластичностью, способствовать минимизации размеров компьютеров и других электронных устройств, разработать принципиально новые лекарственные препараты и многое другое. На рисунке 1.3 в обобщенном виде представлена структура нанообъектов.

## 1.2. Особенности наночастиц

Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Дисперсные системы гетерогенны, т.е. состоят из двух и более фаз (рис. 1.4.)

Одна часть системы, называемая дисперсной фазой (1), раздроблена, другая (2) – сплошная, ее именуют дисперсионной средой. Под дисперсностью ( $D$ ) традиционно в коллоидной химии подразумевают величину, обратную размеру частиц  $a$  дисперсной фазы, т.е.  $D=1/a$ . Неизменным условием существования дисперсных систем является граница раздела фаз. Поверхностные явления возникают на границе следующих фаз: Т–Ж, Ж–Ж, Т–Г, Ж–Г, Т–Т (Т – твердое тело, Ж – жидкость, Г – газ). Дисперсных систем множество. Для идентификации их особенностей и свойств разработана классификация, в основу которой положены следующие признаки:

- агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- форма частиц дисперсной фазы.

По числу размеров, определяемых дисперсностью, т.е. геометрическому принципу, различают трехмерные, двухмерные и одномерные дисперсные системы, которые схематически представлены на рис. 1.5.

У трехмерных наночастиц все три размера находятся в наноинтервале. НЧ имеют весьма малый радиус кривизны. К этому типу относятся коллоидные растворы (золи) и аэрозоли, микроэмульсии,

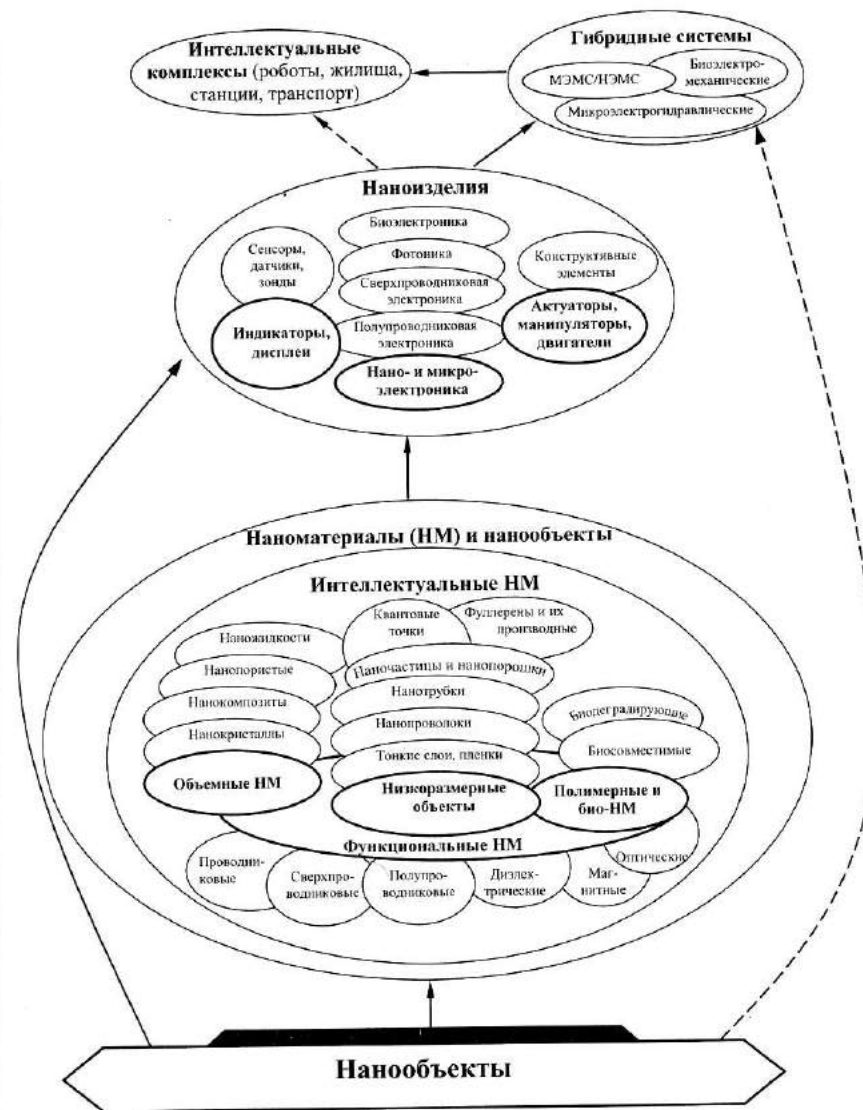


Рис. 1.3. Структура нанообъектов с позиции ее иерархической сложности.



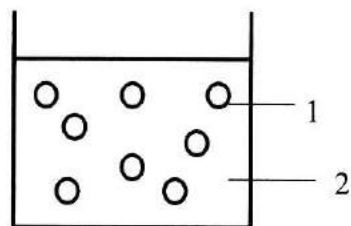


Рис. 1.4. Дисперсная система: 1 – дисперсная фаза; 2 – дисперсионная среда.

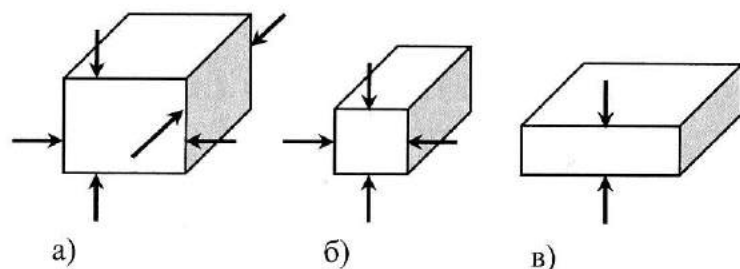


Рис. 1.5. Трехмерная (а), двумерная (б), одномерная (в) дисперсные системы; стрелками показан размер, определяющий дисперсность.

зародышевые частицы первого рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные, мицеллы см. гл. 7.4). У двумерных НЧ поперечные размеры находятся в нанодиапазоне, а длина может быть сколь угодно велика. К ним относятся тонкие волокна, капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ и нанотрубки. У одномерных НЧ (тонкие пленки и слои) только один размер (толщина) находится в нанодиапазоне, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики. Это тонкие жидкие пленки, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе пленки Ленгмюра – Блоджетт), двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ (раздел 7.4). Классификация дисперсных частиц по их размерности определяет коллоидно-химические свойства НЧ не только с

формальной точки зрения. Мерность существенно влияет на зависимости, связывающие физические параметры:

- показатель степени при расстоянии в законах тяготения Ньютона и электростатического взаимодействия Кулона в случае трехмерного пространства равен двум, а в случае одномерного – единице;

- зависимость теплоемкости твердых тел при постоянном объеме  $C_v$  от температуры  $T$  в области достаточно низких температур для одномерных структур (например, для графита и галлия) имеет вид  $C_v \sim f(T^2)$ , а для трехмерных (кристаллы селена, HF,  $\text{MgSiO}_3$ ) имеет место линейная зависимость  $C_v \sim f(T)$ .

Итак, существует определенная, порой нелинейная зависимость свойств НЧ от их мерности.

НЧ могут быть несплошными. Они состоят из зерен кристаллов, нитей или включают пустоты. Объемная доля твердой фазы может быть определена по площади поверхности сечения ( $B_c$ ), проходящей по ней линии ( $L_c$ ) или из набора точек ( $N_c$ ) по сечению образца, т.е.

$$f' = B_c / B_o; f'' = L_c / L_o; f''' = N_c / N_o, \quad (1.1)$$

где  $B_o$ ,  $L_o$ ,  $N_o$  – площадь, линии и точки для сплошного образца всегда  $f_c < 1$ .

Вернемся к рис. 1.4 и рассмотрим особенности дисперсионной среды, окружающей НЧ. В соответствии с физико-химическими свойствами и выполняемыми функциями дисперсионная среда может быть газовой, воздушной и жидкой. Газовую дисперсионную среду можно разбить на газовую защитную, газореагентную и газоноситель. Газовая защитная среда, к которой относятся азот, аргон, предназначена для защиты НЧ от воздействия воздуха при выполнении технологических процессов, в основном для защиты от кислорода. Газы-реагенты используются при производстве полупроводниковых приборов для придания необходимых электрофизических свойств. Изменение свойств полупроводника достигается в результате диффузии (см. раздел 6.2) атомов газа, предварительно осажденных на поверхности, в глубь его или в результате химического взаимодействия газа с поверхностным слоем. Газы и газоносители применяют для создания защитных покрытий (кислород и др.) и для обработки поверхностного слоя (хлористый водород и др.).

К жидкой защитной дисперсионной среде относят водные и органические растворы, а также жидкости, например фреоны. Особенности нанодисперсных систем и вызванные ими поверхностные явления можно представить следующей схемой (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Особенности нанодисперсных систем.

Рассмотрим более подробно левую часть рисунка 1.6. Для всех дисперсных систем (в том числе и НС) характерна граница раздела между двумя фазами: дисперсной (т.е. частицами) и окружающей их дисперсионной средой. Фаза – одинаковая по агрегатному составу и тождественная по химическим и термодинамическим свойствам часть системы. Поверхность раздела фаз во многом определяет свойства дисперсных систем. Для НЧ поверхность раздела фаз НЧ ( $B_{рф}$ ) достигает значительных размеров и складывается из удельной поверхности ( $B_{уд}$ ) и дополнительной – за счет структуры самих частиц ( $B_{дон}$ ), т.е.

$$B_{рф} = B_{уд} + B_{дон}. \quad (1.2)$$

Удельная поверхность – суммарная поверхность всех частиц, чаще в расчете на 1 кг дисперсной фазы, равная:

$$B_{уд} = 6/\rho a, \quad (1.3)$$

где  $a$  – диаметр частиц,  $\rho$  – плотность материала частиц.

С учетом того, что дисперсность равна  $D = 1/a$ , удельная поверхность, выраженная через дисперсность, равна:

$$B_{уд} = 6D/\rho. \quad (1.4)$$

Итак,  $B_{уд}$  – определяется в соответствии с формулой (1.3) диаметром НЧ.

### 1.3. Поверхность наночастиц

В соответствии с формулой (1.2) можно оценить поверхность НЧ как дисперсную фазу дисперсной системы. Остановимся на первом слагаемом равенства (1.2). Для НЧ, состоящих из однородной массы (без пор), диаметром 10 нм ( $10^{-8}$  м) и плотностью 3000 кг/м<sup>3</sup>, удельная поверхность  $B_{уд}$ , рассчитанная по формуле (1.2), составляет  $2 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Экспериментальная зависимость удельной поверхности НЧ тугоплавких соединений, не имеющих пор, представлена в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Удельная поверхность НЧ

Наночастицы	Плотность $\rho$ , 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, $B_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	
		для НЧ 100 нм	для НЧ 10 нм
Карбид ( $B_4C$ ), нитрид (BN) бора	2,3–2,5	$(1,8–1,9) \cdot 10^4$	$(1,8–1,9) \cdot 10^5$
Нитрид титана (TiN), оксид ванадия ( $V_2O_5$ )	5,0–5,4	$(1,1–1,2) \cdot 10^4$	$(1,1–1,2) \cdot 10^5$
Карбид вольфрама (WC)	15,8	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$

Из табл. 1.3 следует, что удельная поверхность НЧ может составлять  $10^5$  м<sup>2</sup>/кг, т.е. сотни тысяч метров. Для сравнения, удельная поверхность сахаринки всего 5 м<sup>2</sup>/кг, сахарной пудры около 500 м<sup>2</sup>/кг, а муки колеблется в пределах 300–700 м<sup>2</sup>/кг. Увеличение плотности с 2,3 до  $15,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и рост размеров частиц (с 10 до 100 нм) приводит к снижению удельной поверхности наночастиц.

Удельная поверхность НЧ определяется многими факторами, а именно, дисперсностью, формой, структурой и фазовым состоянием поверхности НЧ, степенью их агрегирования. Следует учесть, что кристаллические НЧ состоят из зерен, которые увеличивают удельную поверхность. Удельная поверхность НЧ гидроксида железа ( $Fe(OH)_3$ ) сферической формы составляет  $7,8 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/кг, а игольчатой –  $1,2 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг. Удельная поверхность оксидной пленки с двухмерной структурой (рис. 1.5, б) равна  $7 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/кг. Дополнительной удельной

поверхностью ( $B_{\text{дон}}$ ) обладают НЧ с каркасной структурой углерода – фуллерены и нанотрубки. Поясним смысл  $B_{\text{дон}}$  на примере каркасной структуры углерода, а именно фуллеренов и нанотрубок. Фуллерены получили свое название в честь архитектора Фуллера, который придумал структуры для использования их в архитектуре. Фуллерены имеют каркасное строение, очень напоминают футбольный мяч и состоят из «заплаток» – пяти- и шестиугольников. Если представить, что вершины этих многоугольников формируются атомами углерода, то получается самый стабильный фуллерен  $C_{60}$ .

В НЧ фуллерена  $C_{60}$ , который является наиболее известной формой, представлено симметрично двадцать шестиугольников. Кроме того, помимо шестиугольников имеются пятиугольники, которые граничат только с шестиугольниками. Таким образом, каждый шестиугольник имеет три общие стороны с соседними шестиугольниками и три с пятиугольниками (рис. 1.7). Фуллерены – это аллотропные молекулярные формы углерода. В твердом состоянии фуллерен  $C_{60}$  представляет кристалл с плотно упакованной кубической структурой, формирующей НЧ. Плотность кристаллического  $C_{60}$  при нормальных условиях равна  $1,69 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, т.е. значительно меньше, чем для НЧ, приведенных в табл. 1.3.

Структура фуллерена интересна тем, что внутри своеобразного углеродного «мячика» находится полость. Поверхность фуллеренов образует трехмерную систему (рис. 1.5, а). Кроме того, дополнительная поверхность  $B_{\text{дон}}$  (формула 1.2) возникает за счет двухмерной внутренней полости фуллеренов. Таким образом, фуллерены сочетают трехмерную и двухмерную поверхности (рис. 1.5) за счет граней шести- и пятиугольников, т.е. образуют трехмерно-двухмерную дисперсную фазу. Вследствие этого поверхность раздела фаз достигает огромной величины – более  $10^6$  м<sup>2</sup>/кг, т.е. миллион квадратных метров (или квадратный километр) на один килограмм продукта.

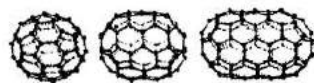


Рис. 1.7. Фуллерены:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{90}$ .

Были изучены различные модификации фуллеренов, число атомов которых колебалось от 36 до 540 (рис. 1.7). Если внутрь фуллерена внедрить какое-либо вещество, то это позволит резко изменить его свойства и даже превратить изолятор в сверхпроводник. Разнообразие подобных структур на этом не ограничилось. В 1991 г. японский профессор Сумио Индзима обнаружил длинные углеродные цилиндры, получившие название нанотрубки. Нанотрубки (рис. 1.8) состоят из более миллиона атомов углерода и представляют собой цилиндры диаметром от 0,5 нм и длиной до нескольких десятков микрон, т.е. наноразмерных величин. Нанотрубки можно отнести к двумерным дисперсным системам (рис. 1.5, б). За счет наноразмерной длины трубок достигается огромная удельная поверхность раздела фаз – сотни тысяч м<sup>2</sup>/кг. На стенках нанотрубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников.

Кроме того, нанотрубки имеют внутреннюю пористость, размер пор достигает нескольких нм. Они формируют дополнительную поверхность. Удельная поверхность, как и у фуллеренов, может достигать км<sup>2</sup> на кг массы вещества. В объем внутренней полости могут входить другие вещества, сообщая нанотрубкам уникальные свойства. У углеродных нанотрубок в последнее время появился конкурент, называемый графеном. Графен – это двухмерная структура в виде листа (не спирали).

Итак, фуллерены и нанотрубки могут формировать наноструктуры с огромной поверхностью раздела фаз. Фуллерены и углеродные нанотрубки собраны из одних и тех же кристаллических структур, но разнятся по форме. В зависимости от упаковки элементарных звеньев и размеров образовавшихся структур фуллерены и углеродные нанотрубки могут формировать границу раздела фаз и быть отнесены к дисперсным системам. Наноразмерные частицы особой формы образуют так называемые фрактальные структуры (фракталы – это



Рис. 1.8. Структура углеродной нанотрубки.



множества с нерегулярной разветвленной структурой). Их элементарной ячейкой являются кластеры (диаметром не более 20 нм), вплетенные (рис. 1.9) в нити, длина которых может достигать десятки микрометров, т.е. наноразмерных значений. По этой причине кластеры можно отнести к двумерным дисперсным системам.



Рис. 1.9. Структура фрактального кластера: модель, состоящая из  $10^6$  первичных частиц (кластеров).

Кластеры — это системы связанных между собой атомов или молекул. Когда эти связи определяются Ван-дер-Ваальсовыми силами, кластеры не способны образовывать границу раздела фаз. При увеличении числа молекул в кластерах, содержащих ионы, взаимодействие между ними может превысить Ван-дер-Ваальсово, что ведет к образованию НЧ как дисперсных систем. Кластеры эффективно образуются в пересыщенном паре при истечении газа из сопла; они могут быть центрами кристаллизации в промежуточной стадии образования микрокапель.

Под фрактальным кластером, как физическим объектом, понимается система с минимальным размером  $r_o$  частиц, как элемента структуры, и максимальным  $r_\phi$ , как размером самого кластера. Число частиц  $N(r)$  в объеме с линейными размерами  $r$  ( $r_o \leq r \leq r_\phi$ ) равно:

$$N(r) \sim (r/r_o)^n, \quad (1.6)$$

где  $n$  — параметр, называемый фрактальной размерностью.

Фрактальная размерность является показателем несовершенства системы. Она должна удовлетворять неравенству  $n < a$ , где  $a$  — размер

пространства, в котором образуется фрактальный кластер ( $a = 2$  для поверхности,  $a = 3$  для объема). За счет особой структуры кластера реализуется огромная поверхность раздела фаз, и, как у нанотрубок, она может достигать  $1 \text{ км}^2$  на килограмм. Итак, одним из основных существенных признаков НЧ является значительная удельная поверхность раздела фаз не только за счет размеров НЧ, но и их структуры.

#### 1.4. Дисперсная фаза наночастиц

Дисперсная фаза НЧ характеризуется:

- определенным диапазоном размеров частиц;
- полидисперсностью;
- изменениями, которые происходят во времени;
- структурой, формой и разнообразием свойств.

С появлением понятия *нано*, которое введено физиками, размер НЧ выбирался произвольно. Нижняя граница НЧ, по мнению физиков, соизмерима с молекулярными размерами. Подобный подход для коллоидной химии, как науки о дисперсных системах, неприемлем. Еще раз подчеркнем, что отличительная особенность дисперсных систем заключается в существовании границы раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Определим сначала ориентировочно нижнюю границу наночастиц как дисперсной фазы дисперсной системы. Одна молекула воды радиусом 0,138 нм не может образовать ни газа, ни жидкости, ни твердого тела. Необходимо более десятка молекул, чтобы образовалась частица; мельчайший размер частиц не может быть меньше 1 нм. Однако для частиц размером в единицу нанометров, которые не могут образовывать структуру, нельзя говорить о фазе; можно лишь фиксировать их жидкообразное или твердообразное состояние. Фазовое состояние НЧ и соответствующие поверхностные явления определяются их размерами. Параметры наночастиц (температура, поверхностная энергия и др.) характеризуют дисперсную фазу НЧ дисперсной системы.

Наименьший размер НЧ, которые обладают коллоидно-химическими свойствами, можно определить единицами нм (2–3 нм), что соответствует примерно тысячам молекул. При рассмотрении

конденсационного способа получения НЧ (гл. 3.3) также будет обоснован нижний предел их размера. Этот размер соответствует классификации для высокодисперсных (ультрадисперсных) систем, принятой в коллоидной химии. В отношении верхнего предела размера существуют разночтения: одни авторы снижают верхнюю границу до 50 нм, другие, напротив, увеличивают до 500 нм. Логично верхний предел размеров наносистем соотносить с некоторыми физическими величинами, например размерным эффектом (раздел 2.2), длиной свободного пробега электронов или фотонов, протяженностью дислокаций, значением электрического или магнитного домена и др. Если эти соображения принять во внимание, то верхний размер наносистем должен быть ограничен 100 нм. Для частиц дисперсной фазы, размер которых превышает 100 нм, слабее наблюдаются или даже отсутствуют молекулярно-кинетические явления (броуновское движение, диффузия и осмос, гл. 6) и исключается рассеяние света.

Наличие раздела фаз придает НЧ новое качество. Они становятся способными реализовать избыток поверхностной энергии. В молекулярном состоянии граница фаз отсутствует и, следовательно, отсутствует избыток поверхностной энергии. Итак, диапазон размеров НЧ следует считать от 2 до 100 нм. В обоснованной нами области размеров частиц дисперсная система зависит от природы и свойств НЧ. В известной мере можно говорить о классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы НЧ и дисперсионной среды. Наибольшее практическое применение получили НЧ с твердой дисперсионной средой типа Т/Т (твердые золи), Ж/Т (твердые эмульсии) и Г/Т (пористые тела, мембраны, адсорбенты, катализаторы и др.), а также микроэмульсии Ж/Ж.

Наночастицы, образующие дисперсную фазу, могут быть одного размера, т.е. монодисперсными, или состоять из частиц разного размера, т.е. быть полидисперсными. Монодисперсных систем практически не бывает. Можно лишь рассматривать дисперсные системы, размеры частиц которых близки к монодисперсным, т.е. изменяются в довольно узком интервале. Подавляющее большинство НЧ полидисперсны и характеризуются определенным диапазоном размеров частиц, представленным гистограммой. Гистограмма – вид графического выражения экспериментальных данных. Весь диапазон размера НЧ – ось абсцисс (рис. 1.10, а, б) делится на равные отрезки, соответ-

ствующие размеру НЧ ( $\Delta a_i$  на рис. 1.10, г) и их числу  $N_i$  ( $N$  – общее число частиц). По оси ординат откладывается либо число частиц, либо отношение  $N_i/N\Delta a_i$ , в этом случае площадь элемента гистограммы (рис. 1.10, г) равна  $N_i/N\Delta a_i/\Delta a_i = N_i/N$ , где  $(N_i/N)$  – доля НЧ, размер которых измеряется в диапазоне  $\Delta a_i$ . При других значениях  $\Delta a_i$  гистограмма принимает другую форму (1.10, а, б). При сокращении величины  $\Delta a_i$  ( $\Delta a_i \rightarrow 0$ ) и увеличении числа  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ) гистограмма превращается в плавную прямую, соответствующую непрерывной функции (рис. 1.10, в).

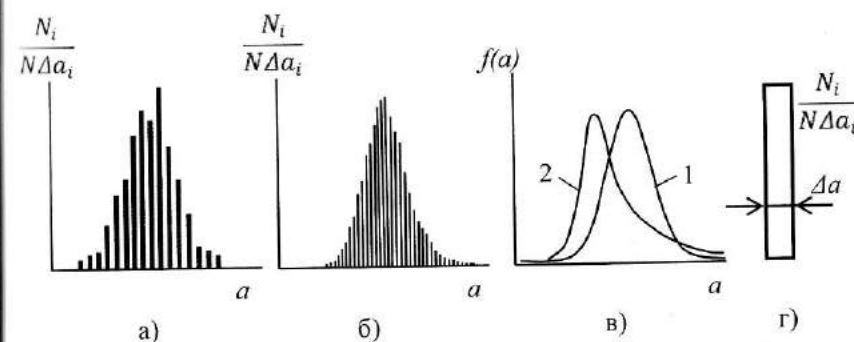


Рис. 1.10. Гистограммы (а, б) и их элемент (г); распределение частиц по размерам (в).

Кривая 1 (рис. 1.10, в) соответствует нормальному распределению, или распределению по Гауссу:

$$f(a) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a-a^*)^2}{2\sigma^2}\right]; f(d) = \frac{N_i}{N\Delta a_i}, \quad (1.7)$$

где  $a$  – диаметр частиц,  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение.

Часто распределение НЧ по размерам отличается от нормального (кривая 2, рис. 1.10, в). В этих условиях подобное распределение приводит к нормально-логарифмическому, а по оси абсцисс откладывается не диаметр частиц, а его логарифм. Нормально-логарифмическое распределение частиц по размеру (диаметру  $a$ ) можно представить в следующем виде:



$$f(a) = \left[ 0,43\sigma a\sqrt{2\pi} \right] \exp \left[ -\frac{(\lg a - \lg a^*)^2}{2\sigma} \right] da, \quad (1.8)$$

где  $a$  – диаметр частицы,  $a^*$  – медианный диаметр, соответствующий 50% частиц,  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение.

Помимо нормального и нормально-логарифмического наблюдаются другие формы распределения частиц по размерам. Структура, форма и размер дисперсной фазы в виде НЧ часто отличаются от дисперсной фазы обычных дисперсных систем. Процесс образования НЧ неравновесный, что вызывает разнообразие форм даже для одних и тех же частиц, полученных одним и тем же методом, но при различных условиях (давление, температура, степень пресыщения, скорость массопереноса и т.д.). Так, форма НЧ металлов следующим образом зависит от метода получения:

- левитационный метод (синтез во взвешенном состоянии) – форма близка к сферической;
- испарение с последующей конденсацией – форма сферическая или правильного шестигранника;

Форма и состав поверхности НЧ определяют ее особенность. Причем эта особенность изменяется в зависимости от метода получения НЧ, их размера, наличия примесей, температуры и др. факторов. Форма наночастиц зависит не только от метода их получения, но от времени, прошедшего после их образования, – поверхности «стареют». Предположим, что наночастицы имеют сложную поверхность с выступами 1 и выемками 2 (рис. 1.11).

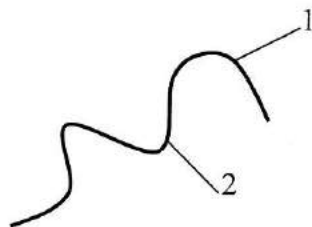


Рис. 1.11. Форма поверхности НЧ.

По уравнению Кельвина, давление насыщенного пара конденсированной фазы зависит от радиуса кривизны поверхности раздела фаз  $r$  и равно:

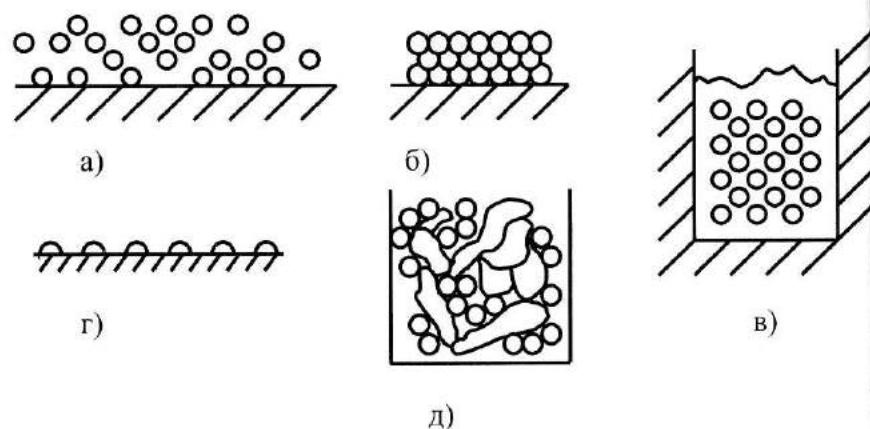
$$p = p_{\infty} \exp \left( \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right), \quad (1.9)$$

где  $p_{\infty}$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью данной конденсированной фазы (при  $r \rightarrow \infty$ ),  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение на границе этой фазы и ее пара,  $V_m$  – молярный объем данной фазы;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Давление пара над участком поверхности с положительной кривизной, «выступ» 1 (рис. 1.11), повышено по сравнению с плоской поверхностью, а над участком с отрицательной кривизной 2 – понижено. По этой причине с выпуклых участков вещество будет испаряться и конденсироваться на участках с вогнутой поверхностью. Подобный процесс продолжится до тех пор, пока нивелируется разница выпуклой и вогнутой поверхностей. Частица примет форму, близкую к шарообразной. Подобный процесс называется переко́нденсацией, или изотермической перегонкой.

Твердые вещества, в отличие от жидкостей, часто имеют очень низкое давление сублимации  $p_{\infty}$  (сублимация, или возгонка, – переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое). У таких веществ скорость переко́нденсации незначительна. Если частица твердого тела находится в жидкой среде, то подобный процесс идет интенсивнее. Возникновение острых выступов и впадин может быть только у твердых НЧ, полученных механическим дроблением или истиранием. В этом случае подобные частицы крайне неустойчивы и постепенно сглаживаются по мере «старения» в любой среде. Для определения структуры и особенностей поверхности НЧ используют современные методы исследования (гл. 4). Свойства НЧ определяют не только структурой поверхностей, но и их сочетанием.

Рассмотрим основные варианты положения НЧ (рис. 1.12). Отдельные наночастицы существовать не могут. Обычно формируется определенная масса на твердой поверхности (рис. 1.12, а) или после прессования (рис. 1.12, б). Эта масса может превратиться в монолит, образуя прилипшую наноразмерную пленку, т.е. двумерную дис-

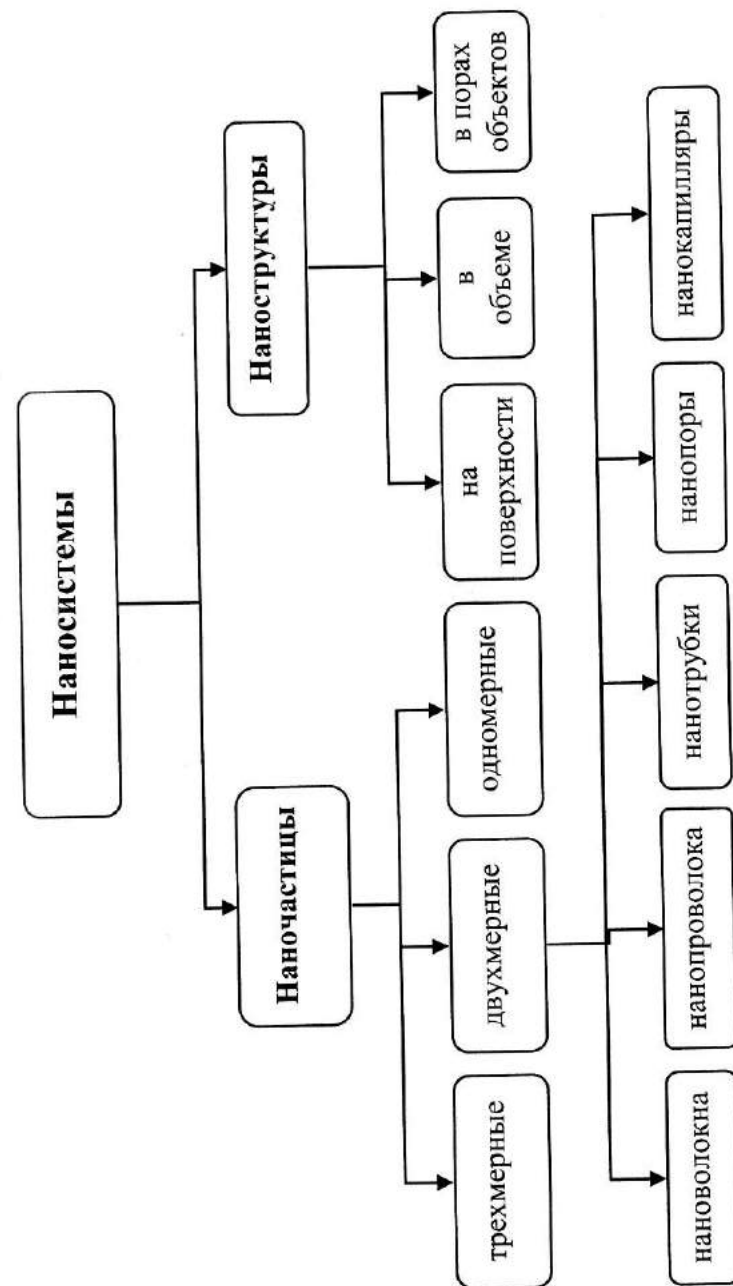


**Рис. 1.12.** Положение наночастиц как объектов коллоидной химии: а, б – в виде порошка до и после прессования; в – во взвешенном состоянии – в жидкой среде (золи), в газовой среде (аэрозоли); г – микрокапли; д – внутри твердого тела (матрицы).

персную систему. В виде золь (коллоидных растворов) и аэрозолей (рис. 1.12, в) НЧ могут существовать самостоятельно либо в качестве промежуточных образований. Так, золь может перейти в гель (раздел. 3.3.), т.е. в структурированную систему. Нанокapли (рис. 1.12, г) формируются на твердых поверхностях. НЧ могут быть включены в матрицу твердого тела (рис. 1.12, д). Особые свойства приобретают твердые тела (электрические, магнитные, прочностные и др.), когда применяются металлические наночастицы. На рис. 1.12 представлены лишь основные варианты существования НС.

Приведенные в этой главе сведения позволяет ориентировочно классифицировать наносистемы. Возможный вариант подобной классификации представлен в виде рис. 1.13. Условно наносистемы можно разделить на две группы: наночастицы и наноструктуры. Отличие этих двух групп можно определить следующим образом. НЧ сохраняет свою индивидуальность, а наноструктуры связывают НЧ в единое целое или с матрицей, в которую они вмонтированы (рис. 1.12, д).

Итак, дисперсная фаза коллоидно-дисперсной системы формируется из НЧ. Диапазон размера этих частиц колеблется в пределах от



**Рис. 1.13.** Возможный вариант классификации наносистем.

2–3 до 100 нм. НЧ полидисперсны и характеризуются кривыми распределения частиц по размеру (рис. 1.10). Форма НЧ может быть различной для одних и тех же частиц в зависимости от способа их получения. Так же, по аналогичной технологии, возможно получение НЧ различной формы и размеров. НЧ как объекты коллоидной химии, когда их много, могут реализовать поверхностные свойства.

### 1.5. Наночастицы как новые объекты коллоидной химии

На примере углеродных структур покажем принципиально новые свойства НЧ. Углеродные каркасные структуры – это большие (а иногда и гигантские!) макромолекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Углеродные каркасные структуры – это новая аллотропная форма углерода. Главная особенность этих молекул – их каркасная форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри «оболочки». Самая знаменитая из углеродных каркасных структур – фуллерен  $C_{60}$  (см. рис. 1.7), абсолютно неожиданное открытие которого в 1985 году вызвало целый бум исследований в этой области. В конце 80-х и в начале 90-х годов прошлого столетия, после того как была разработана методика получения фуллеренов в макроскопических количествах, обнаружено множество других, как более легких, так и более тяжелых фуллеренов: начиная от  $C_{20}$  до  $C_{70}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{96}$  и выше (некоторые из них показаны на рис. 1.7).

Нанотрубки (рис. 1.8.) обладают удивительными качествами. Во-первых, разнообразием форм: они могут быть большими и маленькими, однослойными и многослойными, прямыми и спиральными. Во-вторых, несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не рвутся и не ломаются, а просто-напросто перестраиваются! Они обладают самыми неожиданными магнитными и оптическими свойствами. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками и полупроводниками. Возможно их применение в качестве очень прочных микроскопических стержней и нитей. Модуль Юнга (см. раздел. 7.2) однослойной нано-

трубки достигает величин порядка 1–5 ТПа (терапаскаль,  $10^{12}$  Па), что на порядок больше, чем для стали! Однако длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, что слишком мало для повседневного использования. Проводимые исследования позволяют утверждать, что в скором будущем могут появиться нанотрубки длиной в сантиметры и даже метры! Трос толщиной с человеческий волос, способный удерживать груз в сотни килограммов, найдет бесчисленное множество применений.

Нанотрубки могут выступать как инструмент исследования. На основе нанотрубок, к примеру, можно создать микроскопические часы. По частоте собственных колебаний нанотрубок определяется частота колебаний нагруженной нанотрубки. Эта частота будет меньше частоты колебаний свободной нанотрубки: ведь масса системы увеличилась, а жесткость осталась прежней. Например, было обнаружено, что груз уменьшает частоту колебаний с 3,28 МГц (мега) до 968 кГц (кило). Необычные электрические свойства нанотрубок делают их одним из основных материалов нанозлектрики. Разработано уже несколько способов применения нанотрубок в компьютерной индустрии. Например, созданы и апробированы прототипы тонких плоских дисплеев, работающих на матрице из нанотрубок. Под действием напряжения, прикладываемого к одному из концов нанотрубки, с другого конца начинают испускаться электроны, которые попадают на фосфоресцирующий экран и вызывают свечение дисплея. Изображение будет фактически малым: порядка микрона. Эксперименты показали, что атомы различных металлов в пустотах нанотрубок меняют электрические свойства и даже могут превратить изолятор в сверхпроводник. Таким же образом можно изменять свойства нанотрубок. Внутри нанотрубки можно поместить цепочку из фуллеренов с уже внедренными в них атомами других элементов. Электрические свойства такой необычной структуры сильно отличаются от свойств простой полой нанотрубки, они определяются валентными электронами, отдаваемыми атомами металла. В нанотрубки можно буквально «вливать» вещество. Как показали эксперименты, открытая нанотрубка обладает капиллярными свойствами, т.е. она как бы втягивает в себя вещество. Таким образом, нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки химически или биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов



ракетного топлива и даже расплавленных металлов. Попад внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу: концы нанотрубок надежно «запаяны», а углеродное ароматическое кольцо слишком узкое для большинства атомов. В таком виде активные атомы или молекулы можно безопасно транспортировать. В местах назначения нанотрубки раскрывают с одного конца и выпускают содержимое в строго определенных дозах. Эксперименты такого рода уже сейчас проводят во многих лабораториях мира. Не исключено, что через 10–20 лет на базе этой технологии станет возможным лечить заболевания. Скажем, больному будут вводить в кровь заранее приготовленные нанотрубки с очень активными ферментами: эти нанотрубки собираются в определенном месте организма и вскрываются в заданное время.

Из-за высокой удельной поверхности и наличия незаполненных объемов углеродные нанотрубки обладают повышенными адсорбционными свойствами (раздел 5.1). Они способны поглощать (сорбировать) значительное количество как газообразного, так и жидкого вещества. Эта способность весьма привлекательна для создания сверхминиатюрных сенсоров, способных фиксировать минимальные концентрации примесей в атмосферном воздухе. Принцип их действия основан на изменении электронных характеристик нанотрубок при адсорбции молекул.

Более подробно практические аспекты применения нанообъектов изложены в главе 9.

Таким образом, с одной стороны, без основ коллоидной химии невозможно рассматривать коллоидно-химические свойства НЧ. С другой стороны, эти свойства в известной степени специфичны для НЧ и имеют свои особенности. Читатели могут убедиться в справедливости тезиса авторов: коллоидная химия НЧ – это не давно забытое старое, а новое на базе старого.

## Глава 2

### Поверхностная энергия

#### 2.1. Поверхностная энергия и ее составляющие

Напомним, что энергия Гиббса – одна из термодинамических функций состояния, характеризующая энергию системы. По аналогии с формулой (1.2) и в соответствии с рис. 1.6 поверхностная энергия НЧ, выраженная посредством энергии Гиббса  $\Delta G$ , равна:

$$\Delta G_{\text{нч}} = \Delta G + \Delta G_{\text{дн}}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса, обусловленная избытком поверхностной энергии на границе раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой;  $\Delta G_{\text{дн}}$  – дополнительная поверхностная энергия за счет особых свойств НЧ.

Энергия Гиббса (первая часть слагаемого в формуле 2.1) характерна для всех высокодисперсных систем, в том числе и НЧ.

Энергия Гиббса в дифференциальном виде  $dG$  и в виде приращения  $\Delta G$  равна:

$$\begin{aligned} dG &\leq -SdT + vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma dB + \varphi dq, \\ \Delta G &\leq SAT + v\Delta P + \sum \mu_i \Delta n_i + \sigma \Delta B + \varphi \Delta q, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $S$  – энтропия;  $\mu_i$  – химический потенциал;  $n_i$  – число молей  $i$ -того компонента;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела фаз;  $\varphi$ ,  $q$  – электрический потенциал и заряд на границе раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой;  $T$  – температура;  $v$  – объем;  $p$  – давление.

Изменение энергии Гиббса представлено на рис. 2.1. В изобарно-изотермических условиях при постоянных давлении и температуре, когда  $\Delta G < 0$  (участок I) имеют место необратимые самопроизвольные процессы, а при  $\Delta G = 0$  (II) процессы становятся равновесными и обратимыми. По аналогии с формулой (2.1), самопроизвольные и равновесные процессы в изохорно-изотермических условиях (при постоянных объеме и температуре) можно выразить при помощи энергии Гельмгольца ( $dA$ ):

$$dA \leq -SdT - pdv + \sum \mu_i dn_i + \sigma dB + \varphi dq.$$

Энергия Гиббса может быть представлена в расчете на моль или единицу массы вещества.

Так, значение  $\Delta G$  насыщенных парами воды НЧ алмаза в зависимости от размера частиц составляет: при 130 нм – (-1480 кДж/моль), а при 8 нм – (-3100 кДж/моль). Для НЧ алмаза размером 20 нм при температуре 100 К и 300 К изменение энергии Гиббса составляет 4,3 кДж/кг и

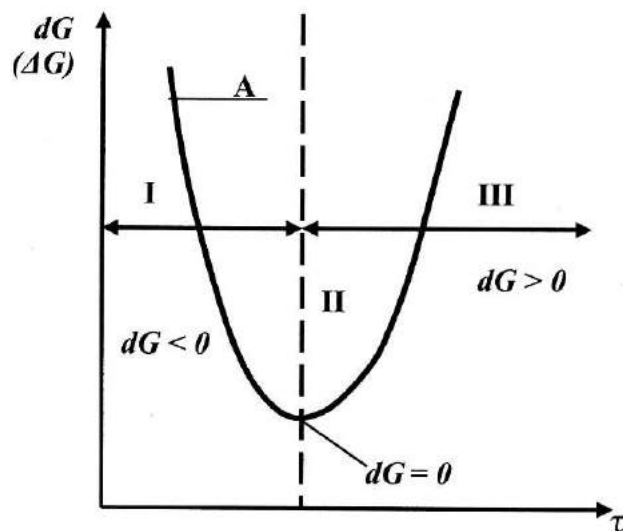


Рис. 2.1. Изменение энергии Гиббса в ходе процессов: самопроизвольных (I), равновесных (II), несамопроизвольных (III).

22,6 кДж/кг соответственно. Дополнительная поверхностная энергия ( $\Delta G_{\text{дп}}$ ) в виде энергии Гиббса вызвана особыми свойствами НЧ:

- соотношением между числом частиц на поверхности по сравнению с объемом, размерный эффект ( $\Delta G_p$ );
- зависимостью поверхности от размеров, структуры наночастиц ( $\Delta G_n$ );
- дефектами структуры кристаллических НЧ ( $\Delta G_d$ );
- особенностью кристаллической структуры НЧ ( $\Delta G_c$ );
- квантовым эффектом ( $\Delta G_{\text{кв}}$ );
- неравновесным состоянием синтезированных НЧ ( $\Delta G_{\text{нс}}$ );
- побочными процессами ( $\Delta G_{\text{пп}}$ , например, примеси испаряемого вещества при получении НЧ, влияние на поверхностную энергию электрических и магнитных свойств НЧ).

Итак, поверхностные свойства НЧ отличаются от свойств наноразмерных веществ. Они имеют термодинамическую неравновесную атомно-молекулярную структуру, поэтому их свойства в зависимости от условий получения наночастиц и температурной предыстории могут приобретать целый спектр значений. Благодаря повышенной энергии наночастиц их структура не обязательно будет равновесной.

Перечисленные составляющие поверхностной энергии НЧ можно представить в виде следующей суммы:

$$\Delta G_{\text{дп}} = \Delta G_p + \Delta G_n + \Delta G_d + \Delta G_c + \Delta G_{\text{кв}} + \Delta G_{\text{нс}} + \Delta G_{\text{пп}}. \quad (2.3)$$

В дальнейшем более подробно рассмотрим особенности всех составляющих поверхностной энергии, входящих в равенство (2.3).

## 2.2. Размерный эффект

Положение атомов на поверхности отличны геометрически и физически от положения в объеме тела. На поверхности возникает атомная реконструкция и другой порядок расположения атомов, состав поверхности перестает соответствовать стехиометрическому составу химических соединений в объеме тела. Глубина подобного несоответствия распространяется на несколько межатомных слоев.



Кроме того, для атомов на краях зерен кристаллической поверхности НЧ возникают уступы, впадины, другие неровности, вызывающие дополнительные отличия поверхности НЧ от объемных свойств. Область наноразмеров – это область действия законов квантовой механики. Размерный эффект определяет связь между поверхностными и объемными свойствами НЧ в зависимости от размера этих частиц. Количественно размерный эффект можно представить как соотношение между поверхностью НЧ (для шарообразных частиц  $B_{\text{пов}} = \pi r^2$ ) и их объемом ( $B_{\text{об}} = 4/3 \pi r^3$ ), т.е.  $B_{\text{пов}}/B_{\text{об}}$  – эта величина обратно пропорциональна радиусу или диаметру частиц, т.е.  $1/r$  или  $1/a$ . Отношение числа атомов (молекул) на поверхности НЧ ( $N_n$ ) к числу атомов в объеме ( $N_{\text{об}}$ ) можно представить в виде:

$$\beta = N_n / N_{\text{об}}, \quad (2.4)$$

где  $\beta$  – определяет долю поверхностных атомов (молекул) по отношению к их числу в объеме НЧ. В соответствии с формулой (2.4) для сферических НЧ значение  $\beta$  изменяется следующим образом:

Число атомов в объеме	$10^6$	$10^5$	$10^4$	$10^3$	$10^2$
$\beta$ (доля поверхностных атомов), %	4	9	19	40	86

С уменьшением числа атомов в объеме с  $10^6$  до  $10^2$  (что эквивалентно соответствующему снижению размера НЧ) доля поверхностных атомов возрастает до 86%, т.е. по мере уменьшения размера частиц резко увеличивается доля поверхностных атомов по сравнению с объемными. Число атомов в объеме  $10^4$  соответствует примерно нижнему размеру НЧ (2–3 нм), образующих дисперсную фазу. Кроме того, размерный эффект можно представить в виде доли поверхностного слоя  $\Delta V$  в общем объеме частицы ( $V$ ); эта доля для НЧ диаметром  $a$  и толщиной поверхностного слоя  $h$  равна:

$$\Delta V / V = \left[ \frac{\pi \cdot a^3}{6} - \frac{\pi(a-2h)^3}{6} \right] / \pi \cdot a^3 / 6 \approx 6 \frac{h}{a}. \quad (2.5)$$

При толщине поверхностного слоя  $h$ , равной 3–4 атомам (0,5–1,5 нм), и среднем размере НЧ 10–20 нм в поверхностном слое может находиться до 50% всей массы НЧ. В этих условиях понятия поверхности и объема НЧ несут условный характер.

В общем виде зависимость доли поверхностных атомов от объемных представлена на рис. 2.2. Левая часть оси ординат характеризует коэффициент  $\beta$ , а правая – радиус НЧ. Абсцисса показывает число атомов в объеме ( $N_{\text{об}}$ ). Стрелки в нижней части рисунка обозначают предельный размер (2–3 нм), который в некоторых условиях может соответствовать НЧ как объектам коллоидной химии (раздел 1.2).

Стрелки показывают: 1 – рост размера НЧ; 2 – снижение доли атомов в объеме и повышение доли атомов на поверхности. Если число атомов в объеме снижается до 10 (на оси абсцисс рис. 2.2), то доля поверхностных атомов ( $\beta$ ) стремится к 90%. В отношении более крупных НЧ, когда их размер приближается к 100 нм, а тем более превышает

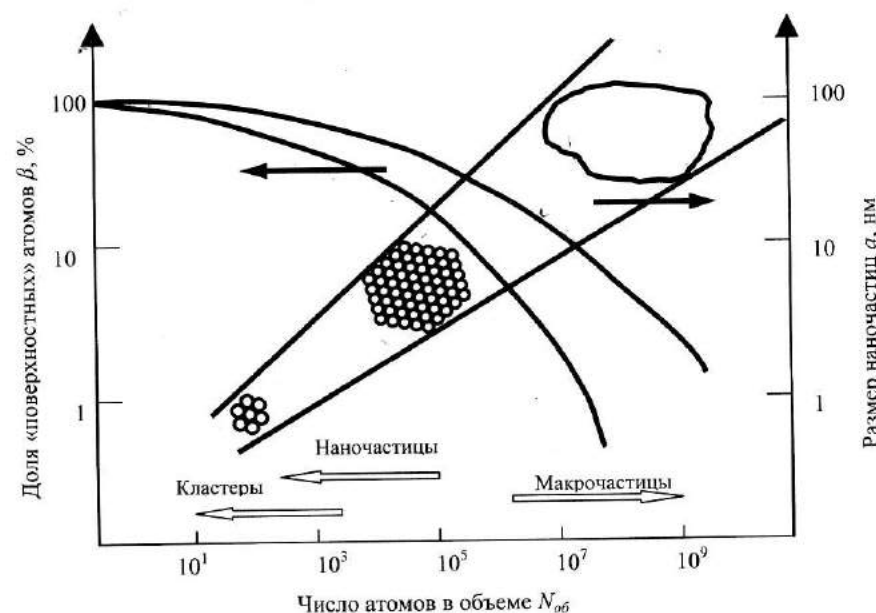


Рис. 2.2. Изменение доли поверхностных атомов ( $\beta$ ) и диаметра НЧ ( $a$ ) в зависимости от числа атомов в объеме ( $N_{\text{об}}$ ).

