

Предисловие

Неорганические наноматериалы стали всерьез интересовать ученых и производственников лишь с 1990-х годов, хотя некоторые представители этой группы материалов (например, сажа и ее коллоидный раствор — тушь, коллоидное золото) были известны в доисторические времена, а многие, в том числе фуллерены, углеродные и алюмосиликатные нанотрубки, — находились в окружающей среде в течение тысячелетий. Получению, свойствам и применению неорганических наноматериалов посвящено несколько десятков книг и обзоров на русском языке, а также сотни книг и обзоров на английском языке. Среди этих публикаций имеются весьма обстоятельные и полезные учебные пособия, глубокие монографии и полные для времени выхода сводки конкретных данных. В то же время книги, учитывающей специфику и программу подготовки химиков-технологов, в России не было (в наибольшей степени это касается химиков, специализирующихся на материалах для энергетики). Предлагаемое читателю издание представляет собой попытку восполнить имеющийся пробел.

Материал учебного пособия основан на курсах лекций, прочитанных автором в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева на кафедре нанотехнологии и наноматериалов («Неводные методы получения наноматериалов», 2007 г.) и на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе («Функциональные неорганические материалы», 1990–2003 гг.; «Основы нанотехнологии», 2000–2001 гг.; «Нанотрубки и фуллерены», 2008–2010 гг.; «Неорганические наноматериалы», 2009–2012 гг.). Обе кафедры входят в состав Института материалов современной энергетики и нанотехнологии. В книгу частично включены тексты отдельных лекций, прочитанных в Национальном исследовательском ядерном университете

«МИФИ», Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана, Владимирском государственном университете им. А. Г. и Н. Г. Столетовых и Казахском национальном университете им. Аль-Фараби, на некоторых промышленных предприятиях, а также опубликованные автором обзоры. Эти курсы и обзоры были в значительной степени дополнены новыми материалами, появившимися в научной печати.

Следует оговорить, что, несмотря на появление на русском языке ряда публикаций, посвященных основным определениям в области нанонауки и нанотехнологии, далеко не все термины окончательно утвердились. Это обусловило необходимость обратить особое внимание на терминологию, хотя, возможно, в ряде случаев принятые в книге термины требуют уточнений.

Разнообразие методов синтеза наноматериалов и их разновидностей затруднили выбор этих методов и оценку того, насколько подробно следовало давать их описание. Здесь не могли не сказаться научные интересы и личный опыт автора. Кроме того, в текст нередко включались сведения о необычных, нетипичных веществах, материалах и способах их получения с целью активировать собственные идеи читателей.

Учебное пособие дает лишь введение в предмет и не является исчерпывающим руководством. Поэтому автор не стремился дать полный список использованной им литературы. Следует оговорить и то, что цитируемые источники имеют различную ценность и характеризуются разной полнотой охвата материала и уровнем изложения. Множественность затронутых тем и определенная сложность классификации материала обусловили необходимость составления предметного указателя, который призван упростить поиск нужного раздела.

Насколько удачным оказался принятый подход к выбору содержания книги и к самому содержанию учебного пособия, покажут отзывы читателей и время. Можно надеяться, что критика обязательно последует; любые замечания будут приняты.

Считаю необходимым поблагодарить доктора химических наук, профессора Б. М. Бульчева (кафедра химической технологии и новых материалов МГУ им. М. В. Ломоносова) и доктора химических наук, профессора В. В. Сергиевского (кафедра общей химии НИЯУ «МИФИ»), рецензии которых способствовали улучшению

содержания учебного пособия. Разделы по механическому активированию и механохимическим реакциям просмотрела профессор С. В. Чижевская, замечания которой были с благодарностью учтены. Доброжелательное отношение к автору со стороны Т. Н. Тепловой и Л. И. Богановой позволило широко использовать обзоры, опубликованные в журнале «Успехи химии». Многие обзоры и статьи были присланы мне коллегами. Выражаю всем им свою искреннюю признательность. Значительную техническую помощь в подборе литературы для книги на первом этапе оказал кандидат химических наук И. В. Аношкин, в подготовке части рисунков — кандидат химических наук В. В. Тесленко, студенты А. В. Гончарова, Е. Ф. Мишина и особенно М. Н. Артеменко, которым также глубоко благодарен.

