

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Факультет химический  
Кафедра физической химии

**Получение сложнооксидных нано- и микроматериалов  
методом пиролиза полимерно-солевых композиций  
презентации**

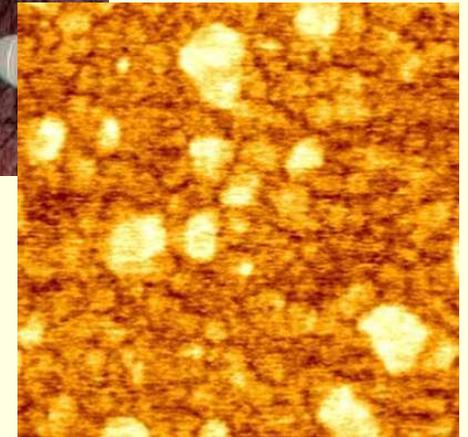
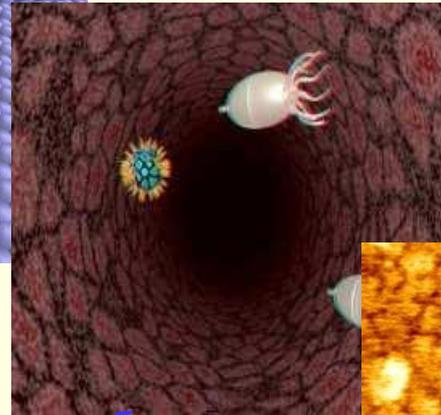
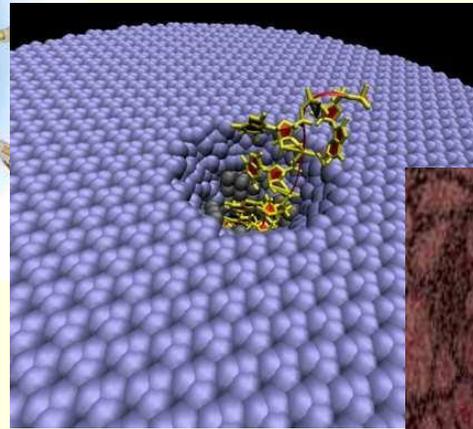
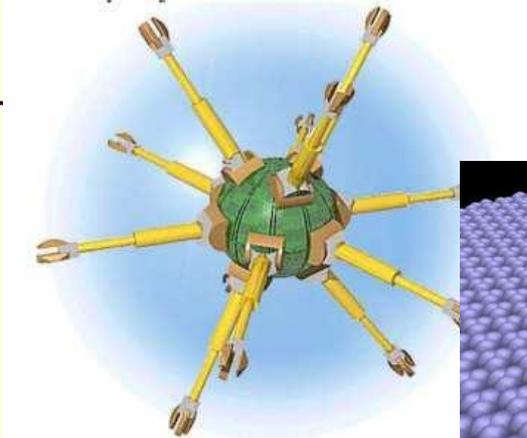
**(Стандарт СД)**

**Екатеринбург  
2008**

# Лекция 1

# НАНОТЕХНОЛОГИИ - ФАНТАСТИЧЕСКИЕ ЗАМЫСЛЫ И РЕАЛЬНОЕ ВОПЛОЩЕНИЕ

д.х.н. Остроушко А.А.



Нанотехнологией называется междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

## События, предопределившие выход на новый уровень исследований и технологий

---

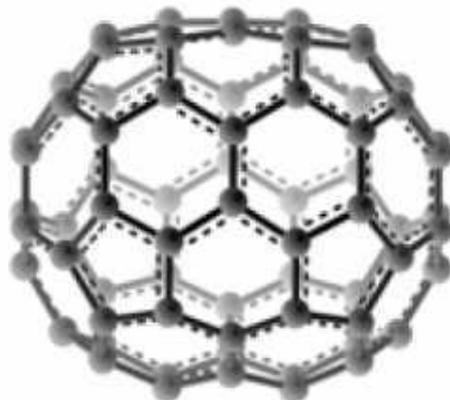
♦ Создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Binnig, G. Rohrer, 1982 г. Герд Беннинг, Генрих Рорер, Германия) – прибора, позволяющего осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Нобелевская премия 1985 г.

Создание сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Binnig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986 г.) – позволяет осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими. Нобелевская премия 1992 г.

♦ Открытие новой формы существования углерода в природе - фуллеренов (H. Kroto, R. Curl, R. Smalley, Херальд Крото, Роберт Керл, Ричард Смолли, США 1985 г.) (Нобелевская премия 1996 г.).



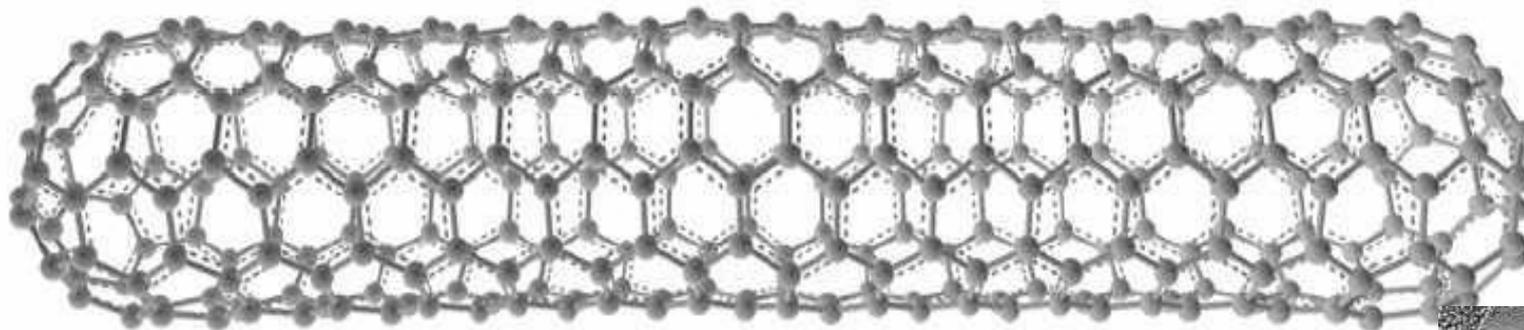
C60



C70

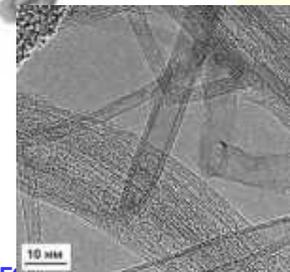


C90



Нанотрубка → многослойные трубки, нанолуковицы и пр.

**Фуллерены**  $C_{60}$  сферы с диаметром приблизительно в один нанометр. В соответствии с теоремой Л. Эйлера атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников. Молекула названа в честь архитектора Р. Фуллера, построившего дом из пятиугольников и шестиугольников.



## Фантастические замыслы



Самовосстанавливающая броня

Нанотросы. Нить диаметром 1 мм – грузоподъемность 20 Т.  
Нанокабели – ток  $10^7$  А/см<sup>2</sup>.

## Реальное воплощение

**Фуллериты – кристаллы образованные из C<sub>60</sub> (ГЦК) -**

октаэдрические и тетраэдрические полости.

Ведение молекул или ионов в полости. Щелочные металлы -  
сверхпроводящий материал ♦3C<sub>60</sub> с критической температурой 20-40  
К.

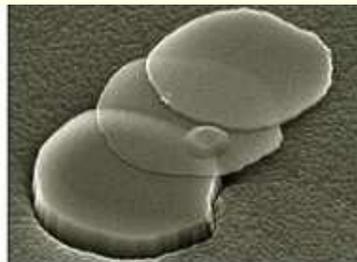
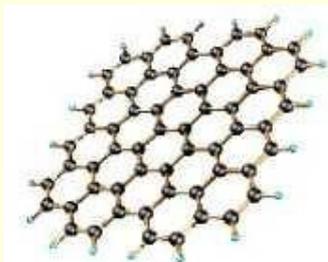
C<sub>60</sub>-этилен ферромагнетик.

Разная **хиральность** трубок – проводники, полупроводники  
(наноэлектроника, нанолитография).

**Интеркалирование** – изоляторы, сверхпроводники, хранение газов  
(водородные двигатели).

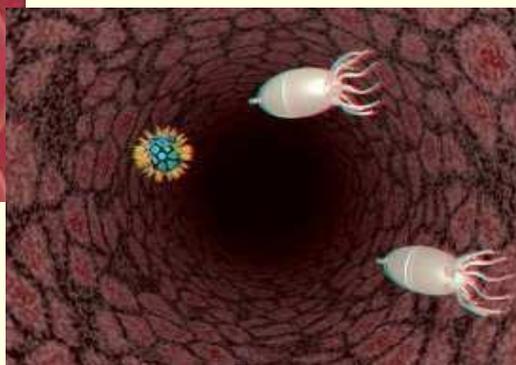
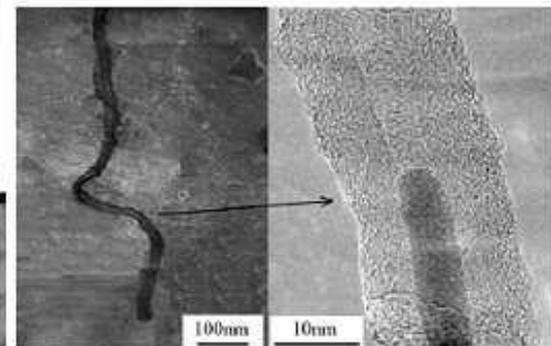
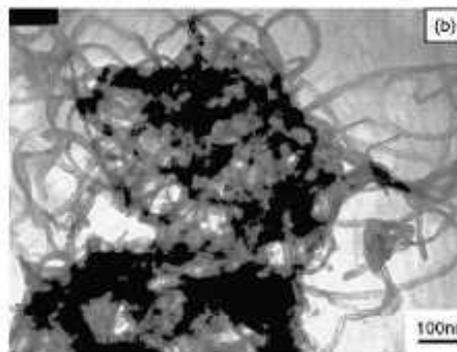
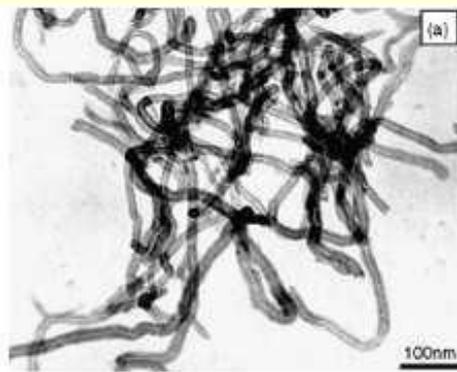
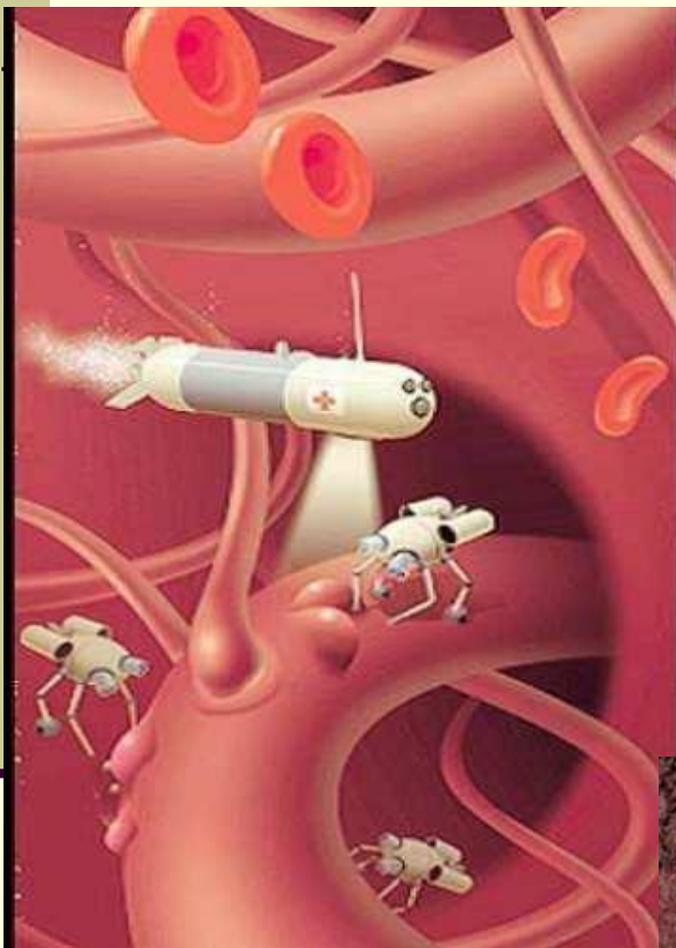
**Эмиссия электронов** – мониторы с пикселем 1 мкм и менее.

**Закрытие и открытие** интеркалированных нанотрубок – доставка  
лекарственных средств к нужному месту.



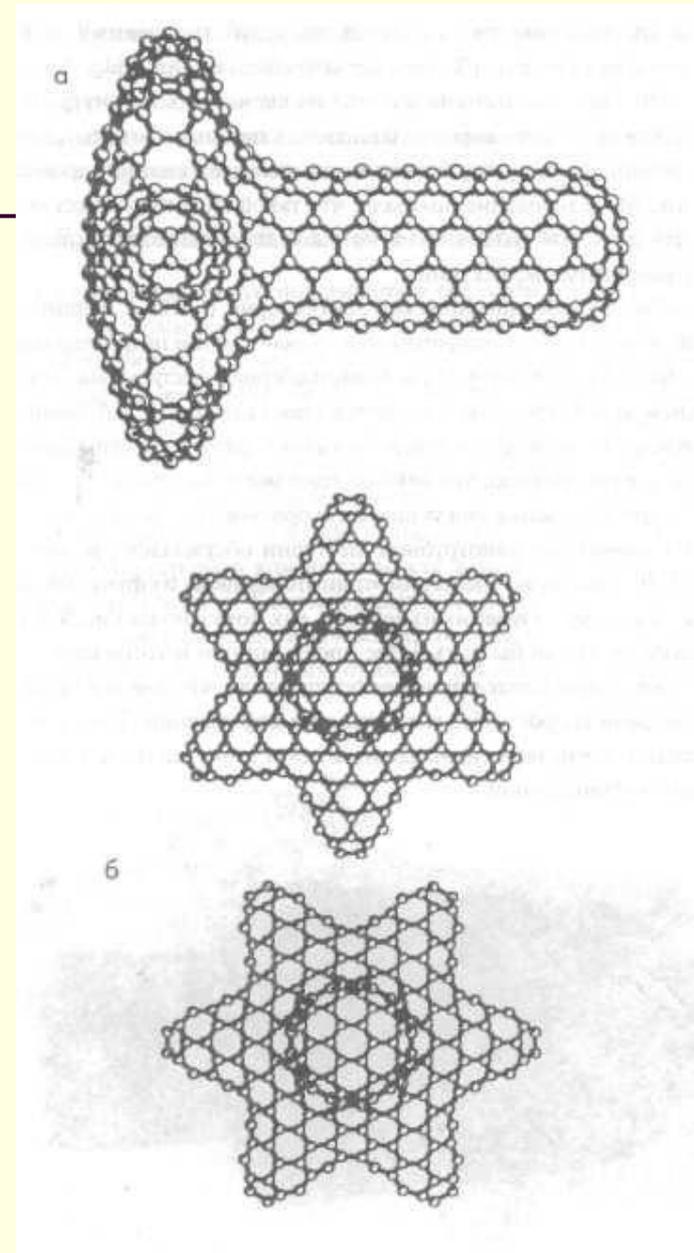
Графитен

# Фантастические замыслы и реальное воплощение

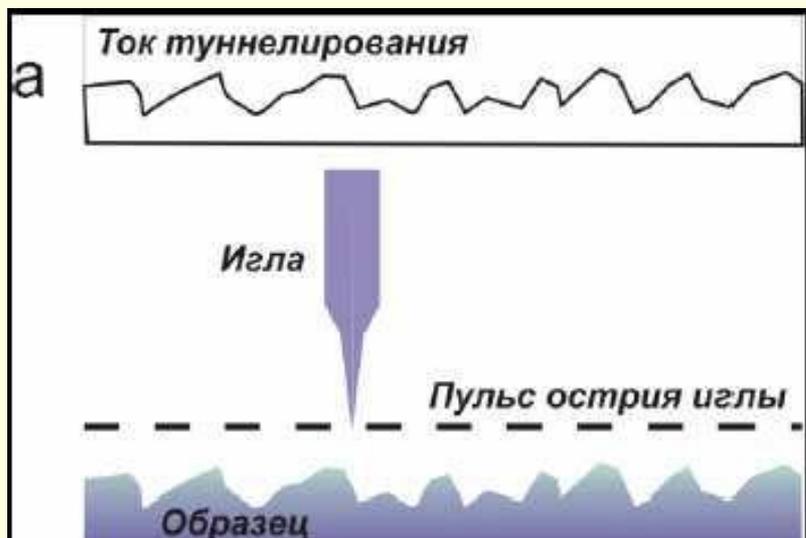
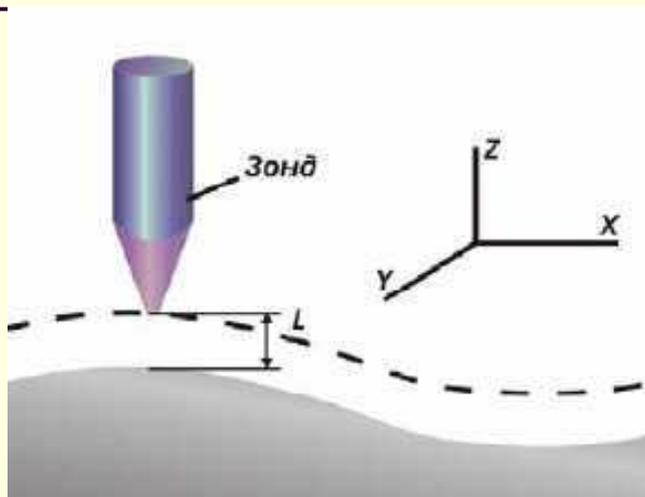


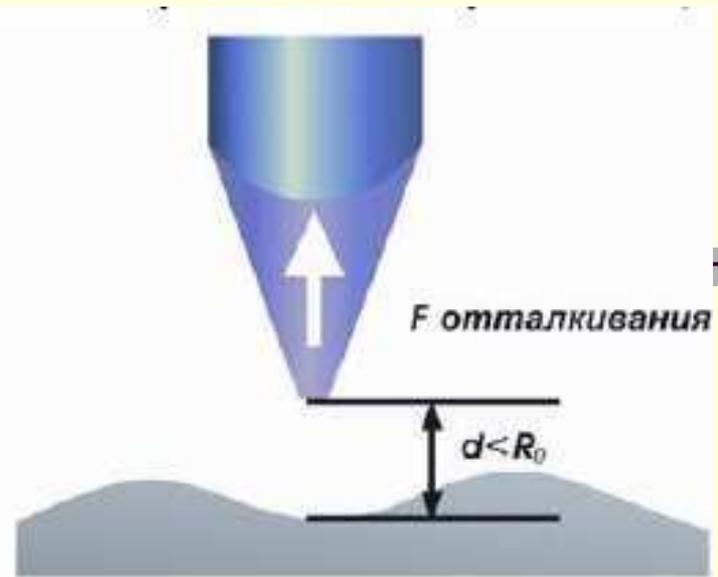
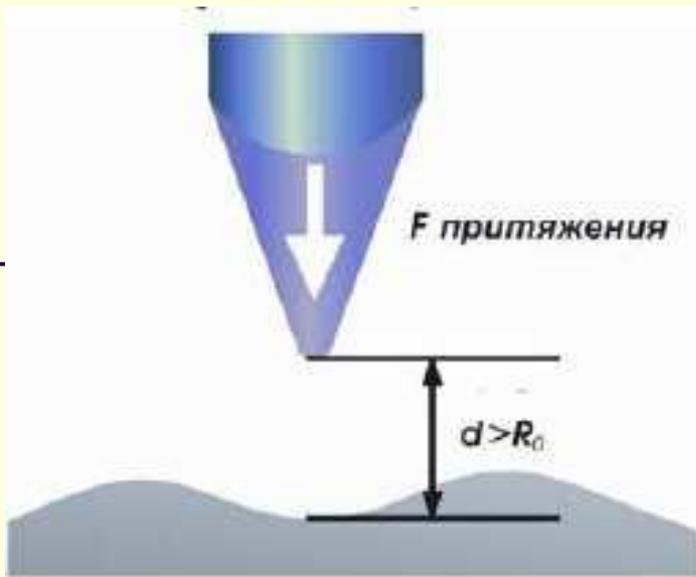
## Фантастические замыслы

**Молекулярные шестерни и насосы:** предложены К. Е. Drexler и R. Merkle из IMM (Institute for Molecular Manufacturing, Palo Alto). Валы шестеренок углеродные нанотрубки, зубцы - молекулы бензола. Характерные частоты вращения шестеренок несколько десятков гигагерц. Устройства “работают” либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре. Инертные газы используются для “охлаждения” устройства.

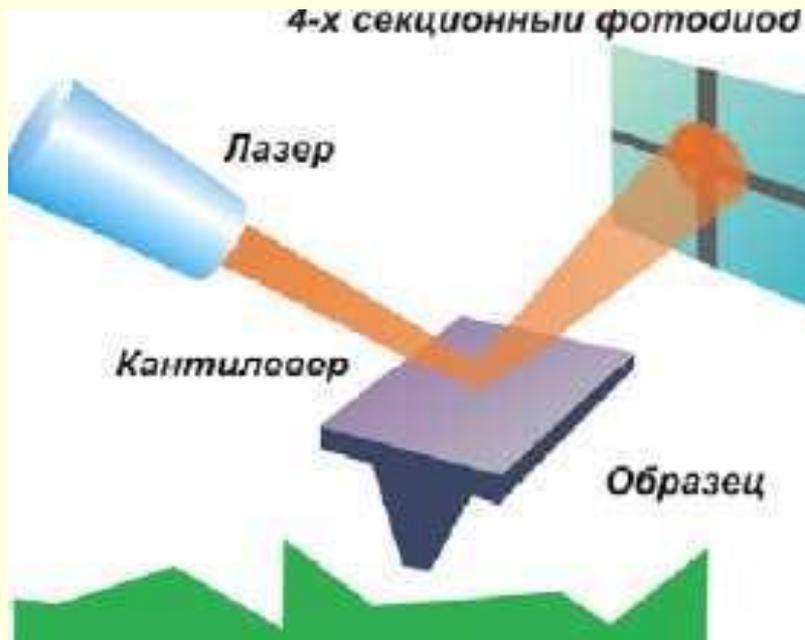


# Схема и режимы работы сканирующего туннельного микроскопа.

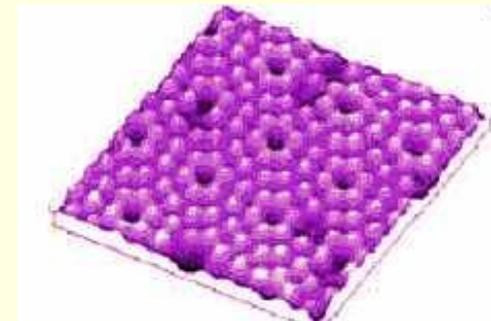




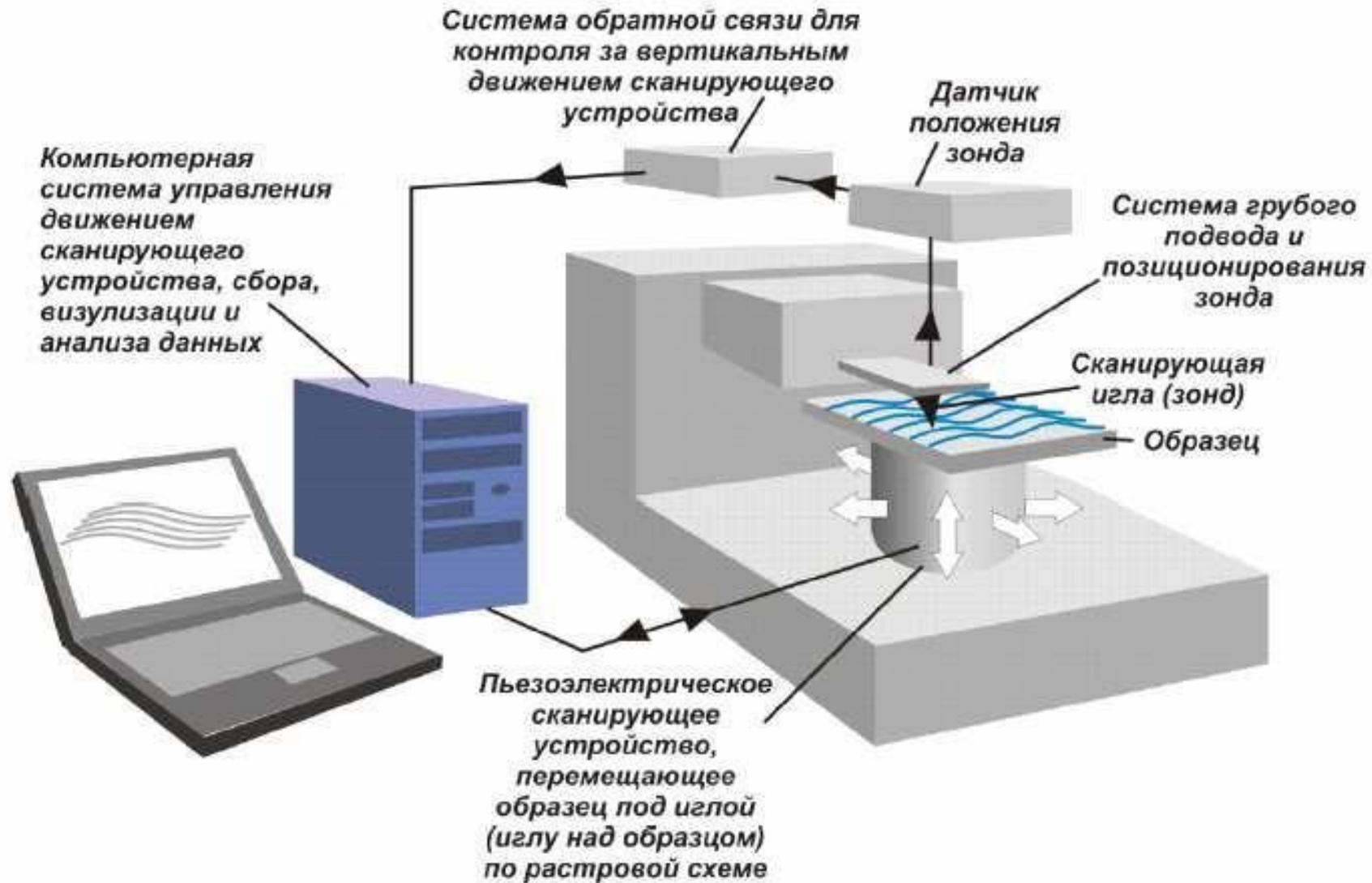
Принцип действия сканирующего атомно-силового микроскопа



Регистрация отклонения лазерного луча от первоначально откалиброванного положения



Изображение поверхности монокристаллического кремния



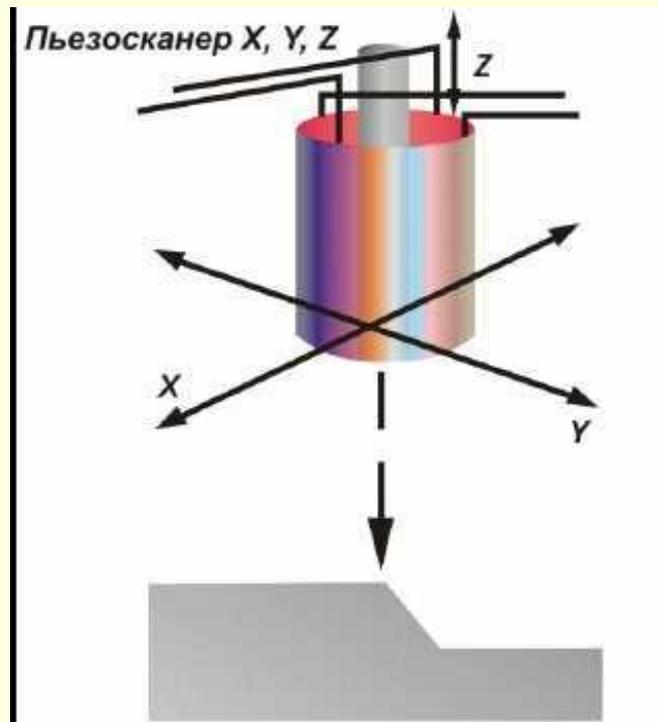
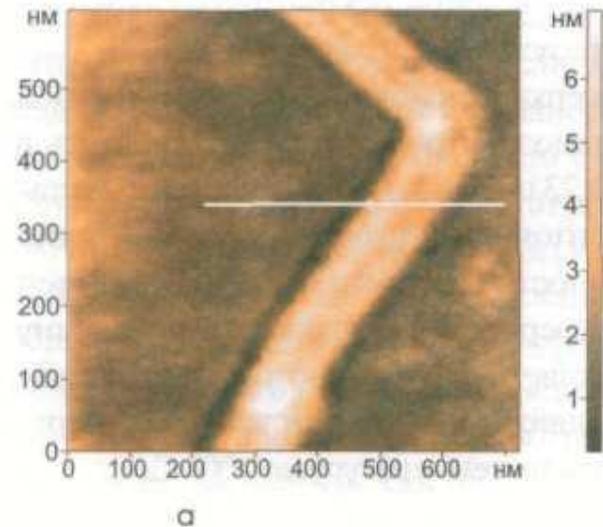
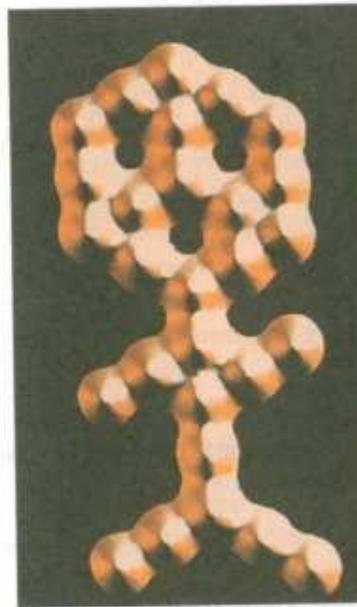
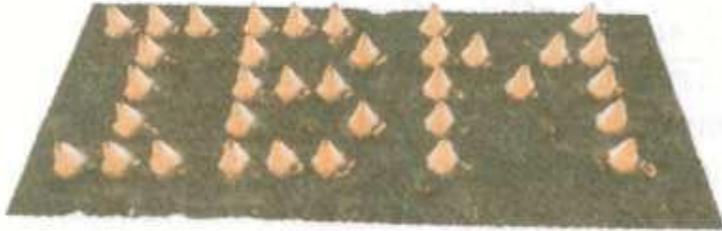
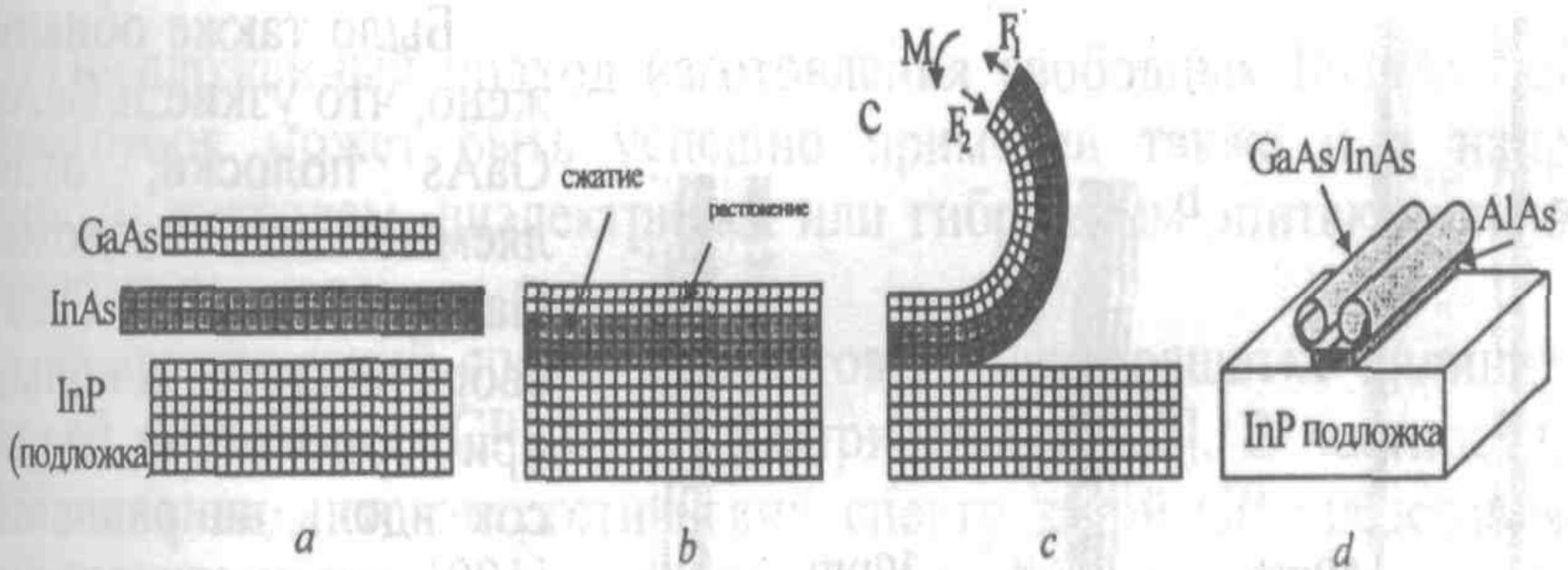


Схема пьезоманипулятора

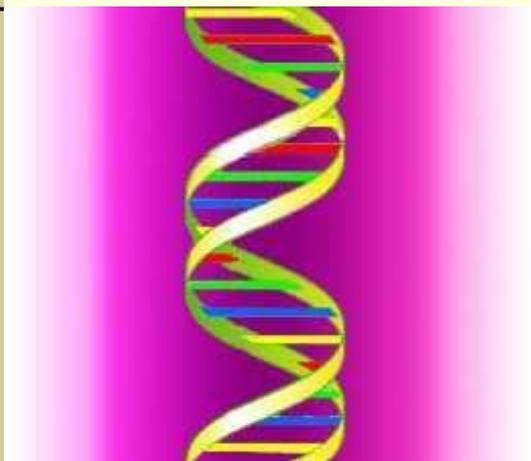
# Реальное воплощение



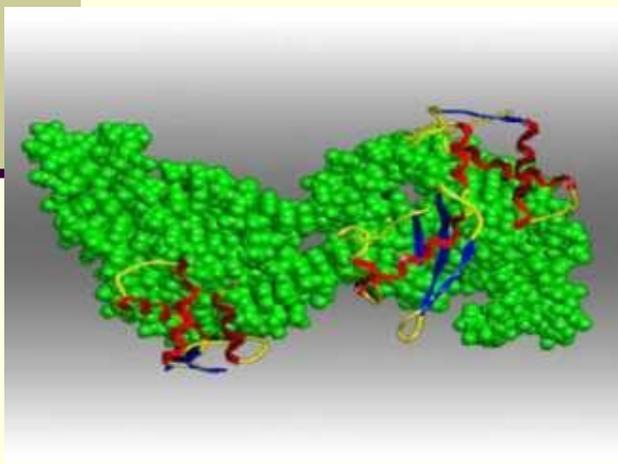
Фантастический замысел:  
“Алмазная” память для компьютеров.  
Зонд – нанотрубка с полусферой C60  
на конце + молекула  $C_5H_5N$ .  
Монослой молекул водорода на подложке,  
замещение их на атомы фтора.  
100 терабайт/см<sup>2</sup>



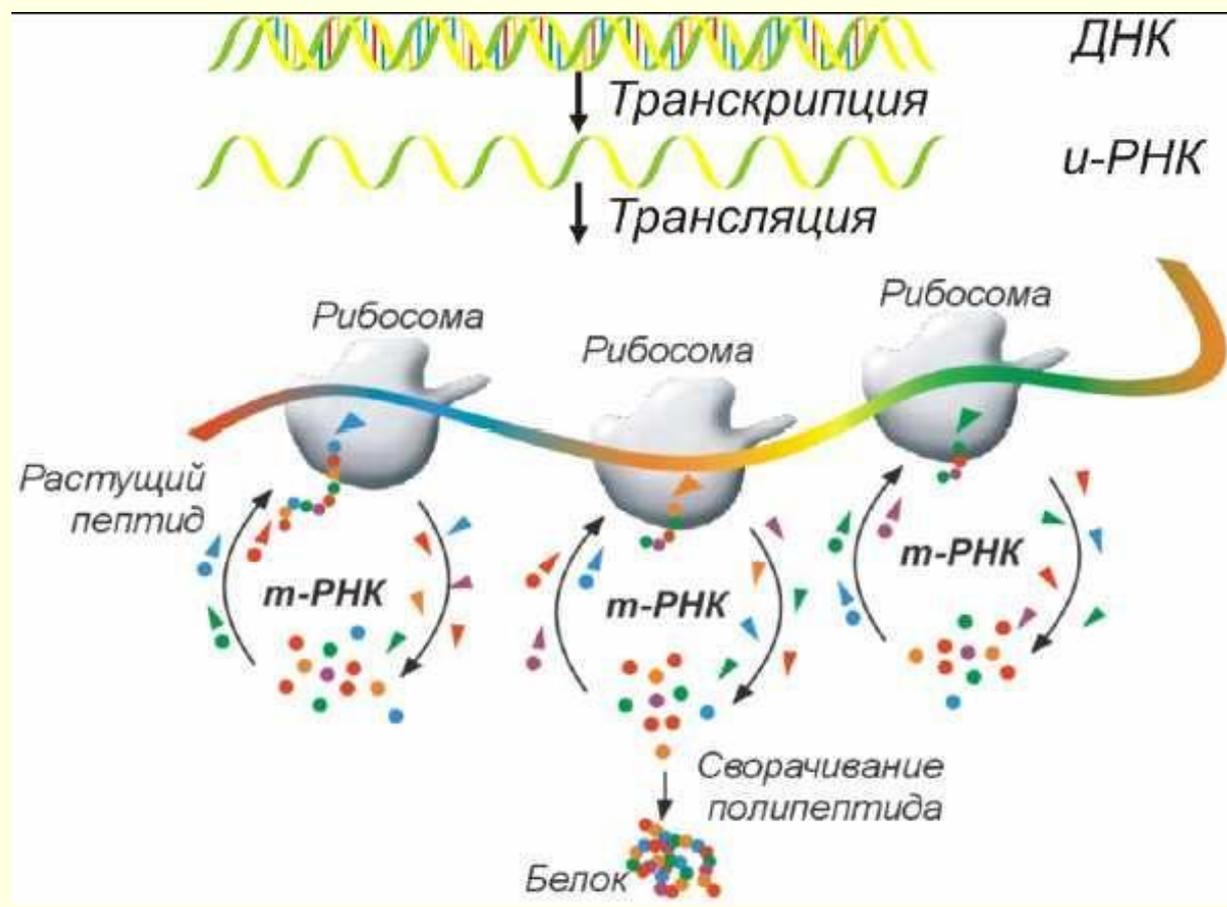
Нам есть у кого учиться!



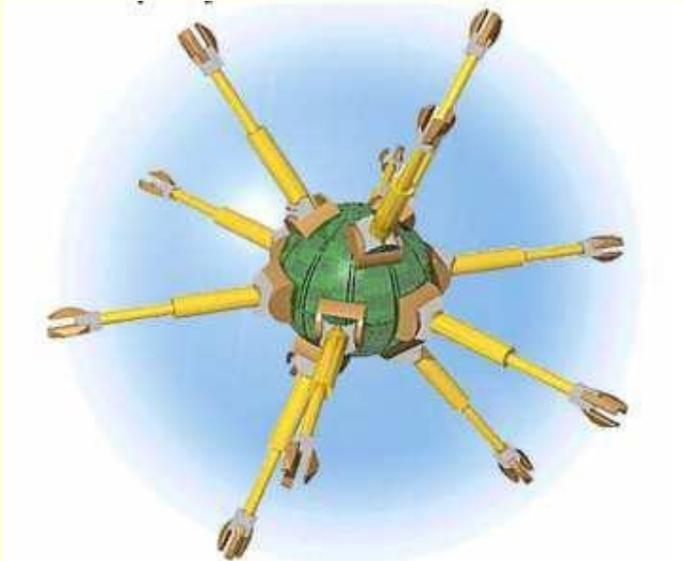
ДНК



Белок

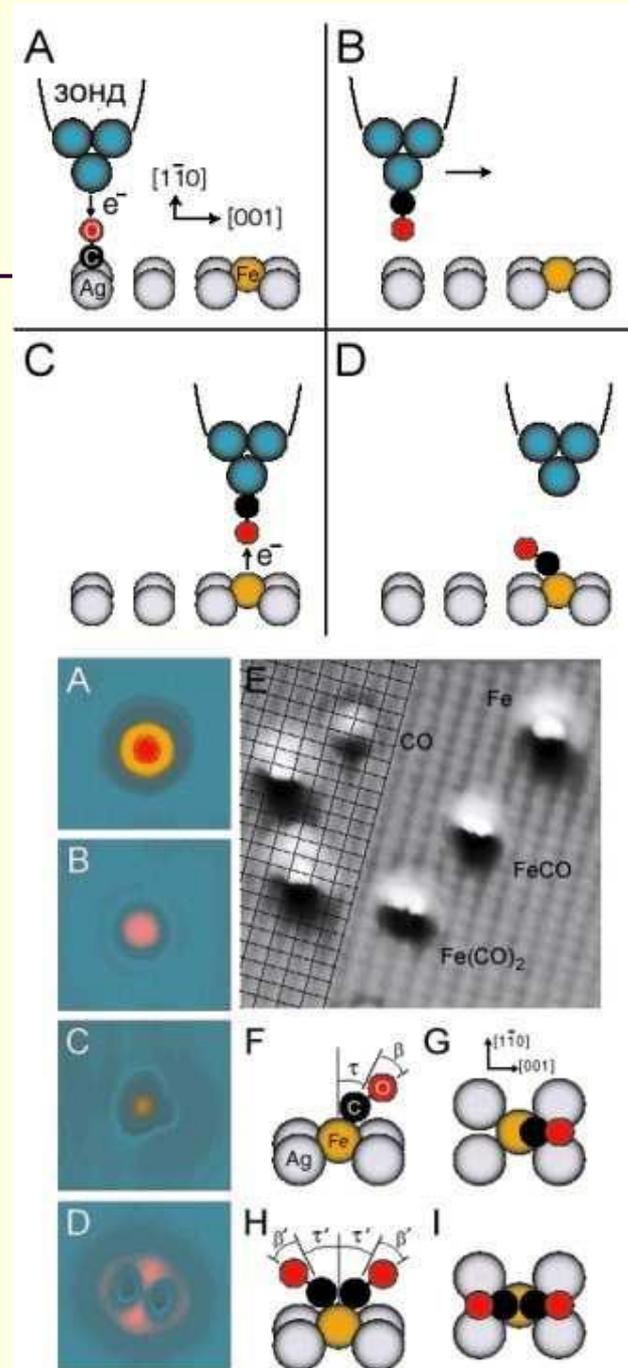


# Фантастические замыслы



Эрик Дрекслер “Машины созидания”

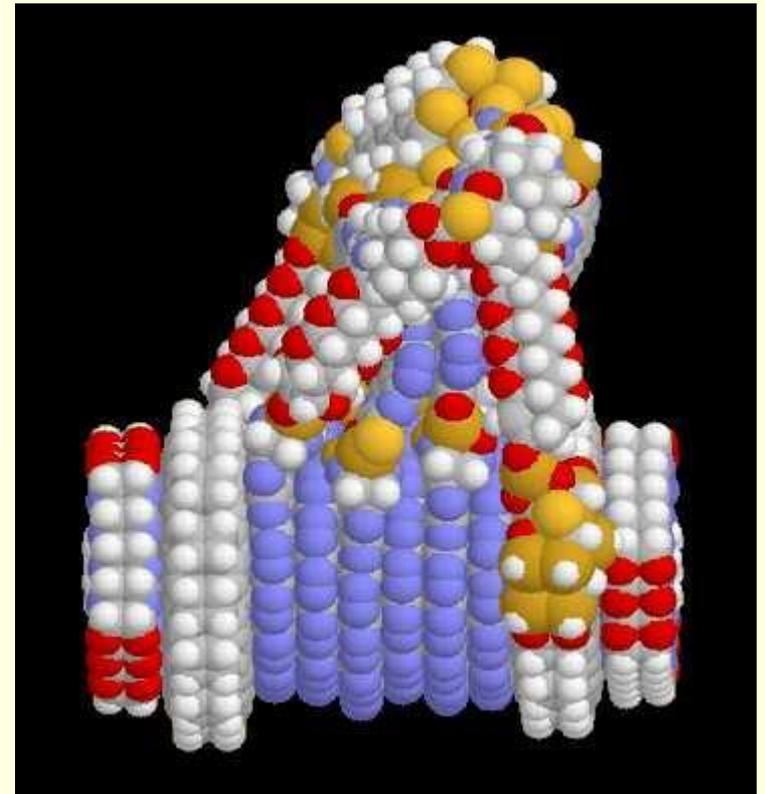
Наноассемблеры,  
(молекулярные роботы)



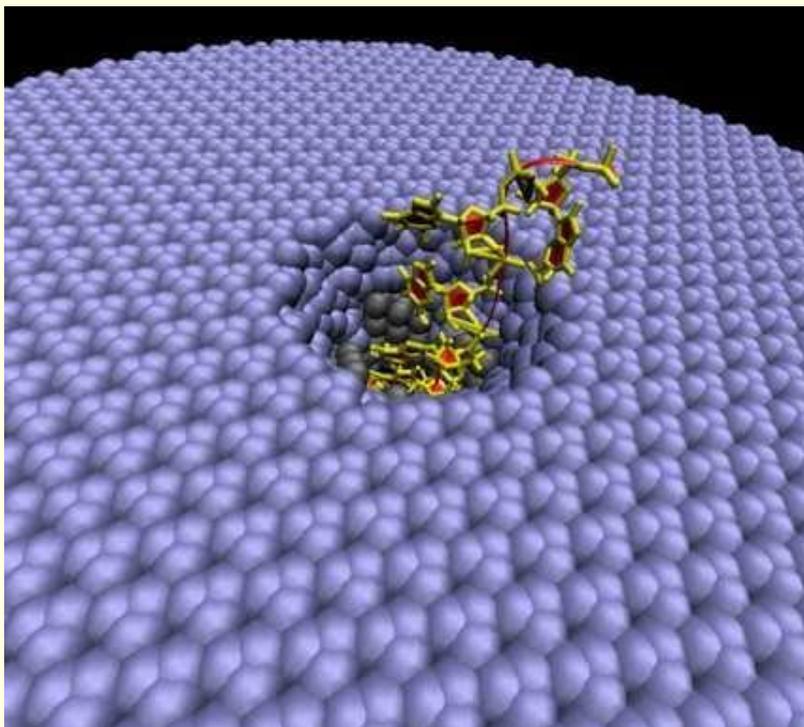
# Фантастические замыслы



Эрик Дрекслер  
Проблема серой слизи



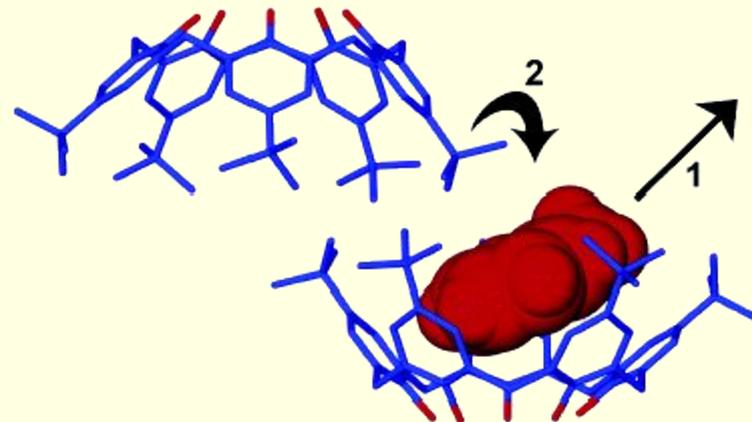
## Фантастические замыслы



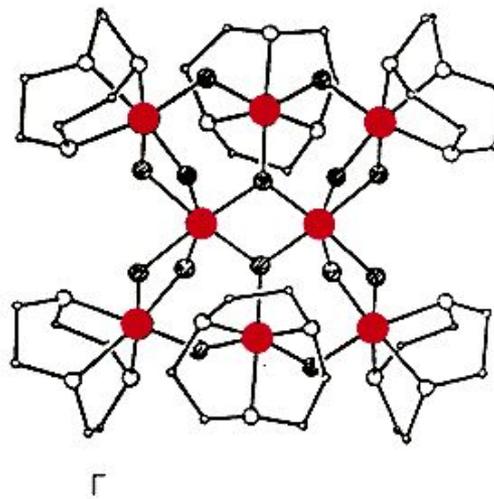
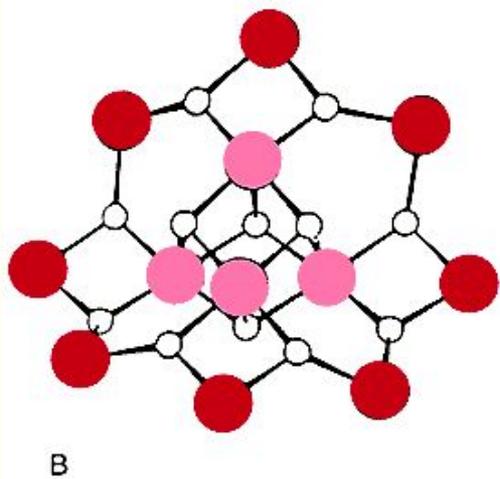
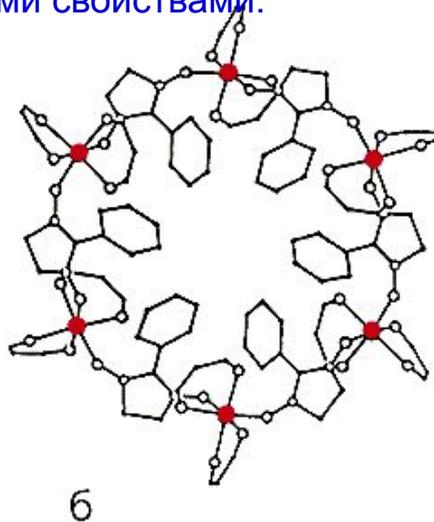
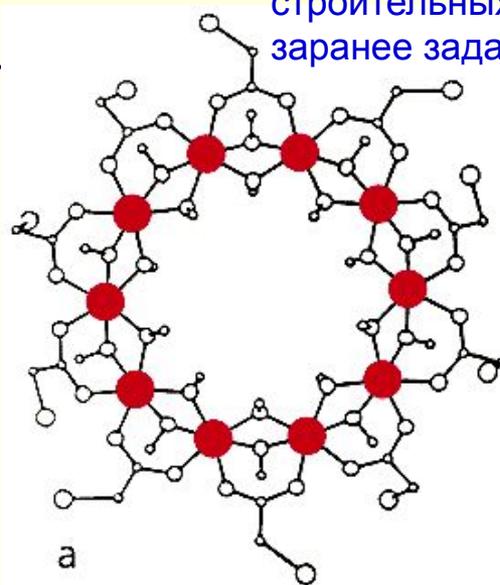
## Наносеквенатор

Проекты:  
искусственный нос,  
искусственный язык, умная пыль

## Каликс-арены.



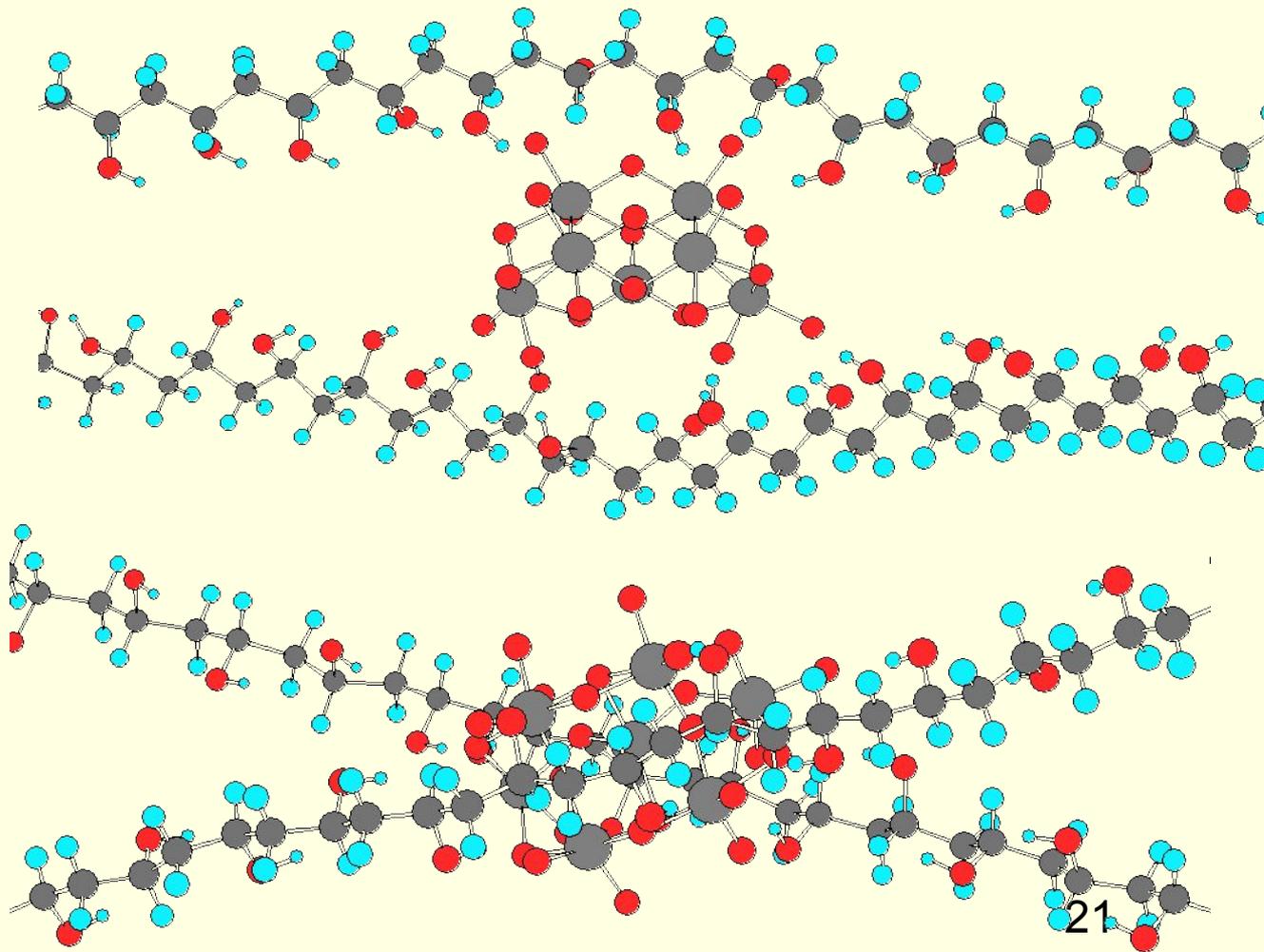
**Нанокластеры** сверхмалые частицы, состоящие из десятков, сотен или тысяч атомов. Свойства кластеров кардинально отличаются от свойств макроскопических объемов материалов того же состава. Из нанокластеров, как из крупных строительных блоков, можно целенаправленно конструировать новые материалы с заранее заданными свойствами.



