



## Тема 2. Наночастицы и наноматериалы

Содержание темы: Наночастицы. Методы синтеза наночастиц. Уникальные характеристики материалов, вытекающие из микроскопических размеров их составляющих. Углеродные наночастицы (нанотрубки, фуллерены, графены). Искусственные наночастицы в биосубстратах и биотканях, их взаимодействие с природными объектами.

Слова наночастица и нанотехнология являются относительно новыми, однако сами наночастицы появились вокруг нас и изучались намного раньше, чем сформировались эти слова. Например, многие прекрасные цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нём мелких частиц оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет различных длин волн, придавая разные цвета стеклу. Маленькие коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Вода при комнатной температуре состоит из нанокластеров молекул воды, связанных водородными связями. Микроскопические кристаллики льда, парящие в атмосфере на пути солнечных лучей, приводят к ряду оптических явлений, видимых невооружённым глазом: гало, паргелий, солнечный столб, зенитная дуга и т.д.

**Наночастицами** обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами  $< 100$  нанометров (нм). Нанометр равен  $10^{-9}$  метра или  $10 \text{ \AA}$ , так что частицы с радиусом  $< 1000 \text{ \AA}$  могут считаться наночастицами.

Количество атомов в кластере  
(логарифмическая шкала):



**Кластер** - компактная обособленная группа связанных друг с другом атомов, молекул или ионов, которая обладает свойствами, отличными от свойств составляющих её элементов.

Кластер радиусом один нанометр содержит примерно 25 атомов, однако множество молекул состоит из более, чем 25 атомов (особенно биологические молекулы). Так что между наночастицами и молекулами невозможно провести четкой грани.

Можно принять за рабочее следующее определение: **наночастица** - это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объёмного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений.

**Квантовый размерный эффект** — изменение свойств кристалла, когда хотя бы один из его геометрических размеров становится соизмеримым с длиной волны электронов.

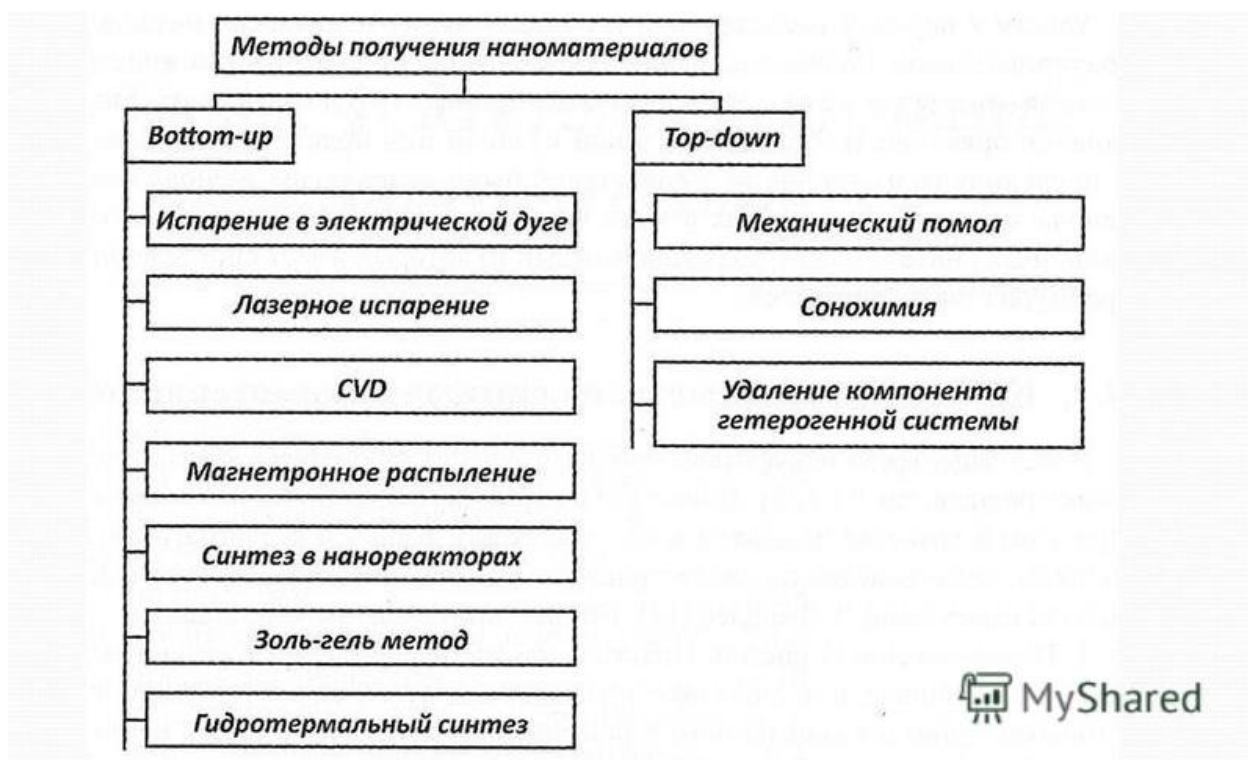
## Получение наночастиц

Классический для коллоидной химии метод механического диспергирования твердых тел в различных мельницах практически не применяется в современной нанохимии из-за высокой энергоемкости, а главное, из-за сильной загрязненности продукта.

Современные способы получения частиц нанометрового размера можно условно подразделить на 2 категории:

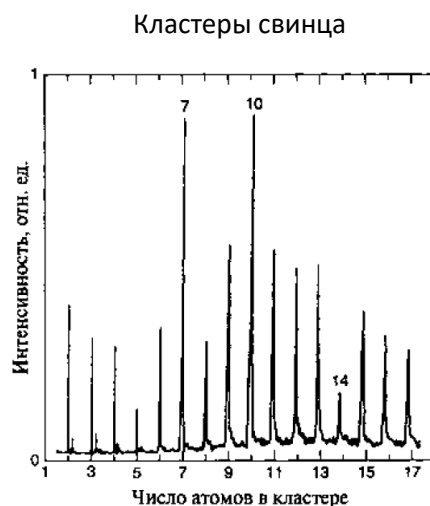
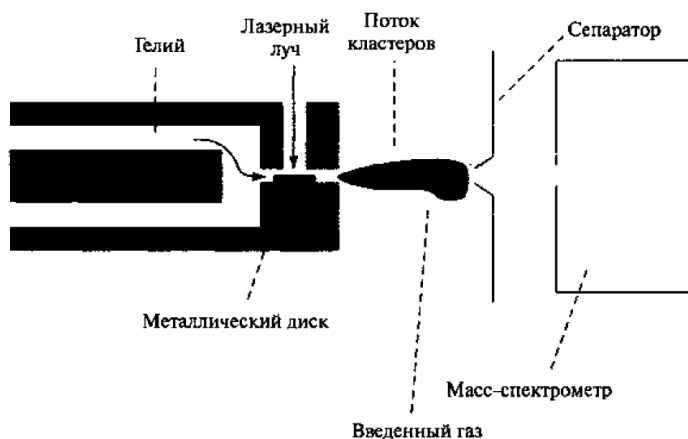
- 1) получение ультрадисперсных порошков на основе физических процессов диспергации, испарения и конденсации металла.
- 2) химический синтез наночастиц через восстановление или термическое разложение солей металлов и металлоорганических соединений.

В некоторых гибридных методах, таких, как распылительный пиролиз, физические и химические процессы сочетаются.