Список сокращений и обозначений

АСМ	— атомно-силовой микроскоп
БЭТ	— Брунауэра–Эммета–Теллера (метод)
ВВ	— взрывчатое вещество
ВЧ	— высокочастотный
ИПД	— интенсивная пластическая деформация
ИС	— интегральная схема
КТР	— коэффициент термического расширения
КЧ	— координационное число
ЛЭП	— линия электропередачи
МВ	— микроволновый
МУНТ	— многослойная углеродная нанотрубка
МЭМС	— микроэлектромеханическая система
НА	— наноалмаз
НЭМС	— наноэлектромеханическая система
ОУНТ	— однослойная углеродная нанотрубка
ПАВ	— поверхностно-активное вещество
ПЖК	— пар–жидкость–кристалл (метод)
ПММА	— полиметилметакрилат
ПЭМ	— просвечивающий электронный микроскоп
СВС	— самораспространяющийся высокотемпературный синтез
СВЧ	— сверхвысокочастотный
СТМ	— сканирующий туннельный микроскоп
СЭМ	— сканирующий (растровый) электронный микроскоп
ТРГ	— терморасширенный графит
УНВ	— углеродное нановолокно
УНТ	— углеродная нанотрубка
ХИТ	— химический источник тока

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Твердое тело

Твердое тело — агрегатное состояние вещества, отличающееся устойчивостью внешней формы и характером теплового движения структурных единиц (атомов, ионов, молекул), которые совершают малые колебания около положений равновесия. Различают кристаллические и аморфные твердые тела. *Кристаллы* термодинамически устойчивы, характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, а также определенной симметрией и возможностью проявления анизотропных свойств. *Аморфные вещества* термодинамически неустойчивы, не имеют дальнего порядка и изотропны.

1.2. Понятие о материалах

Материя состоит из вещества и поля. *Вещество* имеет массу покоя и является дискретным, *поле* не имеет массы и непрерывно. Дискретность твердых тел и жидкостей может быть наглядной, дискретность газов заключается в дискретности отдельных атомов (одноатомные газы) или молекул. Вещества бывают простые и сложные. Сложные делятся на химические соединения и композиты. Среди веществ в технологии выделяют материалы¹, к которым относят преимущественно твердые вещества в форме, пригодной для применения в трех основных областях: строительстве, создании машин и конструкций, изготовлении приборов. Признаки материала — наличие функциональных возможностей и эксплуатационных характеристик.

¹ В русском языке термин «материал» имеет много значений. *Материалами* по сложившейся традиции называют вещества, технические продукты и документы, не связанные с классическим научным материаловедением (например, горюче-смазочные материалы, фотоматериалы, исторические материалы, материалы уголовного дела).

Человечество знает три периода освоения материалов:

- период использования *природных материалов без их глубокой переработки*;
- период использования *природных материалов, подвергнутых обогащению и простой обработке*;
- период использования *синтетических материалов*, зачастую отсутствующих в природе.

Каждому периоду соответствовал некоторый характерный размер первичных частиц, составляющих материалы. У природных продуктов он составлял от нескольких миллиметров (крупный песок, галька) до 10–20 см (кремнёвые изделия). Очищенные и обогащенные природные вещества состояли из частиц размерами до 10–100 мкм (фаянс, тонкий фарфор). Сейчас наступает новый период, связанный с применением наноматериалов, нижняя граница размеров искусственных материалов отодвинулась до 1–10 нм (кластеры). Происходит уменьшение масштабов объектов, интересующих инженеров-материаловедов: от макроскопических через мезо- и микроскопические (10^{-7} – 10^{-5} м) к наноскопическим (10^{-7} – 10^{-9} м).