шает это значение, число атомов в объеме быстро растет, а относительная доля поверхностных атомов ничтожно мала ( $N_{об} \rightarrow \infty$ , а  $\beta \rightarrow 0$ ). Это означает, что размерный эффект отсутствует, что характерно для макрочастиц.

Доля атомов (молекул) на поверхности НЧ  $\alpha$  растет с уменьшением размера НЧ (радиуса), т.е.  $\alpha = \frac{s}{v}$  (отношение площади поверхности к объему НЧ). Величина  $\alpha$  равна:

$$\alpha = \frac{s}{v} = \frac{r^2}{r^3} = \frac{1}{r}.$$

Размерный эффект определяется не только количественным соотношением (гл. 2.4), но качественной особенностью поверхности НЧ. Свойства атомов на поверхности отличаются от свойств атомов в объеме. Поверхностные атомы связаны с окружающей НЧ средой. Атомы в объеме окружены себе подобными. В результате образования ненасыщенных связей на поверхности НЧ может происходить атомная рекомбинация и возникает другой порядок расположения атомов, по сравнению с объемными атомами. На поверхности НЧ могут адсорбироваться атомы и молекулы окружающей среды. Растворимость поверхностных и объемных атомов неодинакова. Появление квантово-размерного эффекта (гл. 2.5) обязано особым свойствам поверхностных атомов.

Напомним, что коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Все поверхностные явления НЧ так или иначе обусловлены размерным эффектом. В дальнейшем внимание будет акцентировано на его особенностях в различных коллоидно-химических явлениях (гл. 5 и 6) и обобщено (гл. 8). С учетом последствий размерного эффекта даже химически однородные НЧ в некоторых случаях можно уподобить двухфазным, состоящим из ядра и окружающей его оболочки другого вещества. Итак, первая отличительная особенность НЧ – это размерный эффект. Превышение доли поверхностных атомов по сравнению с объемными определяет и предопределяет дополнительный избыток поверхностной энергии (см. равенство 2.3). Размерный эффект отражает закон подобия. Суть

этого закона в следующем: механическое уменьшение геометрических размеров какого-либо объекта (в данном случае речь идет о НЧ) в  $n$  раз ( $n$  – коэффициент) во столько же раз изменяет различные параметры этого объекта.

Фактически размерный эффект, закон подобия, механическое уменьшение геометрических размеров какого-либо объекта в  $n$  раз, не адекватно изменяет различные параметры и характеристики этого объекта. Для транзистора, например, при изменении геометрических размеров с масштабным коэффициентом  $1/n$  напряжение питания, емкость и ток изменяются соответственно как  $1/n$ , а вот мощность рассеяния как  $1/n^2$ , энергия переключения как  $1/n^3$ , плотность упаковки как  $n^2$ , ток на единицу площади поверхности как  $n$ , а плотность рассеиваемой мощности останется постоянной. Размерный эффект влияет на сдвиг химического равновесия. Согласно химической термодинамике, равновесие в процессе превращения исходных реагентов  $A_i$  в продукты  $B_j$  запишется в виде:

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \mu_j B_j,$$

где  $\nu_i$  и  $\mu_j$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия  $K_p$  при фиксированном давлении и температуре связана с изменением энергии Гиббса:

$$-kT \ln K_p = \Delta G^0. \quad (2.6)$$

Индекс «0» означает стандартные условия. В стандартном состоянии  $\Delta G^0$  выражается уравнением:

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j \Delta G^0_{B_j} - \sum_i \nu_i \Delta G^0_{A_i} = \Delta G^0_j - \Delta G^0_i.$$

Изменение энергии Гиббса равно  $\Delta G^0$ :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (2.7)$$

Через изменения стандартной энтальпии и энтропии  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  можно определить изменение (по формуле 2.7) энергии Гиббса и ход процесса (см. рис. 2.1). Заметим, что в справочниках приводят  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  только для массовой фазы. Зная энергию Гиббса ( $\Delta G^0$ ), по фор-

муле 2.6 можно рассчитать константу равновесия  $K_p$ . Использование НЧ может значительно сместить равновесие системы. Теоретические исследования термодинамики малых частиц и эксперименты показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей состояние системы. Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью – одна из наиболее важных проблем нанохимии.

Наноразмерный эффект проявляется в основных коллоидно-химических явлениях. Он определяет и предопределяет особенности поверхностных свойств НЧ. Размер частиц является активной переменной, определяющей вместе с другими переменными состояние системы и ее объемные свойства.

### 2.3. Поверхностное натяжение наночастиц

Дополнительную поверхностную энергию  $\Delta G_{\text{дн}}$  (см. равенство 2.3) можно выразить посредством поверхностного натяжения ( $\sigma$ ). Вернемся к уравнению (2.2.). Для изобарно-изотермического процесса, когда  $dT = 0$  и  $dp = 0$ , в условии равновесия, при отсутствии химического взаимодействия и электрического заряда на границе раздела фаз ( $dn = 0$  и  $dq = 0$ ) поверхностная энергия в виде энергии Гиббса равна:

$$dG = \sigma dB + B d\sigma; \Delta G = \sigma \Delta B + B \Delta \sigma, \quad (2.8)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;  $B$  – поверхность раздела фаз, м<sup>2</sup>.

Если поверхность раздела фаз постоянна, т.е. ( $dB = 0$ ), ( $\Delta B = 0$ ), то изменение энергии Гиббса определяется изменением поверхностного натяжения, а именно:

$$dG \leq \sigma dB \text{ или } \Delta G \leq \sigma \Delta B;$$

или в равновесных условиях:

$$\sigma = \left( \frac{dG}{dB} \right)_{p,T,n,q} \text{ или } \sigma = \left( \frac{\Delta G}{\Delta B} \right)_{p,T,n,q}, \quad (2.9)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Для дисперсных систем, в том числе и для НЧ, характеризующихся границей раздела фаз, поверхностная энергия должна быть представлена в расчете на единицу поверхности между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Такая возможность предоставляется в том случае, когда поверхностная энергия выражается посредством поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение количественно отражает избыток поверхностной энергии, характерный и для НЧ. Поверхностное натяжение имеет энергетический и силовой аспекты. Энергетический аспект определяет избыток поверхностной энергии или работу, необходимую для образования единицы поверхности раздела фаз. Силовой же аспект характеризуется силой, направленной тангенциально к границе раздела фаз в расчете на единицу периметра этой границы. Размерность поверхностного натяжения этих двух аспектов идентична, а именно:

Сила	Работа
$\text{Н/м}$	$\text{Н} \cdot \text{м/м} = \text{Дж/м}^2$

На границе жидкости с газовой и твердой фазами численные значения поверхностного натяжения, вызванные энергетическим и силовым аспектами, совпадают или близки по значению. В дальнейшем под термином «поверхностное натяжение» ( $\sigma$  с индексом, характеризующим границу раздела фаз) подразумевается энергетический аспект. Вследствие геометрической и энергетической неоднородности твердых тел понятие «поверхностное натяжение» в отношении этих тел весьма условно. Между тем на границе жидкости с газом ( $\sigma_{\text{жг}}$ ) значение поверхностного натяжения может достаточно точно характеризовать поверхностную энергию. Изменение энергии Гиббса для самопроизвольного процесса определяет неравновесное состояние НЧ (в соответствии с рис. 2.1, область I). Подобное состояние вызывает изменение поверхностного натяжения (удельной свободной поверхностной энергии), которое для НЧ зависит от энергии Гиббса следующим образом:

$$\sigma_H = \sigma + \frac{\Delta G_n}{B_{\text{уд}}}, \quad (2.10)$$



где  $\sigma_H$ ,  $\sigma$  – соответственно поверхностное натяжение (удельная свободная поверхностная энергия) для наноразмерных и ненаноразмерных частиц;  $\Delta G_H$  – изменение энергии Гиббса (см. равенство 2.3);  $B_{уд}$  – удельная поверхность.

Формула (2.10) позволяет связать поверхностное натяжение НЧ ( $\sigma_H$ ) с поверхностным натяжением ненаноразмерных объектов с учетом размеров НЧ и дополнительным избытком поверхностной энергии. Влияние размера НЧ на изменение поверхностного натяжения неоднозначно. Следует рассматривать три возможных варианта, а именно: для НЧ в консолидированном состоянии, с кристаллической структурой и в виде жидкости. Остановимся на характеристике этих вариантов. Консолидированность предполагает компактность частиц и их поверхности. Для консолидированных НЧ возникает возможность проследить изменение поверхностного натяжения ( $\sigma_H$ ) в зависимости от размера частиц. Такая возможность реализуется при помощи формулы Толмена, а именно:

$$\frac{d\sigma_H}{dr} = \sigma \frac{(2\delta/r)(1 + \delta/r + \delta^2/3r^3)}{1 + (2\delta/r)(1 + \delta/r + \delta^2/3r^3)}, \quad (2.11)$$

где  $\delta = r_s - r$  – разность радиусов эквивалентной поверхности и НЧ,  $\sigma_H$  – поверхностное натяжение НЧ.

При  $\delta \ll r$  значение  $\delta$  можно считать постоянным и равным для плоских поверхностей  $\delta_\infty$ , т.е.  $\delta = \delta_\infty$ . В этом предположении получено приближенное решение уравнения (2.14.), а именно:

$$\sigma_H = \sigma_\infty [1 - 2\delta_\infty/r + (2\delta_\infty/r)^2 + \dots]. \quad (2.12)$$

Для НЧ, когда  $r \gg \delta_\infty$ , можно ограничиться первым членом разложения, формулы (2.12) и получить упрощенный вариант формулы Толмена:

$$\sigma_H = \sigma_\infty (1 - 2\delta_\infty/r). \quad (2.13)$$

В формуле (2.13) численное значение  $\delta_\infty$  можно оценить приближенно, и оно составляет доли нм (0,1–0,3 нм).

Проще воспользоваться одним из вариантов формулы Толмена, а именно:

$$\sigma_H = \sigma_\infty (1 - h_T/r), \quad (2.14)$$

где  $h_T$  – толщина поверхностного слоя, называемая параметром Толмена.

Следует иметь в виду, что универсальность формулы Толмена для всех НЧ не подтверждена. Тем не менее при помощи этой формулы можно проследить изменение поверхностного натяжения НЧ.

Для определения поверхностного натяжения мельчайших НЧ можно воспользоваться упрощенной формулой:

$$\sigma_H = k \cdot r, \quad (2.15)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от свойств НЧ.

Значения коэффициента  $k$  непостоянны, они могут изменяться в зависимости от размера НЧ. По этой причине сложно анализировать изменение поверхностного натяжения по формуле (2.15) для НЧ различного размера. Помимо формул (2.9–2.15) снижение поверхностного натяжения для НЧ и тонких пленок металлов можно представить в виде эмпирической формулы:

$$\sigma_H = \sigma_\infty (1 - \alpha_1/h + \alpha_2/h^2), \quad (2.16)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – параметры, равные соответственно 0,3 нм и  $10^{-2}$  нм<sup>2</sup>;  $h$  – толщина нанопленки.

В соответствии с формулами (2.10–2.16) наблюдается снижение поверхностного натяжения по мере уменьшения размеров частиц. Покажем это снижение, используя формулу (2.14). При уменьшении  $r$  значение  $h_T/r$  растет, что означает снижение величины  $(1 - h_T/r)$ , а следовательно, и поверхностного натяжения наноразмерных частиц по сравнению с ненаноразмерными. Для большинства НЧ поправка на размер незначительна. Она становится заметной (снижение поверхностного натяжения примерно на 10%) для НЧ размером менее 5 нм. Следует учесть, что подавляющее большинство НЧ имеют кристаллическую структуру. За счет подобной структуры резко возрастает поверхностное натяжение и с лихвой перекрывает его падение с уменьшением размера НЧ. О влиянии кристаллической структуры НЧ будет рассказано подробно в следующем разделе.

Остановимся на способе определения поверхностного натяжения НЧ, которое позволяет оценить его значение для нанокapель. Удель-

ную свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение) НЧ можно определить экспериментально в зависимости от температуры НЧ. Рассмотрим эту возможность более подробно. В основе метода определения поверхностного натяжения по кинетике испарения лежат представления молекулярно-кинетической теории, согласно которым скорость испарения частиц определяется изменением их радиуса во времени, т.е.  $dr/dt$ . Опуская промежуточные преобразования, можно определить скорость изменения радиуса НЧ в зависимости от температуры  $t$  ( $T$ ) и поверхностного натяжения  $\sigma_n$ :

$$\begin{aligned} dr/dt &= \ln A + B\sigma_n/r, \\ A &= \frac{1}{2} (M/2\pi kT)^{1/2} \cdot p_T B = 2v_a/kT, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $M$  – молекулярная масса;  $p_T$  – парциальное давление;  $v_a$  – атомный объем;  $A, B$  – коэффициенты, зависящие от свойств НЧ.

Рассматриваемый метод и уравнение (2.17) характерны не только для жидких, но и для твердых кристаллических НЧ. Согласно уравнению (2.17), при данной температуре и расчетных значениях коэффициентов  $A, B$  можно определить  $dr/dt$  и рассчитать поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение НЧ больше по сравнению с массивными образцами. Значение  $d\sigma/dt$  тем выше, чем меньше (при данной форме) размер нанокристаллов, либо чем значительнее (при данном числе атомов) форма нанокристалла отклоняется от наиболее термодинамически устойчивой формы ( $n$ -мерного параллелепипеда). По экспериментальным данным, характеризующим температуру плавления частиц  $T_v$ , можно вычислить разность ( $\Delta\sigma$ ) между поверхностным натяжением твердой ( $\sigma_T$ ) и жидкой ( $\sigma_ж$ ) фаз НЧ:

$$\Delta\sigma = \sigma_T - \sigma_ж = (\rho_T/\rho_ж)^{1/3}, \quad (2.18)$$

где  $\rho_T/\rho_ж$  отношение плотности твердой и жидкой фаз НЧ. По известной величине  $\sigma_ж$  для НЧ можно определить  $\sigma_T$ . Поверхностное натяжение НЧ можно определить по изменению температуры плавления малых частиц  $\Delta T_v$ , которое равно:

$$\Delta T_v = T_T - T_ж = 3 \Delta\sigma / \Delta H(r - \Delta r), \quad (2.19)$$

где  $\Delta H$  – теплота плавления;  $\Delta r$  – изменение радиуса частиц при плавлении;  $T_T, T_ж$  – соответственно температура твердого тела и его расплава.

На рис. 2.3 показаны изменения поверхностного натяжения свинца и висмута в зависимости от температуры.

Сведения, приведенные на рис. 2.3, подтверждают справедливость формулы (2.18). Поверхностное натяжение нанокapель снижается по мере роста температуры. Экспериментально определено поверхностное натяжение жидкого алмаза с кристаллическими гранями (111), которое оказалось равным 5,7 Дж/м<sup>2</sup>. Для НЧ Pb (5–20 нм) и Ag (10–50 нм)  $\sigma_n$  равно примерно 7,2 Дж/м<sup>2</sup>, а на плоской поверхности ( $\sigma_\infty$ ) – 2,4 Дж/м<sup>2</sup>, т.е. существенно меньше.

Приведенные сведения позволяют сделать следующие заключения. Поверхностное натяжение консолидированных НЧ незначительно снижается по мере уменьшения их размеров. Поверхностное натяжение нанокapель значительно превосходит поверхностное натяжение наноразмерных объектов. Оно зависит от температуры и снижается по мере ее роста.

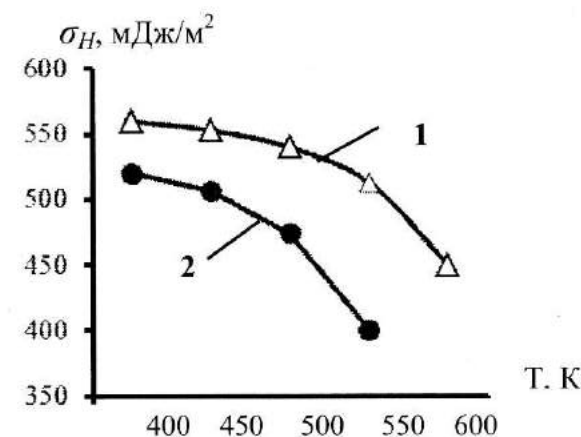


Рис. 2.3. Изменения поверхностного натяжения нанокapель свинца (1) и висмута (2) в зависимости от их температуры.



## 2.4. Зависимость поверхностной энергии от свойств наночастиц

Продолжим анализ равенства (2.3) и рассмотрим составляющие дополнительной поверхностной энергии НЧ, которые вызваны:

- структурой и параметрами решетки кристалла ( $\Delta G_s$ );
- дефектами кристаллических тел ( $\Delta G_d$ ).

Кристаллы – это твердые тела с трехмерной периодической атомной структурой, они формируются из зерен (зерно – минимальный объем кристалла).

Рассмотрим структуру кристалла на примере элементарной ячейки гранецентрированного кристалла (рис. 2.4).

Кристаллическая решетка характеризуется периодическим повторением элементарных ячеек в трех измерениях. Расположение атомов в элементарной ячейке определяется структурой и параметрами кристаллической решетки. За счет асимметричного размещения действии межатомных сил изменяет параметры кристаллической решетки. Увеличение перехода элементарной ячейки с 0,402 нм до 0,405 нм наблюдается для НЧ алюминия. Подобное размещение атомов в элементарных ячейках, размер и форма самих ячеек характерны для НЧ серебра, золота и платины. Снижение параметров решетки способствует увеличению поверхностной энергии.

Рост поверхностной энергии ( $\Delta G_s$ ) наблюдается при переходе от более плотных к менее плотным кристаллическим решеткам. Процесс имеет место для НЧ: Gd, Ti, Er, Eu, Yb (диаметром менее 5 нм). Наблюдается структурное превращение от гексагональной плотной

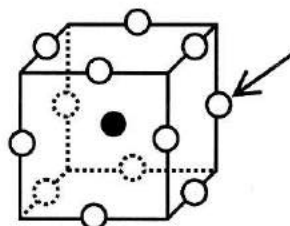


Рис. 2.4. Гранецентрированная элементарная кубическая ячейка, построенная вокруг центрального атома (затемнен) и 12 его окружающих атомов.

упаковки к гранецентрированной кубической решетке. На избыточную поверхностную энергию кристаллов ( $\Delta G_s$ , см. равенство 2.3) оказывают влияние дефекты – нарушение упорядоченного расположения частиц (атомов, ионов, молекул), характерного для идеального кристалла. Дефекты могут быть точечными, линейными и поверхностными. Точечные дефекты (один из них на рис. 2.4 показан стрелкой) возникают, когда в узлах решетки атомов отсутствует один атом, имеется примесный атом или происходит смещение атома в узлах решетки. Точечные дефекты – это устойчивое нарушение правильного расположения атомов или ионов в узлах кристаллической решетки, соответствующее минимуму потенциальной энергии кристалла.

Линейные и поверхностные дефекты именуются дислокацией и дисклинацией. Дислокация – это смещение кристаллической решетки, искажающее правильное расположение атомных кристаллографических плоскостей; дисклинация – векторное упорядочение структуры. Экстремальные условия образования НЧ (высокие или низкие температуры, значительная скорость процесса, воздействие мощных источников излучения и др.) вызывают изменения атомно-кристаллической структуры материалов, возникновение неоднородной деформации и неоднородного распределения компонентов и фаз на поверхности. В результате увеличивается смещение атомов и возникают точечные дефекты. При этом сокращается расстояние между атомами, происходит поверхностная дислокация – возникает избыточная поверхностная энергия  $\Delta G_s$ . Эта избыточная энергия – энергия поверхностных дефектов – пропорциональна их числу и проявляется в виде поверхностного натяжения.

Приведем расчетные значения избыточной (свободной) поверхностной энергии в виде поверхностного натяжения за счет дислокаций и дисклинаций Al и Cu. Результаты расчетов приведены ниже:

Наночастицы	Al	Cu
Размер, нм	100	200
Поверхностное натяжение за счет дислокации, Дж/м <sup>2</sup>	0,30	0,06
Поверхностное натяжение за счет дисклинаций, Дж/м <sup>2</sup>	0,41	0,09
Суммарное поверхностное натяжение, Дж/м <sup>2</sup>	0,71	0,15

Результаты расчетов, естественно, ориентировочные. Однако они показывают, что за счет дефектов кристаллической решетки поверхность НЧ приобретает значительную добавочную поверхностную энергию, равную примерно  $0,5 \text{ Дж/м}^2$  ( $500 \text{ мДж/м}^2$ ). Напомним, что поверхностное натяжение воды составляет примерно  $73 \text{ мДж/м}^2$ . Концентрация дефектов в наноматериалах настолько велика, что между дефектами возникает взаимодействие, которое способствует росту поверхностной энергии.

Кристаллические НЧ могут состоять из двух и более фаз. Энергия Гиббса двухфазовой наночастицы будет складываться из поверхностной  $\Delta G_n$  и объемной  $\Delta G_{об}$  частей. Устойчивость фазы 1 при данной температуре по сравнению с макрообъектами фазы 2 определяется условием:

$$\Delta G_{об1} < \Delta G_{об2}.$$

Для наноразмерных частиц с учетом их поверхностных свойств можно написать:

$$\Delta G_{об1} + \Delta G_n < \Delta G_{об2} + \Delta G_n. \quad (2.20)$$

В соответствии с условием (2.20) в составе НЧ более устойчивой будет фаза 2. Различные типы дефектов решетки могут прервать движение электронов проводимости и ограничить таким образом длину их свободного пробега. Распространены двумерные дефекты – это границы зерен, дефекты упаковки, свободные поверхности кристаллов. Пустое пространство, микротрещины могут служить примерами трехмерных дефектов. Все эти дефекты вызывают рассеяние электронов и ограничивают электропроводимость. Поверхностная энергия значительно больше объемной, можно предположить деформацию кристалла, при которой реализуется изменение кристаллической структуры по сравнению с массивным образцом. Это приведет к более плотной поверхностной упаковке кристаллов и, в конечном счете, к росту поверхностной энергии.

Кристаллические НЧ неоднородны по объему. Так, НЧ алмаза, полученные детонационным способом, имеют следующую структуру:

- алмазное ядро размером 4–6 нм, в котором находится от 70 до 90% атомов углерода;

- переходная углеводородная оболочка рентгеноаморфной структуры углерода толщиной 0,4–1,0 нм, в которую может входить до 30% атомов углерода;

- поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода могут находиться и другие гетероатомы (N, O, H), образующие функциональные группы; причем атомы азота достаточно равномерно распределены по всем слоям и даже на поверхности.

Итак, дефекты кристаллической структуры ( $\Delta G_s$ ) вносят весомый вклад в дополнительную поверхностную энергию. Помимо этого, сама кристаллическая структура является источником повышенного избытка поверхностной энергии НЧ ( $\Delta G_s$ , равенство 2.3).

Кристаллические НЧ гетерогенны, т.е. состоят из нескольких фаз. Зерна кристаллических НЧ формируют своеобразную границу раздела фаз. Граница зерен представляет собой разупорядоченные двумерные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний.

Для металлов и сплавов значение поверхностного натяжения на границе зерен составляет  $0,3\text{--}1,5 \text{ Дж/м}^2$ . Более низкие значения имеют образцы, полученные кристаллизацией из аморфного состояния (Ni-P, Se).

Дополнительный избыток поверхностной энергии ( $\Delta G_s$  в виде поверхностного натяжения) в значительной мере определяется величиной зерен кристалла. Различают мелкозернистые и крупнозернистые НЧ. Мелкозернистые НЧ отличаются от крупнозернистых кристаллических веществ не только малым размером зерен нанокристаллов, но и чрезвычайно развитой границей раздела между ними. Наличие зерен сообщает НЧ гетерогенность, которая включает кристаллическую фазу и приграничную область с разупорядоченной структурой. Ширина пограничной области оценивается на уровне 1 нм, причем в этой области может содержаться до 50% атомов от общего числа атомов в составе НЧ.

Структура приграничной области отличается от структуры объемной фазы. Эта область характеризуется произвольным размещением атомов и отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка (порядок – это упорядоченность в расположении структурных частиц: ионов, атомов, молекул), и их определенной ориентацией. Упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют

ближним порядком, а повторяющиеся на более значительных расстояниях – дальним порядком. В приграничных областях зерен кристалла скапливаются дефекты, включая дислокации, и накапливается напряжение – как результат взаимодействия между зернами кристалла. Поверхностная энергия и энергия дефектов могут быть сопоставимы по порядку величины. Дополнительный избыток поверхностной энергии  $\Delta G_c$  (см. равенство 2.3) для зерен кристалла можно связать с межзеренным поверхностным натяжением: Концентрация дефектов и избыточная поверхностная энергия, возникающая в результате межзернистого взаимодействия – важные факторы, определяющие поверхностные свойства НЧ. Наблюдаются более низкие значения межзеренного поверхностного натяжения для НЧ Ni–P и Se, полученных кристаллизацией из аморфного состояния. Зависимость концентрации дефектов  $c$  от размера НЧ в единицах  $r/h$  ( $r$  – радиус НЧ,  $h$  – толщина поверхностного слоя НЧ) показана на рис. 2.5. Максимум на кривой проявляется при  $r/h = 20$ , что соответствует размеру НЧ 10–30 нм. Именно частицы такого размера обладают наибольшей концентрацией дефектов и максимальной межзернистой избыточной энергией.

Дополнительный избыток энергии ( $\Delta G_c$ , см. равенство 2.3) для зерен кристалла можно связать с межзеренным поверхностным натяжением:

$$\Delta G_c = \sum \beta_{ik} \cdot \sigma_{ik}, \quad (2.20)$$

где  $\beta_{ik}$  – число  $i$ -того и  $k$ -того контакта между зернами кристалла;  $\sigma_{ik}$  – межзеренное поверхностное натяжение.

Значения межзеренной поверхностной энергии  $\Delta G_c$  (в расчете на моль НЧ, т.е. Дж/моль) для некоторых НЧ:

Метод получения	Рекристаллизация			Кристаллизация	
Объекты	TiO <sub>2</sub>	Pt	Cu	Ni–P	Se
Диаметр НЧ, нм	34–76	8–50	40–100	6,5–60	9–22
Межзеренная поверхностная энергия, Дж/моль	1,28–1,75	1,0–1,10	≈0,72	0,16–0,47	0,27–0,32

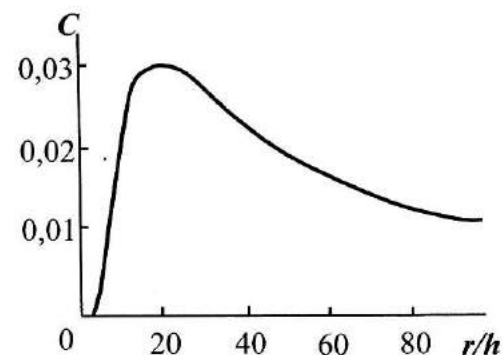


Рис. 2.5. Зависимость концентрации дефектов  $c$  от относительного размера НЧ  $r/h$ .

Таким образом, кристаллическая структура НЧ определяет в значительной мере дополнительную поверхностную энергию (в соответствии с равенствами 2.1 и 2.3).

## 2.5. Квантовые эффекты

Особые поверхностные свойства НЧ связаны с квантовыми эффектами. Квантовые эффекты проявляются в отношении большого числа элементарных частиц. Система, состоящая из множества частиц, описывается при помощи одной волновой функции, которая зависит от координат всех частиц и всех других величин, определяющих состояние каждой частицы. Напомним, что волновая функция в квантовой механике (или амплитуда вероятности, вектор состояния) – это величина, полностью описывающая состояние микрообъекта (атома, молекулы, электрона, протона) и вообще любой квантовой системы.

Квантовые эффекты определяются положением и движением микрочастиц (электронов в атомах, атомов в молекулах, атомных ядер элементарных частиц). В квантовой механике соблюдается принцип суперпозиции – суммирование двух или более составляющих квантового эффекта. Квантовые эффекты флуктуационны, т.е. изменяют-



ся со временем и характеризуются статистическим разбросом. Они проявляются в виде квантовых точек, плоскостей и проволок. Квантовые точки – это своеобразные пирамиды из 50–100 атомов одного материала, размещенного в монокристалле другого материала. Квантовые точки также называют «искусственными атомами», поскольку их размеры составляют 1–10 нм. Ввиду малости величины квантовой точки и на ее основе можно строить различные полупроводниковые устройства, принцип работы которых основан на квантовых размерных эффектах. Электронный спектр идеальной квантовой точки соответствует электронному спектру одиночного атома, хотя реальный квантовый объект может состоять из сотен атомов.

Работа русского ученого Ж.И. Алферова «Фундаментальное исследование процесса формирования и свойств гетероструктур с квантовыми точками и создание лазеров на их основе» отмечена Нобелевской премией. Квантовая плоскость – это многослойная структура из тонких пленок, каждая толщиной в один атом. Она позволяет изменять свойства электронов внутри квантовой плоскости и варьировать физическими и химическими свойствами веществ. Квантовые проволоки – это совокупность квантовых точек, нанесенных с помощью сканирующего микроскопа на кристалл, что позволяет резко менять свойства кристаллов, в том числе и их электропроводность.

Следует отметить, что квантовые точки и квантовые проволоки создаются по принципу отсечения всего лишнего, т.е. удаления объемных частей вещества, после которого остаются наноразмерные проволоки и точки. Ограничение длины свободного пробега электронов НЧ небольшого размера, разделенных в наноматериале межфазными границами, является причиной возникновения квантоворазмерных эффектов. По мере уменьшения размера металлических НЧ увеличивается вероятность образования дискретных уровней, формирования электронного состояния и повышения энергии перехода электрона с одного уровня на другой. Квантоворазмерные эффекты реализуются тогда, когда геометрические размеры НЧ становятся соизмеримы с длиной волны де Бройля ( $\lambda$ ) и длиной свободного пробега электронов:

$$\lambda = h/mv, \quad (2.21)$$

где  $h$  – постоянная Планка  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $m$  – масса электрона,  $v$  – скорость электрона.

Для обычных наноразмерных тел длина волны настолько мала, что исключает их волновые свойства. Подобные свойства проявляются при значительном уменьшении размеров и массы частиц, т.е. для НЧ. Так, длина волны электрона находится в пределах 2–4 нм, а длина свободного пробега может достигать 100 нм, что соответствует размеру НЧ. При помощи формулы (2.21) определяется размер квантового эффекта. Кроме формулы (2.21) длина волны свободного пробега де Бройля для электронов определяется следующей формулой:

$$\lambda = h/(2m_e E)^{0.5}, \quad (2.22)$$

где  $m_e$  – эффективная масса электрона,  $E$  – энергия Ферми, примерно 10 эВ.

Для металлических НЧ, когда  $\lambda < 1$  нм, квантово-размерные эффекты не наблюдаются.

Для полупроводниковых НЧ эффективная масса электрона на два порядка меньше по сравнению с металлическими;  $\lambda$  в пределах 10–100 нм, что характерно для коллоидных НЧ (см. рис. 1.11). Благодаря малой эффективной массе электронов и высокой их подвижности в полимерах и полуметаллах (в частности, в отношении висмута) возникает размерный эффект. Так, пик электрического сопротивления висмута, нормированного на комнатную температуру, при диаметре НЧ 48 нм соответствует переходу от полуметаллической фазы к полупроводниковой.

Когда размеры кристалла по порядку величины приближаются к длине волны де Бройля, кластеры металлов могут обретать новые электронные свойства. Подобные свойства характеризуются высокой оптической поляризуемостью и нелинейной электропроводностью.

Итак, причин, вызывающих дополнительный избыток поверхностной энергии НЧ, более чем достаточно. К их числу относятся размерный эффект, кристаллическая структура и квантовый эффект.



## Глава 3 Получение наночастиц

### 3.1. Классификация способов получения НЧ

НЧ получают главным образом синтетически, т.е. искусственным путем. В основу классификации способов получения НЧ могут быть положены:

- в соответствии с традиционно применяемыми в коллоидной химии – диспергирование и конденсация или в соответствии с представлением физиков – получение по методам «сверху вниз» и «снизу вверх»;
- комбинированные;
- специфические, характерные только для НЧ и НС.

Основные способы получения НС представлены на рис. 3.1.

С позиции коллоидной химии особенность основных способов получения НЧ диспергированием и конденсацией схематически представлена на рис. 3.2.

Способы получения НЧ, представленные на рис. 3.2, можно рассматривать в зависимости от размеров исходных веществ и получаемых НЧ, а именно: «сверху вниз» – от более крупных к мелким частицам (переход 3–2, а) и «снизу вверх» – от мелких частиц к более крупным (переход 1–2, б).

Способ получения по принципу «снизу вверх» (подразумевается получение нанообъектов из отдельных атомов и молекул) получил широкое развитие в нанотехнологии.

Казалось бы, что два подхода: «снизу вверх» и «сверху вниз» прямо противоположны. В действительности они дополняют друг друга.

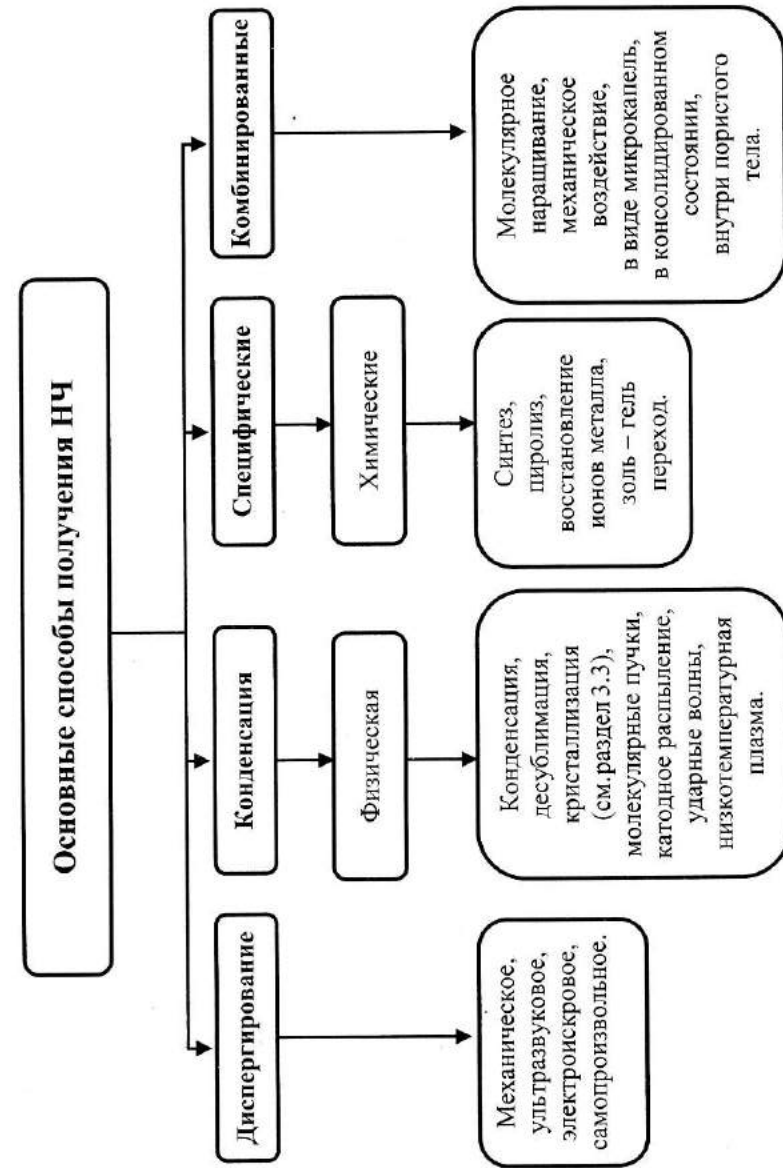


Рис. 3.1. Характеристика основных способов получения НЧ.

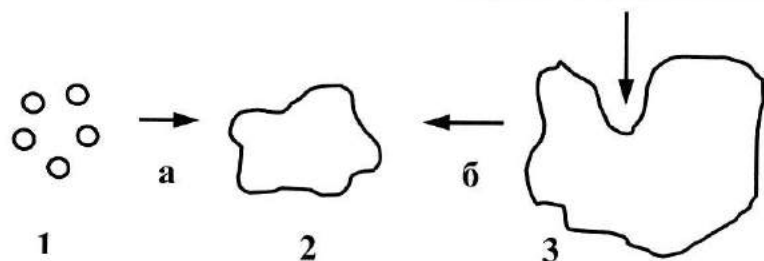


Рис. 3.2. Способы получения НЧ: а – конденсацией (1, 2 – «снизу вверх»), б – диспергированием (3, 2 – «сверху вниз»).

При использовании технологии «сверху вниз» сохраняется структура исходного материала. При формировании НЧ по принципу «снизу вверх» свойства НЧ могут отличаться от свойств, числа и взаимного расположения исходных элементов (атомов, молекул).

Диспергирование и конденсационные способы давно применяются в коллоидной химии. Например, основной технологический процесс мукомольно-крупяного производства связан с диспергированием. Конденсационный способ реализуется при производстве сахара. Диспергирование лежит в основе получения цемента и других строительных материалов.

Отличительной особенностью ранее применяемых способов является то, что они сопутствуют производственному циклу и органически связаны с технологическим процессом производства. НЧ имеют свои особенности, и в производственных циклах используют принципиально новые технологии и аппаратное оформление; в этом порой заключается их существенное отличие от ранее применяемых способов, в том числе и в пищевой промышленности. Подробно классификация способов получения НЧ представлена на рис 3.1. Физиками разработаны другие основы для подобной классификации. В частности, предложена классификация с учетом принципов «сверху вниз» и «снизу вверх».

Обратимся к рис 3.3. Разработанная физиками для нанотехнологии, подобная классификация способов получения НЧ может быть оправдана, однако в ней не учитывается коллоидно-химическая осно-

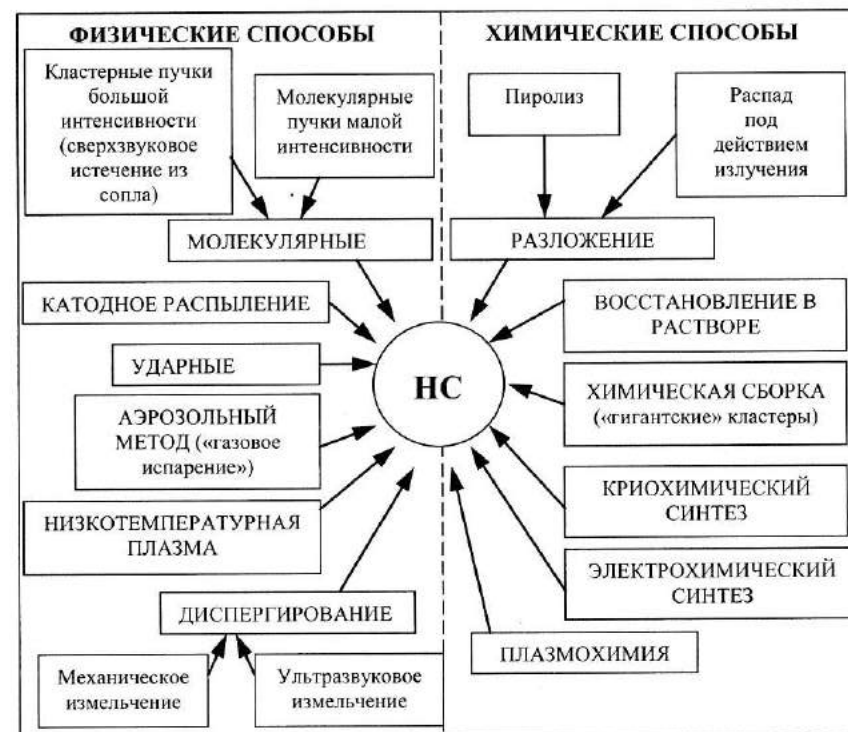
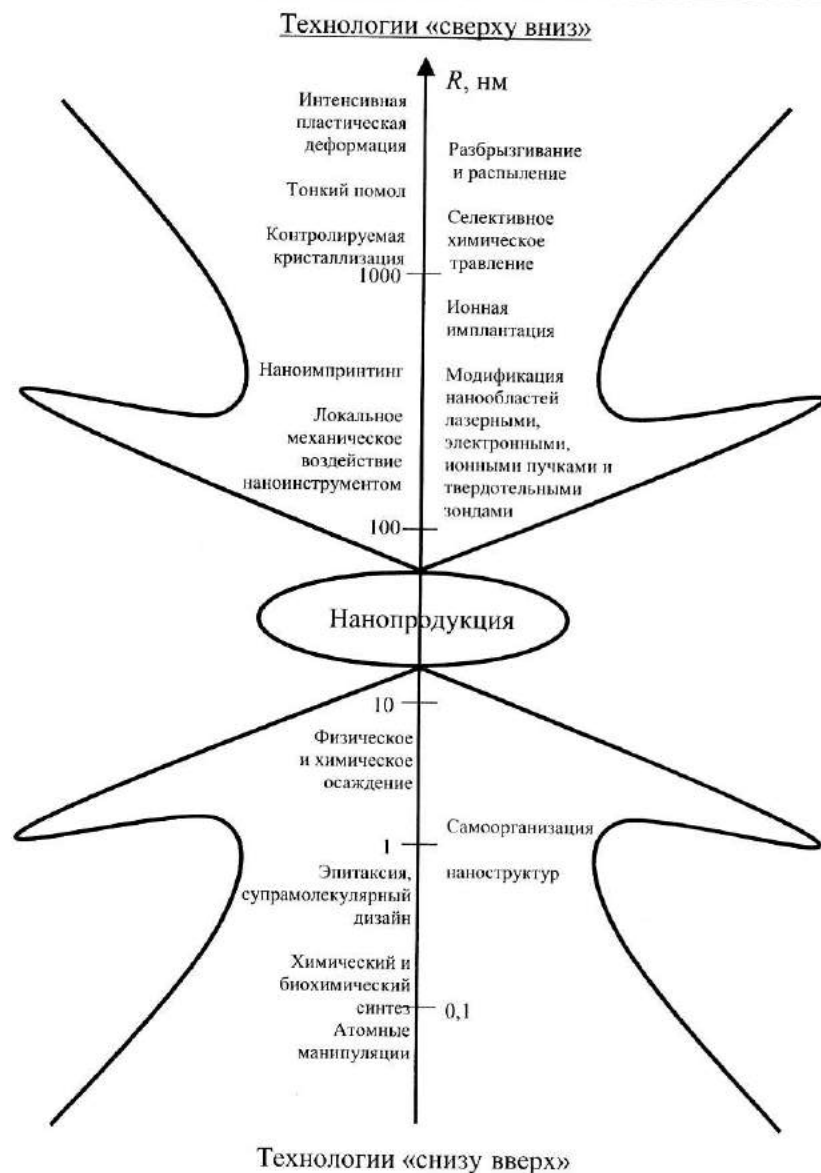


Рис. 3.3. Классификация способов получения наносистем.

ва применяемых способов и элементарные акты процесса. Так, в одной «упряжке» рассматриваются деформация, помол (диспергирование) и кристаллизация, имеющие диаметрально противоположные основы образования НЧ.

На рис. 3.4 приведена еще одна разработанная физиками классификация способов получения НС. Подобная классификация не лишена оснований. Тем не менее она грешит неточностями с позиции коллоидной химии, т.е. получения НЧ в качестве дисперсной фазы дисперсных систем. Кроме того, не охвачена вся палитра применяемых способов получения НЧ. На рис. 3.4 отсутствует разграничение способов получения НЧ диспергированием и конденсацией. Так, к физическим способам относятся аэрозольный (газовое испарение с последующей



**Рис. 3.4.** Некоторые нанотехнологии в рамках двух диаметрально противоположных подходов.  $R$  – характеристический размер структуры.

конденсацией) и молекулярные пучки. По существу и в соответствии с классификацией, принятой в коллоидной химии (рис. 3.1), они относятся к конденсационным способам. Наряду с конденсационными способами диспергирование также относят к физическим методам.

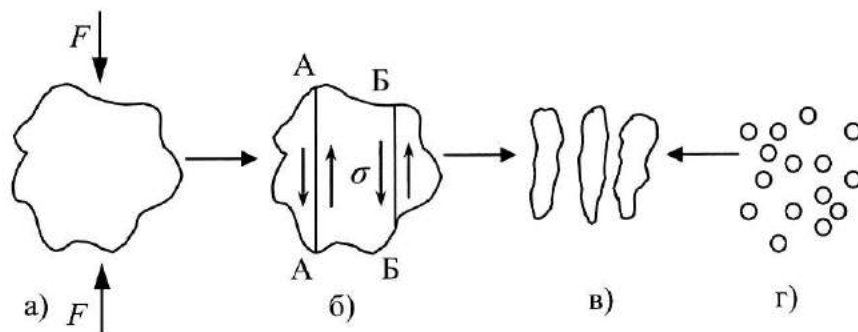
Следует иметь в виду, что на рис. 3.1, а так же на рис. 3.2–3.4 речь в основном идет о получении отдельных НЧ. Однако значительное число НЧ может находиться в консолидированном состоянии, образуя структурированные наноматериалы. Особенности подобных наноматериалов будут рассмотрены в разделе 7.2.

Итак, в дальнейшем мы будем руководствоваться классификацией способов получения НЧ на основе принципов коллоидной химии. Подобная классификация представлена на рис. 3.1.

### 3.2. Диспергирование «сверху вниз» и конденсация «снизу вверх»

Диспергирование и конденсационные способы получения НЧ в принципе отличаются от используемых в коллоидной химии. Эти принципиальные отличия заключаются в применении новых способов для получения НЧ. Значительно возросло число вариантов их реализации и аппаратное оформление. Все способы диспергирования (механическое, ультразвуковое, применение ударных волн, вибрация и др.) по существу сводятся к одним и тем же процессам: деформации макротел, потере механической прочности и образованию множества частиц, в том числе и наноразмерных. Рассмотрим схематический процесс диспергирования применительно ко всем реализующим его способам (рис. 3.5).

Несмотря на различное аппаратное оформление, все способы диспергирования имеют нечто общее. В любом случае необходимо внешнее воздействие, которое обозначено на рис. 3.5 как сила  $F$ . Процесс диспергирования можно представить в виде деформации (рис. 3.5, б) и релаксации. Деформация характеризуется ответной реакцией твердого тела (условно стадия а, рис. 3.5). Релаксация предполагает распределение поглощенной энергии в объеме твердого тела и возникновение за счет силы  $F$  внутренних напряжений  $\sigma$ , приводящих к его дроблению.



**Рис. 3.5.** Возможные стадии (упрощенная схема) образования НЧ диспергированием: а – исходное вещество; б – возникновение внутренних напряжений; в – образование зерен; г – дробление до наноразмерных частиц.

Возможны и другие механические воздействия, такие как истирание, раскалывание и раздавливание.

В результате механического воздействия создается поле напряжения (рис. 3.5, б). Релаксация напряжений сопровождается выделением теплоты, образованием поверхности разрушения и возникновением различных дефектов. По мере увеличения времени внешнего воздействия происходит постепенный переход от релаксации, обусловленной выделением теплоты, к релаксации, связанной с разрушением материала и появлением структур различной природы. Релаксация может быть вызвана химической реакцией, инициируемой прямым возбуждением и разрывом связи внутри тела. Деформация первоначально локализуется в плоскостях сдвига (А-А, Б-Б, рис. 3.5, б), содержащих большое число дислокаций с высокой плотностью. При достижении определенного уровня напряжения эти дислокации могут образовывать межкуристаллические зерна (рис. 3.5, в). В последующем (рис. 3.5, г) эти зерна переходят в наночастицы.

Представленный на рис. 3.5 механизм диспергирования несколько условен и упрощен. Фактически подобный процесс более сложный и во многом зависит от особенностей исходного материала и его

кристаллической структуры. В кристаллах под действием механического воздействия возникают упругие напряжения. Накопленная при этом энергия вызывает ряд процессов, а именно, колебательное и электронное возбуждение, ионизацию, разрыв химических связей, миграцию и перегруппировку атомов и ионов. Подобные процессы приводят к возникновению и накоплению дефектов кристаллической решетки, образованию трещин и их распространению внутри кристаллов и завершаются разрушением кристаллов и измельчением частиц исходного вещества. Часть упругих напряжений вызывает тепловую энергию, и температура в зоне размельчения заметно повышается. Нагрев способствует обратному процессу – рекристаллизации вещества и «залечиванию» дефектов, что препятствует дальнейшему измельчению. Для этой цели получение НЧ проводят в гетерогенных смесях.

