

Лекция 7

Тема Лекции:

Технология полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов

к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы

Цель лекции:

Изучить принципы синтеза, структуры и свойств различных классов наноматериалов — полимерных, пористых, углеродных трубчатых и биологических. Показать технологические подходы к их получению, особенности наноструктурирования и области применения в науке, технике и медицине.

Основные вопросы:

1.Классификация и особенности наноматериалов органической и неорганической природы.

2.Методы получения и модификации полимерных наноматериалов.

3.Синтез и структура пористых наноматериалов (мезо- и микропористые системы).

4.Технология получения углеродных нанотрубок (CNT) и нанотрубчатых структур.

5.Биологические наноматериалы и биомиметические системы.

6.Методы управления размером пор, морфологией и функциональными свойствами.

7.Применение наноматериалов в медицине, катализа, энергетике и биоинженерии.

Технология полимерных, пористых, трубчатых и биологических наноматериалов

Существует множество вариантов синтеза наноматериалов типа ***полимер-неорганических*** **и** ***полимер-органических*** композитов, ***нанобиоматериалов***, ***катализаторов, супрамолекулярных, нанопористых*** и ***трубчатых структур*****.**

Рассмотрим кратко некоторые способы их получения.

Гибридные и супрамолекулярные материалы

Безусловный интерес представляют нанокомпозиты, получаемые на стадии полимеризации, когда в полимеризующихся матрицах генерируются одновременно металлические или оксидные наночастицы, образующиеся при разложении металлоорганических соединений, вводимых в полимерные прекурсоры.

(например, нанокомпозиты на основе метилметакрилата и металлических наночастиц).

Многослойные полимер-неорганические наноком-позиты изготавливают на основе так называемых пленок Ленгмюра–Блоджетт. На рис. 8 показана схема наслаивания слоев полимера поли (4-стиролсульфоната натрия) (ПСС) и наночастиц TiO_2 среднего размера 4 нм, получаемых гидролизом тетрахлорида титана. Число таких бислоев, определяющих различные оптические, проводящие, магнитные и другие свойства, может составлять несколько десятков.