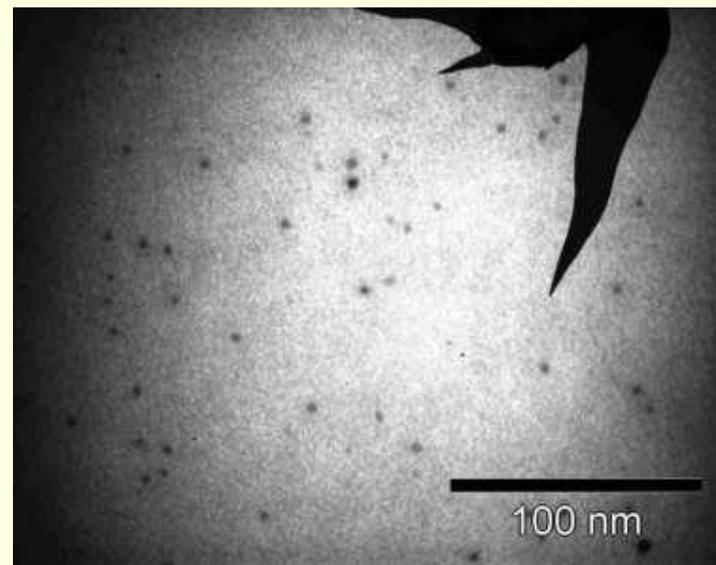
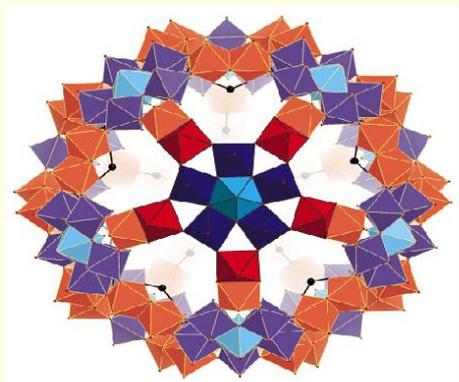
Высокоспиновые молекулярные кластеры:  
Fe<sub>10</sub> (а), Mn<sub>6</sub> (б), Mn<sub>12</sub> (в), Fe<sub>8</sub> (г).  
Ионы металлов показаны цветом.

Расстояние между нанокластерами 10 нм.  
Плотность памяти может быть порядка 10 гигабайт на квадратный сантиметр.

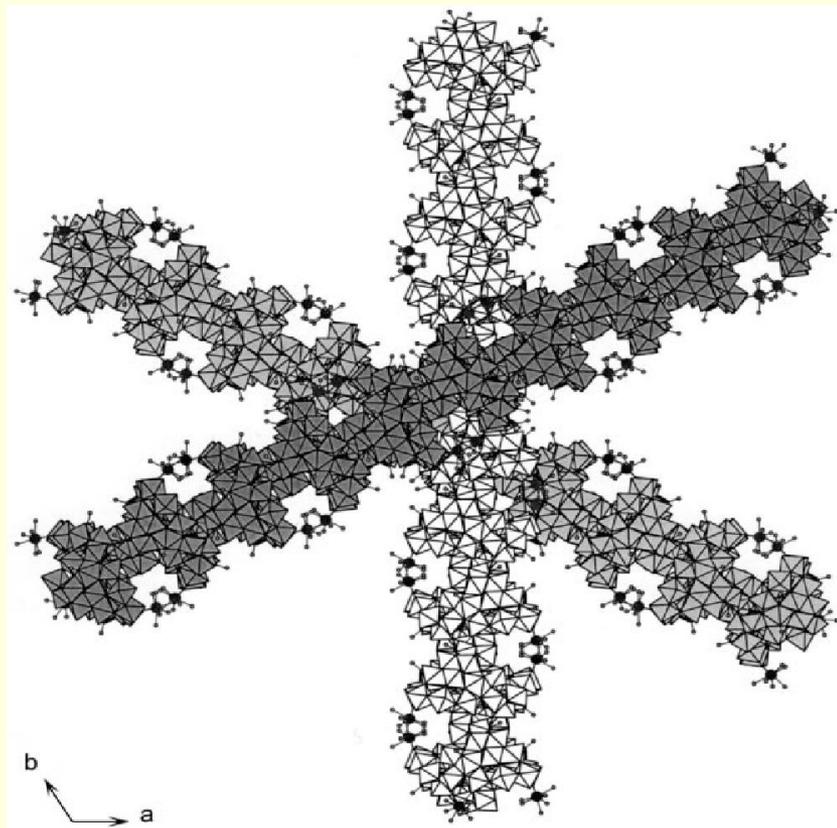
# Молекулярный комплекс нанокластера гептамолибдата аммония с поливиниловым спиртом



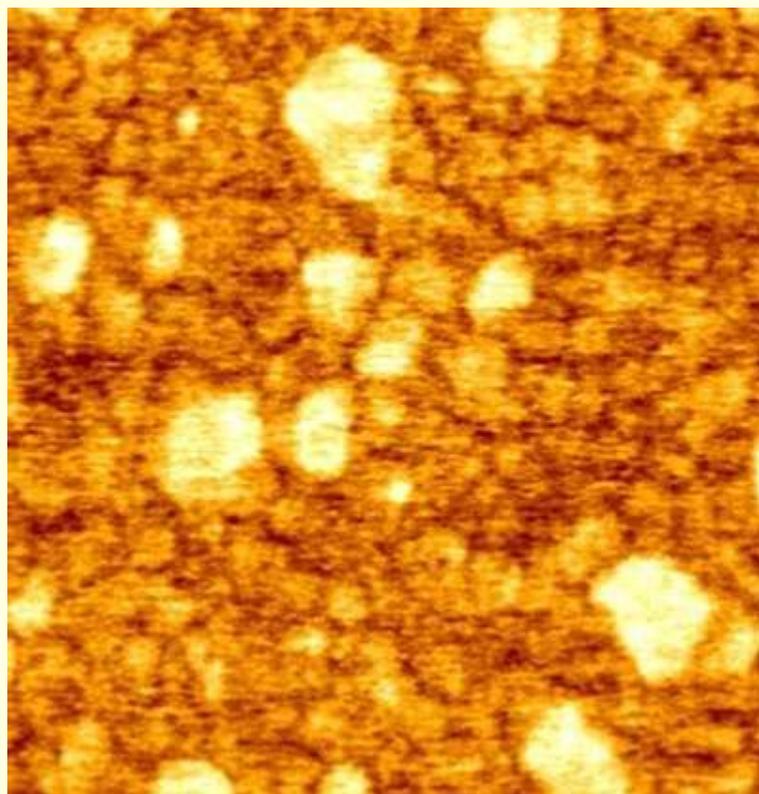
# Нанокластеры полиоксометаллата Mo132



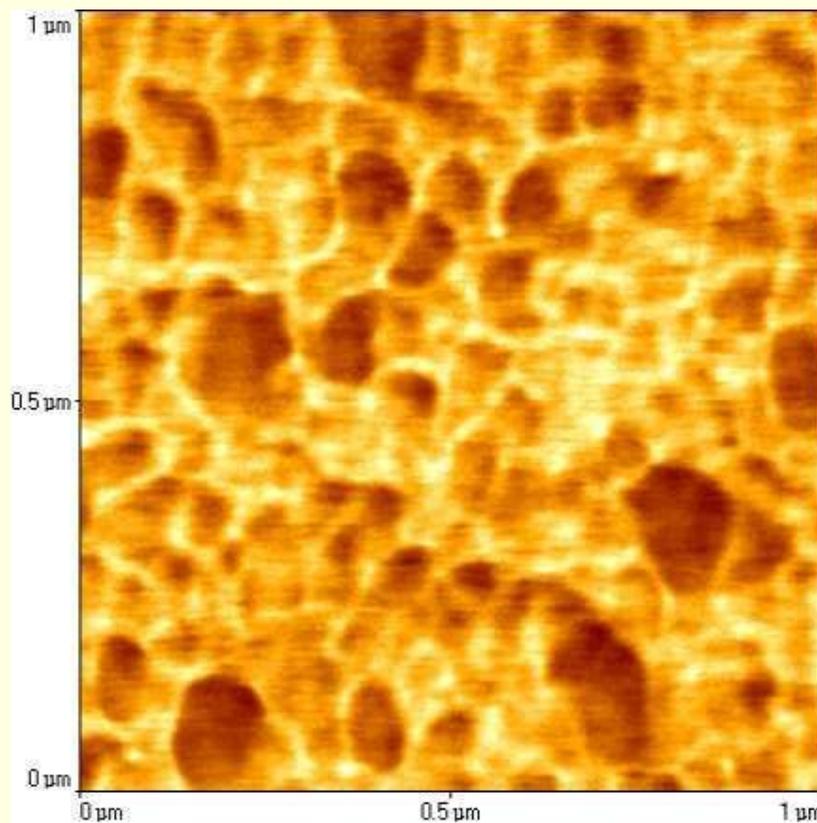
# Нанокластеры полиоксометаллатов Мо с ионами РЗЭ



## Результаты сканирующей зондовой микроскопии

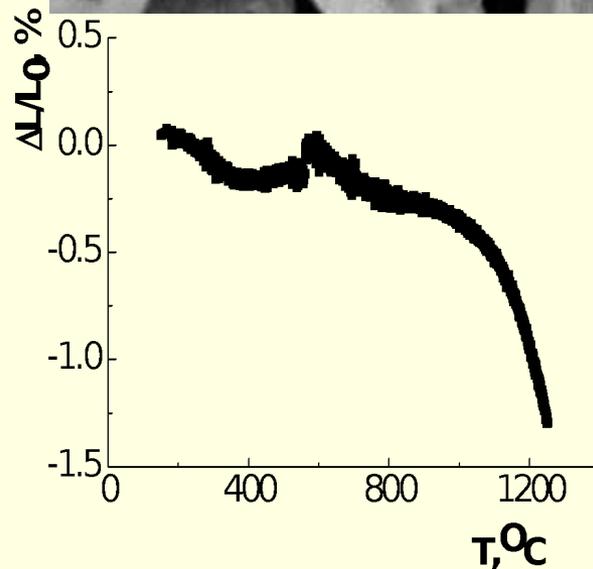
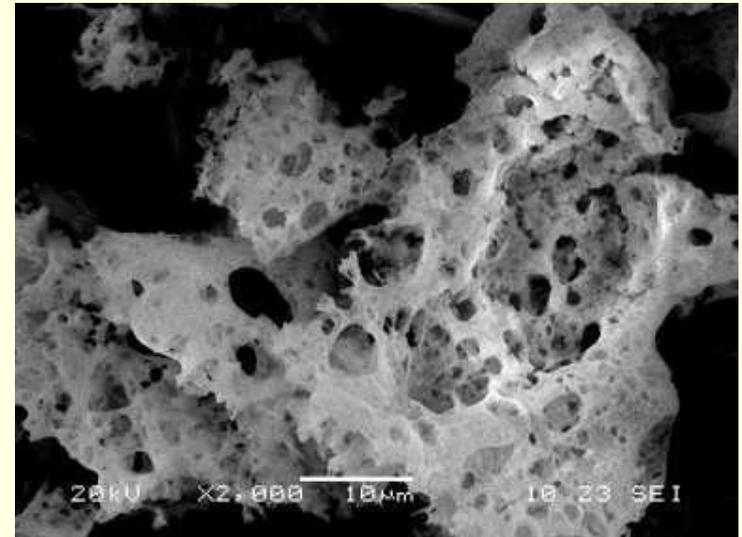
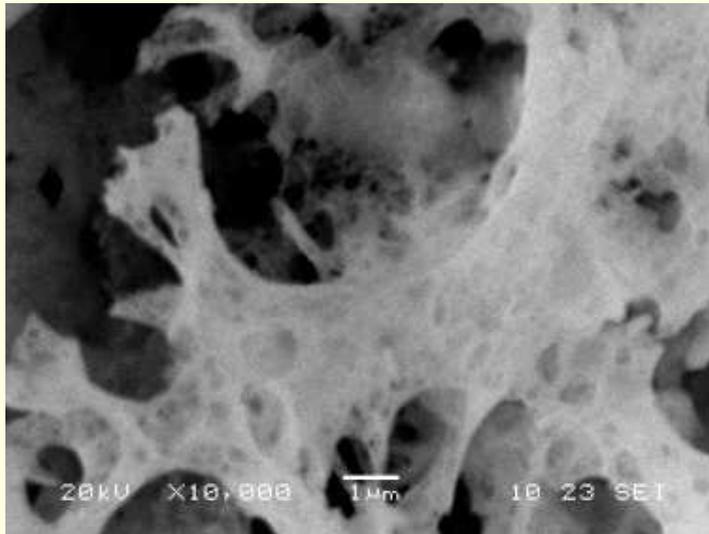


Сила трения. Поле 1x1 мкм

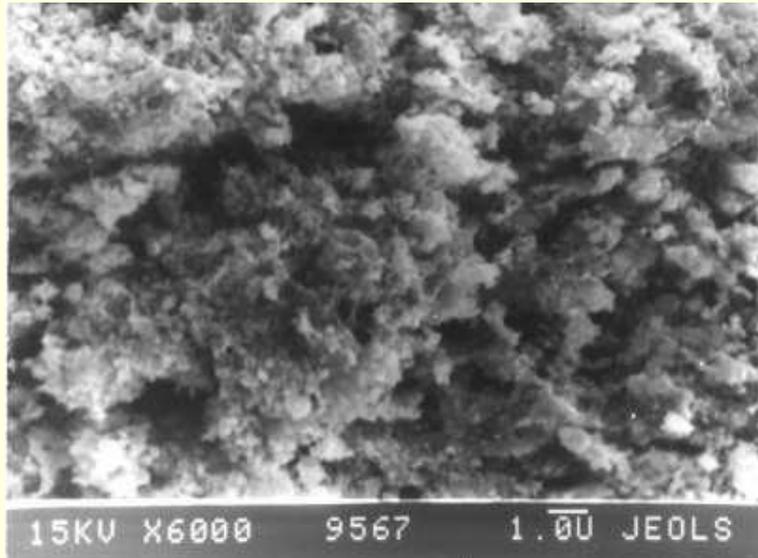
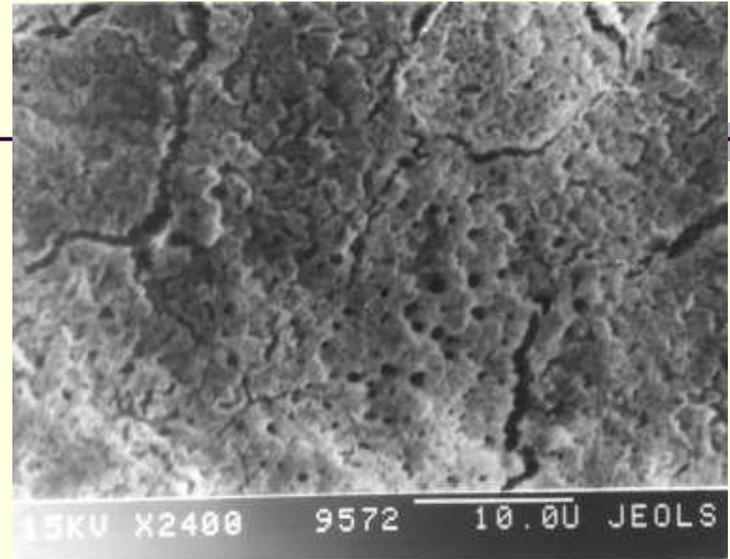
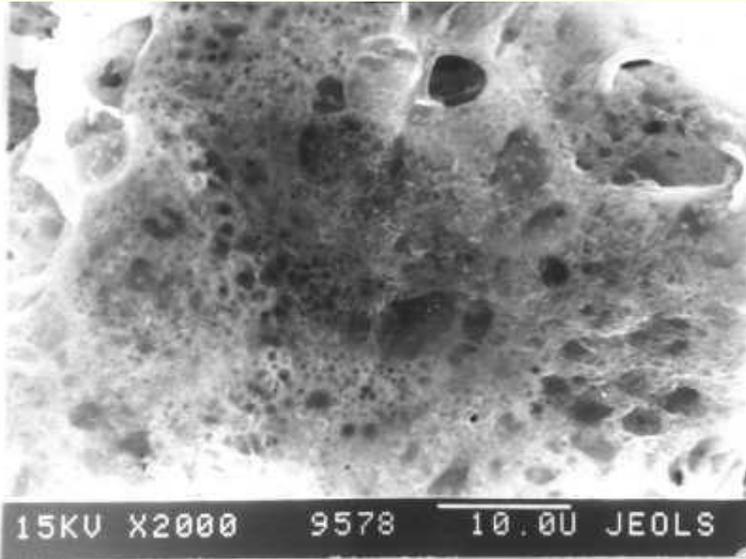


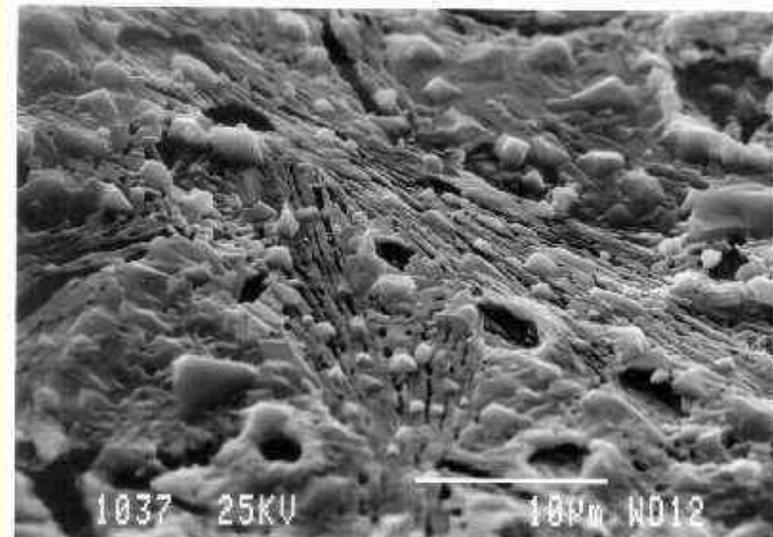
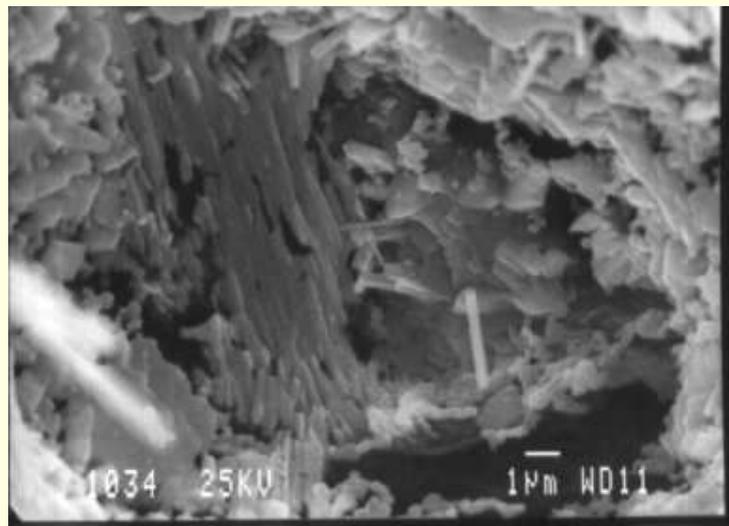
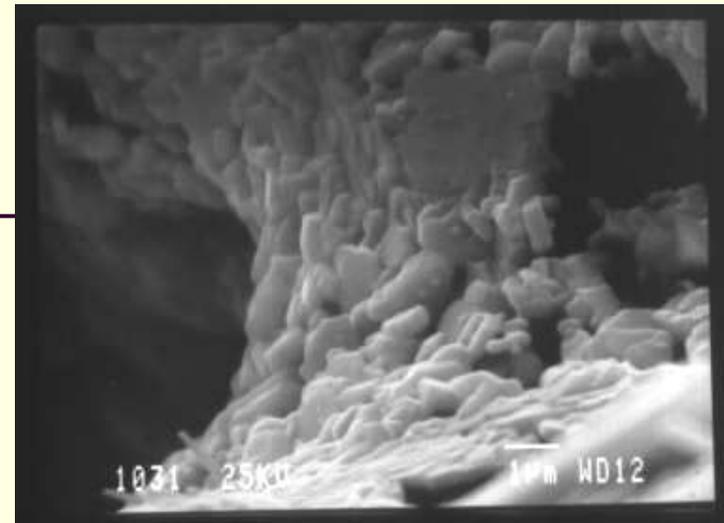
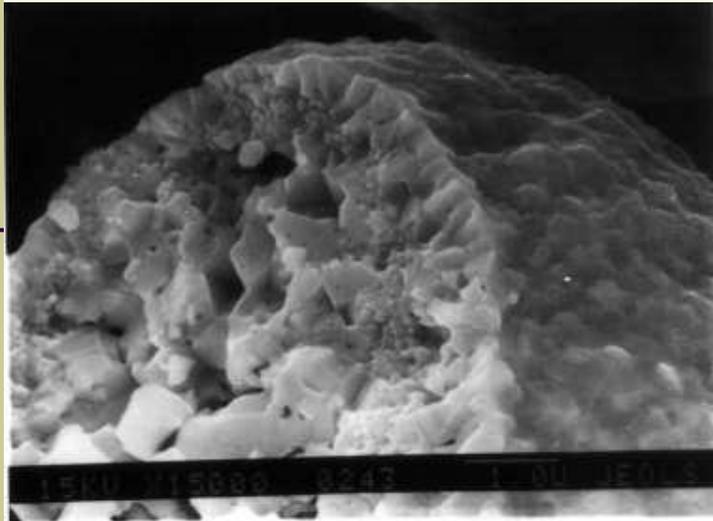
Микротвердость. Поле 1x1 мкм

# Реальное воплощение: ультрадисперсные материалы

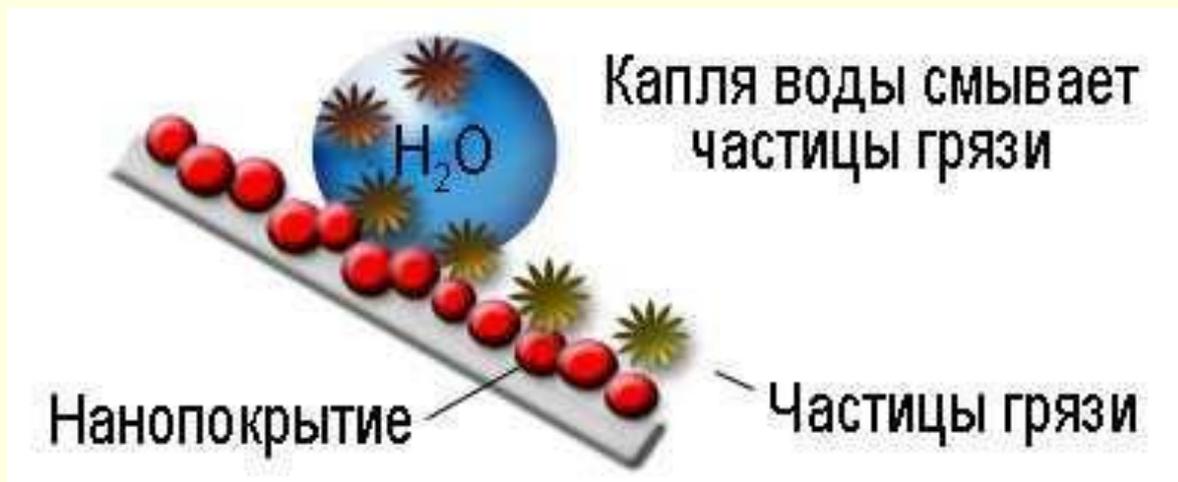


Нанопорошки  $\text{Ce}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{O}_{2-d'}$   
полученные путем пиролиза  
полимерно-солевых  
композиций  
и процесс их спекания



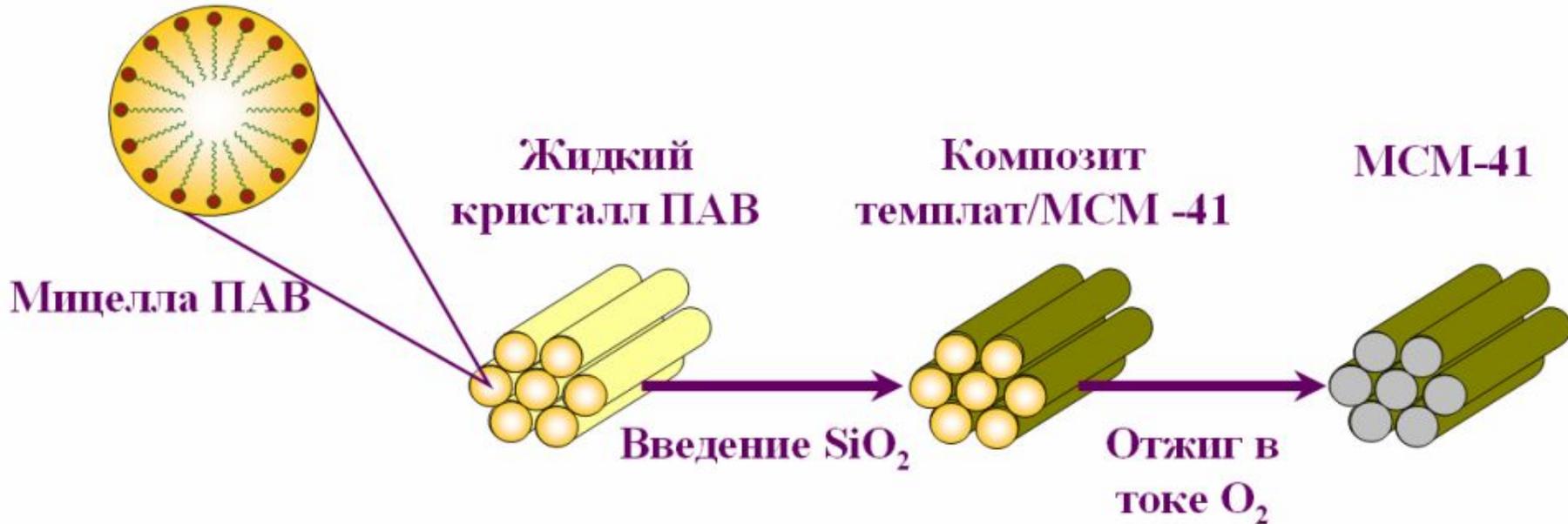


Реальное воплощение.



**Получение керамики и покрытий:**  
топливные элементы,  
каталитические системы,  
электроника,  
машиностроение,  
медицина и т.д.

## Темплатный синтез



**Нанокompозиты:** высококоэрцитивные материалы, упрочненные сплавы, носители лекарств, бетоны, антимикробные ткани, пьезокompозиты, крейзированные полимеры, катализаторы, сорбенты, оптические материалы.

## Области применения нанотехнологий.

---

- **Молекулярный дизайн.** Препарирование имеющихся молекул и синтез новых молекул в сильно неоднородных электромагнитных полях.
- **Материаловедение.** Создание “бездефектных” высокопрочных материалов, материалов с высокой проводимостью.
- **Машиностроение, строительство.**
- **Приборостроение.** Создание сканирующих туннельных микроскопов, атомно-силовых микроскопов, магнитных силовых микроскопов, многоострийных систем для молекулярного дизайна, миниатюрных сверхчувствительных датчиков, нанороботов.
- **Электроника.** Конструирование нанометровой элементной базы для ЭВМ следующего поколения, нанопроводов, транзисторов, выпрямителей, дисплеев, акустических систем.
- **Оптика.** Создание нанолазеров. Синтез многоострийных систем с нанолазерами.
- **Гетерогенный катализ.** Разработка катализаторов с наноструктурами для классов реакций селективного катализа.
- **Медицина.** Проектирование наноинструментария для уничтожения вирусов, локального “ремонта” органов, высокоточной доставки доз лекарств в определенные места живого организма.
- **Трибология.** Определение связи наноструктуры материалов и сил трения и использование этих знаний для изготовления перспективных пар трения.
- **Управляемые ядерные реакции.** Наноускорители частиц, нестатистические ядерные реакции.

# Новые области исследований

## **Механика**

1. Исследование механических напряжений и деформаций в наноматериалах и нанообъектах, анализ трения.
2. Моделирование движений зонда при целевом манипулировании нанообъектом.
3. Моделирование движений в наномеханизмах для наноустройств, расчет наноманипуляторов.
4. Разработка систем управления нанороботами.

## **Электродинамика**

1. Моделирование динамики атомов и молекул в предельно неоднородных электромагнитных полях, создаваемых многоострийными системами.
2. Расчет электрических и магнитных свойств наноматериалов.

## **Оптика**

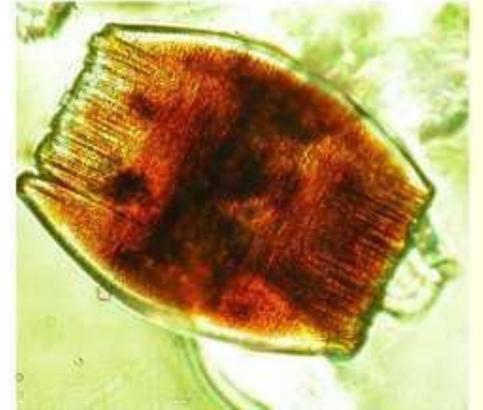
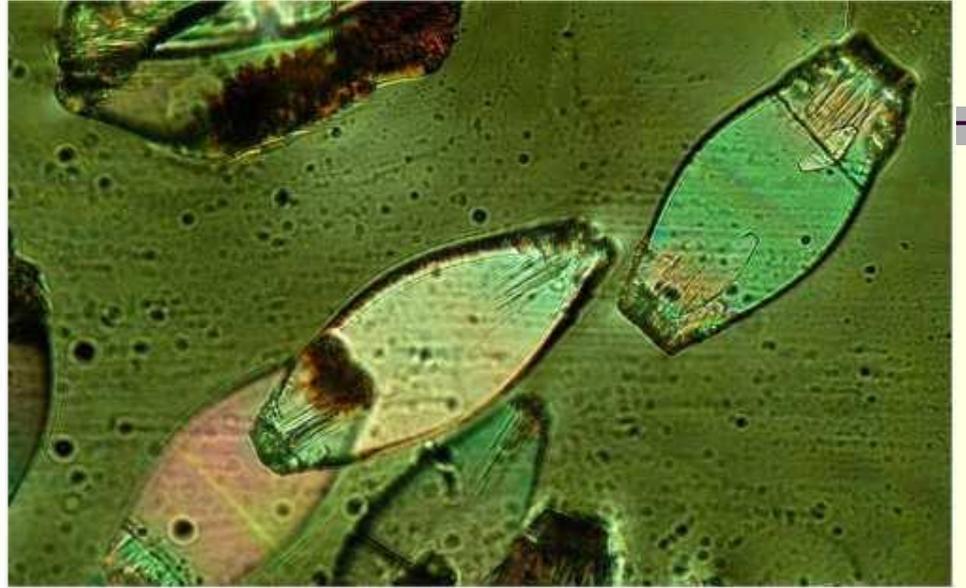
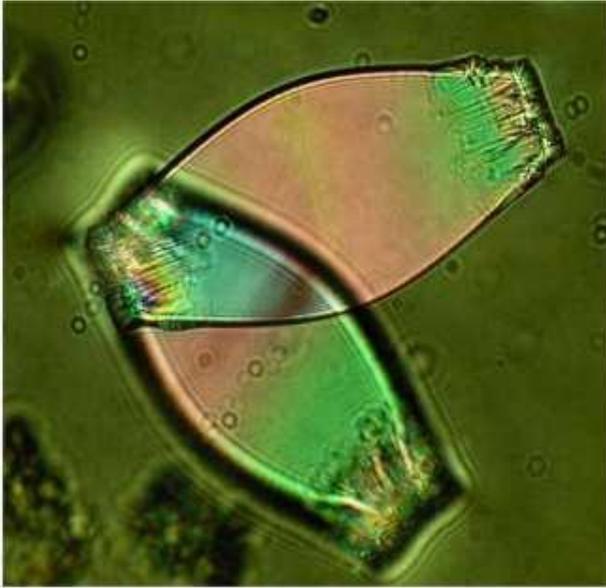
1. Моделирование механизмов излучения, распространения и поглощения света в нанообъектах.
2. Расчет нанолазеров и гибридных систем “зонды + нанолазер”.

## **Теория самоорганизации**

1. Формулировка фундаментальных принципов самосборки наноконструкций.
2. Создание компьютерных алгоритмов самосборки.
3. Разработка вычислительных алгоритмов для качественного анализа моделей самосборки.
4. Моделирование явлений пространственно-временной самоорганизации при создании наноматериалов.

## **Молекулярно-лучевая эпитаксия и нанолитография**

1. Создание тонких металлических пленок, служащих основой высококачественных магнитных материалов.
2. Конструирование базовых элементов наноэлектроники.
3. Создание катализаторов для селективного катализа.





# Лекция 2

# НАНОМАТЕРИАЛЫ

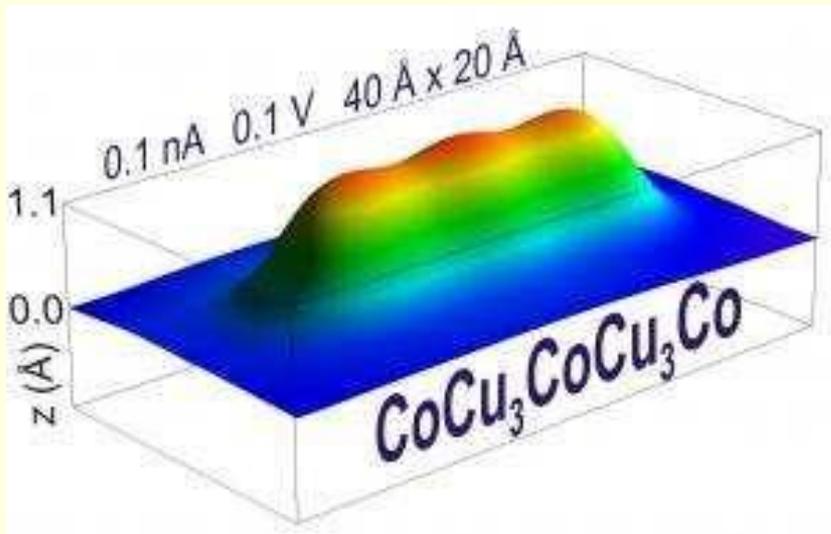
Методы исследования, активного воздействия на них и перспектива применения.

# 1. Нанотехнология...

---

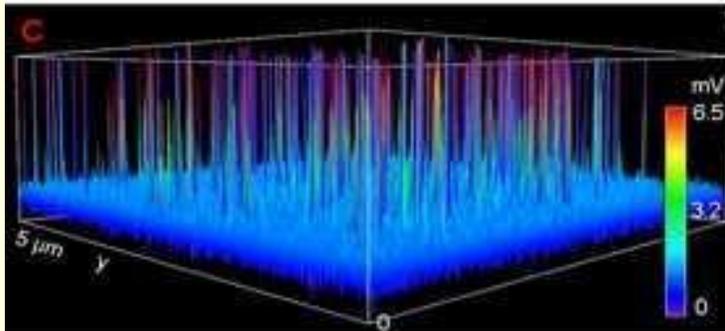
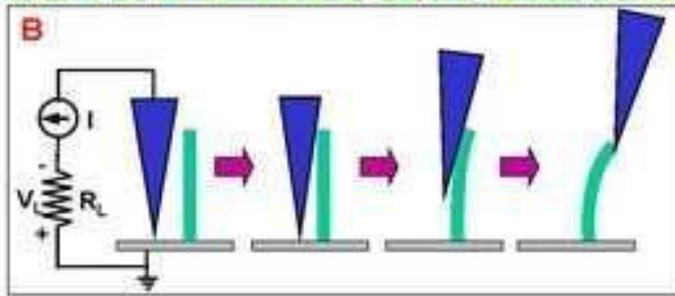
- Молекулярный дизайн, материаловедение
- Приборостроение
- Электроника
- Оптика
- Селективный гетерогенный катализ
- Медицина
- Трибология
- Управляемые ядерные реакции

## 2. Сканирующая туннельная микроскопия.



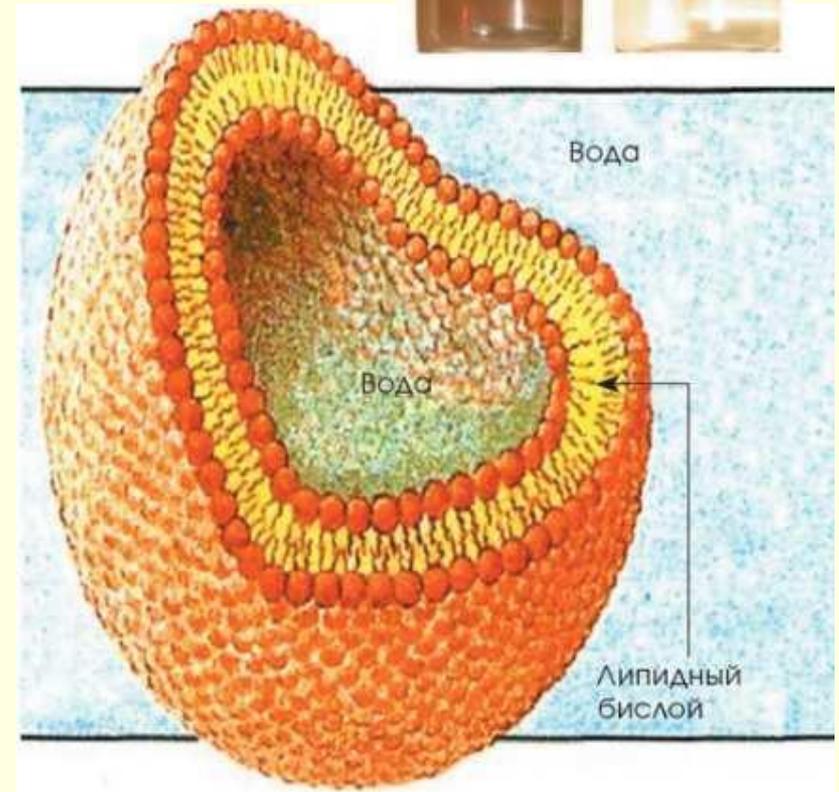
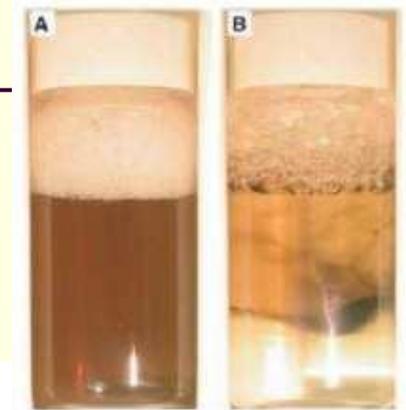
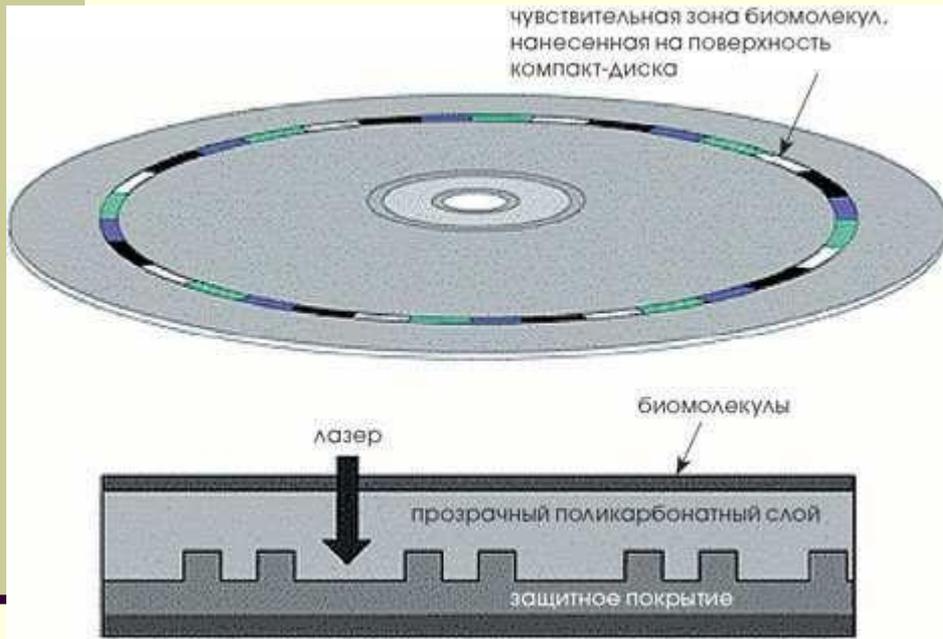
Исследователи из Института Электроники Твердого Тела им. Пауля Друде (Берлин) упорядочили отдельные атомы различных элементов, получив наноструктуры predetermined размера и состава.

# 3. Атомно-силовая микроскопия (AFM).

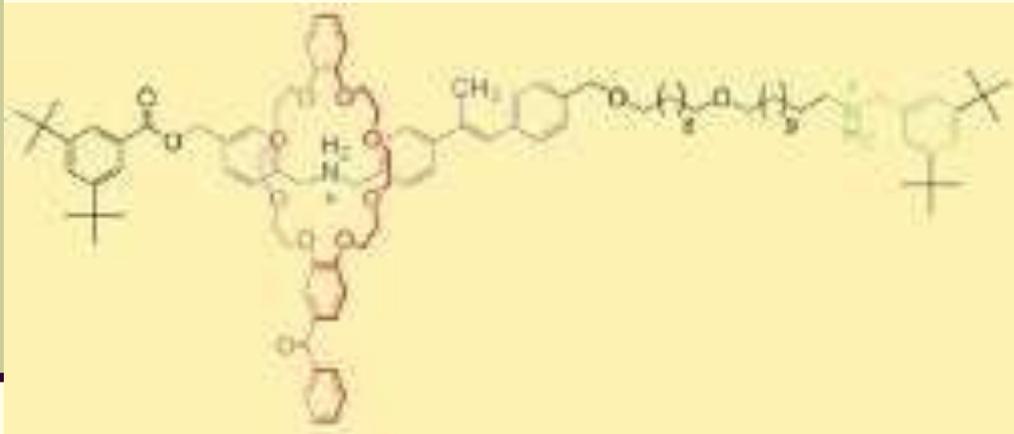


- Исследователи из технологического института штата Джорджия (США) разрабатывают новую технологию питания приборов нанометрового размера, не основанную на использовании громоздких источников, таких, как батареи.
- Материал – нанопроводники ZnO.
- NSF, NASA, DAPRA.

# 4. Медицина, экология, криминалистика.



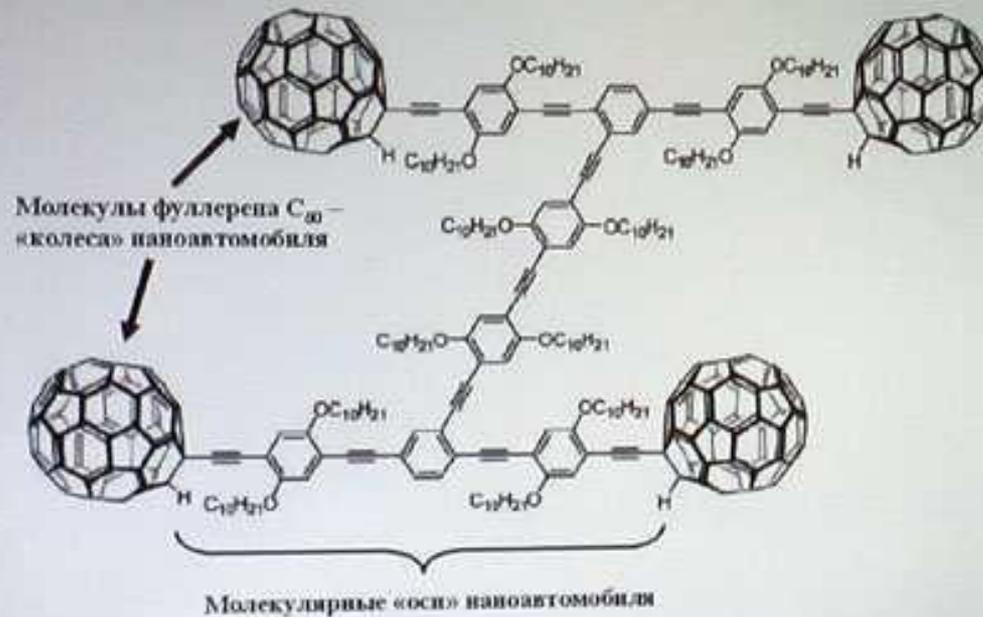
# 5. Демоны Максвелла на наноуровнях бытия.