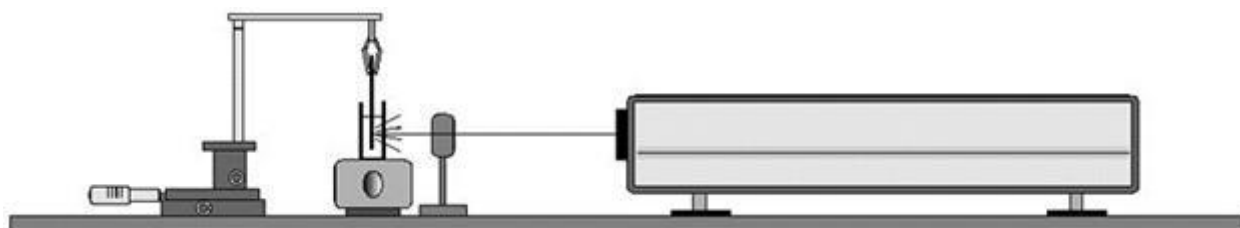


## 1. Лазерная абляция или лазерное испарение

Установка для получения кластеров металлических атомов. Лазерный луч падает на металл, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла.



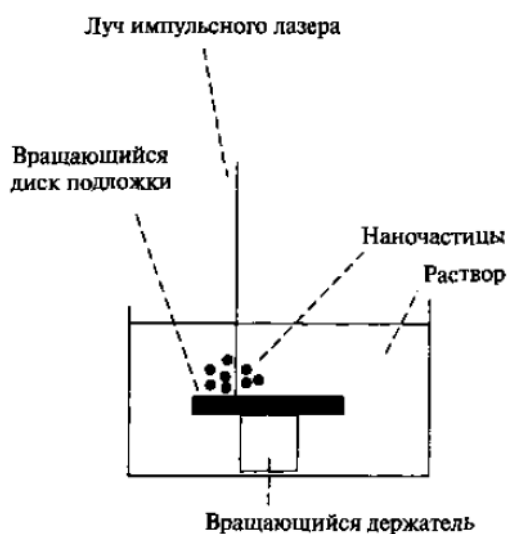
Для определения размеров полученных кластеров, их ионизируют ультрафиолетовым излучением и направляют в масс-спектрометр, который показывает массы ионизированных частиц (см. рисунок справа).



Установка для лазерной абляции проволоочной мишени с перемешиванием дисперсии на магнитной мешалке.

Методом лазерной абляции получают наночастицы серебра, меди, золота, платины, свинца, кадмия, висмута, титана, кремния и ряда сплавов.

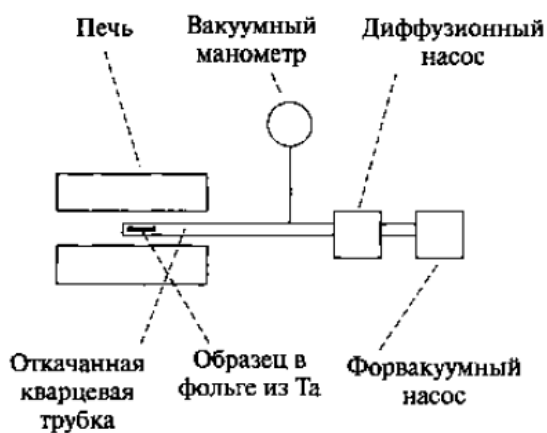
## 2. Применение импульсного лазера



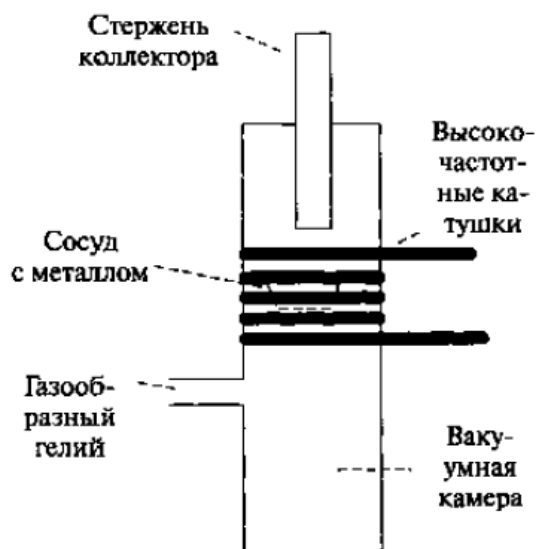
**Раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$**  и восстановителя протекает через смеситель, представляющий собой диск, вращающийся в растворе. Нитрат серебра реагирует с восстановителем в горячих областях с образованием наночастиц серебра, которые впоследствии выделяются из раствора в центрифуге. На размер частиц можно влиять энергией лазерного луча и скоростью вращения диска.

## 3. Термолиз

Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре неметаллических твёрдых веществ, содержащих атомы металлов. Такой процесс называется термолизом.



#### 4. Высокочастотный индукционный нагрев

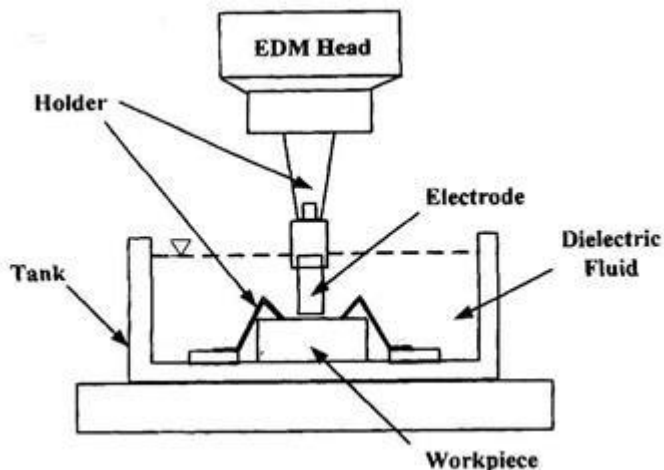


Изначально металл находится в виде прутка в откачанной камере.

В процессе этот металл разогревается выше точки испарения высоковольтными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся снаружи вакуумированной камеры вблизи пестика. Затем в систему впускается гелий, который в области катушек превращается в высокотемпературную плазму. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла. Образовавшиеся комплексы затем диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы. Частицы обычно **пассивируют** введением какого-либо газа, например кислорода, чтобы они не могли реагировать с воздухом при изъятии из установки.

## 5. Электровзрыв проводника

Явление электровзрыва проводников широко используется для получения металлических наночастиц.

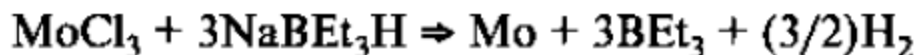


## 6. Химические методы

Вероятно, самыми полезными методами синтеза, в смысле потенциала крупномасштабного применения, являются химические методы. Существует очень много разных химических методов, которые можно использовать для получения металлических наночастиц.

Например, **наночастицы молибдена (Mo)** можно приготовить восстановлением (с помощью вещества  $\text{NaVEt}_3\text{H}$ ) соли молибдена, растворенной в толуоле. Эта реакция даёт хороший выход наночастиц молибдена с размерами 1-5 нм.

Уравнение реакции:



**Наночастицы алюминия** можно получать разложением  $(\text{CH}_3)_2\text{EtNAIH}_3$  в толуоле с последующим нагревом до 105 С в течение двух часов.

В качестве катализатора этой реакции используется изопропоксид титана.

Вообще, **выбор катализатора** определяет размер образующихся наночастиц. Например, 80-нанометровые частицы можно получить при использовании титана.

Для предотвращения слипания наночастиц в раствор также могут быть добавлены поверхностно активные вещества (ПАВ), например олеиновая кислота.

## Изоляция наночастиц

Структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры.

**Лиганд-стабилизацией** называется присоединение неметаллических ионных групп (типа органики) к металлическим атомам с целью предотвращения их разрушения или слипания друг с другом.

Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида  $Al_2O_3$ . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой  $Al_2O_3$  на их поверхности составляет 3-5 нм. Наночастицы алюминия можно получить разложением гидрида алюминия в некоторых нагретых растворах. В таком случае с поверхностью наночастицы могут связываться молекулы растворителя, или может быть добавлено **поверхностно активное вещество** (ПАВ), такое как олеиновая кислота.

ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем некоторого другого вещества. Химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы.