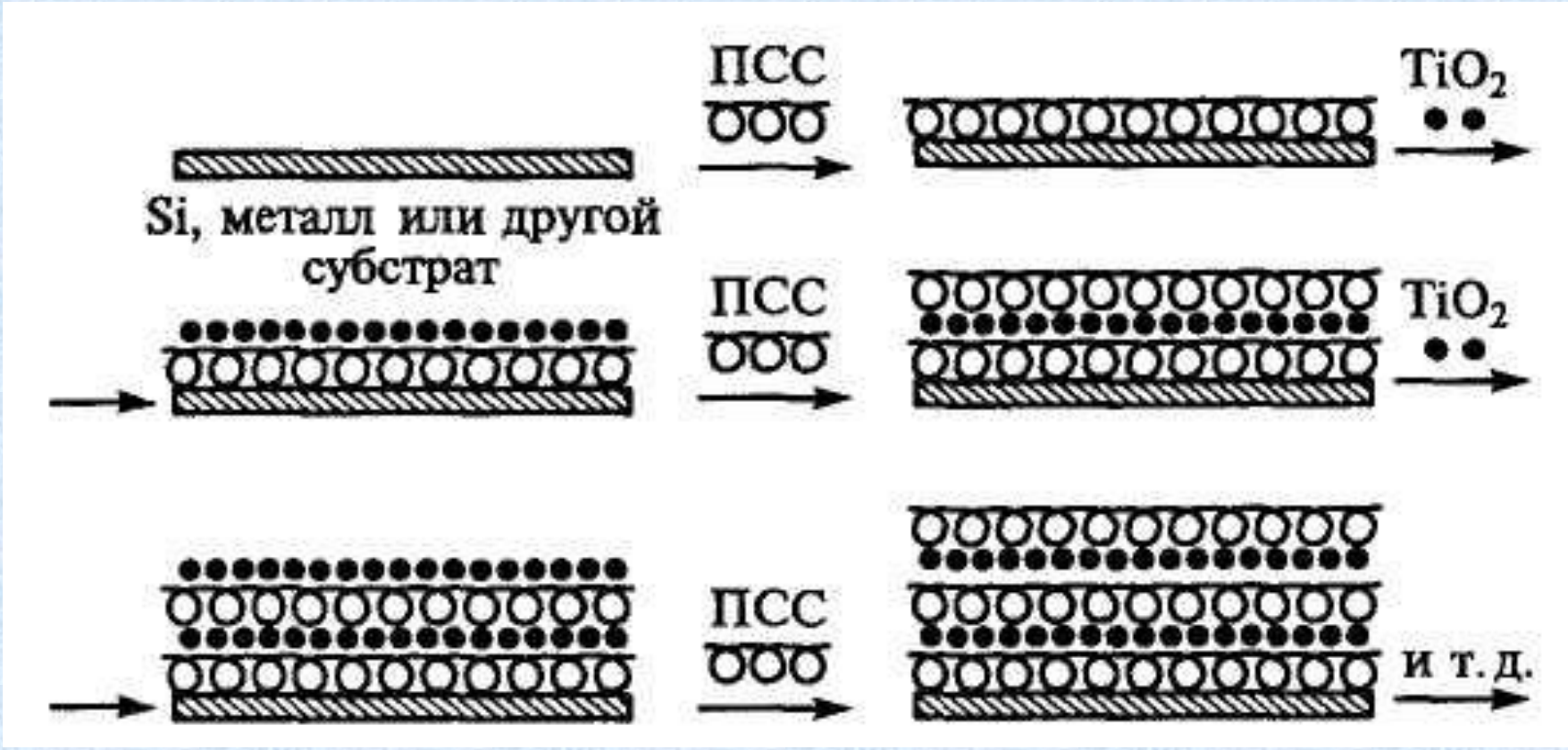


Рис. 8. Схема получения многослойных пленок TiO_2/ПСС

Получена двумерная решетка из крестообразных молекулярных структур ДНК, соединенных «липкими» комплементарными концами. Специалисты по генной инженерии разработали не только методы расщепления и сшивания нитей ДНК, но и приемы «подвешивания» нанопроволочек к «липким концам». Слипание ДНК, таким образом, может приводить к соединению нанопроволочек (рис. 9.). Участки ДНК в таких структурах обычно имеют длину 2 - 3 витков двойной спирали (примерно 7 - 10 нм).

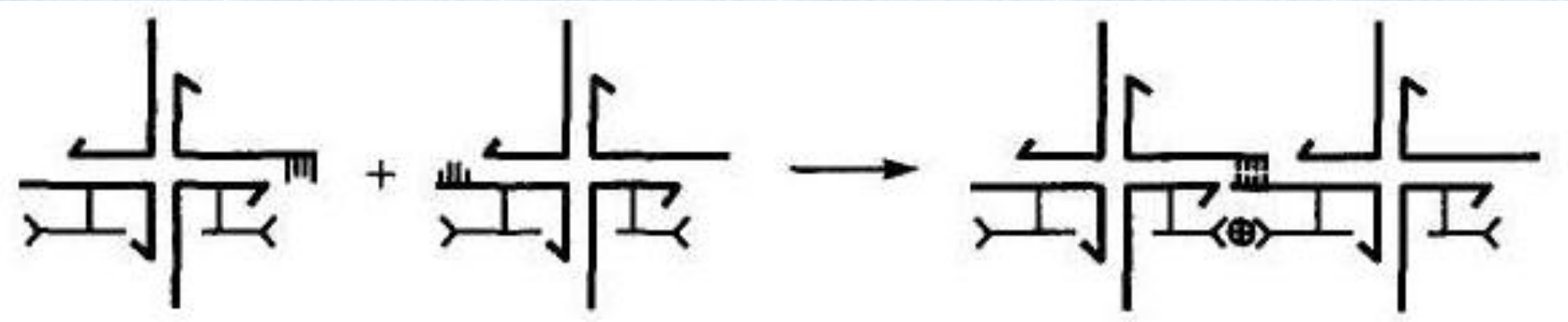


Рис. 9. Схема соединения нанопроволок
с использованием ДНК

Такая алгоритмическая сборка представляется весьма перспективным направлением в создании новых наноматериалов, структура и свойства которых могут программироваться в одном, двух или трех измерениях.

Закономерности ДНК-нанотехнологии исследуют весьма интенсивно, поскольку высокая степень «межмолекулярного распознавания» позволяет надеяться на ***создание путем самосборки разнообразных структур, функциональные свойства которых могут быть предсказаны***.