Диспергированию может подвергаться смесь веществ различной твердости. На первой стадии диспергирования компонент с большей твердостью выступает в качестве измельчителя, что интенсифицирует процесс измельчения более мягкого компонента. В свою очередь на следующих стадиях мягкий компонент выполняет функции поверхностно-активного вещества и способствует диспергированию более твердого компонента за счет проникновения в трещины кристаллов и раскалывающего действия. В общем случае диспергирование гетерогенных смесей способствует образованию НЧ. В результате более твердые компоненты могут быть разделены тонкими прослойками (толщиной в несколько нанометров) мягкого компонента. Подобный результат получен в бинарных металлических системах Cr–Fe, Ni–Ti, Ce–Yb. При диспергировании смеси Cu–Cr, Co–Cu получены НЧ, в основе которых твердым компонентом будут НЧ Cu и Co.

Остановимся подробнее на некоторых способах диспергирования, представленных на рис. 3.6. Механическое диспергирование может осуществляться на основе планетарного принципа (рис. 3.6, а), путем вращения шаров в объеме вещества, и на основе вибрационного принципа (рис. 3.6, б) за счет вибрации корпуса и движения шаров. Например, диспергированием в шаровой мельнице получают НЧ боридов железа ( $\alpha$ -Fe) со средним значением размера кристаллов около 8 нм. Диспергирование титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) в планетарной мельнице позволило получить НЧ размером 5–25 нм.



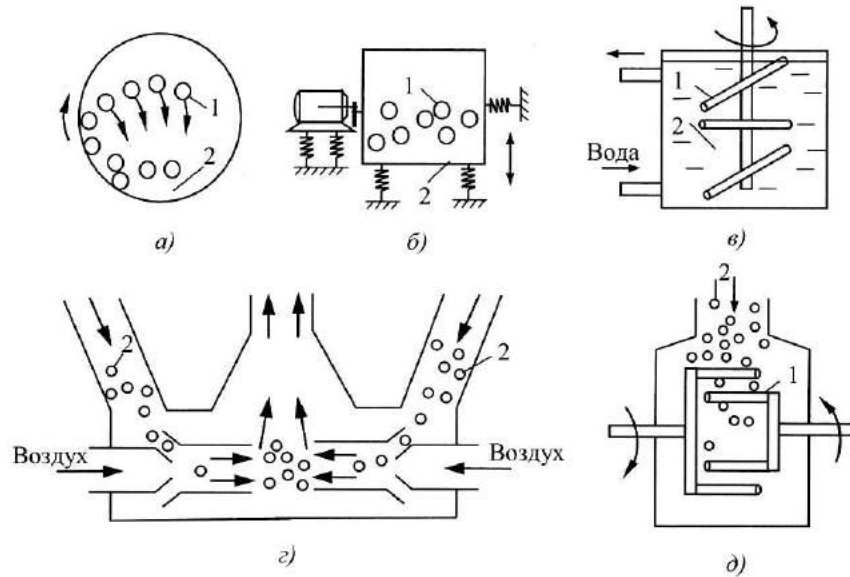


Рис. 3.6. Принципиальная схема мельниц для получения НЧ диспергированием: а – шаровая мельница, б – вибромельница, в – с вращающимися «пальцами», г – струйная мельница, д – с вращающимися навстречу «пальцами». 1 – шары, или «пальцы»; 2 – исходный материал, подвергающийся диспергированию.

По П.А. Ребиндеру, работа диспергирования  $W_d$  расходуется на образование новой поверхности ( $W_n$ ), упругую ( $W_y$ ) и пластическую ( $W_{пл}$ ) деформации и кинетическую энергию диспергируемых частиц ( $W_k$ ), т.е.

$$W_d = W_n + W_y + W_{пл} + W_k. \quad (3.1)$$

Коэффициент полезного действия ( $K$ ) равен:

$$K = W_n / W_d = W_n / (W_k + W_y + W_{пл}). \quad (3.2)$$

При диспергировании КПД (коэффициент полезного действия) обычно составляет несколько процентов. Это означает, что подавляющая часть внешней энергии затрачивается на побочные процессы, не связанные с образованием НЧ. Результат диспергирования можно представить в виде степени диспергирования  $\alpha$ , которая равна:

$$\alpha = B_{yd}^n / B_{yd}^k, \quad (3.3)$$

где  $B_{yd}^n$ ,  $B_{yd}^k$  – начальная (до диспергирования) и конечная (после диспергирования) удельная поверхность частиц (см. уравнение 1.3).

Приведем пример, когда исходный размер частиц (рис. 3.2, б) равен 10 см, а в результате диспергирования получены наноразмерные частицы диаметром 10 мкм и наночастицы диаметром 10 нм. Сопоставим степень диспергирования этих объектов. В соответствии с формулой (3.3) степень диспергирования равна:

$$\alpha = B_{yd}^n / B_{yd}^k = (d_n / d_k)^2.$$

В нашем примере степень диспергирования изменяется от 100 (для наноразмерных частиц) до  $10^{14}$  (для НЧ). Естественно, с изменением размеров исходного материала и НЧ степень диспергирования будет изменяться, но в любом варианте степень диспергирования для полученных НЧ в сотни тысяч раз превышает степень диспергирования наноразмерных частиц. Скорость диспергирования можно представить как изменение степени диспергирования  $\alpha$  по аналогии с уравнением скорости химической реакции первого порядка:

$$d\alpha/dt = K_d \cdot \alpha, \quad (3.4)$$

где  $\tau$  – время диспергирования;  $K_d$  – константа скорости диспергирования, равная  $K_d = K_p N / V$  ( $N$  – мощность диспергирующего аппарата);  $K_p$  – величина, характерная для данного вещества;  $V$  – объем диспергируемого материала. Если  $B_{yd}^n$  много больше  $B_{yd}^k$  и значительно превышает  $B_{yd}$ , то уравнение (3.4) можно представить в виде:

$$K_d = 1/\tau \ln(B_{yd}^n / B_{yd}^k). \quad (3.5)$$

Константа  $K_d$  зависит от структурно-механических свойств диспергируемых тел (модули Юнга и сдвига, твердость и др., см. раздел 7.2). Максимально получаемая удельная поверхность может быть оценена на основе фундаментальных параметров твердого тела. Если принять исходный материал до диспергирования и НЧ после диспергирования в шарообразном виде, то можно уравнение (3.5) представить следующим образом:

$$K_d = 1/\tau \ln(r_n / r_k)^2, \quad (3.6)$$

где  $r_k$ ,  $r_n$  – начальный (до диспергирования) и конечный (после диспергирования) радиус частиц. Время диспергирования довольно продолжительное.

На рисунке 3.7 приведены кинетические кривые, характеризующие изменение среднего размера зерна как функции времени размола.

Примерно после 10 часов размола уменьшение размера зерен прекращается, и дальнейшее воздействие не приводит к измельчению структуры. Это время является критическим и для внутреннего напряжения. Снижение внутреннего напряжения в процессе размола обусловлено уменьшением среднего размера зерна и переходом в нанометрическую область. Оптимальный размер зерна можно определить из следующего отношения:

$$d_{sp} = \frac{3 \cdot G \cdot b}{(1 - \nu_p) \cdot H}, \quad (3.7)$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор, показывающий напряжение;  $\nu_p$  – коэффициент Пуассона;  $H$  – твердость материала (см. раздел 7.2).

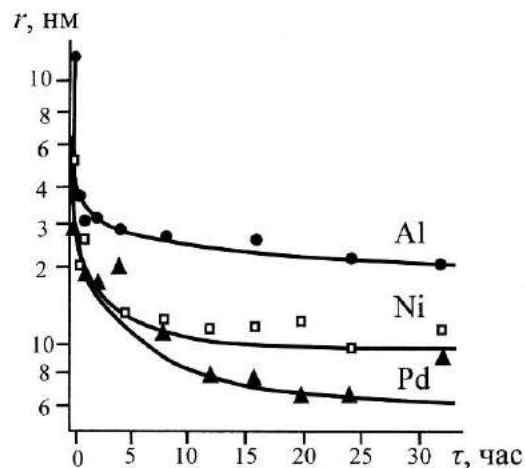


Рис. 3.7. Зависимость размера зерна от времени размола.

Следует обратить внимание, что минимальный размер НЧ зависит от упругих свойств материала (модуль сдвига и коэффициент Пуассона), а также твердости исходного материала.

Для получения НЧ механическим диспергированием применяют различные типы мельниц. При измельчении твердого тела могут конкурировать два процесса – снижение размера частиц и его увеличение путем агрегации образовавшихся НЧ. В связи с этим определяют оптимальное время диспергирования, т.е. время, когда предотвращается процесс агрегирования. Соотношение процессов диспергирования – агрегирования можно изменить, варьируя температуру, добавлением ПАВ и другими способами. В некоторых случаях для практических целей (например, для получения керамики), напротив, необходимо интенсифицировать процесс агрегирования с тем, чтобы в дальнейшем реализовать спекание НЧ и образование монолитной пленки.

Для получения компактных нанокompозитов перспективным является высокотемпературное спекание нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен спрессованных образцов, когда процесс спекания протекает достаточно быстро при относительно низкой температуре (менее  $0,5T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления). Следует учесть, что нанокристаллические порошки плохо прессуются, а традиционные методы прессования порой не приводят к достаточно высокой плотности. Причина плохой прессуемости нанопорошков – аутогезия, т.е. взаимодействие между НЧ, которая резко возрастает с уменьшением размера частиц.

Дадим краткую характеристику некоторых способов диспергирования, перечисленных на рис. 3.1. Ультразвуковое диспергирование в жидкой среде происходит вследствие кавитации. Это явление основано на разрыве сплошности жидкости под действием ультразвука и образовании газовых каверн, или полостей. При их захлопывании резко повышается давление и возникают ударные волны, приводящие к разрушению твердых тел. Давление при захлопывании полостей может достигать нескольких мПа (мегапаскалей). Напомним, что нормальное атмосферное давление равно  $1,03 \cdot 10^5$  Па, т.е. примерно 100 кПа. Оно эквивалентно частоте ультразвуковых колебаний в пределах 100–200 кГц. В отличие от механического ультразвуковое диспергирование позволяет получать эмульсии и твердые НЧ, в том числе и метал-

лические, с узким (близким к монодисперсному) распределением частиц по размерам.

Электрозвуковое диспергирование применяют главным образом для получения нанокapлей: истечение жидкости из сопла при ее разбрызгивании сопровождается воздействием электрического поля. В поверхностном слое происходит отталкивание одноименных зарядов, снижается поверхностное натяжение, что способствует диспергированию.

### 3.3. Конденсационные способы

Конденсационные способы получения НЧ реализуются в результате фазовых переходов, которые удобно представить в виде диаграмм состояния. Подобные диаграммы для воды и диоксида углерода представлены на рис. 3.8.

В основе конденсационных способов получения НЧ лежат фазовые превращения первого рода, которые на диаграмме (рис. 3.8) представлены в виде:

- 1, жидкость – твердое тело (кристаллизация);

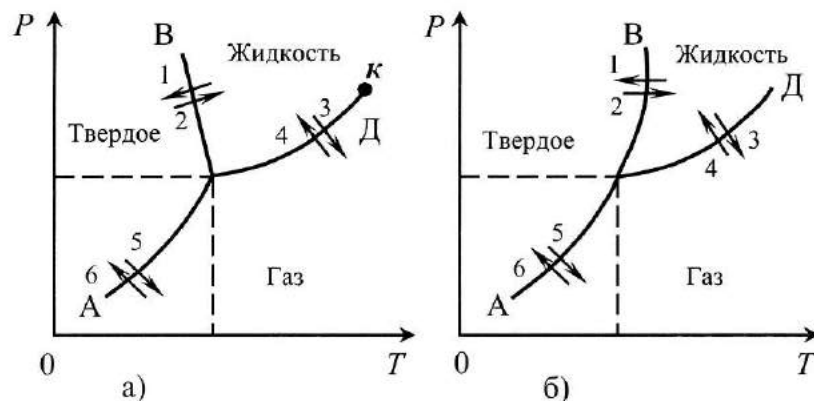


Рис. 3.8. Диаграммы состояния воды (а) и диоксида углерода (б) без соблюдения масштаба. Фазовые переходы: 1 – затвердевание (кристаллизация), 2 – плавление, 3 – испарение, 4 – конденсация, 5 – сублимация, 6 – десублимация.

- 4, пар (газ) – жидкость (собственно конденсация);
- 6, пар (газ) – твердое тело (десублимация).

Как и собственно конденсацию, кристаллизацию и десублимацию также относят к конденсационным способам получения НЧ.

В любом варианте этих фазовых превращений происходит процесс зарождения новой фазы (зародышеобразование), формирование и рост образующейся фазы. В процессах кристаллизации из жидкой и газообразной фазы, полиморфных и других фазовых превращений в твердых телах большую роль играют образование зародышей новой фазы и их последующий рост.

Различают гомогенное и гетерогенное фазообразование. Гетерогенным считается процесс с участием уже существующих неоднородностей в исходной фазе или на контактирующих с ней поверхностях. Это могут быть пылинки, пузырьки газа в жидкости, электрически заряженные объекты, шероховатости стенок сосуда. В отсутствие этих возмущений зародышеобразование называют гомогенным. Первичным является процесс с гомогенным зародышеобразованием. При рассмотрении гомогенного зародышеобразования предполагают, что происходит зарождение и рост новой фазы. Частицы новой фазы будут отделены от материнской фазы границей раздела, характеризующейся определенной поверхностной энергией, и приобретут сферическую форму.

Переход атомов и молекул через межфазную границу сопровождается изменением их химического потенциала  $\mu$ . Чем больше атомов  $N$  перейдет в новую фазу, тем сильнее изменится химический потенциал.

Напомним, что химический потенциал является фактором любого физического процесса. Он равен отношению изменения энергии Гиббса к изменению числа молей компонента ( $n$ ) при неизменном числе молей других компонентов ( $n_i$ ) и параметров состояния ( $P, T$ ), т.е.:

$$\mu = \left( \frac{dG}{dn} \right)_{n_i, P, T}$$

Самопроизвольный процесс идет от большего химического потенциала к меньшему. В отношении конденсационных способов это означает, что исходные компоненты (газ, раствор) должны иметь больший химический потенциал, чем образовавшиеся наночастицы.

Самопроизвольные процессы протекают в направлении, понижающем термодинамический потенциал. В конденсированном состоянии химический потенциал атомов и молекул ниже, чем в газе, растворе или расплаве. Поэтому необходимым условием фазового перехода в этом случае является пересыщение и переохлаждение системы ниже линии равновесия пар – жидкость или жидкость – твердое тело. Однако центры кристаллизации должны иметь размер больше некоторого критического значения  $R_K$ , чтобы затравочный кристаллик начал расти, а не растворяться. Это видно из анализа простейшей модели зародыша, учитывающей выигрыш свободной энергии благодаря образованию новой фазы и проигрыш из-за появления поверхности раздела и связанной с ней дополнительной энергией (рис. 3.9).

Для сферического зародыша свободная энергия нарастает как  $R^3$ , а поверхностная – как  $R^2$ . Их разность – свободная энергия системы ( $G$ ) представляет собой кривую с максимумом. Для реальных веществ этот максимум находится в области размеров от одного до десятков нанометров, что соответствует числу атомов/молекул в зародыше от нескольких единиц до нескольких тысяч. Так, например, кристалли-

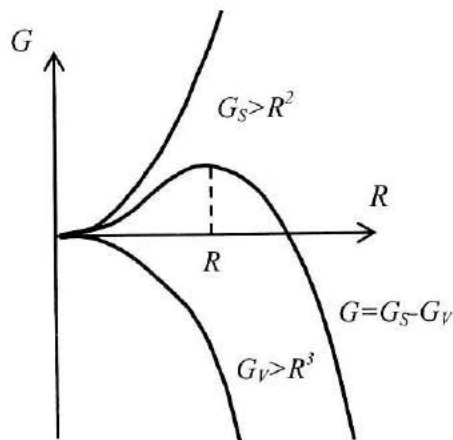


Рис. 3.9. Зависимость свободной энергии зародыша новой фазы  $G$  от его размера  $R$ :  $G_S$  – поверхностная энергия;  $G_V$  – выигрыш в объемной энергии;  $R_K$  – критический размер зародыша.

ческий зародыш льда в переохлажденной воде содержит порядка 100 молекул  $H_2O$ , для большинства металлов в жидкой фазе –  $10^2 \dots 10^3$  атомов, а в паровой фазе – несколько десятков. Зародыши с размером  $R_K$  называются критическими, поскольку выживают только те из них, которые достигают размеров  $R > R_K$ , после чего начинается их рост. Зародыши с  $R < R_K$  в массе своей растворяются и испаряются в окружающей среде.

Представленная модель гомогенного зародышеобразования описывает начальную стадию фазового перехода лишь в самых общих чертах. Реально этот процесс значительно сложнее. Малоатомные зародыши обладают определенной степенью упорядоченности, зачатками кристаллографической структуры, а следовательно, и анизотропией свойств. Это влечет за собой отклонение формы зародыша от сферической. Поверхностная энергия разных граней не совпадает друг с другом и отличается в общем случае от поверхностной энергии макроскопической поверхности твердого тела. Значительно осложняется ситуация в случаях, когда новая фаза начинает формироваться внутри твердой матрицы. Новая и старая фазы отличаются плотностью упаковки (занимаемым объемом), кристаллографической симметрией, коэффициентами термического расширения. В результате возникают упругие напряжения, дефекты упаковки.

До начала гомогенного возможно гетерогенное зарождение на различных неоднородностях в переохлажденной среде или на стенках сосуда. Размеры этих неоднородностей должны быть сопоставимы с  $R_K$ , т.е. лежать в наноразмерной области. Это означает, что создание новых искусственных центров кристаллизации, устранение старых или изменение их размеров приведет к существенному изменению условий кристаллообразования.

Несмотря на разнообразие и многообразие конденсационных способов, суть их одна и та же: происходит пересыщение концентрации растворенного вещества или давления пара по сравнению с равновесным состоянием и возникает степень пересыщения  $\beta > 1$ , которая равна:

$$\begin{aligned} \beta_n &= P/P_s \text{ при конденсации пара,} \\ \beta_{xc} &= C/C_s \text{ при кристаллизации,} \end{aligned} \quad (3.8)$$



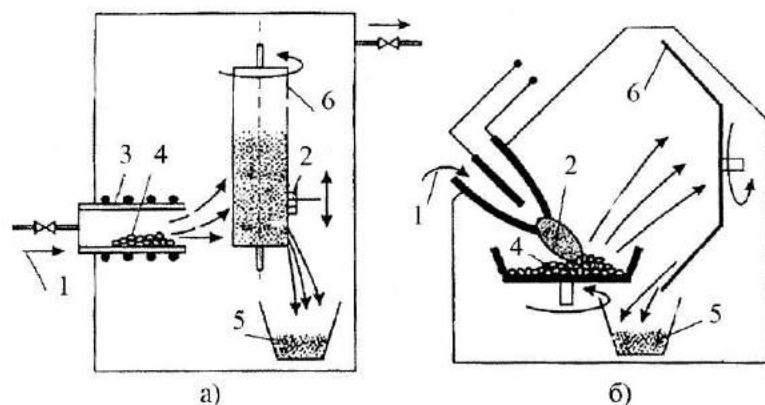
где  $P$  – парциальное давление пара;  $C$  – концентрация растворенного вещества в пересыщенном состоянии;  $P_s$  – равновесное давление насыщенного пара и  $C_s$  – равновесная концентрация.

Пересыщение, в частности, достигается при контакте пара или раствора со средой, характеризующейся меньшей температурой. В результате образуются золи или аэрозоли (рис. 1.12, в), а также слой или слои НЧ. Условно все конденсационные способы можно разделить на две группы – газофазные и плазменные. Схематически эти способы представлены на рис. 3.10.

При использовании газофазного способа (рис. 3.10, а) после нагрева (нагреватель 3), исходное вещество (4) испаряется, превращается в пар и подается на охлаждающее устройство (6). Там оно конденсируется до образования НЧ, которые попадают в сборник (5).

При плазменном способе (рис. 3.10, б) испарение исходного вещества происходит в плазме (4). Конденсация идет на охлажденной поверхности (6), а образующиеся НЧ попадают в сборник (5).

Рассмотрим более подробно и обобщенно способы, представленные на рис. 3.10.



**Рис. 3.10.** Схема газофазного (а) и плазменного (б) способов получения НЧ: 1 – поток воздуха, 2 – плазма, 3 – устройство для нагрева, 4 – исходный материал, 5 – НЧ, 6 – охлаждающее устройство.

Газофазным способом обычно получают изолированные НЧ, включающие металл, сплавы и полупроводники. Конденсацию парогазовой смеси проводят путем ее расширения или за счет контакта с холодной инертной атмосферой. Образование НЧ происходит при охлаждении пара в зоне конденсации. Испарение металла в атмосфере газа – реагента ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) позволяет получать НЧ оксидов, нитридов или карбидов металла. Путем лазерного испарения графитовой мишени получают кластеры углерода – фуллерены. Газофазным методом наносят наночастицы на поверхность твердых тел, что снижает вероятность их последующей агрегации. Недостатком газофазных методов является трудность получения моноразмерных НЧ.

Перечислим разновидности некоторых газофазных конденсационных способов получения НЧ: вакуумное испарение, с использованием молекулярных пучков, электронная бомбардировка в тиглях, дискретная кристаллизация, катодное распыление при помощи лазера, в результате эпитаксии и ионно-лучевой имплантации.

При реализации способа, именуемого вакуумным испарением, происходит испарение вещества в разреженной атмосфере инертного газа при пониженной температуре с последующей конденсацией на твердой поверхности или в жидкости.

Развитие конденсационного способа нашло отражение в способе молекулярных пучков. Сущность этого способа заключается в том, что переходное вещество нагревают в вакууме (не менее 0,1 мПа) до высокой температуры молекулярными пучками с малой интенсивностью  $10^{12}$ – $10^{14}$  частиц/см<sup>2</sup>·с. При этом испускаются атомы (молекулы или кластеры), которые конденсируются на подложке. Способы нагрева могут быть различными – с помощью источника тока, индукционный и ВЧ-нагрев, лазерный, электронно-лучевой. Молекулярные пучки с большой интенсивностью ( $10^{16}$ – $10^{18}$  частиц/см<sup>2</sup>·с) позволяют получить НЧ при более низкой температуре при помощи сверхзвукового истечения газа из сопла.

Нагрев исходного вещества может осуществляться в тигле с помощью электронной бомбардировки, вещества разогревают до 3500°C, т.е. даже тугоплавкие материалы. Под действием такой высокой температуры образуются НЧ или нанопленки, которые могут иметь в своем составе вещества, отличные от исходных.

Возможна дискретная конденсация. Дискретность заключается в том, что получаемые вещества имеют различную температуру испарения. Процесс разбивается на ряд последовательных (дискретных) испарений. Подобным образом можно получать НЧ различного состава. При катодном распылении происходит разрушение отрицательного электрода (катода) газовым разрядом; на аноде размещается подложка для осаждения и конденсации испаряемых катодом атомов металла. При использовании лазера исходные материалы могут находиться на поверхности фильтра, где конденсируются и образуются НЧ; подобные материалы обладают повышенной способностью к фильтрации.

Возможен процесс эпитаксии, т.е. рост одного кристалла на поверхности другого и формирование слоя НЧ – в данном случае исходный кристалл является своеобразным зародышем. НЧ металлов часто получают в полимерной матрице. При этом формируются структурированные системы (рис. 1.12, д) – сополимеры или сшитые матрицы. Полимерная среда играет роль своеобразного стабилизатора и одновременно может быть восстановителем ионов.

Молекулярно-лучевая эпитаксия осуществляется путем напыления вещества. При этом разница параметров решетки кристалла напыляемого материала и субстрата невелика, а осажденные атомы повторяют кристаллическую структуру подложки. При малых рассогласованиях кристаллических структур ( $<0,1\%$ ) эпитаксиальный рост может продолжаться до сотен и даже тысяч атомных слоев.

В установках ионно-лучевой имплантации происходит многократное напыление материала до получения гетерогенных систем из НЧ. Конденсационные способы позволяют формировать на поверхностях пленки различные структуры. Островковая или сплошная структура конденсируемых пленок определяется соотношением между удельной свободной поверхностной энергией (поверхностным натяжением, см. раздел 2.3) пленки ( $\sigma_n$ ) и твердой подложки ( $\sigma_m$ ), а также межфазовой поверхностной энергией пленка – подложка ( $\sigma_{nm}$ ). Когда  $\sigma_n + \sigma_{nm} < \sigma_m$ , в процессе конденсации формируется сплошная пленка. При  $\sigma_n + \sigma_{nm} > \sigma_m$  наблюдаются отдельные изолированные островки, конденсированная фаза которых при их дальнейшем росте образует островковую пленку.

Обратимся к особенностям плазменных способов (рис. 3.10, б) получения НЧ. Один из распространенных подобных способов связан с использованием низкотемпературной плазмы (температура струи

3000–10000 К, давление не более 10 кПа). В плазме в парообразной форме содержатся вещества, из которых впоследствии формируются НЧ. В результате резкого снижения температуры на выходе плазменной струи возникает высокая степень пересыщения пара и его последующая конденсация с формированием НЧ.

В кислородосодержащей плазме получают синтезированные порошки оксидов алюминия со средним размером 10–30 нм. Методом плазмохимического газового синтеза получены кластеры типа  $M_8C_{12}$ , где  $M = Ti, Zn, Hf, V, Cr, Vo, Fe$ . Кластер  $Ti_8C_{12}$  соответствует гипотетическому фуллерену  $C_{20}$ . При лазерном нагреве плазмы образуются кластеры  $Nb_{11}C_{21}$ ,  $Nb_{12}C_{22}$  и  $Nb_{14}C_{25}$ .

Разновидностью плазменного является плазмохимический способ. Его используют для получения НЧ нитридов, карбидов, боридов металлов. В низкотемпературной плазме (азотной, аммиачной, углеводородной или аргоновой) галогениды и другие соединения металлов переходят в газообразное состояние, образуя ионы, электроны и радикалы, находящиеся в возбужденном состоянии. Реакция между ними протекает очень быстро. При охлаждении плазмы происходит своеобразная закалка и выделение продуктов взаимодействия. Интенсивное охлаждение увеличивает скорость образования зародышей твердой фазы и, впоследствии, частиц.

Плазмохимический метод получения НЧ различных веществ, в том числе не синтезируемых в обычных условиях, представляется наиболее перспективным; при помощи этого метода можно получать монодисперсные НЧ. Возможно ион-плазменное распыление, которое выполняется высокоэнергетическими ионами инертных газов. Его можно реализовать путем распыления материала катода в плазме газового разряда ионизированными молекулами газа (катодное распыление), либо в высоком вакууме пучком ионов (ионное распыление), либо в инертном газе, чаще в аргоне.

Итак, конденсационные способы основаны на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию частиц. Особенности этой группы методов связаны с испарением (плазма, лазер, вольтова дуга, термическое воздействие и др.) и стабилизацией (в присутствии ПАВ на холодной подложке, при наличии инертного компонента).

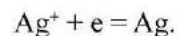
### 3.4. Комбинированные и специальные способы

Комбинированными эти способы называются по той причине, что получение НЧ сопровождается не одним, а рядом процессов, имеющих различную физико-химическую основу. Комбинированные способы можно разделить на две большие группы: химические и коллоидно-химические. Группа химических способов связана с синтезом исходных веществ, находящихся в одной фазе, и получением в результате химической реакции продукта в пересыщенном состоянии. Химические способы реализуются путем конденсации и жидкостно-фазового восстановления.

Суть химических способов можно представить следующим способом:

Исходное вещество А, газовая среда или растворитель Б	Испарение (растворение) А, реакция $A+B=D$	Конденсация Образование НЧ Кристаллизация
---	---	---

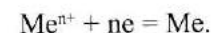
Возможно продолжение и другой вариант этой схемы: после испарения и получения вещества ( $A+B$ ) его разбавляют большим избытком инертного газа (чаще аргон или ксенон). Полученную парогазовую смесь направляют на охлажденную подложку. Для получения НЧ широко применяют метод жидкостно-фазового химического восстановления. Восстановление солей металлов проводят в присутствии стабилизаторов (полимеров или ПАВ), которые предотвращают агрегацию частиц. Жидкостно-фазовое восстановление определяется природой пары восстановитель – окислитель, а так же концентрацией, рН среды, температурой и свойствами растворителя. Например, НЧ серебра получают восстановлением из  $AgNO_3$  с помощью борогидрида натрия  $NaBH_4$ . Реакция восстановления идет следующим образом:



Степень пересыщения определяется скоростью реакции восстановления, температурой и количеством восстановленного металла, затраченного на формирование и рост частиц. Первоначально для восстановления использовали двухфазный метод, состоящий из двух

стадий. На первой стадии металлсодержащие реагенты переводили из водной фазы в органическую, к которой затем добавляли растворы ПАВ и восстановителя. В дальнейшем был разработан однофазный метод. Согласно последнему, в металлсодержащий раствор одновременно добавляют растворы ПАВ и восстановителя. Предполагается, что в обоих случаях идет восстановление серебра до атомарного состояния, завершающееся нуклеацией атомов в нанокристаллы.

Разновидностью рассмотренного способа является электрохимическое восстановление. Этот способ позволяет путем изменения параметров электродных процессов варьировать свойства получаемых НЧ. Например, при катодном восстановлении металлов НЧ получают следующим образом:



К комбинированному способу следует отнести радиолиз, который осуществляется под действием ионизирующего излучения. В широком смысле под радиолизом подразумевают любые химические превращения, вызванные излучением. Радиолиз осуществляется под действием квантов света ультрафиолетового диапазона, в электрическом разряде, при поглощении СВЧ. В результате внешнего воздействия возникают молекулы и ионы в сверхвозбужденном состоянии, система становится неравновесной, приводящей к синтезу НЧ. Радиолиз возможен как в жидких, так и в твердых телах.

Используют и другие комбинированные способы получения НЧ. Приведем некоторые примеры. В результате лазерного синтеза происходит образование НЧ. Реакция идет следующим образом:



Термическое разложение полиборазола происходит так:



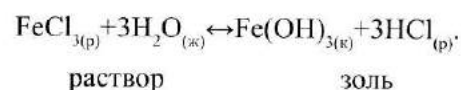
При помощи плазмы (плазмохимический способ) получают НЧ  $Ti_4$ ,  $AlN$  и др. Возможен синтез НЧ путем смешения растворов. Так получают, например,  $CdS$ .

Обратимся к анализу коллоидно-химических способов получения НЧ. Их применяли и ранее, до появления нанотехнологии, для полу-



чения дисперсных систем как объектов коллоидной химии. С развитием нанотехнологии подобные способы совершенствовались за счет применения уникальной аппаратуры, расширения ассортимента синтезируемых наночастиц. Напомним, что золь (рис. 1.12, в) – это коллоидный раствор, дисперсная система которого состоит из твердых высокодисперсных частиц и жидкой дисперсионной среды.

Наночастицы можно получить с помощью обычных зольей. Так, в результате гидролиза растворенных неорганических солей металлов можно синтезировать золи оксидов соответствующих металлов, например по реакции:



В результате этой реакции из раствора получают золь гидроксида железа. Избыточная поверхностная энергия частиц золя способствует их агрегации. Для предотвращения агрегации часто используются ПАВ, выполняющие роль защитного слоя. В присутствии защитного слоя получены наноразмерные коллоидные частицы (золи) таких полупроводников как: CdS, CdSe, CdTe, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HgS, InAs, GaAs и др.

Остановимся на одном из основных способов, который широко применяется для синтеза НЧ, так называемый золь – гель переход. Золь – это дисперсная система типа Т/Ж. Дисперсная фаза формируется из НЧ, а дисперсионная среда представляет собой жидкость (рис. 1.12, в). Переход коллоидного раствора (золя) из свобододисперсного состояния в связнодисперсное называется гелеобразованием, а образующаяся структура – гелем. Золь – гель переход – типичный процесс фазового перехода, когда золь превращается в гель. Начало фазового перехода определяется временем  $\tau_n$ . Фазовый переход – не одномоментный процесс. При  $\tau < \tau_n$  существует золь, т.е. дисперсная система Т/Ж. С течением времени, когда  $\tau > \tau_n$ , возникает двухфазная система – гель с наноразмерными элементами и остаток золя. Впоследствии, за время свыше  $\tau_n$ , этот остаток уменьшается и в конце концов может исчезнуть.

Число (доля) наноструктурированных элементов геля можно выразить следующей формулой:

$$N = A \left( \frac{\tau - \tau_n}{\tau} \right)^B, \quad (3.9)$$

где  $A$  – коэффициент, характеризующий золь – гель переход,  $B$  – критический показатель, равный при обычной температуре 0,47;  $\tau$  – время образования геля,  $\tau_n$  – начало формирования геля.

С помощью формулы 3.9 можно определить кинетику процесса золь – гель перехода, этот процесс представлен на рисунке 3.11.

По оси ординат отложена доля ( $N$ ) структурированных (гелей) и ( $1 - N$ ) неструктурированных (зольей) систем в зависимости от отношения  $\tau / \tau_n$ . При образовании геля доля структурированных систем ( $N$ ) увеличивается при росте отношения  $\tau / \tau_n$  от 0 до 1. Одновременно доля неструктурированных систем (золя) снижается от 1 до 0.

Гель (рис. 3.12) представляет собой систему элементарных ячеек, которые состоят из высокодисперсных частиц (или НЧ). К гелям также относятся структуры, которые образуют макромолекулы высокомолекулярных соединений (ВМС).

Гели образуются вследствие межмолекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) сил притяжения между частицами или макромолекулами ВМС; при этом происходит образование ковалентных связей между макромолекулами и их фрагментами. В коллоидных гелях связь между частицами обратимая; подобная закономерность для макромо-

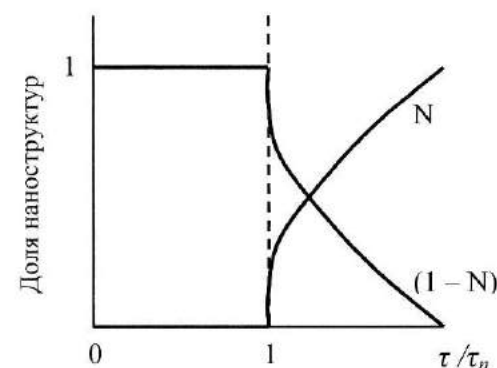


Рис. 3.11. Кинетика процесса образования геля.



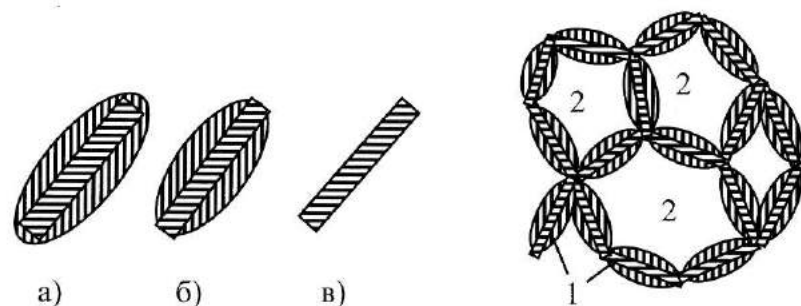
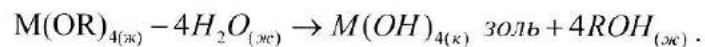


Рис. 3.12. Пространственная структура геля: 1 – дисперсная фаза, 2 – дисперсионная среда; а, б, в – частицы дисперсной фазы.

лекул отсутствует. Гели – это наноразмерные структуры. Гелеобразование может быть вызвано добавлением электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры. С увеличением концентрации электролита снижается агрегативная устойчивость, подобный процесс ведет к увеличению частичной концентрации. В то же время с понижением температуры снижается интенсивность броуновского движения (раздел 6.1) и, следовательно, повышается устойчивость геля.

Часто для получения золя используют гидролиз алкоксидов металлов и кремния состава  $M(OR)_n$ , где  $M = Si, Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$ , лантаноиды и др.,  $R$  – алкильный или арильный радикал. Реакцию гидролиза алкоксидов проводят в органических растворителях путем дозированного добавления воды:



Подчеркнем, что золь – гель переход вызван размерным эффектом и избытком поверхностной энергии наноразмерных частиц золя (глава 2). За счет высокой поверхностной активности золи могут вызывать полимеризацию, т.е. присоединение молекул низкомолекулярного вещества. Процесс полимеризации достигается путем адсорбции на поверхности частиц золя молекул мономеров. Так, поверхность частиц золя  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  полимеризуют с помощью карбоновых

кислот, а металлических частиц  $Pd$  – с помощью аминов;  $Au$  – аминов и тиолов. В результате полимеризации происходит укрупнение НЧ и золь превращается в гель. Возможен обратный процесс перехода геля в золь. Этот процесс именуется пептизацией, т.е. происходит самопроизвольный распад геля.

Остановимся более подробно на специфических способах получения НЧ. К ним относятся механохимические, компактирование НЧ и формирование НЧ в твердых телах (матрицах). Механохимический способ заключается в механическом воздействии на поверхность (рис. 3.13, б). Для сопоставления приведен способ молекулярного наращивания (рис. 3.13, а).

Метод молекулярного наращивания (рис. 3.13, а) заключается в абсорбции молекул с последующим образованием из них слоя или полислоев НЧ. Причем окончательное формирование может происходить за счет внешнего воздействия, в том числе и рентгеновского излучения. В результате механического воздействия (повышенное давление, трение) и механохимических процессов могут образовываться НЧ на поверхности твердого тела. Обратим внимание на особенности формирования частиц на твердой поверхности. В первом случае (рис. 3.13, а) состав НЧ и твердой поверхности не идентичен, во втором (рис. 3.13, б) НЧ возникают внутри поверхности, т.е. происходит самораспространяющийся высокотемпературный синтез НЧ. Состав НЧ и поверхности один и тот же. Механохимический синтез НЧ карбида титана, который относится к комбинированному способу, происходит в результате размола титана с углеродом.

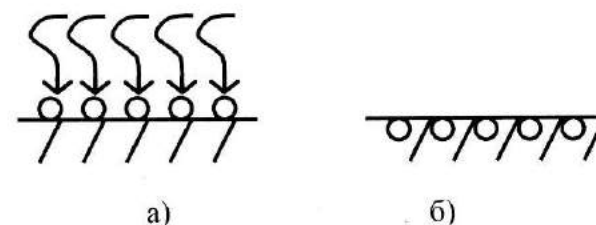


Рис. 3.13. Способы получения НЧ молекулярным наращиванием (а) и в результате механического воздействия (б).

В зависимости от времени размолта его результаты можно представить в виде следующих стадий (рис. 3.14):

- до  $10^3$  с – сосуществуют титан и углерод как фракции;
- $(11-15) \cdot 10^3$  с – появляются рефлексы существования новой фазы с кубической и кристаллической решеткой, соответствующей карбиду титана;
- $(4-8) \cdot 10^4$  с – исчезновение признаков металлического титана и снижение размеров НЧ.
- после  $7,2 \cdot 10^5$  с – формируются кристаллические НЧ карбида титана размером примерно 8 нм.

Механохимические методы позволяют получать нанокомпозиты при совместном помоле взаимно нерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз, под действием механических напряжений. Эти методы также позволяют получать НЧ в виде химических соединений. Механохимическая обработка смеси различных металлов с графитом, кремнием и оловом приводит к образованию наночастиц карбидов, силицидов и станнитов. При размолте смеси порошков вольфрама, графита, кобальта в атмосфере аргона синтезированы материалы, содержащие НЧ карбида вольфрама и кобальта со средним диаметром 11–12 нм. Уникальная особенность механохимических процессов заключается в возможности смешивания исходных компонентов на атомном уровне, что достигается за счет «деформационного смеше-

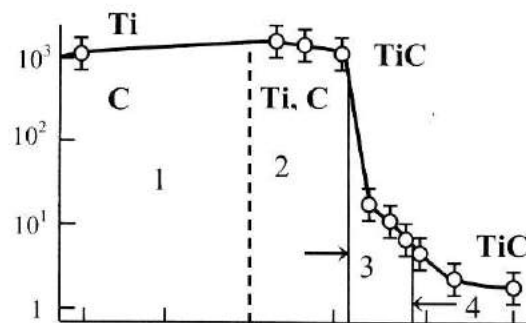


Рис. 3.14. Влияние продолжительности размолта Ti-C на фазовый состав и размер частиц. 1, 2, 3, 4 – стадии процесса.

ния» (механического сплавления). Подобный процесс происходит при низких температурах, когда диффузия заторможена, что позволяет стабилизировать различные метастабильные промежуточные продукты, представляющие интерес для синтеза новых химических соединений.

НЧ можно получать в результате фазового перехода путем кристаллизации аморфных тел. Подобный способ генерирования НЧ относится к комбинированному. Различают собственно кристаллические и аморфно-кристаллические структуры. Подобным путем получают нанокристаллические сплавы: Fe-Cu-M-Si-B ( $M = Nb, Ta, W, Zr$ ), которые относятся к мягким магнитным материалам. При кристаллизации аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M ( $M = Fe, Co, Ni, Cu$ ) при давлении 92 атм. происходит выделение в аморфной фазе наночастиц ( $d \approx 5-12$  нм), богатых Al. Сплавы  $Al_{94.5}Cr_3Ce_1Co_{1.5}$  обладают исключительно высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой к прочности специальных сталей или превосходящей ее.

К числу необычных материалов относятся так называемые металлические стекла, то есть аморфные металлы или сплавы, получаемые переохлаждением расплава. Примером может служить металлическое стекло  $Fe_{74}B_{26}$ . На основе металлических стекол можно создать аморфно-нанокристаллическую структуру, включающую ансамбль кристаллических наночастиц, распределенных в аморфном веществе. Получают подобные структуры кристаллизацией аморфных систем в условиях резкого охлаждения расплава со скоростью, близкой к критической. Если скорость охлаждения выше критической, то из расплава выделяется вещество в аморфном состоянии, если ниже – вещество в кристаллическом состоянии.

Получаемые таким образом материалы (рис. 3.15) включают в себя нанокристаллы (а), рассредоточенные в аморфной матрице (в). Центральная часть каждого нанокристалла представлена идеальной кристаллической структурой, затем идет переходная область (б), которой свойственно постепенное разупорядочение структуры, и далее аморфная фаза. Такое аморфно-нанокристаллическое состояние характеризуется аномально высокой прочностью, существенно превосходящей прочность аморфного или кристаллического состояния (см. раздел 7.2).

К комбинированным способам получения НЧ можно отнести образование консолидированных материалов или связнодисперсных систем согласно классификации, принятой в коллоидной химии. Кон-

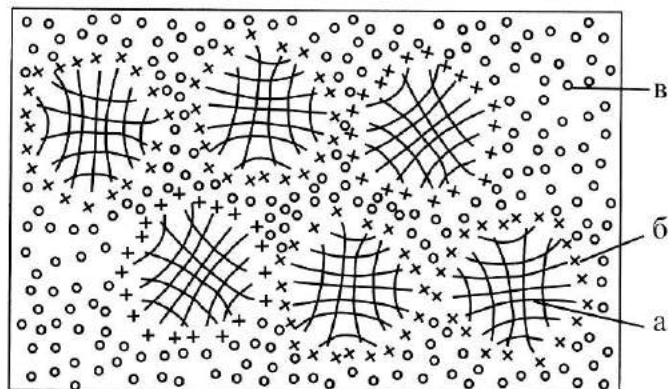


Рис. 3.15. Модель структуры аморфно-нанокристаллического вещества: а – нанокристалл, б – переходные области, в – прослойки аморфной фазы.

солидированные материалы могут образовываться либо из НЧ, либо НЧ, внедренных в ненаноразмерный материал, именуемый матрицей (чаще полимерной) (рис. 1.12, д).

Изолированные наночастицы не взаимодействуют друг с другом, но могут реагировать с окружающей средой. Наночастицы в наноматериале находятся в консолидированном состоянии, между ними формируется чрезвычайно развитая граница раздела, которая является носителями межфазных взаимодействий. Поэтому можно ожидать, с одной стороны, сходство некоторых свойств, характерных для наноматериалов и наночастиц, а с другой стороны, появление у наноматериалов новых свойств, связанных с межфазными взаимодействиями.

Изолированным и консолидированным наночастицам должны быть свойственны квантово-размерные эффекты (см. раздел 2.5). Их электронные, оптические и некоторые другие свойства будут подобны друг другу в зависимости от размера наночастиц. Свойства наноматериалов также могут быть связаны непосредственно с межфазными границами. Межфазные взаимодействия обуславливают образование дефектов и возникновение напряжений. Эти дефекты и напряжения должны проявиться прежде всего в механических свойствах наноматериалов – микротвердости и сверхпластичности. При

низкой концентрации дефектов, когда размер наночастиц менее 10 нм, наноматериалы проявляют сверхтвердость, а при высокой концентрации дефектов, соответствующей размерам наночастиц от 10 до 100 нм, повышенную пластичность.

Компактирование НЧ, т.е. превращение их в монолит, осуществляется путем прессования и последующего высокотемпературного спекания. Подобным образом возникают пленки на поверхностях. Компактирование наночастиц может осуществляться также магнитно-импульсным прессованием, например за счет импульсных волн сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько секунд. Достигнутая плотность компактирования выше плотности материалов, получаемых в результате статического прессования, при этом предотвращается излишний рост размера частиц.

Итак, различия свойств изолированных наночастиц в консолидированных наноматериалах связаны, прежде всего, с «межфазными» взаимодействиями и высокой дефектностью межфазных наноматериалов. Эти факторы наиболее сильно влияют на механические свойства наноматериалов (см. раздел 7.2).

Методы получения наноматериалов предусматривают компактирование наночастиц непосредственно в объеме твердого тела в своеобразной матрице. Процессы получения подобных наноматериалов могут быть основаны на введении свободных наночастиц в инертную матрицу и на синтезе наночастиц непосредственно в матрице. При дальнейшем прессовании, спекании подобными методами могут образовываться сплошные слои НЧ (рис. 1.12, б). Образование НЧ возможно в объеме твердого тела (рис. 1.12, д), в частности в полимерной матрице. Синтез НЧ оксида железа (диаметром около 100 нм) происходит в полимерной матрице на основе поливинилового спирта. Таким образом, реализуются различные способы получения НЧ, которые определяются:

- природой исходного материала;
- аппаратным оформлением;
- технологией процесса.

Отмеченные выше способы не исчерпывают их многообразие. Процессы получения НЧ все время развиваются и совершенствуются.



## Глава 4

### Определение рельефа поверхности и размера наночастиц методами электронной микроскопии

Развитие нанотехнологии и отраслей на ее основе было бы невозможно без определения размера и структуры НЧ. НЧ полидисперсны. Инструментальное определение сотен мельчайших частиц, обычно неправильной формы, представляет определенную трудность. Кроме того, поверхность НЧ имеет разнообразную форму, которая во многом зависит от способа получения. В условиях кристаллизации (пересыщение или переохлаждение, наличие примесей и др. причины) могут образовываться как аморфные, так и кристаллические НЧ. Так, форма образующихся НЧ  $\text{BaSO}_4$  в зависимости от степени пересыщения может быть хлопьевидной, ограненной микрокристаллами, иглоподобной. Важную роль играет температура, при которой происходит синтез НЧ. Например, НЧ диоксида титана, полученные золь-методом при низкой температуре, имеют вид стержней, а при высокой – бипирамидальных кристаллов. Возможно образование дендритов при кристаллизации растворов и расплавов. Разнообразие форм НЧ связано с тем, что образование новой фазы – неравновесный процесс (см. раздел 2.1). Для описания поверхностей сложных НЧ привлекается фрактальная геометрия, поскольку при сильных отклонениях от равновесия формируются, как правило, фрактальные структуры (рис 1.9). Нобелевский лауреат, наш соотечественник, Ж.И. Алферов считает, что нанотехнологии базируются на трех китах: зондовой микроскопии, эпитаксиальном росте атомарно-тонких пленок и процессе самосборки.

В рамках коллоидно-химической науки ограничимся рассмотрением способов определения размера и свойств НЧ в диапазоне от 2 до 100 нм.

Наиболее распространенным и информативным методом является сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). С момента изобретения первого варианта сканирующего туннельного зондового микроскопа прошло немногим более 20 лет.

Принцип действия, схема и режим его работы представлены на рис. 4.1 и 4.2.

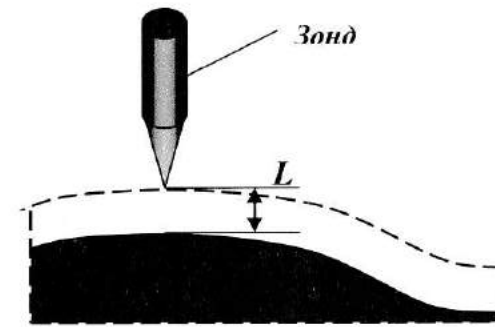


Рис. 4.1. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа.