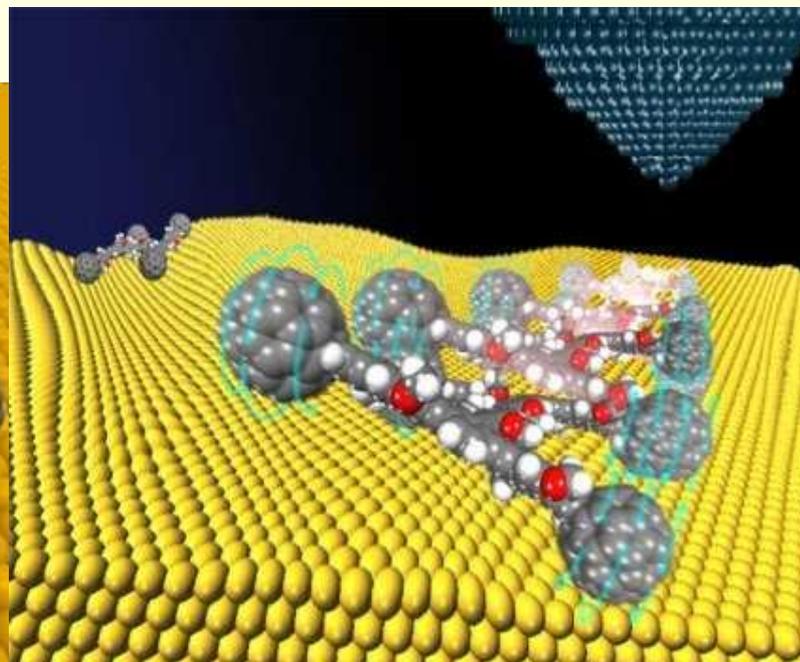
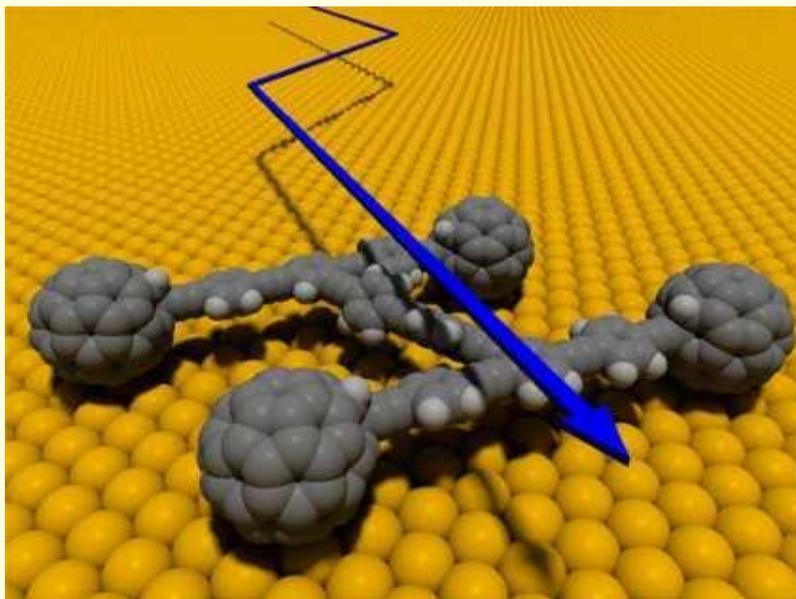
- Наномолекулярный прибор, созданный учеными из Эдинбурга может перемещать фрагменты молекулы в различные положения и приводится в действие светом.

# 7. Наномобиль

Химический конструктор – группа профессора J. Tour  
(Rice University, Houston, Texas, USA)



# 8. Наномобиль.



# 9. Нано-джип.

## Nano Vehicles

### En Route to Solar-Powered Nanocars

Understanding Nanoscale Componentry

Cargo Transport

Fuel

Motor

Sensors/Rebutatory

Wheels

Suspension

Axis/Bearings

Directionality & S

## Motorized Nanocar

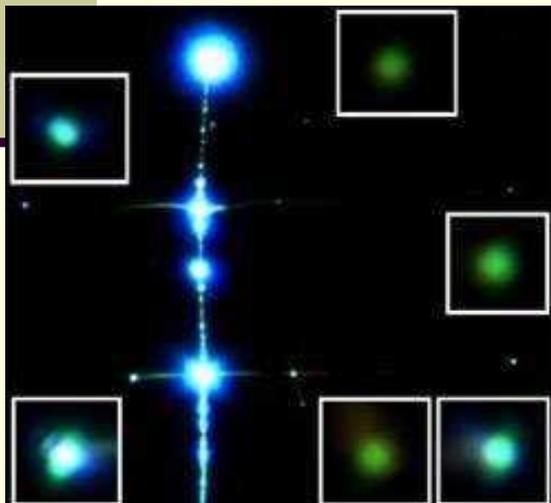
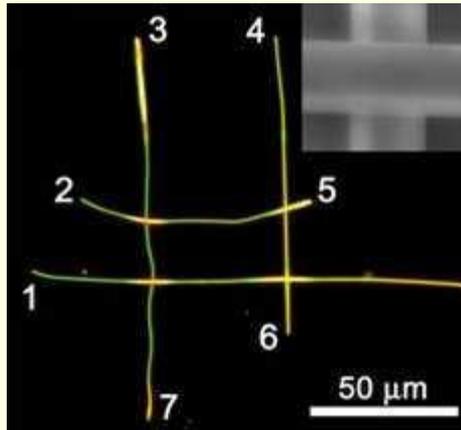
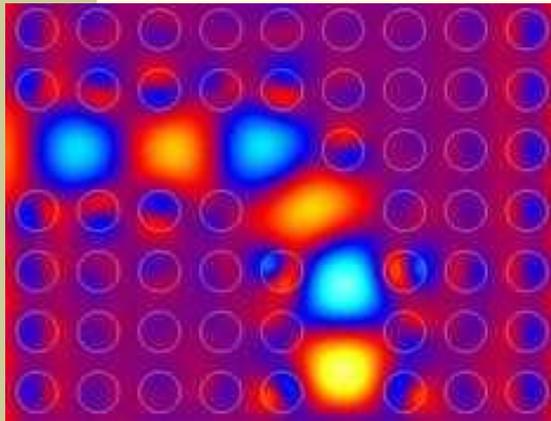
Solar-Powered Engine

Concept

The Engine

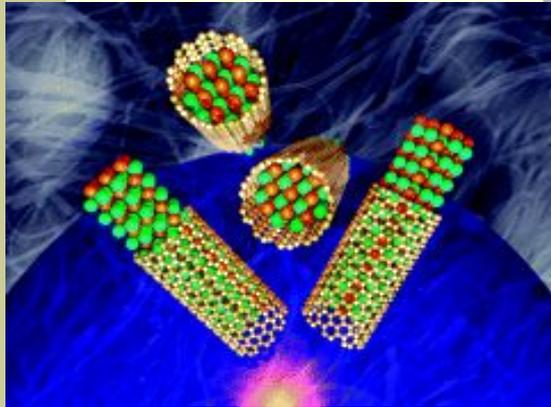
Rolling on Surface: (concept illustration)

# 10. Фотонная электроника.



- Специалисты американской Национальной лаборатории в Беркли (Berkeley Lab) и университета Калифорнии там же (University of California, Berkeley) научились создавать тончайшие оптические проводники и составлять из них необычайно миниатюрные схемы.
- Лидером данного исследования является Пэйдун Ян (Peidong Yang), сотрудник лаборатории.

# 11. FeCo-нанопровод внутри углеродной нанотрубки



(110) – плоскость

↑ Коэрцетивная сила

- Интернациональный коллектив авторов из Мексики, США и Японии в журнале Nano Letters.
- Получение наполненных FeCo углеродных нанотрубок термолизом аэрозолей толуольных растворов ферроцена и кобальтоцена в инертной атмосфере.
- Трансмиссионная электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM)
- Спектроскопия энергетических потерь электронов (EELS)
- Сканирующая электронная микроскопия
- Электронная дифракция
- Рентгенография
- SQUID-магнетометрия.

# 12. Наноалмазы для ВЭЖХ.



12000 МПа, 1200°C

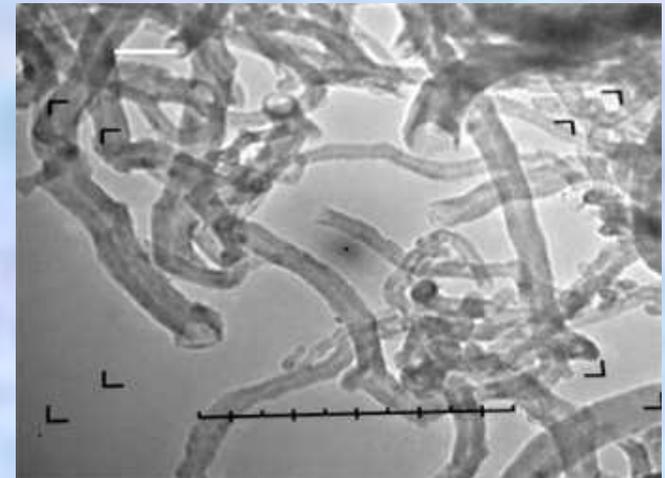
- Павел Нестеренко (Pavel Nesterenko) и его коллеги из МГУ им. М.В. Ломоносова смогли достичь эффективного разделения смесей ароматических углеводородов, используя в качестве неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наноразмерные алмазы.

Спасибо за внимание!

---

# Лекция 3

# Углеродные нанотрубки. Свойства. Методы получения. Применение.



# Свойства

## 1. Механические

Модуль Юнга 1,28-1,8 ТПа

Прочность в 20 раз больше стали

## 2. Делятся на металлические и полупроводящие.

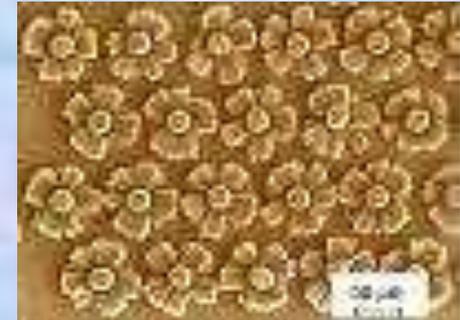
У металлических проводимость 1 млрд  $A/cm^2$

## 3. Магниторезистивные свойства

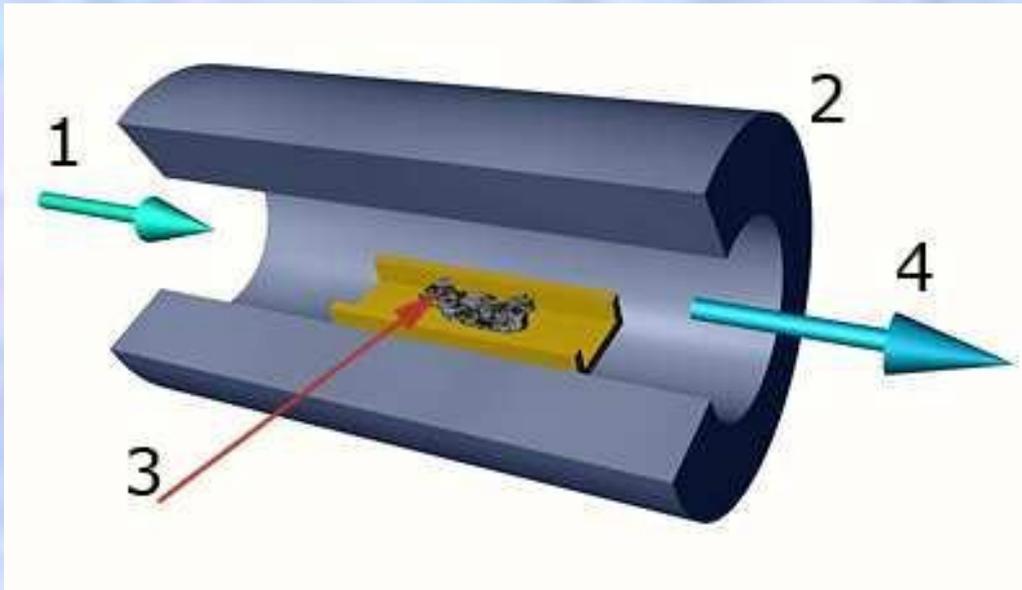
## 4. Способны поглощать большое количество водорода.

# Методы получения

- Лазерное испарение
- Углеродная дуга



- Химическое осаждение паров

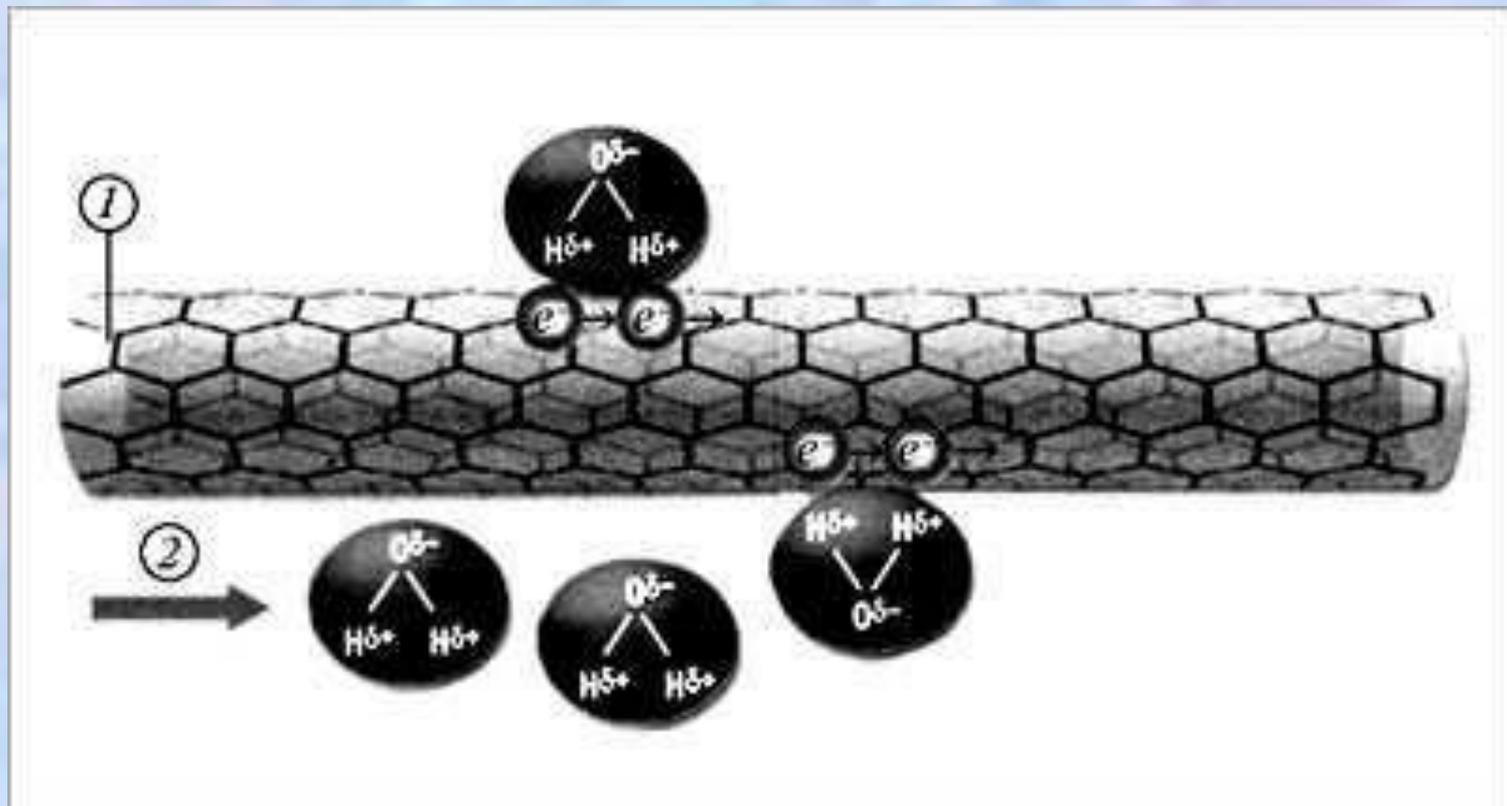


# Применение

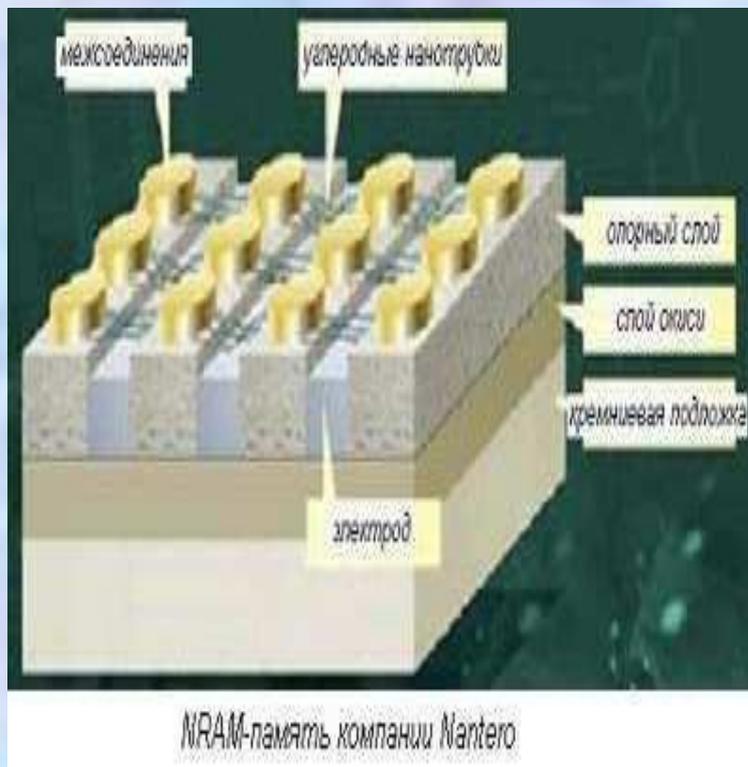
- Полевые транзисторы.  
Возможная тактовая частота терагерц.
- Химические сенсоры.
- Провода, теплоотводы.
- Катализаторы.
- Хранение водорода.

# Генерирование электрического тока в нанотрубке:

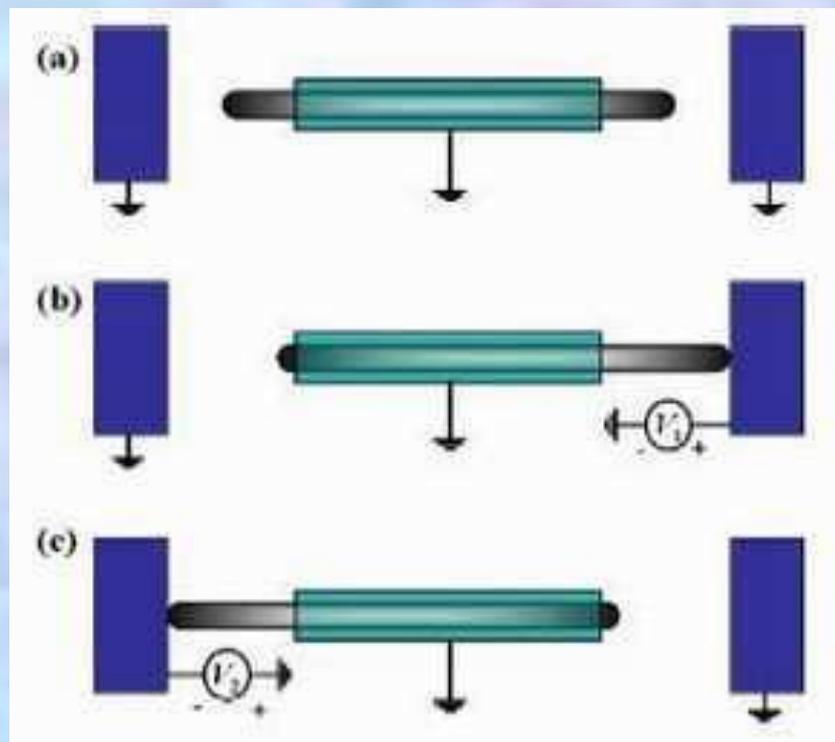
1 – монослойная углеродная нанотрубка; 2 – поток воды



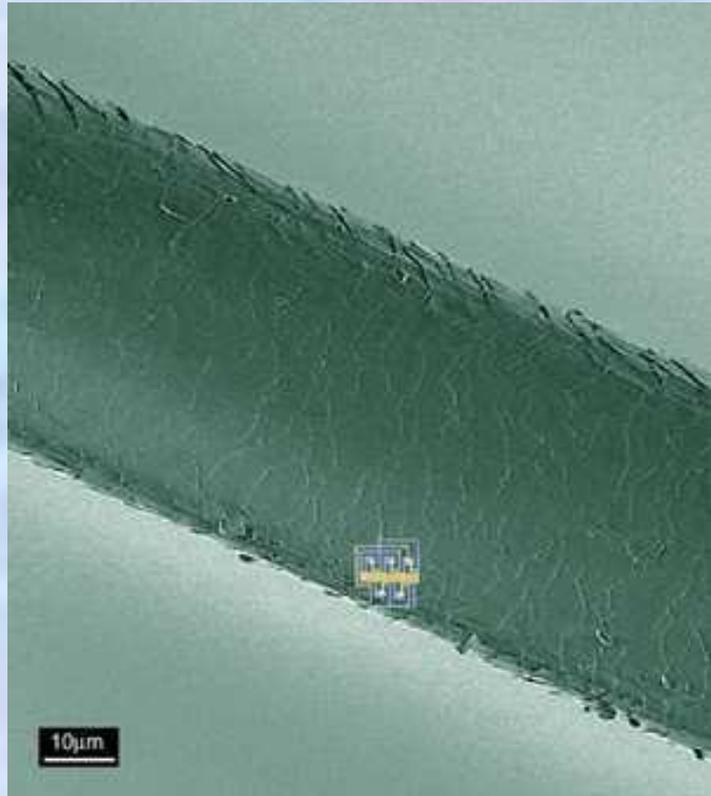
# Чип на базе нанотрубок углерода



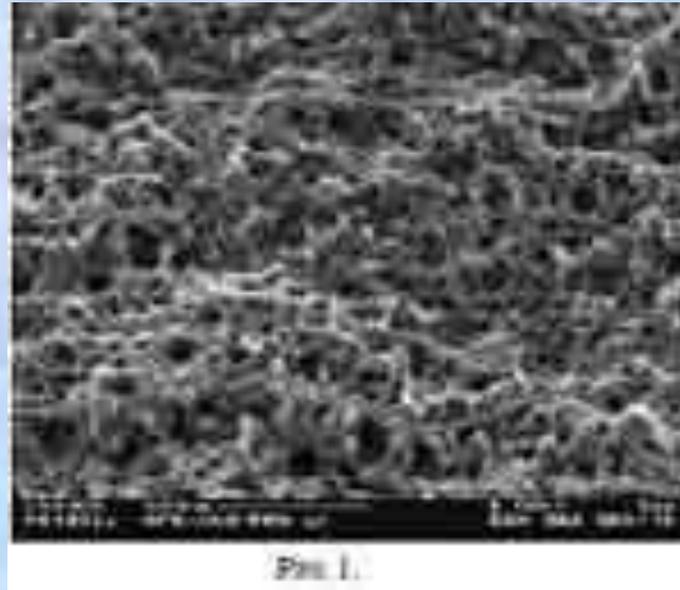
# Память на основе телескопических нанотруб



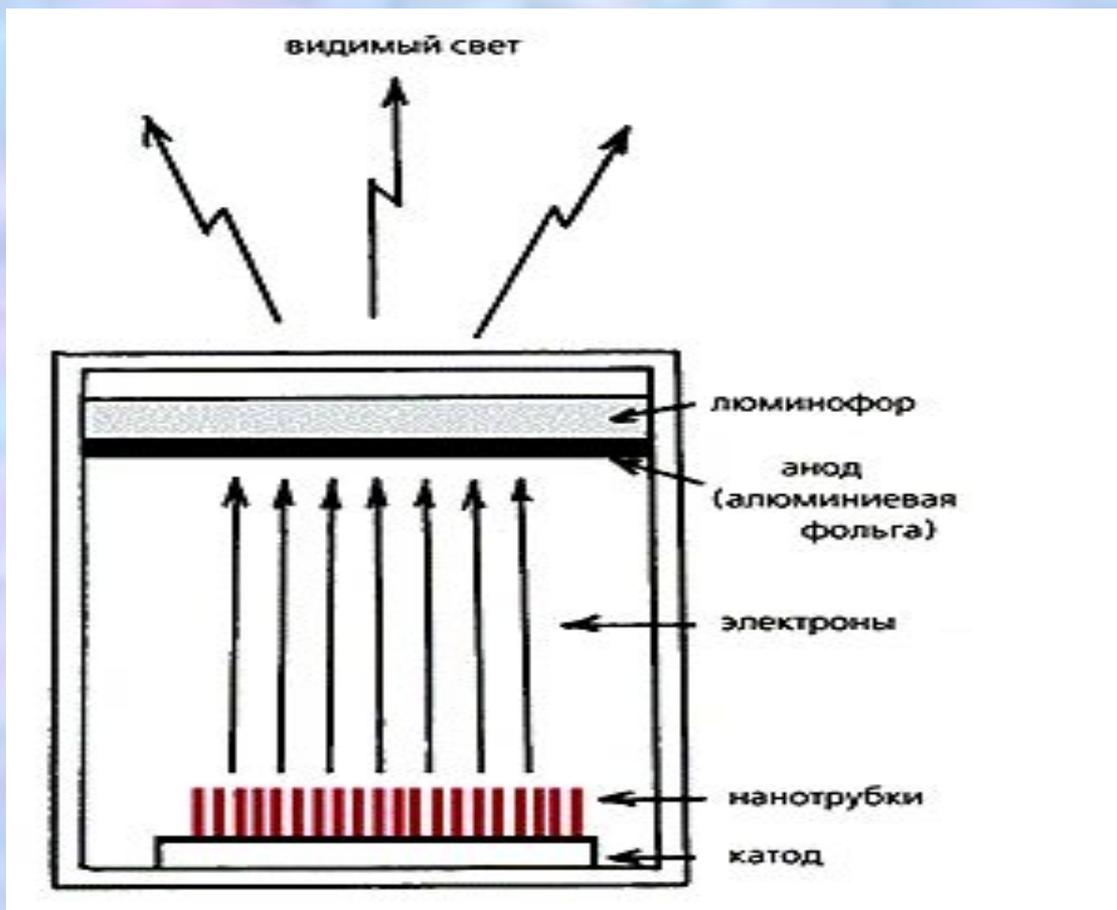
# Электронная интегральная схема



Искусственные мускулы  
В 3 раза сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов



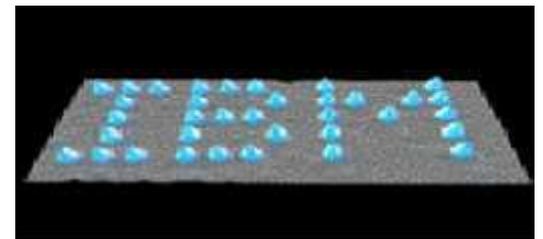
# Тонкий дисплей с матрицей из нанотрубок, зерно изображения порядка микрона



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**

# Лекция 4

# Нанотехнологии в электронике



IBM logo spelled out with 35  
atoms of xenon, 1989

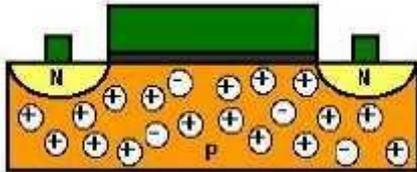
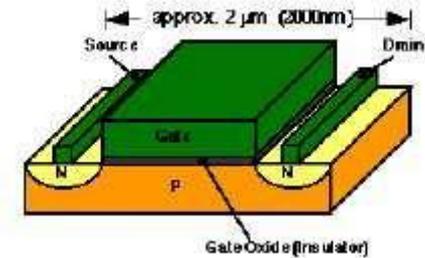
## Semiconductor Industry Association Roadmap for Semiconductors

Year first ship	1995	1997	1999	2001	2003	2006	2009	2012
DRAM (bits/chip)	64M	256M	1G		4G	16G	64G	256G
DRAM chip size (mm <sup>2</sup> )	190	280	400	445	560	790	1120	1580
$\mu$ P transistors/cm <sup>2</sup>		3.7M	6.2M	10M	18M	39M	84M	180M
$\mu$ P chip size (mm <sup>2</sup> )	250	300	340	385	430	520	620	750
Gen. Lithography ( $\mu$ m)	0.35	0.25	0.18	0.15	0.13	0.10	0.07	0.05
Gate Lithography ( $\mu$ m)	0.28	0.20	0.14	0.12	0.10	0.07	0.05	0.035
Oxide thickness (nm)	7-12	4-5	3-4	2.4-3.2	2-3	1.5-2	<1.5	<1.0
Supply voltage (V)	3.3	1.8-2.5	1.5-1.8	1.2-1.5	1.2-1.5	0.9-1.2	0.6-0.9	0.5-0.6
$V_T$ $3\sigma$ variation ( $\pm mV$ )	60	60	50	45	40	40	40	40
Clock (MHz)								
(across chip)	300	750	1200	1400	1600	2000	2500	3000

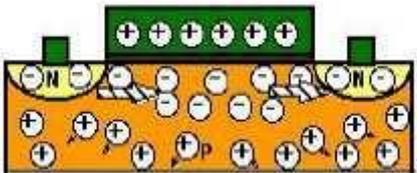
# Проблемы современных микроэлектронных устройств:

- размер элементов приближается к физическому пределу, при котором теряются необходимые свойства;
- процесс литографии достаточно сложен;
- высокое и нерациональное потребление энергии;

# Классический транзистор:

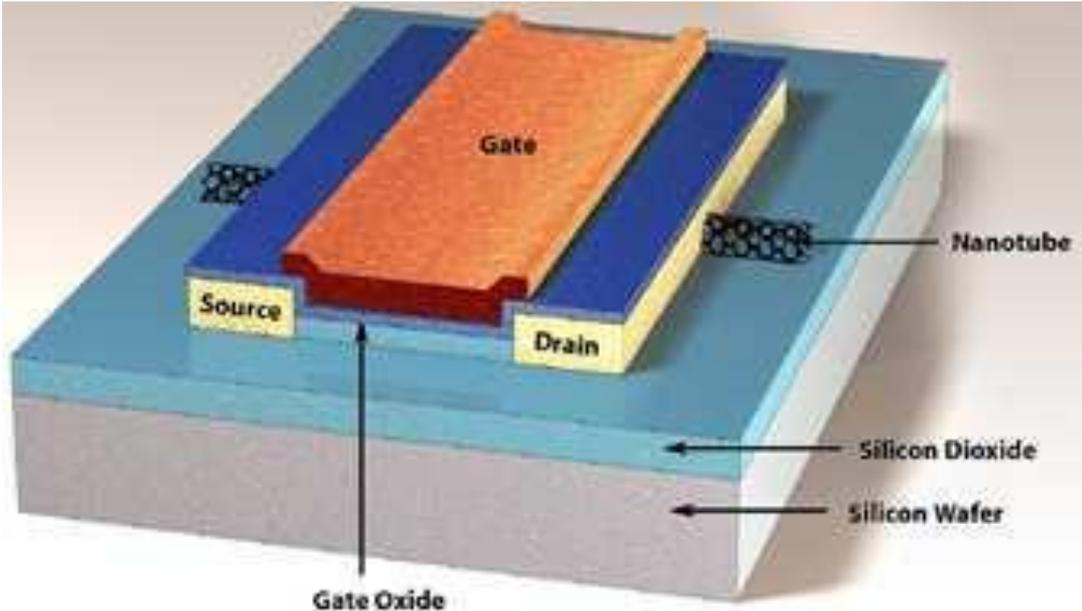


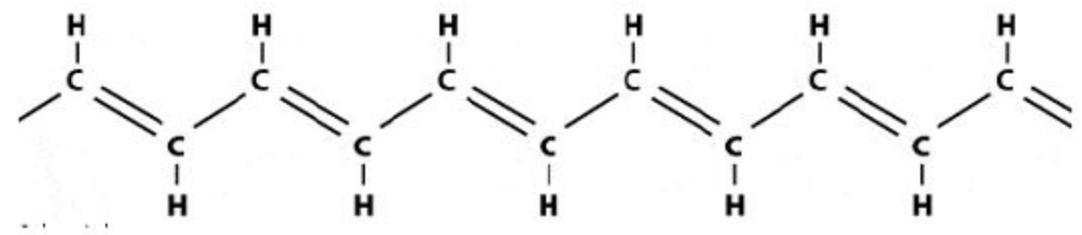
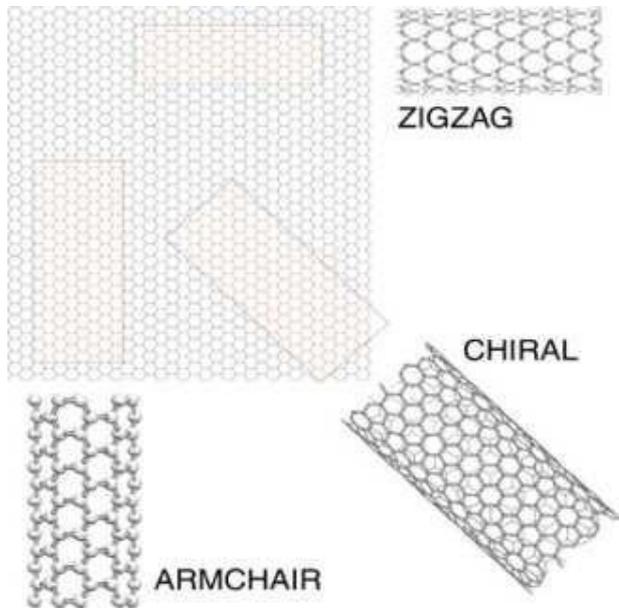
on



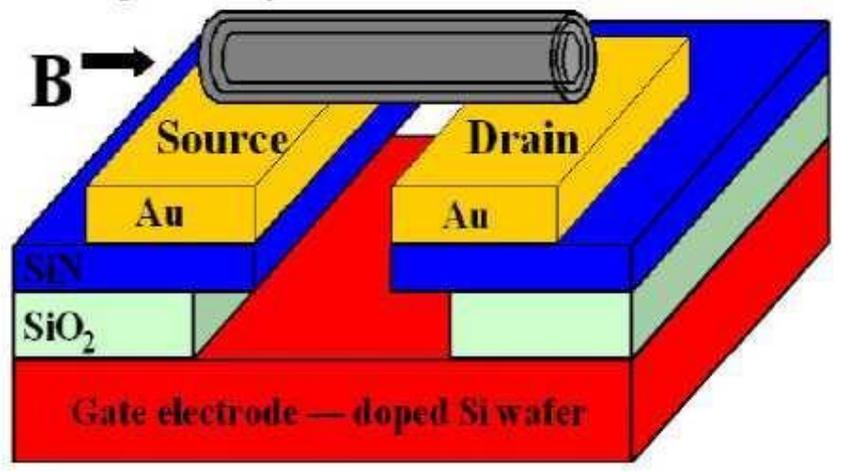
off

# Carbon Nanotube FET

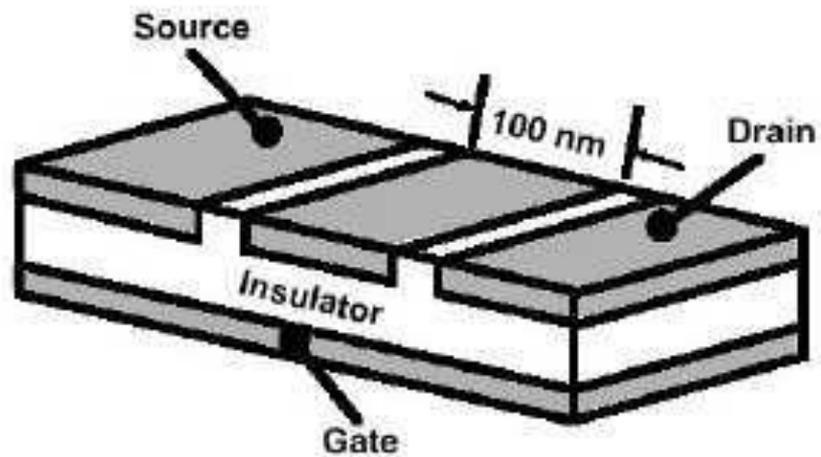
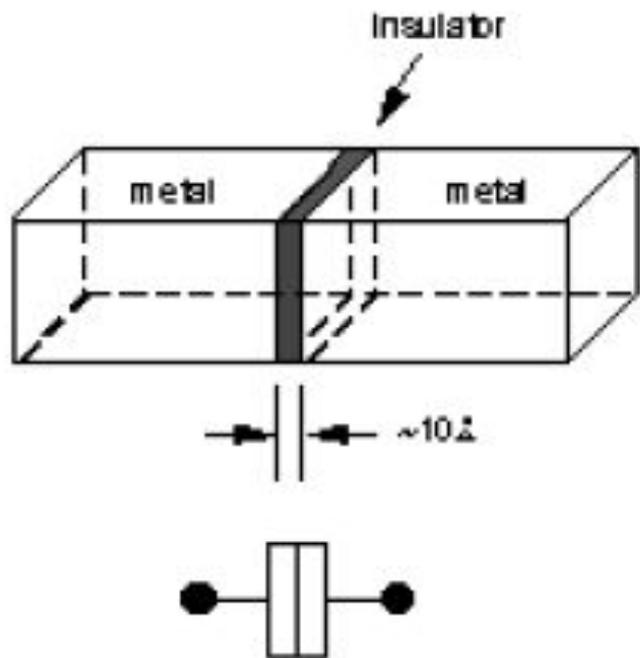




Magnetically tunable nanotube transistors



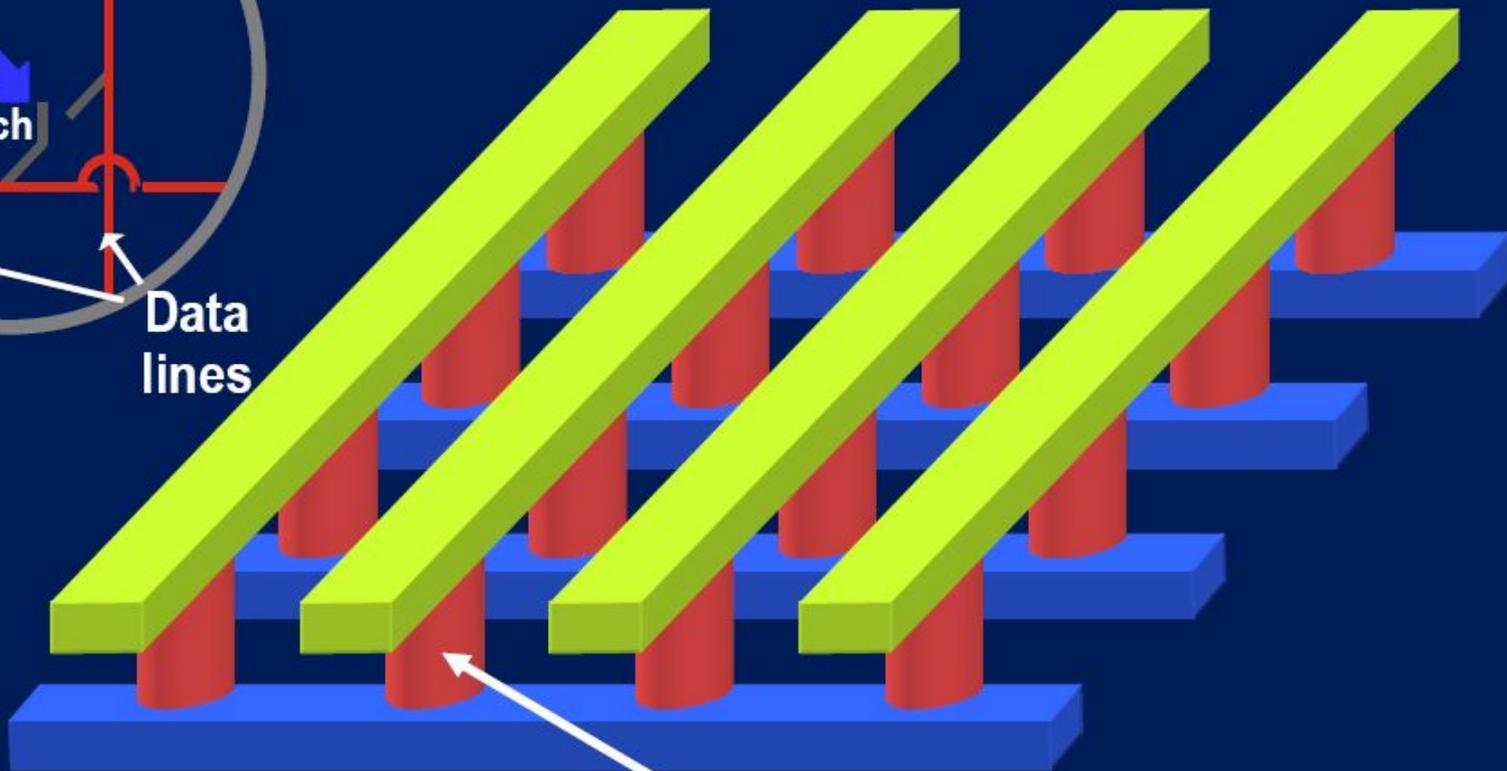
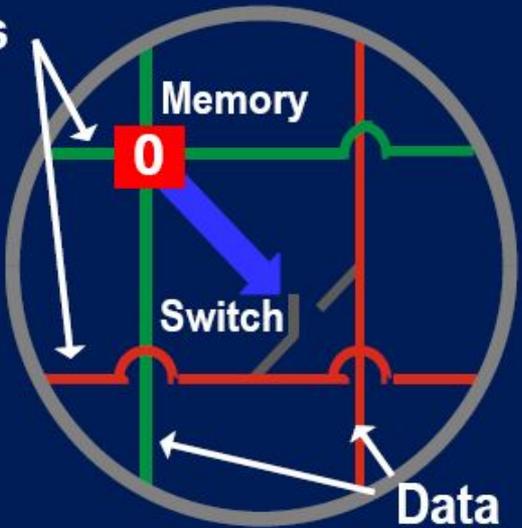
# Одноэлектронные транзисторы



# Ячейки памяти:

## Basic Structure

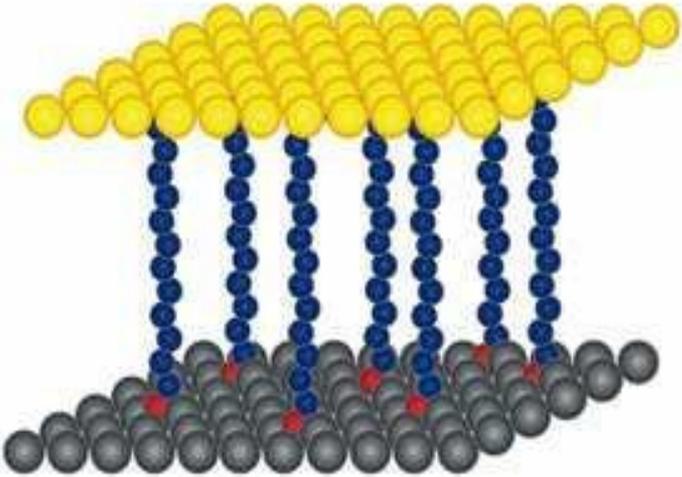
Address lines



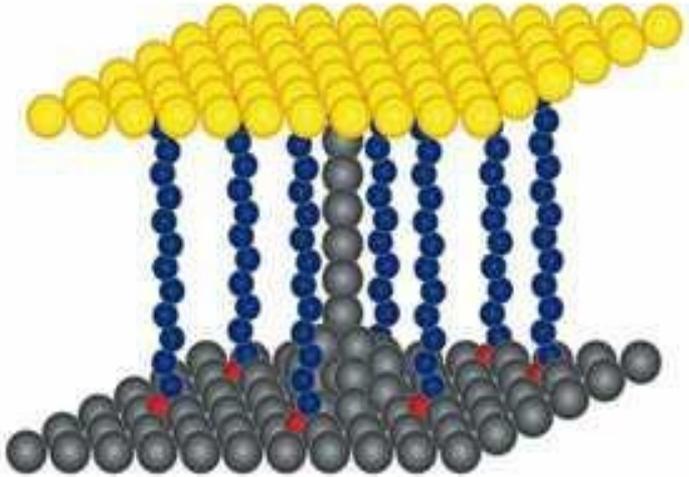
Data lines

Molecules

# Ячейки памяти:



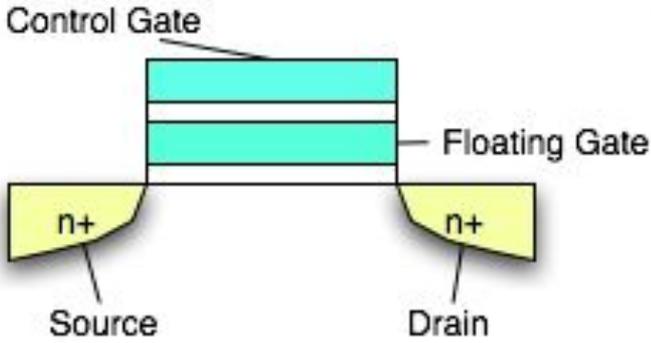
OFF



ON

Au

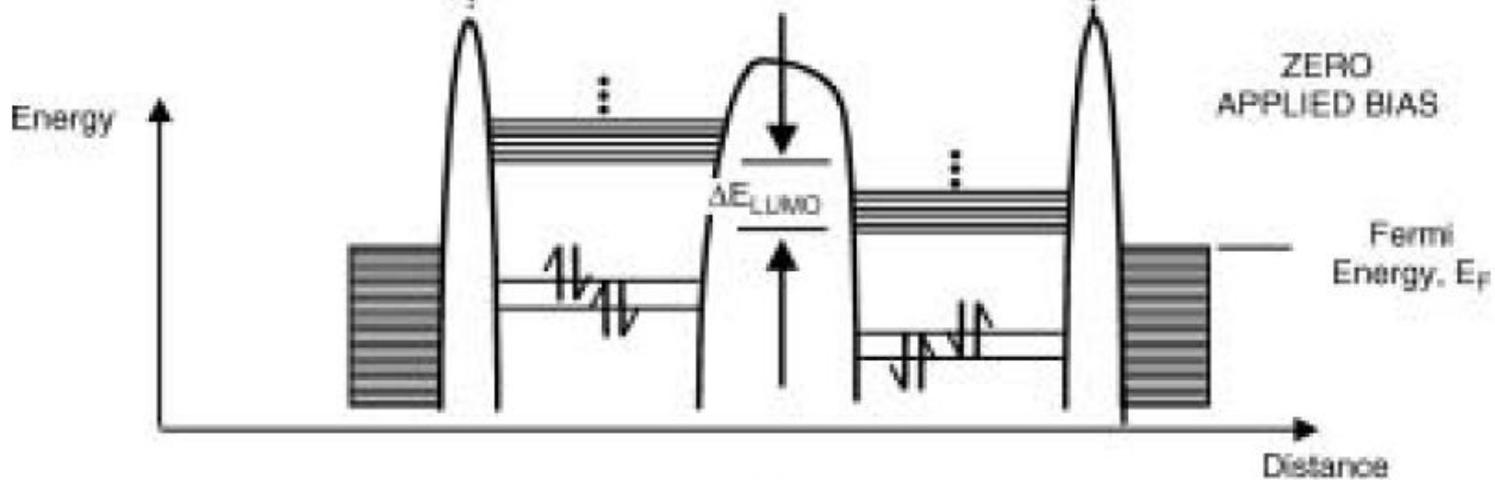
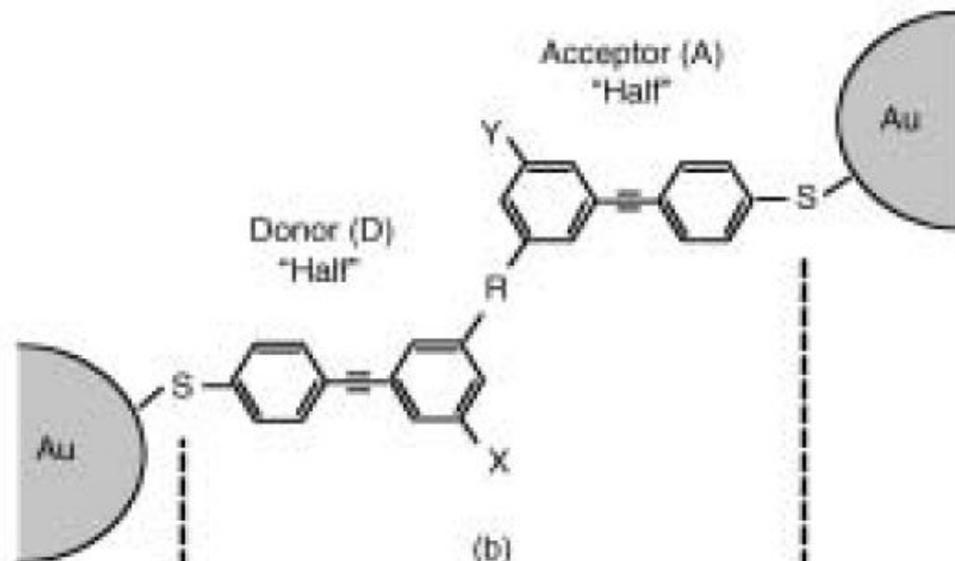
Ag