Супрамолекулярный синтез предполагает сборку молекулярных компонентов, направляемую межмолекулярными нековалентными силами.

Супрамолекулярная самосборка представляет спонтанное соединение нескольких компонентов (рецепторов и субстратов), в результате чего на основе так называемого «молекулярного распознавания» происходит самопроизвольное образование новых структур (например, изолированных олигомерных сверхмолекул или крупных полимерных агрегатов).

Такие органические соединения, как ротаксаны, в которых кольцевая молекула надета на ось с «заглушками» (рис.10, а), и катенаны, в которых кольцевые молекулы продеты одна в другую (рис.10, б), были получены на основе спонтанного нанизывания донорно-акцепторных партнеров, а также за счет вспомогательного образования водородных связей.

На основе металлоорганических строительных блоков путем самосборки могут быть также получены разнообразные неорганические архитектуры (например, цепи сурьмы и теллура, различные каркасы металлов, сплавов и соединений и т.д.).

Объекты супрамолекулярной инженерии становятся все более разнообразными.

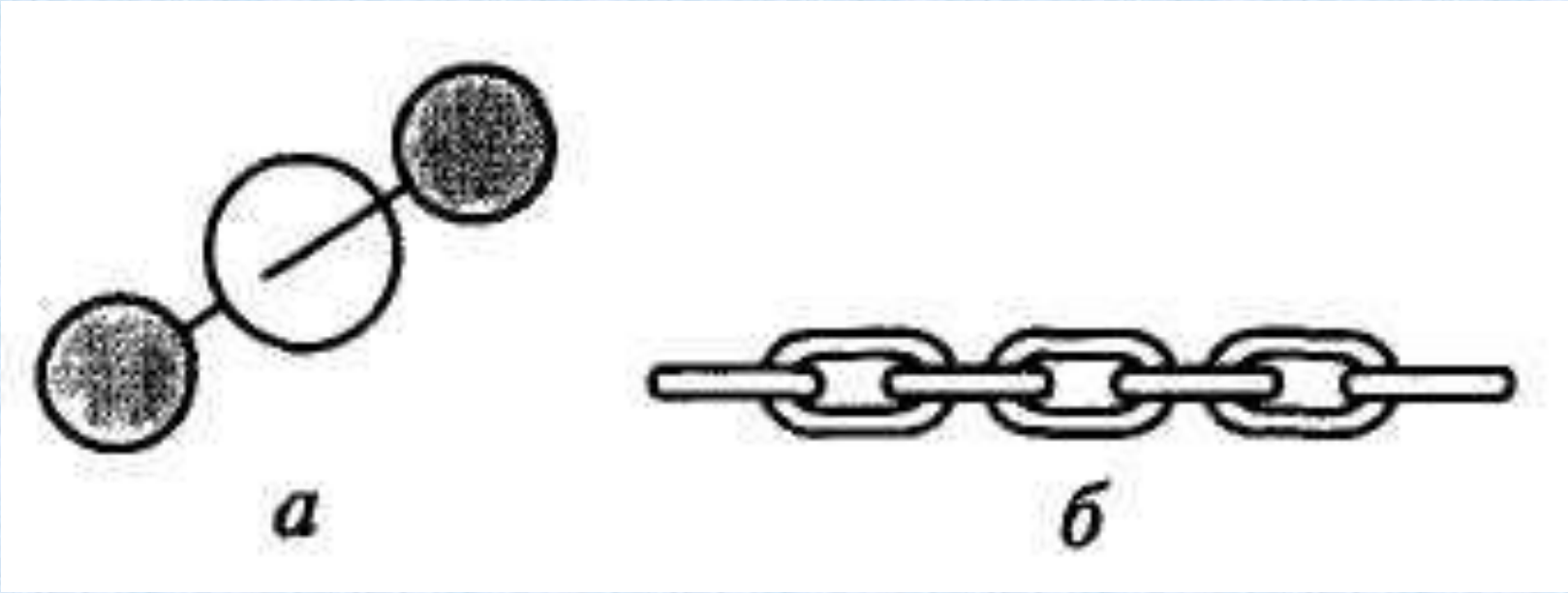


Рис. 10.Условное изображение ротаксанов (а) и катенанов (б)

Нанопористые материалы (молекулярные сита)

Это цеолитные и цеолитоподобные, а также углеродные и полимерные наноструктуры с пространственно-регулярной системой каналов и полостей, которые предназначены как для диффузионного разделения газовых смесей, так и для размещения и стабилизации наночастиц функционального назначения (подложки для катализа, эмиттеры, датчики и др.).