**Самособирающиеся монослои** тоже могут быть использованы для покрытия наночастиц. Наночастицы золота можно пассивировать самособранным слоем, используя октадецилтиол ( $C_{18}H_{37}S - Au$ ). Здесь длинная углеводородная цепочка привязывается за один конец тиоловой группой SH к наночастице золота с образованием сильной связи S - Au. Притяжение между молекулами приводит к их симметрично упорядоченному расположению вокруг частицы.

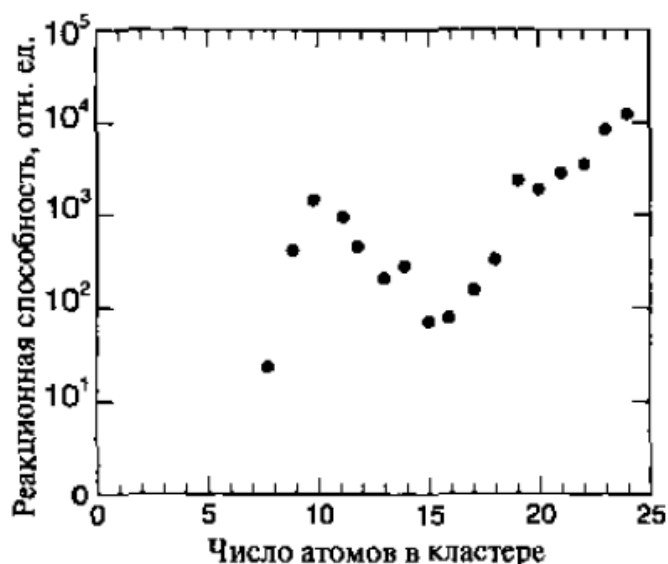
**Поверхностно-активное вещество** (ПАВ) - амфифильное химическое соединение, называемое так потому, что на одном конце оно содержит **гидрофильную** головную группу, притягивающуюся к воде, а на другом - **гидрофобную** хвостовую группу, избегающую воду (т.е. липофильную или притягивающуюся к жирам). ПАВ широко используется для изоляции наночастиц, особенно в биологических системах.



## Свойства наночастиц

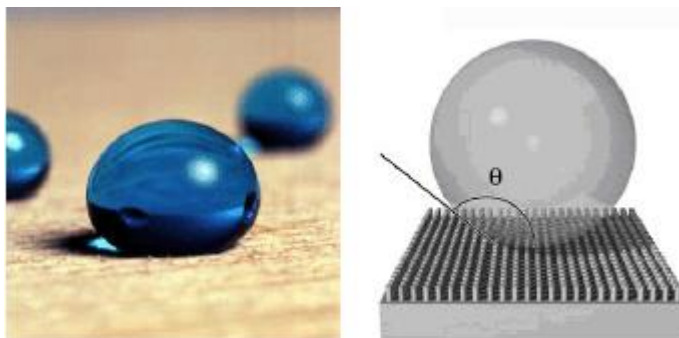
### 1. Химическая реакционная способность наночастиц

Зависимость скорости химической реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа.



Частицы, состоящие из 10 атомов и более, чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

Любые частички размером более 10 мкм, оказавшись на нановорсистой поверхности, никогда к ней не прилипнут, т.к. касаются её лишь в нескольких точках. Поэтому частички грязи, оказавшиеся на поверхности, покрытой нановорсинками, либо сами сваливаются с неё, либо увлекаются скатывающимися каплями воды.



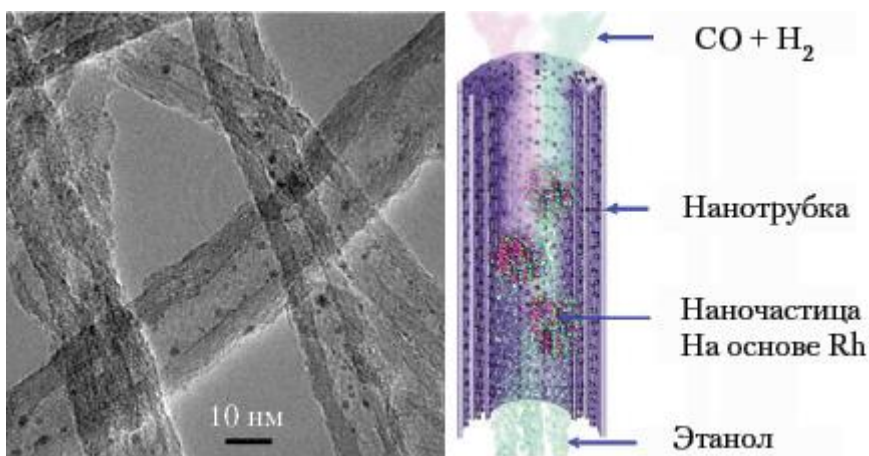
Такое самоочищение ворсистой поверхности от частиц грязи называют эффектом лотоса, т.к. поверхность его листьев тоже покрыта нановорсинками. Похожим образом

устроена поверхность крыльев бабочек и многих других насекомых, для которых защита от избыточной воды жизненно необходима: намкнув, они потеряли бы способность летать.

Таким образом, нанотехнология позволяет создавать **самоочищающиеся покрытия**, обладающие также водоотталкивающими свойствами. Уже производят самоочищающееся ветровое стекло, внешняя поверхность которого покрыта нановорсинками.

Группа японских учёных обнаружила появление высокой каталитической активности у наночастиц золота с размером менее 5 нм. На основе таких наночастиц, расположенных на подложке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , был изготовлен **освежитель воздуха**.

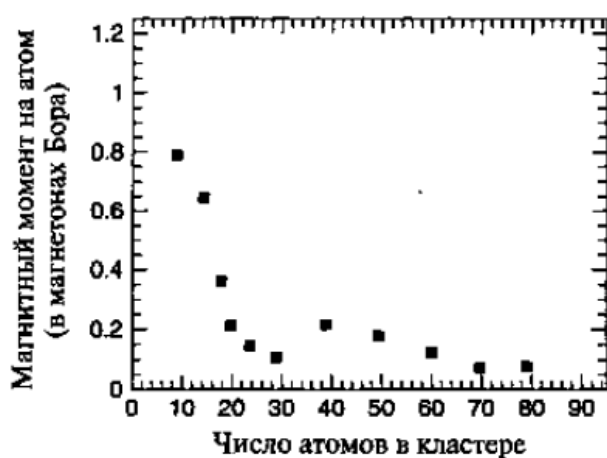
Учёные установили, что внутренняя поверхность углеродных нанотрубок обладает большой каталитической активностью. При сворачивании «графитового» листа из атомов углерода в трубочку концентрация электронов на её внутренней поверхности становится меньше, поэтому некоторые связи на внутренней поверхности нанотрубок ослабляются.



Оказалось, что наноконкомплекс, состоящий из двух катализаторов: углеродных нанотрубок и внедрённых в них переходных металлов способен запустить реакцию, о которой химики до сих пор только мечтали – прямой синтез этилового спирта из синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода), получаемого из натурального газа, угля и даже биомассы.

## 2. Магнитные свойства наночастиц

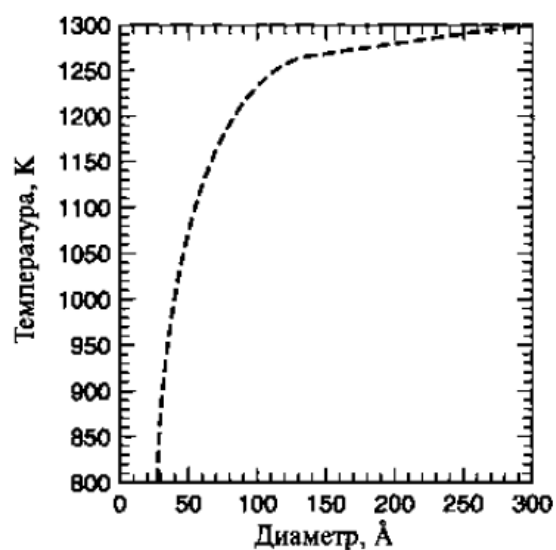
Большинство атомов в твёрдых телах не имеют магнитного момента, однако существуют **ионы переходных элементов**, таких как железо, марганец и кобальт, которые обладают **ненулевым магнитным моментом**. В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом. Зависимость магнитного момента атомов в наночастицах рения от количества атомов в них:



Магнитные наночастицы могут иметь применение в диагностике заболеваний - при обследовании внутренних органов человека посредством магнито-резонансной томографии.