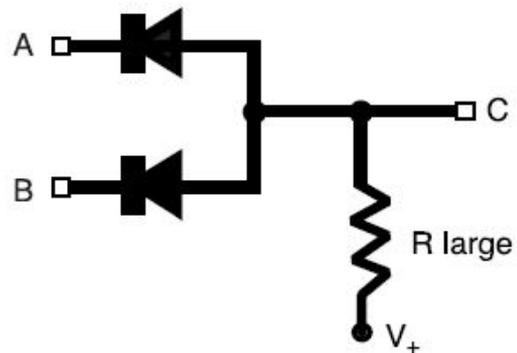
# Молекулярные диоды:



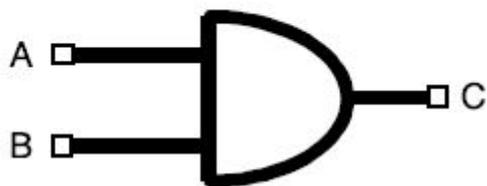
(a)



# Логические схемы:



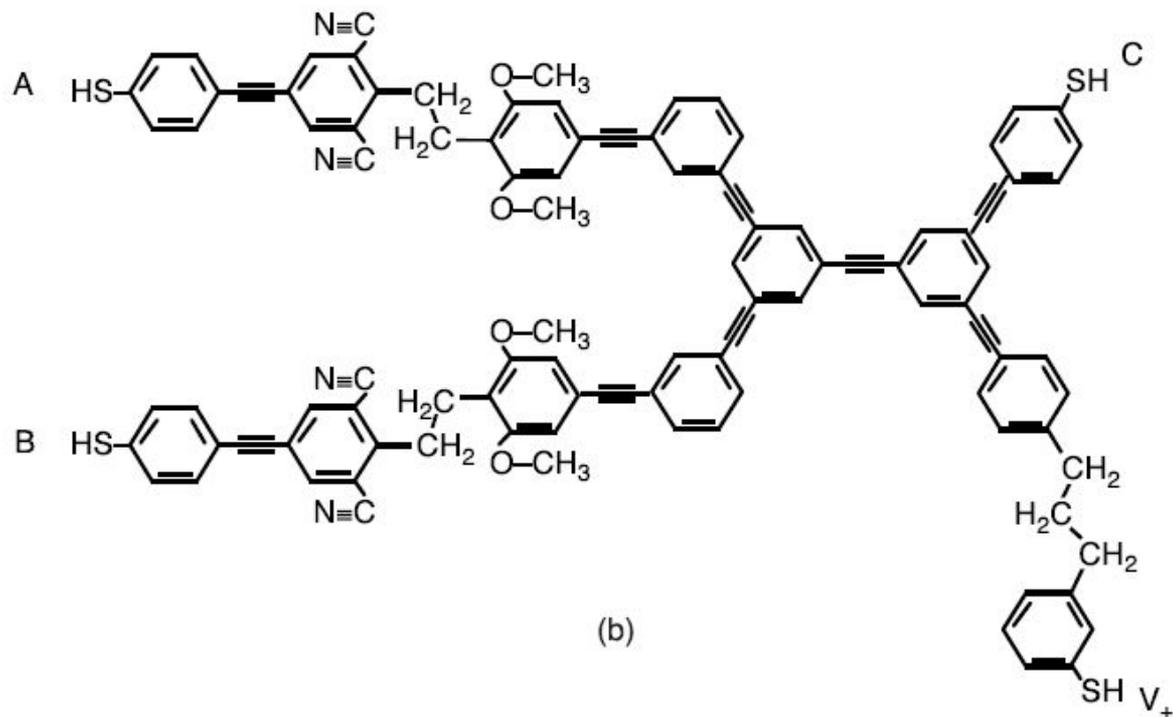
(a)



(c)

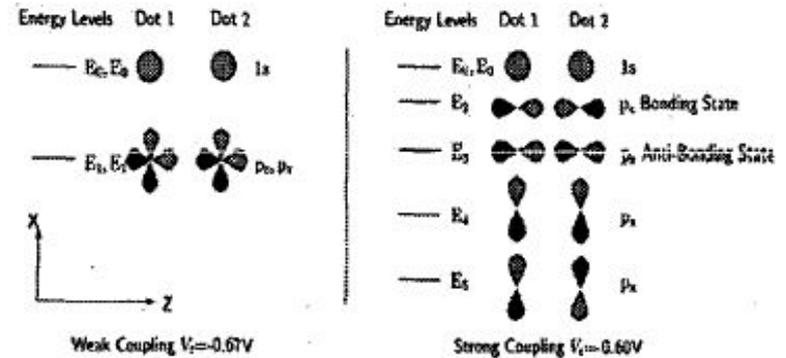
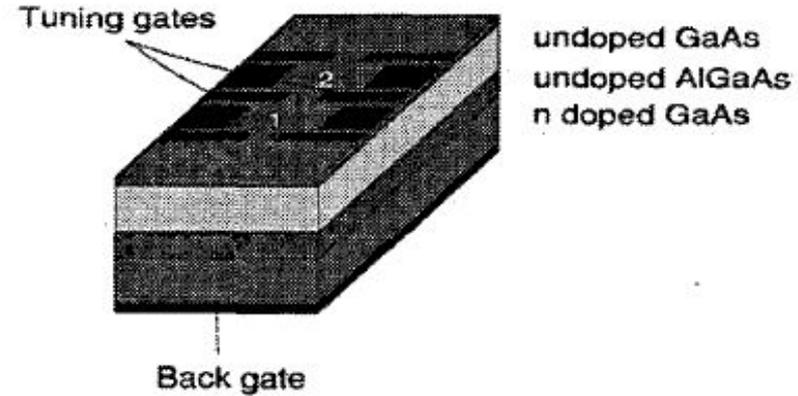
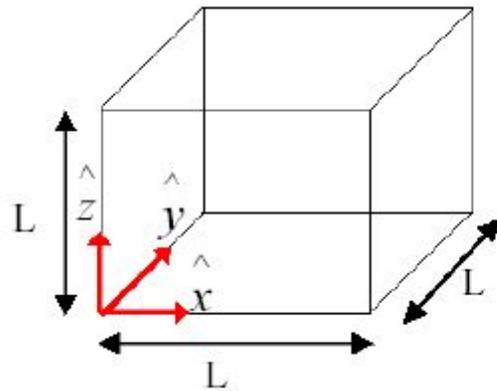
A	B	C
0	0	0
1	0	0
0	1	0
1	1	1

(d)



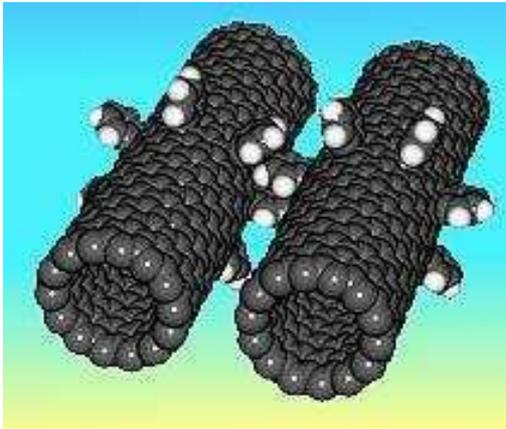
(b)

# Квантовые точки:

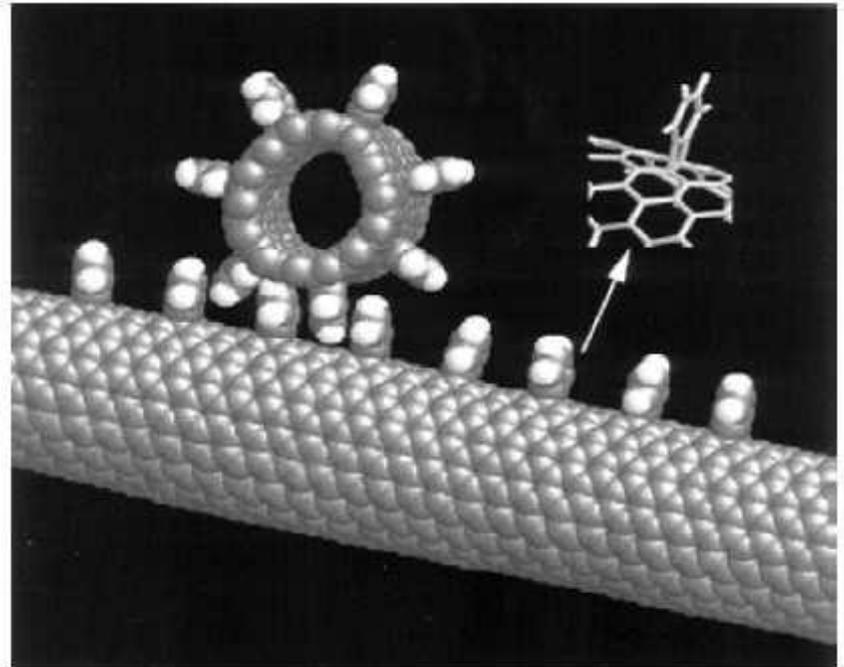
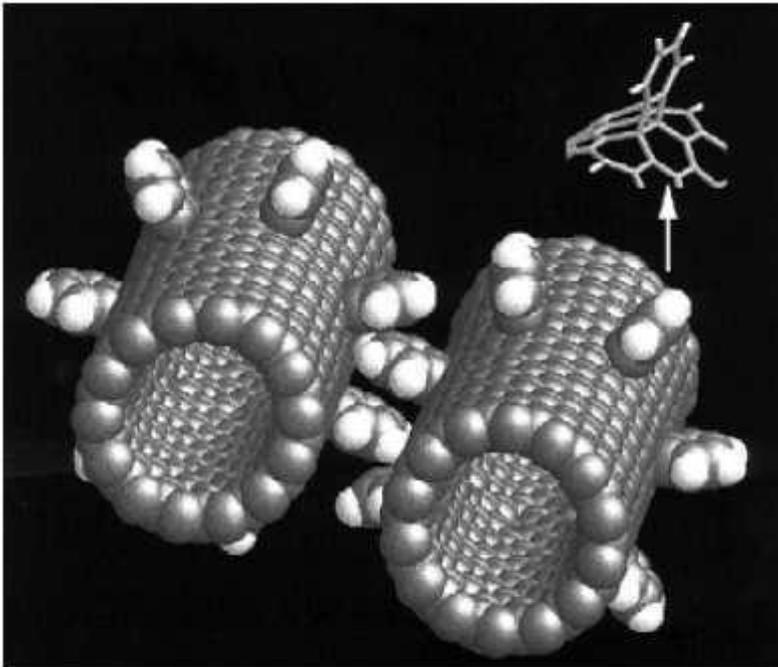


$$E = \frac{\hbar^2(k_{n_x}^2 + k_{n_y}^2 + k_{n_z}^2)}{2m} = \frac{\hbar^2(\pi/L)^2}{2m}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

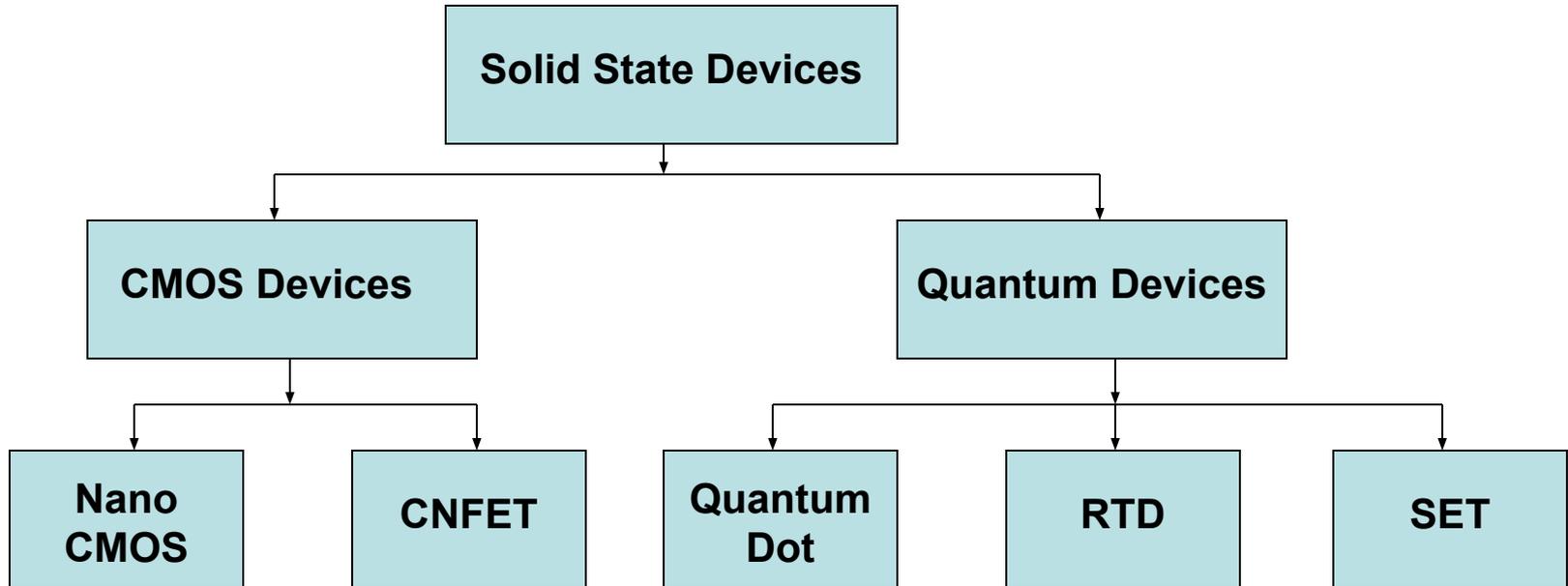
# Механический нанокomпьютер



Впервые механический компьютер разработан Ч. Беббиджем в 1837 г. (дифференциальная машина)



# Вычислительные устройства и устройства хранения информации:



# Источники электрического тока:

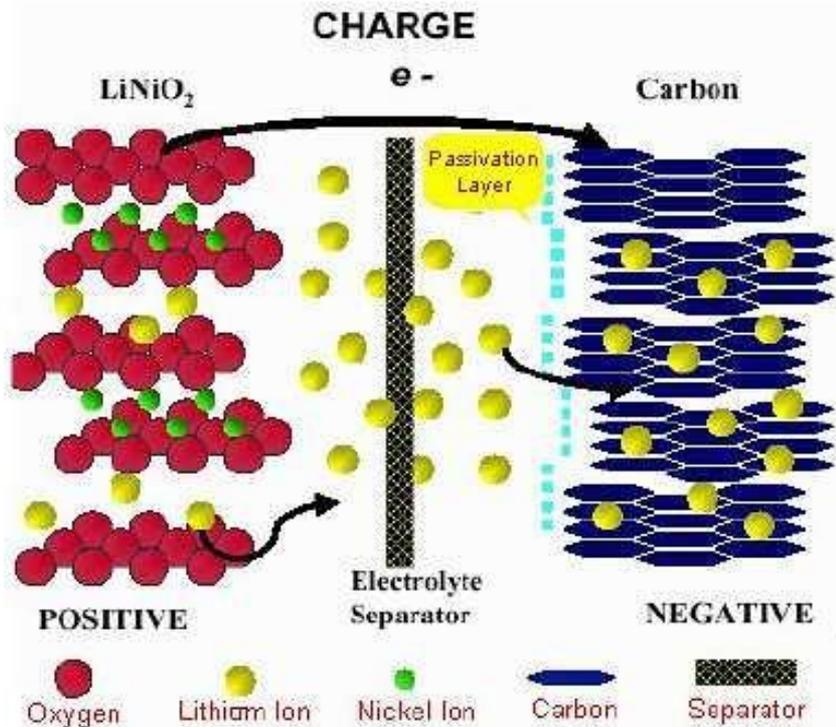


Photo Courtesy of SAFT America

высокая емкость;

большая  
продолжительность жизни;

меньший вес;

низкая цена;

экологическая  
безопасность.

# Лекция 5

Уральский государственный университет  
им. А.М. Горького.

*Химический факультет.  
Кафедра физической химии.*

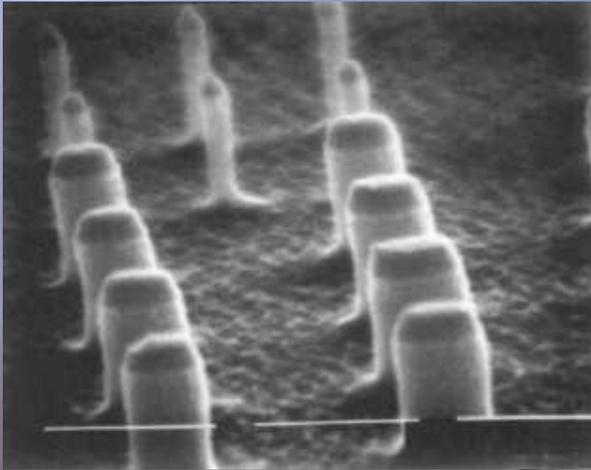


# Квантовые точки

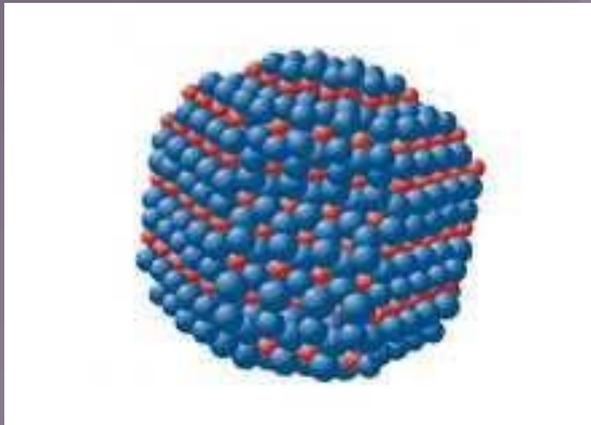
# Термин квантовая точка

- Квантовая точка — наноразмерная частица проводника или полупроводника. Её размер должен быть настолько малым, чтобы были существенны квантовые эффекты. Это достигается, если кинетическая энергия электрона, обусловленная неопределённостью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических величин. Исторически первыми квантовыми точками были нанокристаллы селенида кадмия.

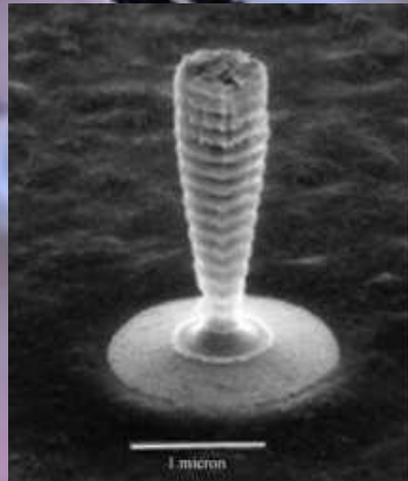
# Примеры



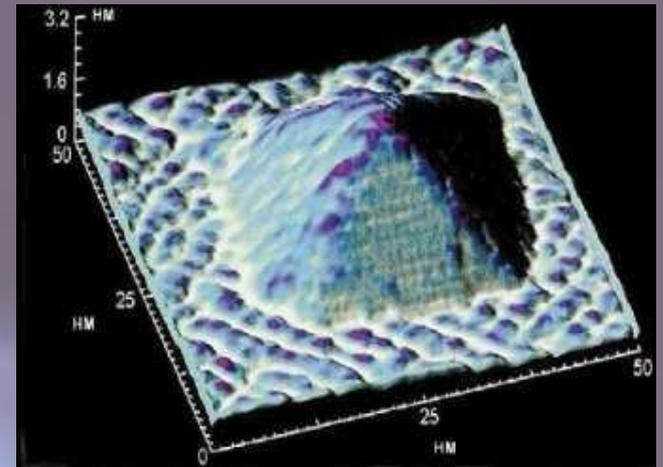
Сканирующая электронная микрофотография наноструктур различного размера из арсенида галлия, содержащая квантовые точки.



Нанокристалл селенида кадмия диаметром всего в пятнадцать атомов



Полупроводниковый конический фотонный канал в качестве квантовой точки



Германиевая квантовая точка на кремниевой основе Si<sub>001</sub>  
76

# Свойства

- Электрон проводимости в нанокристалле ведёт себя как электрон в трёхмерной потенциальной яме, он имеет множество стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними:

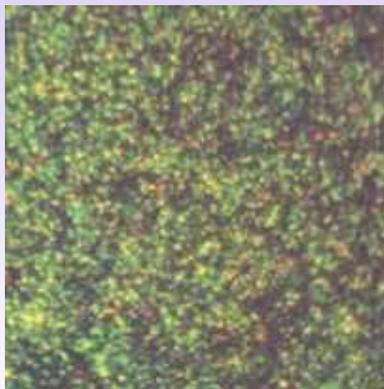
$$\frac{\hbar^2}{2md^2}$$

$d$  — характерный размер точки

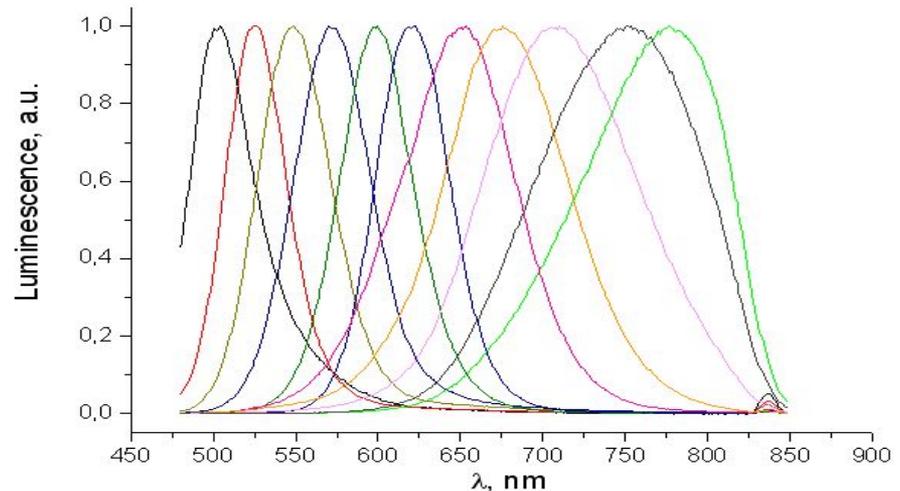
$m$  — эффективная масса электрона на точке

(точное выражение для уровней энергии зависит от формы точки).

- Аналогично атому, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки излучается фотон. Возможно также получить излучение от перехода между более низколежащими уровнями (люминесценция). В отличие от атомов, частотами переходов легко управлять, меняя размеры кристалла.
- Люминесценция кристаллов селенида кадмия с длиной волны определяемой размером кристалла была первым наблюдением квантовых точек.

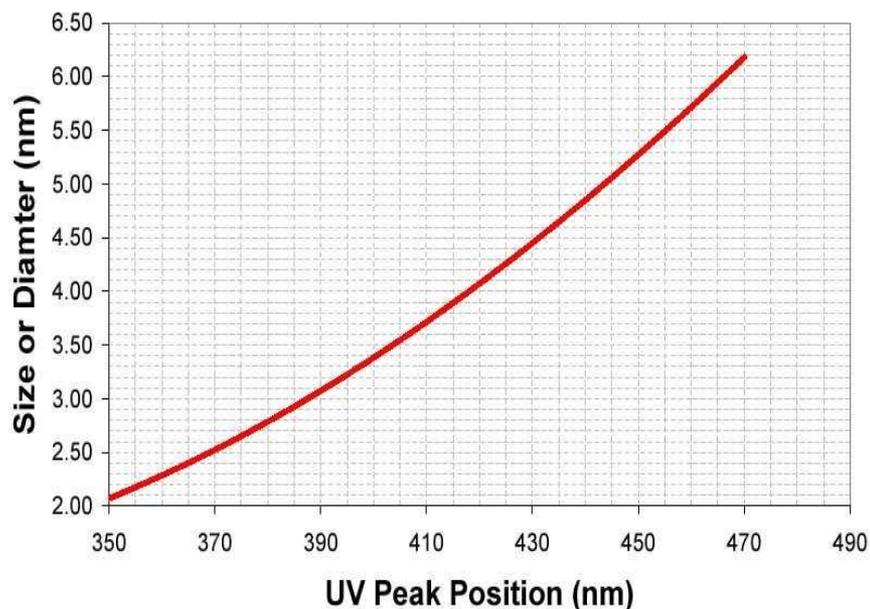


Так выглядит скопление разных квантовых точек, облучаемых лазером

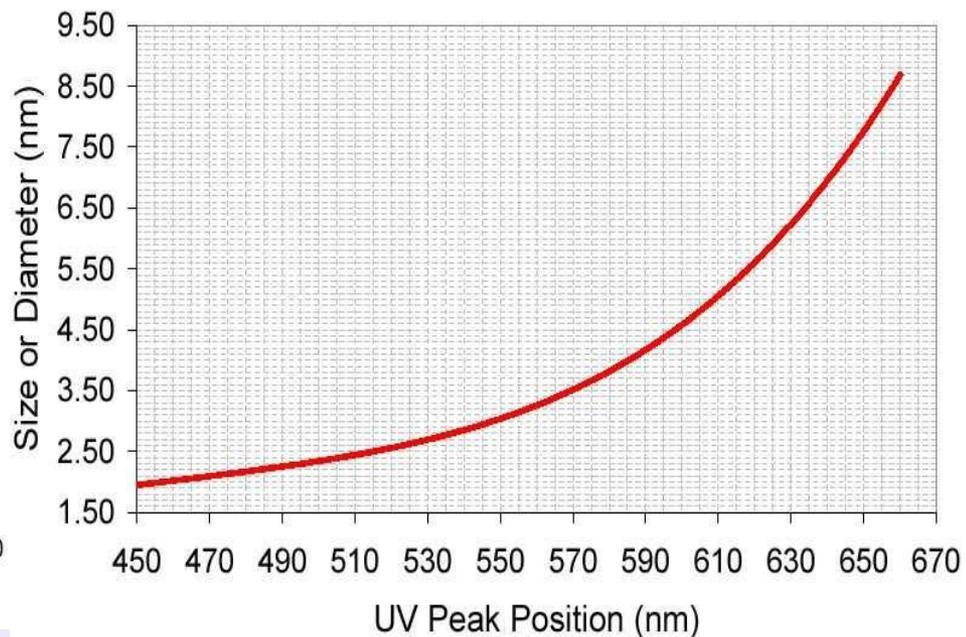


# Зависимости длины волны испускаемого излучения от размеров квантовой точки для частиц селенида и сульфида кадмия

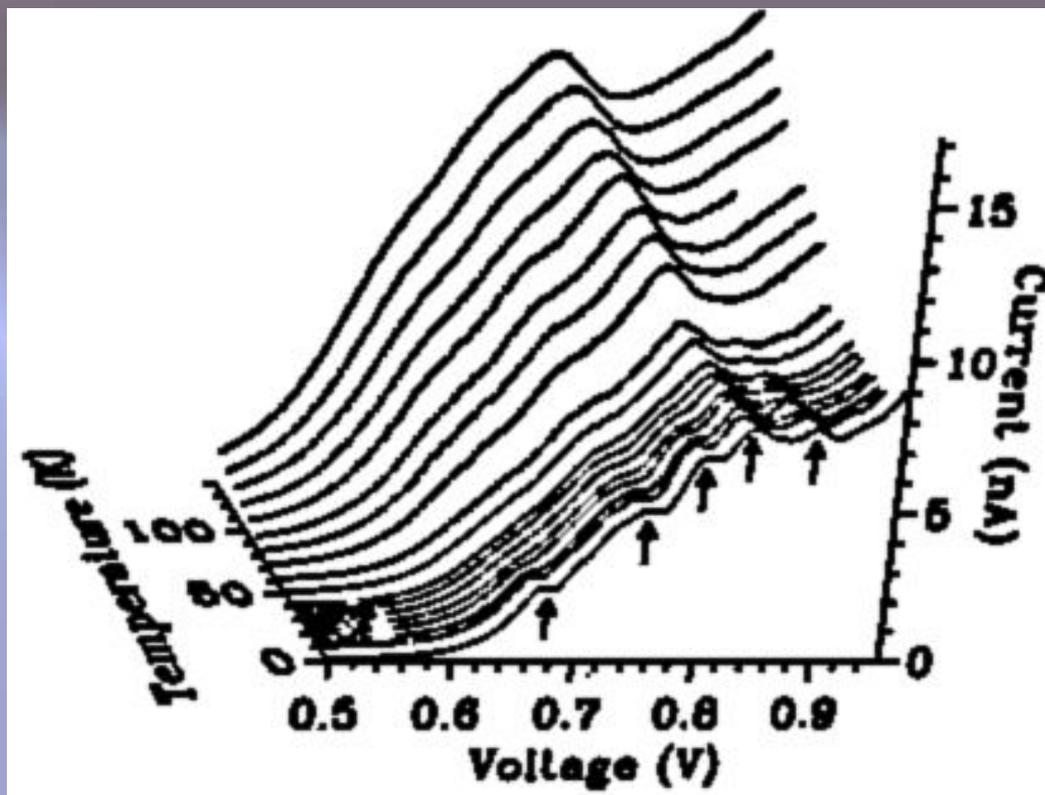
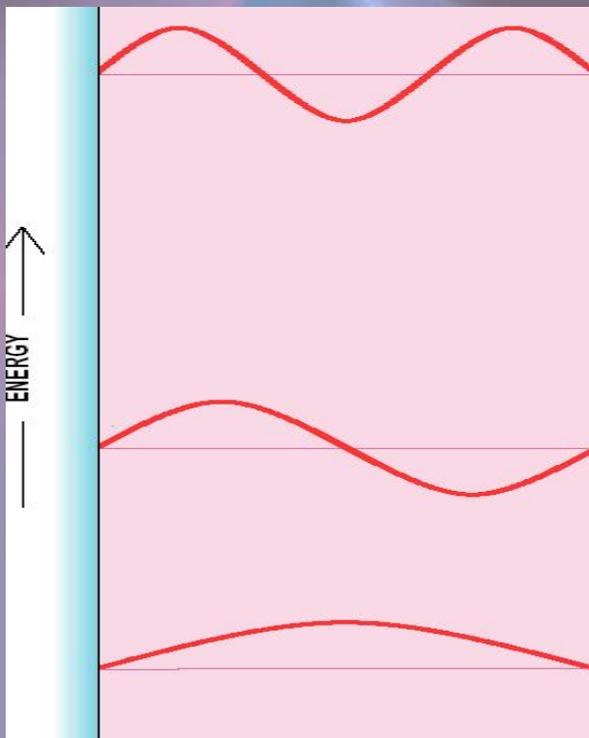
### Sizing Curve for CdS Nanocrystals



### Sizing Curve of CdSe Nanocrystals

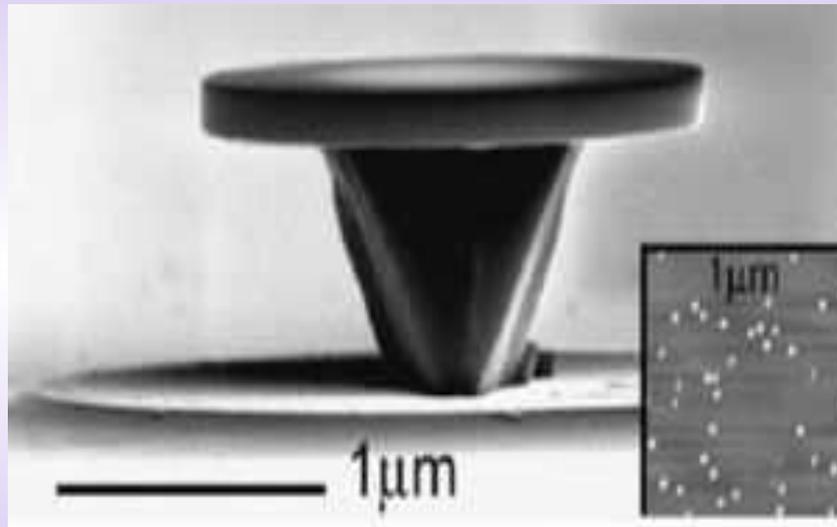


- На приведённой для квантовой точки из GaAs вольт-амперной характеристике, видно резонансное туннелирование при переходе на различные дискретные состояния.



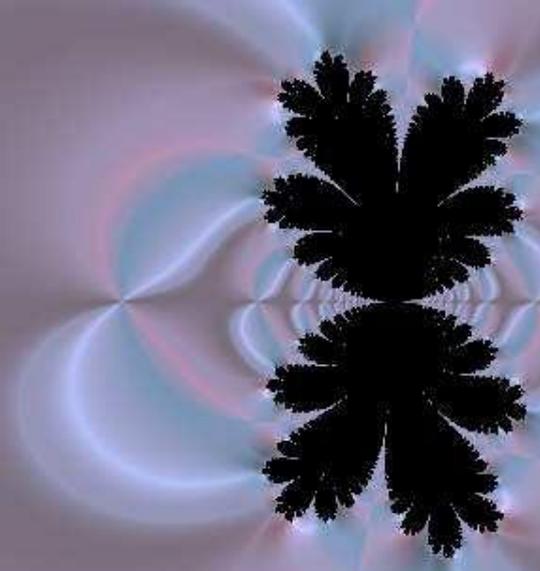
# Перспективы применения и реальное воплощение

- Нанoeлектронный лазер



микродисковый лазер из слоя арсенида индия на поверхности арсенида галлия. Различие кристаллической структуры двух веществ приводит к образованию островков арсенида индия размером около 25 нм, которые и служат квантовыми точками. Затем, с помощью травления, были получены диски диаметром 1.8 мкм на колоннах из арсенида галлия, содержащие около 130 квантовых точек.

- Размер диска выбирался таким образом, чтобы создать эффект «шепчущей галереи», когда инфракрасный свет с длиной волны около 900 нм распространяется вдоль края диска. В этой резонансной области содержится около 60 квантовых точек, которые и образуют лазер. Испускание света вызывается освещением на другой, нерезонансной длине волны.

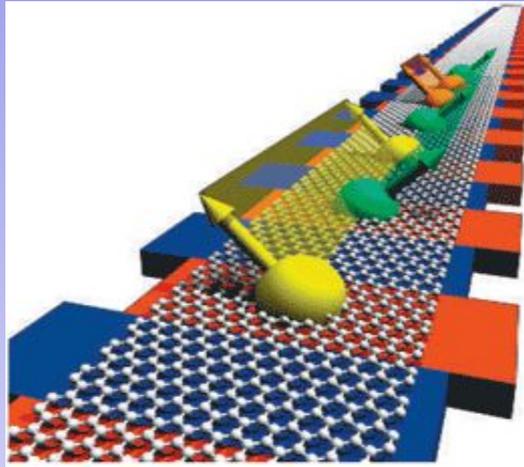


# РНК-терапия с помощью самонаводящихся квантовых

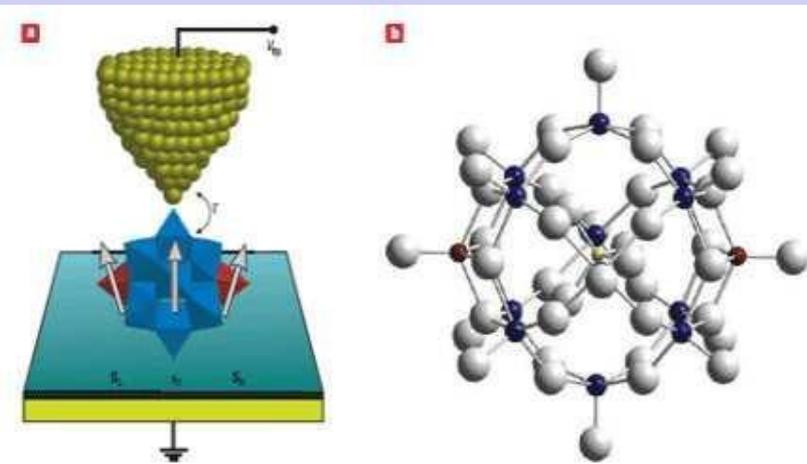
## точек

- В качестве основного компонента новой платформы используются имеющиеся в продаже квантовые точки с полиэтиленгликольным покрытием, испускающие свет в ближнем инфракрасном диапазоне, для которого кожа и другие ткани человеческого организма относительно прозрачны.
- Покрытие из ПЭГ делает квантовые точки биосовместимыми, а также позволяет присоединить к ним хоминг-пептиды (малые белки, избирательно связывающиеся с определёнными рецепторами в клетках) и малые интерферирующие РНК. Если, к примеру, мишенью пептида является клетка раковой опухоли, а молекула РНК останавливает выработку какого-либо важного для развития опухоли белка, такие частицы могут стать эффективным средством борьбы с опухолью и одновременно — её визуализации81

# Квантовые точки — один из главных кандидатов для представления кубитов в квантовых вычислениях.



- Схематическое изображение спиновых кубитов в наноленте из графена. Синим цветом изображены «барьерные электроды», разделяющие наноленту на квантовые точки; красным цветом – электроды, посредством которых осуществляется контроль взаимодействия между кубитами.



- Схематическое изображение молекулы полиоксометалата  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2$ , отделенной диэлектрическим туннельным барьером от металлического проводника и связанной за счет туннельного взаимодействия  $G$  с иглой туннельного микроскопа. Левая и правая стрелки обозначают спины, локализованные в пирамидах  $\text{VO}_5$  (красный цвет), а центральная стрелка – суммарный спин делокализованных валентных электронов октаэдров  $\text{MoO}_6$  (синий цвет)

# Заключение

- Квантовые точки являются ещё не достаточно хорошо изученным объектом нанотехнологии. Несмотря на заманчивые идеи применения этих объектов в современной науке и жизни, до массового использования квантовых точек всё же ещё очень далеко.
- Кроме того внедрение таких технологий как квантовые вычисления и наномедицина поднимают множество самых разных этических проблем. Так например, создание квантового компьютера поставит под удар все существующие ныне системы конфиденциального обмена данными, не говоря уже про наномедицину. Вспоминая термин «мирный атом», человек невольно задумывается, что такое нанотехнология – панацея или «новая Хиросима»?...

**Спасибо за внимание!**

# Лекция 6



***Применение  
нанотехнологий в  
медицине***

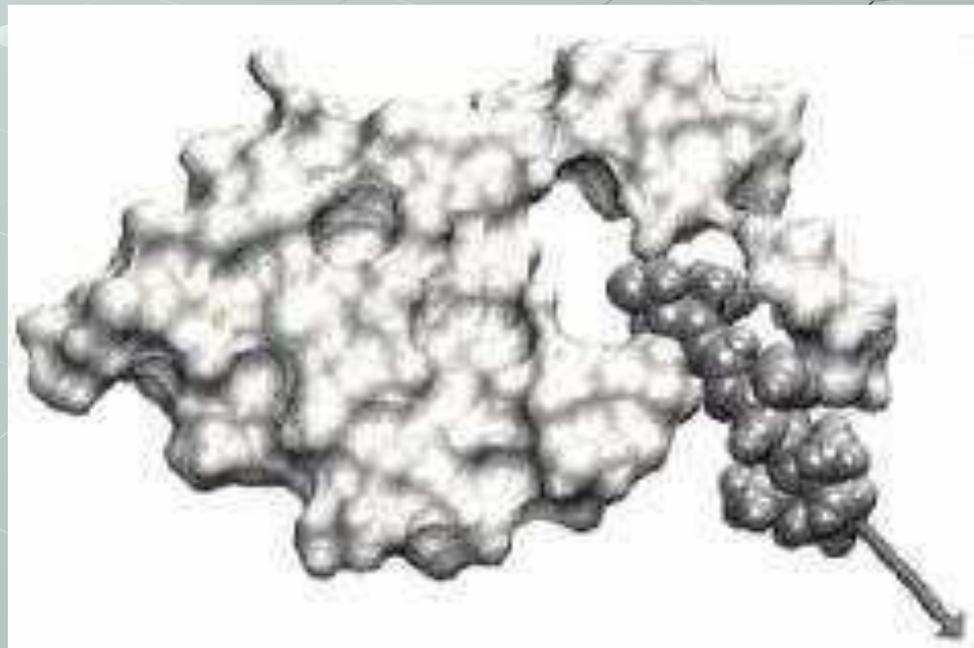
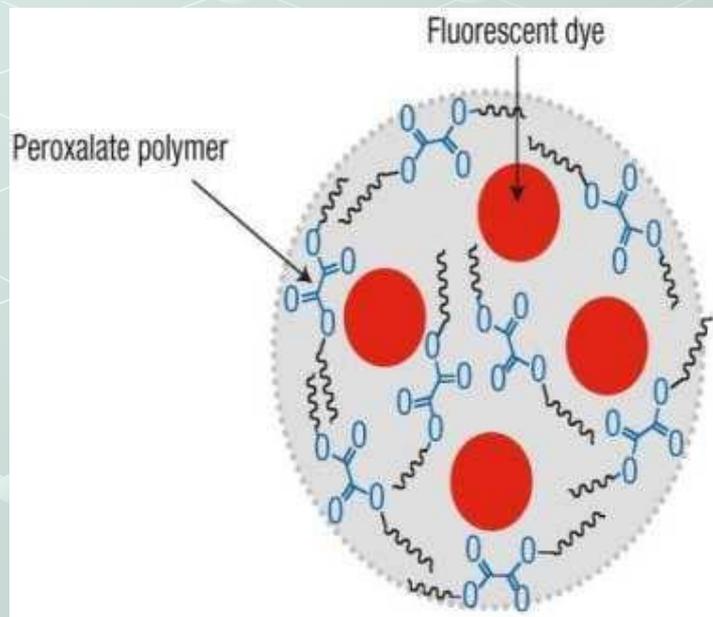
# Перспективы использования

- I Диагностика
- II Лечение
- III Биотехнологические исследования

I Диагностика:

а) по содержанию  $H_2O_2$

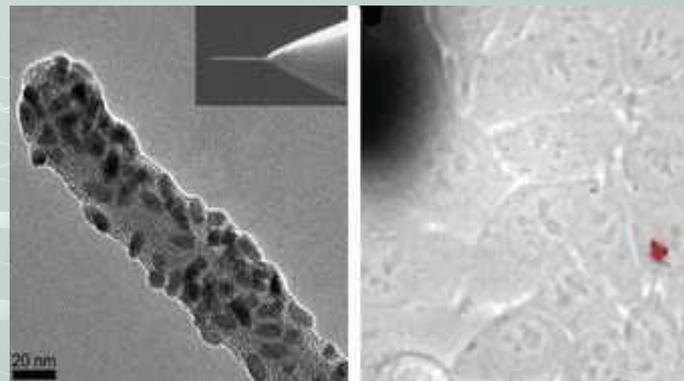
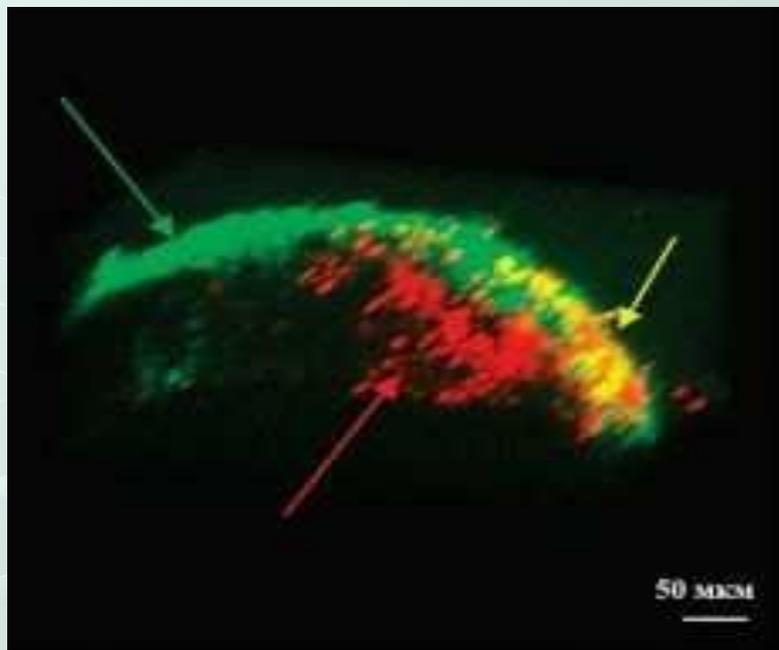
б) контроль уровня  
содержания витаминов



## II Лечение:

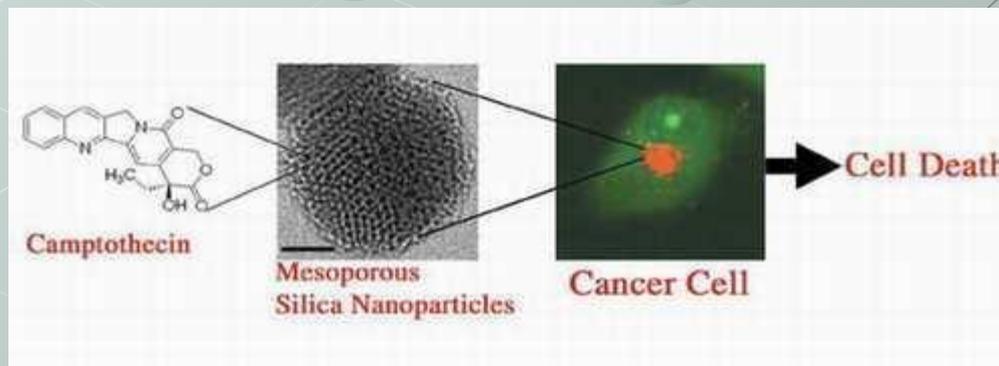
1. Рак: Изнутри

Снаружи



ИГЛЫ

нано-



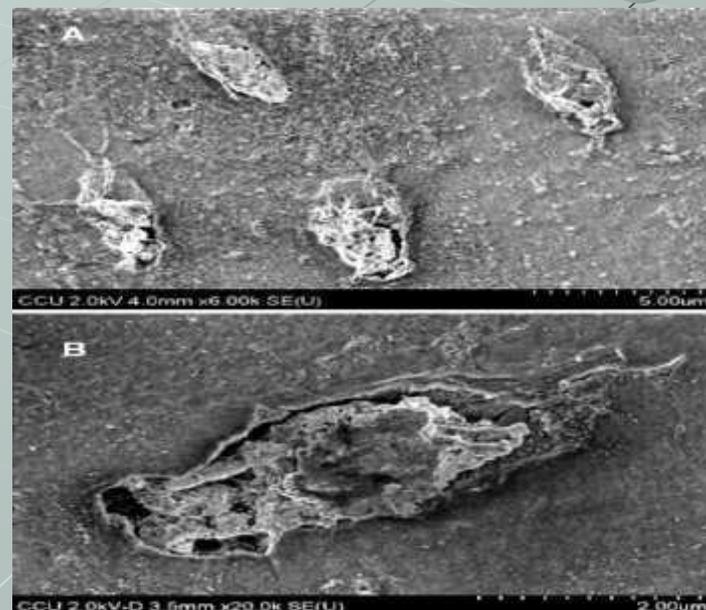
2. Диабет: использование наностержней ниобата калия

3. Туберкулез

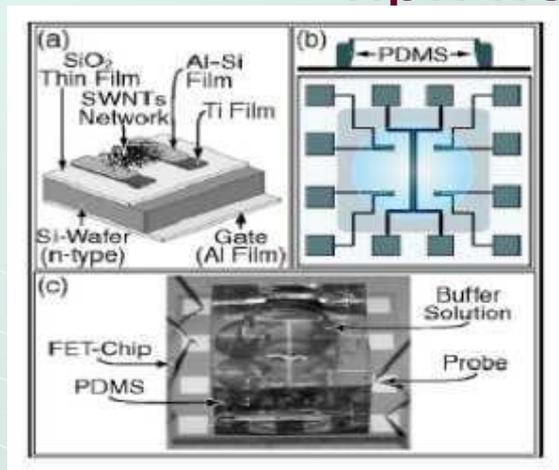
4. Зубы:

Пломба на основе

ция



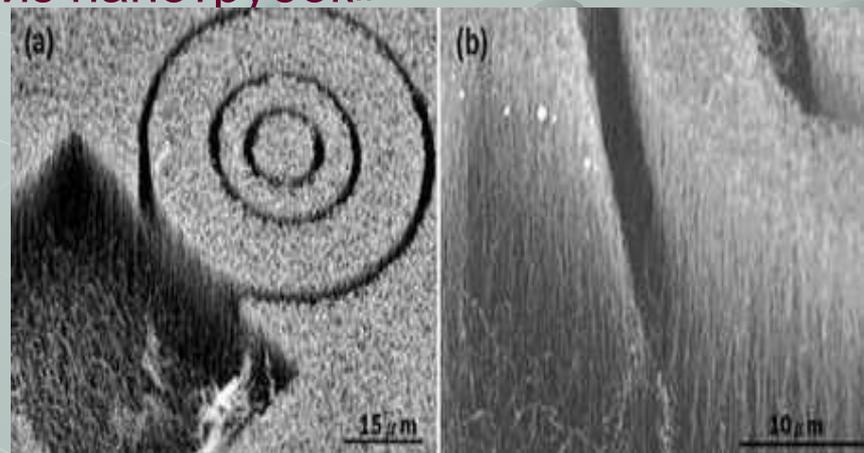
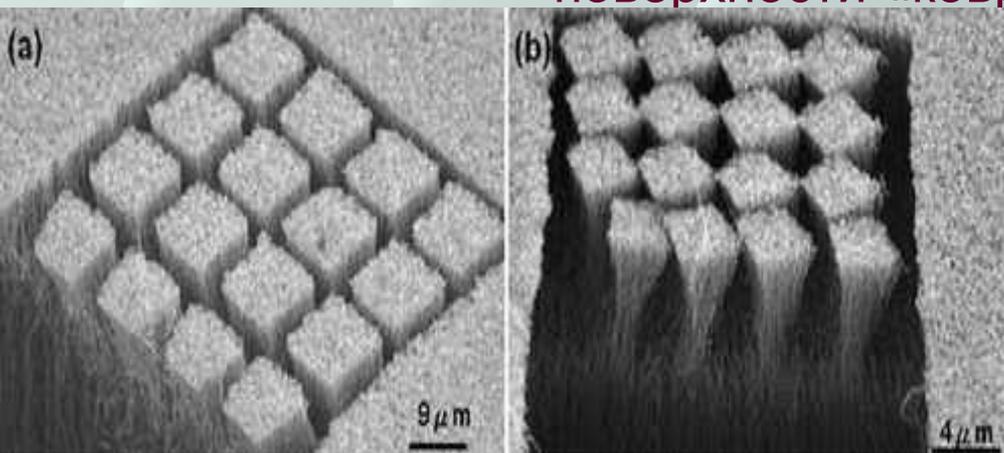
# III Биоинженерия: введение фрагментов ДНК и РНК при помощи наноигл (наноалмазов)



Этот белок имеет свойство присоединяться к витамину группы В биотину, формируя связь авидин-биотин.  
Рис. 1. Чип нанобиосенсора

## IV Разработки

Примеры полученных с помощью лазерного выжигания наноструктур на поверхности «ковра из нанотрубок»





***Применение  
нанотехнологий в  
медицине***

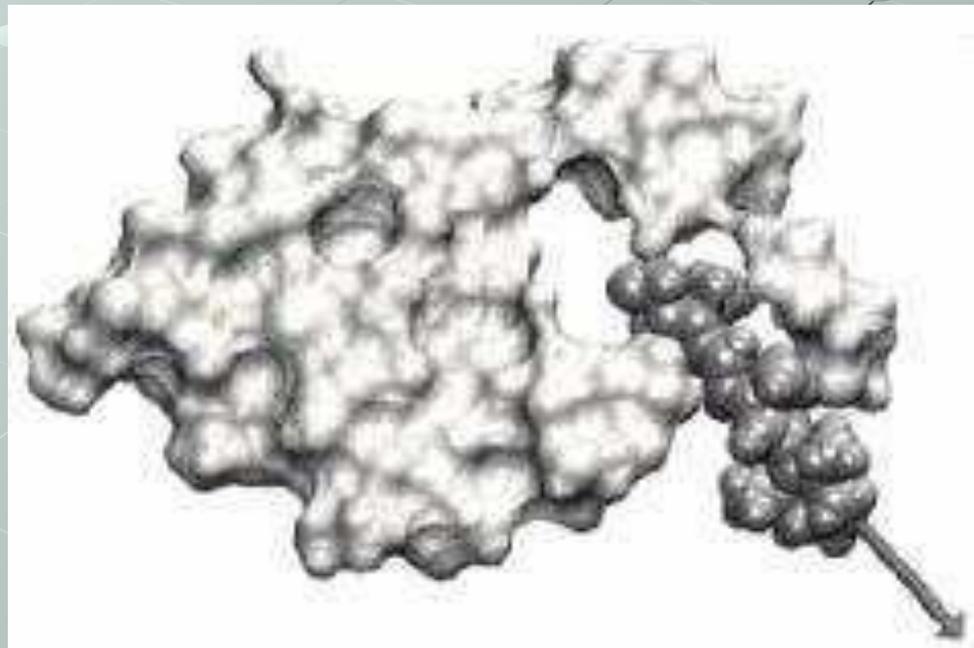
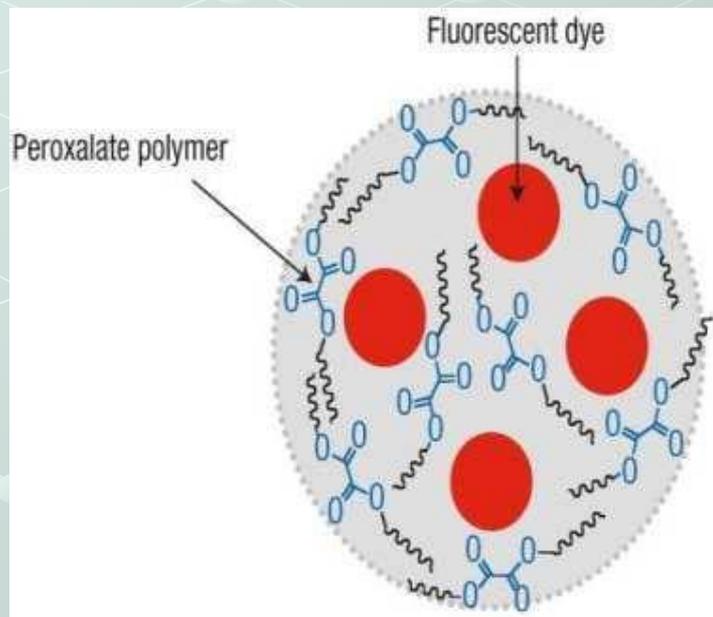
# Перспективы использования

- I Диагностика
- II Лечение
- III Биотехнологические исследования

I Диагностика:

а) по содержанию  $H_2O_2$

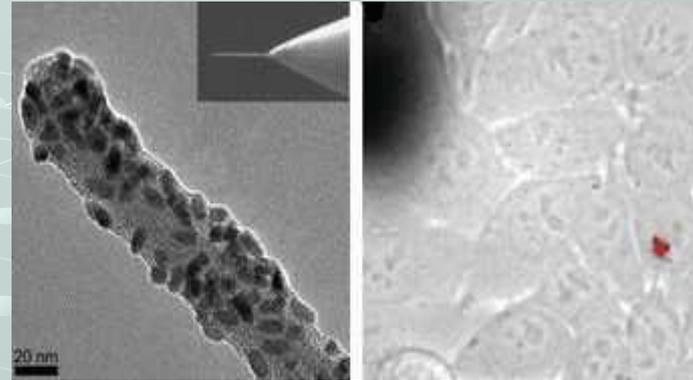
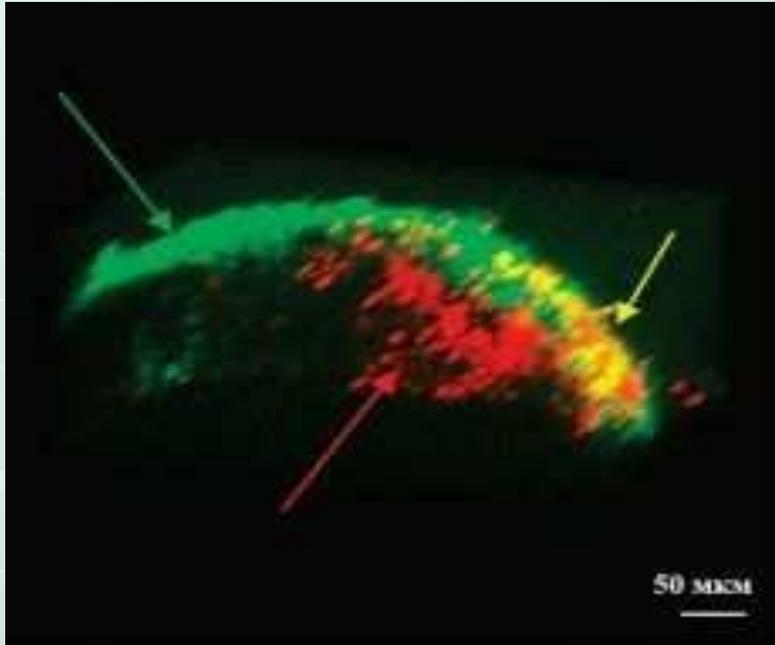
б) контроль уровня  
содержания витаминов



## II Лечение:

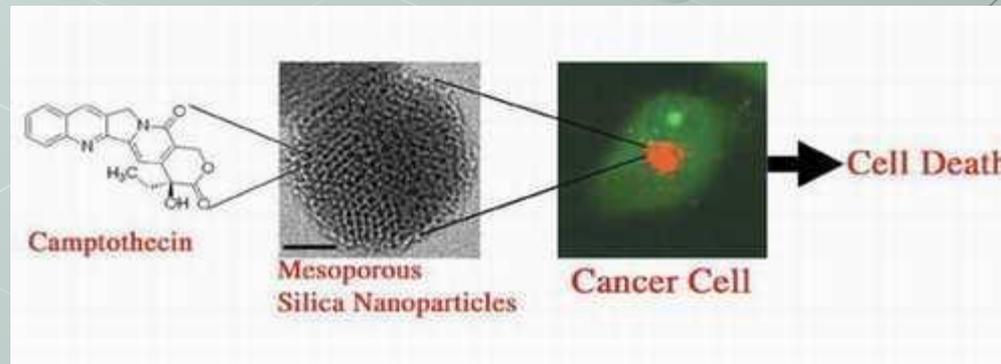
1. Рак: Изнутри

Снаружи



ИГЛЫ

нано-



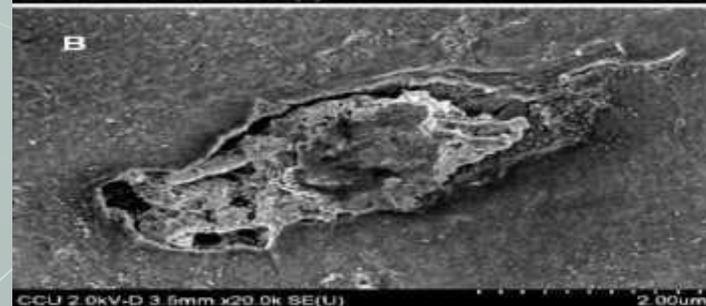
2. Диабет: использование наностержней ниобата калия

3. Туберкулез

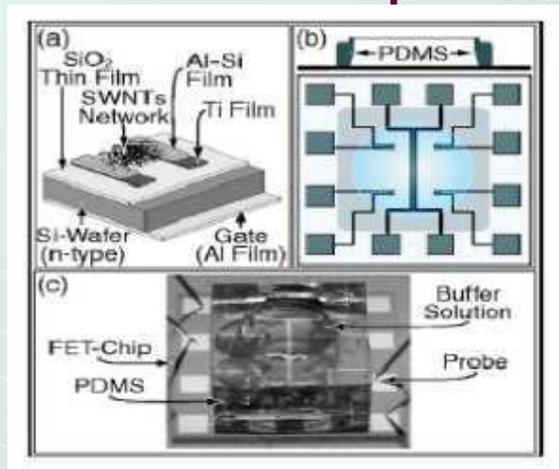
4. Зубы:

Пломба на основе

ция



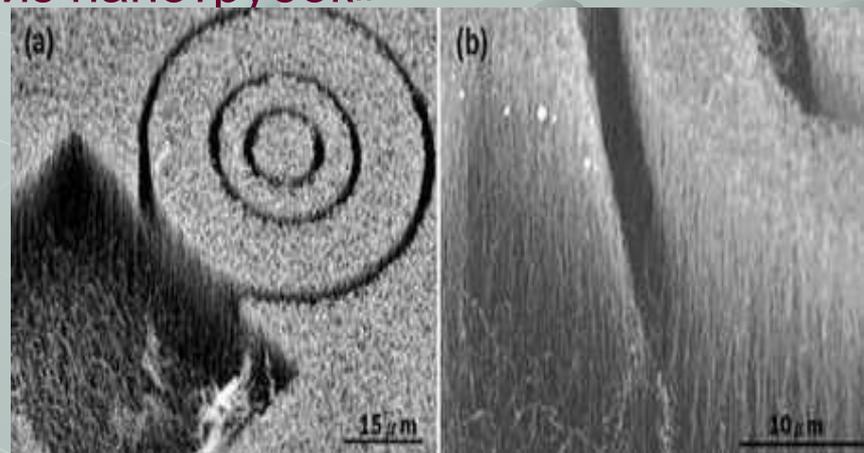
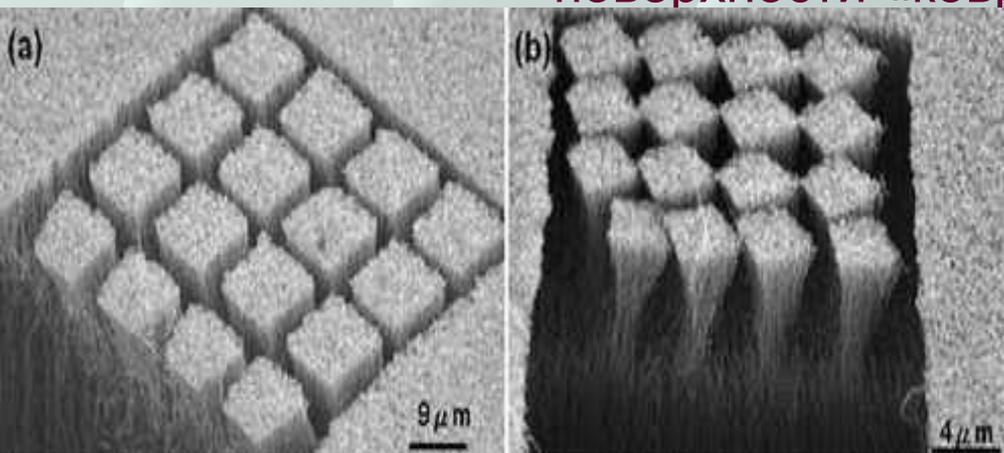
# III Биожинженерия: введение фрагментов ДНК и РНК при помощи наноиگل (наноалмазов)



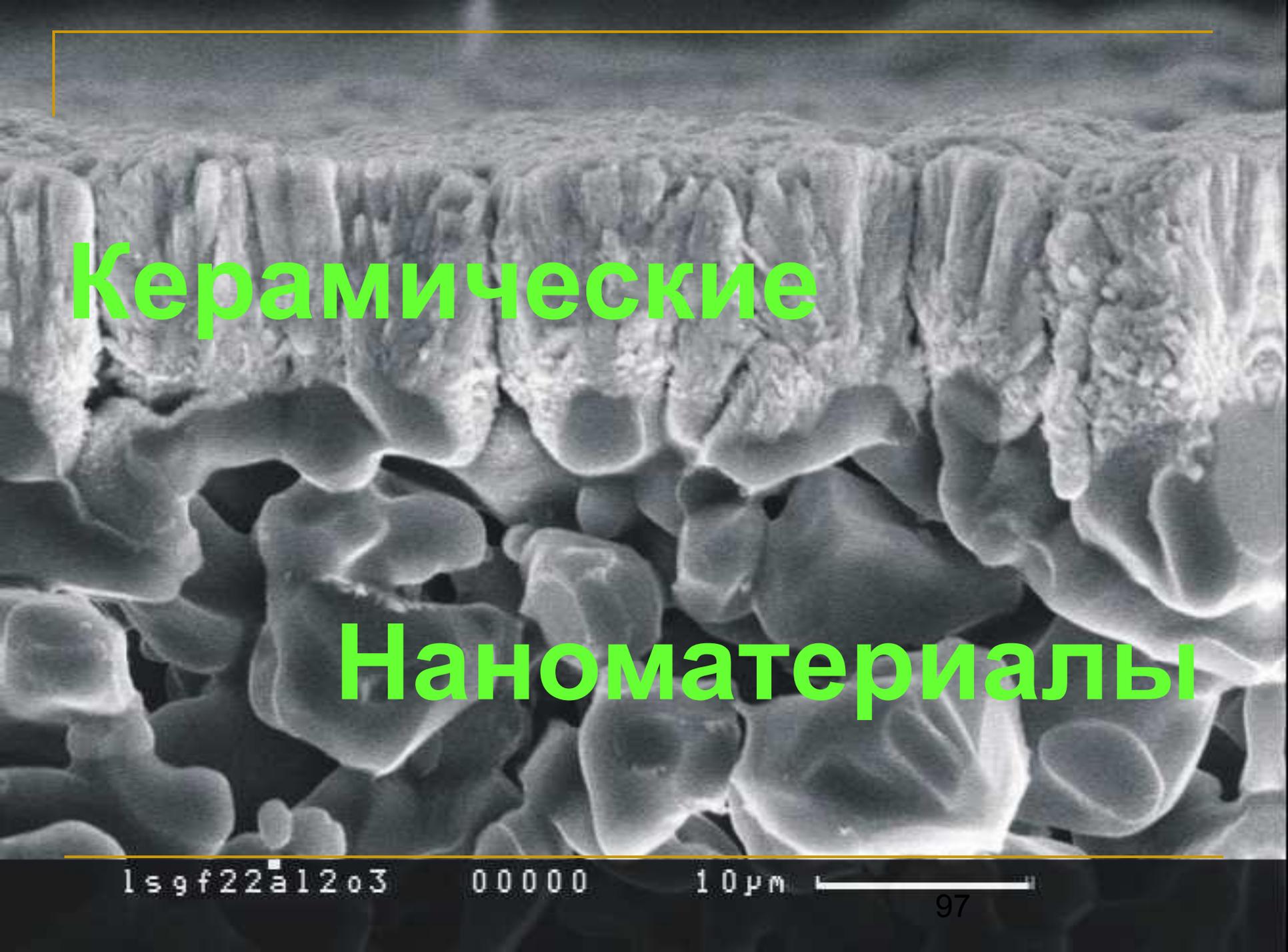
Этот белок имеет свойство присоединяться к витамину группы В биотину, формируя связь авидин-биотин.  
Рис. 1. Чип нанобиосенсора

## IV Разработки

Примеры полученных с помощью лазерного выжигания наноструктур на поверхности «ковра из нанотрубок»



# Лекция 7



Керамические

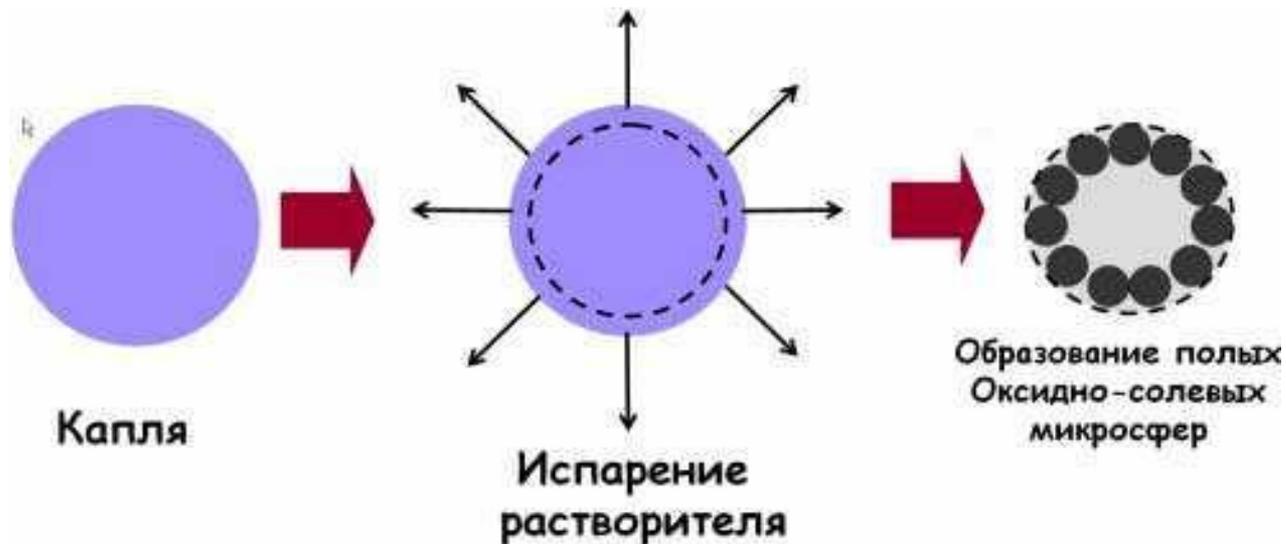
Нanomатериалы

1sgf22a12o3

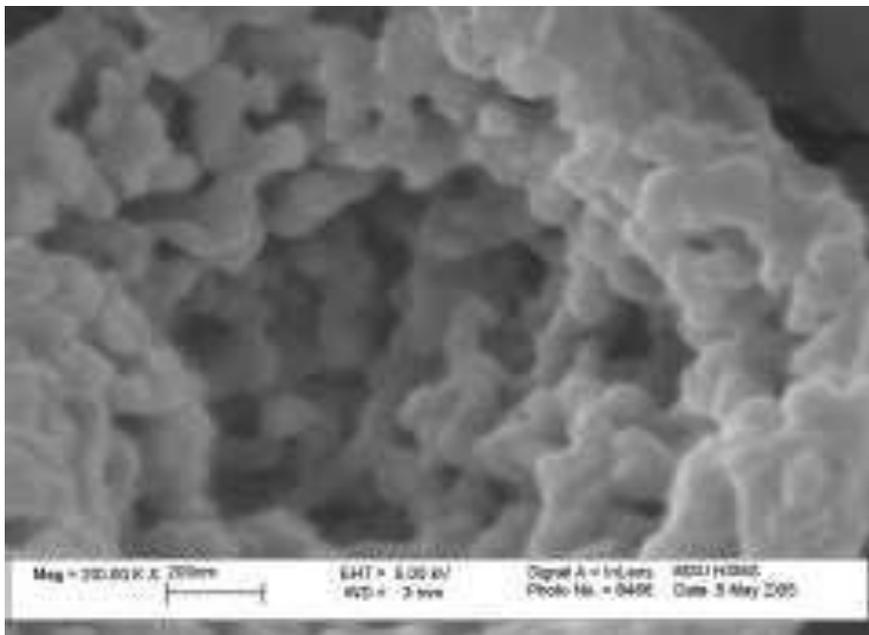
00000

10  $\mu\text{m}$

97



**Схема получения оксидных наноструктурированных прекурсоров методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей**

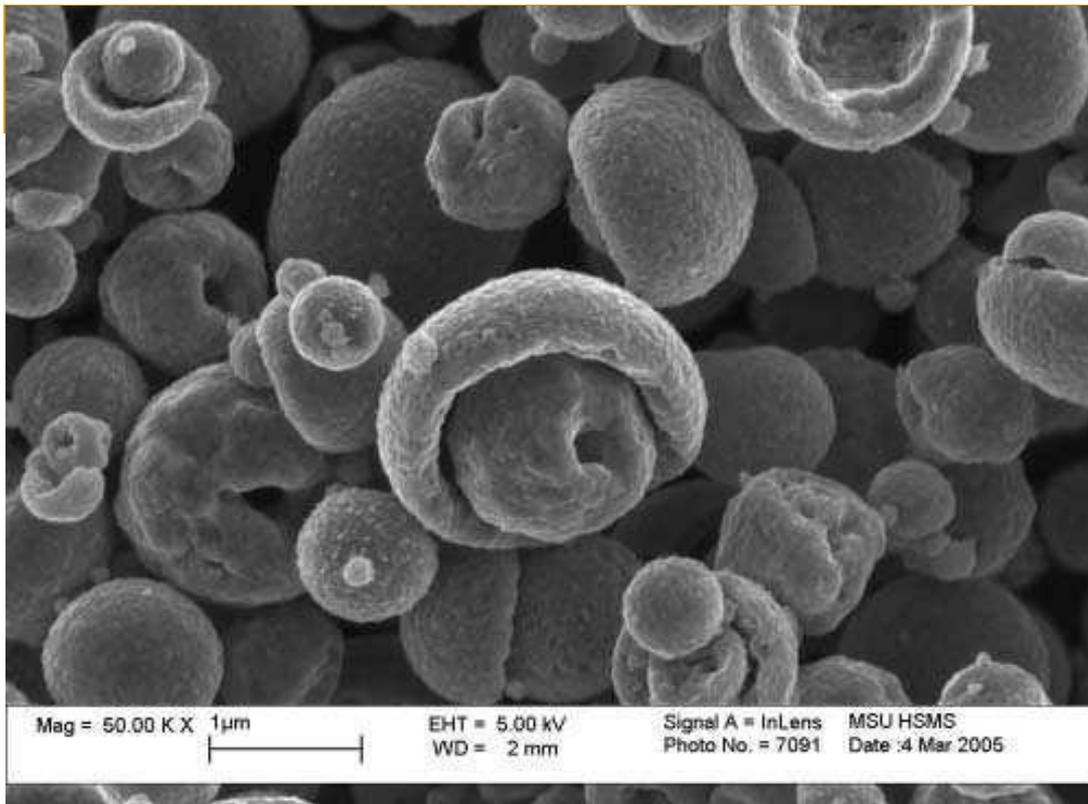


***Наноструктурированный  
оксид семейства  $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Cu})_7\text{O}_{12}$ ,  
полученный методом  
пиролиза аэрозолей***

Оболочка из наночастиц  
размером 30-100 нм.

Однофазные образцы

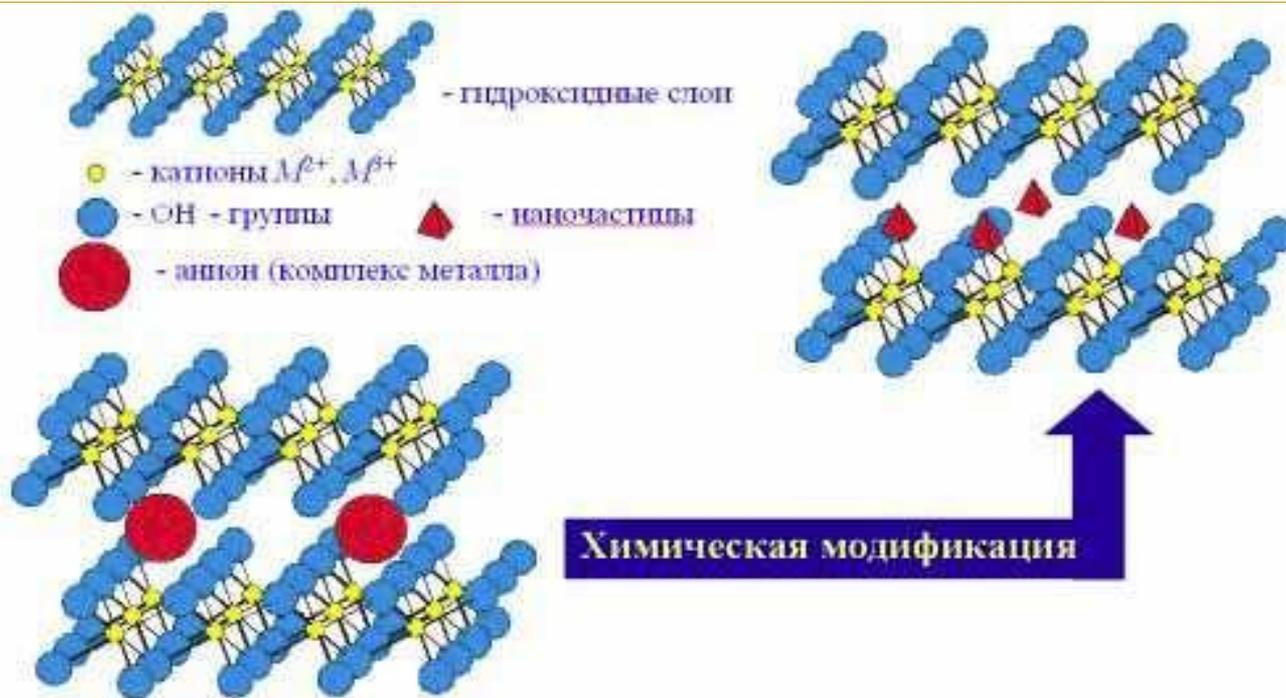
Химически активны



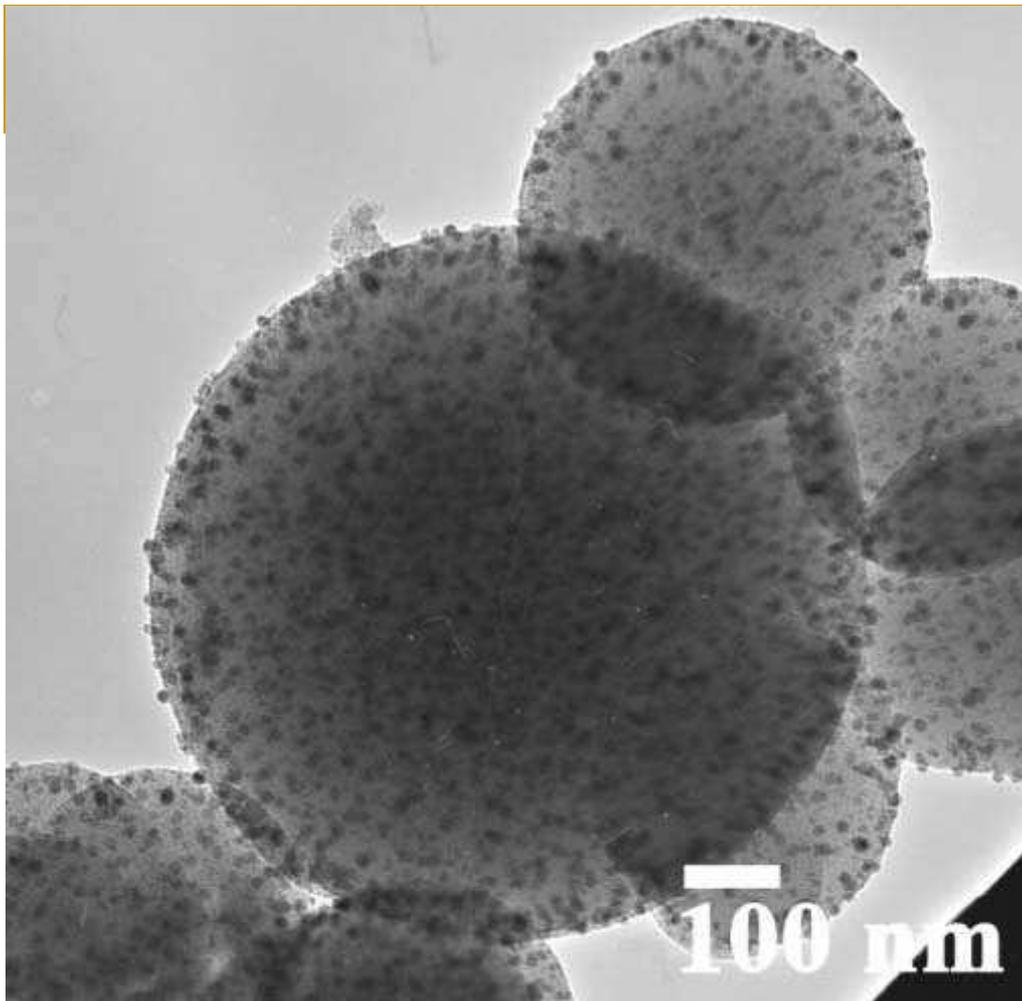
**«Аэрозольные грибочки».** Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом пиролиза ультразвукового аэрозоля («тумана»), состоявшего из микрокапель раствора нитратов кальция, марганца и меди с размерами **1-5 микрон**. Микросферы образуются за счет испарения воды из капель при прохождении «тумана» через горячую зону (850-950<sup>0</sup>С) в течение 2-5 секунд. *(цифровая растровая электронная микроскопия).*

# Нанокompозиты

20 μm



**Структура слоистых двойных гидроксидов.**

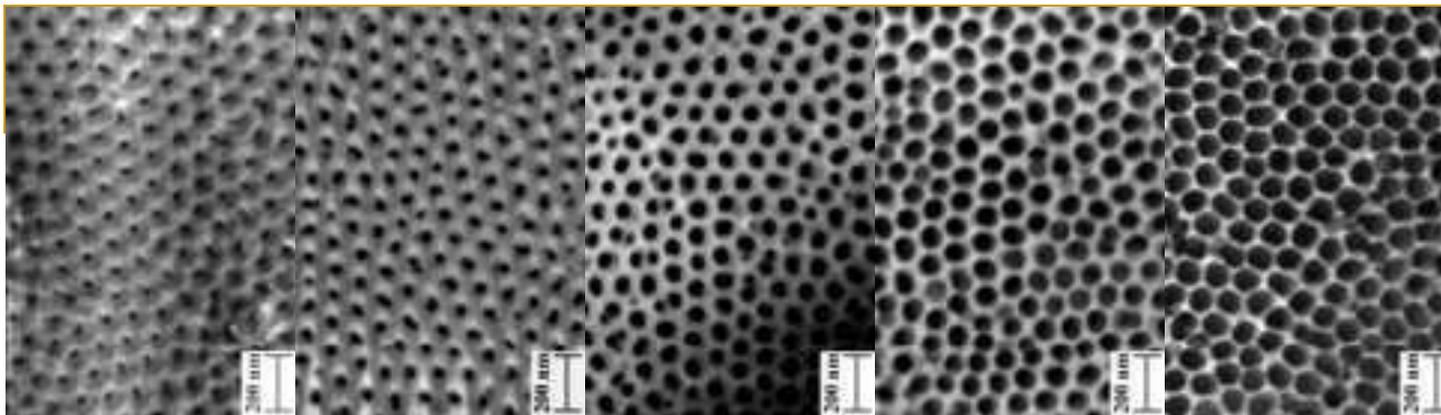


Мезопористые алюмосиликаты

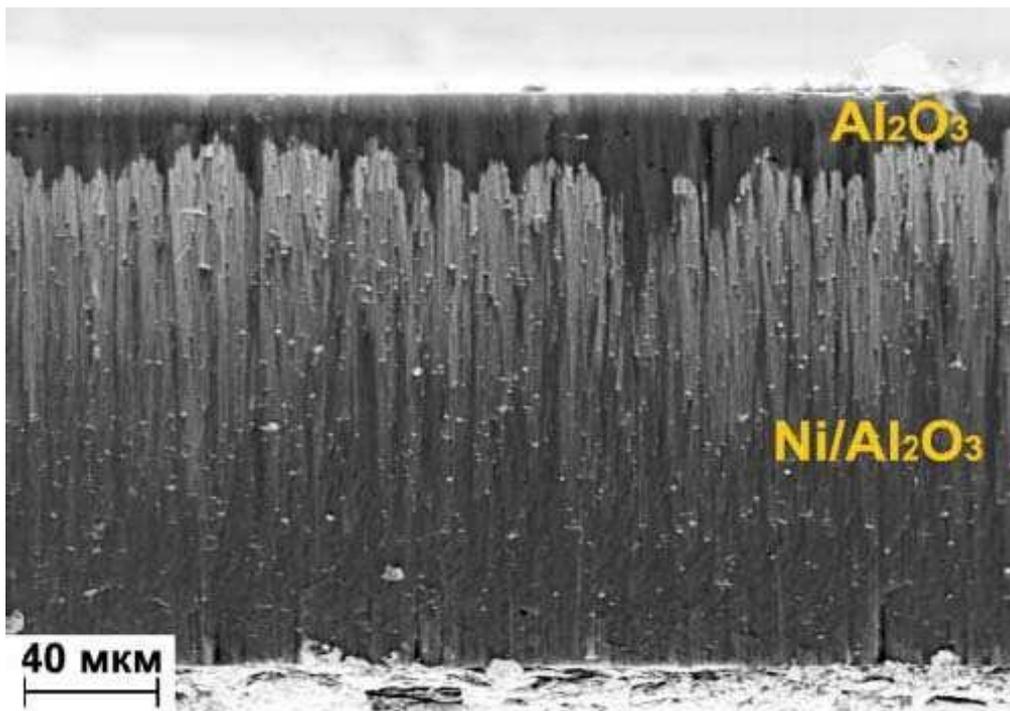
Аморфный  $\text{SiO}_2$

Нитевидные частицы  
серебра

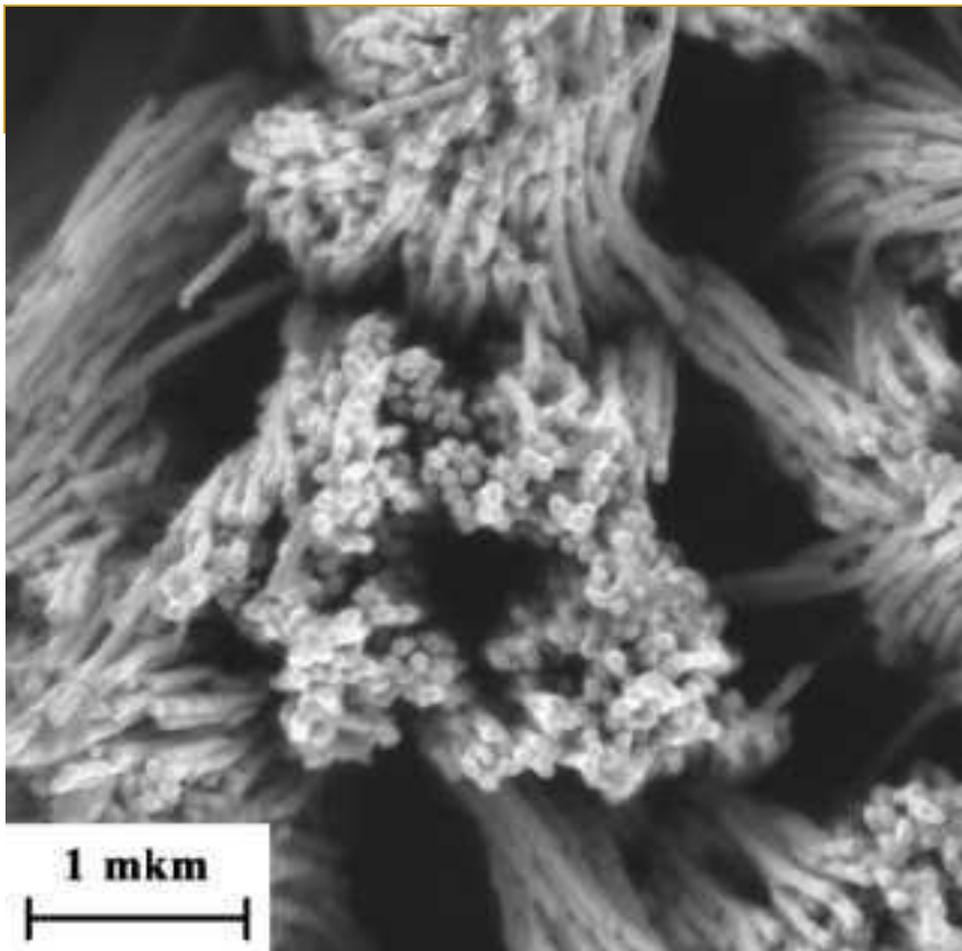
**«Морской наноёж».** Каталитически активный  
нанокомпозит «алюмосиликат - серебро».



Пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор



**«Металлический лес».**  
Поперечное сечение магнитного нанокompозита «мезопористый  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ni».

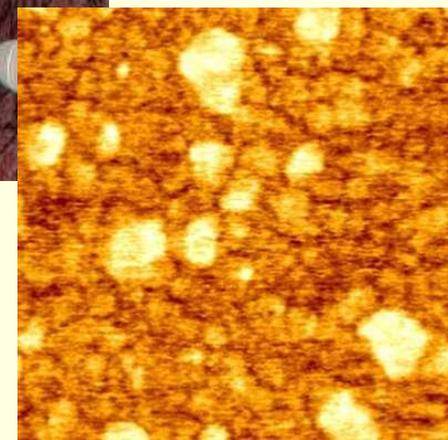
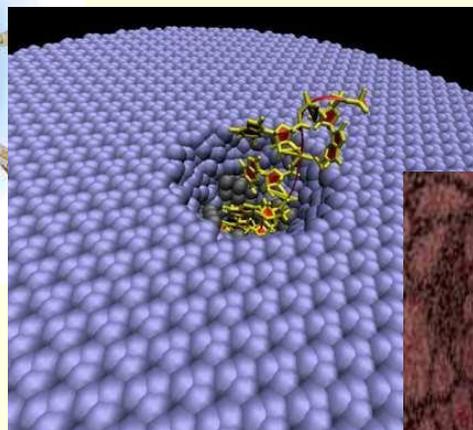
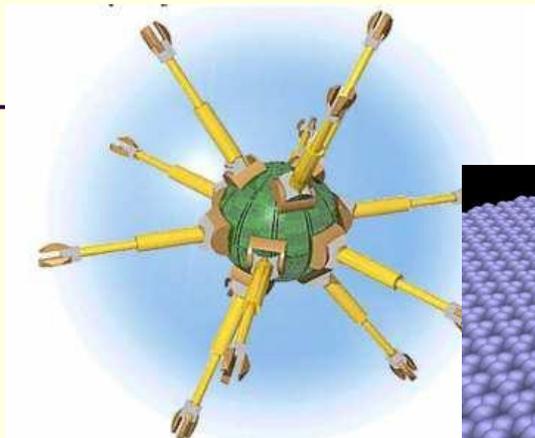


Нити металлического никеля после химического растворения матрицы мезопористого алюминия.

# Лекция 8

# Химическое материаловедение – взгляд сквозь призму нанотехнологий

д.х.н. Остроушко А.А.



Нанотехнологией называется междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

## События, предопределившие выход на новый уровень исследований в области нанотехнологий

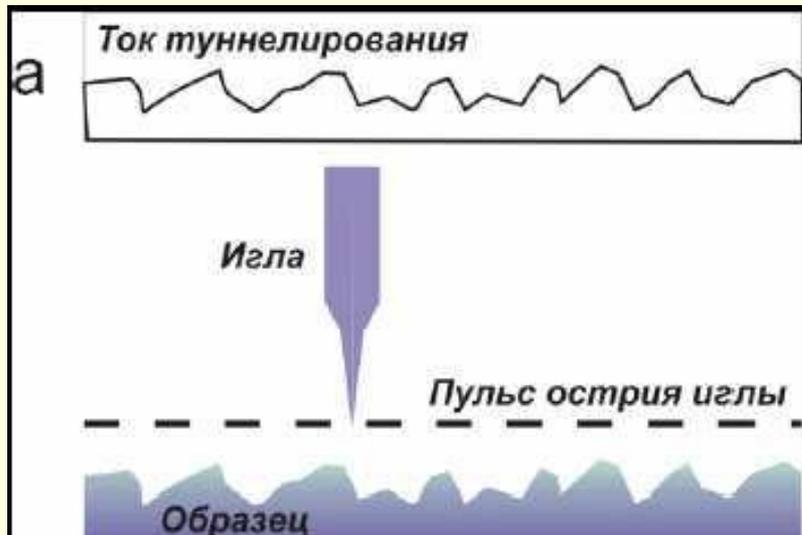
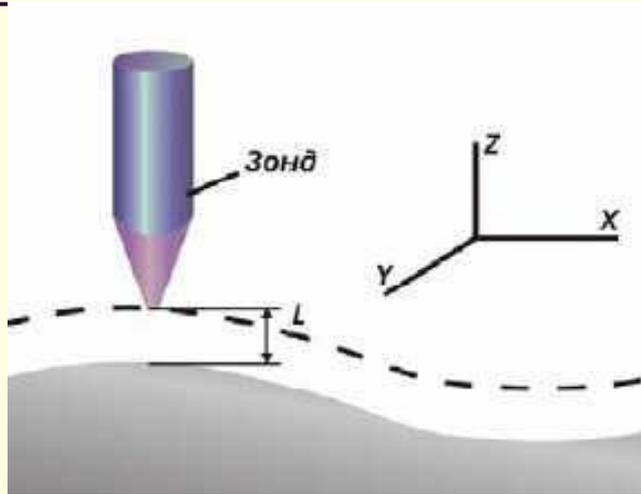
---

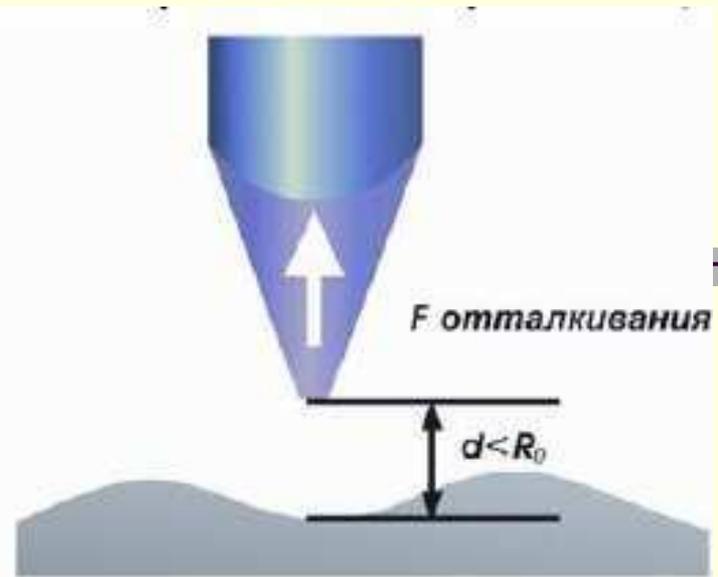
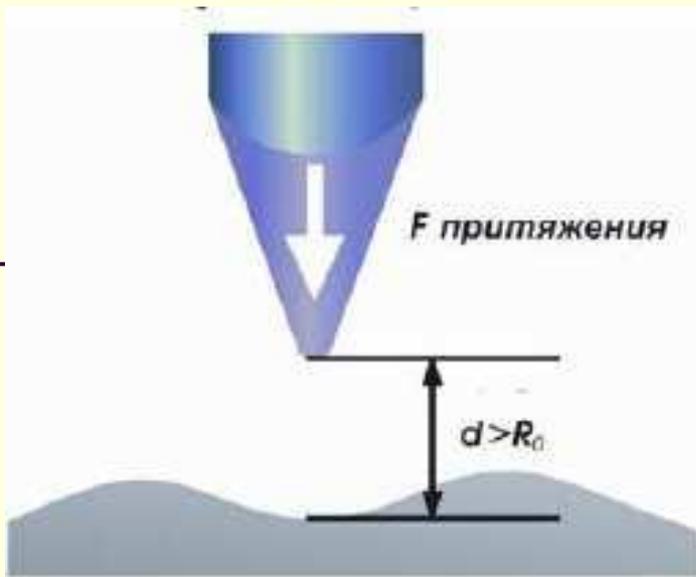
♦ Создание сканирующего туннельного микроскопа (G. Binnig, G. Rohrer, 1982 г. Герд Беннинг, Генрих Рорер, Германия) – прибора, позволяющего осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Нобелевская премия 1985 г.

Создание сканирующего атомно-силового микроскопа (G. Binnig, K. Kuatt, K. Gerber, 1986 г.) – позволяет осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими. Нобелевская премия 1992 г.

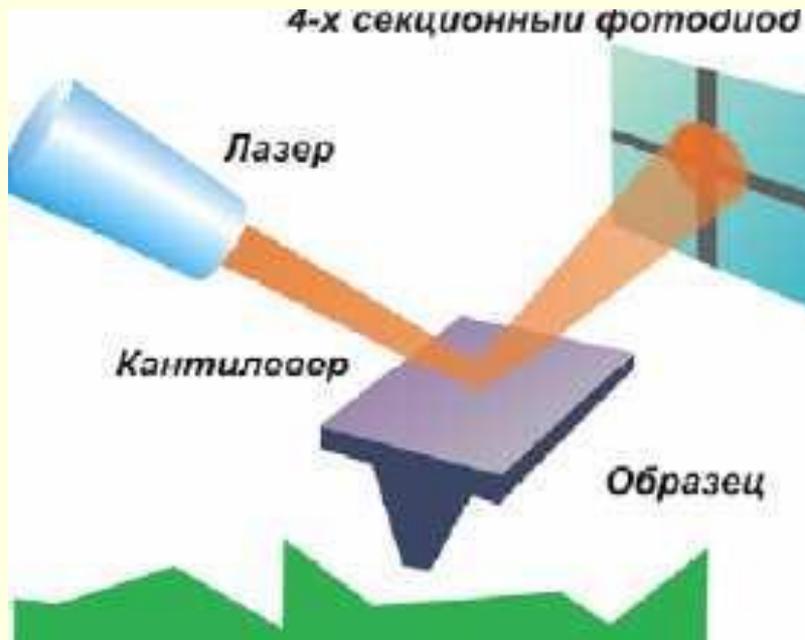
♦ Открытие новой формы существования углерода в природе - фуллеренов (H. Kroto, R. Curl, R. Smalley, Херальд Крото, Роберт Керл, Ричард Смолли, США 1985 г.) (Нобелевская премия 1996 г.).