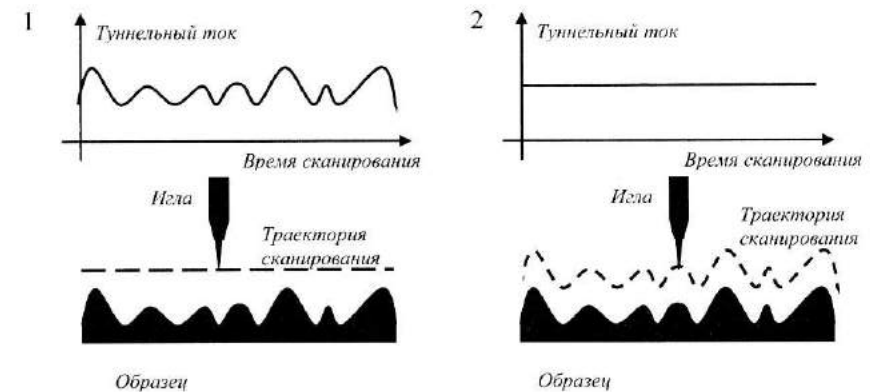


Рис. 4.2. Режимы работы сканирующего туннельного микроскопа: 1) постоянное положение зонда микроскопа по вертикали, изменение туннельного тока; 2) изменение положения зонда микроскопа по вертикали при постоянном туннельном токе.



Зонд (обычно изготавливаемый из золота в виде иглы) перемещается на расстоянии  $L$ . Между зондом и поверхностью возникает электрический ток, вызванный «туннельным эффектом». Подобный эффект не имеет аналогов в классической физике; он находит свое толкование в рамках квантовой механики атомов. Электроны способны покидать свои орбитали, не обладая достаточной энергией. При значительной величине потенциального барьера электрон, которому присущи как корпускулярные, так и волновые функции, способен преодолеть потенциальный барьер. Электрон «находит» в потенциальном барьере дырку – туннель, дающий возможность двигаться электрону с энергией меньшей, чем величина потенциального барьера. В отличие от индектора, копирующего поверхность, зонд способен передвигаться на определенном расстоянии  $L$  (исчисляемом нанометрами, рис. 4.1) от поверхности НЧ. При изменении величины туннельного тока или при сохранении его неизменным (рис. 4.2, а, б) можно определить размеры и структуру НЧ. Подчеркнем, что зонд движется не по поверхности НЧ, а на некотором расстоянии, сканирует, т.е. воспроизводит поверхность с молекулярной точностью. Кроме того, сканирующие электронные микроскопы способны укладывать атомы на поверхности, что позволяет получать НЧ способом «снизу вверх» (рис. 4.3).

Существуют два режима работы СТМ. Первый – в постоянной высоте зонда, когда острое иглы перемещается в горизонтальной плоскости над образцом (рис. 4.2, а). По величине тока туннелирования, который измеряется в каждой точке поверхности, определяется рельеф и размер НЧ. В режиме постоянного тока СТМ действует система обратной связи – поддержание постоянным тока туннелирования путем изменения высоты сканирующего устройства над поверхностью в каждой точке (рис. 4.2, б). Это второй режим. У каждого режима есть преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты (рис. 4.2, а) позволяет быстрее получать информацию. Исключается необходимость передвигать сканирующее устройство вверх вниз, однако полезная информация получается только с относительно гладких образцов. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью изучать сложные поверхности, но процесс сканирования занимает большее время. Сканирующие туннельные микроскопы за счет укладки атомов на поверхности позволяют получать НЧ способом «снизу

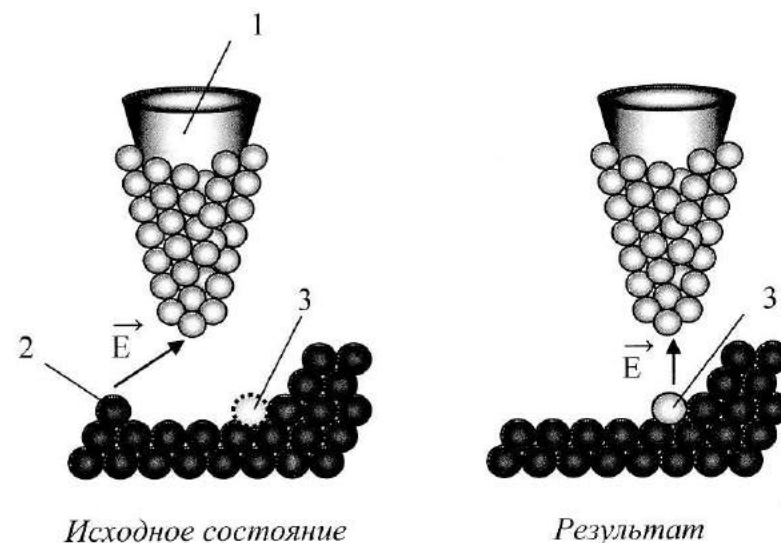


Рис. 4.3. Схема туннельно-зондового переноса при помощи сканирующего туннельного микроскопа (объяснение в тексте).

вверх». Процесс укладки атомов в результате туннельно-зондового переноса представлен на рис. 4.3.

Укладка атомов на кристаллической поверхности производится при помощи зонда СТМ или других зондовых нанотехнологических установок. В этих установках осуществляется захват атомов, координация их в необходимом месте и монтаж на подложке. Этот процесс называется туннельно-зондовым массопереносом. При помощи зонда 1 создается напряженность электрического поля  $E$ . На исходной поверхности имеется атом 2, взаимодействующий с атомами подложки. При переводе острия зонда к атому на малое расстояние происходит его отрыв от соседних атомов. Затем, при движении зонда, атом перемещается в положение 3. Подобный процесс для других атомов может повторяться многократно, что позволяет синтезировать НЧ снизу (атомы) вверх (группа атомов).

Впервые возникла возможность синтезировать на молекулярном уровне новые, неизвестные материалы с уникальными свойствами. Появилась современная отрасль нанотехнологии, именуемая молекулярным синтезом. Туннельный микроскоп делает реальным исследование поверхности на атомном уровне. Однако его возможности ограничены. Прибор, основанный на туннельном эффекте, применяется для изучения материалов, хорошо проводящих электрический ток.

Прогресс не стоит на месте. В 1986 году были созданы микроскопы следующего поколения – атомно-силовые (АСМ). АСМ также позволяют исследовать поверхность с атомной точностью, но не обязательно из электропроводящих материалов. В настоящее время АСМ представляет наибольший интерес для исследователей (рис. 4.4).

Принцип действия атомно-силового и туннельного микроскопов практически одинаков. Однако, в отличие от туннельного, работа атомно-силового микроскопа основана на использовании сил межатомных связей. На малых расстояниях (около 0,1 нм) между атомами двух тел действуют силы отталкивания (рис. 4.4, б), а на больших – силы притяжения (рис. 4.4, а). По мере притяжения иглы к поверхности ее атомы все сильнее притягиваются к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать, пока игла и поверхность сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электроста-

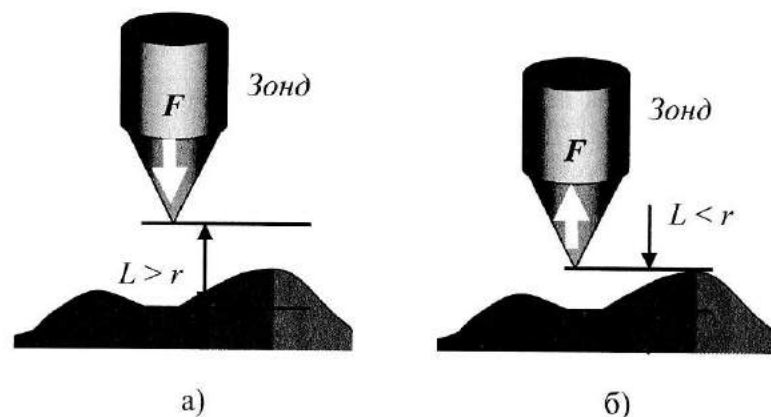


Рис. 4.4. Принцип действия атомно-силового микроскопа (АСМ): а)  $L > r$ ; б)  $L < r$ ; сила  $F$  притяжения (а) и отталкивания (б).  $L$  – зазор между зондом и поверхностью,  $r$  – радиус.

тически. При дальнейшем сближении электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения; эти силы уравновешиваются на расстоянии 0,2 нм между атомами.

В сканирующем атомно-силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острое иглы при изменении силы  $F$ . В качестве зонда АСМ используется алмазная игла и упругий элемент в виде пружинки, на которой она закреплена. Величина отклонения упругого элемента несет информацию о размерах НЧ и рельефе поверхности. В АСМ используются образцы непроводящих ток изоляторов, молекул ДНК, различных мягких материалов и др.

Дальнейшее развитие зондовой микроскопии показало, что изложенные принципы могут быть применены для любого вида взаимодействия острого зонда с поверхностью. Это привело к созданию целого ряда различных микроскопов, носящих общее название – сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ). Для регистрации сил взаимодействия зонда с поверхностью обычно используют отклонение луча лазера. Луч направляется на самый кончик зонда, покрытый специальным алюминиевым зеркальным слоем, впоследствии он попадает в фотодиод. Малейшее отклонение зонда приводит к смещению луча лазера относительно секции фотодиода, что в свою очередь эквивалентно смещению зонда. Такая система позволяет измерять отклонения луча лазера на угол  $0,1^\circ$ , что соответствует отклонению зонда всего на сотые доли нанометра. Подобное устройство дает возможность определить размеры НЧ с высокой точностью до сотых и порой до тысячных долей нанометров, т.е. на молекулярном уровне. Подчеркнем, что возможность конструировать наноматериалы (схема представлена на рис. 4.3) может быть применена для любых вариантов сканирующих зондовых микроскопов.

Помимо сканирующих зондовых микроскопов для идентификации НЧ применяют просвечивающиеся электронные микроскопы. В просвечивающихся электронных микроскопах электронный пучок пропускается через слой НЧ (объект толщиной менее 1 мкм), как бы просвечивая этот слой насквозь. При использовании оптической микроскопии в качестве зонда применяют оптический волновод. Принципиальная схема работы просвечивающего электронного микроскопа для идентификации НЧ показана на рис. 4.5. Просвечивающий электронный микроскоп содержит линзы (Л1, Л2, Л3), которые увели-

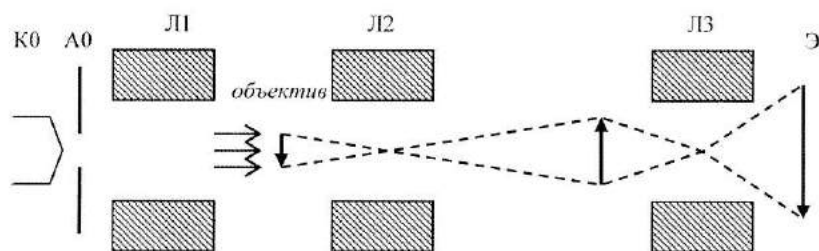


Рис. 4.5. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа.

чивают размер образца на экране. Прошедшие через объект электроны несут изображения электронной плотности объекта. Их собирает линза Л2 (объектив), она увеличивает площадь пучка и размер изображения от 10 до 200 раз в плоскости проекционной линзы Л3. Проекционная линза Л3 переворачивает изображение и снова увеличивает его в 50–400 раз. Увеличение достигается в плоскости экрана Э, последний воспроизводит изображение в видимом свете посредством флюоресценции; это изображение можно наблюдать глазом или фотографировать обычным способом. Полученное изображение объекта (НЧ) – двухмерное (плоское) изображение его трехмерной структуры; для многих исследовательских целей этого достаточно. В других случаях желательно получить представление о трехмерной форме объекта.

Для прямого исследования в электронном микроскопе объект должен удовлетворять определенным требованиям: в атмосферном воздухе длина свободного пробега электрона составляет всего несколько миллиметров, поэтому поддерживается глубокий вакуум. Кроме того, для получения высокого разряда электроны должны иметь большую скорость. При прохождении через объект они «заряжают» его и повышают температуру. Поэтому для прямых исследований пригодны только материалы с низким давлением пара (нелетучие), достаточно тугоплавкие и фотостойчивые.

В просвечивающей микроскопии используются прошедшие через объект электроны. В сканирующей электронной микроскопии (ЭЛМ) используются вторичные электроны. Этот вид микроскопии иногда называют растровой электронной микроскопией (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Принципиальная схема электронного просвечивающего сканирующего микроскопа.

Прохождение пучка вызывает эмиссию вторичных электронов, которые собираются дополнительной линзой и попадают в детектор, преобразующий их интенсивность в электрический сигнал. Детектор связан с электронно-лучевой трубкой (ЭЛТ), которая создает изображение по тому же принципу, что и телевизоры. Вторичные электроны, выбиваемые электронами первичного пучка, связаны с проводимостью объекта. При каждом положении зонда интенсивность вторичных электронов несет информацию о локальном рельефе поверхности. При полном прохождении по всей поверхности получается изображение поверхности рельефа. В просвечивающей микроскопии образец должен иметь толщину от 10 до 100 нм в виде тонкой пленки или слоя частиц. В сканирующей микроскопии вторичная электронная эмиссия возникает в глубине материала, поэтому толщина образца не имеет значения. Для получения вторичной эмиссии достаточно небольшого ускоряющего напряжения, из-за чего образец подвергается более мягкой бомбардировке электронами, при этом он должен быть электропроводным. Если материал образца является диэлектриком, то необходимо напылить на его поверхность тонкий слой электропроводящего вещества (углерод, золото или смесь платина–палладий).



## Глава 5

### Поверхностные явления

#### 5.1. Адсорбция

Адсорбция – это изменение (обычно повышение) концентрации веществ на границе раздела фаз ( $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , рис. 5.1)

Если вещество находится в объеме и может адсорбироваться, то его называют адсорбтивом (рис. 5.1, 1). Адсорбированные вещества именуются адсорбатом (2), адсорбирующая поверхность – адсорбентом (3). Адсорбция – самопроизвольный процесс. Избыточная, или Гиббсовская, адсорбция ( $\Gamma$ ) показывает, насколько увеличивается концентрация адсорбата в результате адсорбции. Согласно фундаментальному уравнению адсорбции Гиббса, в результате адсорбции происходит самопроизвольное снижение поверхностного натяжения  $\sigma$  по мере изменения химического потенциала  $\mu$ ; для однокомпонентной системы эта зависимость выглядит следующим образом:

$$\Gamma = - d\sigma / d\mu. \quad (5.1)$$

Химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса. Процесс идет самопроизвольно от большего химического потенциала к меньшему. Знак «–» показывает, что в результате адсорбции происходит снижение поверхностного натяжения. Величина избыточной адсорбции по Гиббсу ( $\Gamma$ ) определяется массой адсорбента на единицу поверхности раздела фаз ( $\text{кг}/\text{м}^2$ ). В связи с большой удельной поверхностью и избытком поверхностной энергии НЧ обладают значительной адсорбцией. Адсорбция на по-

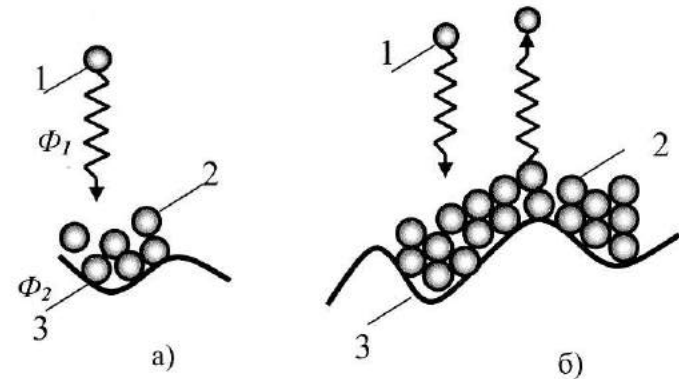


Рис. 5.1. Схема процесса адсорбции: а) начальный момент; б) состояние равновесия.

верхности НЧ имеет свои особенности, которые определяются размерным эффектом, кристаллической структурой поверхности НЧ и преобладанием химической адсорбции над физической. Размерный эффект определяется числом адсорбированных частиц  $n_a$ , плотность которых на кристаллических поверхностях равна:

$$n_a = n_0 (-E_a / KT), \quad (5.2)$$

где  $E_a$  – энергия адсорбции, адсорбционный потенциал,  $n_0$  – плотность атомов на поверхности НЧ.

Адсорбционный потенциал характеризует обратимую изотермическую работу адсорбционных сил и равен:

$$E_a = RT \ln p/p_s, \quad (5.3)$$

где  $p$  – давление адсорбтива над поверхностью адсорбента;  $p_s$  – давление, соответствующее конденсации адсорбтива с образованием жидкости на поверхности адсорбента.

Так, для НЧ алмаза адсорбционный потенциал, в зависимости от их размера, изменяется следующим образом:

Размер частиц, нм	130	8
Адсорбционный потенциал, Дж/г	141,2	384



Размер частиц снижается в 16,2 раз, а адсорбционный потенциал увеличивается в 27 раз. Повышение адсорбционного потенциала по мере уменьшения размера частиц объясняется размерным эффектом (см. раздел 2.2, табл. 8.3), увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с их объемным содержанием. Энергия адсорбции непосредственно связана с взаимодействием адсорбата с адсорбентом. Эту связь можно проследить при адсорбции водорода на НЧ титановых сплавов (TiNi, TiFe, TiPb). Адсорбция водорода на поверхности титановых сплавов характеризуется следующими параметрами:

Сплавы	Энергия адсорбции, ЭВ	Энергия связи, ЭВ	Толщина адсорбционного слоя, нм
TiNi	-0,88	-3,25	0,046
TiFe	-0,75	-3,12	0,048
TiPb	-0,34	-2,72	0,052

Как следует из приведенных данных, адсорбция водорода более предпочтительна на TiNi, TiFe по сравнению TiPb, причем энергия адсорбции пропорциональна энергии связи между адсорбентом и адсорбтивом. Наличие подобной связи характеризует химическую адсорбцию (хемосорбцию). Для НЧ, как и для всех адсорбентов, свойственна физическая и химическая адсорбция. Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярным взаимодействием. При реализации физической адсорбции атомы подвижны и обладают способностью «катиться» по поверхности на расстоянии, превышающем межатомные.

Отличительной чертой химической адсорбции, или хемосорбции, является необратимость процесса и значительный тепловой эффект. Хемосорбция на поверхности НЧ определяется размерным эффектом (о чем говорилось ранее), структурными свойствами НЧ, в том числе кристаллической природой. Способность наноматериалов реализовать хемосорбцию значительно выше, чем макроскопических тел.

Помимо размерного эффекта на адсорбцию влияют структурные и электронные свойства НЧ, причем электронные и структурные факторы тесно связаны между собой и их влияние на адсорбцию порой

трудно оценить. Кроме того, на поверхности НЧ сохраняется большое число ненасыщенных атомов, способных к образованию химических связей. Природу необычной адсорбционной способности наноматериалов можно рассмотреть на примере некоторых химических взаимодействий. Исследование адсорбции СО на наночастицах Pb, Cu, Ni, нанесенных на графит, показало, что переход металл – диэлектрик сопровождается усилением связи СО–Me. Наночастицы Pb и Ni (размером менее 3 нм) проявляют повышенную реакционную способность по отношению к O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Именно в этом диапазоне размеров частиц происходит ослабление металлических свойств у палладия и никеля.

Прямое доказательство электронного эффекта адсорбции получено при адсорбции газов на монокристаллах металла, в частности покрытых монослоем палладия. Электронная структура палладия способствует образованию хемосорбционных связей. Адсорбция зависит от структуры металлических НЧ. Эффективная хемосорбция наблюдается при адсорбции кислорода в отношении нанокристаллов платины, состоящих из зерен и переходных участков. Молекулы кислорода за счет хемосорбции между гранями кристалла прочно связываются с переходными участками. Соотношение между переходными участками определяется размерами нанокристаллов. Если размер менее 10 нм, доминируют переходные участки, а при повышении размера до 60 нм – преобладают грани. Зависимость адсорбции от концентрации характеризуется изотермами адсорбции, которые показывают рост адсорбции по мере увеличения концентрации адсорбтива. Адсорбция может быть мономолекулярной, когда на поверхности адсорбента формируется монослой адсорбтива, и полимолекулярной, при образовании двух и более монослоев. Адсорбция полимеров на наноразмерных объектах имеет ряд особенностей (рис. 5.2).

При горизонтальной адсорбции (рис. 5.2, а) образуется прочное соединение полимера с поверхностью дисперсной фазы НЧ, а адсорбированный слой имеет молекулярные размеры. При вертикальной адсорбции (рис. 5.2, б) формируется объемный слой, при этом имеет место слабое взаимодействие с адсорбентом, а молекулы полимера могут легко потерять связь с адсорбентом (процесс десорбции). «Петлям» (рис. 5.2, в.) соответствует промежуточный вариант адсорбционного взаимодействия. Адсорбционные процессы позволяют изменить поверхностные свойства НЧ: сообщить гидрофобность или гидро-

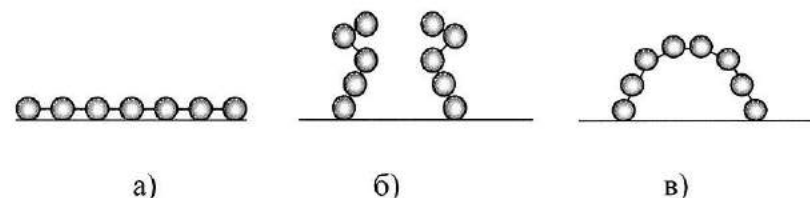


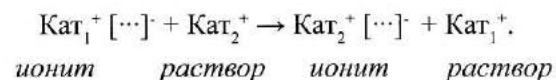
Рис. 5.2. Различные формы адсорбционного состояния полимеров на наноразмерных поверхностях: а – горизонтальная, б – вертикальная, в – с образованием «петель».

фильность, электрическую проводимость, магнитную восприимчивость и др. Так, за счет адсорбции паров воды свойство поверхности частиц алмаза может изменяться от гидрофобной до гидрофильной.

Наличие большого числа мелких пор (их размер может колебаться от 0,4 до 0,7 нм) придает нанопористым материалам значительную адсорбционную емкость. Удельная поверхность таких адсорбентов может достигать  $1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Простое увеличение удельной поверхности не исчерпывает причины повышенной активности нанопористых материалов. Относительно большое число атомов, находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной, способно радикально изменить адсорбционные возможности катализатора. При помощи НЧ может происходить ионообменная адсорбция. Напомним, что ионообменная адсорбция – это обратимый процесс эквивалентного обмена ионов между растворами электролита и твердым телом, именуемым ионитом.

Различают катионообменную и анионообменную адсорбцию.

Схема катионообменной адсорбции выглядит следующим образом:



Интенсивная ионообменная адсорбция наблюдается у кристаллических НЧ, т.к. процесс происходит не только на поверхности кристаллов, но и в зернограничной полости. Относительно большое меж-

зеренное расстояние (0,7–0,8 нм) дает возможность осуществлять катионный обмен на большой поверхности. Адсорбционные процессы являются основой любого катализа, т.е. изменения (главным образом увеличения) скорости химической реакции. Катализ осуществляется в несколько стадий: адсорбция реагирующих веществ наночастицами, миграция адсорбированных молекул в глубь катализатора, образование продуктов реакции и их десорбция. В значительной степени адсорбционные процессы определяют скорость катализа.

Так, важным является процесс каталитического окисления от СО до  $\text{CO}_2$ . В свою очередь, окислительный процесс определяется скоростью адсорбции.

Для НЧ характерна высокая каталитическая активность. Электронные и геометрические эффекты объясняются малыми размерами частиц. Число атомов в наночастицах мало, расстояние между энергетическими уровнями  $\delta$  равно:

$$\delta = E_f / N, \quad (5.4)$$

где  $E_f$  – энергия Ферми (значение энергии, ниже которой все состояния системы подчиняются квантовой статистике, в одном состоянии не может находиться более одной частицы);  $N$  – число атомов на поверхности частиц, характеризующее размерный эффект. При помощи формулы (5.4) можно оценить размер НЧ, используемых в качестве катализаторов.

НЧ применяют в качестве адсорбента для очистки воды. Адсорбционная емкость НЧ алюминия по тяжелым металлам составляет 10–80 мг на грамм адсорбента, по галогенам 10–45 мг на грамм адсорбента, по органическим веществам до 150 мг на грамм адсорбента, по нефтяным эмульсиям до 250 мг на грамм адсорбента. Степень извлечения микроорганизмов составляет 80–99%, а нефтепродуктов – 99%.

Адсорбция с использованием НЧ в значительной степени повышает эффективность катализа. Большинство катализаторов является наносистемами. При гетерогенном катализе активное вещество монтируется на носителе в виде НЧ, чтобы увеличить удельную поверхность катализатора и эффективность катализа. При гомогенном катализе молекулы активного вещества являются наноразмерными. Они способны сорбироваться на НЧ и медленно десорбироваться.

## 5.2. Адгезия наночастиц

Адгезией (прилипанием) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. Вещество, которое прилипает, называют адгезивом, а вещество, к которому прилипает адгезив, – субстратом. Различают адгезию частиц, жидкостей, пленок и структурированных (упруговязкопластических) тел. Применительно к наносистемам будет рассмотрена адгезия НЧ, а также частично пленок на их основе. В дальнейшем (раздел 5.3) разберем особенности адгезии нанокapель.

Схемы деталей и узлов радиотехнических устройств (проводники, изоляторы, конденсаторы, транзисторы, соединительные элементы и т.д.) формируются в результате адгезии НЧ, что обеспечивает миниатюризацию этих приборов. Адгезия в некоторых случаях способствует стабилизации НЧ. Вследствие высокой поверхностной активности наночастицы не могут существовать обособлено, адгезия закрепляет НЧ на поверхности.

Для НЧ характерна адгезия не отдельных частиц, а их множества. Адгезия НЧ, в отличие от адгезии макрочастиц, в значительной степени зависит от способа формирования адгезионного взаимодействия, а именно:

- нанесение готовых НЧ с последующим прессованием слоя этих частиц (рис. 1.12 а, б);
- формирование прилипшего слоя на поверхности и внутри твердого тела в процессе образования самих НЧ (рис. 1.12, д).

Обратим внимание на особенность адгезии в двух случаях. В первом (рис. 1.12, д) адгезия формируется при нанесении НЧ или их образовании за счет конденсации, а во втором (рис. 1.12, б) – при молекулярном наращивании внутри (рис. 3.13) субстрата, когда наночастицы возникают в результате внешнего воздействия (давления, трения и т.д.). В процессе образования адгезионной пленки из НЧ первоначально происходит зародышеобразование путем конденсации пара или кристаллизации из раствора. Затем наблюдается рост зародышей без увеличения их числа до образования НЧ. В последующем возможна их агрегация за счет коагуляции – слипания частиц, а коалесценция приводит к слиянию капель, а в дальнейшем и к кристаллизации. Кро-

ме того, возникает аутогезия частиц, т.е. взаимодействие между частицами, которая осуществляется самопроизвольно – за счет избытка поверхностной энергии, диффузии и других процессов, а также под действием внешних факторов (давления, электромагнитного поля и т.д.).

Возможно нанесение слоя НЧ на поверхность более крупных частиц; прилипший слой экранирует их поверхность и сообщает им специфические свойства. Так, НЧ полистирола экранируют поверхность слюды. В результате прессования, а также под действием высокой температуры происходит спекание частиц, когда фазовая граница между НЧ исчезает, а прилипшая пленка превращается в монолит. Исчезновение фазовых контактов может произойти за счет химической реакции, в частности путем восстановления оксидных пленок (Ni, Cu, Al). Для  $\text{NiO}_2$  этот процесс идет следующим образом:  $2\text{NiO}_2 = 2\text{NiO} + \text{O}_2$ . Прочное закрепление НЧ и образование прилипшей пленки на поверхности за счет адгезии обуславливает стабилизацию всей системы адгезив – субстрат. Образовавшаяся прессованием или спеканием пленка из НЧ имеет ряд особенностей: возможно возникновение выступов за счет кривизны НЧ и шероховатость пленки. Обратимся к некоторым примерам. Так, осевшие при помощи низкотемпературной плазмы гептана частицы кристаллического железа закреплялись при давлении 50 МПа. Высота выступов прилипшей пленки достигала 50 нм. За счет трибозффекта и механоактивации наночастиц образуется структура внутри тела в виде чешуек неправильной формы. При полировке поверхности пленки из НЧ оксида кремния происходит вдавливание этих частиц с образованием шероховатой поверхности.

Адгезия НЧ зависит от условий их контакта с поверхностью и последующего взаимодействия. При столкновении сферических НЧ полиэтилена с поверхностями из кремния, углерода и алюминия в вакууме со скоростью 0,8 м/с происходит потеря части полимерных звеньев полимерной цепи. С уменьшением скорости столкновения до 0,5 м/с частицы не изменяются и могут самоорганизовываться в сферическую форму. При незначительных скоростях соударения структура частиц способна изменяться за счет адгезии, а не деформации.

Прилипший слой НЧ, обладая значительной адгезией, влияет на природу адгезионного взаимодействия. Так, время разрушения слоя прилипших к алюминию НЧ полиэтилена (толщина пленки 20 нм) в среде метана увеличивается почти в 10 раз по сравнению с неза-



щищенной поверхностью. Вводимые в полимерные НЧ металлы способствуют образованию химической связи между атомами металлов и отдельными функциональными группами полимеров и усиливают адгезионную прочность. Прилипший слой НЧ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) в четыре раза повышает износ изделий. НЧ металлов в виде адгезивов изменяют электрические свойства от диэлектрических до токопроводящих, соответственно электрическое сопротивление снижается с  $10^{11}$ – $10^{14}$  до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Ом·м. Подобное снижение вызывает изменение электростатического взаимодействия между субстратом и адгезивом. При формировании композитов на основе НЧ меди (диаметр 20–30 нм) с использованием формальдегидных и эпоксидных смол получены системы, свойства которых близки к металлическим. Подобные композиты обладают электропроводностью так же, как композиты на основе полиэфиров, наполненных НЧ никеля. Они могут применяться в качестве электродов для проведения электрохимической реакции, в том числе и в щелочных средах. Приведенные выше отдельные примеры свидетельствуют об изменении не только поверхностных свойств прилипших пленок, но и их объемных характеристик.

Остановимся на особенностях адгезии наноразмерных частиц. Они заключаются в размерном эффекте и в большом избытке поверхностной энергии. В отношении адгезии НЧ, как и в других процессах, имеет место размерный эффект (раздел 2.2). Величина адгезии определяется силой адгезии, характеризующей связь между частицей (адгезивом) и поверхностью (субстратом). Размерный эффект можно выразить относительной силой адгезии  $F_{ad}^{norm}$  – отношением силы адгезии одной НЧ  $F_{ad}$  в расчете на единицу ее объема  $V$ :

$$F_{ad}^{norm} = F_{ad} / V. \quad (5.5)$$

Сила адгезии  $F_{ad}$  НЧ незначительна и исчисляется десятками нано뉴тонов, т.е.  $10^{-9}$  Н.

Сопоставим силу адгезии наночастицы диаметром 10 нм и макро-частицы диаметром 10 мкм (микромров) или  $10 \cdot 10^3$  нм.

Диаметр частиц, нм	10	$10 \cdot 10^3$
Сила адгезии, нН	$10^{-9}$	$10^7$
Относительная сила адгезии $F_{ad}^{norm}$	$10^{15}$	$10^2$

Сила адгезии наноразмерных частиц на 16 порядков меньше, чем ненаноразмерных диаметром 10 мкм. Однако относительная сила адгезии с учетом объема для НЧ на 13 порядков выше, чем для ненаноразмерных частиц. Площадь контакта НЧ с поверхностью исчисляется долями  $\text{nm}^2$ . Таким образом, за счет размерного эффекта относительная сила адгезии НЧ значительна и определяется дополнительным избытком поверхностной энергии.

Возникают сложности, порой непреодолимые, экспериментального измерения адгезии НЧ, тем более аутогезии, т.е. взаимодействия между самими наночастицами. По существу речь идет об учете влияния на адгезию микрошероховатостей на атомном уровне. По этой причине адгезию НЧ определяют расчетом, моделированием и косвенно в сопоставлении с силой трения. Рассмотрим эти три способа подробно.

Сила адгезии  $F_a$  может быть рассчитана по теории ДКР (Джонсона – Кендалла – Робертса) по уравнению:

$$F_a = A_{nan} \cdot r / 6h^2, \quad (5.6)$$

где  $A_{nan}$  – константа Гамакера;  $r$  – радиус НЧ;  $h$  – зазор между НЧ и поверхностью (в условиях межмолекулярного взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса этот зазор может быть равен 0,165 нм).

Константу Гамакера получают расчетным путем. Так, ее величина для НЧ диаметром около 100 нм колеблется в пределах  $(40\text{--}70) \cdot 10^{-21}$  Дж. Кроме того, константу Гамакера определяют экспериментально. По формуле (5.6) можно ориентировочно рассчитать силу адгезии для НЧ радиусом 10 нм, она будет равна  $3 \cdot 10^{-9}$  Н, т.е. незначительной. Теория ДКР не учитывает деформацию в зоне контакта частиц с поверхностью. Этот пробел восполняет теория Дерягина – Мюллера – Топорова (ДМТ). Согласно этой теории, с учетом деформации зоны контакта частиц с поверхностью сила адгезии равна:

$$F_{ad} = \kappa \cdot \pi \cdot r \cdot W_{en}, \quad (5.7)$$

где  $W_{en}$  – равновесная работа адгезии  $W_{en} = \sigma + \sigma_n - \sigma_{nn} \approx 2(\sigma_n \cdot \sigma_e)^{0.5}$ ,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_e$  – поверхностное натяжение подложки и НЧ соответственно,  $\sigma_{nn}$  – межфазное поверхностное натяжение подложка – НЧ;  $\kappa$  – коэффициент пропорциональности,  $\kappa$  – по теории ДКР равен 3/2, а по теории ДМТ – 2;  $r$  – радиус НЧ.



Силу адгезии НЧ можно вычислить по значению силы трения. Если сила адгезии ( $F_{ад}$ ) препятствует отрыву частиц и направлена перпендикулярно к поверхности субстрата, то сила трения ( $F_{тр}$ ) действует параллельно и противодействует взаимному перемещению частиц по поверхности. Связь силы трения с силой адгезии отдельных частиц можно представить в следующем виде:

$$F_{тр} = \mu \cdot F_{ад}, \quad (5.8)$$

где  $\mu$  – коэффициент внешнего трения.

По аналогии с трением порошков, значение коэффициента внешнего трения можно получить путем измерения силы  $F_{отр}$ , которая идет на преодоление трения. Сила трения  $F_{тр}$  равна и противоположно направлена силе  $F_{отр}$ , обуславливающей перемещение наночастицы тангенциально к поверхности. С учетом равенства силы отрыва силе трения вместо уравнения (5.8) можно написать:

$$F_{отр} = \mu \cdot F_{ад}. \quad (5.9)$$

Итак, в связи с тем, что экспериментально определить адгезию наноразмерных частиц не представляется возможным, измеряют силу  $F_{отр}$  и коэффициент внешнего трения, которые, в соответствии с формулой (5.9), позволяют определить силу адгезии. Коэффициент внешнего трения по отношению к углеродным наноразмерным частицам на поверхности керамических изделий изменяется в пределах 0,15–0,25. Силу отрыва измеряют при помощи модели индектора, радиус закругления зонда которого соответствует размеру наночастиц (рис. 5.3).

Индектор может двигаться по плоской, вогнутой или выпуклой поверхности. Для определения рельефа слоя НЧ и нанопленки возможно движение индектора на поверхности различной формы, тогда, на ней сила трения определяется следующим образом:

$$F_{тр}^{вог} > F_{тр}^{пл} > F_{тр}^{вып},$$

где  $F_{тр}^{вог}$ ,  $F_{тр}^{пл}$ ,  $F_{тр}^{вып}$  соответственно сила трения на вогнутой, плоской и выпуклой поверхности. Иными словами, при идентичных условиях сила трения на вогнутой поверхности будет максимальной, а на выпуклой – минимальной. Однако подавляющее большинство исследований проводилось применительно к плоской поверхности.

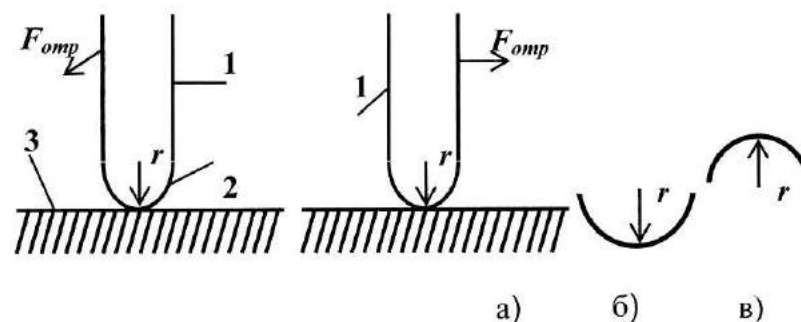


Рис. 5.3. Схема индектора: 1 – зонд с закруглением 2 радиусом  $r$ ; 3 – адгезия на поверхностях: а – плоской, б – вогнутой, в – выпуклой.

Индектор движется под действием  $F_{отр}$  с определенной фиксированной скоростью. Приведем пример: при движении зонда индектора (покрытого платиной со слюдой) диаметром 22 нм со скоростью 1 м/с по поверхности идеально гладких кристаллов средняя сила отрыва, а следовательно, и трения составляла 0,5 нН. При небольших скоростях зонд попадает в микродефекты поверхности, а при больших скоростях проскакивает их. По формуле (5.7) рассчитывают среднюю силу адгезии, которая равна 2 нН.

Кроме того, определяли адгезию по отношению не отдельного зонда индектора, а их множества. В частности, применяли сотни ворсинок, каждая из которых имела радиус закругления, соответствующий радиусу НЧ. Экспериментально определяли силу адгезии отдельных ворсинок, а их значительного числа, что позволило моделировать адгезию множества НЧ. Затем вычисляли силу адгезии применительно к одной ворсинке.

Идея использования ворсинок для моделирования измерения адгезии НЧ заимствована у гекконов, способных передвигаться по вертикальным стенкам и даже по потолку. Исследования с помощью сканирующего туннельного микроскопа (см. рис. 4.1) показали, что поверхность каждого из пальцев животного покрыта миллионами ворсинок длиной от 30 до 130 мкм. «Микроворсинки» имеют головки («шляпки») диаметром в десятки нм. На поверхности пальца ящери-

цы геккона площадью  $1 \text{ мм}^2$  находятся около 5000 микроворсинок. Предполагается, что изгиб ворсинок при контакте с твердой поверхностью обеспечивает возникновение сил межмолекулярного притяжения. Ворсинки состоят из  $\beta$ -кератина, имеющего модуль упругости  $E$ , равный 4 ГПа (см. раздел 7.2), образуемая ими поверхность является гидрофобной с краевым углом смачивания водой порядка  $160^\circ$  (см. раздел 5.3) и способна многократно прилипать как к шероховатым, так и к гладким гидрофильным и гидрофобным поверхностям (например, полярного диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и неполярного арсенида галлия GaAs), обладая при этом свойством самоочистения.

Энергия межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсова) взаимодействия может достигать 40 кДж/моль. Как уже отмечалось, адгезия определялась по отношению к значительному числу ворсинок (исчисляемому порой тысячами), а затем пересчитывалась применительно к одной ворсинке. Сила адгезии в расчете на одну ворсинку определялась в зависимости от первоначальной силы прижима ворсинок, смачивания поверхности (гидрофильности и гидрофобности, см. раздел 5.3), а также материала самих ворсинок.

Подробную закономерность можно проиллюстрировать следующими данными. Расчетные значения силы адгезии по теории ДКР ворсинок к поверхности  $\text{SiO}_2$  ( $\sigma_n$  160 мДж/м<sup>2</sup>):

Материалы ворсинок	Кремнийорганический каучук	Полидиметилсилоксан
Поверхностное натяжение ворсинок, $\sigma_n$ , мДж/м <sup>2</sup>	21,4	44,6
Сила адгезии в расчете на одну ворсинку, нН	185	279

Сила адгезии в расчете на одну ворсинку измеряется в наноньютонах. Измерить непосредственно такую крохотную силу адгезии не представляется возможным. Моделирование адгезии отдельных ворсинок путем измерения силы адгезии массы ворсинок позволяет оценивать силу адгезии применительно к одной ворсинке, т.е. по существу к отдельной НЧ. Сила адгезии зависит от способности поверхности смачиваться, т.е. гидрофильности или гидрофобности (см. раздел 5.3).

Ворсинки прижимались к модифицированной алюминиевой поверхности: гидрофильной, когда краевой угол соответствовал  $42,5^\circ$ , и гидрофобной, когда краевой угол соответствовал  $145^\circ$ . Адгезия в зависимости от силы прижима ворсинок изменяется следующим образом:

Сила прижима, мкН ( $10^{-6}\text{Н}$ )	1000	2000	4000
Сила адгезии на гидрофильной поверхности, нН	20	35	47
Сила адгезии на гидрофобной поверхности, нН	5	7	16

Как и следовало ожидать, гидрофилизация поверхности способствует усилению адгезии наночастиц. Как и в отношении наноразмерных частиц, так и для наноразмерных, адгезия зависит от свойств поверхности частиц, силы прижима частиц и других факторов (влажность среды, температура и т.д.).

Итак, полученные различным путем сведения (расчетом, моделированием, определением силы трения, а также измерением адгезионного взаимодействия большого числа нанообъектов) показали, что сила адгезии НЧ незначительна и исчисляется десятками нН (наноньютонов, т.е.  $10^{-9}\text{Н}$ ). Тем не менее адгезию обуславливает прочное удержание НЧ на поверхности. Адгезия зависит от массы самих частиц. По этой причине следует оценить адгезионное взаимодействие относительно единицы объема прилипших частиц. Относительная сила адгезии с учетом массы частиц для частиц диаметром 10 мкм равна  $10^3$  нН, а НЧ диаметром 10 нм -  $10^{15}$  нН, т.е. на тринадцать порядков выше абсолютной силы адгезии. По этой причине наноразмерные частицы обладают значительной адгезией и прочно удерживаются на различных поверхностях.

### 5.3. Адгезия нанокapель и смачивание

Адгезия нанокapель и смачивание ими поверхностей специфичны и отличаются от аналогичных процессов для макроскопических капель. Смачивание как результат адгезии капель определяется пло-

щадью их фактического контакта с поверхностью, оно количественно характеризуется краевым углом смачивания  $\theta$ . Традиционные представления о смачивании требуют существенной корректировки в отношении нанокapель.

Краевой угол  $\theta$  измеряется как значение угла, образованного касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, имеющего вершину на линии раздела трех фаз, и всегда отсчитывается в сторону жидкой фазы (рис. 5.4). Напомним, что в отношении капль воды к поверхностям различают гидрофильные (когда краевой угол смачивания изменяется от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ ) и гидрофобные (когда краевой угол смачивания превышает  $90^\circ$ ). Для капль другой жидкости, кроме воды, соответственно различают олеофильные ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) и олеофобные ( $\theta > 90^\circ$ ) поверхности. Положения крупных ненаноразмерных капль, определяющие контактное смачивание на гидрофильных и гидрофобных поверхностях, представлены на рис. 5.4.

Вернемся к известному уравнению Юнга, характеризующему равновесное значение краевого угла смачивания ненаноразмерных капль в зависимости от межфазовых поверхностных натяжений (см. рис. 5.4).

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}, \quad (5.10)$$

где  $\sigma_{тг}$ ,  $\sigma_{тж}$ ,  $\sigma_{жг}$  – поверхностные натяжения (удельная свободная поверхностная энергия) на границе раздела соответствующих фаз: Т–Г, Т–Ж, Ж–Г.

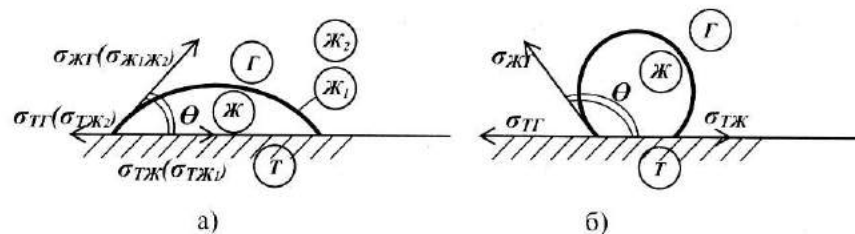


Рис. 5.4. Ненаноразмерная капль на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях,  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Уравнение (5.10) для наноразмерных капль теряет смысл. Это связано с размерным эффектом и зависимостью поверхностного натяжения от размера капль. Уравнение Юнга для нанокapель принимает следующий вид:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж} - r \frac{d\sigma_{тг}}{dR} - \frac{r}{2} \frac{d\sigma_{тж}}{dR}}{\sigma_{жг} + r \frac{d\sigma_{жг}}{dR}}, \quad (5.11)$$

где  $r$  – радиус капль;  $R$  – радиус площади контакта капль с твердой поверхностью;  $\frac{d\sigma_{тж}}{dR}$ ,  $\frac{d\sigma_{тг}}{dR}$ ,  $\frac{d\sigma_{жг}}{dR}$  – производные поверхностного натяжения по радиусу контакта капль с твердой поверхностью, характеризующие размерный эффект.

Уравнение (5.11) для нанокapель отличается от уравнения Юнга (5.10) для ненаноразмерных капль размерным эффектом, производными поверхностных натяжений по размеру площади контакта капль  $\frac{d\sigma}{dR}$ .

Из уравнения (5.11) следует, что краевой угол смачивания зависит от размера капль и площади контакта, реализуемого на поверхности.

Зависимость краевого угла смачивания от размера капль олова на аморфной углеродистой подложке (лиофобная поверхность, краевой угол более  $90^\circ$ ) приведена на рис. 5.5.

Аналогичные изменения для той же поверхности наблюдались для нанокapель висмута. Как следует из приведенных на рис. 5.5 экспериментальных данных, с увеличением радиуса капль с 2 до 25 нм краевой угол резко растет, а для капль размером больше 40 нм краевой угол остается постоянным. В некотором диапазоне размеров нанокapель наблюдается снижение краевого угла по мере уменьшения их размера. Значения краевого угла, полученные различными методами, согласуются между собой.

Снижение краевого угла наблюдалось также в отношении нанокapель свинца на аморфной олеофобной углеродной и кремниевой поверхностях. В этих условиях уменьшение радиуса капль с 30 до 4–5

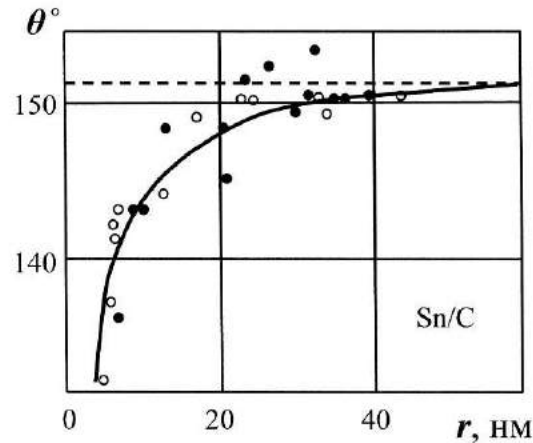


Рис. 5.5. Зависимость краевого угла смачивания от радиуса нанокapель олова на аморфной углеродной поверхности.

нм приводит к снижению краевого угла на 20–25°. Подобное снижение в этом же диапазоне обнаружено для нанокapель золота. Итак, с уменьшением размера (в некотором диапазоне) нанокapель для лиофобной поверхности краевой угол снижается и поверхность становится лиофильнее, а с увеличением размера наоборот – повышается олеофобность.

С течением времени значение краевого угла может изменяться: часть объема нанокapель испаряется, а площадь зоны контакта остается постоянной до тех пор, пока краевой угол не достигнет критического значения  $\theta$ . Затем происходит снижение периметра смачивания и краевого угла до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние. Подобный процесс может повторяться. Основная характеристика смачивания – равновесный краевой угол  $\theta$ , в соответствии с уравнением Юнга (5.10), определяется из условия механического равновесия на линии контакта трех фаз: твердого тела, смачивающей жидкости и газа; для капли, нанесенной на горизонтальную подложку – это радиус основания капли.

Влияние объема капли на краевой угол смачивания учтено путем введения в уравнение Юнга дополнительного параметра – линейного

натяжения (Дж·м<sup>-1</sup>), которое представляет избыток свободной энергии Гельмгольца в расчете на единицу длины контактной линии. Для капли на горизонтальной подложке – это окружность основания капли радиусом  $L$ .