Технологические приемы получения нанопористых материалов весьма разнообразны:

- ***гидротермальный синтез,***
- ***золь-гель-процессы,***
- ***электрохимические методы,***
- ***обработка хлором карбидных материалов и др.***

Различные сотовые структуры создаются комбинацией приемов ***стандартной литографии*** (нанесение рисунка будущей решетки), щелочного травления, анодного растворения, окисления – восстановления и т.д.

При обработке полимеров, диэлектриков и полупроводников высокоэнергетическими ионами образуются так называемые ***ионные треки нанометрового размера***, которые могут быть использованы для создания нанофильтров, наношаблонов и т.д.

Разработанный в США нанопористый материал ***МСМ-41 с каналами размером от 2 до 10 нм*** получается из раствора, содержащего силикаты натрия и алюминия с поверхностно-активными добавками, обработанного в автоклаве (при температуре 150 °С в течение 48 ч) с последующей промывкой, сушкой и обработкой при температуре 540 °С в азотной и воздушной атмосфере. Эта технология включает также создание жидкокристаллического темплата, формирующего гексагонально расположенные каналы, внутри которых находятся мицеллы (тетра-алкиламмониевые соединения), удаляемые при нагреве; а силикат заполняет пространство вокруг каналов (рис. 11).

Применительно к нанокомпозитным молекулярным ситам цеолитного типа различают, по крайней мере, два метода получения таких матричных структур: ***кристаллизация пористого материала из геля***, где присутствуют наночастицы будущего композита, и ***синтез наночастиц*** *in situ* ***из прекурсоров, предварительно введенных в цеолиты.***

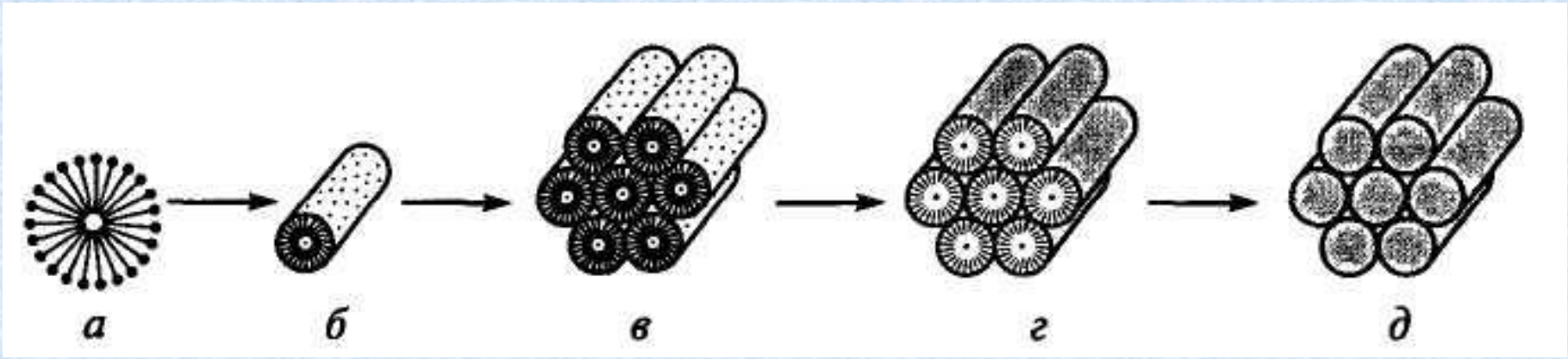


Рис. 11. Схема получения нанопористого материала МСМ-41:

а - поверхностно-активная мицелла $(C_nH_{2n+1})_3N$;
б - мицеллярный стержень; *в* - гексагональная сборка;
г - гексагональная силикатная сборка;
д - МСМ-41 после обжига.

Трубчатые материалы

При изучении осадков, образующихся при испарении графита в условиях дугового разряда, было обнаружено, что полосы атомных сеток графита (графенов) могут свертываться в бесшовные трубки. Внутренний диаметр трубок колеблется от долей нанометра до нескольких нанометров, а их длина - в интервале 5 – 50 мкм.