# Схема и режимы работы сканирующего туннельного микроскопа.

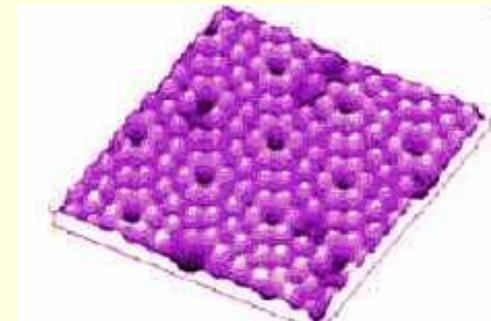




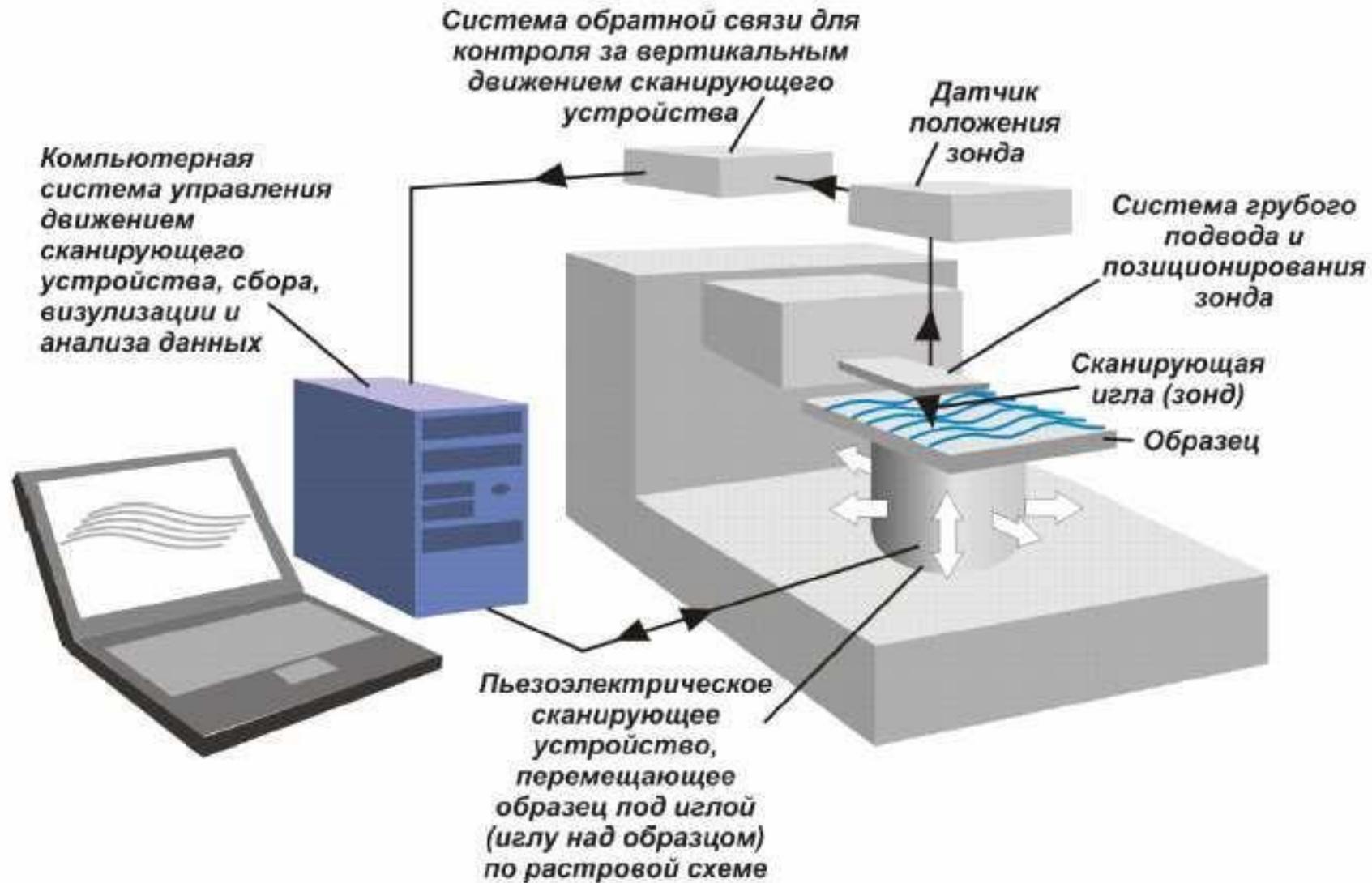
Принцип действия сканирующего атомно-силового микроскопа



Регистрация отклонения лазерного луча от первоначально откалиброванного положения

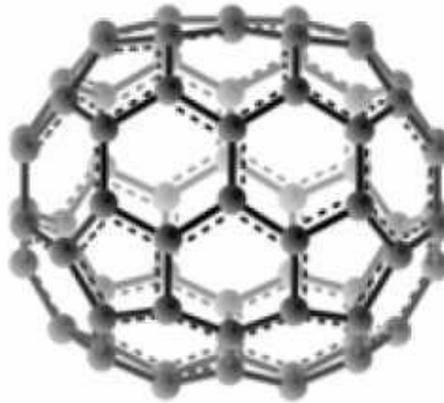


Изображение поверхности монокристаллического кремния





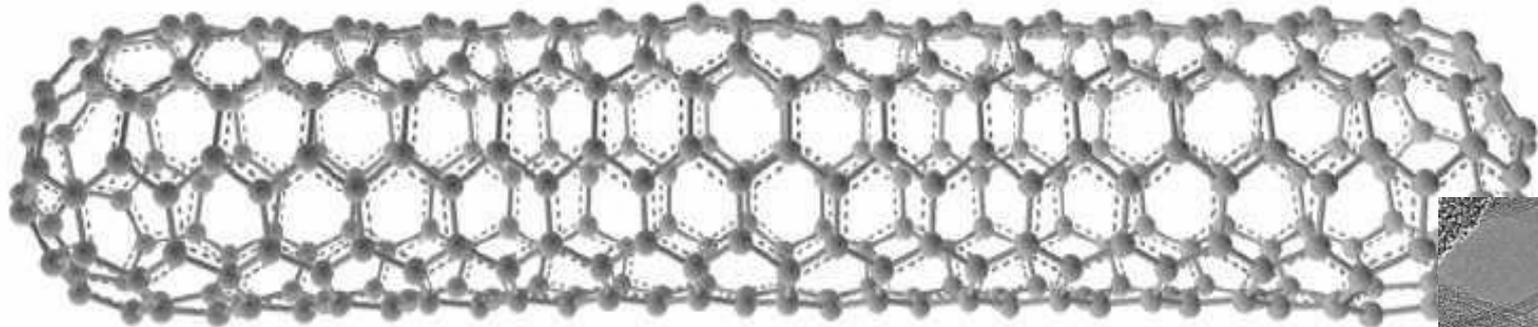
C60



C70



C90

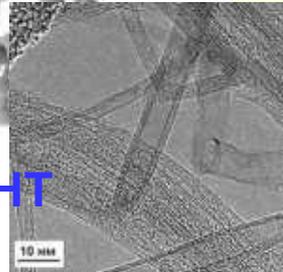


Нанотрубка → многослойные трубки, нанолуковицы и пр.

УНТ

Фуллерены  $C_{60}$  сферы с диаметром приблизительно в один нанометр.

В соответствии с теоремой Л. Эйлера атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников. Молекула названа в честь архитектора Б. Фуллера, построившего дом из пятиугольников и шестиугольников.



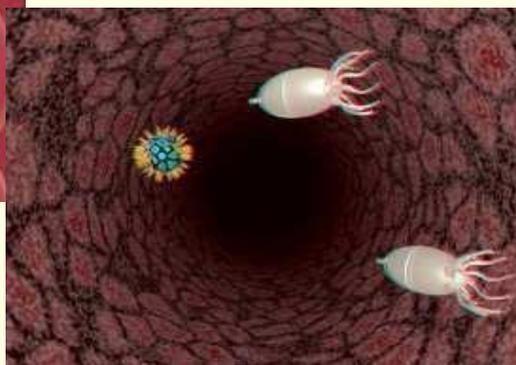
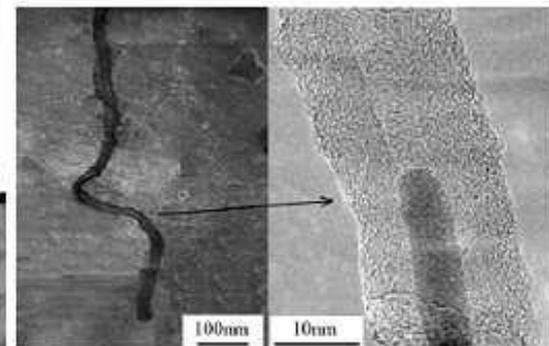
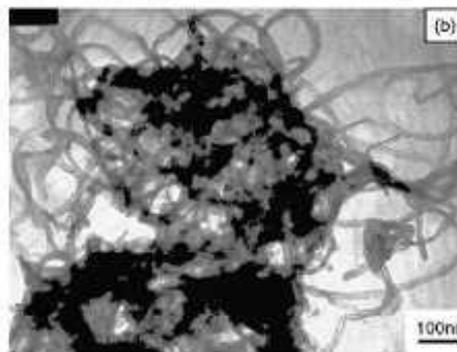
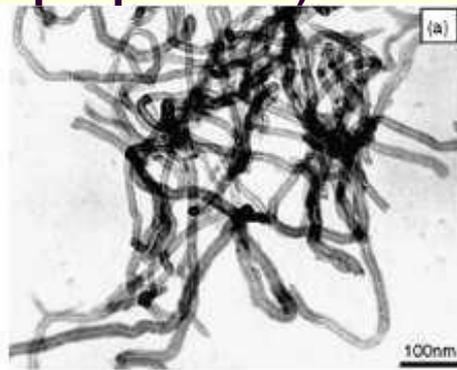
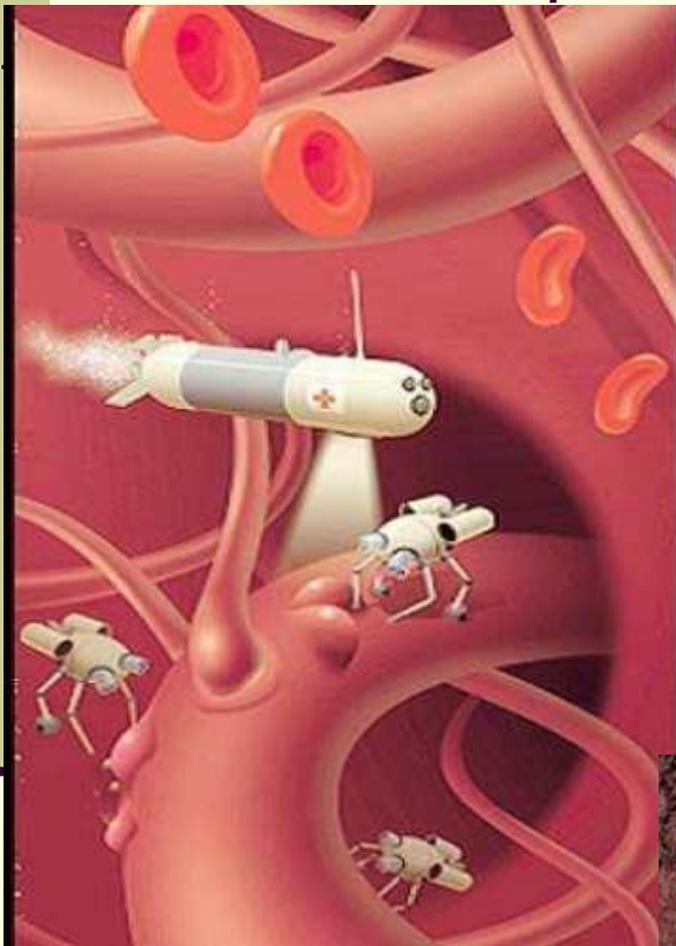
## Углеродные нанотрубки (УНТ)



Самовосстанавливающая броня

Нанотросы. Нить диаметром 1 мм – грузоподъемность 20 Т.  
Нанокабели – ток  $10^7$  А/см<sup>2</sup>.

# Углеродные нанотрубки (УНТ) и др. наноматериалы: биомедицинское применение (микрокапсулы, сорбенты, гипертермия ...)



## Углеродные нанотрубки (УНТ), фуллериты

**Фуллериты – кристаллы образованные из C<sub>60</sub> (ГЦК) -**

октаэдрические и тетраэдрические полости.

Ведение молекул или ионов в полости. Щелочные металлы -  
сверхпроводящий материал ♦3C<sub>60</sub> с критической температурой 20-40  
К.

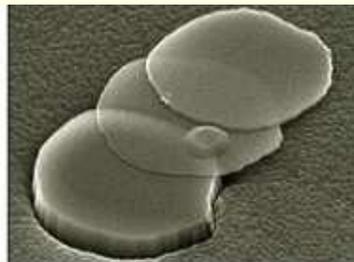
C<sub>60</sub>-этилен ферромагнетик.

**Разная хиральность** трубок – проводники, полупроводники  
(наноэлектроника, нанолитография).

**Интеркалирование** – изоляторы, сверхпроводники, хранение газов  
(водородные двигатели).

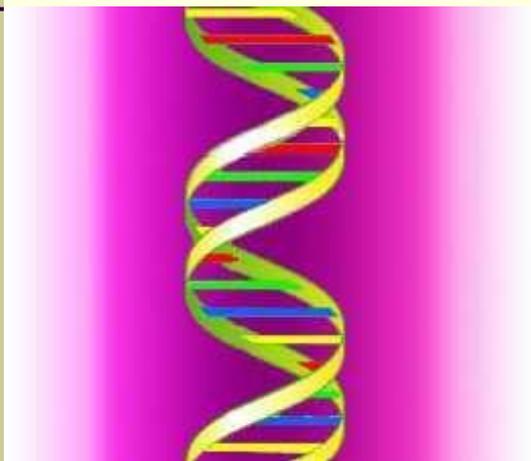
**Эмиссия электронов** – мониторы с пикселем 1 мкм и менее.

**Закрытие и открытие** интеркалированных нанотрубок – доставка  
лекарственных средств к нужному месту.

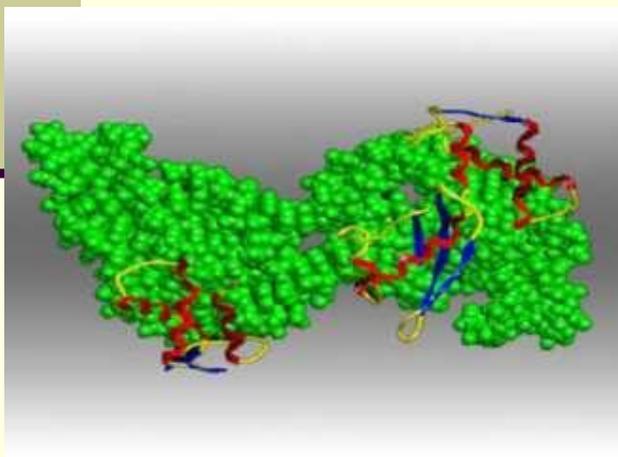


Графитен

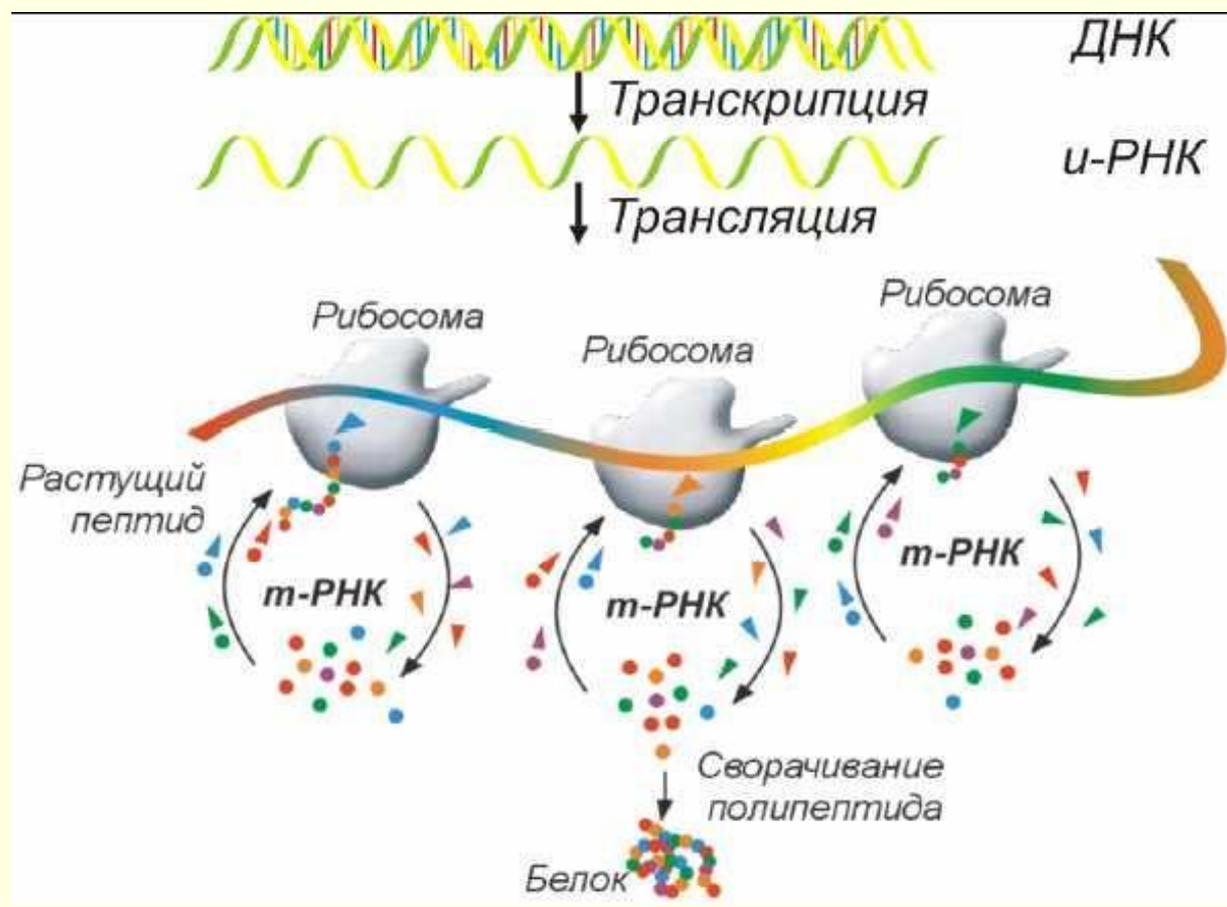
Нам есть у кого учиться!



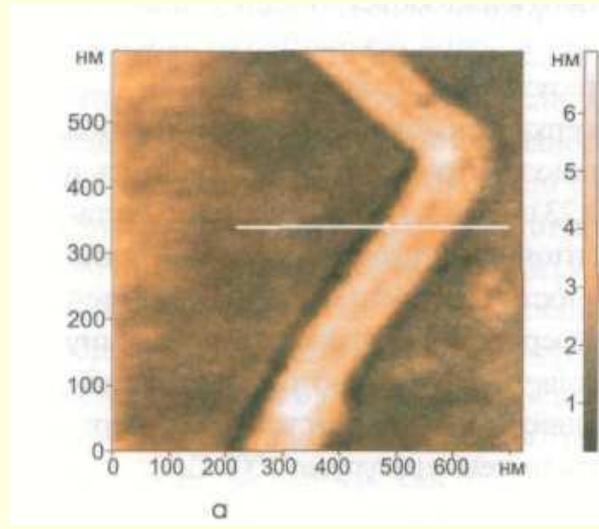
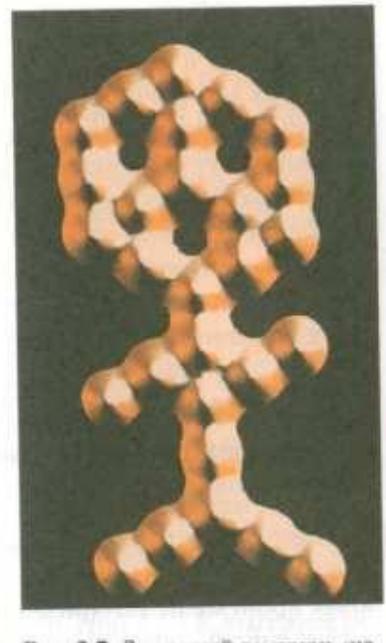
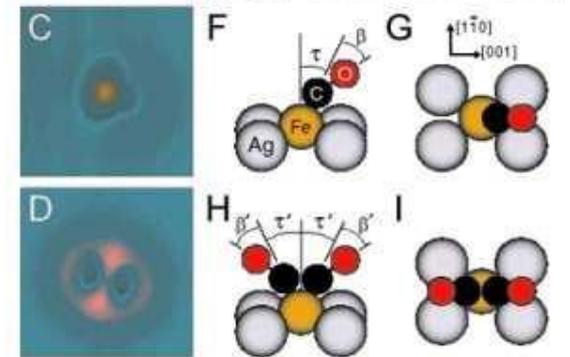
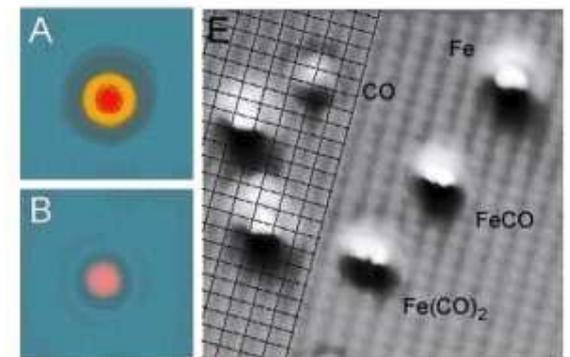
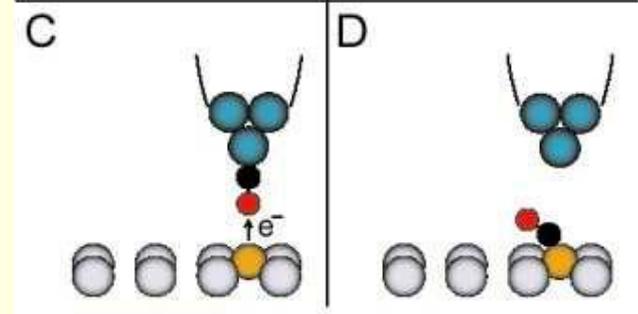
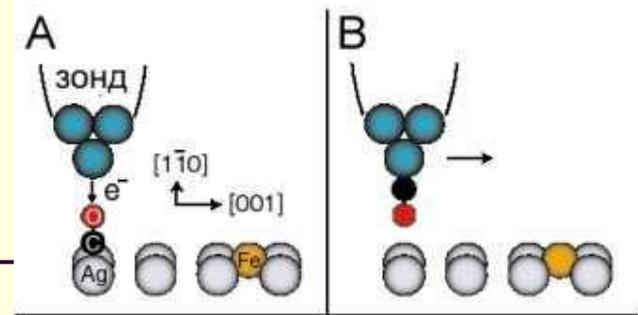
ДНК



Белок



# “Наноманипуляции”



## Перспективы:

“Алмазная” память для компьютеров.

Зонд – нанотрубка с полусферой C60 на конце + молекула C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

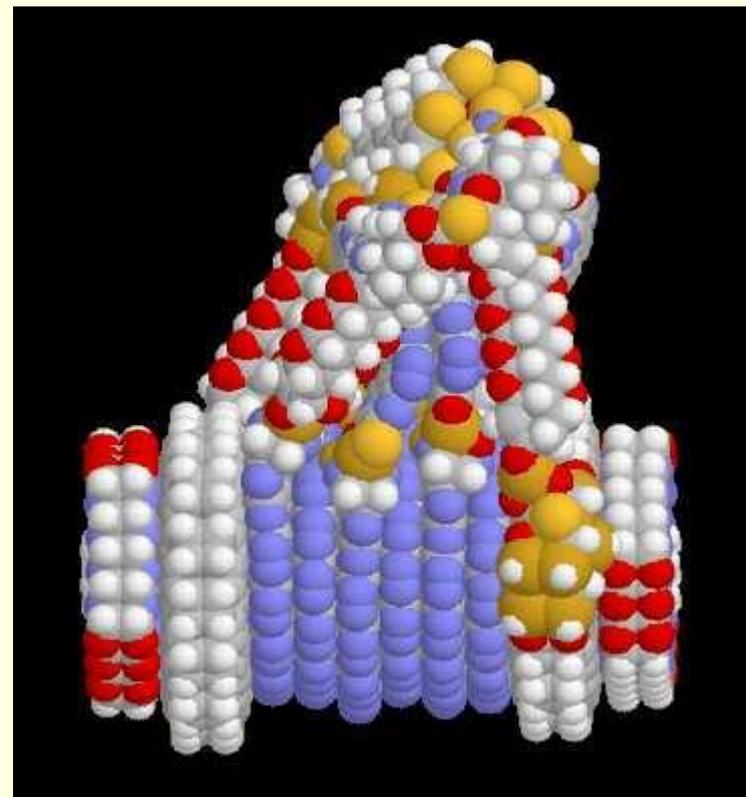
Монослой молекул водорода на подложке, замещение их на атомы фтора.

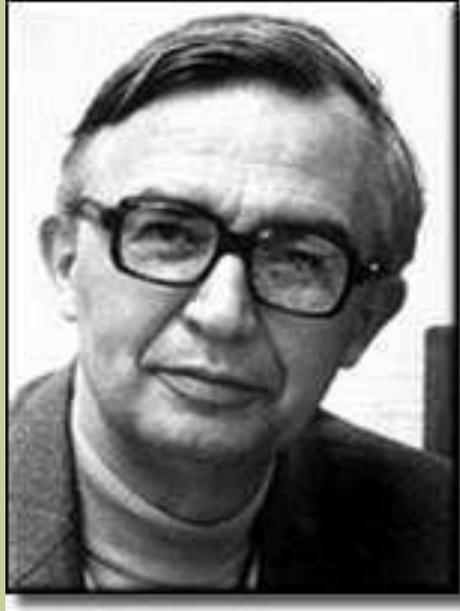
100 терабайт/см<sup>2</sup>

# Фантастические замыслы



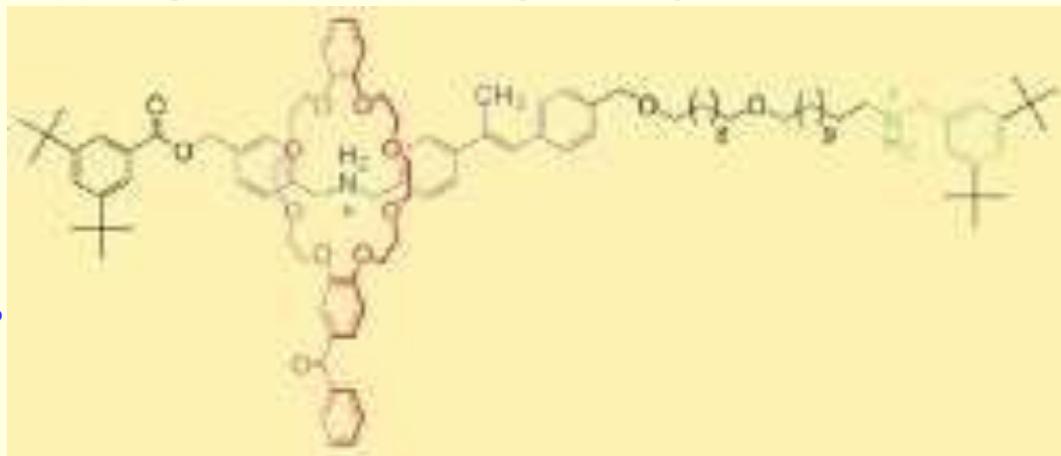
Эрик Дрекслер  
Проблема серой слизи





## Хемионика, супрамолекулярная химия

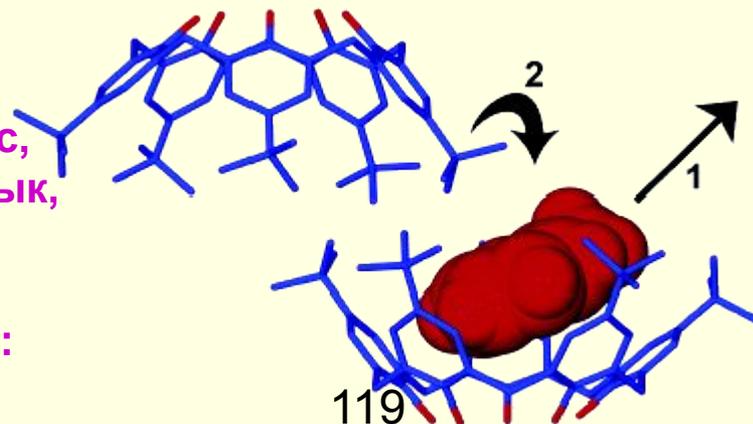
Ж.М. Лен (нобелевская премия 1987 г. совместно с Дж. Крамом и Ч. Педерсенем)



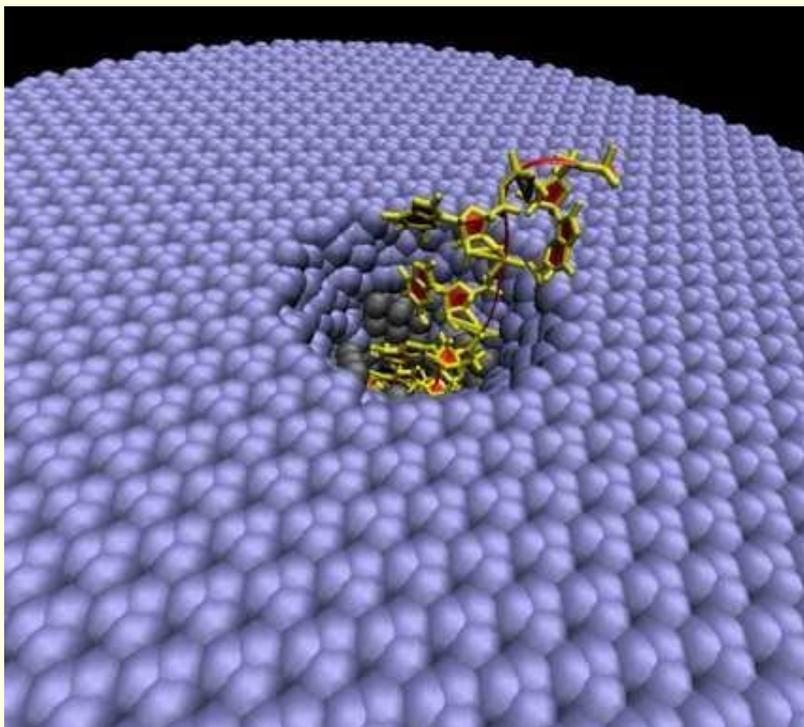
■ Наномолекулярный прибор, созданный учеными из Эдинбурга может перемещать фрагменты молекулы в различные положения и приводится в действие светом.

Проекты:  
искусственный нос,  
искусственный язык,  
умная пыль

Каликс-арены:



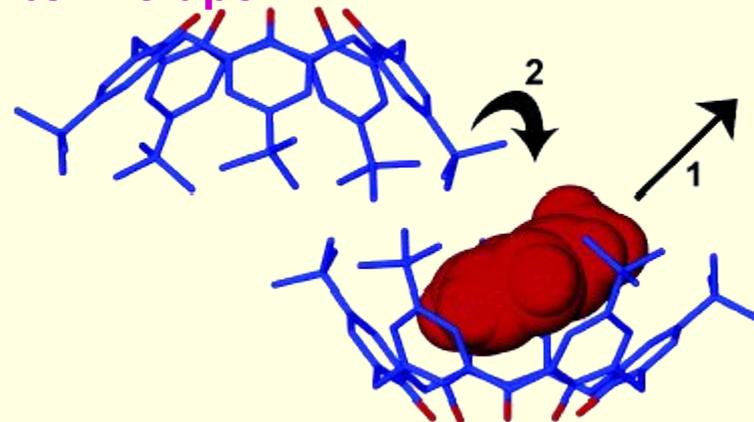
## Фантастические замыслы



## Наносеквенатор

Проекты:  
искусственный нос,  
искусственный язык, умная пыль

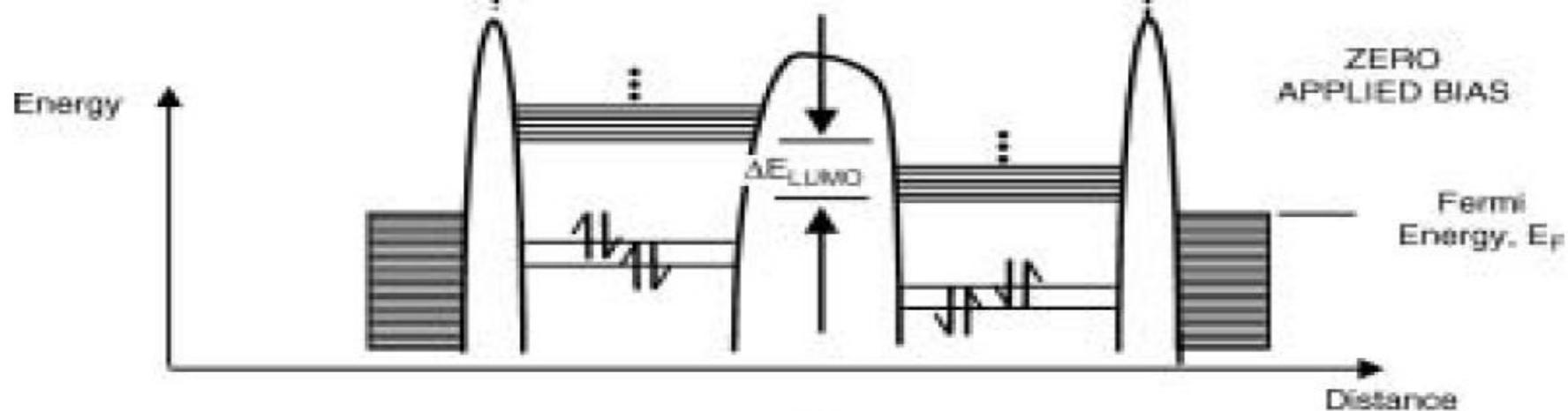
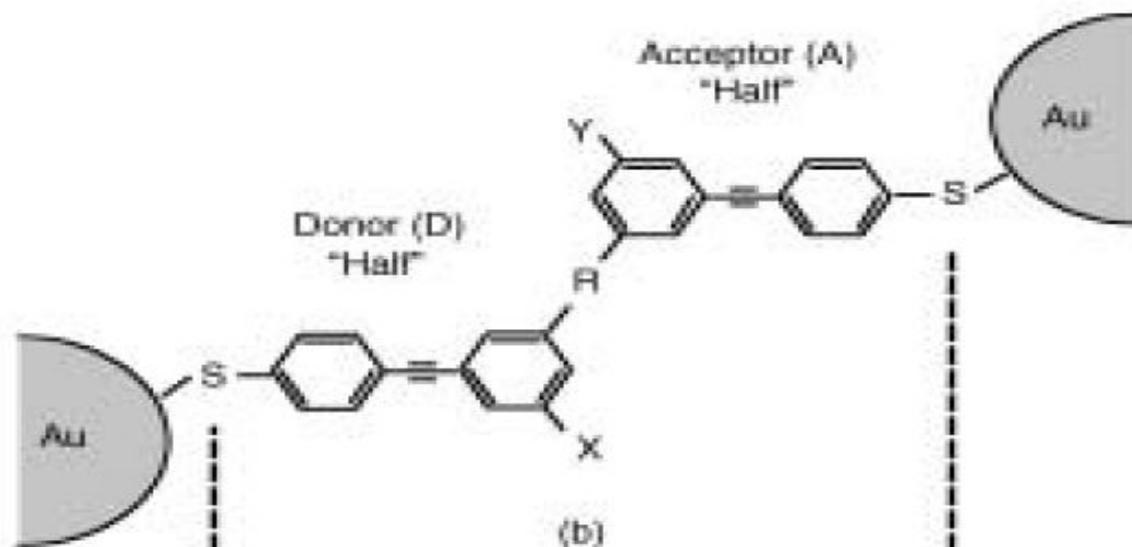
## Каликс-арены.



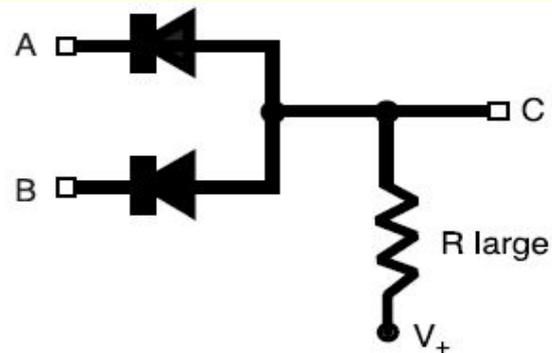
# Молекулярные диоды:



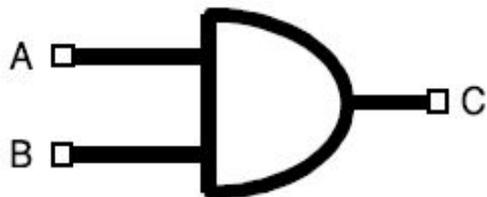
(a)



# Логические схемы



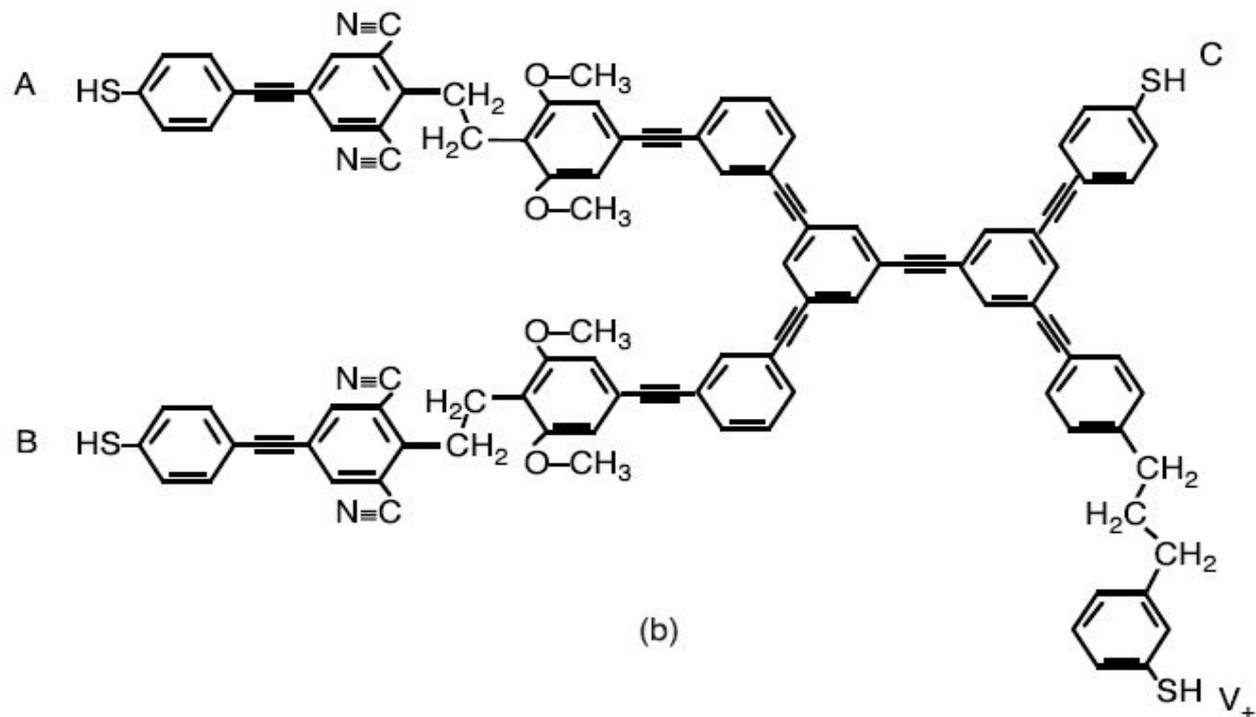
(a)



(c)

A	B	C
0	0	0
1	0	0
0	1	0
1	1	1

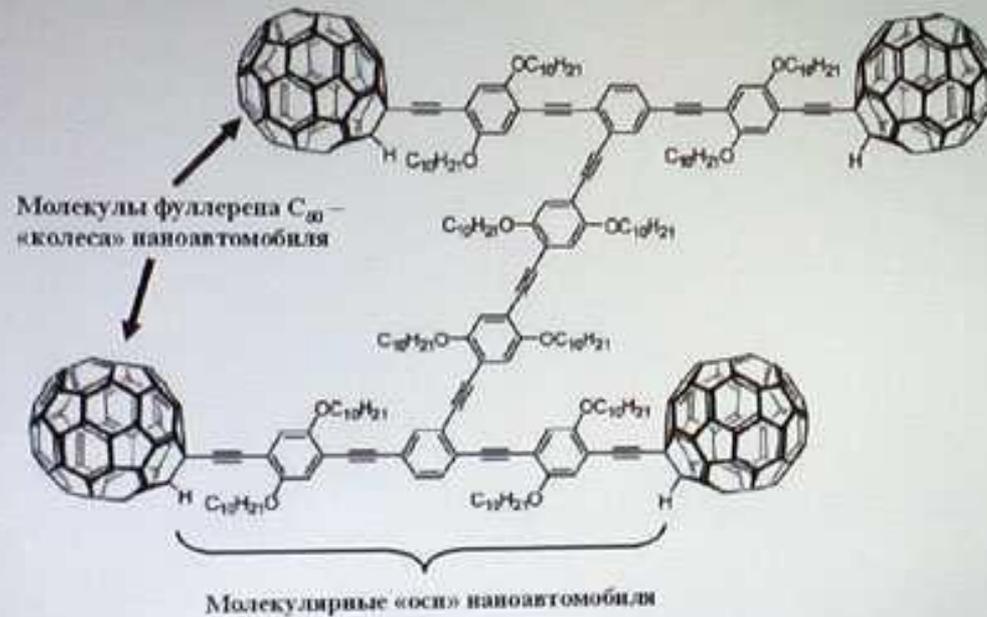
(d)



(b)

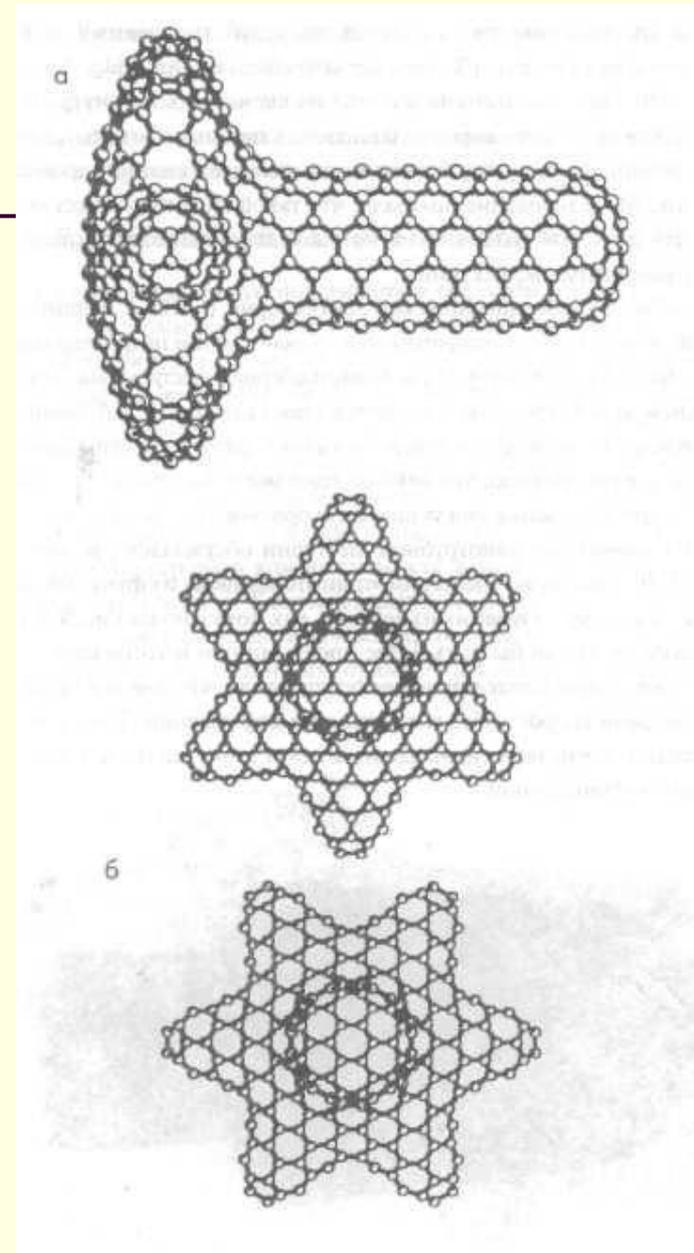
# Наномобиль

Химический конструктор – группа профессора J. Tour  
(Rice University, Houston, Texas, USA)



## Фантастические замыслы

**Молекулярные шестерни и насосы:** предложены К. Е. Drexler и R. Merkle из IMM (Institute for Molecular Manufacturing, Palo Alto). Валы шестеренок углеродные нанотрубки, зубцы - молекулы бензола. Характерные частоты вращения шестеренок несколько десятков гигагерц. Устройства “работают” либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре. Инертные газы используются для “охлаждения” устройства.



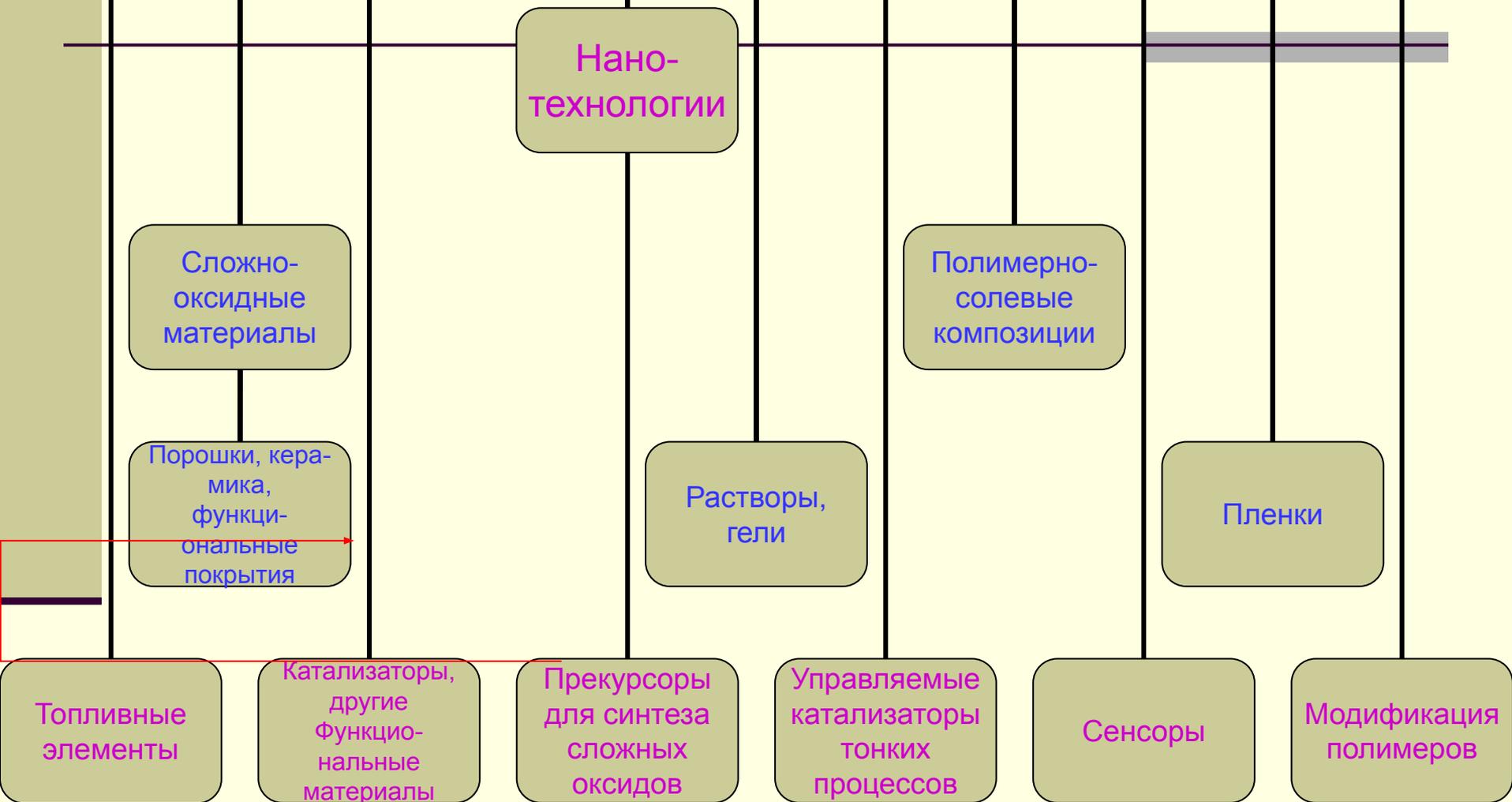


## Получение наноматериалов

Диспергирование

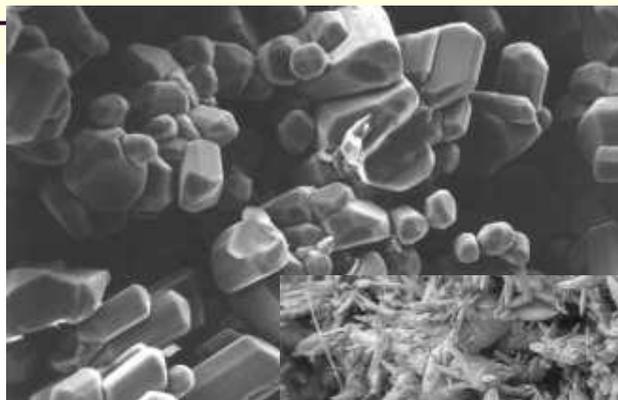
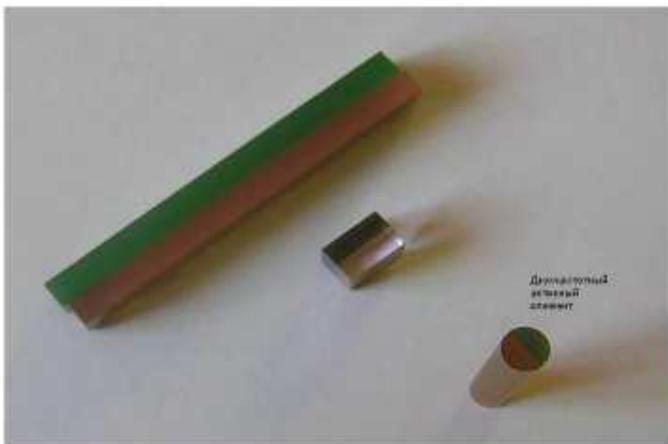
Синтез  
(химические,  
плазмохимические  
реакции, темплаты и т.д.)