Линейное натяжение  $\alpha$  действует по окружности радиуса  $L$  и дает при некоторых конечных значениях  $L$  горизонтальную составляющую силы, равную  $\sigma_{жж} \cos \theta_n$ , (рис. 5.6), приложенную к точке контакта трех фаз:

$$\sigma_{жж} \cdot \cos \theta_n = \sigma_{тг} \sigma_{жж} - \alpha / L. \quad (5.12)$$

При  $\alpha > 0$  линейное натяжение уменьшается, а при  $\alpha < 0$  увеличивается. Согласно теоретическим оценкам, равновесное состояние капль достигается при относительно низком значении линейного натяжения, равном  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  Н. Краевые углы  $\theta_n$ , образуемые каплями достаточно малых размеров, следует рассчитывать с включением в уравнение Юнга линейного натяжения:

$$\cos \theta_n = \cos \theta_o + \alpha / R \sigma_{жж}, \quad (5.13)$$

где  $\theta_o$  – равновесный краевой угол ненаноразмерных капль, размер которых больше 100 нм,  $\alpha$  – линейное натяжение;  $\sigma_{жж}$  – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом;  $R$  – радиус основания капли.

В соответствии с формулой (5.13).

$$\cos \theta_n > \cos \theta_o. \quad (5.14)$$

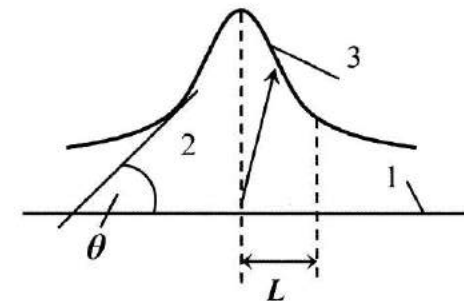


Рис. 5.6. Структура нанокapель: 1 – равновесная пленка; 2 – объемная часть; 3 – переходная область.



Согласно условию (5.14), на лиофильной (гидрофильной) поверхности, когда  $0 \leq \cos \theta_o \leq 1$ , увеличивается  $\cos \theta_n$ , что означает  $\theta_n < \theta_o$ , т.е. на гидрофильной поверхности смачивание наноразмерными каплями увеличивается (краевой угол растет). На лиофобных (гидрофобных) поверхностях, когда  $-1 \leq \cos \theta_o < 1$  и  $\theta_n > \theta_o$ , смачивание снижается для аналогичных условий. Итак, на лиофобных поверхностях с уменьшением размера капель смачивание ухудшается (краевой угол увеличивается, см. рис. 5.5). На лиофильных поверхностях, напротив, снижение размеров нанокapлей ведет к улучшению смачивания (краевой угол уменьшается).

Уравнение (5.13) выполняется только для ограниченного круга систем. Необходимые для этого условия: однородная и гладкая твердая поверхность; однокомпонентная жидкость, химически инертная по отношению к веществу твердой фазы. В общем случае, например для гетерогенных подложек, наблюдаются отклонения от уравнения (5.13), которые особенно заметны для наноразмерных капель. Они связаны, прежде всего, со сложным профилем линии трехфазного контакта. Прецизионные исследования (электронная микроскопия, лазерная интерферометрия) показали, что в наномасштабе линия трехфазного контакта представляет собой не гладкую окружность радиуса  $R$ , а нерегулярное чередование выступов и впадин сложной формы, т.е. она состоит из участков значительной кривизны.

На практике широко применяется модификация поверхности самих НЧ, что позволяет изменять величину краевого угла. Гидрофобизация поверхности наноразмерной шероховатости может быть оценена при помощи модели, которая состоит из сотен зондов индектора с радиусом, соответствующим размеру НЧ. Для оценки гидрофобности подобного нанослоя можно воспользоваться следующей формулой:

$$\cos \theta_n = \cos \theta_o + f - 1, \quad (5.15)$$

где  $\theta_n$  и  $\theta_o$  – краевые углы на слое НЧ и на твердой поверхности для одной и той же жидкости,  $f$  – доля поверхности, покрытая слоем НЧ; для цилиндрических индекторов с радиусом зонда  $r$  и расстоянием между ними  $h$  эта доля равна:

$$f = \pi r^2 / (4r + h)^2.$$

При поверхностном натяжении зонда индектора  $48,7$  мДж/м<sup>2</sup> и отношении  $2r/h = 1/15$  расчетные значения краевого угла при смачивании водой зонда индектора в зависимости от их радиуса и модуля упругости составляют:

Радиус зонда индектора, мкм	0,5	1,5	2,5
Краевой угол при модуле упругости 0,4 ГПа	171°	165°	159°
Краевой угол при модуле упругости 10 ГПа	142°	134°	126°

По мере увеличения модуля упругости (см. раздел 7.2) смачивание улучшается (краевой угол снижается), подобная закономерность наблюдается с ростом радиуса зонда индектора. Смачивание поверхностей связано с упругими свойствами контактирующей поверхности, имитирующей шероховатость.

Особые условия возникают при смачивании нанокapлями тонких нитей. Смачивание малыми каплями тонкой нити радиусом  $r_n$  рассматривается с учетом условий минимума свободной энергии системы и в зависимости от адгезионного натяжения  $\sigma_n - \sigma_{нжс} = f(r_n)$  (поверхностные натяжения нити ( $\sigma_n$ ) и нанокapли на нити ( $\sigma_{нжс}$ )) можно вычислить по уравнению, связывающему равновесное значение краевого угла с радиусами капли и нити:

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta_\infty} = \frac{1 - \frac{\alpha}{2r_n}}{1 - \frac{2\alpha}{r_k}}, \quad (5.16)$$

где  $\alpha$  – параметр, определяющий размерную зависимость поверхностной энергии жидкой фазы, а  $\theta_\infty$  – значение угла смачивания при  $r_k \rightarrow \infty$  и  $r_n \rightarrow \infty$  ( $r_k$  – радиус капли,  $r_n$  – радиус нити).

При  $\alpha > 0$  смачивание должно улучшаться как с уменьшением размера капли, так и при увеличении радиуса нити, т.е. соотношение (5.14) качественно верно описывает обнаруженные экспериментально значения краевого угла. Совпадение экспериментальных данных

с теоретическими, полученными в предположении  $\alpha > 0$ , свидетельствует о понижении поверхностной энергии жидкой капли с уменьшением ее размера.

Помимо контактного (отдельными каплями), для НЧ характерно и иммерсионное смачивание (по всей поверхности твердого тела). Количественное определение иммерсионного смачивания затруднено. По этой причине измеряют тепловой эффект иммерсионного смачивания, который определяется энтальпией ( $\Delta H$ ). Зависимость величины краевого угла смачивания частиц порошка кремнезема диаметром 12 нм от энтальпии иммерсионного смачивания приведена ниже:

$\cos \theta$	141	118	94	72
$\Delta H$ , Дж/м <sup>2</sup>	- 0,09	+ 0,04	+ 0,02	- 0,03

С увеличением краевого угла, т.е. с уменьшением косинуса краевого угла, процесс смачивания из экзотермического переходит в эндотермический (отрицательное значение  $\Delta H$  становится положительным), а затем снова экзотермическим. Итак, подобно адгезии НЧ, смачивание нанокapлями твердых поверхностей и нитей существенно отличается от подобных процессов для макрообъектов. Прослеживается определенная закономерность изменения смачивания в зависимости от размера капель, а также возможность изменять свойства поверхностей (гидрофобизация или гидрофилизация), контактирующих с нанокapлями.

## Глава 6

### Наночастицы как высокодисперсные системы

#### 6.1. Броуновское движение

Для НЧ как высокодисперсных систем характерны молекулярно-кинетические явления. Эти явления обусловлены молекулярной природой газовой и жидкой дисперсионной сред и кинетической энергией молекул. Молекулярно-кинетические явления проявляются в виде броуновского движения, диффузии и осмоса.

Броуновское движение – это непрерывное, хаотическое и равновероятное во всех направлениях движение высокодисперсных частиц (в том числе и НЧ), взвешенных в газах или жидкости, за счет воздействия молекул дисперсионной среды. Суть этого явления заключается в следующем: за счет кинетической энергии молекулы дисперсионной среды воздействуют (ударяют) на частицы дисперсной фазы (НЧ). Эти удары (до  $10^{20}$  в секунду) неравноценны по энергии, и возникает результирующая сила, которая заставляет частицы перемещаться. Истинный путь частиц все время меняется и проследить его невозможно. Поэтому определяют сдвиг частиц, характеризующий изменение координаты частицы во времени (не самих частиц, а их координаты).

Средний сдвиг  $x_{cp}$ , т.е. среднее значение координаты  $x$  частицы за определенное время  $\tau$  равен:

$$x_{cp} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}}, \quad (6.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температу-

ра;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $\tau$  – время;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы.

В формуле (6.1) величина  $\frac{RT}{N_A}$  характеризует молекулярно-кинетические свойства дисперсионной среды. Для НЧ помимо поступательного движения частиц наблюдается еще и вращательное. Оно связано с геометрической неоднородностью НЧ, особенно кристаллических и двухмерных. Среднеквадратичное смещение поступательного броуновского движения равно:

$$\Delta x_{cp}^2 = 2D\tau, \quad (6.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии поступательного движения (см. раздел 6.2).

Среднеквадратичное угловое смещение:

$$\Delta \varphi_{cp}^2 = 2D_{вр} \tau, \quad (6.3)$$

где  $D_{вр}$  – коэффициент диффузии вращательного движения.

Коэффициенты диффузии  $D$  и  $D_{вр}$  характеризуют поступательное и вращательное броуновское движение в газовой и жидкой средах. Большинство НЧ имеют неправильную форму: выступы и выемки на их поверхности способствуют образованию вращательного броуновского движения. Количественно оно определяется углом  $\Theta$ , среднее квадратичное значение которого равно:

$$\Theta^2 = 2kT B \tau, \quad (6.4)$$

где  $\Theta$  – средний квадратичный угол вращательного броуновского движения относительно выбранной оси за время  $\tau$ ;  $k$  – константа Больцмана;  $B$  – вращательная подвижность, зависящая от массы НЧ, равная:

$$B = I / \pi r d^3,$$

где  $I$  – число оборотов вращательного движения;  $\rho$  – плотность НЧ;  $d$  – диаметр НЧ.

Согласно расчетам, среднее число оборотов (до 28) за счет броуновского движения достигается в течение 5 минут. У шероховатых НЧ, помимо их линейного движения, наблюдается эффект мерцания,

недоступный глазу. В газовой среде НЧ могут иметь ту же среднюю энергию поступательного движения, что и молекулы, это позволяет оценить скорость броуновского движения ( $v$ ):

$$1/2 m v^2 = 3/2 kT; \quad v_0 = (3 kT / m)^{1/2},$$

где  $m$  – масса НЧ,  $3/2 kT$  – средняя энергия частиц в газовой среде.

В остальном броуновское движение НЧ не отличается от высокодисперсных систем, ранее широко изученных в рамках коллоидно-химической науки.

## 6.2. Диффузия

Диффузией называют самопроизвольный процесс переноса веществ (ионов, атомов, молекул, высокодисперсных частиц, в том числе и НЧ) из области большей концентрации в область меньшей концентрации. В отличие от броуновского движения, диффузия проявляется не только в газах и жидкостях, но и в твердых телах. Для стационарного процесса с односторонней диффузией (в одном направлении) масса продиффундировавшего вещества характеризуется законом Фика:

$$m = -D \frac{dc}{dx} B \tau, \quad (6.5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации ( $dc$  – разность между концентрациями на расстоянии  $x$  от объекта;  $\frac{dc}{dx} < 0$

– по этой причине в правой части уравнения ставится знак минус, т.к. диффузия всегда положительна);  $B$  – площадь сечения потока;  $\tau$  – время диффузии. Коэффициент диффузии (в единицах  $m^2/c$ ) количественно определяет эффективность диффузии, когда градиент концентрации, площадь сечения потока и время равны единице. Коэффициент диффузии для НЧ зависит от среды, в которой она осуществляется. Ориентировочно значение коэффициента диффузии будет следующим: в газах –  $10^{-4}$  (при нормальной температуре и давлении), в жид-

костях –  $10^{-9}$ , а в твердых телах – менее  $10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. В жидкостях коэффициент диффузии зависит от вида диффузии следующим образом:

Вид диффузии	ионная	молекулярная	НЧ
Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$

Чем больше коэффициент диффузии, тем эффективней сама диффузия (см. уравнение 6.5). В жидкостях и твердых телах осуществляется переход диффундированных частиц (молекул, ионов, атомов) из одного устойчивого состояния в другое. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется уравнением Аррениуса и имеет вид:

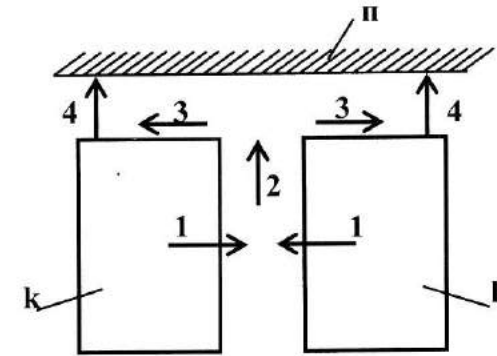
$$D = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (6.6)$$

где  $D_0$  – кажущийся коэффициент диффузии, численно равный коэффициенту диффузии при бесконечно большой температуре;  $E_a$  – энергия активации диффузионного процесса (характеризует энергию, необходимую для реализации диффузии);  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Диффузия наночастиц проявляется в трех различных вариантах: НЧ как дисперсная фаза дисперсной системы; в результате легирования, т.е. введения в НЧ других веществ с целью придания им определенных свойств; внутри кристаллических НЧ. Остановимся более подробно на диффузии внутри кристаллических НЧ. Виды диффузии кристаллических НЧ на границе с различными поверхностями представлены на рис. 6.1.

Реализуются четыре различных вида диффузии для кристаллических НЧ: 1 – объемная, в объеме кристалла поликристаллического тела; 2 – зернограничная между зернами кристаллов; 3 – поверхностная по поверхности кристалла; 4 – граничная на фазовой границе кристалла  $k$  и контактирующей поверхностью  $n$ . Поверхностная диффузия происходит в результате перемещений атомов или молекул по поверхности кристалла в пределах молекулярного слоя.

Соотношение различных коэффициентов диффузии для НЧ меди (диаметр 10 нм, при температуре 293 К) приведено в табл. 6.1.



**Рис. 6.1.** Схема различных видов диффузии (без соблюдения масштаба), применительно к кристаллическим НЧ ( $k$  – зерна кристалла НЧ,  $n$  – поверхность контактирующая с НЧ); виды диффузии: 1 – объемная, 2 – зернограничная, 3 – поверхностная, 4 – граничная.

Таблица 6.1

**Значение коэффициентов диффузии меди и других компонентов в составе НЧ**

Диффундируемое вещество	Коэффициенты диффузии, м <sup>2</sup> /с		
	$D_1$ , объемной	$D_2$ , зернограничной	$D_3$ , поверхностной
Cu	$4,0 \cdot 10^{-40}$	$4,0 \cdot 10^{-24}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$
Ag*	$8,0 \cdot 10^{-33}$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	$4,8 \cdot 10^{-17}$
Au*	$1,6 \cdot 10^{-34}$	$2,6 \cdot 10^{-26}$	$4,7 \cdot 10^{-22}$
Bi*	$8,8 \cdot 10^{-30}$	—	$2,3 \cdot 10^{-19}$

\*Примечание: для НЧ меди, содержащих Ag, Au, Bi.



Из приведенных данных следует, что максимальный коэффициент диффузии, а следовательно, и сам процесс диффузии наблюдается для поверхностной диффузии, а минимальный – для объемной, т.е.  $D_3 > D_2 > D_1$ , причем для меди коэффициент поверхностной диффузии на 20 порядков выше объемной, а для остальных видов диффузии он не превышает 10 порядков. Соотношение между различными видами диффузии и энергией активации (см. формулу (6.6)) для НЧ Cu (на границе Cu) и Ni (на границе Ag) характеризуется следующими данными:

Характеристики		Вид диффузии		
		Объемная	Зернограничная	Поверхностная
Энергия активации, кДж/моль	для НЧ Cu	197,0	102,0	71,1
	для НЧ Ni	184,3	75,4	29,9
Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с	для Cu	$1,3 \cdot 10^{-35}$	$1,7 \cdot 10^{-23}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
	для Ni	$8 \cdot 10^{-33}$	$8 \cdot 10^{-20}$	—

Как следует из приведенных данных, поверхностная и зернограничная диффузия протекает быстрее, чем объемная. Объемная диффузия характеризуется максимальной энергией активации и минимальным коэффициентом диффузии. Поверхностная диффузия наиболее интенсивна, о чем свидетельствуют пониженная энергия активации и значительный (по сравнению с другими видами) коэффициент диффузии. Если  $D_3 > D_2 > D_1$ , то для энергии активации имеет место обратная закономерность:  $E_3 < E_2 < E_1$ .

Итак, значения коэффициента диффузии обратно пропорциональны энергии активации. Чем меньше энергия активации, тем эффективнее диффузия. Подобная закономерность обнаружена для НЧ тория на границе зерен (зернограничная диффузия) и составляет 376 кДж/моль, а объемная – 502 кДж/моль, т.е. зернограничная диффузия эффективнее объемной. Коэффициент диффузии зависит от температуры; эта зависимость при диффузии N в НЧ Ni диаметром 70 нм приведена в таблице 6.2.

С увеличением температуры значения всех коэффициентов диффузии увеличиваются, что и следовало ожидать. Более интенсивной является поверхностная диффузия, а менее интенсивной – объемная.

Таблица 6.2  
Значение коэффициентов диффузии в отношении НЧ Ni при различной температуре (диффундирующее вещество N)

Температура Т, К.	Коэффициенты диффузии, м <sup>2</sup> /с		
	D <sub>1</sub> объемной	D <sub>2</sub> зернограничной	D <sub>3</sub> поверхностной
293	$3,1 \cdot 10^{-54}$	$1,14 \cdot 10^{-26}$	$1,14 \cdot 10^{-20}$
373	$1,2 \cdot 10^{-43}$	$3,3 \cdot 10^{-22}$	$1,05 \cdot 10^{-18}$
423	$4,3 \cdot 10^{-39}$	$2,7 \cdot 10^{-20}$	$4,0 \cdot 10^{-18}$
473	$1,7 \cdot 10^{-35}$	$8,4 \cdot 10^{-29}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$

Рост коэффициента диффузии с увеличением температуры наблюдается в отношении НЧ другого состава. Коэффициент зернограничной диффузии при 423 К (диффузия меди в полидисперсном Ni) составляет  $10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с, а при 573 К –  $1,4 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. В других случаях также наблюдается повышение диффузии с ростом температуры. Зависимость коэффициента зернограничной диффузии Cu в Ni (НЧ диаметром 40 нм, полученные электроосаждением) от температуры представлена ниже:

Температура, К	400	830
Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с	$10^{-15}$	$10^{-7}$

В этом случае с ростом температуры примерно в два раза коэффициент диффузии увеличивается на восемь порядков. Приведенные выше сведения зависимости коэффициента диффузии от температуры позволяют оценить энергию активации диффузионного процесса  $E_a$ . Согласно уравнению (6.6) представим зависимость  $\ln D$  от обратной температуры  $1/T$  (рис 6.2); она является прямой линией.

Энергия активации диффузионного процесса количественно определяется по тангенсу угла наклона прямой (рис. 6.2):

$$\operatorname{tg} \alpha = E_a = -\frac{\ln D}{T}$$

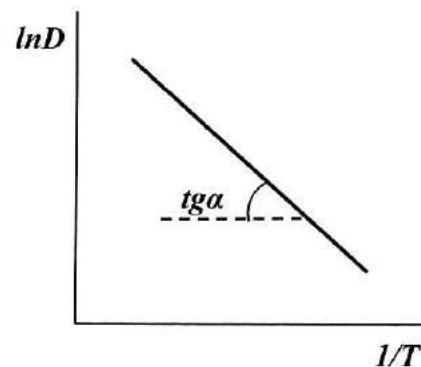


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры.

Следует отметить еще две особенности диффузионного процесса. Для всех металлов (первая особенность) вблизи температуры плавления коэффициент зернограничной диффузии составляет примерно  $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, а объемной диффузии –  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, т.е. на 2–3 порядка меньше. Это связано с изменением энергии активации диффузионного процесса. При  $T < (0,6-0,7)T_{пл}$  энергия активации диффузионного процесса снижается.

Межкристаллическое расстояние и размеры самих НЧ измеряются в единицах или даже долях нанометров. По этой причине продолжительность процессов объемной и поверхностной диффузии незначительна (вторая особенность). Это не относится к скорости поверхностной диффузии, которая колеблется в пределах от  $10^{-16}$  до  $10^{-13}$  м/с. Скорость и время определяют кинетику процесса диффузии. Зависимость объемной диффузии на центральной части поверхности кристалла можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$A = k \cdot \tau^{3/2},$$

где  $A = \Delta C / \Delta C_0$ ,  $\Delta C_0$  – текущее изменение концентрации диффундируемого вещества за время  $\tau$ ,  $\Delta C_2$  – максимальное изменение концентрации в конце процесса диффузии,  $k$  – константа диффузионного процесса;  $\tau$  – время.

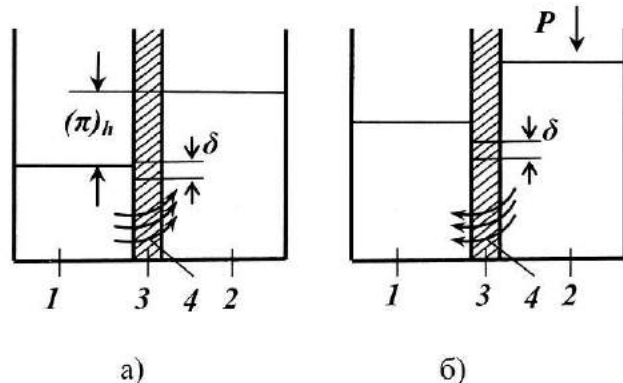
Цифровые значения для различных видов диффузии, приведенные выше (см. табл. 6.1, 6.2), в отношении других систем могут и не совпадать. Однако эти сведения, как и для других наночастиц, количественно характеризуют соотношение между различными видами диффузии. Подобная зависимость остается справедливой применительно к разнообразным формам диффузии.

Диффузионные процессы играют определенную роль в технологических циклах, в частности при легировании – введении в металлические сплавы веществ для изменения строения сплавов и придания им определенных физико-химических и механических свойств. Предпочтение отдают веществам, имеющим высокие значения предельной растворимости и скорости диффузии, к таким веществам относятся бор и фосфор. Бор, адсорбируясь на поверхности никеля, повышает пластичность никелевых сплавов за счет зернограничной диффузии. Миллионные доли свинца, диффундируя после адсорбции на границе зерен меди и платины, приводят к катастрофическому межзеренному разрушению. Диффузии сопутствуют адсорбционные процессы; они связаны с нанесением НЧ металлов на полимерные поверхности и определяют возможность создания нанокмпозитов. Таким образом диффузия, как поверхностное явление неразрывно связана с другими поверхностными явлениями, в том числе и с адсорбцией.

### 6.3. Осмос

К молекулярно-кинетическим явлениям относится осмос – самопроизвольный процесс перехода растворителя 1 (дисперсионной среды) через мембрану 2 в сторону раствора 3 (дисперсной системы) или (и) от более разбавленного раствора 1 в более концентрированный раствор 3. (рис. 6.3, а). Движение дисперсионной среды (растворителя) показано стрелками. Подчеркнем, что раствор 3 может быть коллоидным, т.е. золев НЧ. В результате осмоса возникает давление  $\pi$ , именуемое осмотическим.

Обратный осмос (рис. 6.3, б) – прохождение воды или других растворителей через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор в результате воздействия давления  $P$ , превышающего разницу осмотических давлений обоих



**Рис. 6.3.** Схема осмоса (а) и обратного осмоса (б): 1 – растворитель, дисперсионная среда; 2 – раствор, в том числе и коллоидный; 3 – мембрана; 4 – движение растворителя;  $\delta$  – диаметр наноразмерных пор мембраны.

растворов ( $P > \pi$ ). При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворенные в нем вещества.

Осмотическое давление ( $\pi$ ) для обычного раствора равно:

$$\pi = C \cdot R \cdot T,$$

а для НЧ, как коллоидного раствора:

$$\pi = \frac{v_m r T}{(4/3)r^3 \rho N_A}, \quad (6.7)$$

где  $C$  – концентрация раствора;  $v_m$  – массовая концентрация НЧ, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – радиус НЧ;  $\rho$  – плотность НЧ;  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Обратим внимание (см. формулу 6.7) на зависимость осмотического давления от размеров НЧ:  $\pi \sim 1/r^3$ , т.е. чем меньше размер частиц, тем значительнее осмотическое давление. По этой причине значения осмотического давления изменяются в довольно широком интервале. Для НЧ, соизмеримых с размерами молекул (заметьте, что подобные частицы образуют раствор, а не дисперсную систему), при  $C = 10^{-1}$  кмоль/м<sup>3</sup>  $v_m$  достигает  $6 \cdot 10^{25}$  частиц в м<sup>3</sup>, а осмотическое дав-

ление равно  $2,4 \cdot 10^5$  Па (или примерно 2,4 атм.), т.е. существенное. Для НЧ размером 100 нм осмотическое давление не превышает десяти миллиметров водяного столба, т.е. очень незначительное.

Интенсивность осмоса и обратного осмоса зависит от соотношения между диаметром каналов мембраны  $\delta$  (рис. 6.3, а) и толщиной диффузного слоя  $\lambda$  (рис. 6.4). При  $\delta \gg \lambda$ , когда диаметр каналов значительно больше диаметра ионной атмосферы, эффективность процесса не снижается. А при  $\delta < \lambda$  наблюдается снижение живого сечения каналов и потеря пропускной способности мембран. Одновременно с движением растворителя возможно перемещение ионов диффузного слоя, что также может привести к снижению производительности мембран.

Мембраны могут обладать катионообменными и анионообменными свойствами (см. раздел 5.1). Нанопористые полимерные и неорганические материалы используют для обратного осмоса. Они содержат ионы, которые могут замещаться на ионы, находящиеся в контактирующем с мембраной растворе, например ОН-группы.

## 6.4. Электрокинетические явления

В отношении НЧ реализуются такие электрокинетические явления, как электрофорез и электроосмос. Электрофорез – это перемещение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля. Электроосмос – направленное перемещение частиц дисперсионной среды под действием приложенной разности потенциалов.

У НЧ эти электрокинетические явления имеют свои особенности. Первая связана с соизмеримостью диаметра НЧ с размерами двойного электрического слоя, вторая – это электрофорез в наноразмерных капиллярах, третья – возможность разделения смеси НЧ. Рассмотрим первую из них (рис. 6.4).

Толщина адсорбционного слоя  $\delta$  определяется размерами ионов, которые значительно меньше размеров НЧ. По сравнению с адсорбционным слоем толщина диффузионного слоя  $\lambda$  в десятки раз больше, и она становится соизмеримой с размерами НЧ. Подобная ситуация отражает особенности электрофореза НЧ. Электрофоретическая подвижность  $u_E$ , равная скорости электрофореза  $v$ , в расчете на единицу

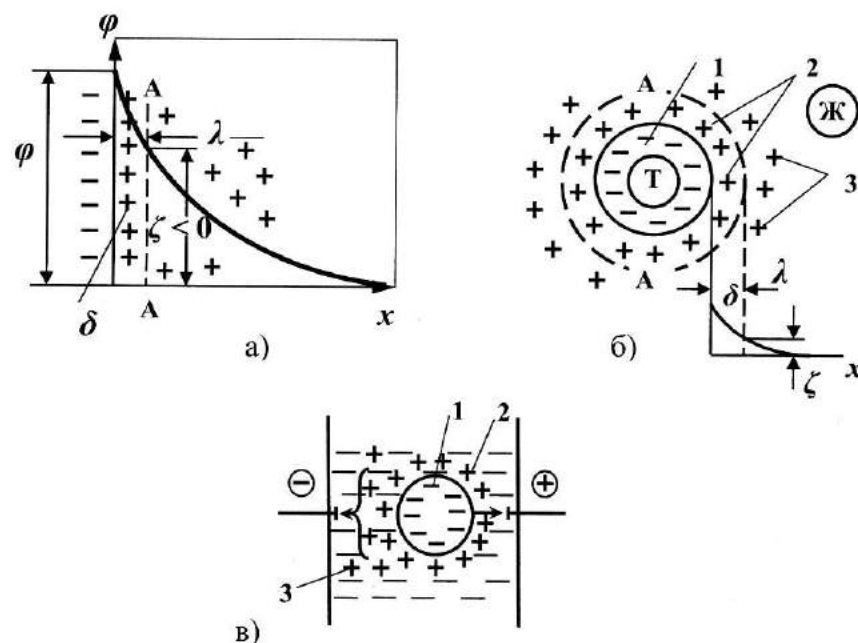
напряженности внешнего электрического поля  $E$ , т.е.:

$$u_E = \frac{v}{E} \quad (6.8)$$

В свою очередь электрофоретическая подвижность равна:

$$u_E = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{\zeta}{\eta}, \quad (6.9)$$

где  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\zeta$  – электрокинетический или дзета-потенциал,  $\eta$  – вязкость дисперсии



**Рис. 6.4.** Структура двойного электрического слоя: а) упрощенная в виде варианта на плоскости; б) в отношении НЧ; в) электроосмос. 1 – слой потенциалообразующих ионов, 2 – противоионы в адсорбционном слое, 3 – противоионы в диффузном слое;  $\delta$ ,  $\lambda$  – толщина адсорбционного и диффузного слоев;  $\phi$  – поверхностный потенциал;  $\zeta$  – электрокинетический потенциал (дзета-потенциал).

онной среды. Дзета-потенциал (рис. 6.4, а) определяется на границе А–А между адсорбционным и диффузным слоями ДЭС. Поверхность А–А именуется границей скольжения, а потенциал на ней – дзета-потенциалом.

Возможность электрофореза НЧ определяется значением дзета-потенциала, а его интенсивность – скоростью и электрофоретической подвижностью  $u_E$ . В изоэлектрической точке (ИЭТ), когда дзета-потенциал равен нулю, электрофорез отсутствует. ИЭТ зависит от pH среды. Так, для титан-кислородных наноструктур ИЭТ соответствует pH=5,9. В растворе NaCl ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  М) в HCl для НЧ SiO<sub>2</sub> ИЭТ наблюдается при pH=2. Введение в раствор 0,1 моль CsCl вызывает смещение ИЭТ (pH=3,3). Подобное смещение объясняется специфической адсорбцией Cs на SiO<sub>2</sub>. Для НЧ алюминия pH в ИЭТ смещается в щелочную область по мере роста кислородосодержащих слоев на поверхности НЧ:

Число слоев, $n$	0,1	1	4
pH (в изоэлектрической точке)	4,7	6,2–6,3	8,4–8,5

Особенности электрофореза наноразмерных объектов определяются зависимостью электрофореза от размера НЧ. Проследим зависимость электрокинетического потенциала НЧ алмаза от размера частиц:

Размер частиц, нм	130	8
$\zeta$ -потенциал, мВ	-6,5	-78,6

С уменьшением размеров НЧ наблюдается существенный рост дзета-потенциала, что связано с увеличением удельной поверхности. Рост  $\zeta$ -потенциала означает увеличение скорости электрофореза. Приведенные выше сведения соответствуют высокодисперсным системам. При насыщении поверхности НЧ алмаза (3–5 нм) с удельной поверхностью  $(2,5$ – $4,5) \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг кислородосодержащими группами: -COOH, -CHO, -OH, дзета-потенциал равен -5 мВ, а толщина двойно-



го электрического слоя соизмерима с размерами наночастиц. В приведенных примерах  $\zeta$ -потенциал отрицательный. Его знак и величина определяются структурой двойного электрического слоя, который в свою очередь зависит от pH дисперсионной среды.

Рассмотрим электрофорез применительно к углеродным нанотрубкам, он позволяет освободиться от примесей в виде углеродных и каталитических материалов и получить чистый продукт. Под действием электрического поля за счет двойного электрического слоя в жидкой среде нанотрубки будут ориентироваться перпендикулярно плоскости электрода в соответствии с величиной и знаком дзета-потенциала. Приведем результаты эксперимента для нанотрубок в виде пленки длиной 2 мкм и толщиной 5 нм. В растворе 2-пропанола нанотрубки заряжаются положительно, т.е.  $\zeta > 0$ , и движутся к катоду. Сила, возникшая в результате электрофореза, действует на нанотрубки в зависимости от их размеров, например, такая сила значительно выше для нанотрубок длиной 1 мкм, чем для нанобъектов размером 10 мкм. На этом основан процесс сепарирования нанотрубок по их размеру. С появлением электрофореза появилась возможность получать нанотрубки в чистом виде без примесей – как наноструктурированный углеродный материал. Кроме того, возникает возможность сборки структур из углеродных нанотрубок на поверхности различных объектов, а также их разделение в зависимости от геометрических и электрических свойств.

Скорость электрофореза зависит от диэлектрической проницаемости нанотрубок. Так, для металлизированных нанотрубок с высокой диэлектрической проницаемостью процесс электрофореза протекает эффективнее, чем для полупроводников с меньшей диэлектрической проницаемостью. Подобный эффект позволяет разделять нанотрубки по различным электрическим свойствам.

Электрофорез нанотрубок может быть использован:

- при сборке сложных структур на поверхности различных объектов;
- для их разделения по геометрическим свойствам (длинам);
- для их разделения по электрическим свойствам (при постоянной разности потенциала внешнего электрического поля нанотрубки ориентируются вдоль линий напряженности электрического поля).

Обратимся к особенностям электроосмоса в наноразмерном ка-

пилляре. Процесс определяется соотношением между радиусом капилляра  $r$  и толщиной диффузного слоя  $\lambda$  (рис. 6.4, а). При  $r/\lambda \ll 1$  ДЭС перекрывает наноразмер капилляра и его внутренняя структура существенно изменяется. Подобная закономерность для макросистем не соблюдается. В случае, когда  $r/\lambda \gg 1$ , двойной электрический слой (ДЭС) фиксируется на стенках капилляров, его структура соответствует приведенной на рис. 6.4, а.

При достаточно малой толщине диффузного слоя по сравнению с радиусом нанокapилляра, когда  $r/\lambda \ll 1$ , линейная скорость электроосмоса  $v_L$  равна:

$$v_L = k_L \cdot v_L / L, \\ k_L = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta / \eta, \quad (6.10)$$

где  $k_L$  – коэффициент электроосмотической проводимости для одиночного капилляра,  $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ;  $v_L/L$  – разность потенциалов между концами электрода;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость в вакууме (или диэлектрическая постоянная).

Если принять вязкость воды  $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а  $\varepsilon \cdot \varepsilon_0 = 7,1 \cdot 10^{-10} \text{ Ф/м}$  и  $\zeta = 50 \text{ мВ}$ , то коэффициент электроосмотической проводимости  $k_L = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Как следует из уравнения (6.10), скорость электроосмоса зависит от величины дзета-потенциала  $\zeta$ . Под действием электрического поля напряженностью 1 В/см скорость электроосмотического переноса составляет 3,5 мкм/с, или примерно 1 см в час, т.е. очень незначительна. При  $r/\lambda \gg 1$  под действием внешнего электрического поля электрофорез индуцируется ДЭС (рис. 6.4, а) и линейная скорость электроосмоса не зависит от радиуса капилляра.

При помощи формулы (6.10) можно вычислить электрофоретическую подвижность  $u$ , которая определяется отношением скорости электроосмоса в расчете на единицу напряженности внешнего электрического поля,  $u = v_L/E$ . Электрофоретическая подвижность – один из важнейших параметров, характеризующих не только электроосмос, но и электрофорез. Она может изменяться в зависимости от времени контакта НЧ с раствором, подобный процесс наблюдается для НЧ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $\text{pH} < 4,5$ . При перекрытии ДЭС, когда  $r/\lambda \ll 1$ , скорость электроосмоса уменьшается и определяется соотношением:

$$v_L^k = v_L f(r/\lambda), \quad (6.11)$$

где  $v_L$  – линейная скорость электроосмоса в соответствии с формулой (6.10);  $f(r/\lambda)$  – функция, зависящая от сечения нанокapилляра. Подчеркнем, что в любом варианте (см. формулу 6.10) электроосмос зависит от радиуса капилляра.

Итак, электрокинетические явления характерны для НЧ и в жидкой среде, и в наноразмерных капиллярах. Несмотря на различия этих явлений, их возможность и интенсивность определяются величиной дзета-потенциала.

Рассмотрим метод капиллярного зонного электрофореза, который позволяет исследовать и разделить НЧ в зависимости от их размера, химического состава, строения и формы движущейся НЧ в жидкой среде.

Электрическое поле возникает под действием сил:

- электрической, обусловленной наличием заряда на частице;
- трения за счет сопротивления среды (торможения вязкой среды);
- электрофоретического замедления, возникающего в результате электрофоретического движения противоионов в диффузионной части двойного электрического слоя в направлении, противоположном движению частицы.

В основе метода лежит электрофоретическая подвижность (см. формулу 6.8). Электрофоретическая подвижность  $u_E$  непроводящей сферической частицы в среде с однородными диэлектрической проницаемостью и вязкостью определяется по формуле Генри:

$$u_E = \left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} \right) f(kr), \quad (6.12)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\eta$  – вязкость среды;  $\zeta$  – дзета-потенциал,  $k$  – параметр,  $r$  – радиус частицы.

Свойства, размер и структура смеси НЧ неодинакова, что определяет различие в электрофоретической подвижности. Изменение величины электрофоретической подвижности за счет напряжения внешнего электрического слоя дает возможность разделять НЧ. Значения электрофоретической подвижности колеблются в пределах  $(40-70) \cdot 10^{-7}$  м/В·с. Метод реализуется на основе электрофореза в капиллярах.

Итак, электрокинетические явления наноразмерных объектов имеют свои особенности, которые в значительной степени определяются размерным эффектом.

## 6.5. Оптические явления

Рассмотрим различные варианты оптических свойств НЧ:

- во взвешенном состоянии;
- в виде пленки на поверхности;
- в фиксированном положении в объеме другого тела (матрицы).

Для НЧ, находящихся во взвешенном состоянии, характерны оптические явления, присущие высокодисперсным системам. К ним относятся рассеяние и поглощение света. Зависимость интенсивности рассеяния света  $I_p$  от интенсивности падающего света  $I_0$  описывается уравнением Рэлея:

$$I_p = \frac{24 \cdot v_v \cdot v^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) I_0, \quad (6.13)$$

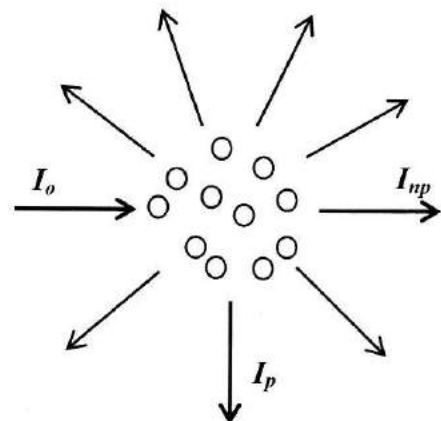
где  $v_v$  – численная концентрация НЧ;  $v$  – объем НЧ;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления дисперсной фазы (НЧ) и дисперсионной среды.

Рассеяние наблюдается, когда  $2r < 0,1\lambda$ , т.е. диаметр частиц должен быть меньше одной десятой длины волны падающего света. Длина волны светового спектра колеблется в пределах 380–760 нм; следовательно, интенсивность рассеяния приходится на частицы размером 38–76 нм, что соизмеримо с размерами НЧ. НЧ, взвешенные в жидкой или газовой среде, сосуществуют во множестве себе подобных, поэтому помимо рассеяния имеет место поглощение света.

Экстинкция ( $\mathcal{E}$ ), или оптическая плотность ( $D$ ), определяет ослабление интенсивности света за счет поглощения. Она рассчитывается по закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$\mathcal{E} = I_{np} / I_0 = e^{-\beta l}, \quad (6.14)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $I_{np}$  – интенсивность прошедшего света (рис. 6.5);  $l$  – размер поглощающей среды;  $\beta$  – коэффициент, определяющий суммарно поглощение и рассеяние света.



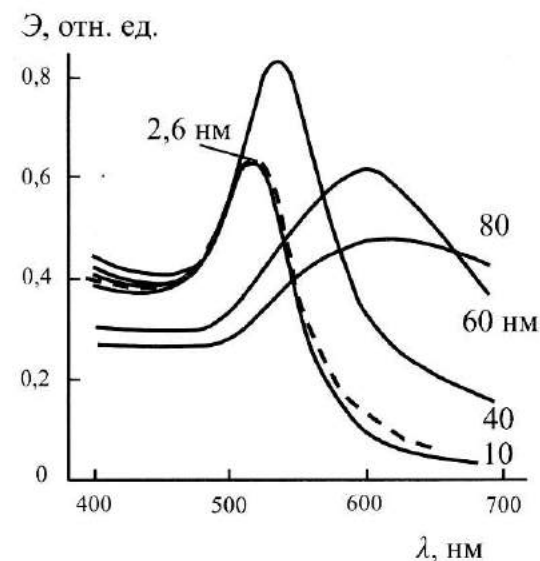
**Рис. 6.5.** Оптические свойства множества частиц;  
 $I_0$ ,  $I_{np}$ ,  $I_p$  – интенсивность падающего, прошедшего и рассеянного света.

Интенсивность поглощенного света  $I_n$  равна:

$$I_n = I_0 - I_{np}$$

и характеризуется спектрами поглощения, которые зависят от длины волны падающего света, размеров и формы НЧ. На рис. 6.6 в качестве примера приведены значения экстинкции (оптической плотности) в зависимости от длины волны света для НЧ золота различного размера в коллоидном растворе; наблюдаемый максимум экстинкции характерен и для других НЧ в коллоидном растворе.

Дискретная кристаллическая структура поверхности НЧ определяет зависимость интенсивности поглощения от длины волны света. Подобная закономерность отсутствует для массивных частиц. Кроме НЧ оптическими свойствами обладают наноразмерные пленки. Гранулированные пленки диаметром 4 нм также, как и НЧ, имеют максимум поглощения в области  $\lambda = 500\text{--}600$  нм. Наблюдается снижение эффективности спектров поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область ( $\lambda = 1\text{--}10^3$  мкм), что характерно для пленок, сформированных из НЧ. Интенсивность рассеяния, в соответствии с формулой (6.13), обратно пропорциональна длине волны в четвертой



**Рис 6.6.** Зависимость экстинкции от длины волны света для НЧ золота различного размера.

степени, а экстинкция, как суммарный эффект поглощения и рассеяния, обратно пропорциональна длине волны. Это означает преобладание поглощения над рассеянием. Значение экстинкции и максимум зоны поглощения связаны с размером НЧ. Различие спектров поглощения НЧ, размеры которых значительно меньше длины волны и не превышают 15 нм, обусловлено изменением диэлектрической проницаемости поверхности наночастиц:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2,$$

т.е. диэлектрическая проницаемость зависит от размера НЧ ( $\varepsilon_1$ ) и от частоты излучения  $i$  ( $\varepsilon_2$ ).

Рассмотрим более подробно зависимость экстинкции, характеризующей поглощение света, от размера и формы на примере НЧ серебра.

Как следует из приведенных на рис. 6.7 данных, для основных оптических параметров (экстинкции, интенсивности поглощения и рассеяния света) наблюдается неравномерность, зависящая от размера и формы частиц.

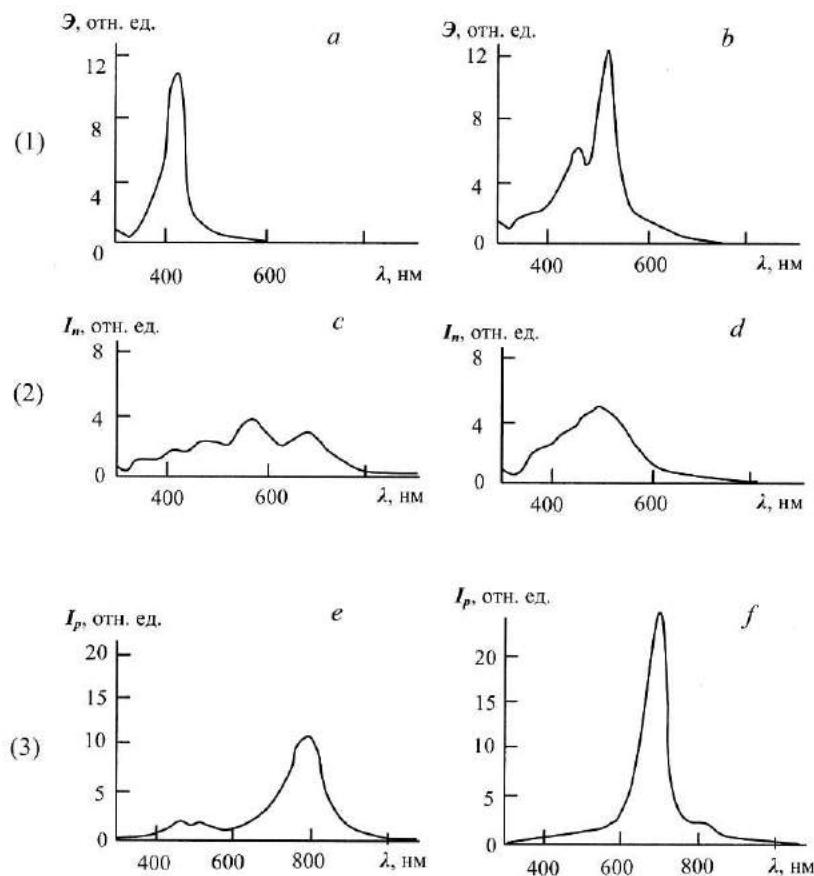


Рис. 6.7. Экстинкция (1), поглощение (2) и рассеяние (3) НЧ серебра различной геометрии и размера. *a* – сфера диаметром 40 нм; *b* – кубы с ребром 40 нм; *c* – тетраэдры с ребром 40 нм; *d* – октаэдры с ребром 40 нм; *e* – правильные треугольные призмы с ребром основания 40 нм и высотой 5 нм; *f* – диски диаметром 40 нм и толщиной 5 нм.  $\mathcal{E}$  – экстинкция,  $I_a$ ,  $I_p$  – интенсивность поглощенного и рассеянного света.

Максимум поглощения в спектрах несферических НЧ серебра обычно смещен в область длинных волн, и чем больше отклонение формы частицы от сферической, тем сильнее сдвиг полосы поглощения (рис. 6.7, *c*, *d*, *e*, *f*). Изменение формы НЧ, в частности появление острых углов, вызывает наиболее значительное изменение спектра поглощения. Например, максимум пика поглощения в спектре серебряных наносфер диаметром 40 нм находится при 420 нм (*a*). В спектрах различных серебряных многогранников с ребром 40 нм для нанокубов и наноктаэдров максимум поглощения находится в области 500 нм, а для нанотетраэдров – около 550 нм. Еще более сильный сдвиг наблюдается для плоских серебряных нанообъектов: до 700 нм для нанодисков (*f*, цилиндр диаметром 40 нм и высотой 5 нм) и до 780 нм для нанотреугольников (*e*, треугольная призма с ребром 40 нм и высотой 5 нм). Подобные эффекты наблюдаются также в спектрах серебряных наностержней и нанопроволок при изменении формы сечения с круглой на треугольную. Даже значительное сглаживание острых углов при сохранении общей формы частиц приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую область и приближению к виду спектра сферических частиц.

При воздействии света на композиционные материалы наблюдается ряд особенностей. Обычно рассеяние света в композиционных материалах незначительно, а превалирует поглощение света. В органической матрице подобное поглощение характерно в видимой и ближней к ней областях инфракрасного спектра при длине волны 250–800 нм. Спектры поглощения наблюдаются для НЧ многих металлов: щелочных, переходных и благородных. Особенно подробно исследованы матричные системы с НЧ серебра. Поглощение света обусловлено возбуждением плазменных колебаний электронов (плазмонов). Форма и ширина полосы поглощения зависит от температуры, размера и формы НЧ, природы и свойств матрицы.

Для НЧ из стеклообразных материалов можно создать оптические среды с высокой и регулируемой экстинкцией. На поверхности стек- кол возможно создание сотовых структур и заполнение этих сот различными наноматериалами. Например, создаются нанопленки оксида кобальта, имеющие соты диаметром 123 мкм, разделенные стенками толщиной всего около 1 нм. Коэффициент преломления пленок, состоящих из нанокристаллитов и аморфных зерен, может изменяться в



определенных пределах (от 2,55 до 2,75) при длине волны лазерного излучения 650 нм. Нахождение НЧ, в том числе и металлических, в матричной среде, которая может быть полимерной, приводит к проявлению аномальных оптических свойств, обусловленных размерным эффектом.

Исследование нанокомпозитов, обладающих уникальными оптическими и полупроводниковыми свойствами, показало, что чувствительность к размерным эффектам определяет их широкое применение при изготовлении оптических элементов, светофильтров и других оригинальных композиций. В этом можно убедиться на примере светодиодов, которые в скором времени заменят электрические лампы накаливания. Принцип их действия заключается в испускании светового излучения под действием электрического тока. Принципиальная схема светодиода представлена на рис. 6.8.