На рис. 12 показана схема лабораторной установки для получения углеродных нанотрубок. Графитовый электрод *1* распыляется в гелиевой плазме дугового разряда; продукты распыления в виде трубок, фуллеренов, копоти и т. п. осаждаются на поверхности катода *2*, а также на боковых стенках охлаждаемого реактора.

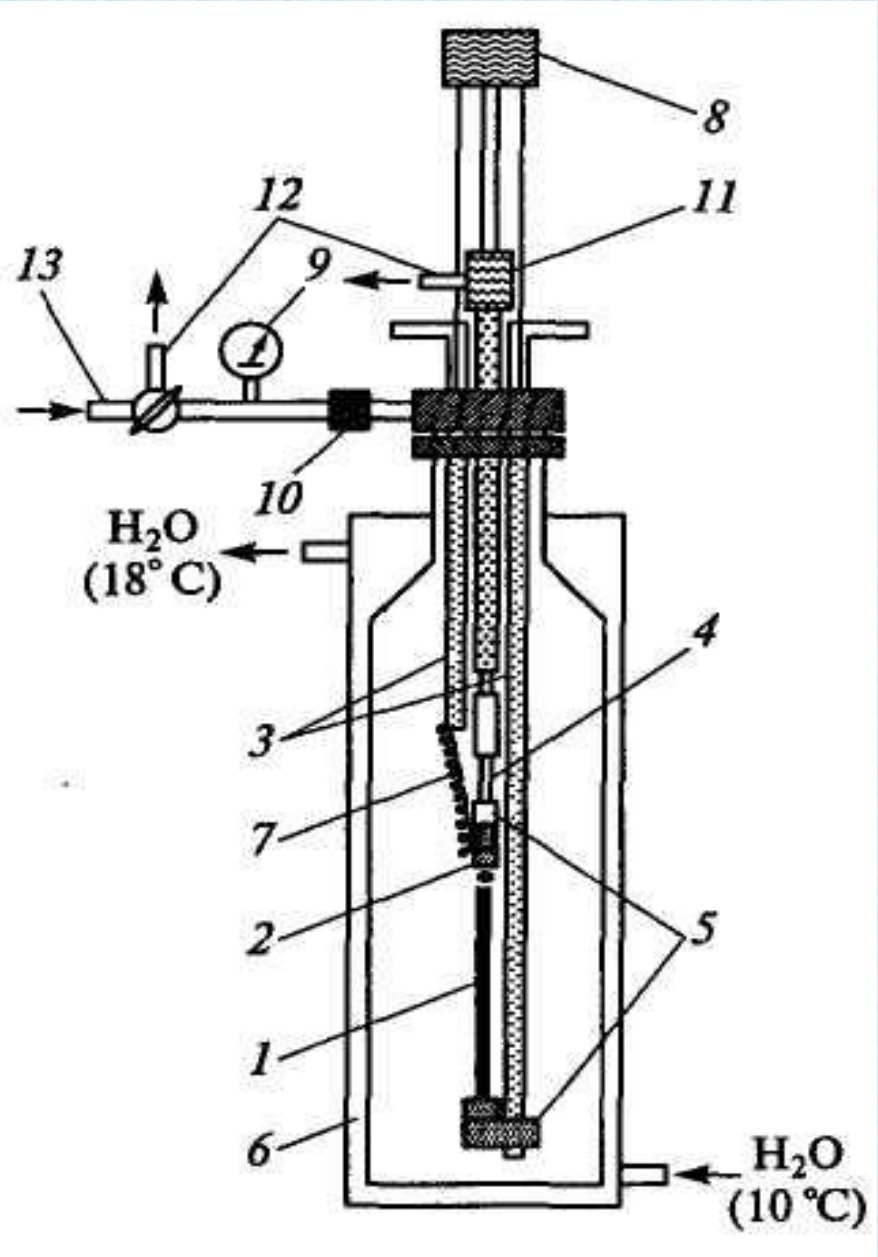


Рис. 12. Схема установки для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок:

1 - графитовый анод;
2 - графитовый катод;
3 - токовводы;
4 - изолятор;
5 - держатели;
6 - охлаждаемый реактор;
7 - медный жгут;
8 - электродвигатель;
9 - вакуумметр;
10 - фильтр;
11–13 - вакуумные и газовые подводы

Наибольший выход трубок наблюдается при давлении гелия около 500 - 600 кПа; параметры дугового режима, геометрические размеры электродов, длительность процесса, размеры реакционного пространства также оказывают значительное влияние.