# РАЗРАБОТКИ ХИМИКОВ УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

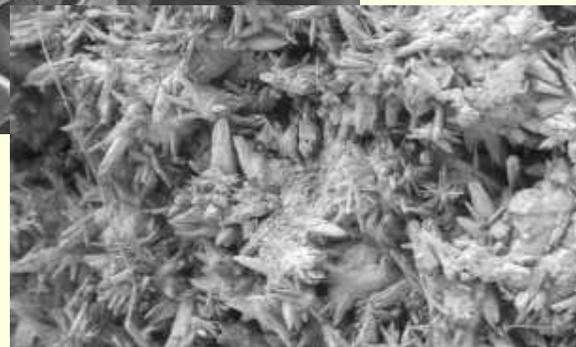


# Разработка новых оксидных материалов с заданными функциональными свойствами

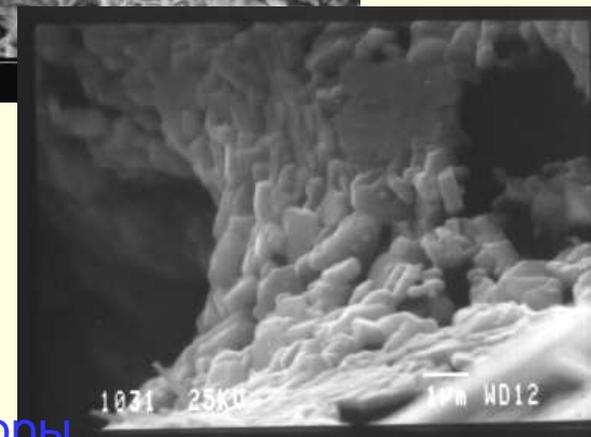
Диффузионная сварка лазерных кристаллов



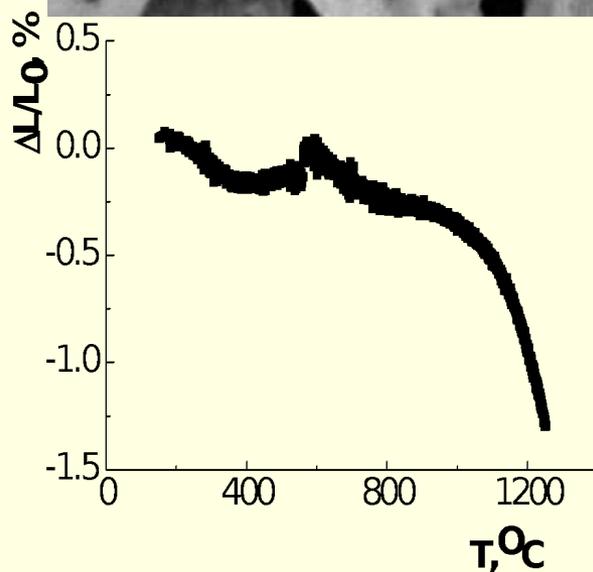
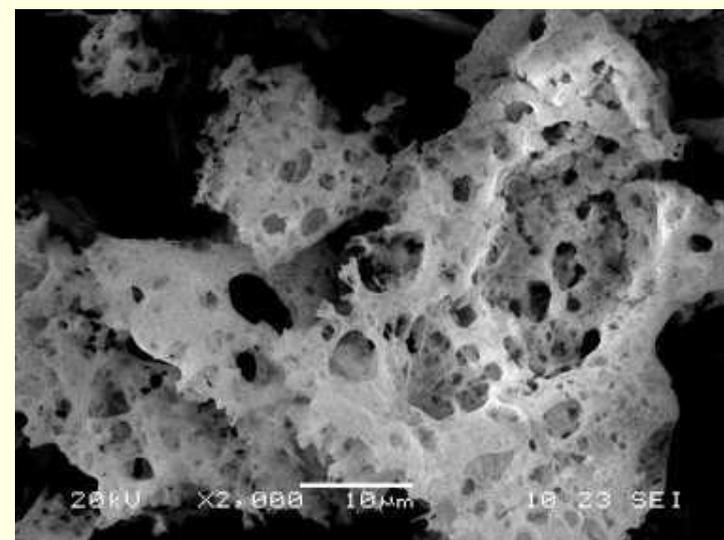
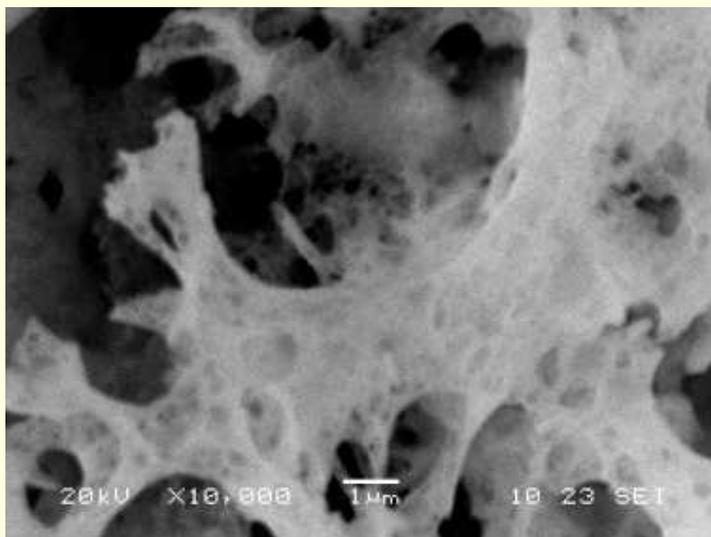
Сложнооксидные порошки, керамика, покрытия



Покрyтия на ВПЯМ – катализаторы (наноструктурирование)

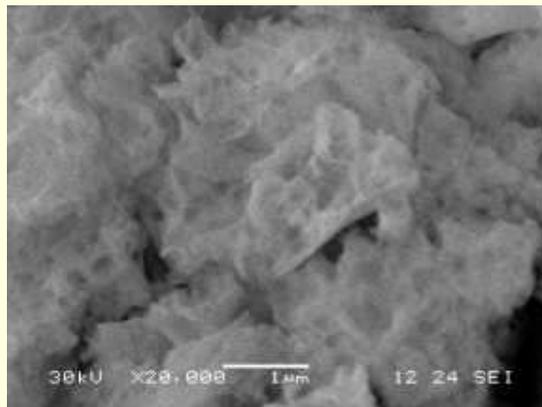


# Ультрадисперсные материалы



Нанопорошки  $\text{Ce}_{0,75}\text{Sm}_{0,25}\text{O}_{2-d'}$   
полученные путем пиролиза  
полимерно-солевых  
композиций  
и процесс их спекания

## Нанопорошки, керамика, покрытия



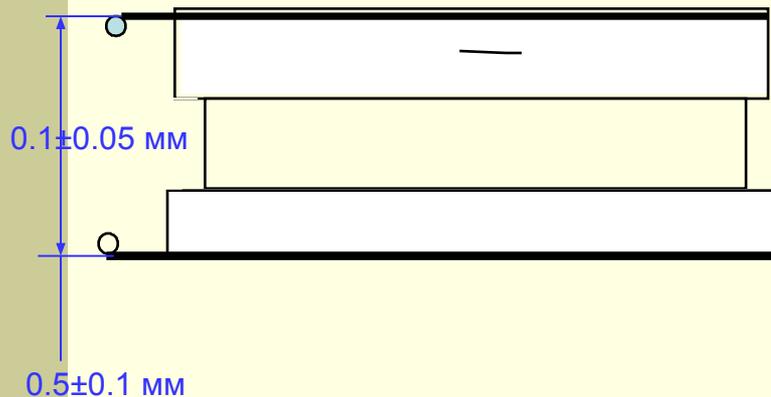
Исходный порошок агрегированных наночастиц



Функциональные покрытия на кермете – электроды топливных элементов



## Получение и испытание лабораторного среднетемпературного топливного элемента (ТОТЭ) на основе нанопорошковых технологий



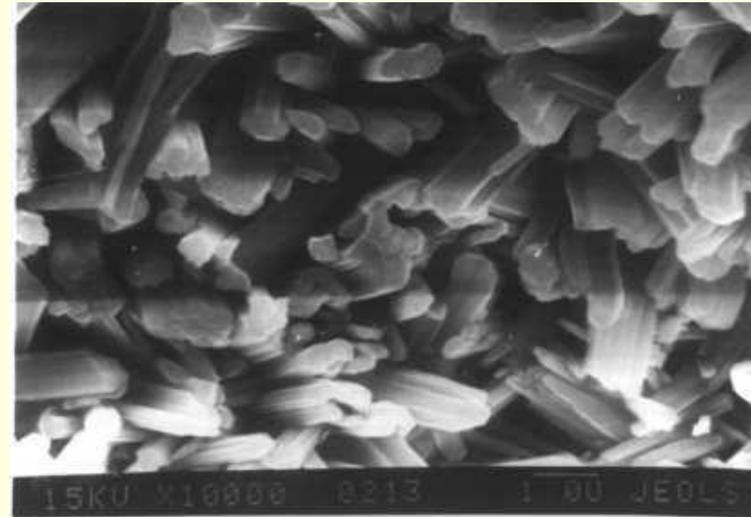
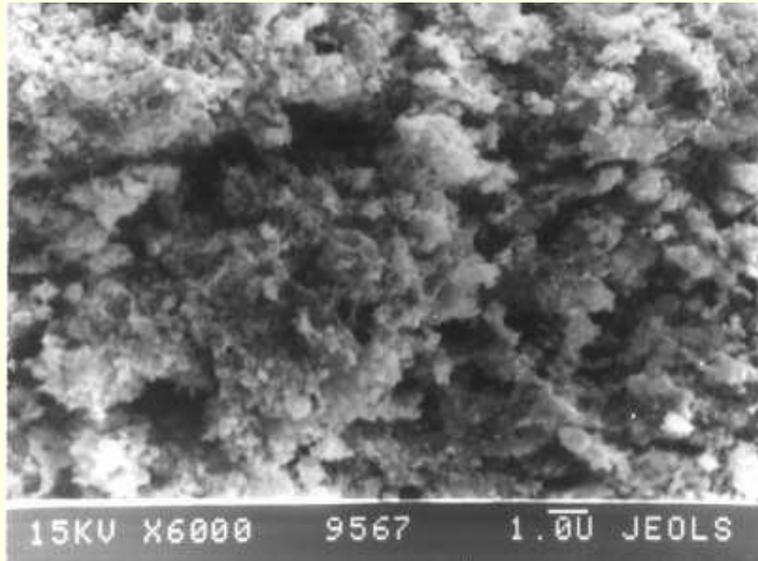
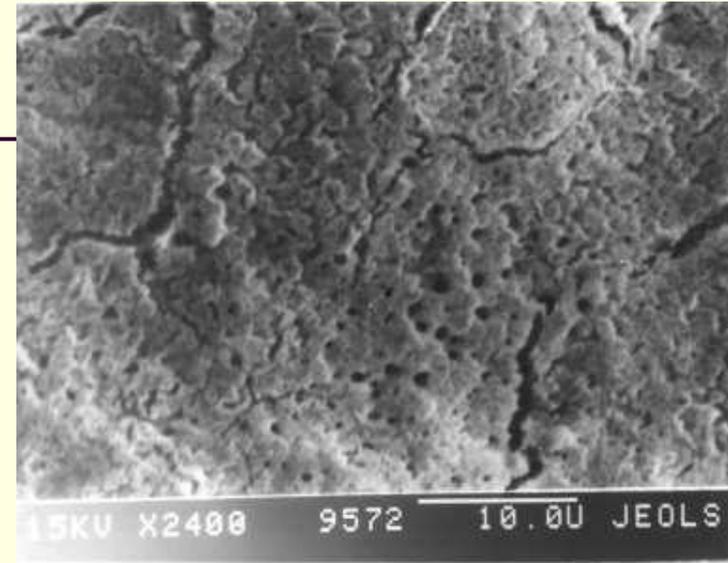
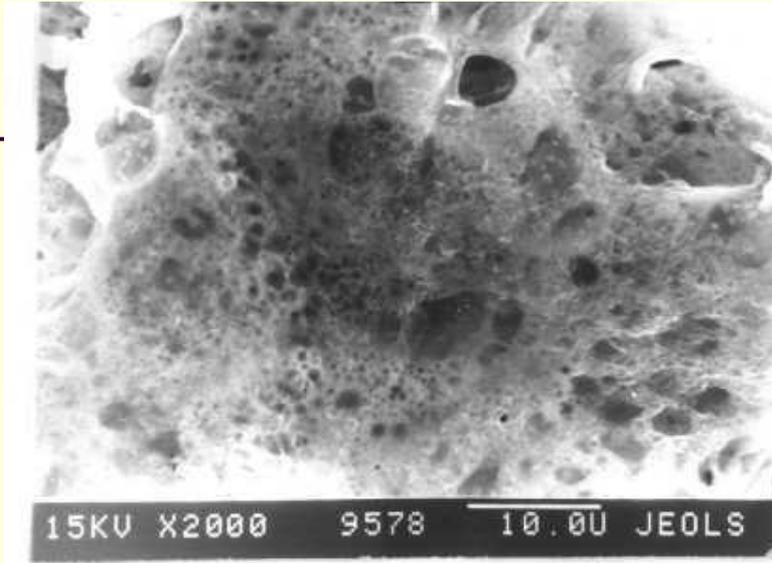
Анод - кермет  $\text{Ni-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$

Электролит - смесь  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2 + \text{NaOH}$

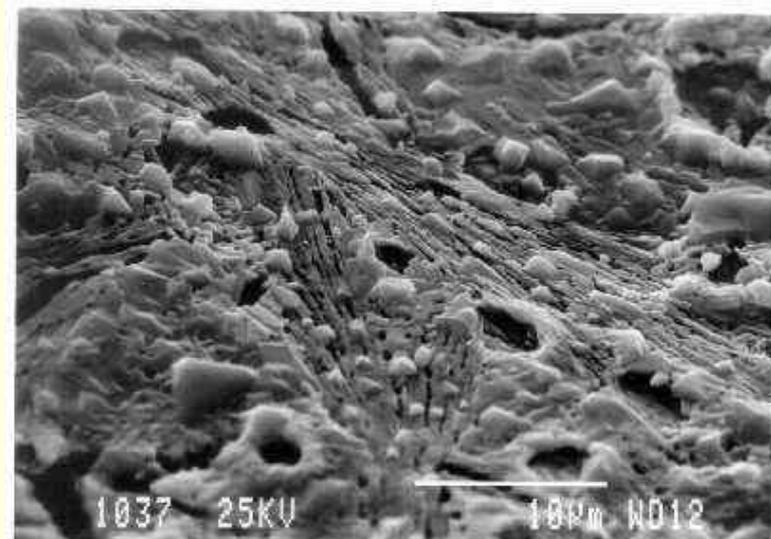
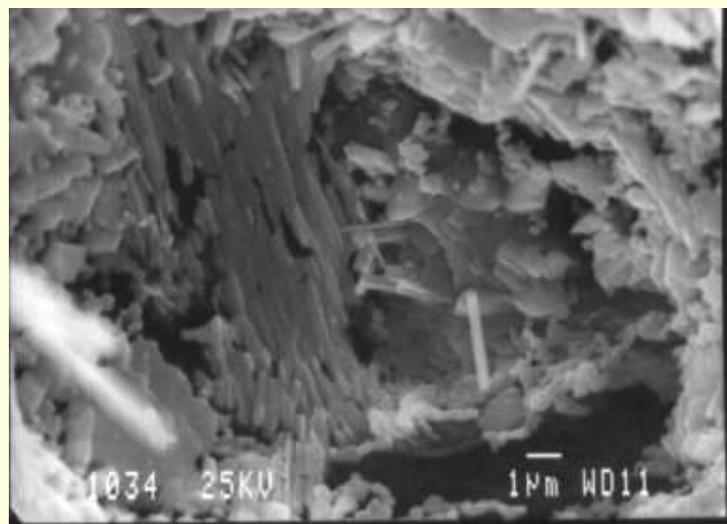
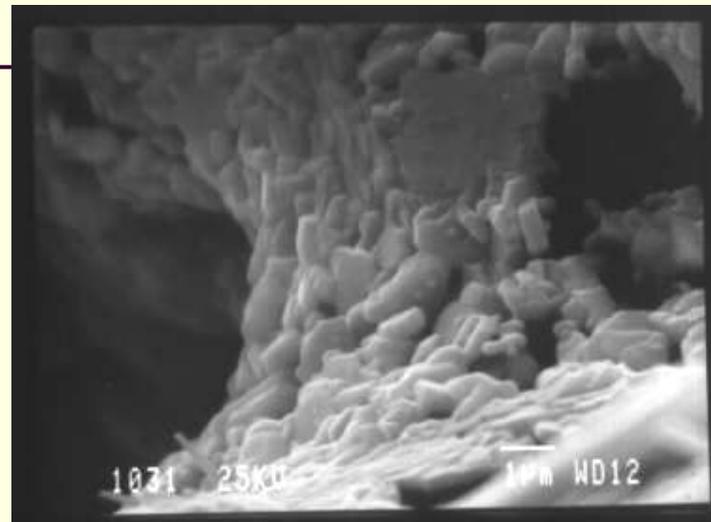
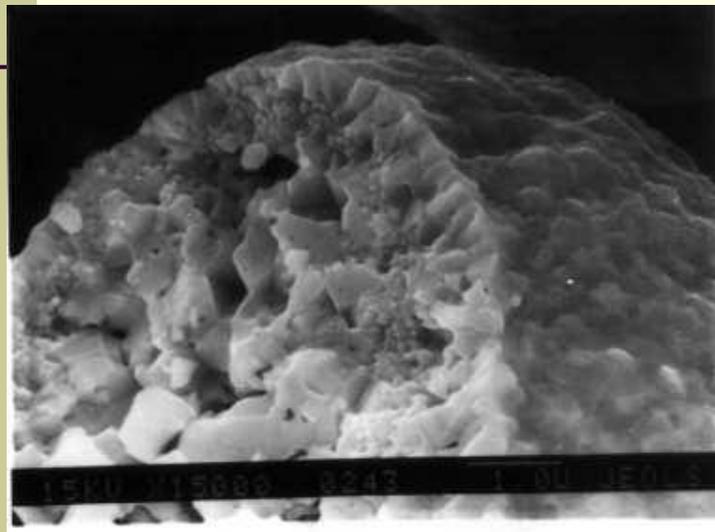
Катод  $\text{LiNiO}_2$

Вольт-амперная характеристика  
среднетемпературного топливного элемента.  
Мощность  $105 \text{ мВт/см}^2$  ( $800^\circ\text{C}$ ), напряжение  
разомкнутой цепи - 0,85 В.

# Ультрадисперсные материалы (каталитические покрытия и их эволюция)



## Наноструктурированные объекты (каталитические покрытия)



## Применение наноструктурированных катализаторов:

-Процессы органического синтеза

-Инфракрасные тепловыделяющие элементы

-Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ и т.д.



Нанесенные на пеноникель сложнооксидные катализаторы.

**Термокаталитические устройства обеспечивают нейтрализацию комплекса токсичных веществ, включая канцерогенные:**

углеводородов, в т.ч. ароматических;

спиртов; кетонов;

нитрилов; оксидов азота;

сажи; угарного газа;

сложных эфиров, альдегидов, органических кислот и пр.

Рабочие температуры 80-600°C

Удельная нагрузка до 100 000 ч<sup>-1</sup>

Срок эксплуатации 2 года и более.

# Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ



## ПРЕИМУЩЕСТВА

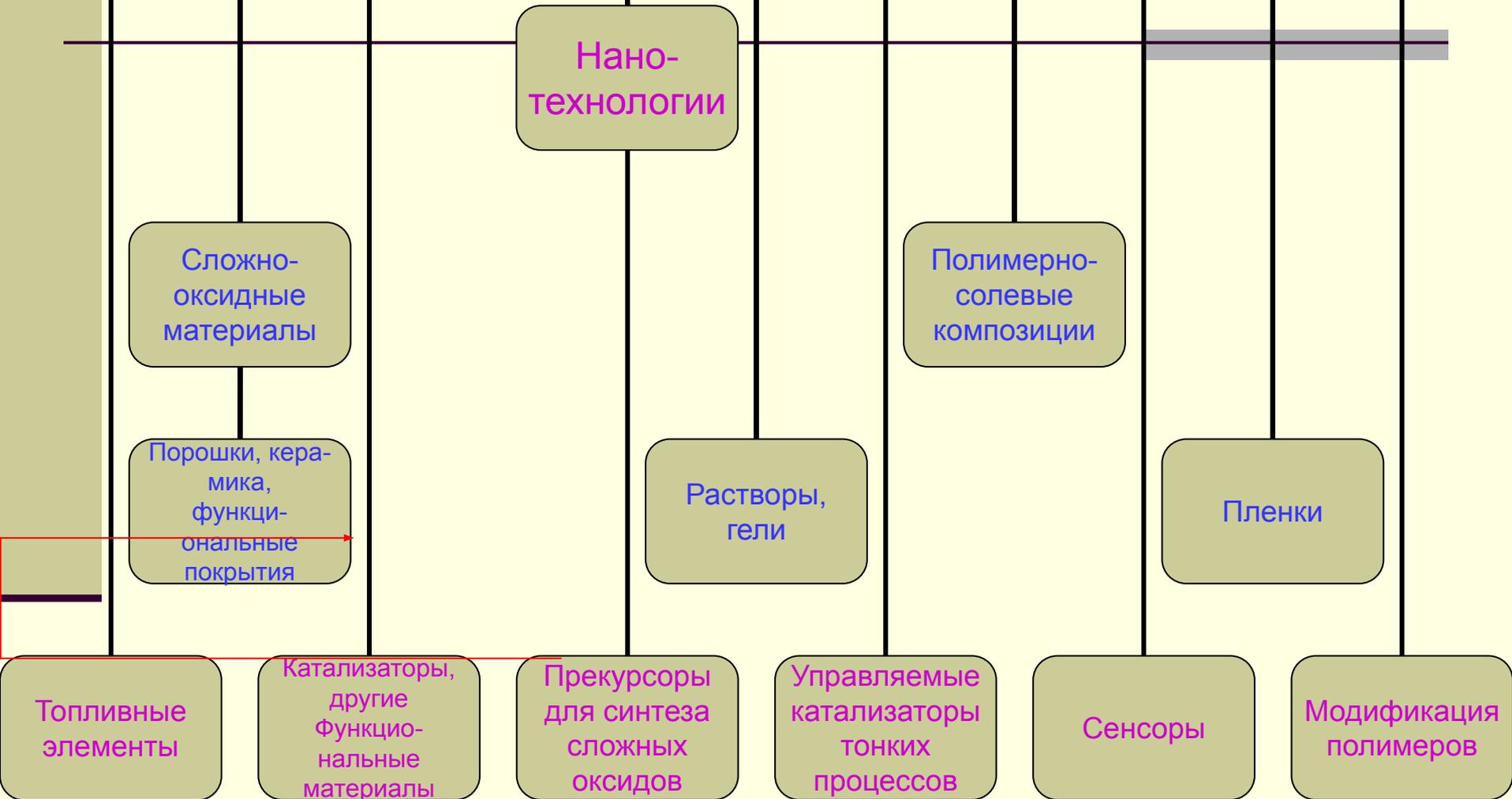
- ◆ Снижение себестоимости за счет отсутствия металлов платиновой группы;
- ◆ Возможность варьирования состава сложных оксидов;
- ◆ Адаптация катализаторов к реальным условиям эксплуатации;
- ◆ Устойчивость к каталитическим ядам;
- ◆ Простота технической реализации.
- ◆ Имеются методики регенерации и утилизации.

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- Автомобильный, железнодорожный, водный и другие виды транспорта;
- Теплоэнергетика, химическая промышленность, полиграфия;
- Metallургия, машиностроение и пр. отрасли;
- Очистка воздуха в быту и медицине.



# РАЗРАБОТКИ ХИМИКОВ УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

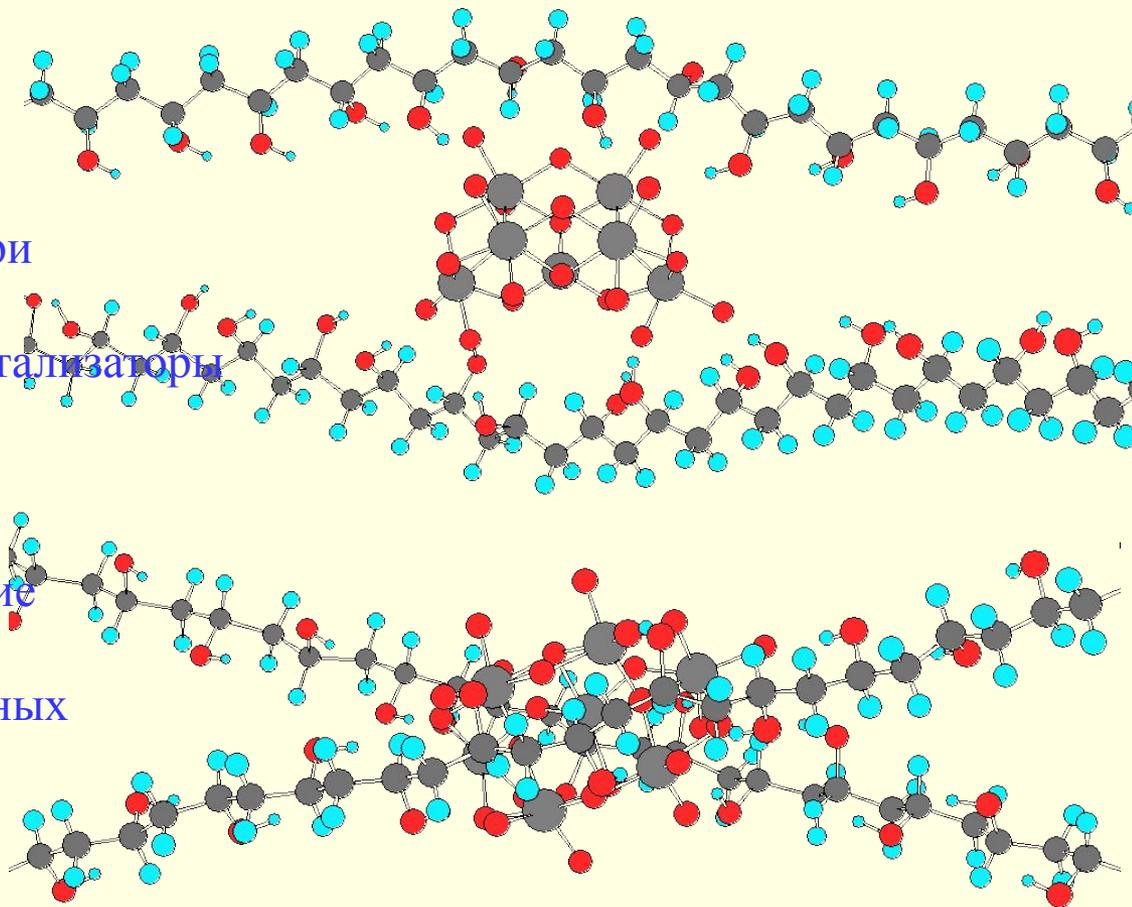


# Полимерно-солевые нанокластерные композиции

## Строение комплексов гептамолибдата аммония с поливиниловым спиртом

### Новые свойства и применение:

- ▶ наведенная жесткость цепей при комплексообразовании;
- ▶ каталитическая активность (катализаторы “мягкой” химии);
- ▶ обратимые и колебательные фотохимические реакции;
- ▶ термохимическое генерирование зарядов;
- ▶ прекурсоры для синтеза оксидных материалов;
- ▶ сенсоры



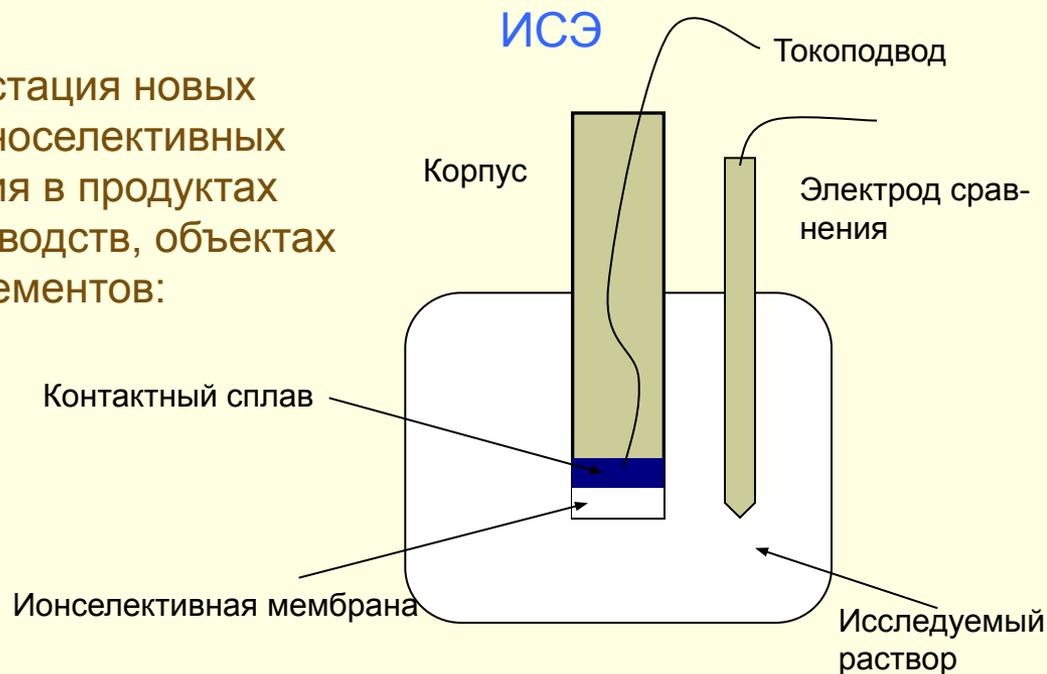
# Средства контроля окружающей среды

## ИСЭ с мембранами из полимерно-соле-

### ВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Разработка и аналитическая аттестация новых твердотельных и заполненных ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения в продуктах металлургического и других производств, объектах окружающей среды различных элементов:

- ◆ вольфрама
- ◆ молибдена
- ◆ ванадия

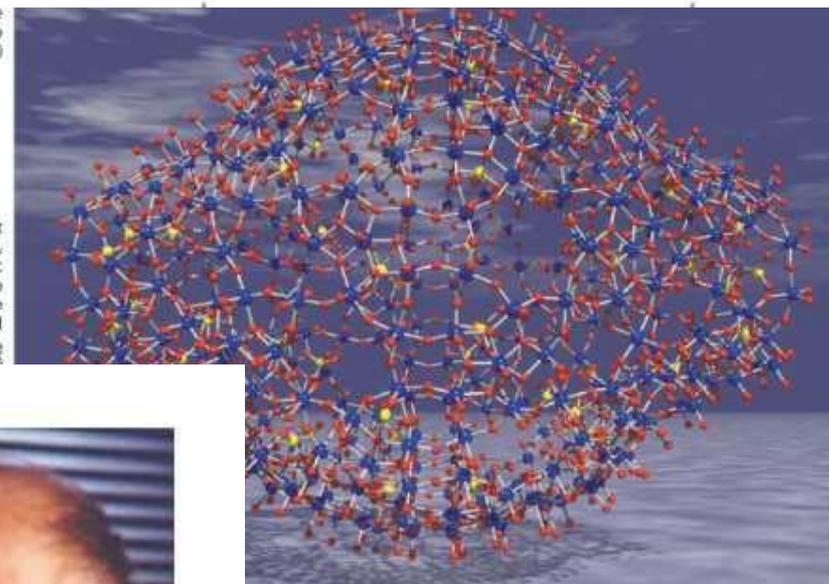
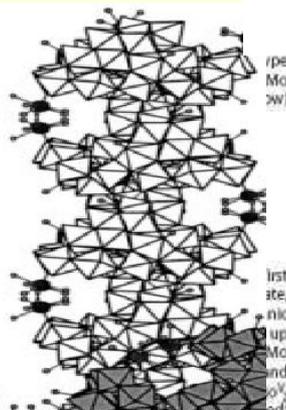
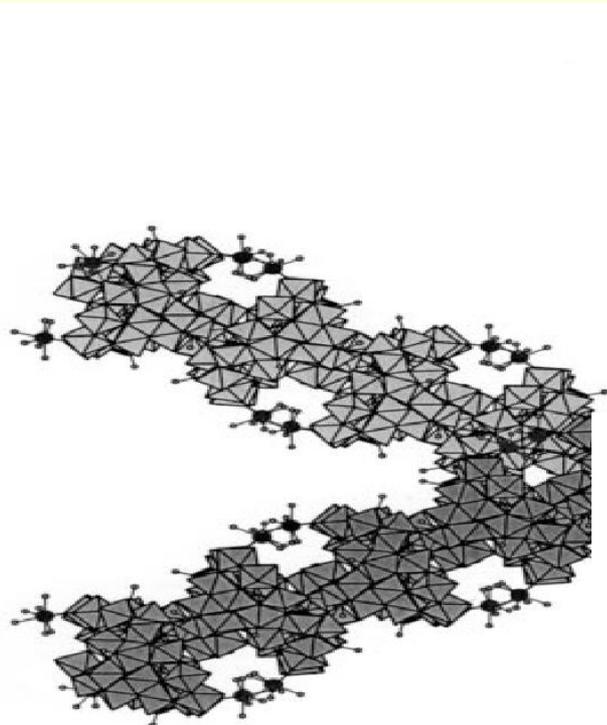
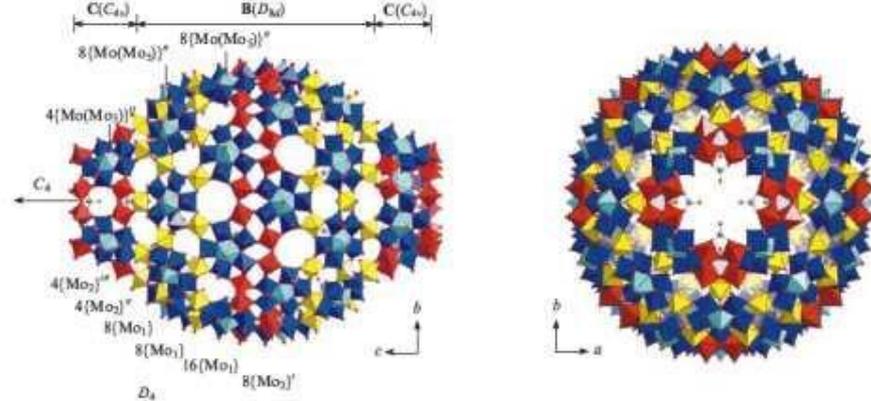


«Ионоселективный электрод для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия и способ изготовления ион-селективного электрода».

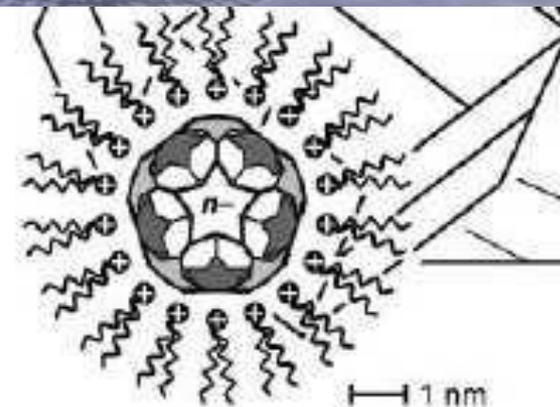
Заявка на пат. РФ №2007126206/28(028521)  
от 09.07.2007.

- Экспрессное прямое или титриметрическое определение металлов;
- Высокая чувствительность и порог обнаружения (до  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  моль/л);
- Прочность, простота, отсутствие жидкостного заполнения;
- Использование в комплекте со стандартной измерительной аппаратурой.

# Нанокластеры полиоксометаллатов

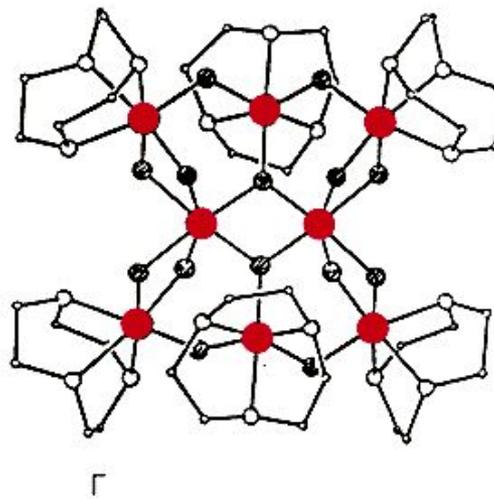
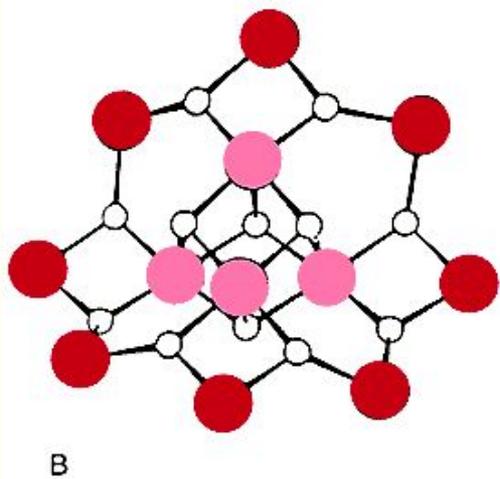
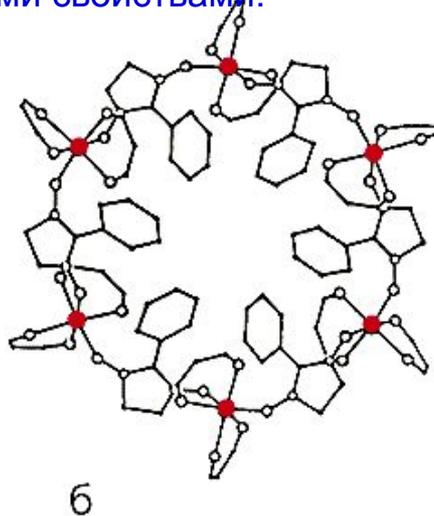
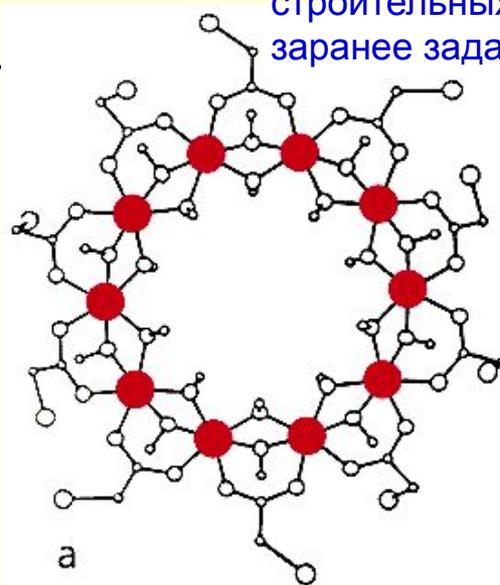


Achim Müller



Нанокластеры полиоксометаллатов Mo с ионами РЗЭ

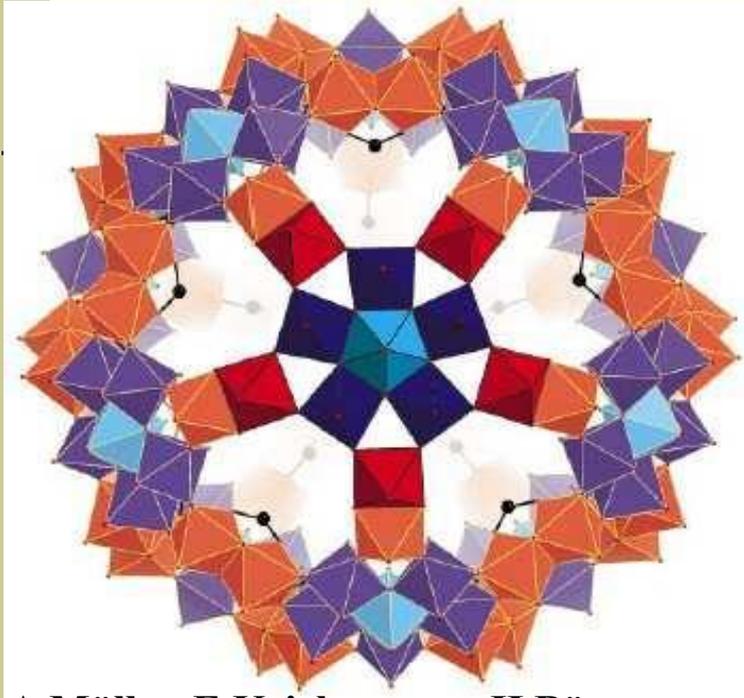
**Нанокластеры** сверхмалые частицы, состоящие из десятков, сотен или тысяч атомов. Свойства кластеров кардинально отличаются от свойств макроскопических объемов материалов того же состава. Из нанокластеров, как из крупных строительных блоков, можно целенаправленно конструировать новые материалы с заранее заданными свойствами.



Высокоспиновые молекулярные кластеры:  
Fe<sub>10</sub> (а), Mn<sub>6</sub> (б), Mn<sub>12</sub> (в), Fe<sub>8</sub> (г).  
Ионы металлов показаны цветом.

Расстояние между нанокластерами 10 нм.  
Плотность памяти может быть порядка 10 гигабайт на квадратный сантиметр.

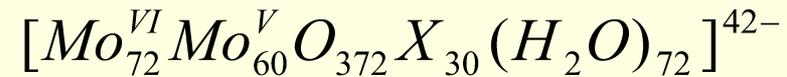
# Нанокластерные полианионы (Mo132)



**A.Müller, E.Krickemeyer, H.Bögge, M.Schmidtman and F.Peters** Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, No. 24

**A.Müller, V.P.Fedin, C.Kuhlmann, H.Bögge and M.Schmidtman** A hydrogen-bonded cluster with 'onion-type' structure, encapsulated and induced by a spherical cluster shell:

$[(H_2O)_n Mo^{VI}_{72} Mo^{V}_{60} O_{372} (HCO_2)_{30} (H_2O)_{72}]^{42-}$  // *Chem. Commun.*, 1999, 927–928

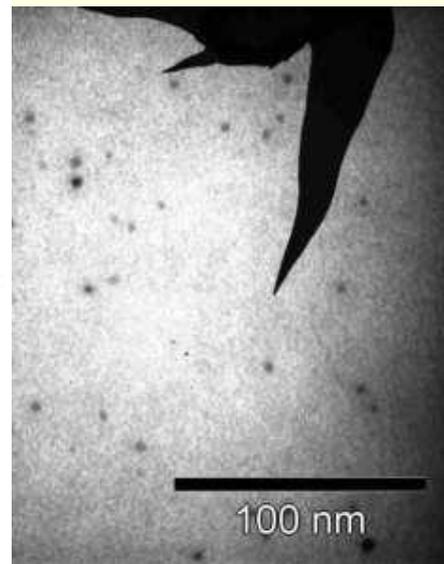
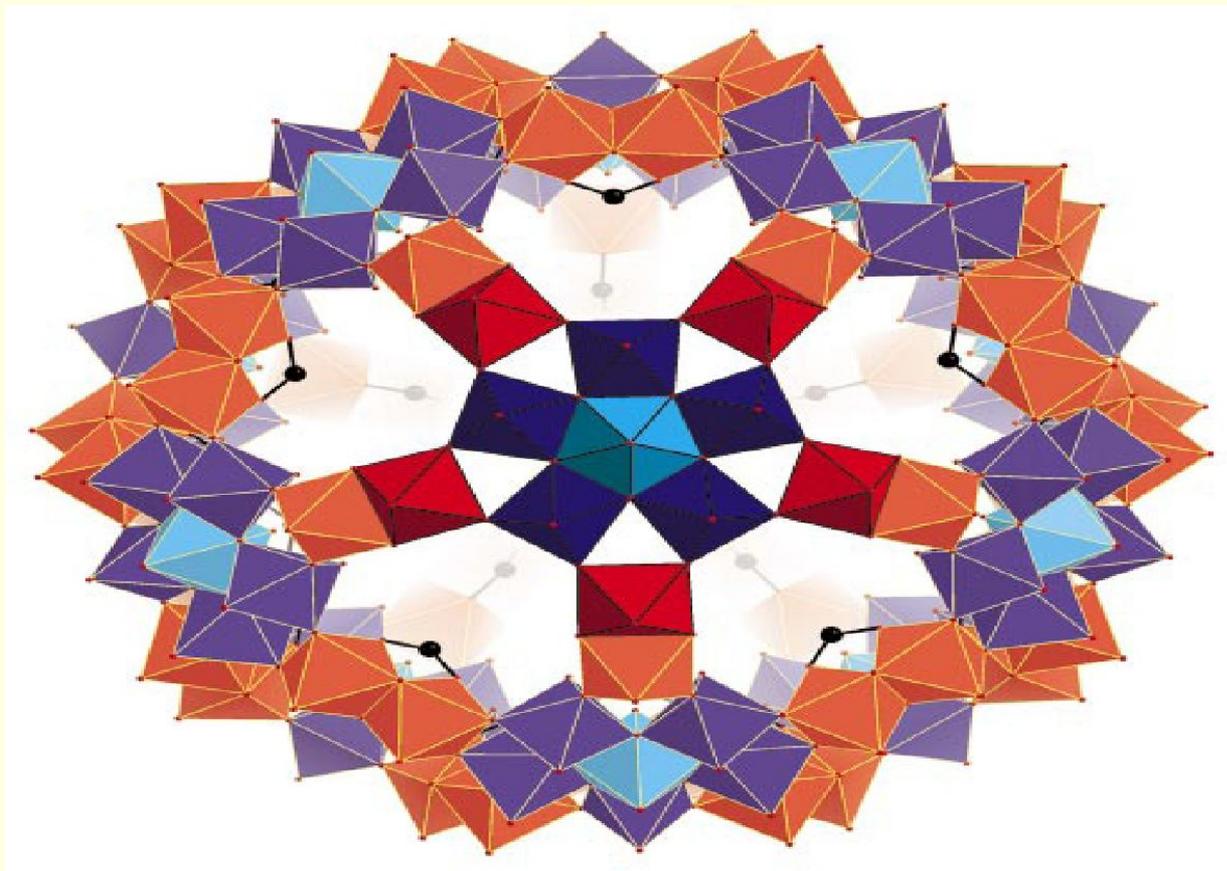


- Голубой блок  $\{MoO_7\}$
- Синий блок  $\{MoO_6\}$
- Красный блок  $Mo^V$

$X = HCO_2, CH_3CO_2, ClCH_2CO_2$

Возможное использование:  
 - катализаторы;  
 - селективные сорбенты;  
 - модификаторы полимерных материалов

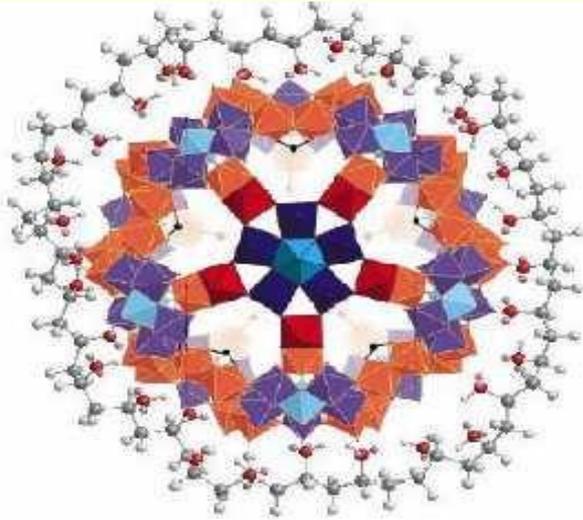
# Нанокластеры полиоксометаллата Mo132



# Полимерно-солевые композиции с нанокластерными полианионами (Mo132)

Грант РФФИ 07-03-00362

“Изучение композиций на основе нанокластерных молибденсодержащих полиоксометаллатов и водорастворимых неионогенных полимеров”

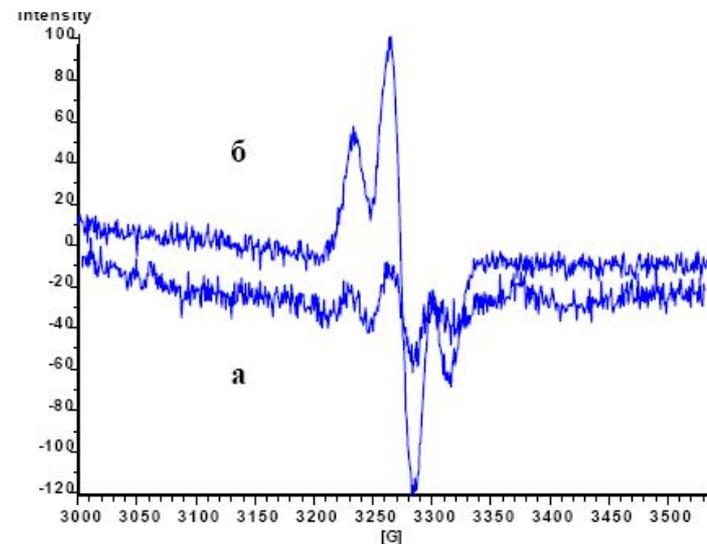


## Новые явления:

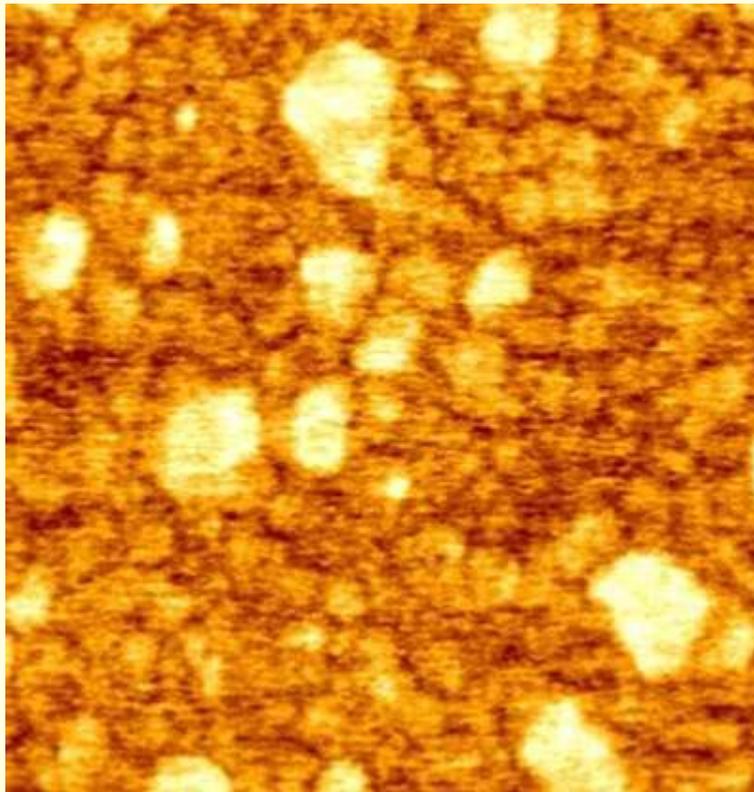
- способ комплексообразования;
- стабилизация полимерного компонента;
- растворимость полимера в кристаллах букибола Mo132