На поверхность излучающего (сапфирового) кристалла 3 наносят слой полупроводникового материала толщиной 100 нм на основе гетероструктур (индий, галлий, алюминий). На одной пластине могут находиться до 4000 нанокристаллов. К полюсам светоизлучающего кристалла подводится электрический ток, полученный свет фокусируется при помощи линзы 1. Светодиоды способны излучать свет

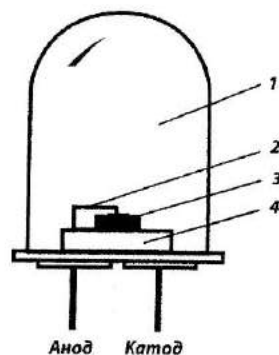


Рис. 6.8. Принципиальная схема светодиода: 1 – прозрачная пластиковая линза; 2 – контактные проволоочки; 3 – излучающий кристалл (полупроводник); 4 – кристаллодержатель (основание).

очень долго, потребляя минимальное (по сравнению с лампами накаливания) количество электроэнергии. Подчеркнем, что принцип действия светодиодов заключается в испускании светового излучения НЧ под действием электрического тока.

Оптические свойства нанообъектов разнообразны. Мы остановились только на тех свойствах, которые отражают коллоидно-химические явления.

## 6.6. Определение размеров НЧ на основе оптических явлений

Помимо специфичных методов определения размеров НЧ существуют и ранее существовали другие методы. Они основаны на особенностях оптических явлений высокодисперсных систем, применялись задолго до возникновения понятия НЧ и не потеряли практическую значимость до настоящего времени. Речь идет о нефелометрии и турбидиметрии. Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой, которая определяется уравнением Рэлея (см. формулу 6.13). При определении размеров НЧ уравнение Рэлея можно упростить:

$$I_p = k \cdot v_v \cdot v^2 \cdot I_0. \quad (6.15)$$

Частичная или численная концентрация НЧ  $v_v$  равна  $n/v$  ( $n$  – число частиц в единице объема,  $v$  – объем системы). В одну из кювет помещают золь с известным радиусом частиц  $r_3$ , а в другую золь НЧ с радиусом  $r_n$ . При сравнении двух золь с одинаковой численной концентрацией и идентичной интенсивностью падающего света можно написать:

$$I_{p1}/I_{p2} = v_1/v_2 \text{ или } I_{p1}/I_{p2} = r_n^3/r_3^3, \quad (6.16)$$

если известен радиус частиц эталонного образца ( $r_3$ ), то искомым ( $r_n$ ) радиус частиц равен:

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{r_3^3}{(I_{p1}/I_{p2})}}. \quad (6.17)$$

Согласно уравнению (6.17), для определения искомого радиуса частиц необходимо определить интенсивность рассеянного света. Схема нефелометра приведена на рис. 6.9, б.

Возможно определить размер НЧ при выравнивании интенсивности рассеянного света эталонного и измеряемого образцов.

Под действием источника света 1 происходит его рассеяние, интенсивность которого в кюветах уравнивается с помощью подвижного экрана 5. Измеряют высоты  $h_1$  и  $h_2$ , соответствующие равенству интенсивности рассеянного света в двух кюветах. Это дает возможность вместо уравнения (6.17) воспользоваться следующим соотношением:

$$r_u = \sqrt[3]{\frac{r_s}{(h_1/h_2)}}. \quad (6.18)$$

Оно позволяет определить радиус НЧ при условиях, которые были указаны ранее. В настоящее время разработаны различные модификации нефелометров, позволяющих использовать их для определения размеров НЧ.

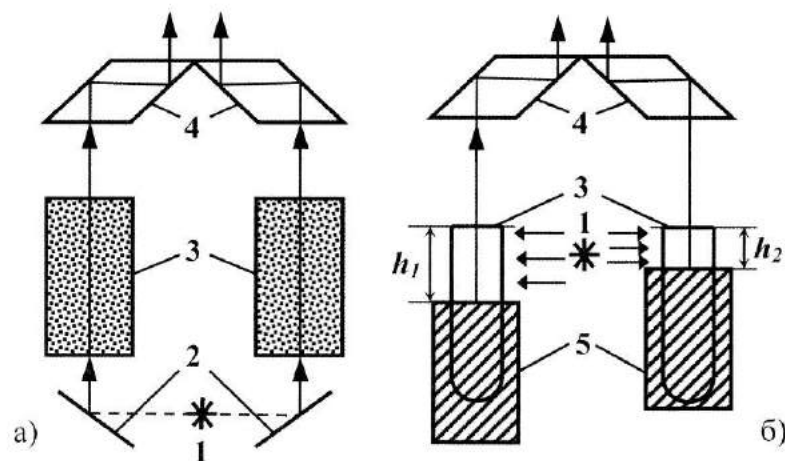


Рис. 6.9. Принципиальные схемы определения размера наночастиц с помощью турбидиметрии (а) и нефелометрии (б): 1 – источник света; 2 – зеркало; 3 – кюветы, наполненные золями; 4 – призмы; 5 – подвижные экраны.

Если нефелометрия основана на измерении интенсивности рассеянного света, то турбидиметрия основана на определении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему ( $I_{пр}$ ). Экстинкция вычисляется в соответствии с уравнением (6.14).

При одной и той же численной концентрации эталонного и испытуемого образцов оптические плотности  $D$  относятся как объемы частиц или кубы их радиусов:

$$\frac{D_u}{D_s} = \frac{r_u^3}{r_s^3} \quad \text{или} \quad r_u = \sqrt[3]{r_s^3 \left( \frac{D_u}{D_s} \right)}, \quad (6.19)$$

где  $r_u$ ,  $r_s$ ,  $D_u$  и  $D_s$  – соответственно радиусы экстинкции испытуемого раствора с испытуемыми НЧ и эталонного (рис. 6.8, а).

Схема метода турбидиметрии приведена на рис. 6.9, а. Принцип действия заключается в определении экстинкции двух световых потоков (1, 2), проходящих через кюветы 3, с исследуемым и эталонным золями. Для НЧ перечисленные методы в настоящее время потеряли свою актуальность.

## Глава 7

### Объемные свойства наночастиц

#### 7.1. Устойчивость

Устойчивость – это способность дисперсных систем сохранять состав неизменным, т.е. концентрация частиц дисперсной фазы и их распределение по размерам остаются постоянными во времени. Проблема устойчивости дисперсных систем в коллоидной химии одна из центральных. Она же является определяющей для устойчивости НЧ, которая, с одной стороны, основана на классических представлениях коллоидной химии, а с другой – имеет свою специфику. Возможные варианты устойчивости НЧ приведены на рис. 7.1.

Рассмотрим более подробно каждый вид устойчивости.

Седиментация – это оседание частиц под действием сил гравитации; седиментационная устойчивость означает отсутствие оседания НЧ, т.е. частицы находятся во взвешенном состоянии. Седиментационная устойчивость НЧ (дисперсных систем Т/Г, Ж/Г и Т/Ж, Ж/Ж) аналогична высокодисперсным системам и подробно рассмотрена в учебниках по коллоидной химии.

Агрегативная устойчивость определяется взаимодействием частиц между собой. Это взаимодействие приводит к коагуляции (слипанию) частиц, образованию из них агрегатов, в результате происходит укрупнение частиц и снижение их концентрации. Агрегативная устойчивость НЧ как системы Т/Ж (золи) имеет свои особенности. Для их уяснения представим взаимодействие двух частиц (рис. 7.2).

В жидкой дисперсионной среде между НЧ действуют две силы: межмолекулярного взаимодействия ( $F_m$ ) и электростатического от-



Рис. 7.1. Варианты устойчивости наночастиц.

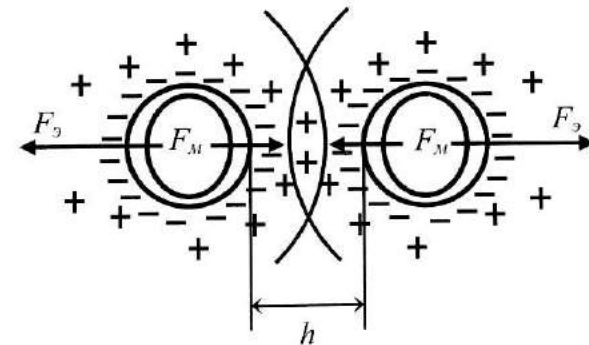


Рис. 7.2. Взаимодействие НЧ, когда расстояние  $h$  между ними меньше их радиуса  $r$ , т.е.  $h < r$  (без соблюдения масштаба).

талкивания ( $F_3$ ). Соотношение между этими силами определяет агрегативную устойчивость зольей НЧ. Когда  $F_3 > F_m$ , коагуляция отсутствует, т.е. частицы не слипаются, что предопределяет агрегативную устойчивость. При условии  $F_m > F_3$  происходит коагуляция, потеря агрегативной устойчивости. Наблюдается слипание частиц, их укрупнение и оседание (седиментация).

В зависимости от того, какой процесс превалирует (электростатическое отталкивание или избыток поверхностной энергии), происходит отталкивание (отсутствие коагуляции) или притяжение (слипа-

ние частиц и коагуляция). Приведем пример. Энергия электростатического отталкивания характерна для золь НЧ золота как типичного лиофобного коллоида. НЧ золота несут на поверхности большой отрицательный заряд, примерно 50 мВ. Подобный заряд обуславливает значительное электростатическое отталкивание и устойчивость дисперсной системы.

Избыток поверхностной энергии НЧ (см. раздел 2.1) и наличие на границе раздела фаз реакционноспособных функциональных групп определяют тенденцию наночастиц к коагуляции, т.е. потере агрегативной устойчивости.

Помимо силы притяжения  $F$  (рис. 7.2) взаимодействие двух частиц можно оценить как работу (энергии межмолекулярных сил), которая равна:

$$W = F \int_0^h dh, \quad (7.1)$$

где  $h$  – расстояние между поверхностями.

Межмолекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) силы универсальны и действуют во всех системах, не только в отношении НЧ. Взаимодействие частиц, которое определяет возможность коагуляции, можно оценить при помощи теории ДЛФО (по фамилии ее авторов Дерягин – Ландау – Фервей – Овербек). По Дерягину, сила взаимодействия сферических частиц  $F$  связана с энергией взаимодействия двух плоских поверхностей  $W_h$  простым уравнением:

$$F = \pi \cdot h \cdot W_h, \quad (7.2)$$

где  $W_h$  – энергия взаимодействия плоских поверхностей на расстоянии  $h$ .

В основе теории лежит представление о расклинивающем давлении. Обратимся к рис. 7.3.

В прослойке жидкости (3) между частицами за счет притяжения поверхностных сил (рис. 7.2) давление  $P$  будет меньше давления в объеме жидкости  $P_0$ :  $P < P_0$ . В результате часть жидкости устремляется в прослойку 3 и возникает расклинивающее давление  $\pi$ , которое препятствует слипанию частиц, т.е.:

$$\pi(h) = P_0 - P. \quad (7.3)$$

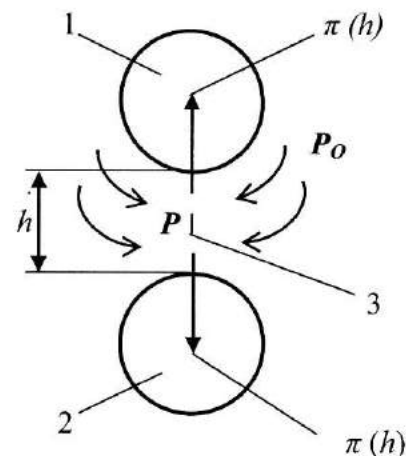


Рис. 7.3. Расклинивающее давление  $\pi(h)$  между частицами (1, 2),  $P_0$ ,  $P$  – давление в объеме и в пространстве (3) с толщиной  $\pi(h)$  (без соблюдения масштаба).

Область применимости теории Дерягина ограничена относительно большими радиусами кривизны поверхностей, когда еще можно пользоваться принятым приемом интегрирования локальных участков, полагая, что каждый из взаимодействующих малых участков можно считать плоским. Точность расчетов на основе приближения Дерягина снижается при уменьшении радиуса частиц, и этот подход не может быть применен для частиц радиусом менее 100 нм, т.е. к НЧ. Этот радиус частиц можно условно считать границей, отделяющей область частиц, для которых данный подход успешно применяется, от области наночастиц, для которых должен быть использован другой подход, не связанный с известными решениями теории поверхностных сил, полученными для плоских поверхностей. Если для ненаноразмерных систем силы дисперсионного и электростатического взаимодействия (в силу использования приближения Дерягина) линейно зависят от размеров частиц, то для НЧ силы взаимодействия с уменьшением размеров частиц должны снижаться более резко, что изменит условия устойчивости НЧ по сравнению с ненаноразмерными системами. Разработанный Дерягиным подход, в том числе и представления о расклинивающем давлении, может быть использован для сферических частиц с радиу-



сами больше 100 нм. Этот рубеж определяет верхнюю границу размера коллоидных наночастиц, для которых еще можно воспользоваться теорией Дерягина. Рубеж 100 нм подтверждает обоснованность ранее сделанного вывода о предельном размере НЧ (раздел 1.3).

Для дисперсных нenanоразмерных систем энергия межмолекулярного взаимодействия равна:

$$W_M = -A \cdot r / 12 \cdot \pi \cdot h, \quad (7.4)$$

где  $A$  – константа Гамакера – величина, постоянная для данных частиц и жидкости, их окружающей; знак минус в формуле означает притяжение.

Константа Гамакера при взаимодействии двух частиц через прослойку жидкости равна:  $A_{121} = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2$ , где  $A_1$  – константа Гамакера при взаимодействии двух частиц без жидкой прослойки;  $A_2$  – на границе жидкой фазы.

В качестве примера значения константы Гамакера для НЧ приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1  
Значения константы Гамакера для НЧ

Система	Константа Гамакера ( $A_{121}$ ) Дж
Золото – вода – золото	$2,5 \cdot 10^{-19}$
Золото – раствор KCl – золото	$4,0 \cdot 10^{-19}$
Платина – раствор KCl – платина	$1,4 \cdot 10^{-19}$
Платина – раствор $MgSO_4$ – платина	$8,5 \cdot 10^{-20}$
Кремний – вода – кремний	$1,2 \cdot 10^{-19}$
Кварц – вода – кварц	$7,5 \cdot 10^{-21}$
Кварц – вода – кварц	$8,5 \cdot 10^{-21}$
Сапфир – вода – сапфир	$5,3 \cdot 10^{-20}$
Поливинилхлорид – вода – поливинилхлорид	$1,2 \cdot 10^{-20}$
Полистирол – вода – полистирол	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Полиизопрен – вода – полиизопрен	$7,4 \cdot 10^{-21}$
Флюорит – вода – флюорит	$1,0 \cdot 10^{-20}$
Политетрафторэтилен – вода – политетрафторэтилен	$3,3 \cdot 10^{-21}$
Лед – вода – золото	$1,6 \cdot 10^{-21}$
Лед – вода – кварц	$3,0 \cdot 10^{-23}$
Лед – вода – полистирол	$1,2 \cdot 10^{-22}$

Как следует из приведенных данных, значения константы Гамакера колеблются в довольно широких пределах от  $10^{-19}$  до  $10^{-23}$  Дж, что предопределяет значительный разброс величины межмолекулярного взаимодействия.

Константа Гамакера зависит от диэлектрической проницаемости твердой фазы и жидкой дисперсионной среды; ее значения для НЧ  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и алмаза колеблются в пределах  $10^{-21}$  Дж. Как следует из формулы (7.4), энергия (работа) межмолекулярного взаимодействия для малых частиц снижается с уменьшением их размера по сравнению с крупными частицами. В условиях, когда расстояния между НЧ меньше самих НЧ, т.е.  $h < r$  (рис 7.2), энергия межмолекулярного взаимодействия равна:

$$W_M = -\frac{1}{12} \left[ A_{11} \left( \frac{r}{h} \right) - 2A_2 \ln \left( \frac{r}{h} \right) \right], \quad (7.5)$$

где  $r$  – радиус НЧ,  $h$  – расстояние между ними.

Согласно формуле (7.5), энергия межмолекулярного взаимодействия НЧ существенно отличается от подобного взаимодействия наноразмерных частиц (формула 7.4). Сила за счет электростатического отталкивания для наноразмерных частиц равна:

$$F_3 \approx e^{-h/\lambda}, \quad (7.6)$$

где  $\lambda$  – толщина диффузного слоя (рис 6.4, а).

Энергия  $W_3$  электростатического взаимодействия для НЧ равна:

$$W_3 = \frac{4\pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \varphi^2}{2r + h}, \quad (7.7)$$

где  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость среды;  $\varphi$  – потенциал поверхности.

При сопоставлении формул (7.6) и (7.7) прослеживается различие электростатических компонентов между НЧ и макрочастицами. Проведенный на основе формулы (7.7) анализ показал, что при уменьшении размера НЧ энергия электростатического отталкивания  $F_3$  увеличивается (при прочих равных условиях) и превалирует межмолекулярное притяжение  $F$ , которое и обуславливает коагуляцию. В этом также находит свою реализацию размерный эффект (см. раздел 2.2).

Согласно теории ДЛФО, электростатическая компонента расклинивающего давления характеризуется еще и величиной  $\zeta$ -потенциала, связанного с  $\phi$ -потенциалом (рис. 6.4, а) и является одним из факторов агрегативной устойчивости. Коагуляция системы НЧ серебра происходит при  $\zeta$ -потенциале 56 мВ. Коагуляция золя ZnO с размерами частиц 72–74 нм при  $\zeta$ -потенциале, равном 30–50 мВ, достигается в кислой среде при pH=2 и в щелочной – при pH=9–11 (изоэлектрическая точка соответствует pH=4,5).

На рис. 7.4 приведена зависимость межмолекулярного взаимодействия и электростатического отталкивания от размера прослойки между частицами. На ординате представлены суммарные значения  $W_M$  и  $W_Z$  в соответствии с формулами (7.5 и 7.7). Следует обратить внимание на наличие двух зон. В зоне I находится притяжение, которому приписывается знак «минус», а в зоне II находится отталкивание со знаком «плюс». Подобная зависимость связана с размером диффузной части двойного электрического слоя (рис. 6.4). При наименьшем его значении имеет место притяжение ( $\lambda = 3$  нм), а с ростом  $\lambda$  (с 10 до 30 нм) превалирует отталкивание.

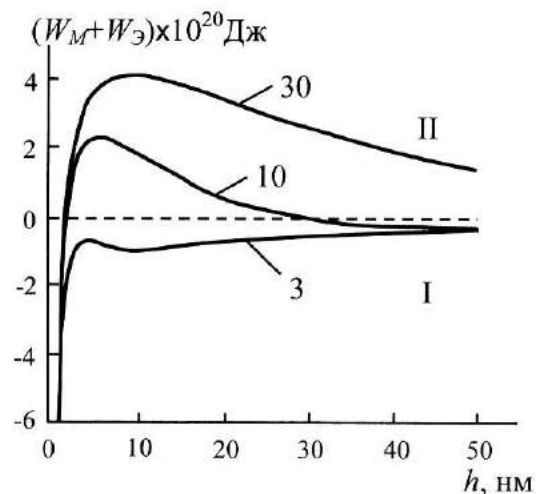


Рис. 7.4. Зависимость  $(W_M + W_Z)$  от размера прослойки между НЧ  $h$  при потенциале поверхности  $\phi = 15$  мВ и различных значениях  $\lambda$ : 30, 10 и 3 нм.

Итак, агрегативная устойчивость (рис. 7.1) в соответствии с теорией ДЛФО определяется соотношением межмолекулярных и электрических сил (другие компоненты мы опускаем).

В нанокolloидных системах, в которых размеры твердых или жидких частиц оказываются сравнимыми с толщиной жидкой прослойки между ними, требуется введение значительных поправок на кривизну частиц при расчете Ван-дер-Ваальсовых и ионно-электростатических взаимодействий с одновременным учетом особенностей распределения зарядов на поверхности частиц и в прослойке между ними.

Обратимся к проблеме агрегативной устойчивости, когда дисперсионной средой является неполярная жидкость (не вода). Особенности ионно-электростатических взаимодействий в неполярных, неводных средах заключаются в отсутствии ионов, в этом случае отсутствует электростатическое отталкивание. Взаимодействие между заряженными поверхностями может быть сведено к кулоновскому. Другой подход связан с взаимодействием двойных электрических слоев, диффузная часть которых состоит только из противоионов (рис. 6.4, а). Коагуляция и нарушение агрегативной устойчивости и в этом случае приводит к седиментации, которая зависит от свойств НЧ и растворителя. Для НЧ кристаллов меди размером 9–11 нм при их концентрации 0,4–0,2 мг/мл устойчивость в изопропанол, ацетоне, толуоле сохраняется в течение нескольких дней, в пиридине – год. Методом УФ спектроскопии установлено, что взаимодействие НЧ меди с молекулами изопропанола приводит к образованию оксоний-иона.

Стабильность НЧ  $\beta$ -олова тетрагональной структуры растет с увеличением полярности растворителя. Наибольшая стабильность достигается в диметилформамиде (ДФМА) – годы, в ацетонитриле – месяцы. Донорное число (определяет способность отдавать электроны) у ДМФА – 26,6, у ацетонитрила – 14,1, что свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии между НЧ и растворителем. Это взаимодействие предпочтительнее для ДФМА, что и обеспечивает в этом случае более продолжительную стабильность наночастиц олова. Способность к коагуляции одних и тех же НЧ в различных растворителях определяется их размером. Так, максимальная коагуляция в изопропанол наблюдается для НЧ олова диаметром 27 нм, в ацетонитриле и толуоле – соответственно 47 нм и 54 нм.

Значительный избыток поверхностной энергии НЧ (см. раздел 2.1) и наличие на границе раздела фаз реакционноспособных функциональных групп определяют тенденцию наночастиц к коагуляции, т.е. потере агрегативной устойчивости. Подобная система из НЧ нуждается в стабилизации, которая не рассматривается теорией ДЛФО.

Стабилизация растворов НЧ достигается применением низкомолекулярных органических соединений (карбоновые кислоты, спирты, амиды и др.), природных (желатин, гуаммиарабик, агар-агар, крахмал, целлюлоза и др.) и синтетических полимеров. Наиболее эффективной является стабилизация с помощью высокомолекулярных соединений (ВМС). Размеры макромолекул ВМС могут превышать размеры самих НЧ. Расчеты показывают, что для полимеров молекулярной массой  $10^4$  толщина стабилизирующей оболочки составляет 6 нм, а для молекулярной массы  $10^5$  она возрастает до 20 нм.

Обнаружены условия эффективного действия биополимерных стабилизаторов путем введения так называемого «золотого числа». Оно исчисляется массой полимера (мг), способного предотвратить коагуляцию 10 мл раствора золь золота при добавлении 1 мл 10 %-ого раствора NaCl. Чем меньше золотое число, тем эффективнее полимер предотвращает коагуляцию НЧ. Следует заметить, что оценка стабилизации при помощи золотого и других чисел несколько условна и реализуется для определенных НЧ. Так, золотое число составляет: для желатина 0,005–0,01; для альбумина 0,1–0,2; для гуаммиарабика 0,15–0,25; для декстрина 6–20.

Для оценки стабилизирующей способности ВМС используют критическую концентрацию KCl, которая необходима для изменения окраски золь золота с красной на голубую в присутствии полимера определенной концентрации (1,0 г/л). Критическая концентрация зависит от молекулярной массы ВМС. Для ВМС, молекулярная масса которых соответствует 600, 4000, 6000 и 49000, критическая концентрация равна соответственно 18, 22, 47 и 480.

С течением времени возможна коагуляция НЧ. Для усиления агрегативной устойчивости может быть использован желатин, его введение предотвращает коагуляцию НЧ серебра (диаметр частиц от 3 до 17 нм). Диаграмма состояния синтезированного золь наночастиц серебра характеризуется наличием трех областей (рис. 7.5).

В области А образуется относительно устойчивая наносистема.

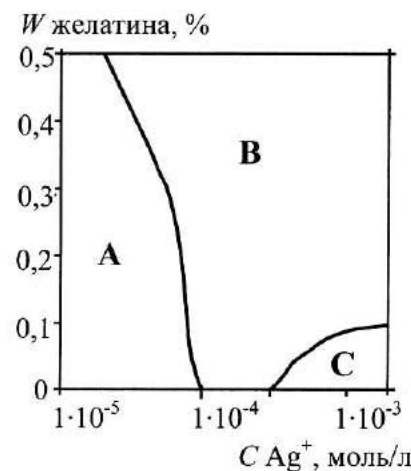


Рис. 7.5. Диаграмма состояния золь НЧ серебра при 293 К и pH = 8,0. Области диаграммы: А — относительно устойчивые; В — высокоустойчивые; С — неустойчивые дисперсные системы.

Разрушение дисперсной системы происходит в процессе окисления (растворения) металлических частиц серебра под действием кислорода, растворенного в дисперсионной среде. Область В — область высокоустойчивой системы, в области С система неустойчива. Потеря устойчивости происходит за счет коагуляции и последующей седиментации образовавшихся агрегатов.

С ростом концентрации желатина устойчивость золь наночастиц серебра к окислению (растворению) возрастает. Определяющую роль играют свойства адсорбционного слоя. Кривая, разделяющая области В и С, характеризует повышение устойчивости системы с ростом концентрации желатина и ионов серебра. Такое изменение содержания желатина, в соответствии с диаграммой состояния системы желатин — вода, приводит к образованию геля. Гель желатина обволакивает наночастицы, снижает межфазное натяжение, что приводит к общей лиофилизации системы и усиливает агрегативную устойчивость.

Для частиц полистирола фазовая диаграмма представлена на рис. 7.6, по оси абсцисс — объемная доля НЧ ( $v_{\text{ос}}$ ), а по оси ординат



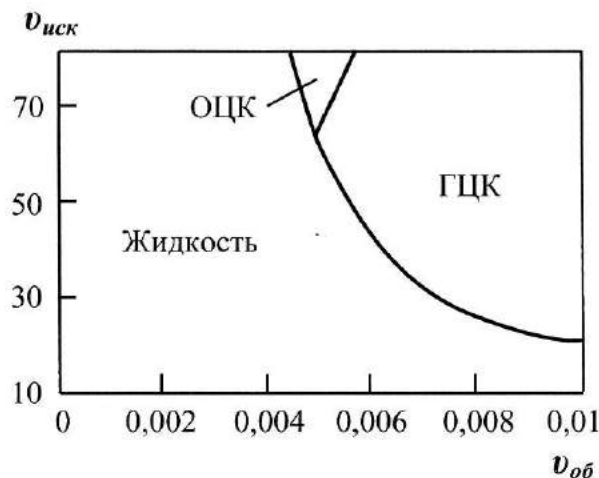


Рис. 7.6. Фазовая диаграмма сферических частиц полистирола в области объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) фаз.

– исключаемый объем ( $v_{иск}$ ) – это объем, недоступный частицам. Исключаемый объем учитывает толщину диффузной части ДЭС (рис. 6.4), характеризующей расстояние между частицами. Это означает, что размер частиц соответствует толщине двойного электрического слоя. Фазовая диаграмма определяет соотношение между формами кристалла. В объемноцентрическом кристалле (ОЦК) на пересечении пространственных диагоналей куба находится дополнительный атом. В гранецентрическом кристалле (ГЦК) дополнительный атом расположен на пересечении диагоналей граней куба.

Таким образом, агрегативная устойчивость золей НЧ базируется не только на теории ДЛФО, но и на применении стабилизаторов, которые предотвращают коагуляцию и способствуют постоянству концентрации НЧ, и в конечном счете – устойчивости системы.

В заключение отметим, что ускорить коагуляцию можно за счет внешнего воздействия. Например, скорость коагуляции НЧ золя серебра увеличивается до  $10^{10}$  раз под действием лазерного излучения УФ диапазона.

Матричная устойчивость (рис. 7.1) принципиально отличается от других видов устойчивости. НЧ находятся в матрице, и по классификации, принятой в коллоидной химии, это будет система Т/Т: твердая дисперсная фаза НЧ (Т) распределена в твердой дисперсионной среде (Т). В матричном положении НЧ непосредственно контактируют с твердой поверхностью матрицы, а устойчивость фактически определяется взаимодействием двух твердых поверхностей. При контакте НЧ с поверхностью матрицы могут возникнуть физические или физико-химические процессы.

Разработаны два способа стабилизации НЧ, названные условно «матричной изоляцией». Первый из них следует рассматривать как разновидность микрокапсулирования, т.е. включение НЧ в оболочку и образование капсулы. Способ заключается в добавлении в коллоидный раствор НЧ полимерного стабилизатора. В одном из вариантов этого способа предусматривается смешение НЧ металла с латексом. Латекс перемешивается с НЧ, размер которых значительно меньше размера частиц латекса (100 и даже 700 нм). НЧ обволакиваются латексом, а затем избыток влаги удаляется.

Второй подход основан на приготовлении НЧ в присутствии стабилизатора или на получении стабилизаторов в среде готовых НЧ. Таким путем были получены НЧ никеля в пористой пропиленовой матрице. В зависимости от типа матриц размер НЧ варьировался в пределах 3–70 нм.

Разновидностью этого способа является формирование НЧ в среде полимера. Композиции получают после его отверждения, а сами НЧ связаны с матрицей химическим взаимодействием, что обуславливает их агрегативную устойчивость. С помощью матричной изоляции получают композиции НЧ золота и других благородных металлов, никеля.

Итак, НЧ в матрице окружены материалом самой матрицы. На устойчивость подобных частиц влияет адсорбция, диффузия, химическое взаимодействие на границе раздела фаз, а с другой стороны, возникает стабилизирующий фактор, позволяющий фиксировать положение НЧ и способствующий агрегативной устойчивости.



## 7.2. Структурно-механические свойства

Дисперсные системы, к которым относятся НЧ, могут быть свободнодисперсными (золи, аэрозоли). В этих системах положение НЧ не фиксировано и они могут свободно перемещаться. За счет прессования или других видов взаимодействия, а также внедрения в матрицу НЧ созданы связнодисперсные системы, образующие структуру. Для структурированных наносистем характерны следующие структурно-механические свойства: деформация, упругость, твердость, прочность, пластичность. Структурированные системы способны к деформации, когда под действием внешнего усилия изменяется расстояние между любыми точками системы. Деформации растяжения и сдвига представлены на рис. 7.7.

В результате внешнего воздействия (силы  $P$  в ньютонах или напряжения  $\sigma$  в Н/м<sup>2</sup> – силы в расчете на единицу поверхности образца) имеет место деформация, которая количественно определяется величиной  $\gamma$ , а также скоростью деформации  $\dot{\gamma}$ :

$$\gamma = \Delta x/x, \quad \dot{\gamma} = d\gamma/dt. \quad (7.8)$$

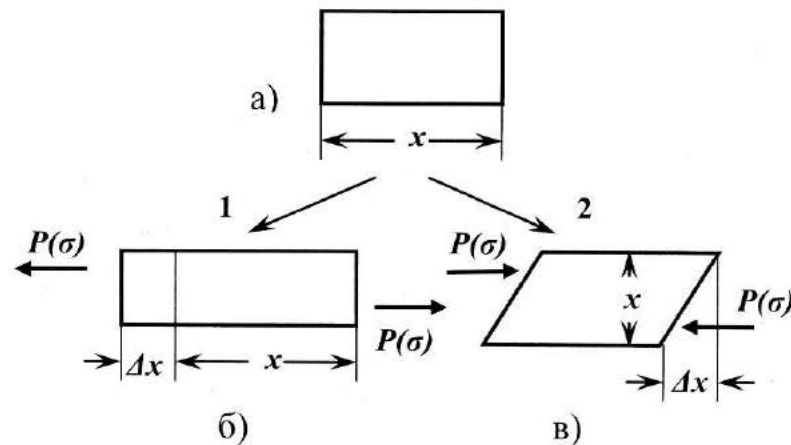


Рис. 7.7. Виды деформации: растяжение (1) и сдвиг (2); а – исходное положение; б, в – после деформации.

Зависимость деформации от внешнего воздействия представлена на рис. 7.8.

На участке I рис. 7.8, характеризующем упругую деформацию, зависимость между внешним воздействием и деформацией имеет вид прямой пропорциональности:

$$\begin{aligned} &\text{– при растяжении } P_y(\sigma_y) = E \cdot \gamma, \\ &\text{– при сдвиге } P_y(\sigma_y) = G \cdot \gamma, \end{aligned} \quad (7.9)$$

где  $E$  – модуль Юнга,  $G$  – модуль сдвига, характеризующие упругие свойства структурированных тел.

Упругость – это способность тел восстанавливать свою форму после снятия внешнего воздействия.

На структурно-механические свойства НЧ оказывают влияние поры, микротрещины, дефекты структуры, внутреннее микронапряжение и др. факторы. Различная ориентация зерен кристаллических НЧ приводит к тому, что деформация начинается одновременно, но развивается неоднородно.

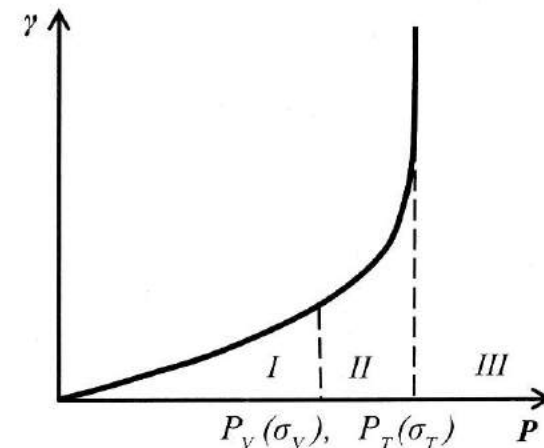


Рис. 7.8. Изменение деформации за счет внешнего воздействия: I – упругая; II – состояние текучести; III – пластическая деформация;  $P_y(\sigma_y)$ ,  $P_T(\sigma_T)$  – пределы упругости и текучести.

Для нанокристаллической меди величины  $E$  и  $G$  были определены при разной температуре отжига, т.е. для кристаллов различных размеров. При температуре отжига 423–456 К наблюдалось резкое увеличение  $E$  и  $G$  (рис. 7.9).

Для крупных нанокристаллов меди такое изменение модулей  $E$  и  $G$  связывают с изменением состояния межзеренных границ нанокластеров. Отжиг способствует релаксации напряжений на неравновесных межфазных границах, что усиливает упругие свойства НС.

Для нанокристаллической меди (НЧ диаметром 80 нм), сформированной путем прессования под давлением 1 ГПа (с пористостью 1%), модуль Юнга и модуль сдвига в зависимости от температуры отжига изменяются следующим образом:

Температура отжига, К	300	700
Модуль Юнга, ГПа	115	130
Модуль сдвига, ГПа	42	47

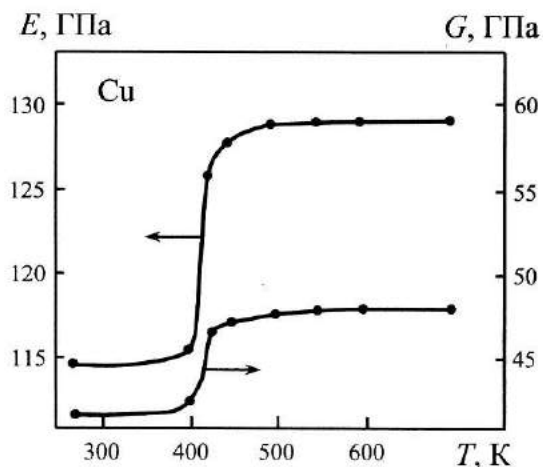


Рис. 7.9. Влияние температуры отжига на модуль упругости  $E$  и модуль сдвига  $G$  для нанокристаллической меди (после отжига образцы остывали и измерения проводились при комнатной температуре).

Как следует из приведенных данных, упругая деформация растяжения (модуль Юнга) превышает упругую деформацию сдвига (модуль  $G$ ), скачкообразное увеличение модулей Юнга и сдвига (рис. 7.9) наблюдается при  $T=470$  К. Скачок значений при отжиге может быть объяснен закреплением зернограницных дислокаций и снижением дислокационной подвижности, т.е. упругие свойства НЧ обусловлены не только малыми размерами зерен, но и состоянием границы раздела между ними.

Упругие и прочностные свойства наносистем значительно выше, чем у обычных структур, например, модуль Юнга выше в 1000 раз. Если деформация осуществляется диффузионным (раздел 6.2) зернограницным скольжением при температуре значительно ниже температуры плавления, скорость деформации  $\dot{\gamma}$  равна:

$$\dot{\gamma} = \sigma \cdot v \cdot h \cdot D / (K_a \cdot T \cdot a^3),$$

где  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  – приложенное напряжение,  $v$  – объем,  $h$  – толщина границы зерен,  $D$  – коэффициент диффузии по границам зерен,  $a$  – диаметр кристаллического зерна.

Модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и у зерен, однако только до тех пор, пока размеры наночастиц не становятся очень малыми, менее 5 нм. Чем меньше модуль Юнга, тем материал более эластичен. При размере зерен менее 20 нм модуль Юнга начинает резко снижаться. Наносистемы могут иметь вид усов. Такие структурированные НС обладают высокой прочностью, т.е. способностью сопротивляться разрушению. Для сравнения, прочность стальной проволоки составляет 31,5 МПа. Наноконпозиты из углерода плотностью 1,8 кг/см<sup>3</sup> имеют следующие пределы прочности: на растяжение – 100 МПа, на изгиб – 200 МПа, на сжатие – 500 МПа, т.е. значительно превышают прочность стальной проволоки. Высокая прочность характерна для усов графита, она достигает 245 МПа. Чем тоньше усы, тем значительнее их прочность. Увеличение числа дислокаций тонких усов повышает их прочность.

Удивительные прочностные свойства реализует графен, первооткрывателями которого являются нобелевские лауреаты 2010 года А.К. Гейм и К.С. Новоселов.

Графен толщиной всего в 0,5 нм (не существует молекулярных размеров) обладает уникальной прочностью, в десятки раз превышающей прочность стали. Структурированные НС способны течь (участок II, рис. 7.8). Особенности деформационных процессов и вязкого течения нанокристаллических материалов в зависимости от размера зерен описывается уравнением Холла – Петча. Напряжение вязкого течения НЧ ( $\sigma_T$ ) равно:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k\alpha^{-1/2}, \quad (7.10)$$

где  $\sigma_0$  – напряжение вязкого течения ненаноразмерного образца,  $k$  – константа,  $\alpha$  – размер зерна.

Уравнение (7.10) можно представить в виде:

$$(\sigma_T - \sigma_0)/k = \alpha^{-1/2}, \text{ т.е. } \sigma_T = f(\alpha^{-1/2}).$$

На рис. 7.10 показана линейная зависимость предела текучести сплава Fe–Co от размера  $\alpha^{-1/2}$ , предсказанная уравнением (7.10). Уравнение справедливо в нанометровой области размеров зерен (участок I рис. 7.10). Так, при  $\alpha = 50$  нм предел текучести для сплава равен 4,14 ГПа. Отклонение от закона Холла – Петча наблюдается при  $\alpha < 20$  нм, оно может заключаться как в отсутствии зависимости от размера (нулевой наклон), так и в падении  $\sigma_T$  с уменьшением  $\alpha$  (участок

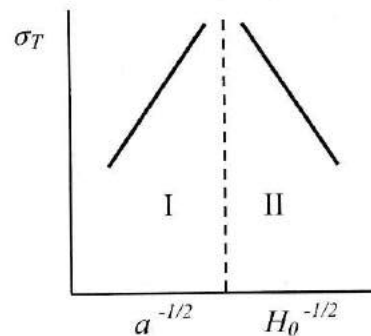


Рис. 7.10. Зависимость предела текучести от параметров уравнения (7.10).

II рис. 7.10). Помимо прочности структурированные НЧ обладают пластичностью, т.е. способностью необратимо деформироваться под действием внешних сил без разрушения образца.

Пластичность характеризуется удлинением ( $\Delta x$ , рис. 7.7, б), которое остается после снятия внешней нагрузки. Пластическая деформация непосредственно связана со значением модуля Юнга, который лежит в пределах  $10^1$ – $10^3$  МПа, а потеря прочности варьируется в более широком диапазоне модуля Юнга, а именно,  $10^4$ – $10^3$  МПа. Пластическая деформация вызывает структурные и фазовые превращения, которые изменяют диффузионные процессы (см. раздел 6.2). Скорость диффузии в этих условиях выше и изменяется в зависимости от времени процесса деформации. Диффузия в кинетических условиях больше, чем в статичном состоянии, и является переменной величиной, в зависимости от времени деформационного процесса.

В области текучести, вызванной пластической деформацией, происходит скольжение, т.е. смещение атомных слоев кристаллов друг относительно друга. Причем расстояние между атомными плоскостями не превышает 1 нм. Пластическая деформация анизотропна, т.е. происходит по определенным кристаллографическим направлениям, в соответствии со структурой кристалла, и может не совпадать с направлением внешней силы. Подобный вид деформации происходит при наличии в кристалле дефектов, вызванных дислокацией. Дислокации в процессе деформации перемещаются в кристалле и определяют скорость деформации ( $\dot{\gamma}$ ):

$$\dot{\gamma} = v \cdot \rho \cdot b, \quad (7.11)$$

где  $v$  – вектор Бюргерса, длина которого равна величине сдвига плоскости скольжения дислокаций;  $\rho$  – плотность подвижных дислокаций;  $v$  – средняя скорость их движения.

Существенное изменение механических свойств кристаллов НЧ с наноразмерными зернами является одним из наиболее важных свойств таких материалов. Производство нанокристаллических металлов и сплавов может обеспечить существенное увеличение предела текучести и иметь множество полезных применений. Модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и объемного с микронными размерами зерен, однако только до тех пор,

пока размеры наночастиц не становятся очень малыми, менее 10–20 нм. Модуль Юнга (формула 7.9) – это коэффициент между напряжением и относительной деформацией. Чем меньше модуль Юнга, тем материал более пластичен.

На рис. 7.11 показана кривая зависимости модуля Юнга  $E$  для железа с наноразмерными зернами, нормированного на значение  $E_0$  для железа с обычными зернами, от размера зерна. Из этого рисунка видно, что при размере зерна  $a$  менее 20 нм модуль Юнга начинает быстро падать, что соответствует области I, рис. 7.10.

Одним из параметров, характеризующих структурно-механические свойства НЧ, является их высокая твердость. Твердость отражает прочность и пластичность материалов. Она определяется методом вдавливания тела в испытуемый образец либо царапанием. Вдавливание осуществляется при помощи алмазной пирамиды стандартных размеров и характеризуется отношением некоторой силы вдавливания на 1 мм<sup>2</sup> площади отпечатка. Согласно Виккерсу, твер-

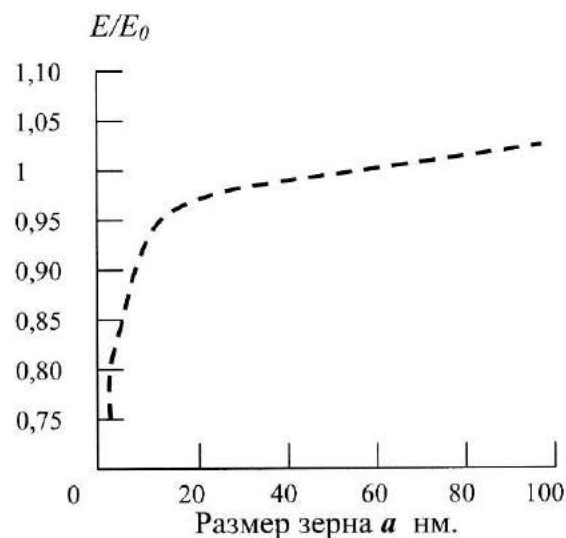


Рис. 7.11. Зависимость отношения модуля Юнга нанозернистого железа к модулю Юнга железа с обычным размером зерен  $E/E_0$  от размера зерен  $a$ .

дость измеряется по отпечатку, который остается после снятия напряжения, т.е. в отсутствие упругого нагружения. Твердость зависит от свойств материала НЧ и технологических условий их образования.

Отжиг образцов нанокристаллического Ag ( $a \approx 10$  нм) сопровождался постепенным снижением микротвердости (кривая 1, рис. 7.12), причем скачкообразного уменьшения твердости с изменением температуры отжига не наблюдается. В отличие от нанокристаллического серебра, отжиг образцов нанокристаллического оксида магния ( $a \approx 10$  нм) вплоть до  $T = 870$  К (кривая 2 рис. 7.12) не приводил к изменению твердости. Подобный результат возникает из-за высокой температуры устойчивости этих оксидов. Твердость связана с пределом текучести  $\sigma_T$ . При температуре, соответствующей  $T_{пл}/T < 0,4–0,5$  ( $T_{пл}$  – температура плавления НЧ), твердость  $H$  (по Виккерсу) выражается эмпирическим соотношением:

$$\frac{H}{\sigma_T} \approx 3.$$

Твердость, как один из показателей структурно-механических свойств кристаллических тел, пропорциональна прочности. В то же

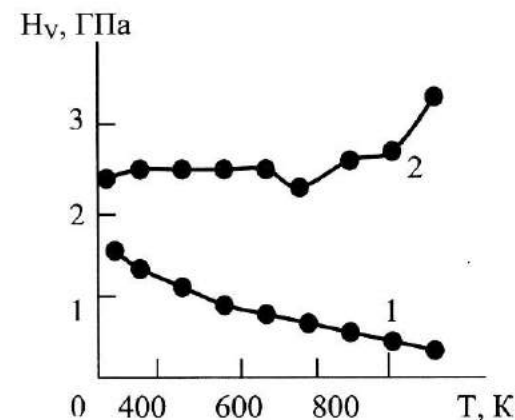


Рис. 7.12. Зависимость твердости нанокристаллических серебра 1 и оксида магния 2 (MgO) от температуры отжига.



время, твердость, как сопротивление материала вдавливанию, зависит от размера зерна кристалла и определяется по закону Холла – Петча:

$$H(a) = H_0 + k \cdot a^{-1/2}, \quad (7.12)$$

где  $H_0$  – твердость отдельного зерна кристалла,  $k$  – коэффициент,  $a$  – размер зерна кристалла.

Это уравнение аналогично по структуре уравнению (7.10), но отличается входящим в него коэффициентом  $k$ .

При последующем снижении размера зерен твердость уменьшается. Так, для частиц меди при снижении размера зерен от 5 мкм до 10 нм твердость снижается в 2,5 раза; при уменьшении размера зерен с 16 до 8 нм происходит дальнейшее снижение твердости примерно на 25%. Аналогично пределу текучести зависимость твердости от размера зерен можно представить при помощи рис. 7.10: область I, подчиняющаяся закону Холла – Петча, характеризует твердость; область II – аномальная зависимость.

Неоднозначное влияние на твердость наноматериалов оказывает термическая обработка. Нагревание материалов с металлическими наночастицами приводит к снятию внутренних напряжений, росту зерен, уменьшению плотности дислокаций, т.е. необратимому переходу в крупнозернистое состояние и снижению твердости в 2–3 раза. Нанокерамические материалы (например, на основе частиц MgO размером 10 нм) практически не изменяют свою твердость вплоть до 600°C, а при более высоких температурах твердость увеличивается на 30%. Такое поведение нанокерамики обусловлено высокой устойчивостью нанокристаллического состояния.

Увеличению твердости материала способствует наноструктурирование. Наноструктуры, состоящие из периодически расположенных слоев различных материалов нанометровой толщины, обнаруживают повышенную твердость. Твердость зависит от размеров зерен кристаллов и, как уже отмечалось, характеризуется уравнением (7.12). Из него следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к упрочнению материала. Эксперименты показывают, что при стандартной температуре (293 K) твердость кристаллических НЧ в 2–7 раз выше по сравнению с макрокристаллическими аналогами. С уменьшением размера зерен дислокация становится интенсивной. В этих

условиях реализуются более высокие напряжения, приводящие к снижению твердости.

Значительное увеличение твердости и прочности при растяжении характерны для нанокристаллического никеля по сравнению целостным образцом. Подобное увеличение характеризуется следующими данными:

Свойства	Никель обычный 100 мкм	Никель из наноразмерных частиц	
		10 нм	100 нм
Прочность, МПа (25°C)	103	690	более 900
Предельная прочность, МПа (250°C)	403	1100	более 2000
Твердость по Виккерсу, кг/мм <sup>2</sup>	140	300	650

Из приведенных сведений следует, что прочность и одновременно твердость наноразмерного никеля по сравнению с ненаноразмерным образцом увеличивается от 2 до 9 раз. Таким образом, структурно-механические свойства НЧ характеризуются деформацией, прочностью, текучестью и твердостью, которые взаимосвязаны и определяются размером зерен кристаллических НЧ. Зависимость этих свойств от температуры отжига кристаллов титана приведена на рис. 7.13.

При росте температуры отжига выше 350°C наблюдается увеличение размеров зерен кристалла и, как следствие, снижение структурно-механических параметров.