### 3. Температурные свойства наночастиц

Температура плавления наночастиц золота от диаметра наночастицы:



Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера более 1000 атомов.

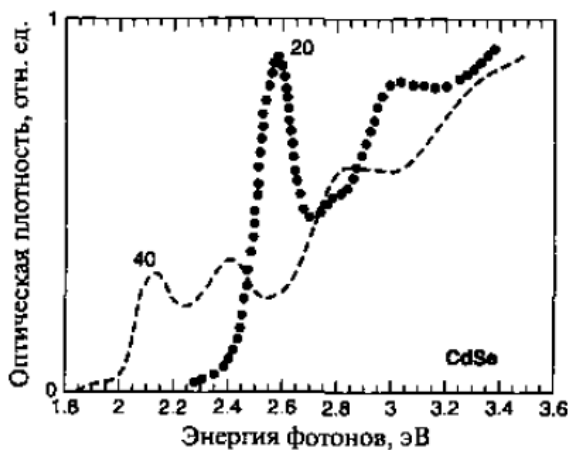
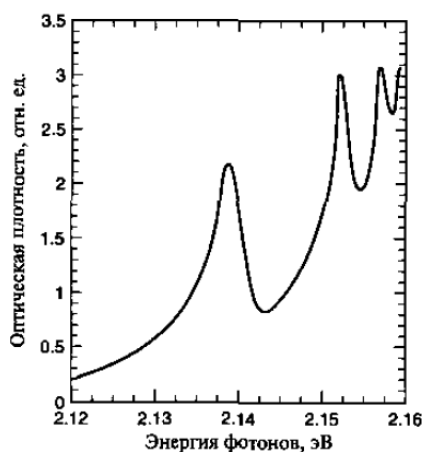
Так например, при нормальных условиях 80% молекул воды связано в кластеры, а при повышении температуры эти кластеры диссоциируют на отдельные молекулы.

#### 4. Оптические свойства наночастиц

Когда частица уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность разрешённых энергетических состояний электронов в ней радикально меняется: разрешённые энергетические зоны превращаются в набор дискретных уровней. Маленький кластер аналогичен молекуле с её дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями. Из-за этого превращения (в сущности сужения разрешённых зон) энергия оптических переходов между уровнями увеличивается, так что при уменьшении размеров частиц **оптические спектры поглощения существенно сдвигаются в голубую сторону** (т.е. в сторону уменьшения длин волн), меняя окраску всего материала.

Под действием фотонов в веществе могут образовываться **экситоны** (связанные электрон-дырочные пары). Из-за кулоновского притяжения между положительной дыркой и отрицательным электроном эта парочка может довольно долго не разбежаться и перемещаться по кристаллу единым облачком (размер его может быть несколько порядков межатомных расстояний). Присутствие экситонов оказывает сильное влияние на электронные свойства полупроводников и их оптическое поглощение.

Спектр оптического поглощения водородоподобных переходов экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также спектры поглощения наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



## 5. Медицинские свойства наночастиц

Наночастицы серебра обладают бактерицидными свойствами. На основе их изготавливаются:

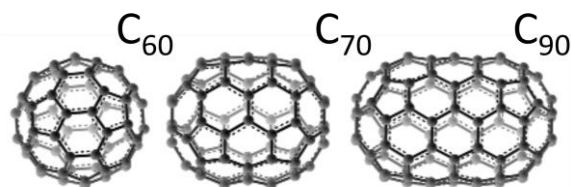
1. Препараты на основе наночастиц для эффективного заживления ран;
2. Обеззараживающие угольные фильтры с наночастицами в бассейнах, душах, в системах кондиционирования воздуха;
3. Бактерицидные краски для профилактики заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем (наносеребром покрывают столовые приборы, дверные ручки и даже клавиатуру и мышки для компьютеров);
4. Самодезинфицирующаяся одежда и белье;
5. Обеззараживающие аэрозоли, чистящие пасты, стиральные порошки, мыла, косметика и т.д.

Сильное бактерицидное действие наночастиц серебра объясняют их высокой реактивной способностью. Ионы серебра блокируют работу одного из ферментов бактерий, отвечающих за их «дыхание».

# Углеродные наноструктуры

## I Фуллерены

В 1985 году группа исследователей — Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен — исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении (**абляции**) твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода (размером ~ 1 нм). Полиэдрические кластеры углерода (молекулы углерода в форме шара) получили название фуллеренов, а наиболее распространённая молекула C<sub>60</sub> — бакминстерфуллерена (или бакибóл), по имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, применявшего для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники.



По мере исследования фуллеренов были синтезированы и изучены их молекулы, содержащие различное число атомов углерода – от 36 до 540.

Высокую стоимость фуллеренов определяет не только их низкий выход при сжигании графита, но и сложность выделения, очистки и разделения фуллеренов различных масс из углеродной сажи. Обычный подход: сажу, полученную при сжигании графита, смешивают с толуолом или другим органическим растворителем, затем смесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают. После удаления растворителя остается тёмный мелкокристаллический осадок — смесь фуллеренов (фуллерит).

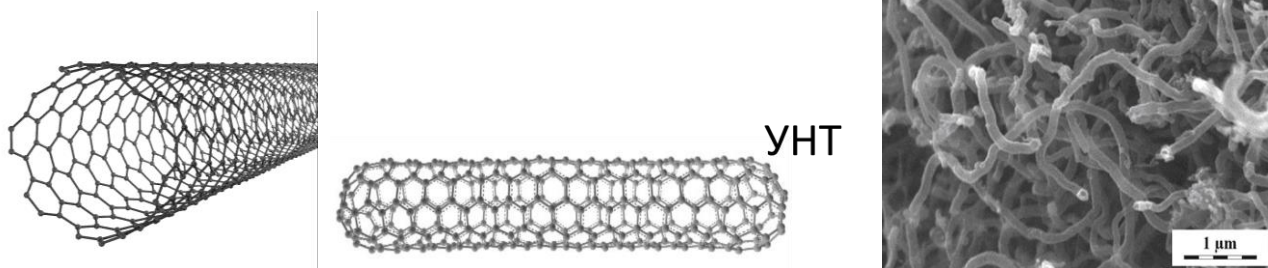
Молекулярные кристаллы фуллеренов (**фуллериты**) - полупроводники, однако в начале 1991 года было установлено, что легирование твёрдого C<sub>60</sub> небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью.

Присутствие фуллерена C<sub>60</sub> **в минеральных смазках** инициирует на поверхностях контртел образование защитной фуллерено-полимерной плёнки толщиной 100 нм. Образованная плёнка защищает от термической и окислительной деструкции, увеличивает время жизни узлов трения в аварийных ситуациях в 3-8 раз, термостабильность смазок до 400 - 500 °С и несущую способность узлов трения в 2-3 раза, расширяет рабочий интервал давлений узлов трения в 1,5-2 раза, уменьшает время приработки контртел.

## II Нанотрубки

В 1952, в статье советских учёных Радужкевича и Лукьяновича сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении окиси углерода на железном катализаторе. В 1991 г. японский микроскопист Сумио Ииджима, используя просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), первым обнаружил, что при электродуговом испарении графитовых электродов наряду с образованием фуллеренов образуются протяженные цилиндрические структуры.