После синтеза концы трубок обычно закрыты своеобразными «шапочками» (полусферическими или коническими).

Важным элементом технологии нанотрубок является их очистка и раскрытие концов, что выполняется различными методами (окисление, обработка кислотами, обработка ультразвуком и т.д.).

Для получения нанотрубок используют также лазерное распыление графита и пиролиз углеводородов с участием катализаторов (металлы группы железа и др.). Последний метод считается одним из самых перспективных в плане повышения производительности и расширения структурного разнообразия трубок.

Заполнение внутренних полостей нанотрубок различными металлами и соединениями может осуществляться либо в процессе синтеза, либо после очистки. В первом случае добавки могут вводиться в графитовый электрод; второй метод более универсален и может реализовываться многими приемами («направленное» заполнение из расплавов, растворов, из газовой фазы и др.).

По поводу механизма образования одно- и многослойных нанотрубок, а также луковичных структур пока нет единого мнения; предлагаются различные модели и высказываются различные соображения (наличие в реакционной зоне «осей симметрии»; роль зародышей, подложек и катализаторов; спиральный рост и др.).

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок было обнаружено, что свойством сворачивания обладает не только графит, но и многие другие соединения – нитриды и карбиды бора, халькогениды, оксиды, галогениды и различные тройные соединения.

В последнее время были получены и металлические трубки (Au) Теоретически предсказывается возможность получения нанотрубок на основе C_3N_4, TiB_2, MgB_2, P, Si, Ge и полупроводников типа A_3B_5.

Самоформирующиеся трехмерные наноструктуры типа нанотрубок на основе полупроводников и других веществ могут быть получены в результате самосворачивания тонких слоев в трубки-свитки. В данном случае используется различие в остаточных напряжениях, возникающих в эпитаксиальном слое (растягивающие напряжения) и в подложке (сжимающие напряжения), что экспериментально показано на примере InGaAs/GaAs, SiGe/Si и др.

Приведенная на рис.12 установка имеет производительность ***несколько граммов нанотрубок за 1 ч.*** Однако это направление развивается весьма стремительно и ожидается разработка более производительных установок, как это имеет место в случае фуллеренов.

Имеются сообщения, что японская фирма ***«Frontier Carbon Corporation»*** в 2003 г. освоила производство фуллеренов C_{60}, C_{70} и их смесей примерно 40 т в год (в 2005 г. планировалось выпустить 300 т, а в 2007 г. - 1500 т) с использованием непрерывного процесса в реакторах горения углеводородных смесей.

Выводы лекции:

Многообразие классов наноматериалов: Наноматериалы органической и неорганической природы делятся на ключевые функциональные группы — полимерные, пористые (мезо- и микропористые), углеродные трубчатые (CNT) и биологические.

Технологии получения и модификации: Синтез каждой группы опирается на специализированные методы — от темплатного синтеза пористых матриц и газофазного осаждения углеродных нанотрубок до модификации полимеров и создания биомиметических систем.

Управление структурой и свойствами: Целенаправленный контроль размера пор, морфологии и поверхностной функционализации позволяет задавать уникальные сорбционные, электропроводящие, механические и биосовместимые характеристики.

Области применения: Сочетание высокой удельной поверхности и специфических размерных эффектов делает эти материалы востребованными в медицине, катализе, энергетике, сенсорике и биоинженерии.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1.Как классифицируются наноматериалы по составу и структуре? 2. Какие методы применяются для получения полимерных наноматериалов?
3.В чём особенности синтеза мезо- и микропористых структур?
4. Какие существуют методы получения углеродных нанотрубок? 5.Что такое биомиметические наноматериалы и как они создаются?
6.Как можно управлять пористостью и морфологией наноматериалов?
7.Назовите основные области применения трубчатых и пористых наноструктур.

Список литературных источников:

1.Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.
2.Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
3.Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — Imperial College Press, 2011.
4.Bhushan, B. (Ed.) Springer Handbook of Nanotechnology. — Springer, 2017.
5.Zhao, D., et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Controlled Structure. — Science, 1998.
6.Whitesides, G. M., Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. — Science, 2002.
7.Liu, Z. Carbon Nanotubes in Biomedicine: Drug Delivery and Tissue Engineering. — Nanomedicine, 2006.