НЧ обладают сверхпластичностью – это исключительно большое (сотни и даже тысячи процентов) относительное увеличение длины материала при растяжении. Подобное свойство проявляется в определенном температурно-скоростном режиме, а именно: при температуре  $T = (0,5–0,6)T_{пл}$  и скорости деформации  $\dot{\gamma} = 10^{-4} – 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Впервые это явление было обнаружено при растяжении сплава Sn–Bi, когда удлинение превышало 20 раз. Сплавы металлов позволяют получать сверхпластичные материалы при температуре гораздо ниже температуры плавления: так, для Ni и Ni<sub>3</sub>Al низкотемпературная сверхпластичность наблюдалась при 470°C и 450°C соответственно, почти втрое ниже температуры плавления.

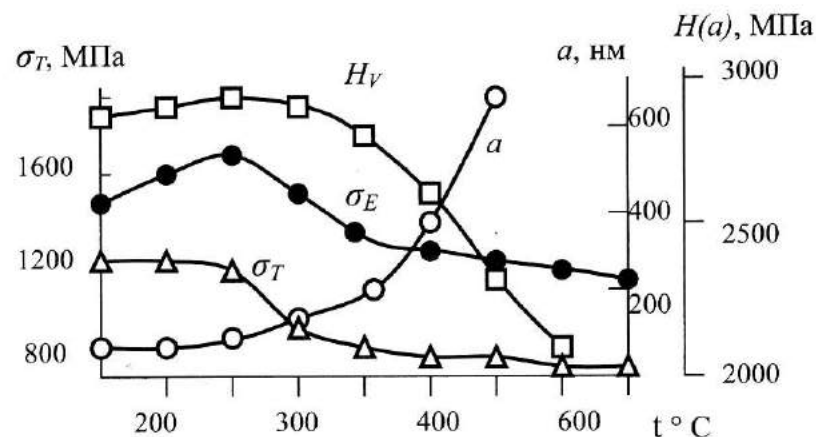


Рис. 7.13. Зависимость твердости  $H$ , предела прочности  $\sigma_E$ , предела текучести  $\sigma_T$  и размера зерна  $a$  титана от температуры отжига.

Большое практическое значение представляет сверхпластичность оксидов и керамики. Сверхпластичность позволяет достигать высокой точности размеров керамических изделий сложной формы, например с изменяющейся кривизной внутренних поверхностей. Сверхпластичное течение микроструктурных тел описывается следующим уравнением:

$$\dot{\gamma} = D \cdot \Delta G \cdot e^{p+1} / (a^p k T), \quad (7.13)$$

где  $\dot{\gamma}$  – скорость деформации,  $\text{с}^{-1}$ ;  $D$  – коэффициент зернограницной диффузии,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $G$  – модуль сдвига, Па;  $e$  – вектор Бюргерса;  $a$  – размер зерна кристалла;  $p$  – экспонента, зависящая от размера зерна, обычно равна 2.

Зависимость скорости деформации при растяжении от сверхпластичности при 400°C для НЧ алюминиевого сплава следующая:

Скорость деформации $\dot{\gamma}$ , $\text{с}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
Сверхпластичность (в % от размеров исходного образца)	1880	1620	1430	670

Пластичность связана со скоростью деформации, с ростом скорости деформации пластичность снижается. Скорость деформации  $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  соответствует максимальной пластичности.

Итак, уникальными свойствами структурированных НС являются их значительная упругость, прочность, текучесть, твердость и сверхпластичность.

### 7.3. Особенности объемных свойств наноразмерных объектов

Не только поверхностные, но и объемные свойства наноразмерных образований отличаются от подобных свойств для ненаноразмерных объектов. Рассмотрим некоторые характерные отличия: фазовое состояние, температуру плавления, электрическое сопротивление.

На рис. 7.14 приведена фазовая диаграмма состояния системы крупнокристаллического образца  $\text{TiB}_2$ – $\text{TiN}$  (размер зерна 10 нм) с крайне малой взаимной растворимостью компонентов.

По оси абсцисс отложено содержание НЧ  $\text{TiB}_2$  в массовых процентах, а на оси ординат – температура. Фазовые диаграммы рассматривались ранее (рис. 3.8). Пунктиром показана фазовая диаграмма для наноразмерных пленок. Фазовая диаграмма наноразмерных пленок существенно отличается от подобных по составу ненаноразмерных образцов. Наблюдается смещение эвтектической точки Э для нанопленок по сравнению с массивным образцом.

Размерный эффект проявляется в изменении объемных свойств НЧ, прежде всего, в температуре плавления. Разная степень разупорядоченности вещества внутри наночастиц и в их поверхностных слоях приводит к различию температур плавления для поверхностных ( $T_n$ ) и внутренних ( $T_o$ ) атомов. Благодаря уменьшению числа межатомных связей у поверхностных атомов проявляется неравенство температур плавления:  $(T_n) < (T_o)$ . Поскольку при уменьшении размера наночастиц доля поверхностных атомов увеличивается, то, соответственно, должна понижаться температура, при которой становится вероятным переход вещества из твердого в жидкое состояние. Кроме того, при плавлении поверхностное натяжение снижается. Высвобождаемая поверхностная энергия может быть использована для расплавления

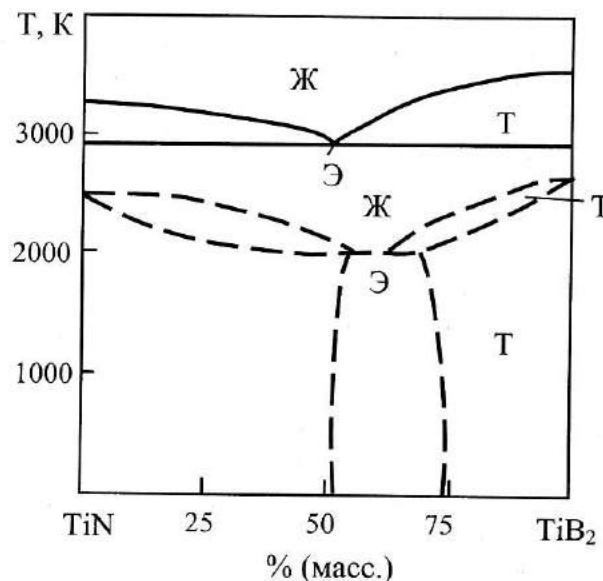


Рис. 7.14. Диаграмма состояния ненаноразмерных крупнокристаллических (сплошные линии) и пленочных (пунктир) нанобразцов системы  $\text{TiB}_2$ -TiN. Ж, Т – фазовое состояние, Э – эвтектика, характеризующая состояние нескольких фаз.

металла. За счет перераспределения части поверхностной энергии в объеме, т.е. собственной энергии, тело из НЧ расплавляется при более низкой температуре.

Изменение температуры фазового перехода  $T_{nc}$  в зависимости от радиуса НЧ выражается уравнением:

$$\frac{dT_{nc}}{T_o} \approx - \left( \frac{3\Delta\sigma}{p\Delta H \cdot r} \right), \quad (7.14)$$

где  $T_o$  – температура плавления массивного тела;  $\Delta\sigma = \sigma_{ж} - \sigma_{т}$  – разность поверхностных натяжений вещества в жидком и твердом состояниях;  $p$  – давление;  $\Delta H$  – скрытая теплота фазового перехода;  $r$  – радиус наночастиц.

Исследования показали также, что точка замерзания и точка плавления наносистем не совпадают, то есть проявляется область сосуществования твердого и жидкого состояний. Итак, размерный эффект изменяет не только поверхностные, но и объемные свойства НЧ. На основе закона подобия можно проследить изменения таких объемных свойств НЧ, как температура плавления и электрическое сопротивление НЧ. Изменение температуры плавления в зависимости от размера НЧ золота и сульфида кадмия в сопоставлении с температурой плавления макроскопических объектов приведено на рис. 7.15.

В соответствии с ним наблюдается снижение температуры плавления по сравнению с макроскопическими образцами. С уменьшением размера НЧ температура плавления падает. Следует обратить внимание, что начало экспериментальной кривой рис. 7.15 приходится на НЧ диаметром примерно 2–4 нм. Подобный размер определяет минимальный диаметр существования НЧ как дисперсной фазы. Это обстоятельство было отмечено ранее.

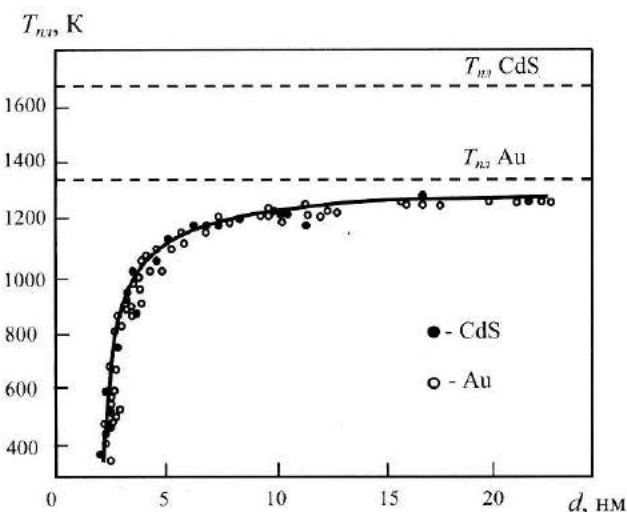


Рис. 7.15. Зависимость температуры плавления  $T_{m}$  от диаметра НЧ Au и CdS: сплошные линии – экспериментальные данные для НЧ; пунктирные линии – данные для макроскопических образцов.

Влияние размерного эффекта на температуру плавления аналитически можно представить в следующем виде:

$$T_{nc} = T(1 - \alpha/r), \quad (7.15)$$

где  $T_{nc}$ ,  $T$  – температура плавления НЧ и макроскопических тел,  $r$  – радиус НЧ;  $\alpha$  – постоянная, характеризующая конкретные НЧ.

Для наночастиц некоторых металлов постоянная  $\alpha$  равна:

Металлы	Ti	Al	Cu	Ni
$\alpha \cdot 10^{10}$	5,80	4,43	4,07	3,82

В соответствии с формулой (7.15) на основе значения  $\alpha$  можно подсчитать снижение температуры плавления НЧ. С учетом равенства химических потенциалов твердой и жидкой фаз можно получить известную формулу Томсона, описывающую зависимость температуры плавления НЧ от ее размера – радиуса  $r$ :

$$\frac{T_{nc} - T}{T_{nc}} = -\left(\frac{v}{L}\right)\left(\frac{2\sigma}{r}\right), \quad (7.16)$$

где  $T_{nc}$  и  $L$  – температура и теплота плавления массивного твердого тела,  $v$  – объем 1 г вещества, т.е. величина, обратная плотности. Формула Томсона предсказывает универсальное понижение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу.

С точки зрения термодинамики, переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением  $\sigma$ , учитываемым в формуле Томсона и отражающим взаимодействие жидкость – твердое тело.

Помимо представлений Томсона была разработана модель Линдемана. Согласно модели Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов  $\delta$  в кристалле становится больше внутриатомных расстояний  $a$ :  $\delta/a \geq \text{const}$ . Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний, которые при некоторой температуре становятся достаточно большими, разрушают кристал-

лическую решетку, и твердое тело начинает плавиться. Поскольку атомы поверхности связаны слабее, то в реальных условиях это может вызвать у них колебания с существенно большей амплитудой, чем у внутриобъемных атомов. В сферических наночастицах размером 3 нм доля поверхностных атомов уже 50%. Согласно теоретическим представлениям, влияние размера НЧ на температуру плавления оценивается при помощи уравнения:

$$\frac{T_{nc}}{T_{nl}} = \exp \left[ -(a-1) \left( \frac{r}{3h} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (7.17)$$

где  $T_{nc}$  – температуры плавления наноразмерной частицы сферической формы радиусом  $r$ ,  $T_{nl}$  – температура плавления объемного материала в градусах Кельвина,  $h$  – высота монослоя атомов в кристаллической структуре;  $a$  – параметр, обычно колеблется в пределах от 1,5 до 4.

Уравнение (7.17) применимо и для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размеров частицы, а амплитуда колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме. На рис. 7.15 точками показаны результаты эксперимента, а сплошная кривая рисунка получена расчетным путем на основании уравнения (7.17). Как следует из приведенных данных, расчетные и экспериментальные значения совпадают.

К числу объемных свойств, характеризующих размерный эффект, относится электрическое сопротивление. На рис. 7.16 показаны изменения электрического сопротивления от температуры нанопроволок. Наибольшее изменение электрического сопротивления наблюдается для нанопроволок диаметром 48 нм, что объясняется особенностью ромбоздрической кристаллической решетки висмута. Характерно, что все кривые, связанные с изменением электропроводности висмута, сходятся в одной точке А. Эта точка соответствует температуре плавления висмута, которая равна 271,4°C, когда НЧ превращаются в наноклапты. Размер частиц является активной переменной, определяющей вместе с другими переменными состояние системы и ее объемные свойства.

В заключение отметим, что объемные свойства нанокмпозитов (фазовое состояние, температура плавления, электрическое сопротив-



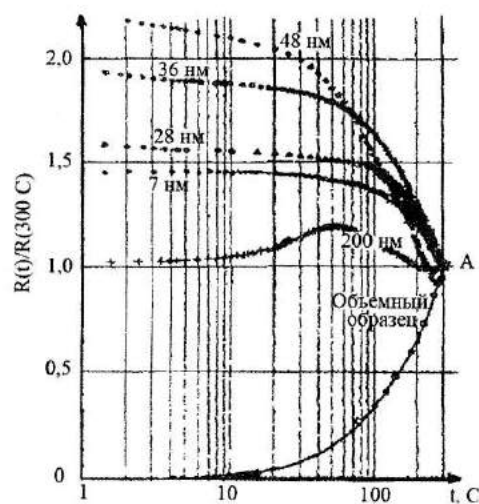


Рис. 7.16. Зависимость нормированного электрического сопротивления висмута, т.е. отношение сопротивления висмута при данной температуре  $R(t)$  и температуре  $R(300^\circ\text{C})$ , от температуры для нанопроволок различного диаметра. Цифры на кривых показывают диаметр НЧ.

ление) затронуты лишь фрагментарно. Реализуются другие, не менее значительные объемные свойства нанокмпозитов, например магнитные, полупроводниковые и изоляционные. Тем не менее даже весьма ограниченное рассмотрение объемных свойств подчеркивает их значимость.

#### 7.4. Самопроизвольно-образующиеся наносистемы

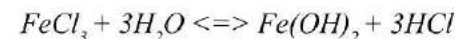
Самопроизвольно-образующиеся наносистемы являются типично коллоидными. Способы и механизмы их образования, особенности процессов, свойства полученных систем десятки, если не сотни, лет изучались в областях, связанных с классической коллоидной химией. По существу речь идет о самопроизвольном образовании частиц по принципу «снизу вверх» (раздел 3.2).

Для полноты изложения остановимся на особенностях самопроизвольно-образующихся НС. К ним относятся:

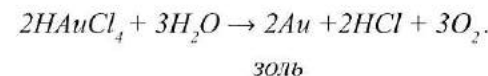
- кластеры;
- адсорбционные слои поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- периодические и островные коллоидные структуры;
- прямые и обратные мицеллы;
- микроэмульсии.

Кластеры – это системы из большого числа связанных между собой атомов и молекул. Подобные связи могут быть значительными, когда кластеры содержат ионы. В этих условиях повышается межмолекулярное (Ван-дер-Ваальсово) взаимодействие внутри кластера (рис. 1.9) и может сформироваться граница раздела фаз относительно поверхности кластера, т.е. создаются условия для образования НЧ в виде дисперсной фазы дисперсной системы.

Коллоидные кластеры возникают в растворах и могут иметь размеры до 100 нм. Они существуют в жидкой фазе, но не коагулируют. По отношению к жидкой фазе коллоидные кластеры могут быть разделены на 2 группы: лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Леофильные кластеры способны адсорбировать на своей поверхности молекулы окружающей среды (например, воды) и образовывать с ними прочные сольватные слои. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, железа и других металлов. В качестве примера получения лиофильных кластеров приведем реакцию гидролиза неорганических солей металлов:



и реакцию, приводящую к возникновению золя золота:



Возможно получение НЧ кластеров путем осаждения их на подложку, в частности газовой фазой способом в вакууме. В процессе накопления кластеров формируются пористые пленки из НЧ. Самопроизвольно образуются также наносистемы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ имеют асимметричное или дифильное строение (рис. 7.17).

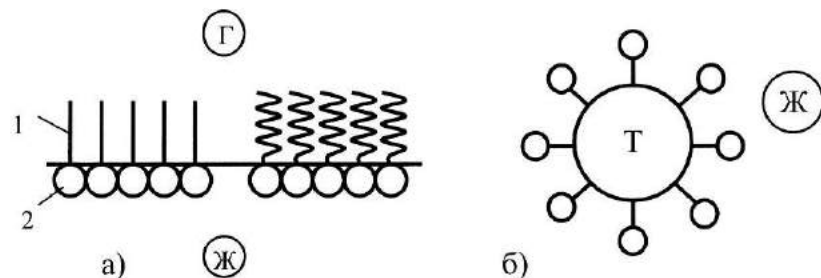
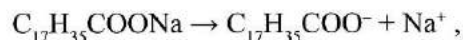


Рис. 7.17. Адсорбционные слои ПАВ на границе раздела фаз Ж/Г (а) и на поверхности частицы Т/Ж (б).

Длинная часть молекулы (1) представляет собой углеводородный радикал. Этот радикал неполярен и гидрофобен, он не обладает сродством к воде. Другая часть молекулы ПАВ, обычно меньшая, содержит гидрофильную полярную группу (2), которая обладает сродством к воде. Схематически молекулу ПАВ изображают в виде кружка (гидрофильная полярная группа) и черточки (гидрофобная неполярная группа). Кроме карбоксильной группы  $-\text{COOH}$  гидрофильную часть молекул ПАВ могут составлять другие группы, обладающие значительным сродством к воде. К числу таких групп относятся  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CNS}$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}$  и др.

Натриевая соль стеариновой кислоты, которая входит в состав мыла, также является ПАВ. Но в отличие от валериановой кислоты, которая практически не диссоциирует в воде и не образует ионы, стеарат натрия диссоциирует в водном растворе, образуя поверхностно-активный анион:



анион  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$  имеет длинный углеводородный радикал.

Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз вода – воздух, ориентируясь при этом определенным образом (рис. 7.17, а). Гидрофильная часть молекул, обладающая сродством к полярным молекулам воды, взаимодействует с

водой, а неполярная гидрофобная часть выталкивается в неполярную фазу (воздух).

При определенной концентрации раствора ПАВ достигается предельная адсорбция (рис. 7.17, а) и самопроизвольно образуется нанослой ПАВ. Адсорбция ПАВ на поверхности противоречит законам диффузии (раздел 6.2), т.к. самопроизвольный процесс идет не от большей концентрации к меньшей, а наоборот, от меньшей (ПАВ в растворе) к большей (ПАВ на поверхности). Отметим, что подобный процесс для ПАВ определяется энтропией (S). Напомним, что энтропия, одна из термодинамических функций состояния, является характеристикой самопроизвольного процесса.

При адсорбции ПАВ на поверхности наблюдаются два процесса изменения энтропии ПАВ и воды. При адсорбции ПАВ процесс идет от беспорядка (ПАВ в воде) к порядку на поверхности (рис. 7.17, а) и энтропия уменьшается,  $\Delta S < 0$ . Уменьшение концентрации ПАВ в воде за счет адсорбции большей ее части восстанавливает прерванный беспорядок в воде, т.е. процесс идет от порядка к беспорядку, энтропия растет,  $\Delta S > 0$ , причем второй процесс превалирует. По этой причине энтропия процесса адсорбции ПАВ растет, что и обуславливает самопроизвольный процесс перехода ПАВ из раствора на поверхность. Адсорбционные слои ПАВ на поверхности раздела фаз образуют одномерные наноразмерные структуры (рис. 7.17, а), обладающие способностью образовывать границу раздела фаз. За счет адсорбционного слоя ПАВ формируется структурно-механический барьер, который препятствует коагуляции НЧ.

Формирование структур из молекул ПАВ может осуществляться по методу Ленгмюра – Блоджетт. Метод заключается в переносе конденсированных пленок с поверхности жидкости на поверхность пластин из металла, стекла и других материалов. В зависимости от положения ПАВ возможна «прямая» (гидрофильной частью молекул ПАВ) либо «обратная» (гидрофобной частью) ориентация молекул ПАВ на твердой поверхности и соответственно гидрофилизация или гидрофобизация поверхности. Самоорганизация возможна путем локальной концентрации молекул ПАВ с образованием островковых наноразмерных структур. Часто подобные структуры (в виде мениска) возникают вблизи линии трехфазового контакта. Суть островковых структур заключается в неравномерном распределении ПАВ в ад-

сорбционном слое, их повышенной концентрации в этом слое, что и вызывает образование своеобразных мицелл.

Метод Ленгмюра – Блоджетт получил довольно широкое распространение для получения самоорганизованных НЧ на межфазных поверхностях. Упорядоченный монослой НЧ может быть сформирован на вертикальных поверхностях при извлечении пластины из коллоидного раствора и испарении растворителя. Гидрофобные НЧ могут быть сформированы на границе раздела фаз воздух – вода, а затем перенесены на твердую подложку.

Использование метода Ленгмюра – Блоджетт позволяет изменять размеры и форму (не только сферическую) НЧ от нескольких десятков до сотни нанометров и формировать различные структуры наноразмерных пленок. Упорядоченные структуры могут быть перенесены с поверхности жидкости на твердую подложку без заметного нарушения кристаллической структуры нанослоя. Для придания прочности самому нанослою применяют различные добавки. Кроме того, возможна послойная сборка слоев НС, что позволяет создавать различные структуры сформированных нанослоев.

К структурированным самопроизвольно-образующимся наносистемам относятся мицеллы. Они образуют так называемые коллоидные ПАВ.

Гидрофобная часть коллоидных ПАВ представляет собой углеводородные радикалы  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_nH_{2n-1}$ ,  $C_nH_{2n+1}C_6H_9$  и другие, содержащие от 8 до 18 углеродных атомов.

Рассмотрим более подробно распределение молекул ПАВ в растворе (рис. 7.18).

Часть молекул ПАВ адсорбируется на границе раздела фаз жидкость – газ (вода – воздух). Между молекулами ПАВ в адсорбционном слое на поверхности (1) и молекулами в растворе (2) существует динамическое равновесие. Часть молекул ПАВ в растворе способна образовывать мицеллы (3). Между молекулами коллоидных ПАВ в растворе и молекулами, входящими в состав мицелл, также существует равновесие, показанное на рисунке стрелками. Процесс образования мицелл из молекул, растворенных ПАВ, можно представить следующим образом:

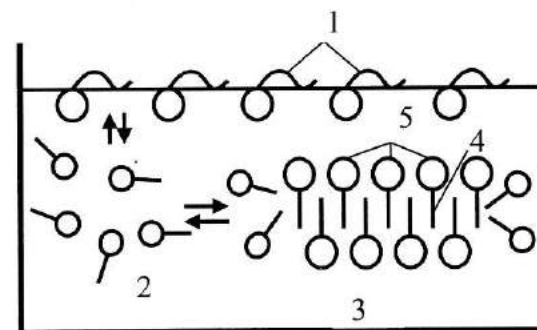
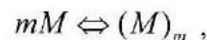


Рис. 7.18. Положение коллоидных ПАВ: 1 – на поверхности; 2 и 3 – в виде истинного и коллоидного растворов; 4 – углеводородное неполярное ядро; 5 – гидрофильные полярные группы.

где  $M$  – молекулярная масса молекулы ПАВ,  $m$  – число молекул ПАВ в мицелле. Мицеллы представляют собой образования (сферические и в виде пластин) агрегатов из десятка молекул ПАВ, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро.

Состояние ПАВ в растворе зависит от их концентрации. При небольших концентрациях ( $10^{-4}$ – $10^{-2}M$ ) образуются истинные растворы. При достижении некоторой концентрации, именуемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), образуются мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии с молекулами ПАВ в растворе. При концентрации ПАВ выше ККМ избыток ПАВ переходит в мицеллы. При значительном содержании ПАВ могут образовываться жидкие кристаллы (см. раздел 3.4) и гели.

Образование мицелл – самопроизвольный процесс. Возможно возникновение нескольких типов мицелл с размерами до десятков нанометров. Могут образовываться прямые и обратные мицеллы. Если в прямых мицеллах (рис. 7.18) гидрофильная часть молекул ПАВ обращена в сторону дисперсионной среды (воды), то в обратных мицеллах – гидрофобная ее часть. Мицеллярные растворы ПАВ можно рассматривать как модельные, легко воспроизводимые системы



для изучения наноразмерных частиц и, в частности, структуры их двойного электрического слоя (рис. 6.4). Мицеллы имеют идеальную сферическую форму, а их радиусы составляют единицы нанометров. Вследствие незначительной разницы размеров они характеризуются сравнительно узким их распределением. Для границы мицелла – межмицеллярная среда справедлива классическая теория ДЭС (рис. 6.4). При этом мицеллярный раствор представляется в виде одинаковых сферических частиц, диспергированных в жидкости, содержащей ионы. Поверхностно-активные ионы, образующие ядро мицеллы, формируют внутреннюю оболочку ДЭС.

Мицеллы способствуют синтезу кластеров, которые в определенных условиях могут образовать дисперсные системы – объекты в коллоидной химии. Так, для получения НЧ  $\text{Ag}_2\text{S}$  используют два типа обратных мицелл, включающих  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}$ . В результате столкновения мицелл происходит коалесценция (слияние капель) и обмен исходными компонентами ( $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}$ ), которые приводят к образованию  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для освобождения НЧ из мицелл раствор разрушают тиолами, нагревают в бензоле, фильтруют и затем выпаривают. Таким путем можно получать монодисперсные нанокластеры размером до 10 нм. Из этих кластеров с помощью высаживания на подложках формируют упорядоченные наноструктуры – коллоидные кристаллы. Подобные двумерные и трехмерные коллоидные кристаллы обнаружены для металлических кластеров  $\text{Ag}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Au}$  и оксидных кластеров металлов. Возникновение мицелл возможно в масляной фазе, оно определяется взаимодействием полярных групп ПАВ между собой в ядрах обратных мицелл или вследствие взаимодействия полярных групп ПАВ с неполярным растворителем. Следует отметить, что процессы самоорганизации ПАВ могут наблюдаться и в гелях.

К самопроизвольно образующимся системам относятся микроэмульсии – дисперсные системы типа Ж/Ж. Интерес представляют эмульсии, в которых одной из жидких фаз является вода (В), а другая формируется из нерастворимой в воде жидкости, называемой в общем случае маслом (М); это может быть жидкий жир, минеральные масла и др. В зависимости от состава дисперсной фазы и дисперсионной среды могут быть прямые и обратные эмульсии. Прямые эмульсии типа М/В – это дисперсии масла в воде, раздробленной фазой в прямых эмульсиях является масло (рис. 7.19, а). Обратные эмульсии

типа В/М – это дисперсии воды в масле, в них капли воды распределены в масляной среде (рис. 7.19, б).

В микроэмульсиях дисперсная фаза формируется из наноразмерных капель. Микроэмульсии возникают самопроизвольно из обычных эмульсий в результате введения в нее коллоидных ПАВ. Так, в грубодисперсную прямую эмульсию типа М/В бензол – вода, стабилизированную натриевым мылом, вводят длинноцепочечные спирты, например гексанол  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{OH}$ . Под действием спирта капли бензола дробятся до наноразмеров, обволакивают ПАВ, в результате чего и образуются мицеллы и микроэмульсии.

Микроэмульсии, или, как их еще называют, мицеллярные эмульсии, относятся к наносистемам. Мицеллярные эмульсии состоят по крайней мере из четырех компонентов: коллоидного ПАВ, обычного ПАВ, углеводорода и воды. При помощи микроэмульсий можно полнее извлекать нефть из скважин, производить регенерацию и улучшать качество смазочных материалов, эффективно использовать пестициды и другие биологические вещества, улучшать свойства косметических средств и т.д. Микроэмульсии типа «вода в масле» (В/М) в последнее время все больше привлекают внимание как среды для получения наночастиц. Микроэмульсии состоят из капель воды (раствора) нанометровых размеров, диспергированных в масляной (органической) фазе и стабилизированных молекулами ПАВ, распределенными по межфазной поверхности. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные микрореакторы для получения наночастиц, поскольку размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц. Первоначально микроэмульсии использовали для получения монодисперсных НЧ.

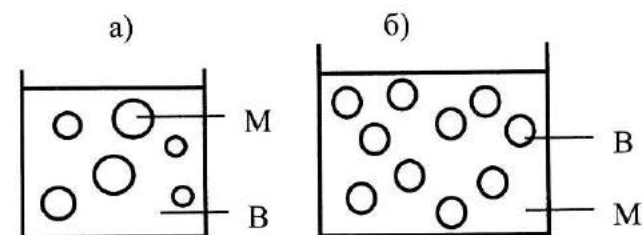


Рис. 7.19. Прямая (а) и обратная (б) эмульсии.



Таким образом, осуществлялся синтез НЧ Pt, Pd, Rh, Ir путем восстановления соответствующих солей в каплях воды. Микроэмульсии неоднократно использовали для получения разнообразных НЧ – как индивидуальных металлов, так и их соединений. В 1990-е годы при помощи микроэмульсий стали получать наночастицы серебра, золота, платины, кобальта, железа. Наночастицы образуются в результате восстановления соответствующих солей металлов борогидридом натрия или гидразином.

Для получения НЧ меди используют функциональное ПАВ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат меди  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ . Это ПАВ играет двоякую роль: с одной стороны, оно служит стабилизатором капель воды, а с другой – источником ионов меди в каплях. Для получения наночастиц микроэмульсию капель воды, стабилизированных  $\text{Cu}(\text{AOT})_2$  и  $\text{Na}(\text{AOT})$  в изеооктане, смешивали с микроэмульсией капель раствора борогидрида натрия, стабилизированных  $\text{Na}(\text{AOT})$ . После смешивания микроэмульсий начинается обмен веществом между каплями и происходит восстановление меди. Из-за наличия естественных ограничений получающиеся частицы меди имеют нанометровый размер.

Микроэмульсии различаются размером и формой капель, ее образующих. Подобное изменение размера, структуры и формы нанокapель количественно можно оценить при помощи следующего соотношения:

$$w = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ПАВ}]},$$

где  $[\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{ПАВ}]$  – концентрация воды и ПАВ. При  $w < 4$  в микроэмульсии присутствуют только сферические капли, размер которых пропорционален  $w$ . Дальнейшее повышение содержания воды ( $4 < w < 5,5$ ) приводит к изменению формы микрокапель: они становятся сфероидальными. Соответственно, при восстановлении меди в системе формируются наночастицы сферической формы с диаметрами 8,2 и 12 нм и частицы в форме цилиндров с диаметром 12 нм и длиной 18,5 нм. При относительном содержании воды в интервале  $5,5 < w < 11$  микроэмульсия имеет структуру бинепрерывной фазы и в ней формируются наночастицы-сферы диаметрами 6,7 и 9,5 нм и наночастицы-стержни длиной 22,6 нм и диаметром 9,5 нм.

Последующий рост содержания воды ( $w > 11$ ) ведет к превращению микроэмульсии в структуру, в которой формируются только стержни длиной от 300 до 1500 нм и диаметром от 10 до 30 нм. Как свидетельствуют данные электронной микроскопии, синтезированные в микроэмульсиях наночастицы (включая упомянутые длинные стержни) имеют бездефектную поверхность, что свидетельствует о высоком качестве полученных НЧ.

В результате химических реакций могут образовываться периодические пространственные структуры, т.е. по существу НЧ. Подобный процесс идет при формировании так называемых колец Лизенганга. Он обусловлен образованием и выпадением в осадок в среде геля твердых наноразмерных частиц. Это происходит при взаимной диффузии двух реагентов. Кольца Лизенганга образуются в среде агарового, желатинового, полиакриламидного и других гелей в виде осадка НЧ галогенидов и хроматов тяжелых металлов. Процесс образования НЧ связан с кристаллизацией: сначала за счет пересыщения, а затем – в результате диффузии и достижения повторного предела насыщения.

Таким образом, важная черта эволюционных процессов в коллоидных системах состоит в том, что они часто приводят к возникновению упорядоченных структур различного наномасштаба. Эти структуры могут быть как двухмерными, так и трехмерными (рис. 1.5), а их размер может меняться от нескольких нанометров до сотен нанометров. Такие структуры достаточно широко распространены. Они представляют значительный прикладной и научный интерес, в том числе в качестве удобных моделей ряда биофизических и биохимических систем.

## Глава 8

### Размерный эффект и его проявления

Вернемся к рассмотрению значения размерного эффекта в коллоидно-химических процессах. Логично сделать обобщение ранее изложенного материала с тем, чтобы проследить его роль в особых свойствах НЧ. Действие размерного эффекта проявляется:

- в поверхностных явлениях;
- в изменении объемных свойств;
- в интенсификации коллоидно-химических процессов.

Напомним (раздел 2.2), что размерный эффект определяется отношением частиц (ионов, атомов, молекул) на поверхности к числу частиц в объеме НЧ.

Представим в обобщенном виде первое направление действия размерного эффекта (таблица 8.1), а именно в поверхностных явлениях. Избыток поверхностной энергии любых тел, в том числе и НЧ, на границе раздела фаз определяется поверхностным натяжением  $\sigma$  (см. раздел 2.3), которое для НЧ выражается формулой 2.14. Согласно развиваемым представлениям (раздел 2.3), поверхностное натяжение растет с уменьшением размера НЧ. Эта закономерность отражает количественно суть размерного эффекта. Размерный эффект нашел количественное подтверждение и в случае адгезии капель и смачивания (раздел 5.3, формула 5.13). С уменьшением размера капель лиофобные поверхности становятся менее лиофобными, краевой угол снижается, а увеличение размеров капель повышает лиофобность. Возникает дополнительная поверхностная энергия НЧ (см. уравнение 2.3) в связи с особой структурой и особенностью кристаллической структуры

Таблица 8.1

Размерный эффект и поверхностные явления

№№ п/п	Составляющие поверхностного эффекта	Проявление размерного эффекта	Изложение в тексте книги
1.	Огромная удельная поверхность	Поверхность всех НЧ в расчете на единицу массы (кг), которая достигает $\text{км}^2/\text{кг}$ ( $10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$ )	раздел 1.2, формула 1.2
2.	Колоссальный избыток поверхностной энергии	За счет особых свойств НЧ возникает колоссальный избыток поверхностной энергии по сравнению с наноразмерными объектами. Этот избыток, выраженный через поверхностное натяжение, в десятки раз превышает поверхностное натяжение воды	раздел 2.1, формула 2.1
3.	Поверхностное натяжение	Увеличение поверхностного натяжения по мере снижения размеров НЧ. Возможность определения поверхностного натяжения НЧ по кинетике испарения, понижению температуры плавления в зависимости от температуры НЧ	раздел 2.3
4.	Краевой угол смачивания	Изменение краевого угла наноразмерных капель по сравнению с наноразмерными. Повышенное смачивание на гидрофобных и снижение смачивания на гидрофильных поверхностях	раздел 5.3
5.	Возникновение дополнительной поверхностной энергии	Дополнительная поверхностная энергия за счет структуры, параметров и дефектов кристаллических НЧ. Дислокация и дисклинация. Дислокация – изменение размеров и структуры кристаллической решетки. Дисклинация – изменение ориентации кристаллической решетки. Состав поверхностного слоя НЧ перестает соответствовать стехиометрическому составу химических соединений в объеме НЧ	раздел 2.4
6.	Квантовые и квантово-размерные эффекты	Квантовые точки, плоскости и проволоки. Возникновение подобных эффектов, когда размер НЧ соизмерим с длиной волны де Бройля для электронов	раздел 2.5

7.	Интенсификация поверхностных свойств	Увеличение скорости химических процессов между НЧ и окружающей средой. Смещение химического равновесия. Повышение концентрации электронов и др. элементарных частиц	
8.	Золь – гель переход	Возникновение связи между НЧ золя при увеличении концентрации и изменение свойств среды при образовании геля	раздел 3.4

поверхности НЧ. Наличие зерен кристаллов увеличивает поверхность НЧ и, соответственно, поверхностную энергию. Особый вклад в поверхностные явления вносят квантовые эффекты (см. раздел 2.5), основанные на волновой структуре веществ. Еще раз напомним, что в квантовой механике система, состоящая из множества частиц (N-частиц), записывается в виде волновой функции, зависящей от координат всех частиц и всех других величин, описывающих состояние каждой частицы. Речь идет о квантовых точках, плоскостях и проволоках.

Золь – гель переход – типичное поверхностное явление, когда НЧ взаимодействуют между собой. Свободнодисперсная система (НЧ золя могут свободно перемещаться) превращается в связнодисперсную (гель). Гель – это структурированная система, устойчивость которой определяется поверхностными свойствами НЧ.

Помимо поверхностных изменяются и объемные свойства НЧ, связанные с размерным эффектом.

Объемные свойства НЧ представлены в двух аспектах. Первый связан с коллоидно-химическими процессами, а второй – не связан с ними (табл. 8.2).

Разберем более подробно коллоидно-химические явления, определяющие объемные свойства НЧ.

Речь идет, прежде всего, о прочности, которая определяется структурой наноразмерных объектов. При достижении определенного предела внешнего воздействия образец разрушается. Нанообъекты обладают повышенной прочностью, которая порой в десятки раз превышает прочность стальных заготовок. Причем с уменьшением размеров НЧ, формирующих материалы, прочность растет.

Таблица 8.2

**Размерный эффект, проявляемый в объемных свойствах наночастиц**

№№ п/п	Составляющие размерного эффекта	Проявление размерного эффекта в объеме	Изложение в тексте книги
I. Объемные свойства НЧ, определяемые коллоидно-химическими процессами			
1.	Прочность	Увеличение прочности материалов, состоящих из НЧ, за счет структурных изменений и внешнего воздействия	раздел 7.2
2.	Деформация	Упругая деформация и деформация сдвига, которые количественно определяются для наноразмерных структур модулем Юнга и модулем сдвига. Упругая деформация предпочтительнее деформации сдвига. Определены количественные значения модулей Юнга и сдвига, что дает возможность сопоставить деформацию нанообъектов с ненаноразмерными образцами. Зависимость модуля Юнга от размера зерен кристалла	раздел 7.2
3.	Способность к вязкому течению, пластичность	Определяется напряжением вязкого течения, пределом текучести. Одним из результатов течения является пластичность, когда исключается упругая деформация и образец течет, т.е. деформируется при постоянном внешнем воздействии	раздел 7.2, рис. 7.10
4.	Твердость	Этот параметр реализуется на поверхности нанообъекта, а определяется при помощи относительных показателей – по отпечатку после вдавливания инородного тела или царапанием	раздел 7.2, рис. 7.11
5.	Текучесть	Зависимость предела текучести от размеров частиц. Уравнение Холла – Петча	раздел 7.2, формула 7.10, рис. 7.10



6.	Получение НЧ диспергированием	Связь энергии, необходимой для диспергирования, с объемными свойствами НЧ: деформацией, поверхностной энергией образующихся частиц. Зависимость размера зерен от времени размола	раздел 3.2, формула 3.1
7.	Конденсационные способы получения частиц	Связь критического размера зародыша новой фазы с поверхностной энергией	раздел 3.3, рис. 3.9
8.	Механохимические способы получения НЧ	В результате механического воздействия методом молекулярного наращивания, совместного размола и др. образуются НЧ с избытком поверхностной энергии	раздел 3.4, рис. 3.13
II. Влияние размерного эффекта на некоторые объемные свойства нанокompозитов			
9.	Изменение температуры плавления и затвердевания (кристаллизации)	Изменение условий фазового перехода (снижение температуры) из твердого состояния в жидкое (плавление), а также из жидкого состояния в твердое (кристаллизация). Эти процессы зависят от размеров НЧ в композитах. С уменьшением размеров частиц снижение температуры происходит интенсивнее	раздел 7.3.
10.	Электрические свойства	На примере электрического сопротивления в зависимости от размеров НЧ показано влияние размерного эффекта на объемные свойства нанокompозитов	раздел 7.3, рис. 7.16

Нанокompозиты способны к вязкому течению, что неоднозначно зависит от размеров НЧ. В общем виде подобную зависимость можно описать посредством уравнения Холла – Петча.

Вязкое течение связано с еще одним замечательным свойством нанообъектов – пластичностью, т.е. способностью необратимо деформироваться.

Другой структурный параметр – твердость, у нанокompозитов она порой превышает твердость алмазных заготовок.

Следует иметь в виду, что одновременное положительное проявление в совокупности всех объемных свойств нанообъектов (прочность, деформация, вязкое течение, пластичность, твердость) практически исключено. Так, повышение твердости сопровождается незначительной прочностью образца, что ограничивает возможности практического применения. По этой причине в зависимости от требований практики разрабатывают образцы, сочетающие в комплексе необходимые прочностные свойства. Например, на основе НЧ карбида бора созданы образцы повышенной твердости и со значительной прочностью.

Снижение доли частиц в объеме за счет роста их числа на поверхности НЧ предопределило изменение других объемных свойств. К числу этих коллоидно-химических свойств относятся снижение температур плавления и кристаллизации. Изменение этих параметров обуславливает, в свою очередь, изменение фазовой диаграммы, характеризующей фазовое состояние системы в зависимости не только от температуры, но и от размера частиц в нанокompозитах.

Введение в нанокompозиты НЧ различных размеров существенно изменяет их свойства. Подобные изменения характерны для электрических (проводников, полупроводников или изоляторов), магнитных, оптических и других свойств.

Остановимся на одном частном случае – изменении электрического сопротивления в зависимости от размеров НЧ (раздел 7.3, рис. 7.16). Сведения, приведенные на рис. 7.16, свидетельствуют о существенном влиянии на электрическое сопротивление размера нанопроволоки. Следует отметить влияние НЧ на электрические параметры нанокompозитов, которые зависят от свойств и формы НЧ и композитов, внешних условий и других факторов.

Размерный эффект проявляется и в коллоидно-химических процессах (табл. 8.3).



Таблица 8.3

## Размерный эффект в коллоидно-химических процессах

№№ п/п	Коллоидно-химические процессы	Проявления размерного эффекта	Изложение в тексте книги
1.	Адсорбция	Увеличение адсорбционного потенциала и рост интенсивности адсорбции с уменьшением размеров НЧ. Образование на поверхности НЧ ненасыщенных атомов, что способствует хемосорбции	раздел 5.1
2.	Катализ	Повышение каталитической активности по мере уменьшения размеров НЧ	раздел 5.1
3.	Адгезия НЧ	Абсолютное значение для адгезии НЧ незначительно, но относительная сила адгезии в расчете на единицу массы НЧ приобретает большое значение	раздел 5.2, формула 5.5
4.	Адгезия нанокapель	Зависимость краевого угла смачивания от размера нанокapель. На гидрофобной поверхности смачивание увеличивается (краевой угол растет), на гидрофильной – снижается (краевой угол снижается) по мере уменьшения размера нанокapель	раздел 5.3
5.	Диффузия	Особенности объемной, межкристаллической и поверхностной диффузии в зависимости от размера НЧ и зерен кристаллизации	раздел 6.2
6.	Электрокинетические явления	Снижение электрокинетического потенциала с уменьшением размеров НЧ и интенсификация электрофореза. Особенности электрофореза углеродных трубок. Электрокинетические явления в наноразмерных капиллярах	раздел 6.4
7.	Осмоз	Определяется размером НЧ и каналов мембраны. Пропускная способность растворителя через каналы мембраны зависит от соотношения размера диаметров канала диффузной части и толщины двойного электрического слоя	раздел 6.3, формула 6.7

8.	Оптические явления	Появление аномальных оптических свойств для НЧ и наноразмерных пленок. Зависимость поглощения и рассеяния света от размера НЧ и длины волны света	раздел 6.5
9.	Агрегативная устойчивость	Зависимость сил межмолекулярного притяжения и электростатического отталкивания от размера НЧ и расстояния между ними	раздел 7.1

От размеров НЧ зависит адсорбция на поверхности: так, с уменьшением размеров НЧ адсорбция растет. Изменение величины адсорбции характеризуется адсорбционным потенциалом и энергией адсорбции (раздел 5.1), которые определяют связь адсорбированного вещества с поверхностью НЧ. Причем эта связь растет по мере уменьшения размеров НЧ; в этом находит свое отражение размерный эффект.

В случае адгезии НЧ размерный эффект проявляется в различии абсолютной и относительной силы адгезии. Абсолютная сила адгезии является малой величиной, исчисляемой в долях наноныютонов, однако при соотношении абсолютной силы с массой, а следовательно, и с размерами НЧ, относительная сила адгезии достигает тысячи ньютонов, что определяет прочное удержание НЧ на поверхности за счет адгезии (раздел 5.2, формула 5.5).

Размерный эффект в процессах диффузии (пункт 5 табл. 8.3) наблюдается для кристаллических НЧ в зависимости от структуры, формы и размеров НЧ. В связи с этим различают объемную (в массе зерен кристалла), зернограничную (между зернами кристалла), поверхностную (на поверхности зерен кристалла) и граничную (между НЧ и окружающей их средой) диффузию. В электрокинетических явлениях (прежде всего имеется в виду электрофорез и электроосмос) размерный эффект проявляется в структуре двойного электрического слоя (рис. 6.4) и характеризуется величиной дзета-потенциала на границе скольжения. Электрокинетический потенциал растет с уменьшением размеров НЧ (проявление размерного эффекта), что приводит

к интенсификации (увеличению скорости) электрофореза и электроосмоса. Кроме того, размерный эффект проявляется при движении жидкости в нанокapиллярах.

Не только рассеяние света, но и его поглощение (раздел 6.5) зависит от размеров НЧ и определяется длиной волны падающего света. Причем размерный эффект в оптических явлениях проявляется сугубо индивидуально и зависит не только от природы и формы НЧ, но и от различной ориентации НЧ относительно падающего света. В композиционных наноматериалах и нанопленках превалируют процессы поглощения света по отношению к рассеянию, причем размерный эффект проявляется и в этих условиях.

В заключение отметим то главное, что объединяет разнообразие поверхностных, объемных и коллоидно-химических свойств – размерный эффект.

## Глава 9

### Некоторые аспекты практического применения наночастиц

#### 9.1. Основные направления развития нанотехнологий на базе коллоидно-химических свойств

Для полного изложения всех многочисленных и разносторонних аспектов применения НЧ в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицины и других сферах человеческой деятельности не хватило бы даже объема этой книги. Постоянно реализуются новые направления внедрения НЧ.

Особенности практического использования НЧ (табл. 9.1) заключаются в:

- классификации отраслей, связанных с нанотехнологией;
- изложении особенностей НЧ на базе их коллоидно-химических свойств;
- инновационных представлениях о роли наночастиц.

Эти особенности, во-первых, проявляются в предложенной нами классификации отраслей применения НЧ. Во-вторых, это не только перечисление отраслей практического применения НЧ, но и изучение причин уникальности НЧ на базе их коллоидно-химических особенностей, которые подробно рассмотрены в предыдущих семи главах. В-третьих, практическое применение нанотехнологий рассматривается в инновационном плане.