**Углеродные нанотрубки (УНТы)** - это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров ( $\sim 1 - 10$  нм) и длиной до нескольких сантиметров ( $\sim 1$  см), состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей. Закрытые нанотрубки заканчиваются не дыркой, а полусферической головкой (половина молекулы фуллерена). При этом существуют технологии, позволяющие сплести нанотрубки в нити неограниченной длины (углеродные волокна).



Взаимная ориентация гексагональной сетки графита (состоящей из шестиугольников), из которой УНТ как бы свёрнута, и продольной оси УНТ определяет важную характеристику – хиральность. Хиральность (10,10) характерна тем, что две из С-С-связей, входящих в состав шестигранников, ориентированы параллельно продольной оси трубки, из-за чего УНТ обладает свойствами металла! Таким образом выбор хиральности определяет металлические, полупроводниковые и диэлектрические свойства УНТ.

**Хиральность** нанотрубок обозначается набором символов  $(m, n)$ , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Структура **одностенных** (single-walled) нанотрубок, наблюдаемых экспериментально, во многих отношениях отличается от представленной выше идеализированной картины.



Прежде всего это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы.

**Многостенные** (multi-walled) нанотрубки отличаются от одностенных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Структура типа «**матрёшки**» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок. Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга **коаксиальных призм**. Наконец, последняя из приведённых структур напоминает **свиток** (scroll). Для всех структур на рис. характерно значение расстояния между соседними графеновыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита



Добавление к нанотрубке дополнительных органических молекул (адденов), а также помещение внутрь нанотрубки различных металлических атомов радикально меняет её физико-химические свойства.

Автор оригинальной 3D-модели нанотрубок, профессор университета Линкольна в Небраске, научился придавать им такую форму при помощи лазера.



Кроме углеродных, получают также бор-азотные нанотрубки.

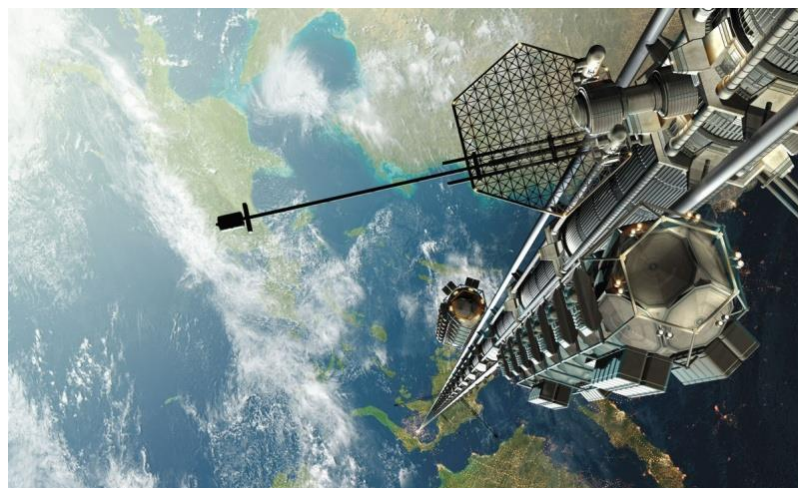
# Применения нанотрубок

## 1. Механические применения нанотрубок

Нанотрубки, теоретически, могут держать огромный вес — до тонны на квадратный миллиметр. Предел прочности однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Нанотрубки в 50-100 раз прочнее стали и имеют в 6 раз меньшую плотность!

Модуль Юнга углеродной нанотрубки тоже почти в десять раз больше, чем у стали. При этом нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений.

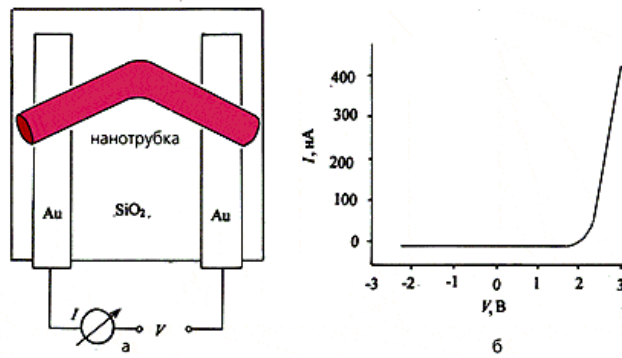
Из нанотрубок планируется сделать трос для космического лифта. Однако получить достаточно длинные УНТ с толщиной стенок в один атом до сих пор не удаётся. Пока приходится использовать нити, сплетённые из относительно коротких нанотрубок, что уменьшает итоговую прочность.



**Добавление нанотрубок в композиты** придаёт материалам избыточную прочность и упругость. Путём введения парафина в скрученную нить из нанотрубок международной команде ученых из университета Техаса удалось создать **искусственную мышцу**, которая в 85 раз сильнее человеческой. Углеродные нанотрубки используются для **армирования металлов** с целью улучшения их электрических свойств. К тому же добавление УНТ в композиционные покрытия увеличивает их коррозионную стойкость.

## 2. Диоды из углеродных нанотрубок

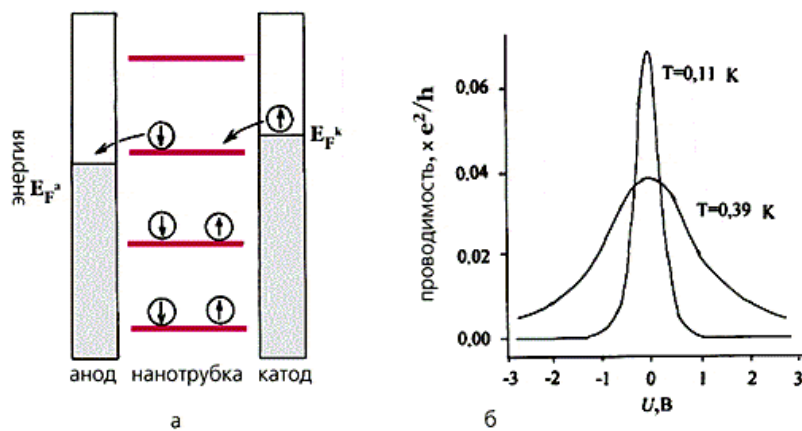
Изогнутая УНТ — это молекулярный гетеропереход металл-полупроводник. Из-за различия в хиральностях слева от изгиба нанотрубка металлическая, а справа — полупроводниковая. Это система диода Шоттки, в которой наблюдается “одностороннее” прохождение тока.



Большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Это вызвано отсутствием дефектов на пути электронов в кристаллической структуре. К тому же теплопроводность нанотрубок почти вдвое превышает теплопроводность алмаза.

### 3. Полевые транзисторы из углеродных нанотрубок

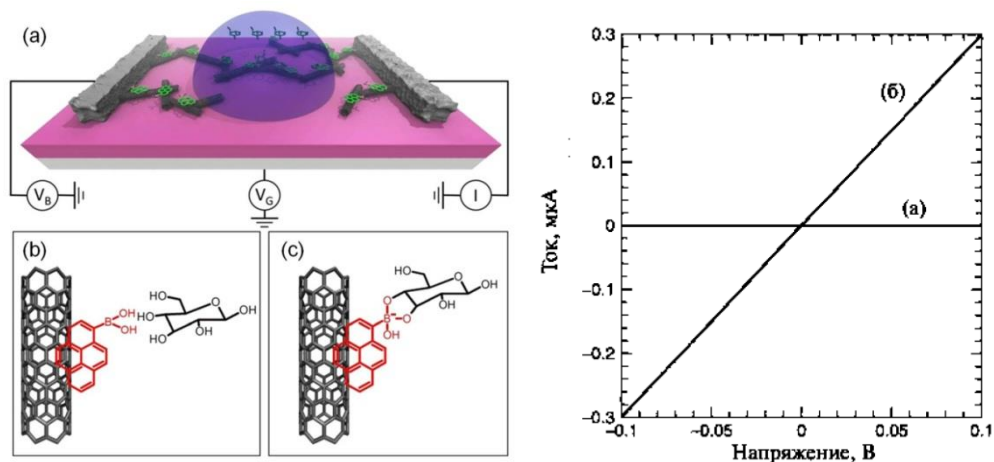
Если положить **металлическую нанотрубку** на два электрода, энергии Ферми которых близки к одному из её уровней проводимости (энергии молекулярных орбиталей), и подать напряжение, то по нанотрубке потечёт туннельный ток.