Относительная доля искусственных материалов и их качество по существу определяют уровень развития той или иной страны, всей цивилизации в целом. В истории человечества можно выделить экономику трех типов:

- аграрную;
- индустриальную;
- наукоемкую (информационную).

Первые два периода освоения материалов были связаны с аграрной экономикой, когда 90 % членов общества были заняты в сфере натурального сельского хозяйства. При появлении и развитии экономики индустриального типа большинство работоспособных членов общества оказалось занятым в промышленности и сфере услуг. Во второй половине — третьей четверти XX в. зародилась и стала постепенно развиваться наукоемкая экономика, ставящая основной целью полное удовлетворение потребностей человека и накопление знаний. Наиболее ценным товаром при этом являются знания, человек становится субъектом производства (создания), распространения и применения знаний. Знания, в отличие от природных ресурсов и материальных товаров, не истощаются, их производство не может быть остановлено.

Материаловедение в целом еще не стало наукоемким. Освоение синтетических продуктов остается на очень низком уровне: широко применяются простые вещества, многие соединения двух химических элементов, некоторые соединения трех элементов и сравнительно ничтожное число более сложных по составу веществ. Подсчитано, что если число известных неорганических веществ обозначить площадкой в 1 мм^2 , то еще не открытые вещества займут площадь поверхности всех материков Земли.

Принято выделять три направления при синтезе материалов:

- совершенствование методов получения известных материалов;
- разработка методов получения неизвестных соединений известных классов и структурных семейств материалов;
- создание новых классов материалов.

Третье направление обеспечивает наибольший прогресс в экономике. Наноматериалы в своем большинстве принадлежат к новому классу материалов. В наибольшей степени третье направление реализуется при создании *метаматериалов*² — нанокомпозитов со структурой и свойствами, не встречающимися в природе.

² Метаматериалы — структуры из сформированных специальным образом микроскопических элементов — были предсказаны советским физиком В. Г. Веселаго в 1967 г., однако не были им получены. В середине 1990-х гг. попытки их создания возобновились. Первые вещества с отрицательным показателем преломления были получены лишь 33 года спустя после публикации Веселаго ученым Д. Смитом из Калифорнийского университета в Сан-Диего. Метаматериалы могут иметь различную форму и функции. Были созданы пленочные магнитооптические, акустические и акустооптические метаматериалы. Типичные оптические метаматериалы — двумерные и трехмерные *фотонные кристаллы* (структуры, состоящие из отдельных элементов с различающимся показателем преломления). Такие материалы могут иметь отрицательный (или левосторонний) коэффициент преломления света и быть невидимыми в определенном диапазоне длин волн. (О строении некоторых фотонных кристаллов см. разд. 3.4.) Структура фотонных кристаллов относится к сверхрешеткам (разд. 2.1.1).

К метаматериалам относятся и *фононные кристаллы*, которые состоят из отдельных элементов с различающимся модулем упругости и плотностью. Фотонные кристаллы способны управлять световыми потоками — векторными волнами, а фононные кристаллы — управлять упругими акустическими волнами (тензорными волнами), как полупроводниковые кристаллы управляют электронами (скалярными волнами). Фононные кристаллы могут применяться для отражения сейсмических волн, создания акустической защиты и свободных от колебаний полостей.

1.3. Классификация материалов

По составу материалы подразделяются на три основных класса:

- металлы и сплавы;
- полимеры;
- неорганические материалы.

Особое положение занимают *композиционные материалы*, которые могут одновременно содержать представителей двух или всех трех упомянутых классов. К ним относятся и *гибридные* (содержащие органические и неорганические компоненты) материалы.

Металлы нередко относят к неорганическим материалам, некоторые композиционные материалы являются неорганическими.

По областям применения подавляющую часть материалов подразделяют на три группы:

- строительные;
- конструкционные (структурные);
- функциональные.