В содержании таблицы 9.1 не отражено одно из важных направлений нанотехнологии, без которого невозможен инновационный про-

**Таблица 9.1**  
**Основные направления развития нанотехнологий на базе**  
**коллоидно-химических свойств наночастиц**

№№ п/п	Область применения	Практическая реализация	Изложение в тексте книги
1	2	3	4
1.	Нанoeлек- троника	Миниатюризация аппаратуры, наноразмерные лазеры, светодиоды вместо ламп накаливания	Размерный эффект (раздел 2.2), адгезия НЧ (раздел 5.2), квантовые эффекты (раздел 2.5)
		Транзисторы на молекулярном уровне	Наносинтез (рис. 4.3)
		Микроэлектромеханические системы	Комбинирование механических нанoeлементов, датчиков и электроника на кремниевой основе (раздел 6.5)
		СВЧ-электроника	Наноразмерные гетероструктуры в радиолокации, системах связи (раздел 9.2)
		Лазерная техника	Высокоэффективные лазеры на основе гетероструктур с наноразмерными слоями (раздел 2.3)
		Молекулярная электроника	Использование наночастиц в качестве элементарной ячейки (рис. 1.12)
		Квантовые компьютеры	Размер элементов схем достиг 100 нм (раздел 2.2)
2.	Медицина и фармацевтика	Адресная доставка лекарств, генная инженерия, бактерицидные препараты. Увеличение скорости диагностики заболеваний и адресной доставки лекарств. Трансплантация тканей и регенеративная медицина	Двухмерная структура НЧ (раздел 1.4), избыток поверхностной энергии (раздел 2.1), синтез лекарственных препаратов (раздел 9.2), размерный эффект (раздел 2.2), возможность транспортировки НЧ по различным системам организма
		Нанотрубки как основа для доставки лекарств	Углеродородные нанотрубки (рис. 1.8)

3.	Химическая, пищевая, перерабатывающая промышленность	Снижение трения	Адгезия и трение (раздел 5.2)
		Нанокатализ в нефтегазовой промышленности	Диспергирование (раздел 3.2)
		Использование отходов пищевой промышленности	
		Прозрачная наноткань и покрытия толщиной до 30 нм	На основе нанотрубок (рис. 1.8)
		Утилизация отходов. Разработка препаратов, интенсифицирующих процессы	Диспергирование отходов (раздел 3.2). Создание препаратов для биоудобрений
4.	Конструкционные материалы	Повышенная точность обработки поверхности в ракетостроении	Возможности контроля размеров обрабатываемых изделий до нанометрового уровня (гл. 4)
		Наноприсадки к смазкам, разработка смазок на основе НЧ	Поверхностные свойства НЧ (раздел 2.1) и их адгезия (раздел 5.2).
		Создание сверхпрочных, упругих, пластичных материалов (сплавы, керамика, защитные покрытия)	Структурно-механические свойства НЧ (раздел 7.2): прочность, упругость, пластичность, текучесть, твердость и параметры, их определяющие
		Синтез НЧ на молекулярном уровне	Получение синтетических НЧ с заранее заданными свойствами (рис. 4.3)
		Получение нанопленок	Компактирование НЧ (рис. 3.13)
		Диспергирование НЧ в полимерах	Процесс диспергирования (раздел 3.2)
		Теплоизоляционные материалы	Особенности структурированных наносистем (разделы 1.5, 7.2)
		Высокопористые материалы, способные удерживать газообразные вещества (воздух или иную среду)	
		Отражение светового и других видов излучения	Оптические явления (раздел 6.5)

	Волокнистые материалы	Нановолокна	Противодействие ультрафиолетовым лучам, антибактериальное действие, стойкость к влаге (разделы 5.2, 5.3, 7.2)
5.	Машиностроение и строительная индустрия	Композиты на основе полимеров, керамики, матричных материалов	Жаропрочные, энерго- и магнитостойкие материалы с включением НЧ (рис. 1.12, д) в наноразмерную матрицу, размерный эффект (раздел 2.2)
		Лакокрасочные покрытия и пленки с введением наночастиц	Предотвращение адгезии и загрязнений поверхностей, в том числе биологического обрастания днищ судов. Гидрофобизация поверхности (раздел 5.3)
		Нанодетали. Разработка наноразмерных зубчатых колес, подшипников, роторов, турбин	На основе фуллеренов и нанотрубок (раздел 1.4, 7.2)
		Графен – развернутая нанотрубка. Самоорганизация, упрочнение наноструктур. Пеноструктуры на основе НЧ	Двухмерная плоская углеродная трубка (рис. 1.5), диффузия (раздел 6.2), вязкость (раздел 7.2)
		Молекулярная электроника. Разработка новых видов энергии – солнечных батарей на Земле и в космосе	Большая удельная поверхность (уравнение 1.2), оптические свойства НЧ (раздел 6.5)
6.	Энергетика, в том числе атомная	Создание двигателей на молекулярном уровне. Интенсификация процессов в атомной промышленности. Увеличение степени переработки ядерного топлива	Топливные водородные элементы – адсорбция (раздел 5.1) водорода. Диффузионное обогащение урана (раздел 6.2). Большая удельная поверхность (уравнение 1.2)

7.	Экология	Очистка воздуха и воды, мониторинг окружающей среды	Мембранная технология (раздел 6.3) НЧ в аэрозольном состоянии (рис. 1.12, в) как способ мониторинга окружающей среды
		Нанофильтры из графита	Большая удельная поверхность (разделы 1.2, 1.3)
		Мониторинг атмосферы	Датчики на основе НЧ (раздел 9.2)
8.	Космос, военное дело	Экипировка военнослужащих	Антиадгезионные и несмачиваемые материалы (разделы 5.2, 5.3) как средства индивидуальной защиты
		Создание миниатюрных роботов	Синтез наноматериалов (рис. 4.3)
		Увеличение скорости горения и тяги реактивных двигателей	НЧ увеличивают скорость горения за счет большой удельной поверхности и размерного эффекта (раздел 2.2)
		Бронежилеты	Добавка НЧ для увеличения прочности (раздел 7.2)

цесс. Речь идет о развитии методов исследований и приборного парка идентификации НЧ, т.е. о методологическом обеспечении (гл. 4). Указанные выше области и результаты применения НЧ на практике не являются исчерпывающими. Это связано с тем, что появляются новые сферы применения НЧ, а практические результаты публикуются в источниках, исчисляемых ежемесячно сотнями.

## 9.2. Практика применения НЧ

Остановимся более подробно на некоторых частных вопросах практического использования НЧ. В качестве примера, подтверждающего связь коллоидно-химических свойств НЧ и их применения, обратимся к углеродным нанотрубкам (рис. 1.8). Как уже отмечалось, особенности их коллоидно-химических свойств заключаются в двух-



мерной структуре (рис. 1.5, б) и огромной удельной поверхности (раздел 1.2). Перечислим практическую реализацию этих свойств применительно к различным областям, указанным в табл. 9.1 (в скобках даны номера отраслей в соответствии с таблицей).

- Водородные топливные ячейки (6), позволяющие, как хранитель энергии, регулировать содержание водорода в результате адсорбции и десорбции.
- В ядерной энергетике (6) еще в 1950 году при создании диффузной технологии обогащения изотопов урана впервые были синтезированы металлические НЧ.
- Радиоационностойкие конструкционные наноматериалы применяются при конструировании ядерных энергоблоков, например, медно-ниобиевые композиты (Cu-Nb) сочетают прочность стали и электропроводность меди.
- При введении НЧ алюминия диаметром до 100 нм в ракетное топливо скорость его горения увеличивается с 19 до 157 м/с, т.е. примерно в 9 раз. Одновременно растет тяга ракетного двигателя.
- Наночастицы используются в качестве наполнителей в различных конструкционных структурированных НС (раздел 7.2) от углепластиков до керамики (4, 5).
- Нанокпозиционные металлокерамические материалы (в частности, на основе карбидов вольфрама WC-Co и титана TiC-Fe) обладают рядом особых структурных свойств – износостойкостью, сверхпрочностью, твердостью. По этой причине они широко применяются в машиностроении.
- Диспергирование в полимерную матрицу неорганических НЧ позволяет существенно повысить огнестойкость полимерных композиций.
- Создаются углеродные нанопены (по классификации коллоидной химии системы Г/Т) для теплоизоляционных и других покрытий.
- Широко применяются НЧ в медицине (2), а именно:
  - своевременное обнаружение инфекционных агентов вирусной и бактериальной природы, создание и транспортировка лекарственных форм, генная инженерия, синтез лекарственных препаратов с заранее известными свойствами;
  - формирование биосовместимых имплантов для замены поврежденных частей тела человека, регенерация тканей;

- использование бактерицидных свойств НЧ серебра (бактерицидные салфетки, одежда, краски, покрытия);
- использование высокой биологической и физиологической активности НЧ для создания принципиально новых препаратов;
- создание принципиально новых протезов и инструментария, рентгеноконтрастные шовные материалы.

Нанопрепараты, введенные в организм человека, смогут самостоятельно передвигаться по кровеносной, лимфатической и нервной системам, не нанося вреда организму, модифицировать характеристики тканей и клеток, уничтожать микроорганизмы, вирусы, раковые клетки. Они способны доставлять лекарства в нужное место, не воздействуя на остальные части организма. Возникает возможность изменять структуру клеток на молекулярном уровне, то есть осуществлять «молекулярную хирургию». Это может быть разрыв или соединение частей молекул, добавление или удаление молекулярных фрагментов, полная разборка и сборка молекул и клеточных образований.

- Матрицы для взрывчатых веществ и повышение эффективности их применения.
- Создание материалов с управляемыми электромагнитными и сверхпроводящими свойствами (1); электрические батарейки.
- Мембранные фильтры. В экологии используются фильтры и мембраны на основе наноматериалов (раздел 6.3) для очистки воды и воздуха, при этом перерабатывается до 30% выбрасываемых в атмосферу попутных газов, утилизируются и перерабатываются отходы.
- Так называемая «умная пыль», т.е. НЧ в аэрозольном состоянии (рис. 1.12, в), способна проводить мониторинг окружающей среды, генерировать энергию, накапливать и передавать информацию.
- Бронежилеты (8). В экипировке военнослужащих существует комплект обмундирования, содержащий НЧ, обладающий бактерицидной и противохимической активностью за счет минимальной адгезии (раздел 5.2) и несмачиваемости (раздел 5.3).
- На основе нанотехнологий возникает возможность разработать и создать принципиально новый вид оружия – миниатюрных автономных роботов.

- Конденсаторы высокой емкости (дисплеи, электронная микроскопия).
- Антифрикционные добавки (5) в авиационных и автомобильных двигателях.
- Самоорганизация наноструктур заключается в образовании монолита из множества частиц (в том числе и в виде пленок). Основана на диффузии, адгезии, вязкости, твердости и других параметрах НЧ.

Самоорганизация возможна в процессе эксплуатации машин и механизмов, имеющих в своем составе НЧ.

### 9.3. Применение наночастиц в пищевой промышленности и агропромышленном комплексе

Особую осторожность необходимо соблюдать при использовании НЧ в агропромышленном комплексе и пищевой промышленности. Это диктуется тем, что в настоящее время применяются, порой без достаточных на то оснований, различные добавки в продукты питания. В связи с этим рассмотрим особенности нанотехнологий в отраслях агропромышленного комплекса, непосредственно связанных с сырьем для пищевой промышленности и в самой пищевой промышленности.

Следует заметить, что наноразмерные частицы применялись в пищевой технологии и в агропромышленном комплексе с тех пор, когда возникли эти отрасли промышленного, и сельскохозяйственного производства.

В табл. 9.2 перечислены некоторые нанотехнологии, которые применяются в пищевой промышленности, и приведена часть технологических процессов, связанных с коллоидно-химическими явлениями, основа которых изложена в предыдущих главах.

Перечислим наноразмерные частицы, используемые в пищевой промышленности:

- природные полисахариды и пептиды;
- оболочки молочных жировых шариков толщиной до 10 нм;
- микромицеллы и мицеллы казеина;

Таблица 9.2

#### Примеры применения нанотехнологий в процессах переработки пищевого сырья

№№ п/п	Наименование	Процессы, связанные с нанотехнологией
1.	Наночистка	Очистка и подготовка пищевых сред. Концентрирование растворов, пастеризация (раздел 6.3)
2.	Нанотехнология с использованием микроорганизмов	Биодеградация растительных отходов. Диспергирование (раздел 3.2)
3.	Генная инженерия	Селекционная работа (разделы 9.2, 9.3)
4.	Применение наночастиц, нанопленок	Добавки для увеличения сроков хранения и повышения урожайности. Получение высококачественных удобрений (гл. 9)
5.	Нанопокрывания	Усиление защитных и прочностных свойств (разделы 7.1, 7.2). Износ- и коррозионная стойкость
6.	Сублимационная сушка влажностойкого сырья	Наночисточные мембраны (разделы 6.3, 6.4)

- $\alpha$ -лактальбумин – глобулярный (шарообразный) белок с размером частиц около 6 нм;
- ферменты;
- витамины.

Перечень НЧ в составе пищевых продуктов приведен в таблице 1.1 (раздел 1.1).

Как уже отмечалось в начале параграфа, к внедрению наночастиц в пищевую технологию следует подходить сверхосторожно, так как подобный процесс связан со здоровьем людей, и без тщательной экспертизы, в том числе и санитарными органами, не должен быть санкционирован. Можно выделить несколько направлений практического применения НЧ:

- непосредственное использование;
- обеспечение длительного хранения;
- новые методы анализа;
- создание специализированных упаковочных материалов.

В таблице 9.3 приведены сведения о возможной эффективности нанотехнологических процессов в пищевой промышленности.

Наночастицы можно использовать для интенсификации технологических процессов. Приведем типичные примеры.

Изучена возможность промышленного применения катализаторов на основе палладия и наноуглеродных материалов для гидрирования растительного масла. Катализаторы на основе наночастиц палладия имеют ряд преимуществ по сравнению с никелевыми катализаторами, применяемыми в настоящее время для гидрирования в масложировой промышленности: дозировка катализатора в 110250 раз ниже, селективность гидрирования по линолевой кислоте выше, в продуктах гидрирования отсутствует токсичный никель, при одинаковой дозировке катализатора и условиях проведения реакции затраты на палладиевый катализатор сопоставимы с затратами на никелевый катализатор. Нанесение на поверхность фильтров наночастиц позволяет получить фильтрующие материалы с улучшенными, а иногда новыми свойствами, такими как бактерицидность, каталитическая активность, избирательная адсорбция и др. Наноагрегаты серебра используют в элементах для изготовления бактерицидных фильтров, их применяют для обработки воды. В молочной промышленности наночастицы

Таблица 9.3  
Эффективность применения некоторых видов нанотехнологий при производстве продукции

Технология	Признак нанотехнологии	Эффективность применения
Производство сыров	Использование нанодобавок	Повышение питательных свойств
Выпечка хлебобулочных изделий	Использование нанодобавок	Улучшение вкуса
Производство шоколада	Нанесение нанослоя из диоксида титана	Увеличение срока хранения
Производство кофе	Разбрызгиватель наночапель	Улучшение вкуса
Производство растительных масел и фруктовых соков	Использование для очистки наномембран	Улучшение вкуса
		Повышение степени очистки

позволяет выделить антибиотики, витамины, белки из молока и сыворотки при производстве как традиционных, так и новых продуктов, способных восполнить потребности значительной части населения в ассортименте новой экологически чистой продукции.

Оценим возможность и эффективность некоторых добавок в продукты питания. Например, использование в качестве источника биодоступного железа наночастиц среднего фосфата железа (III) ( $\text{FePO}_4$ ). В отличие от своего макродисперсного аналога он легко растворяется в кислом содержимом желудка при  $\text{pH}=1$ . Биодоступность нанодисперсного фосфата железа (III) была оценена в витаминах, полиненасыщенных жирных кислотах, фенольных соединениях. Использование нерастворимых и химически инертных наночастиц  $\text{FePO}_4$  в составе продуктов с нейтральной средой имеет хорошие перспективы при обогащении как специализированных пищевых смесей, так и продуктов массового спроса.

Наночастицы элементарного селена (Se) являются важным микроэлементом антиоксидантного действия, при дефиците которого возможно развитие тяжелых форм патологии. Основная проблема, возникающая при обогащении селеном пищевых продуктов, заключается в риске его токсичной передозировки, особенно большом при применении растворимых неорганических солей Se. Поэтому актуален поиск новых пищевых источников Se, имеющих малую токсичность. Установлена низкая токсичность элементарного Se в форме наночастиц.

Производство биологически активных добавок (БАД) – наиболее быстро расширяющийся сектор использования наноматериалов пищевого назначения. Среди БАД, производимых на основе нанотехнологических подходов: нанокальций-магний, который улучшает физиологическую усвояемость минеральных веществ; чай, обогащенный наноселеном; нанодисперсный водорастворимый коэнзим Q.

В пищевой промышленности применяется нанокапсулирование, когда основной продукт содержится в капсуле из нейтрального вещества. Наноинкапсулы могут быть представлены мицеллами, наноэмульсиями, стабилизированными поверхностно-активными веществами, обращенными мицеллами и эмульсионными пенами (см. раздел 7.4). Процессам наноинкапсулирования могут подвергаться ингредиенты традиционного состава (витамины, липиды, биоанти-



оксиданты), пищевкусые (приправы) и биологически активные (ферменты) вещества. Целью наноинкапсулирования может быть, во-первых, преодоление несовместимости различных ингредиентов, обусловленное происходящими между ними химическими реакциями. Примером такой несовместимости могут служить некоторые микроэлементы (медь, селен), которые в результате химического взаимодействия с витамином С (аскорбиновой кислотой) способны переходить в небiodоступные для организма валентные состояния. Во-вторых, наноинкапсулирование призвано повысить biodоступность биологически-активных веществ, в частности белков и пептидов, за счет их защиты от деградации под действием желудочного сока.

Введение в продукты питания наночастиц, например оксидов алюминия, кальция, магния, существенно повышает их biodоступность. В настоящее время возможно получать соки и молоко, обогащенные витаминами, минеральными веществами и функциональными компонентами с контролируемым высвобождением биологически активных ингредиентов путем добавления в эти продукты наноэмульсий и нанокапсул.

Использование НЧ при создании упаковки придает важные свойства упаковочному материалу: увеличение срока годности и сохранение качества продукции при хранении; бактерицидные свойства; экологическая безопасность и др. Основной механизм увеличения срока годности пищевых продуктов заключается в повышении барьерных функций упаковочного материала. При этом возможно снижение микробной контаминации (за счет уменьшения размеров пор), а также воздействие УФ излучения на продукт (за счет введения в упаковку наночастиц, поглощающих УФ излучение, например частиц диоксида титана). Пленки, модифицированные наночастицами  $\text{TiO}_2$ , характеризуются, в отличие от органических добавок той же функциональности, практически равномерным поглощением УФ лучей.

Многие продукты (фрукты, овощи, сыры и др.) традиционно покрывают тонкими оболочками, предохраняющими их от порчи или высыхания. Использование нанотехнологии позволит уменьшить толщину этой пленки как минимум на порядок и, соответственно, сократить возможный вред, наносимый потребителю. В целях предохранения различных продуктов от микробиологической порчи в составе упаковочных материалов предлагается использовать наночасти-

цы антимикробных веществ. Для этих целей возможно использование наночастиц серебра, оксида цинка, а в более отдаленной перспективе – наночастиц оксида магния, оксида меди, диоксида титана и углеродных нанотрубок.

Очень важными, но в настоящее время ограниченными в применении, являются методы анализа пищевых продуктов на содержание в них нанообъектов (патогенных бактерий, полисахаридов, инулина и др.). Для этой цели разработаны биосенсоры. В одном из вариантов биосенсора используются электроды, включающие наночастицы золота. Подобная установка применяется для определения инулина в пищевых продуктах. Неизменным и строго соблюдаемым условием применения нанообъектов, как уже отмечалось, является разрешение директивных санитарных органов.

Итак, в общем виде (табл. 9.1) и более подробно применительно к пищевой промышленности (табл. 9.2, 9.3) представленный в главе материал нельзя считать исчерпывающим. Если бы целью авторов было изложение всех аспектов практики применения нанообъектов, то не хватило бы объема этого издания. По этой причине в соответствии с названием книги пришлось ограничиться в основном лишь практическими особенностями, связанными с коллоидно-химическими процессами.

#### 9.4. Инновации и экономика

Инновация – процесс создания и разработки новой техники и технологий, а также научных исследований, инвестирование и практическое внедрение этой техники. Под словом «инновация» подразумевают единство нанотехнологий и их экономические аспекты. Перед авторами стояла непростая задача – из огромного массива информации выбрать ту, которая, во-первых, подтверждает реализацию поверхностных свойств наночастиц, и показать их инновационную сущность. Во-вторых, подкрепить инновационные проблемы экономическими показателями. В противном случае инновационные разработки перешли бы из области практики в область мечты.

Воспользуемся идеей технологических укладов в экономическом развитии и представим эти уклады в виде инноваций применительно



к России. Результаты представлены в таблице 9.4. Возможна другая временная градация и инновационные приоритеты. Тем не менее содержание таблицы дает представление о том, что инновационные технологии и экономическое развитие не обошли стороной и Россию.

Инновационные стремления присущи нашей экономике, и в некоторых направлениях наша страна преуспела. К сожалению, этого нельзя сказать в отношении нанотехнологий.

**Таблица 9.4**  
**Технологические уклады в экономическом развитии**

	Годы и инновационные уклады				
	1865-1913	1924-1941	1946-1992	1992-2010	2010 и последующее время
Основы технологического уклада и инновационного процесса	Металлургия, железнодорожное строительство, текстильная промышленность	Создание новых отраслей промышленности, индустриализация страны	Атомная промышленность и энергетика, космос, военное производство	Вычислительная техника и компьютеризация	Нанотехнология, инновационные разработки и их внедрение, современное оборудование для исследовательских работ

Показатели, определяющие развитие нанотехнологий, можно представить в виде схемы (рис. 9.1).



**Рис. 9.1.** Составляющие инновационного нанотехнологического процесса.

На основе коллоидно-химических свойств наночастиц и принципов развития нанотехнологий, которые описаны ранее (см. табл. 9.1), логично рассмотреть практические аспекты применения нанотехнологий.

Инновацию можно представить в виде трех составляющих. Первая из них отражает интеллектуальный вклад как необходимую предпосылку всего процесса, вторая – разносторонний экономический аспект. Наконец, третья составляющая характеризует полученные результаты инновационных проектов с учетом перспективы.

Лидерами в разработке и внедрении нанотехнологий являются США, Япония, Германия, Южная Корея. К следующей группе стран с достаточно высоким уровнем нанотехнологий относятся Израиль, Сингапур, Нидерланды, Швейцария и Швеция. Замыкают группу Франция, Великобритания и Китай. России в настоящее время похвастаться нечем, по своему уровню она ближе к последней группе. Содержание первой компоненты (рис. 9.1) в развернутом виде можно представить следующим образом:

- организация работ по нанотехнологии;
- развитие и направленность научно-исследовательских работ;
- число научных, учебных заведений, центров и компаний;
- публикации;
- нормативные акты;
- общественное внимание к нанотехнологии.

В подавляющем большинстве стран инновационные проекты либо осуществлялись под руководством государства, либо организовывались им. Так, в США развитием нанотехнологий занимается государство. Еще в 2001 году была принята и реализуется в настоящее время программа «Национальная нанотехнологическая инициатива» с первоначальным годовым бюджетом в 1 млрд долл. В последующие годы финансирование нанотехнологических инноваций резко растет. В реализации этой программы в США участвуют 23 государственные организации, 357 компаний и научных организаций.

Результаты научных исследований количественно оценивают по числу публикаций, цитированию, числу ведущих ученых и количеству патентов. Разберем более подробно содержание публикаций по нанотехнологиям. В ежемесячном реферативном журнале «Химия» содержится до сотни рефератов по нанотехнологии. За двадцать лет

(1990–2010) число публикаций возросло в 33 раза. К сожалению, на Россию приходится лишь 5% всех мировых публикаций по нанопроблеме, индекс цитирования которых определить довольно трудно. Сюда же можно отнести цитирование в журналах по естественным наукам. Цитируемость российских источников в мире довольно высокая, Россия по этому показателю занимает девятое место. Первенство по индексу цитирования принадлежит российскому ученому, нобелевскому лауреату Ж.И. Алфёрову: за 1988–2005 гг. было сделано 9214 ссылок на его работы.

Для популяризации наноразработок и обмена мнениями по этому вопросу, оценки перспектив дальнейшего развития и коммерческой деятельности в направлении нанотехнологий проводятся выставки, конференции. В международном масштабе проведено 1695 таких мероприятий за 2006–2008 годы. Число патентов как признак инновационного развития нанотехнологий растет примерно такими же темпами, как и число публикаций. Только в 2006 году зарегистрировано 600 патентов. Первенство принадлежит США. Россия лишь на скромном 19 месте. Большинство патентов зарегистрировано в области электроники.

Стандартизация и сертификация во всех областях нанотехнологий позволяет регулировать качество и параметры выпускаемой продукции (термины, свойства, метрология, безопасность и др.). Если за 1995–2005 годы в США зарегистрированы 8720 патентов, то в России всего 16. В последние годы число российских патентов выросло до 190. Подобные показатели свидетельствуют о том, что наша страна еще далека от передовых исследований в области нанотехнологий.

Показателем значимости нанотехнологий является число работников в nanoиндустрии. Если в 2004 году их количество едва достигало 100 тысяч, то в 2010 году возросло до 1,9 млн и предполагается увеличить эту цифру к 2014 году до 10 млн. Инвестиции, то есть вложения в развитие нанотехнологий, можно представить в следующих составляющих:

- суммарно;
- дифференцированно;
- в динамике и перспективе.

Для оценки роли нанотехнологий сопоставим в суммарном выра-

жении финансирование в нашей стране с таковым в США, причем нанотехнологии финансировались государством и частным бизнесом.

Годы	2005	2007
Государственные расходы, млн долларов		
США	1680	1850
Россия	90	200
Негосударственное финансирование, млн долларов		
США	1925	2408
Россия	8	11

По доле инвестиций в нанотехнологии первое место занимает Япония: 3,6% ВВП. Характерно, что государственные инвестиции в Японию составляют всего 18%, остальное приходится на частные компании.

Одно из направлений инвестиционной деятельности связано с вложением в экспериментальную базу, в развитие электронной микроскопии (раздел 4.1). По прогнозам, мировой рынок нанотехнологических продуктов и услуг будет возрастать до 1 трлн долл. в год. Преимущественно инвестироваться будут следующие направления:

- конструкционные материалы – 340 млрд долл.;
- электроника и энергетика – 340 млрд долл.;
- медицина и фармацевтика – 300 млрд долл.;
- химическая промышленность – 180 млрд долл.;
- космос – 70 млрд долл.

Чистая прибыль, общая выручка, расходы на исследования и разработка крупнейших нанотехнологических компаний США и Западной Европы различаются более чем в два раза.

Чистая прибыль превышает затраты, что свидетельствует об экономической эффективности внедрения нанотехнологий. Полученные результаты по внедрению нанотехнологий можно скомпоновать по следующим признакам:

- прямые дивиденды;
- акции компаний;
- индексы инноваций;
- стратегии развития.

В отличие от традиционных технологий, нанотехнологии более затратные. По этой причине путь от идеи, опыта, исследований

до реализации весьма тернист и менее эффективен, чем для других разработок. По данным «Российской корпорации нанотехнологий» (РОСНАНО), в корпорацию поступило 300 заявок от потенциальных инвесторов из 44 регионов страны, причем 70% предложений связаны с финансированием научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, а только 12% с созданием инновационного производства. Количественными показателями, которые позволяют оценить экономическую активность в области нанотехнологий, являются стоимость активов и котировки акций.

Возможную структуру организационно-экономического механизма в России можно свести к трем уровням:

I – программа координации работ;

II – головная организация (в России – институт им. Курчатова);

III – научно-образовательные учреждения.

По данным РОСНАНО, практические результаты внедрения нанотехнологий можно представить в виде таблицы:

Годы	2008	2009	2010	2015 (прогноз)
Объем проданной продукции наноиндустрии, млрд руб.	20	80	155	900
Удельный вес продукции наноиндустрии относительно к мировому рынку, %	0,07	0,25	0,45	3,0
Объемы экспорта наноиндустрии, млрд руб.	4	11	19	180

В нашей стране процесс внедрения результатов разработок по нанотехнологиям и продвижения их на рынок является недостаточным и пока не соответствует мировому уровню.

## Словарь основных терминов и предметный указатель

### Термины коллоидной химии

**Адгезия** (прилипание, сцепление, притяжение) – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.  
**Адсорбция** – увеличение концентрации веществ на поверхности раздела фаз.

**Броуновское движение** – непрерывное хаотическое и равновесное для всех направлений движение частиц, взвешенных в жидкости или в воздухе, под действием молекул дисперсионной среды.

**Высокодисперсные системы** – синоним понятия «наносистемы». Термин, который используется в коллоидной химии.

**Гамма-константа** – характеризует молекулярное взаимодействие между НЧ.

**Гели** – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которой твердые частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку.

**Двойной электрический слой (ДЭС)** – образуется на границе раздела твердые частицы – жидкость и состоит из потенциалообразующего слоя на твердой поверхности одного знака и противоионов противоположного знака в жидкой среде.

**Де Бройля уравнение** – длина свободного пробега электрона.

**Дерягина теория** – о расклинивающем давлении.



**Деформация** – изменение расстояния между двумя точками тела под действием внешней силы.

**Дзета(ζ)-потенциал** – потенциал диффузной части ДЭС по границе скольжения, определяющий возможность перемещения дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.

**Диализ** – самопроизвольный процесс перехода примесей через мембрану, применяемый для очистки коллоидных растворов и растворов НЧ.

**Дисперсные системы** – гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из которых – дисперсная фаза НЧ – является раздробленной (прерывной), а другая – дисперсионная среда – представляет собой непрерывную, нераздробленную часть системы.

**Дисперсность** – величина, обратная характеристическому размеру частиц дисперсной фазы.

**Диффузия** – самопроизвольный процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсной фазы) из области большей в область меньшей концентрации.

**ДЛФО теория** – Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека – теория агрегативной устойчивости НЧ.

**ДМТ теория** – Дерягина – Мюллера – Топорова – теория упругой площади контакта при адгезии НЧ.

**ДКР теория** – Джонсона – Кендалла – Робертсса – теория определения силы адгезии НЧ.

**Золи** – седиментационно-устойчивые системы с твердой дисперсной фазой (в том числе из НЧ) и жидкой дисперсионной средой.

**Золь – гель переход** – переход свобододисперсных систем (золи) в связнодисперсные (гели) при росте концентрации частиц в жидкой среде.

**Коагуляция** – слипание частиц дисперсных систем при их контакте и образование агрегатов из слипшихся частиц с сохранением границы раздела между частицами.

**Коллоидные ПАВ** – поверхностно-активные вещества, молекулы которых образуют мицеллы.

**Краевой угол смачивания** – угол между поверхностью и касательной к контуру капли, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз (твердого тела, жидкости и газа) и отсчитывается всегда в сторону жидкости.

**Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)** – концентрация коллоидных ПАВ, при которой в растворе возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ раствора.

**Лиофильные дисперсные системы** – характеризуются взаимодействием с жидкой дисперсионной средой, термодинамически устойчивые и способные образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

**Лиофобные дисперсные системы** – характеризуются отсутствием или слабым взаимодействием между жидкой дисперсионной средой, термодинамически неустойчивые и не способные к самопроизвольному диспергированию.

**Мембрана** – полупроницаемая перегородка, способная пропускать одни компоненты раствора и задерживать другие.

**Мицеллы коллоидных ПАВ** – агрегаты из молекул ПАВ в растворе размером, соответствующим высокодисперсным частицам, находящиеся в равновесии с растворенными молекулами ПАВ и сообщающие объемные свойства раствору ПАВ.

**Модуль сдвига** – определяет деформацию сдвига.

**Нефелометрия** – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой.

**Осмоз** – самопроизвольный процесс переноса вещества через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

**Поверхностное натяжение** (удельная свободная поверхностная энергия) – работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз.

**Расклинивающее давление** – избыточное по сравнению с объемной фазой давление в тонком слое жидкости, вызванное перекрытием поверхностных сил, которые действуют на определенном расстоянии от границы раздела фаз в условиях термодинамического равновесия.

**Свобододисперсные системы** – системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемешаться по всему объему системы.

**Связнодисперсные системы** – системы, частицы дисперсной фазы которых образуют каркас, сообщающий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства.



**Седиментация** – процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде под действием силы тяжести.

**Синерезис** – самопроизвольное выделение жидкости из студней и гелей, уменьшение их объема за счет упрочнения каркаса.

**Смачивание** – следствие адгезии жидкости к твердой поверхности; иммерсионное при сплошном соприкосновении двух фаз Т–Ж, контактное – в отношении капель жидкости в присутствии третьей фазы – газа, определяющее форму и площадь контакта капель с твердой поверхностью.

**Солюбилизация** – включение нерастворимых или слаборастворимых в воде веществ (например, углеводов и некоторых спиртов) в состав мицелл коллоидных ПАВ.

**Суспензии** – седиментационно-неустойчивые среднее- и грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

**Турбидиметрия** – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему.

**Удельная поверхность** – суммарная поверхность всех частиц дисперсной фазы в расчете на единицу массы (1 кг) или объема ( $\text{м}^3$ ), всех частиц дисперсной фазы.

**Устойчивость** – способность дисперсных систем сохранять во времени неизменную концентрацию частиц и их распределение по размерам.

**Ультрафильтрация** – процесс перехода примесей из раствора под действием разности давлений до и после мембраны.

**Экстинкция** (оптическая плотность) – ослабление интенсивности света за счет поглощения.

**Электроосмос** – перемещение частиц дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

**Электрофорез** – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

**Эмульсии** – дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых состоят из взаимонерастворимых или слаборастворимых жидкостей.

**Эффект Ребиндера** – адсорбционное понижение прочности твердых тел.

## Термины коллоидной химии и наносистемы

**Вакуум-термическое испарение** – испарение в вакууме твердого тела или расплавленного вещества с последующей конденсацией этого вещества на подложке.

**Вектор Бюргерса** – определяет величину сдвига плоскости скольжения зерен кристаллических НЧ.

**Виккерса метод** – метод измерения твердости по размеру отпечатка, получаемого после снятия нагрузки.

**Гистограмма** – характеризует распределение НЧ по размерам.

**Дефекты кристаллической структуры НЧ** (точечные, линейные, поверхностные) – нарушение упорядоченного расположения частиц (ионов, атомов, молекул) в кристалле.

**Диаграмма фазового состояния** – характеризует фазовые переходы.

**Диализ** – термический распад вещества с образованием продуктов в пересыщенном состоянии.

**Дисклинация** – векторное, т.е. направленное упорядочение кристаллической структуры НЧ.

**Дислокация** – смещение кристаллической решетки НЧ, испускающее правильное расположение атомных кристаллографических плоскостей.

**Диспергирование** – получение НЧ методом «сверху вниз», т.е. дроблением крупного тела до НЧ.

**Скорость диспергирования** – изменение во времени степени диспергирования.

**Квантово-размерные эффекты** – проявляются в дискретности энергетических уровней поверхностных атомов и ограничены длиной свободного пробега электронов.

**Квантовые точки** – способность электрона переходить на более высокий энергетический уровень и образовывать своеобразные пирамиды из множества атомов (электронов), что позволяет управлять движением небольшого числа электронов вплоть до одиночных.

**Классификация НЧ по их дисперсности** – трехмерные, двумерные, одномерные.

**Кластеры** – система связанных между собой атомов и молекул, силы взаимодействия между которыми превышают межмолекулярные

(Ван-дер-Ваальсовы).

**Ленгмюра – Блоджетт пленки** – перенос конденсированных пленок с поверхности жидкости на твердую поверхность.

**Микро(нано)эмульсии** – дисперсные системы типа Ж/Ж с наноразмерными каплями.

**Наноиндустрия** – промышленность, производящая продукцию на основе нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники.

**Наносистемная техника** – созданные полностью или частично на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям;

**Нанотехнология** – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении.

**Наночастицы (НЧ)** размером 2–100 нм, формируют дисперсную фазу систем и поверхность раздела фаз с окружающей их средой.

**Катализаторы** – активные вещества в виде НЧ, наносимые на нейтральную поверхность, либо сами активные вещества, являющиеся наноразмерными.

**Сверхпластичность** – способность НС при растяжении увеличивать размеры в десятки раз без разрушения образца.

**Порядок** – это упорядоченность в расположении структурных частиц-ионов, атомов молекул в кристалле, их определенная ориентация; упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют ближним порядком, а повторяющаяся на более значительных расстояниях – дальним порядком.

**Радиолиз** – распад вещества за счет высокоэнергетического излучения с образованием продуктов в пересыщенном состоянии.

**Размерный эффект** – доля частиц (атомов, молекул, ионов) на поверхности по сравнению с их содержанием в объеме НЧ.

**Степень пересыщения при конденсации** – отношение парциального давления в пересыщенном состоянии к равновесному давлению насыщенного пара.

**Степень пересыщения при кристаллизации** – отношение концен-

трации в пересыщенном состоянии к равновесной концентрации в растворе.

**Самоорганизация (самосборка)** – формирование устойчивых упорядоченных НЧ за счет неравновесного процесса.

**Туннельно-зондовый перенос** атомов при помощи сканирующего туннельного микроскопа позволяет формировать вещества путем самосборки на атомном уровне.

**Туннельный эффект** – преодоление микрочастицей (электроном) потенциального барьера, когда ее полная энергия меньше высоты барьера; явление, обусловленное квантовой природой вещества.

**Углеродные нанотрубки** – цилиндры или цилиндрические образования диаметром от 0,5 до 10 нм и длиной примерно в 1 мкм, новая кристаллическая форма углерода.

**Фейнман Ричард** – физик, нобелевский лауреат, предложивший научному миру обратиться к проблемам «нано».

**Фуллерены** – аллотропные молекулярные формы углерода, сферические НЧ, состоящие из молекул углерода. Наиболее распространенным является фуллерен  $C_{60}$ , состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и имеющий форму мяча.

**Эпитаксия** – процесс роста одного кристалла на поверхности другого за счет ориентации атомов относительно подложки.

**Юнга модуль** – характеризует упругую деформацию.

## Список литературы

### Общий список литературы

1. Андриевский Р.А., Хацюян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов // Рос. хим. ж. (Рос. хим. журнал, 2009. Т. LIII. №2. С. 4-14.
2. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69, №10. С. 889-922.
3. Магомедов М.Н. О поверхностной энергии нанокристалла // Ж. физической химии. 2005. Т. 79. №5. 829-835 с.
4. Nanda K.K. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticle // Appl. Phys. Lett., 2005, v.87, p. 021909 (1-3).
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд. МГУ, 2003. 287 с.
6. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2003. 312 с.
7. Наномикросистемная техника / Сб. под ред. Мальцева П.Г. М.: Техносфера, 2005. 580 с.
8. Коллоидно-химические основы нанонауки. Сб. под ред. Шпак А.П., Ульберг З.Р. Киев: Академперіодика, 2005. 466 с.
9. Зимон А.Д. Коллоидная химия (в том числе и наночастиц). Изд. 5-ое. М.: Агар, 2007. 344 с.
10. Смирнов Н.М. Химия наноструктур. СПб.: Изд. СПб. университета, 1996. 108 с.

11. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии / Сб. под ред. Рокко М.К. М.: Мир, 2002. 294 с.
12. Нанотехнология / Сб. под ред. Лучинина В.В. и Таирова Ю.М. М.: Физматлит, 2006. 552 с.
13. Пул Ч. Оуэнс. Мир материалов и нанотехнология. М.: Техносфера, 2002. 292 с.
14. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
15. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянт И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
16. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. / Под ред. Патрескеева Л.Н. М.: Бином, 2007. 136 с.
17. Eds. C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani. Nanomaterials and Nanochemistry. Berlin: Springer, 2007. 748 p.
18. Roduner E. Nanoscopic Materials: size-dependent Phenomena. Cambridge: RCS Publishing, 2006. 285 p.
19. Ж. Кристиан. Нанонауки. Невидимая революция. Пер. с фр. П. Лоранс. М.: Колибри, 2009. 239 с.
20. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз. М.: URSS, cop. 2010. 202 с.
21. Абрамчук Н.С. и др. Нанотехнологии. Азбука для всех. М.: Физматлит, 2008. 365 с.
22. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: Бином, 2010. 366 с.

### По главам

#### Глава 1

1. Красовский П.А. Наночастицы в природных и технологических средах. Моск. обл.: ВНИИФТРИ, 2009. 178 с.
2. Хартманн У. Очарование нанотехнологии. Пер. с нем. Т.Н. Захаровой / Под ред. Л.Н. Патрикеевой. М.: Бином, 2010, 131 с.
3. Зимон А.Д. Коллоидная химия (в том числе и наночастиц). Изд. 5-ое. М.: Агар, 2007. 344 с.

4. Алфимова М.М. Занимательные нанотехнологии. М.: Бином, 2011. 201 с.
5. Губина А.В. Проблемы современной нанотехнологии. М.: Дрофа, 2010. 288 с.
6. Наночастицы в природе / Под ред. Зеленкова В.Н. М., 2004. 177 с.
7. Абрамчук Н.С. Нанотехнологии. Азбука для всех. М.: Физматлит, 2010. 197 с.
8. Безъязычный В.Ф. и др. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2010. 112 с.

### Глава 2

1. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. М.: Академия естествознания, 2008. 389 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 191 с.
3. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы. Успехи химии. Т. 69. №10, 2000. стр. 901-923.
4. Петров Ю.И. О поверхностном натяжении и поверхностном давлении в кластерах и малых частицах // Известия РАН. Сер. физическая. 1998. Т. 62. №6. С. 1142-1148.
5. Дубровский В.Т. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. 351 с.
6. Ермолаева Ю.В. и др. Особенности квантово-размерных эффектов в нанокристаллах  $PbS$  на поверхности коллоидных частиц  $SiO_2$  // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009, №11, С. 40-44.
7. Воротынцев В.М. Наночастицы в двухфазных системах. М.: Известия, 2010. 319 с.
8. Дресвянников А.Ф. Физикохимия структурированных материалов. Казань: Акад. наук РТ, 2007. 357 с.
9. Федосюк В.М. Наноструктурные пленки и нанопроволоки. Минск: Изд. БГУ, 2006. 310 с.

### Глава 3

1. Анциферов В.Н., Безрудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н. Новые материалы. М.: МИСИС, 2002. 36 с.
2. Тевеердяев О.М. Нанотехнологии и наноматериалы. М.: Техносфера, 2009. 239 с.
3. Егоров А.М. Современные физические методы получения субмикро- и наночастиц. Тула: Из-во ТулГУ, 2010. 211 с.
4. Адаменко Н.А. и др. Получение полимерных нанокомпозитов взрывной обработкой. Рос. нанотехн. Т. 4. №1-2. 2009. с. 137-144.
5. Берлин В.В. Ионно-плазменные процессы. М.: Техносфера, 2010. 527 с.
6. Блинков И.В. Нанодисперсные и гранулированные материалы, полученные в импульсной плазме. М.: МИСИС, 2005. 387 с.
7. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов. М.: Флинта: Наука, 2009. 162 с.
8. Фостер Л. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2008. 187 с.
9. Королев П.В. Методы описания конденсированных систем. М.: Физматлит, 2010. 212 с.

### Глава 4

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
2. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение-1, 2007. 320 с.
3. Брайдсон Р. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. Пер. с англ. под ред. Р. Капсаппа. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 373 с.
4. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. Пер. с англ. / Под ред. Баженова С.Л. М.: Техносфера, 2006. 377 с.
5. Драгунов В.П. Наноструктура. Новосибирск: из-во НГГУ, 2010. 354 с.
6. Блинков И.В. Процесс получения наночастиц. М.: Изд. дом МИСИС, 2010. 155 с.



7. Егоров А.М. Современные методы получения наночастиц. Тула: Из-во ТулГУ, 2010. 211 с.
8. Мошников В.А. Атомно-силовая микроструктура. СПб. 2009. 209 с.
9. Келсалл Р., Хамли А., Геогеган М. Научные основы нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 177 с.
10. Старостин В.А. Материалы и методы нанотехнологии. М.: Эксмо, 2010. 382 с.

### Глава 5

1. Бабаевский П.Г., Жуков А.А., Таповал С.Ю., Гринькин Е.А. Адгезионное взаимодействие твердых поверхностей // Нано- и микро-системная техника. 2006. №2. с. 2-8.
2. Sitti M., Fearing R. Synthetic gecko foot-hair micro/nanostructures as dry adhesives. Journal of Adhesion Science and Technology. 2003. V.18, № 7. p. 1055-1077
3. Богданов К.Ю. Что могут нанотехнологии. М.: Просвещение, 2009. 96 с.
4. Зимон А.Д. Коллоидная химия (в том числе и наночастиц). Изд. 5-ое. М.: Агар, 2007. 344 с.
5. Королев П.В. Методы описания конденсированных систем. М.: Техносфера, 2009. 187 с.
6. Алфимова М.М. Занимательная нанотехнология. М.: Бином, 2011. 90 с.
7. Бабаевский П.Г. и др. Адгезионное взаимодействие наночастиц // Нано- и микро-системная техника. 2006. №2. С. 2-8.

### Глава 6

1. Разумов И.К. Аномальная диффузия // Физ. ж. 2003. Т. 96. №1. С. 5-15.
2. Mauritz K.A., Moore R.B. Chem. Rev. 2004, v. 104. p. 4535.
3. Ярославцев А.Б., Николенко В.В. Нанообменные мембранные наноматериалы // Рос. нанотехн. 2009. Т.4. №3-4. С. 44-65.

4. Бобринецкий И.И. Электрофорез углеродных нанотрубок // Рос. нанотехн. 2009. Т. 4. №1-2. С. 110-114.
5. Бренк Х.Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
6. Сафронов А.П. и др. Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности // Рос. нанотехн. 2006. Т.1. №1-2. С. 162-169.

### Глава 7

1. Mayo M.J. High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials. Nanostruct. Mater., 1997, v. 9, № 1-8, p. 717-726.
2. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. СПб: Янус, 2003. 194 с.
3. Батаев В.А., Батаева З.В. Материалы в нанокристаллической структуре. Новосибирск: Из-во НГТУ, 2007. 264 с.
4. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т.73. №2. С. 123-156.
5. Попов В.А., Кобелев А.Г., Чернышев В.Н. Нанопорошки в производстве композитов. М.: Интернет Инжиниринг, 2006. 336 с.
6. Харрис П.С. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
7. Krupke R., Hennrich F. Science. 2003, vol. 301. P. 344-347.
8. Кормилицын О.П. Механика материалов и структур нано- и микротехники. М.: Академия, 2008. 216 с.
9. Ханник Р. Наноструктурные материалы. М.: Техносфера, 2009. 487 с.
10. Яновский Ю.Г. Наномеханика и прочность композиционных материалов. М.: Изд. ИМРИМ, 2008. 179 с.
11. Исламгалиев Р.К. Физика прочности и пластичности. Уфа: УГАТУ, 2009. 198 с.

### Глава 8

1. Евдокимова Т.Г. Нанотехнологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. М.: ЦНСХБ, Россельхозаказ, 2009. 80 с.

2. Артюхова И.В. Основы пищевой биотехнологии и нанотехнологии. Омск: Изд. ОмГТУ, 2010. 310 с.
3. Вихров С.П. Нанотехнологии и биосистемы. Рязань: Сервис, 2010. 236 с.
4. Альтман Ю. Военные нанотехнологии., пер. с англ. Хачояна А.В. М.: Техносфера, 2006. 421 с.
5. Ковшов А.Н. Основы нанотехнологии в технике. М.: Академия, 2009. 236 с.
6. Анищик В.М., Борисенко В.Е. Нанотехнологии. Минск: БГУ, 2008. 378 с.
7. Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности. М.: Техносфера, 2008. 350 с.
8. Артюхова С.И., Гаврилова Ю.А. Основы пищевой биотехнологии и нанотехнологии. Омск: Из-во ОмГТУ, 2010. 219 с.
9. Федоренко Ф.В. Нанотехнологии и наноматериалы в агропромышленном комплексе. М.: Росинформагротех, 2008. 148 с.

### Глава 9

1. Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике / Под ред. Глазьева С.Ю. М.: Тривант, 2009. 256 с.
2. Нанотехнологии: новый этап в развитии человечества / Под ред. Тимирязова В.Г. Казань: Познание, 2009. 193 с.
3. Гукова А.В. Финансовый механизм развития нанотехнологий в России. Волгоград: ВолГУ, 2010. 272 с.
4. Миронов Н.А. Рынок нанотехнологий, состояние и перспективы. М.: Мирза-Икар, 2008. 121 с.
5. Азоев Г.Л. Рынок нано: от нанотехнологий к нанопродуктам. М.: Бином, 2011. 320 с.
6. Ляшенко В.И. Наноэкономика, нанотехнологии. Донецк: КНЦ, 2007. 122 с.
7. Андрюшин Е.Д. Сила нанотехнологии. Наука и бизнес. Успехи физики. 2007. 159 с.

## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ имени К.Г.РАЗУМОВСКОГО

образован в 1953 году

ЛИЦЕНЗИЯ АА№003568 от 03.06.2010 АККРЕДИТАЦИЯ №1485 от  
22.08.2008

В Университете, в его 26 филиалах и 26 представительствах в различных регионах России по дневной, вечерней и заочной формам обучения, ведётся подготовка высокоэффективных и конкурентоспособных в условиях рыночной экономики специалистов технологического, инженерного, биологического, экономического и гуманитарного профиля для различных отраслей пищевой и перерабатывающей промышленности, включая предприятия рыбного хозяйства и общественного питания.

### Направления подготовки:

#### ИНСТИТУТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МЕНЕДЖМЕНТА

Бакалавриат:

- **Товароведение**

(профиль: товароведная оценка и экспертиза товаров на этапах товародвижения, хранения и реализации, товароведение и экспертиза в сфере производства и обращения сельскохозяйственного сырья и продовольственных товаров)

- **Продукты питания из растительного сырья**

(профиль: технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов, технология продуктов питания, технология консервов и пищекоцентра-тов, технология хранения и переработки зерна)

- **Технология продукции и организация общественного питания**

(профиль: технология и организация ресторанного сервиса, технология и организация централизованного производства кулинарной продукции и кондитерских изделий, технология и организация специальных видов питания)

Научное издание

*Анатолий Давыдович Зимон  
Андрей Николаевич Павлов*

**Коллоидная химия наночастиц**

ООО «Издательство «Научный мир»  
Тел./факс: +7 (495) 691-2847; +7 (499) 973-2513;  
E-mail: [naumir@benran.ru](mailto:naumir@benran.ru). E-mail: [naumir@naumir.ru](mailto:naumir@naumir.ru)  
Internet: <http://www.naumir.ru>

Подписано к печати 25.10.2011  
Формат 60×90/16  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 14,0  
Тираж 500 экз. Заказ 84  
Издание отпечатано в типографии  
ООО «Галлея-Принт»  
Москва, ул. 5-я Кабельная, 2-б