Если внешним электрическим полем сместить уровни энергии нанотрубки, то ток перестанет течь. Таким образом, небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в  $10^6$  раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким, а возможная тактовая частота оценочно может составить Терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров.

## 4. Датчики веществ

Одностенные нанотрубки являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах. При адсорбции на поверхности нанотрубки молекул её электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут изменяться. Полевой транзистор, сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором с ультравысокой чувствительностью.



Справа зависимость тока от напряжения для полевого транзистора на отдельной нанотрубке: до (а) и после (б) воздействия газообразного  $NO_2$ .

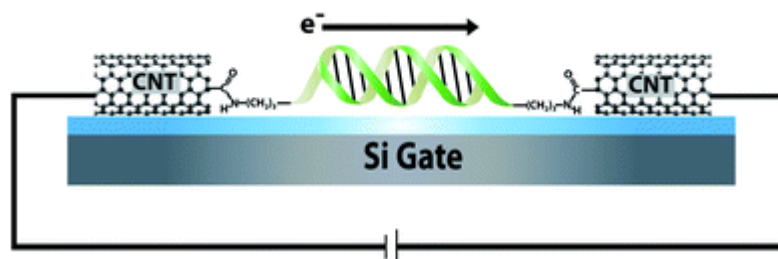
На основе транзисторов из углеродных нанотрубок группа ученых из США создала очень чувствительный электронный датчик, способный обнаружить предельно низкие концентрации глюкозы. Поскольку устройство вполне может обнаружить глюкозу в человеческой слюне, по мнению исследователей, такие датчики могут стать реальной альтернативой обычным глюкометрам, работающим на основе образца крови.

## 5. ДНК-анализатор

Химическая модификация молекул ДНК, в особенности – метилирование цитозиннуклеотидов в составе ДНК, представляет собой один из главных механизмов, с помощью которых клетки активируют и дезактивируют работу определенных генов.

Исследователи из США решили исследовать особенности метилирования ДНК. Разработанная методика заключается в том, что первоначально в одностенной углеродной нанотрубке протравливается зазор, после чего в этот зазор помещается одностенная ДНК,

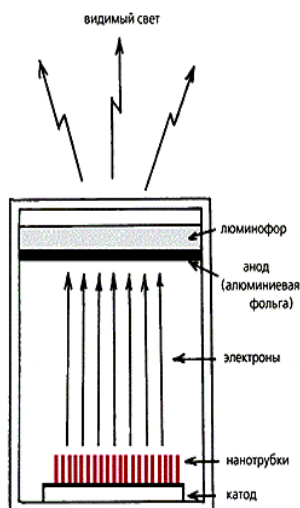
которая прикрепляется к двум концам разорванной нанотрубки; на завершающем этапе полученная система подключается к источнику электрического тока.



Измеряя силу тока, протекающего по системе нанотрубка-ДНК, исследователи обнаружили, что они могут определять моменты метилирования нити ДНК в режиме реального времени.

## 6. Дисплеи из углеродных нанотрубок

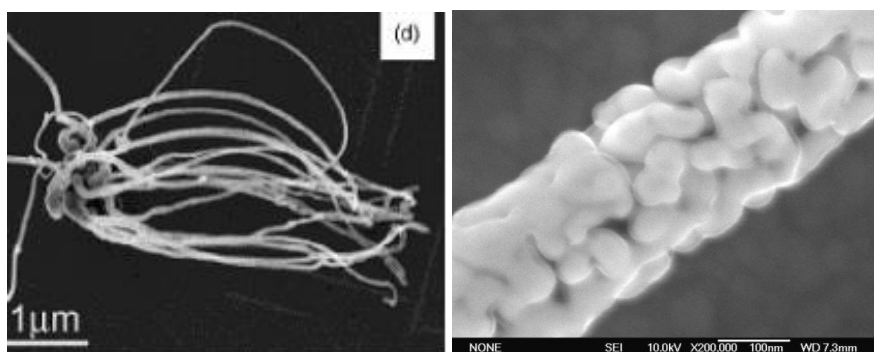
Если закрепить нанотрубки на катоде (например, в виде композита с полимером) и подать напряжение, то на остриях нанотрубок появится заряд, который "притянет" к себе силовые линии электрического поля, так что поле на конце будет огромным. Усиление электрического поля на остриях УНТ вызывает понижение потенциального барьера и создаёт туннельный ток электронов в вакуум.



Чтобы с помощью такой автоэлектронной эмиссии получить телевизионное изображение, на аноде закрепляют люминофор. Электронный удар возбуждает молекулы люминофора, которые затем возвращаются в основное состояние, излучая фотоны. Получается светодиод.

При использовании в качестве люминофора сульфида цинка с добавками меди и алюминия наблюдается зелёное свечение, а при добавлении серебра - синее. Красный цвет получают с помощью легированного европием оксида иттрия.

## 7. Нанопровода из углеродных нанотрубок

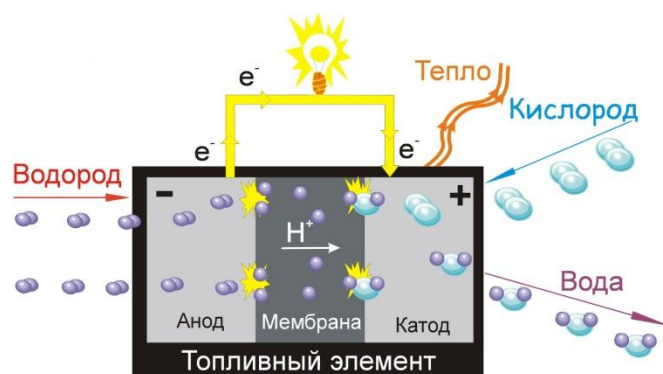


Длинные нанотрубки могут быть использованы в наноэлектронных устройствах в качестве молекулярных проводов. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр.

Исследования свойств УНТ обнаружили квантовую природу переноса заряда: с ростом напряжения на металлических нанотрубках наблюдается ступенчатое возрастание тока. К тому же нанотрубки обладают ярко выраженным **отрицательным магнитосопротивлением**: электросопротивление сильно зависит от индукции постоянного магнитного поля. Приложенное к трубке магнитное поле приводит к повышению проводимости материала.

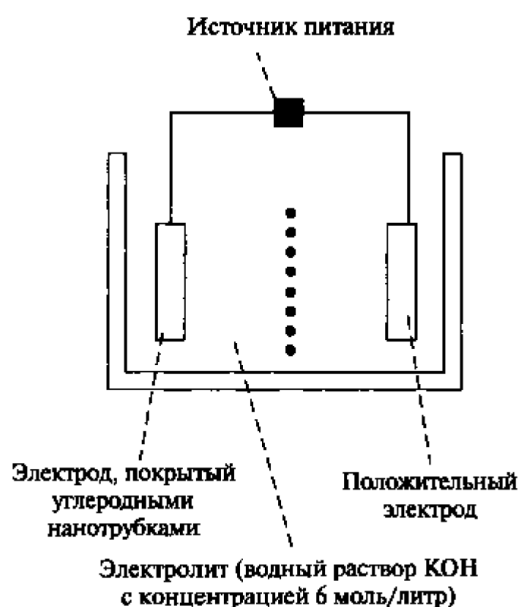
## 8. Топливные элементы

Топливный элемент состоит из двух электродов и специального электролита (мембраны), пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны.