Строительные материалы — бетон, стекло, алюминий, некоторые виды керамики (кирпич и др.), полимеры — используют для зданий и сооружений. *Конструкционные* материалы — черные металлы, сплавы, отдельные виды керамики (огнеупоры и др.), полимеры — применяют в конструкциях машин, механизмов, печей, в санитарно-технических изделиях. В медицине *структурными* часто называют материалы, предназначенные для протезирования. *Функциональные* материалы — пьезоэлектрики, диэлектрики, магнетики, сверхпроводники, люминофоры, полупроводники и многие другие — материальная основа разнообразных устройств и приборов. Функциональные материалы определяют также как материалы, способные выполнять те или иные функции (отклик) при определенном воздействии на них (сигнал), причем это воздействие может иметь физическую, химическую или биологическую природу.

Функциональные материалы — материалы третьего поколения, к их общим чертам относятся:

- усложненный состав;
- тонкая структура;
- высокая степень чистоты;
- высокая добавленная стоимость³;

³ О величине добавленной стоимости говорят цены нанопорошков Cu, Ni и Ag: 1200, 6600 и 19 000 евро/кг (2009 г.).

- сравнительно быстрое обновление;
- постоянно растущий спрос.

Функциональные материалы могут одновременно быть конструктивными (структурными).

Все большее значение приобретают *интеллектуальные материалы*, сочетающие в себе функции сенсоров (чувствительных элементов, датчиков) и актюаторов (исполнительных элементов). Выделяются также *метаматериалы* — искусственно созданные, не имеющие природных аналогов композиционные материалы, свойства которых определяются структурой и не зависят от свойств компонентов. Появились первые работы по созданию *биометаматериалов* — веществ, построенных из биомолекул. М. В. Алфимов [1] относит метаматериалы к функциональным иерархическим материалам. Усложнение материалов происходит по нескольким направлениям и касается их химического состава, макроструктуры и микроструктуры.

1.4. Нанонаука, нанотехнология и наноматериалы

Нанонаука, как и любая другая наука, есть совокупность знаний и деятельность по получению новых знаний. Ей, как и другим отраслям науки, присущи *самоценность* (познание ради познания); *рациональность* (отрицание мифологии, магии, веры в сверхъестественные силы); *систематичность*, отсутствие внутренних противоречий (единство). Признаки науки — наличие своего *предмета* (объектов) *исследования* и *концепций* (теоретических положений), которые со временем могут видоизменяться; своих *методов и средств исследования* (пополняются новыми); своей *терминологии* (пополняется).

Иерархия ценностей в естественных науках:

- закон природы;
- явление;
- закономерность;
- правило;
- математическая модель (совокупность уравнений);
- функциональная зависимость (уравнение);
- обобщение (монография, аналитический обзор);
- новый научный факт.

Объекты нанонауки — мезоскопические системы, занимающие промежуточное положение между атомами и макроскопическими телами. Сюда, в первую очередь, относятся частицы твердых веществ с большой долей нескомпенсированных связей и пониженными координационными числами атомов. Условно к *наноматериалам* относят частицы, хотя бы одно измерение которых (диаметр, ширина, толщина) не превышает 100 нм, а также компакты и композиты, содержащие такие частицы. Условность указанного граничного размера связана с тем, что разные типы взаимодействия — электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и т. д. — «простираются» на разные расстояния в одном и том же веществе [56]. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Понятно, что ни о каком фундаментальном значении размера наночастиц как для одного и того же, так и для разных веществ говорить не приходится. В узком смысле под *наночастицами* понимают частицы размером менее 10–20 нм.

Представить место некоторых наночастиц в общей иерархии по размерам позволяет следующая последовательность:

нижняя граница длины волны рентгеновского излучения	~0.001 нм
атомный радиус водорода	0.046 нм
атомный радиус свинца	0.175 нм
радиус молекулы фуллерена C ₆₀	0.351 нм
диаметр однослойных углеродных нанотрубок (10,10)	1.356 нм
размер частиц наноалмаза	2–10 нм
шаг спирали ДНК	3.4 нм
диаметр частиц коллоидного золота	5–50 нм
размер первичных частиц сажи (технический углерод)	10–50 нм
диаметр частиц коллоидного кремнезема	10–100 нм
диаметр вирусов	15–350 нм
размер частиц табачного дыма	300–1000 нм