Источником водорода могут быть батарейки-хранилища на основе УНТ. Литий, являющийся носителем заряда в некоторых батарейках, можно помещать внутрь нанотрубок.

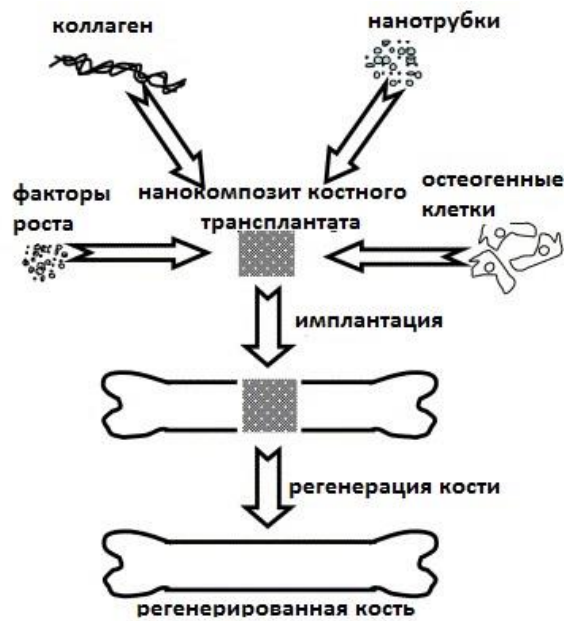
Элегантный метод заполнения углеродных нанотрубок водородом состоит в использовании для этого электрохимической ячейки.



Отрицательный электрод в растворе КОН выполнен из нанокompозитного листа бумаги (целлюлоза + одностенные УНТ). Другой электрод (анод) состоит из  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Вода электролита разлагается на поверхности анода с образованием положительных ионов водорода ( $\text{H}^+$ ), которые двигаются полем через раствор к отрицательному электроду из нанотрубок и заполняют их.

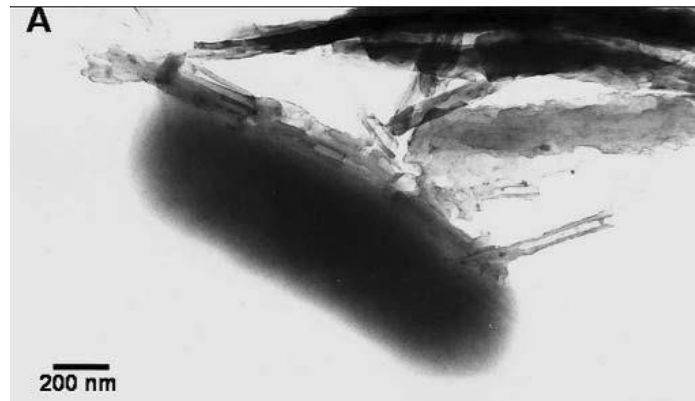
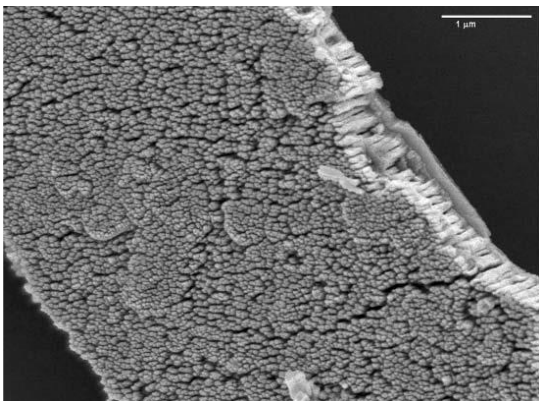
## 9. Восстановление органических структур

Нанокompозиты на основе УНТ помогут ускорить восстановление структуры поврежденных костей, а также зубной эмали:



## 10. Наночелны

Ученые из Питсбургского университета создали нанокатализатор, который производит углеродные нанотрубки одинакового размера и заставляет их собираться в структуру, напоминающую ковер. «Нанокор» может быть использован в качестве биологического детектора либо бактерицидной поверхности в фильтрах для очистки воды и воздуха.

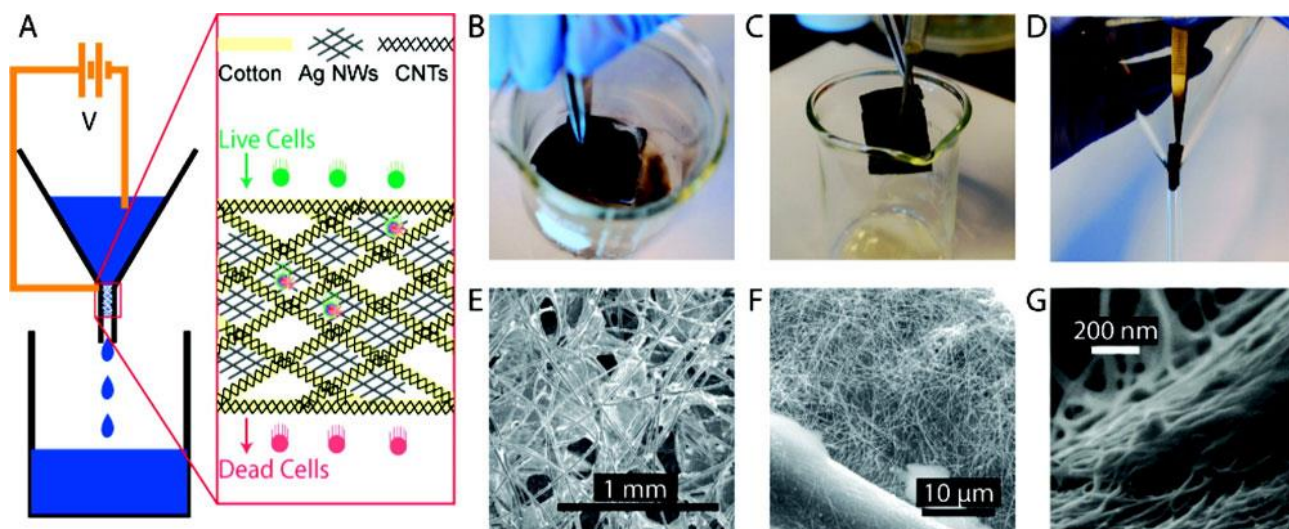


Слева: фотоизображение "ковра" из нанотрубок.

Справа: нанотрубка протыкает бактериальную мембрану.

Другой вариант наночелны - нанокompозит "хлопок с нанотрубами":





Схема, приготовление и устройство фильтра из хлопка, серебряных нанопроволок и углеродных нанотрубок.

(A) Схематический рисунок предложенного прибора.

(B) Пропитка хлопка углеродными нанотрубками.

(C) Обогащение фильтра нанопроволоками из серебра.

(D) Внедрение приготовленного фильтра в воронку.

(E) СЭМ-изображение крупномасштабной структуры хлопковых нитей.

(F) СЭМ-изображение серебряных нанопроволок.

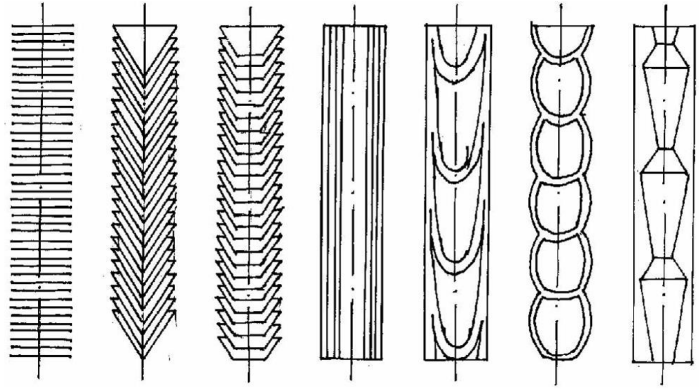
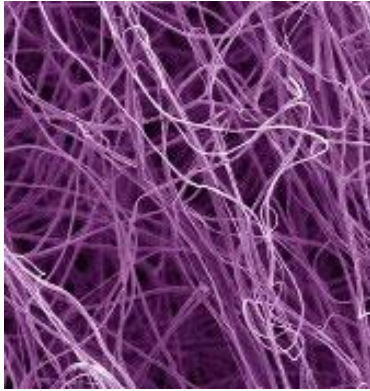
(G) СЭМ-изображение, демонстрирующее переплетение углеродных нанотрубок с хлопковыми нитками.

### III Нановолокна

Одним из первых данных о получении углеродных нановолокон, вероятно, является патент от 1889 на синтез нитевидного углерода Хьюзом и Чамберсом.

**Углеродные нановолокна (УНВ)** - цилиндрические наноструктуры, представляющие собой сложенные стопкой слои графена в виде конусов, «чашек» или пластин.

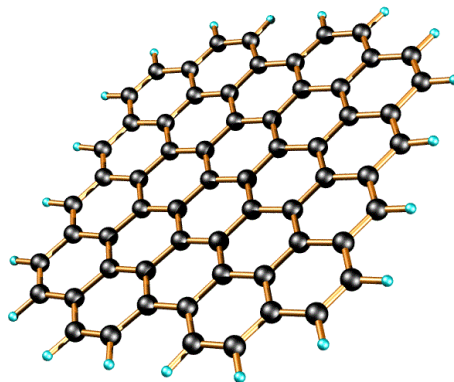
Изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квази-одномерной нити, чья внутренняя структура может быть охарактеризована углом  $\alpha$  между слоями графена и осью волокна (в случае настоящих нанотрубок  $\alpha$  равна нулю).



Благодаря исключительным свойствам УНВ и низкой стоимости, они в настоящее время все чаще и чаще используются в различных материалах, в т.ч. в композитах. Полиакрилонитрил имеет прочность на разрыв порядка 7 ГПа и диаметр 1 - 10 микрон. В исследовательском центре корпорации Дженерал Моторз было показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 микрона к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв.

#### IV Графен

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, слой атомов углерода толщиной в один атом с гексагональной кристаллической решёткой (одна плоскость графита). Обладает большой механической жёсткостью ( $\sim 1$  ТПа) и рекордно большой теплопроводностью ( $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).



Максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов делает графен одной из основ для наноэлектроники и возможной заменой кремния в интегральных микросхемах.

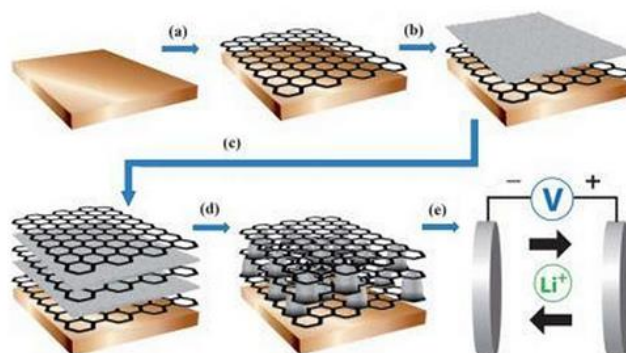
# Применения

## 1. Наноккомпозиты

Добавление графена к **эпоксидным композитам** приводит к увеличению жесткости и прочности материала по сравнению с композитами, содержащими углеродные нанотрубки, потому что графен лучше соединяется с эпоксидным полимером.

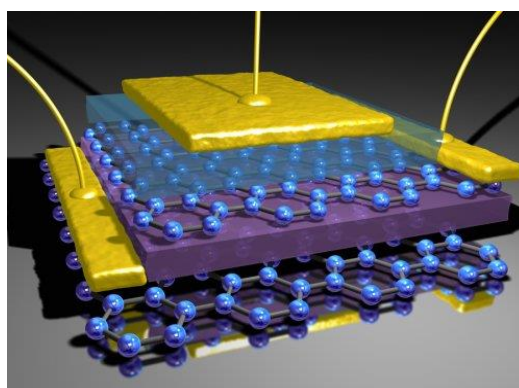
## 2. Графеновый аккумулятор

Наноккомпозит, содержащий графен и олово способен заметно увеличить емкость литий-ионных аккумуляторов и уменьшить их вес:



## 3. Графеновый туннельный транзистор

Графеновый транзистор: управляемый туннельный диод, в котором электроны от слоя к слою графена туннелируют сквозь слой диэлектрика.

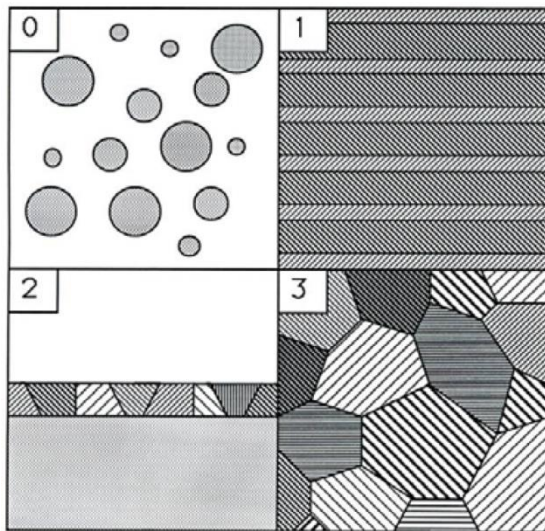


Прибор может быть изготовлен в виде небольших устройств (60 атомов в ширину), рассеивает мало энергии, имеет высокие скорости переключения, работает при комнатных температурах.

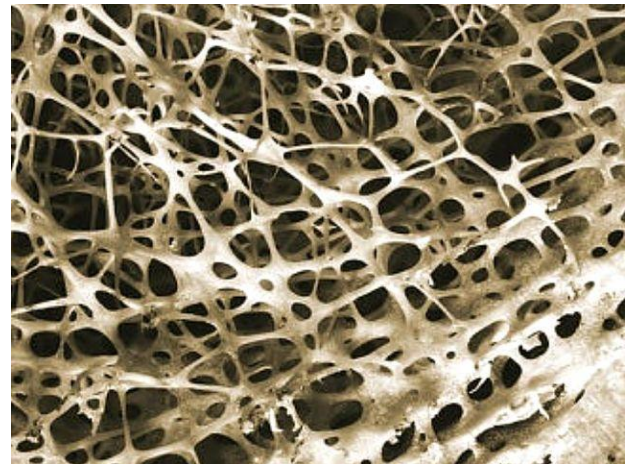
## Наноконпозиты

Объемные наноструктурированные материалы - это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы (слои) или наночастицы.

Наноконпозит - это **многокомпонентный** объемный наноструктурированный материал - твердый материал, в котором один из компонентов имеет размеры, не превышающие 100 нанометров (в т.ч. слои). Так например, кости это наноматериал.



структура костей



## **Басня про Людей:**

Однажды житель Нью-Йорка прогуливался со своим другом-индейцем по центральной улице города. Внезапно индеец остановился.

— Я слышу сверчка! — воскликнул он.

— Ты с ума сошел, — ответил его приятель, окинув взором оживленную улицу.

Вокруг гудели автомобили, работали строители, спешили куда-то люди.

— Но я слышу, — настаивал индеец.

Он направился напрямик к цветочной клумбе перед зданием банка.

Раздвинув кусты, друзья и правда обнаружили там стрекочущего сверчка.

— Удивительно, — развел руками ньюйоркец. — У тебя, должно быть, фантастический слух.

— Да нет, — улыбнулся индеец, — дело совсем не в этом. Смотри.

С этими словами он высыпал на тротуар пригоршню монет. Прохожие завертели головами и полезли в свои карманы — проверить, не их ли деньги рассыпались.

— Вот видишь, — сказал индеец. — Ты слышишь то, на что сам настроен.