## Комплекс с поливиниловым спиртом

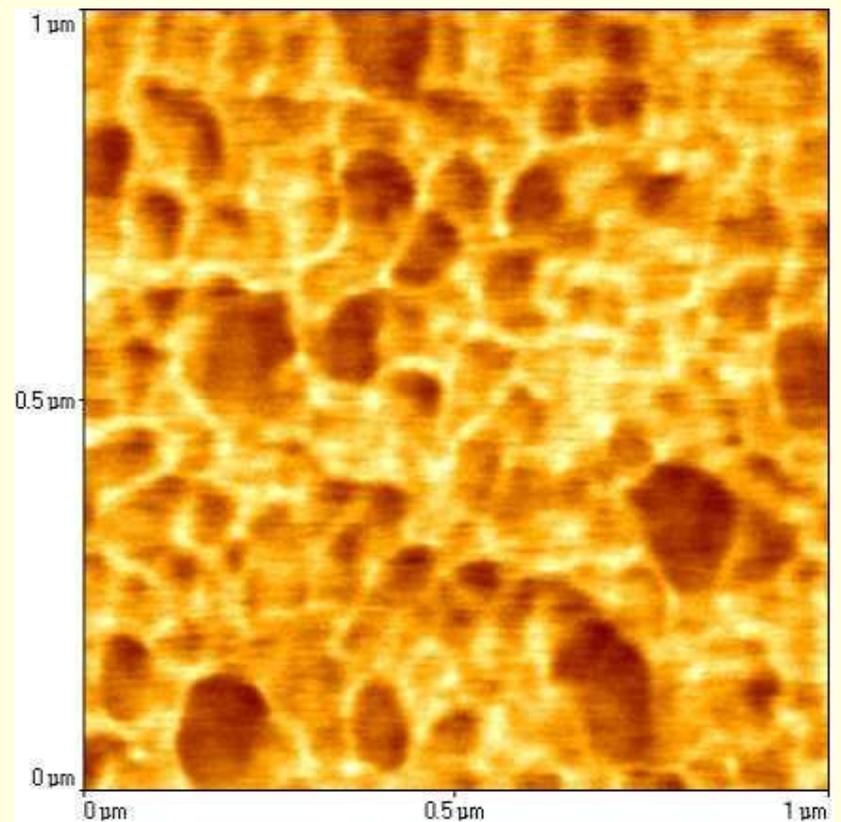
ЭПР спектры комплекса Mo132 с ПВС (а) и чистого поливинилового спирта (б) после бомбардировки рентгеновсим пучком (80 мин)



Сканирующая зондовая микроскопия поверхности полимерных материалов,  
модифицированных нанокластерными солями

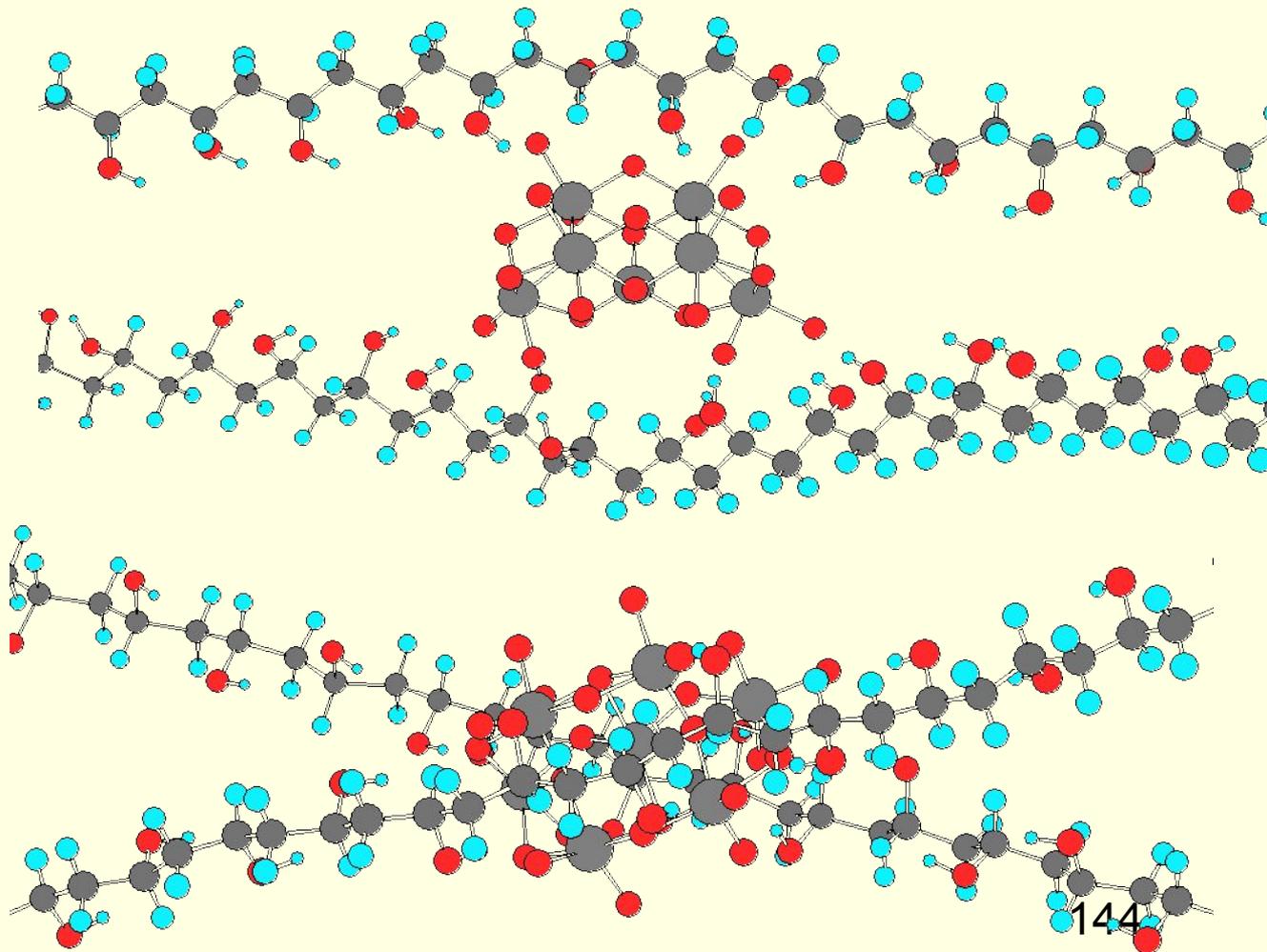


Сила трения. Поле 1x1 мкм



Микротвердость. Поле 1x1 мкм

# Молекулярный комплекс нанокластера гептамолибдата аммония с поливиниловым спиртом

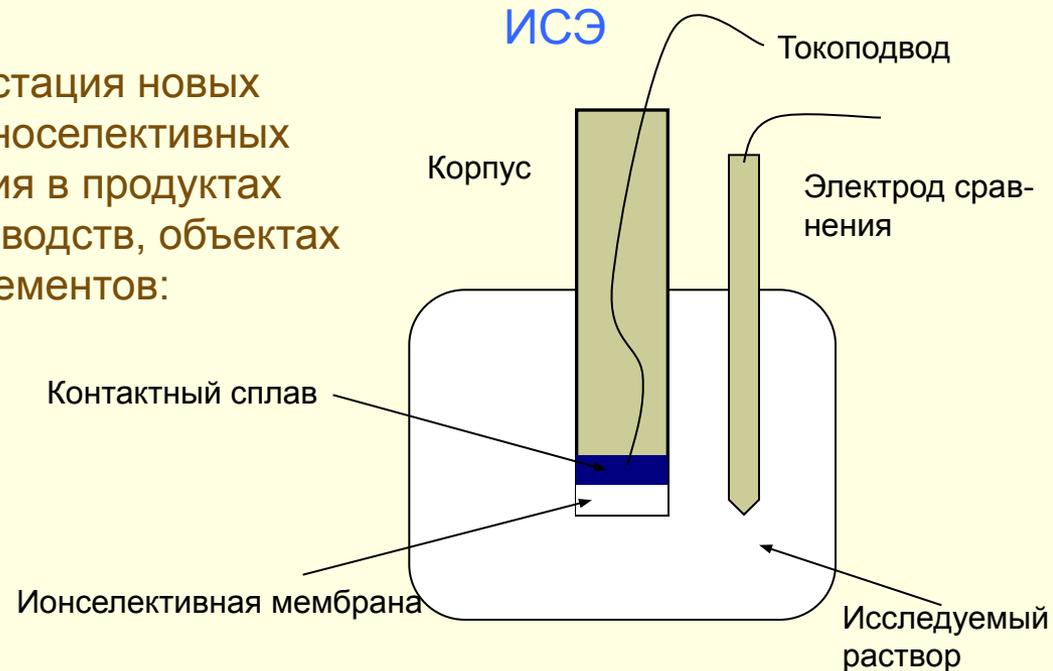


# Средства контроля окружающей среды

## ИСЭ с мембранами из полимерно-солевых композиций

Разработка и аналитическая аттестация новых твердотельных и заполненных ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения в продуктах металлургического и других производств, объектах окружающей среды различных элементов:

- ◆ вольфрама
- ◆ молибдена
- ◆ ванадия

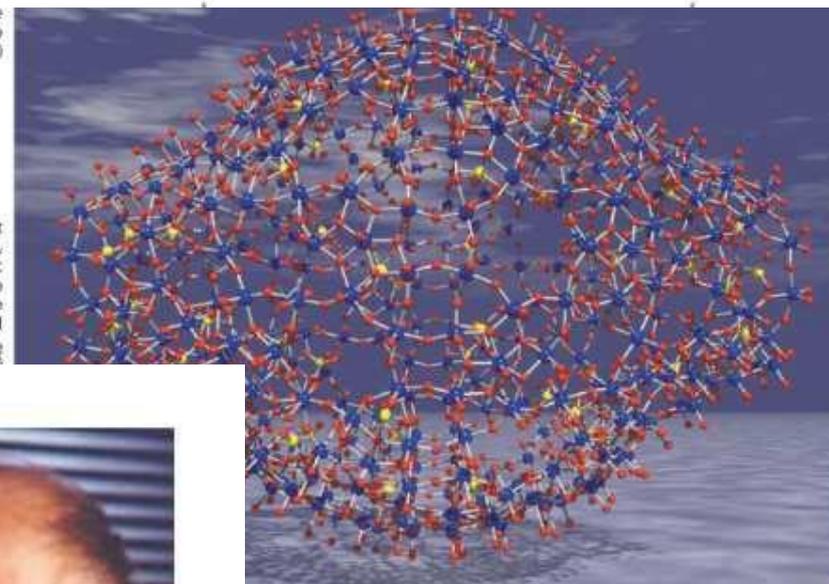
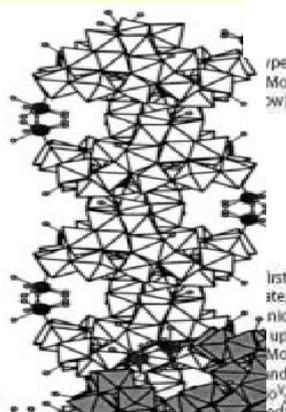
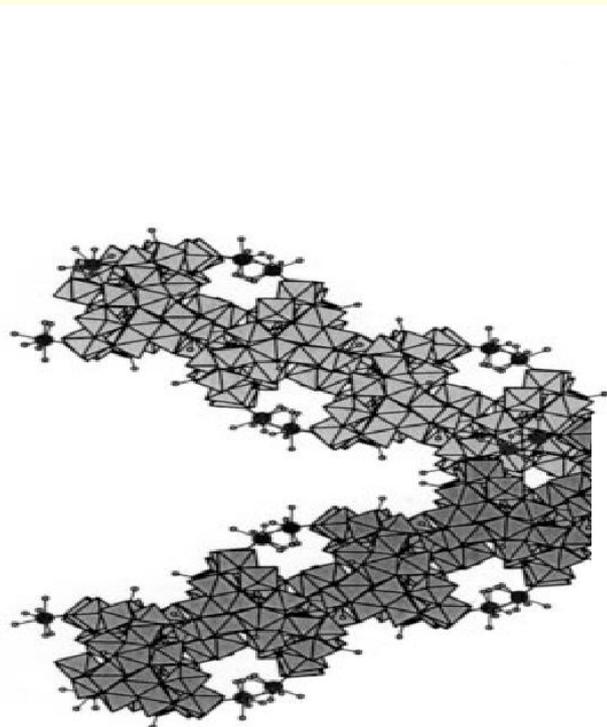
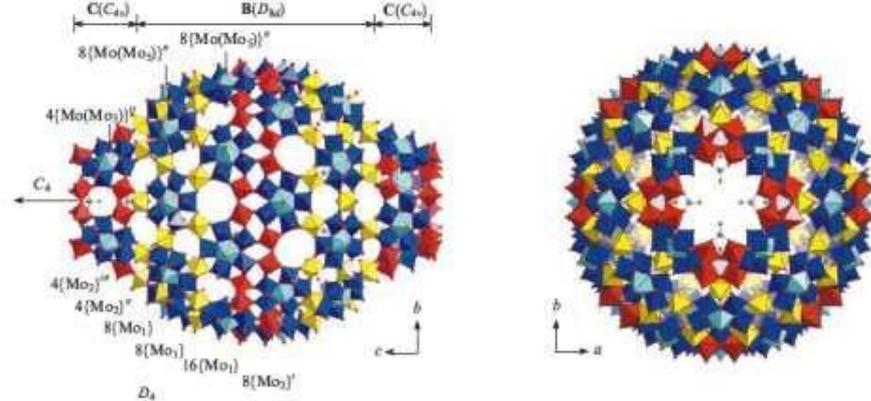


«Ионоселективный электрод для определения концентрации кислородсодержащих ионов вольфрама, молибдена и ванадия и способ изготовления ион-селективного электрода».

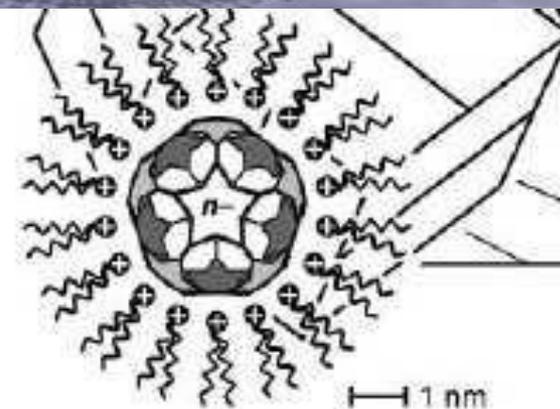
Заявка на пат. РФ №2007126206/28(028521)  
от 09.07.2007.

- Экспрессное прямое или титриметрическое определение металлов;
- Высокая чувствительность и порог обнаружения (до  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  моль/л);
- Прочность, простота, отсутствие жидкостного заполнения;
- Использование в комплекте со стандартной измерительной аппаратурой.

# Нанокластеры полиоксометаллатов

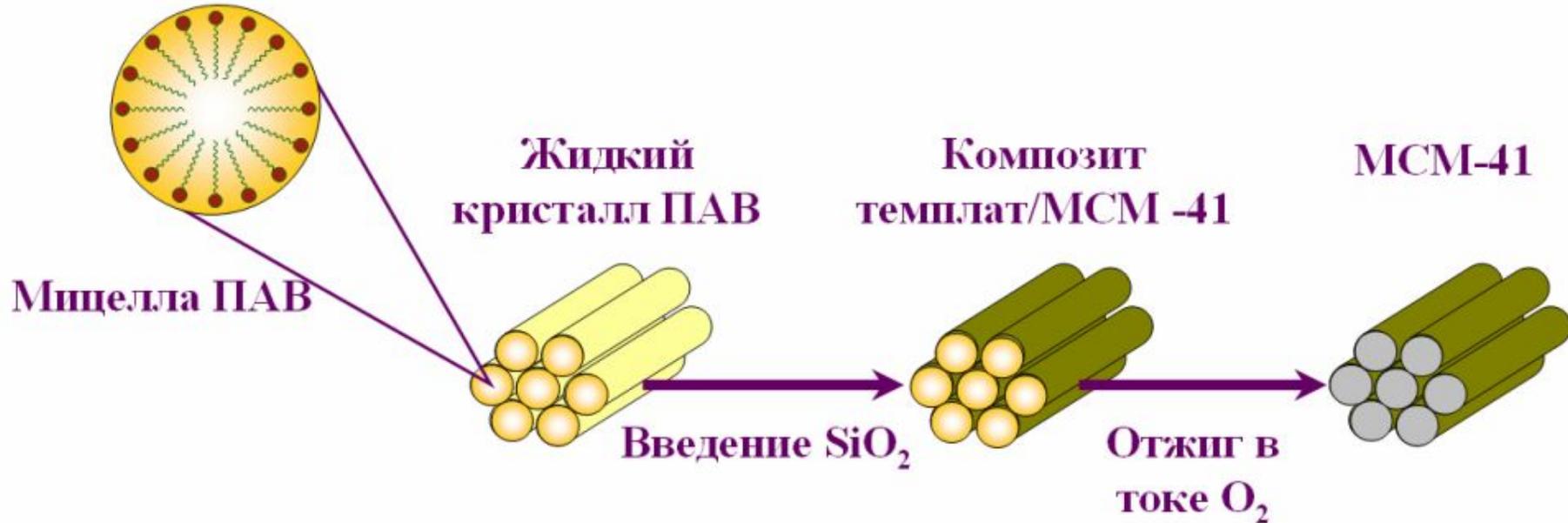


Achim Müller



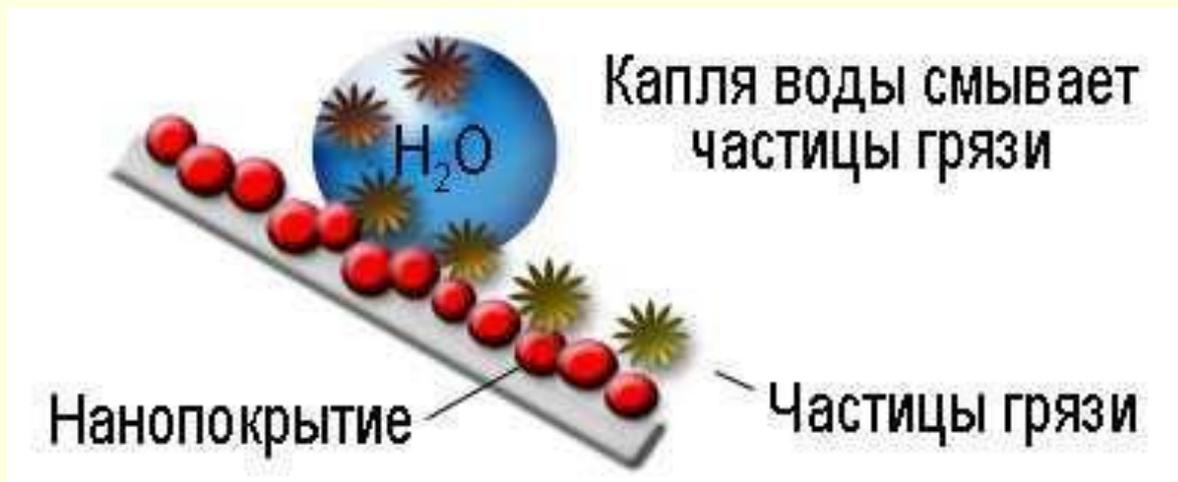
Нанокластеры полиоксометаллатов Mo с ионами РЗЭ

## Темплатный синтез



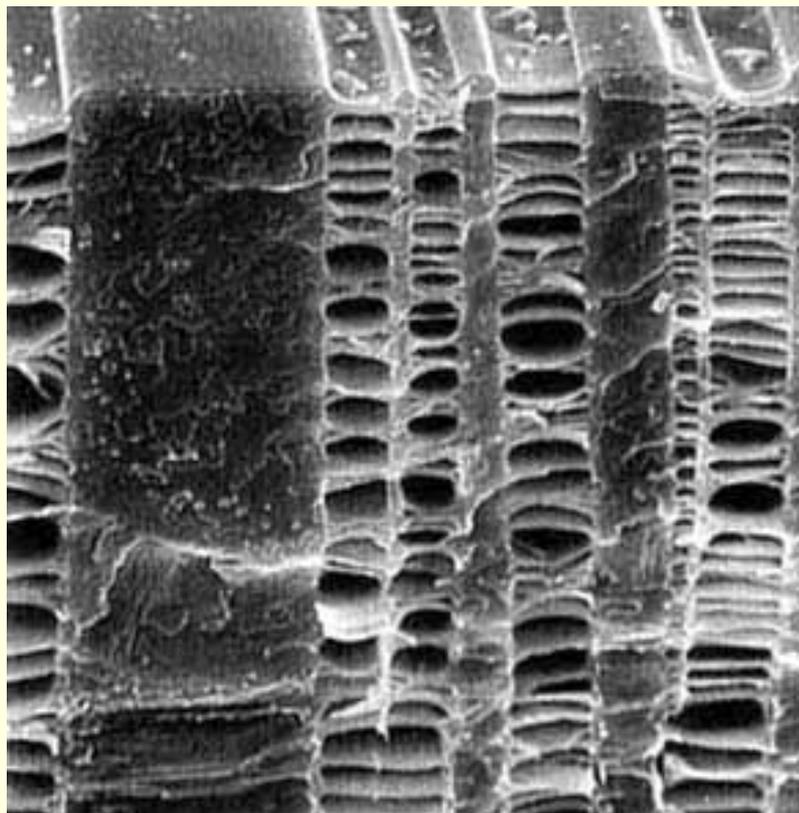
**Нанокompозиты:** высококоэрцитивные материалы, упрочненные сплавы, носители лекарств, бетоны, антимикробные ткани, пьезокompозиты, крейзированные полимеры, катализаторы, сорбенты, оптические материалы.

Реальное воплощение.

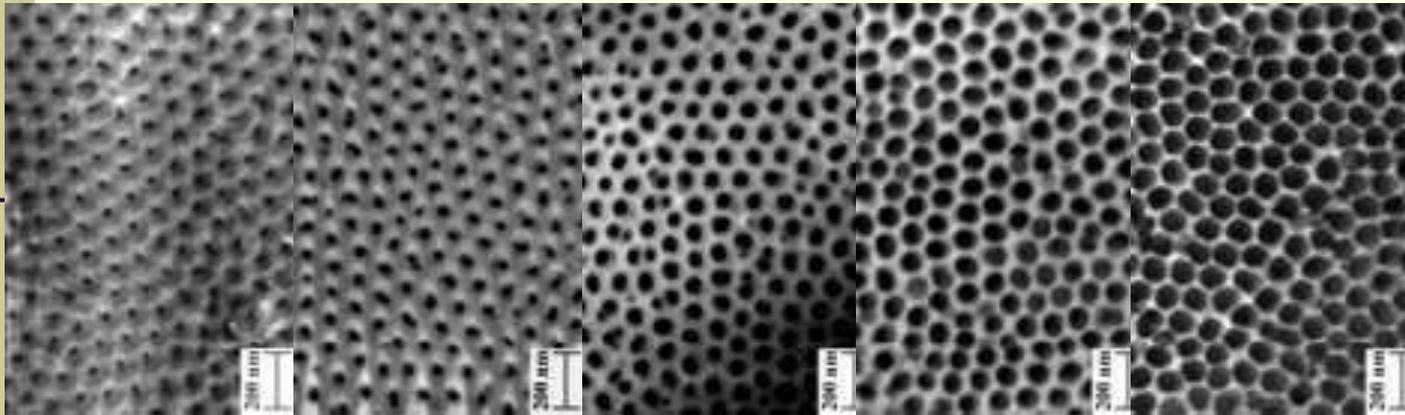


**Получение керамики и покрытий:**  
топливные элементы,  
каталитические системы,  
электроника,  
машиностроение,  
медицина и т.д.

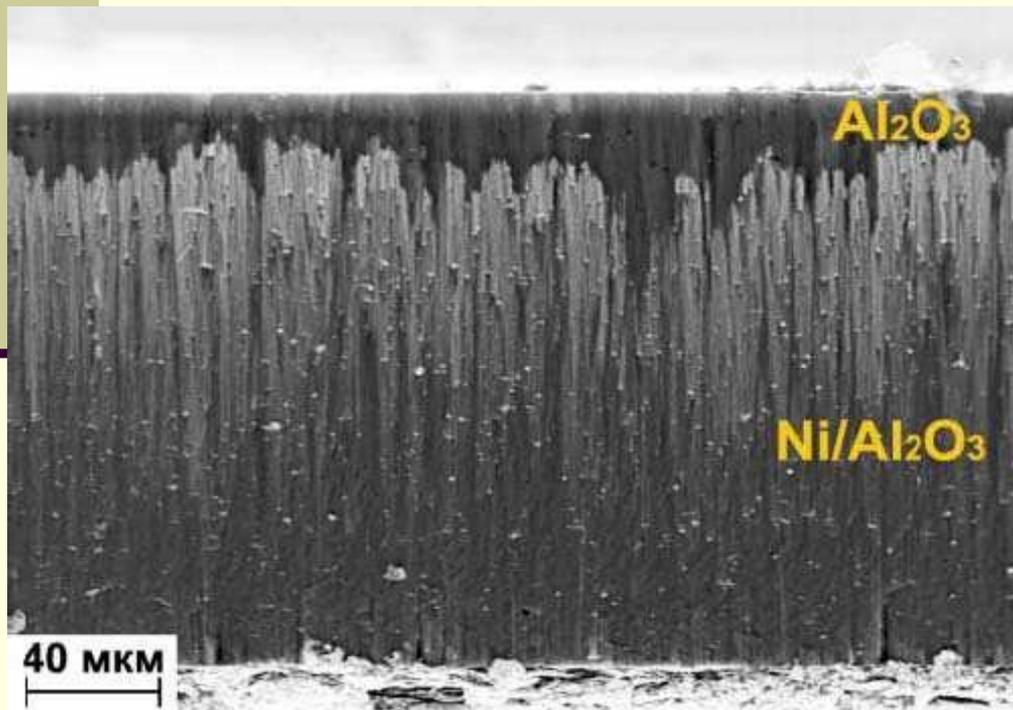
## Крейзирование полимеров



**Электронная микрофотография образца  
полиэтилентерефталата, деформированного в н-  
пропаноле. (Увел. 1000.)**



Пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор



**«Металлический лес».**  
Поперечное сечение  
магнитного  
нанокомпозита  
«мезопористый  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ ».

## Области применения нанотехнологий.

---

- **Молекулярный дизайн.** Препарирование имеющихся молекул и синтез новых молекул в сильно неоднородных электромагнитных полях.
- **Материаловедение.** Создание “бездефектных” высокопрочных материалов, материалов с высокой проводимостью.
- **Машиностроение, строительство.**
- **Приборостроение.** Создание сканирующих туннельных микроскопов, атомно-силовых микроскопов, магнитных силовых микроскопов, многоострийных систем для молекулярного дизайна, миниатюрных сверхчувствительных датчиков, нанороботов.
- **Электроника.** Конструирование нанометровой элементной базы для ЭВМ следующего поколения, нанопроводов, транзисторов, выпрямителей, дисплеев, акустических систем.
- **Оптика.** Создание нанолазеров. Синтез многоострийных систем с нанолазерами.
- **Гетерогенный катализ.** Разработка катализаторов с наноструктурами для классов реакций селективного катализа.
- **Медицина.** Проектирование наноинструментария для уничтожения вирусов, локального “ремонта” органов, высокоточной доставки доз лекарств в определенные места живого организма.
- **Трибология.** Определение связи наноструктуры материалов и сил трения и использование этих знаний для изготовления перспективных пар трения.
- **Управляемые ядерные реакции.** Наноскорители частиц, нестатистические ядерные реакции.

# Новые области исследований

## **Механика**

1. Исследование механических напряжений и деформаций в наноматериалах и нанообъектах, анализ трения.
2. Моделирование движений зонда при целевом манипулировании нанообъектом.
3. Моделирование движений в наномеханизмах для наноустройств, расчет наноманипуляторов.
4. Разработка систем управления нанороботами.

## **Электродинамика**

1. Моделирование динамики атомов и молекул в предельно неоднородных электромагнитных полях, создаваемых многоострийными системами.
2. Расчет электрических и магнитных свойств наноматериалов.

## **Оптика**

1. Моделирование механизмов излучения, распространения и поглощения света в нанообъектах.
2. Расчет нанолазеров и гибридных систем “зонды + нанолазер”.

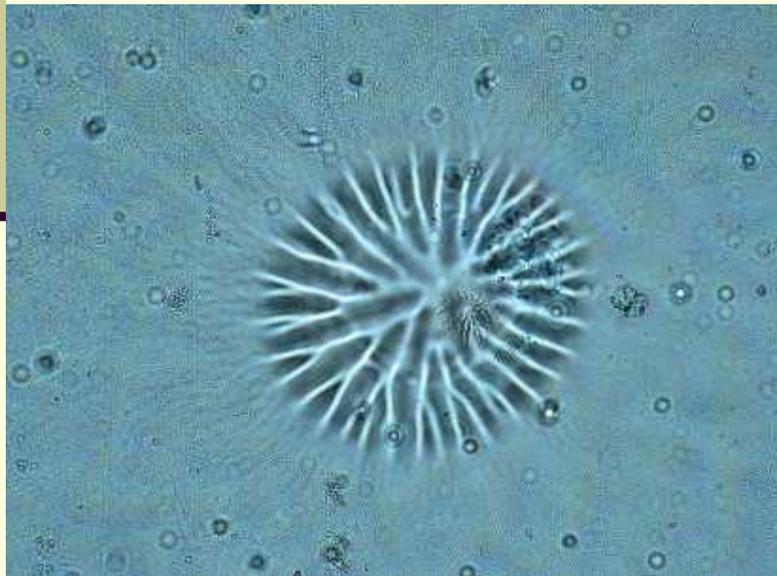
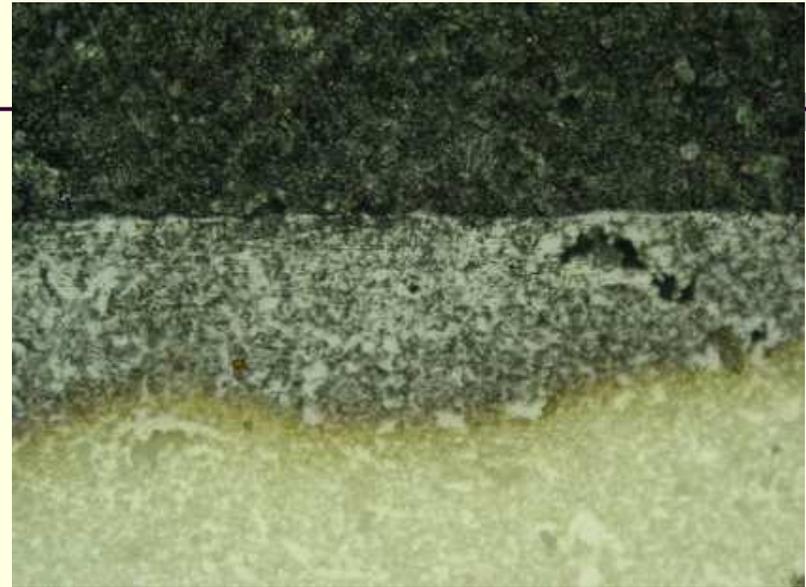
## **Теория самоорганизации**

1. Формулировка фундаментальных принципов самосборки наноконструкций.
2. Создание компьютерных алгоритмов самосборки.
3. Разработка вычислительных алгоритмов для качественного анализа моделей самосборки.
4. Моделирование явлений пространственно-временной самоорганизации при создании наноматериалов.

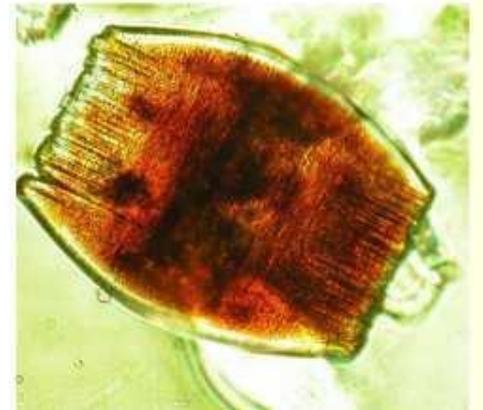
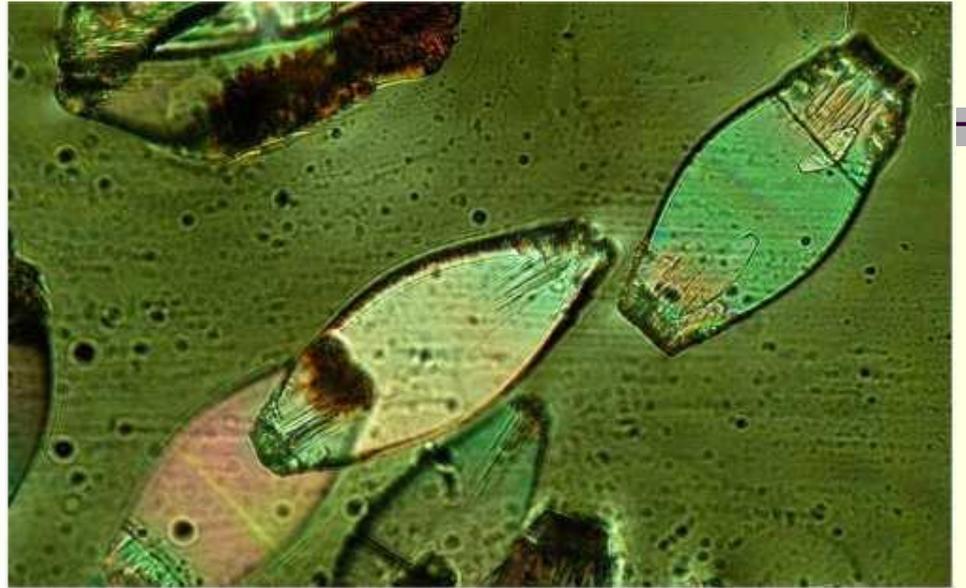
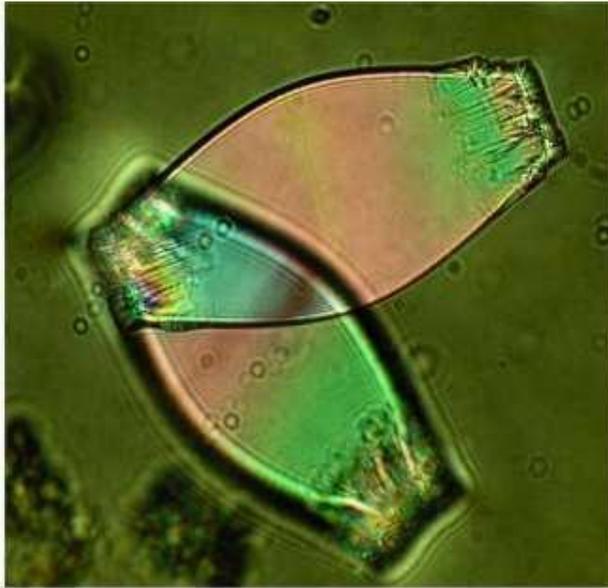
## **Молекулярно-лучевая эпитаксия и нанолитография**

1. Создание тонких металлических пленок, служащих основой высококачественных магнитных материалов.
2. Конструирование базовых элементов наноэлектроники.
3. Создание катализаторов для селективного катализа.

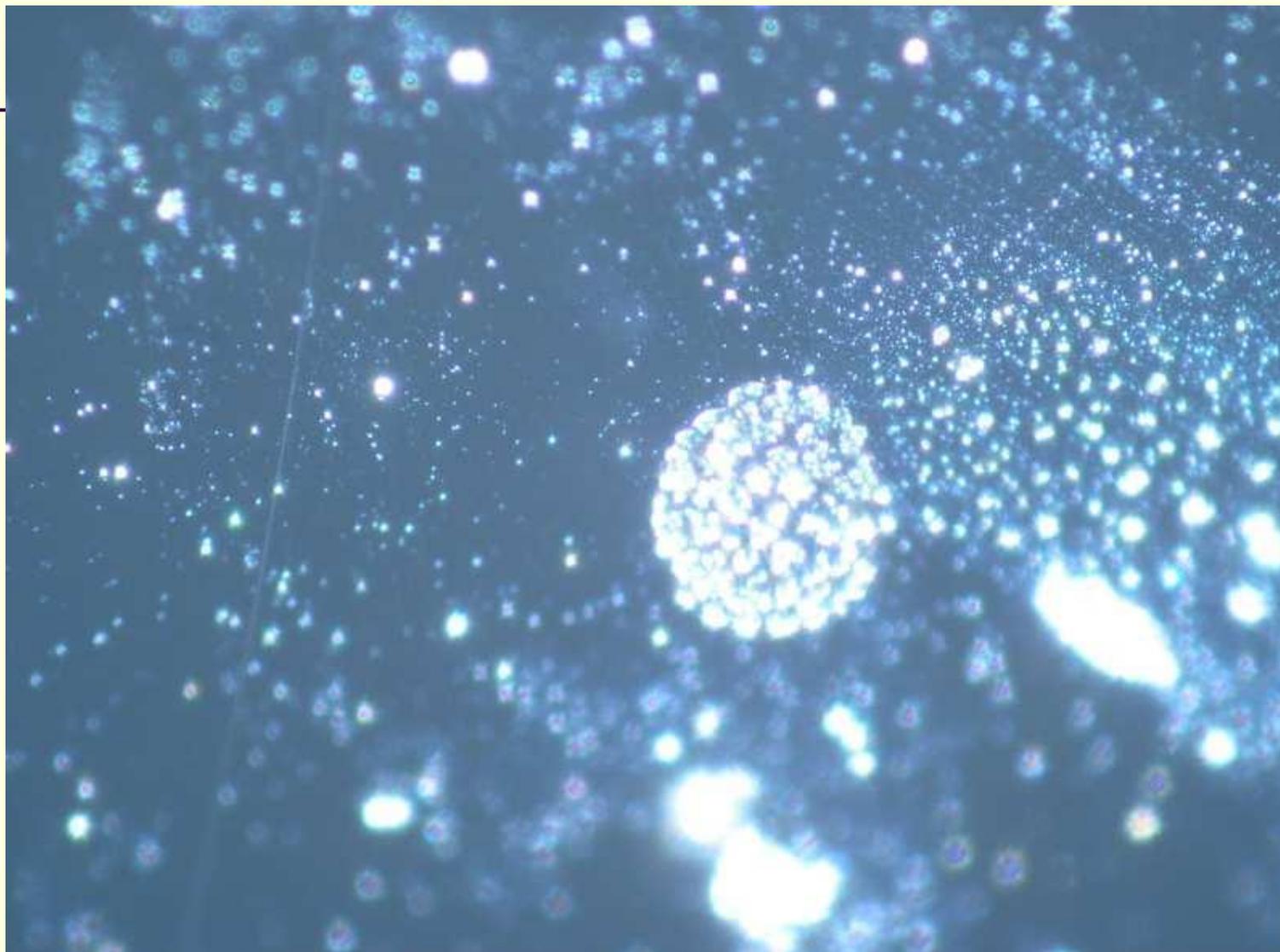
# Нанофотогалерея



# Нанофотогалерея



# Нанофотогалерея





Благодарю за внимание!

# БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !

Приглашаем к сотрудничеству: Универ, лаб.316 (к Сан Санычу)



# Лекция 9

**Получение и свойства  
сложнооксидных  
наноматериалов.**

# Основные методы синтеза:

Химические:

- Способ осаждения
- Способ восстановления и термического разложения

Физические:

- Газофазный синтез
- Плазмохимический синтез
- Электровзрыв

Механические методы:

- Детонационный синтез
- Механосинтез

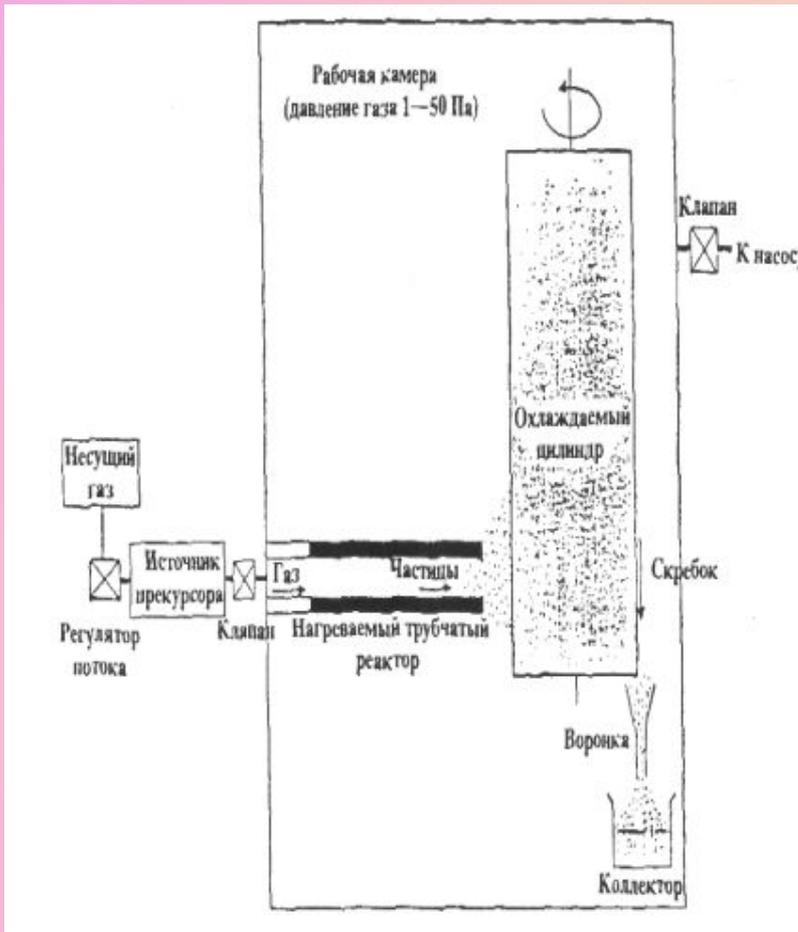


Рис. 1. Схема установки для получения наноматериалов методом газофазного синтеза



Рис 2. Экспериментальная плазмохимическая установка

# Некоторые уникальные свойства нанооксидов

- Отличие температур плавления
- Размеров кристаллических решеток
- Изменение магнитных свойств
- Химический размерный эффект
- Изменение значения теплоемкости
- Магнитные свойства
- Оптические свойства

# Использованная литература:

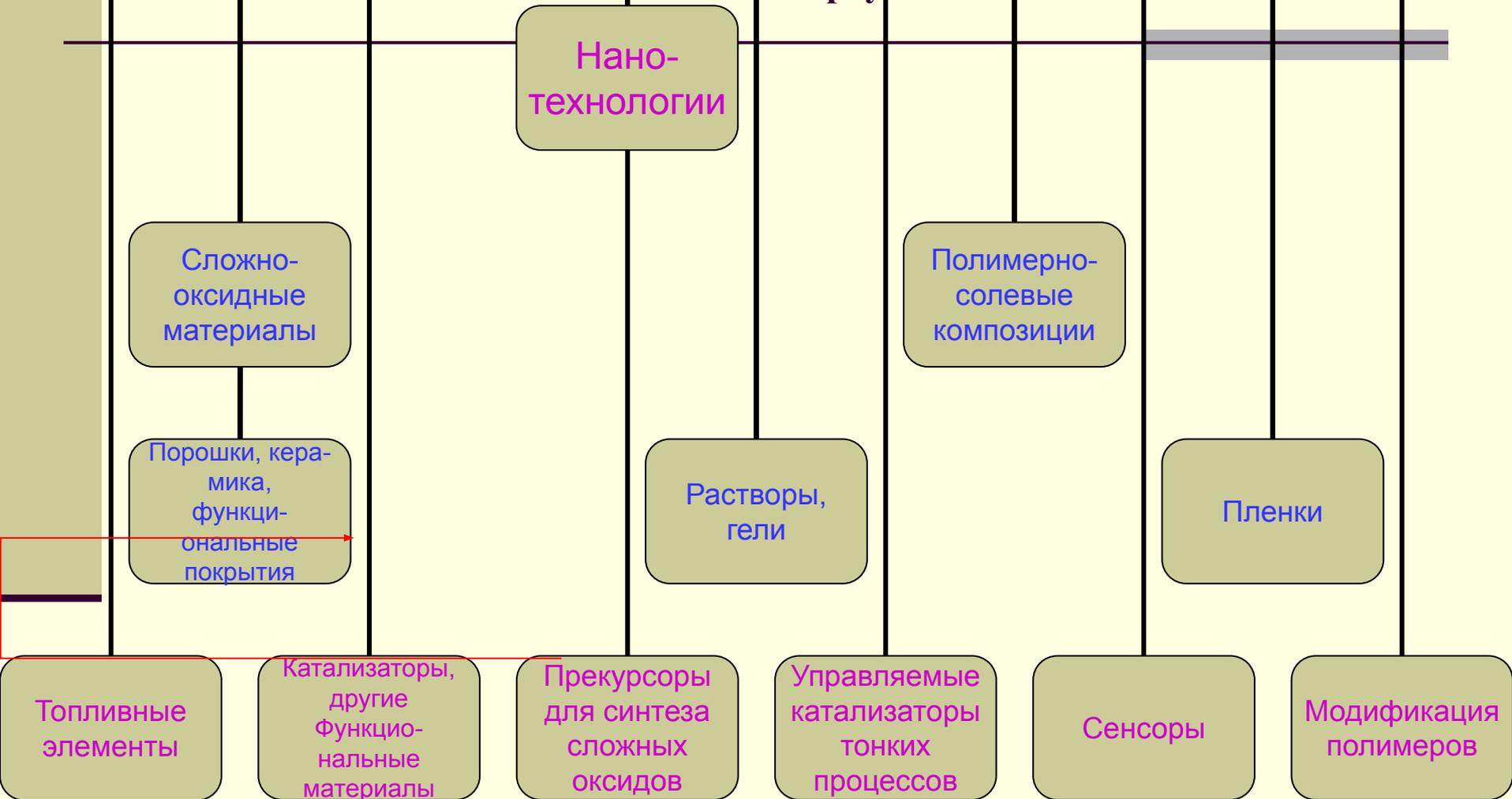
- **А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения их свойства. УрО РАН ИХТТ 1998 г.**
- **А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Москва, 2000г.**
- **А.П. Королев, С.Н. Баршутин. Автоматизация технологического проектирования РЭС: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006.**
- **А. Мальцев. Сверхтвердые наносплавы. В мире науки, февраль 2006г.**



# Лекция 10

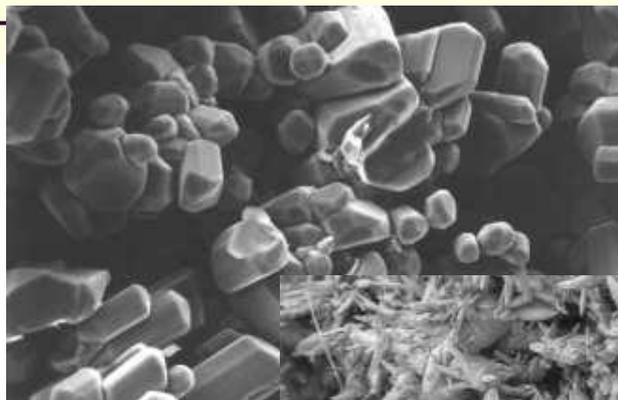
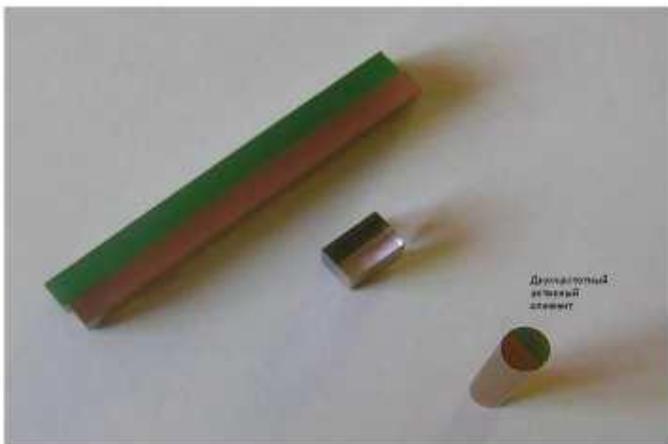
# РАЗРАБОТКИ ХИМИКОВ УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

д.х.н. Остроушко А.А.

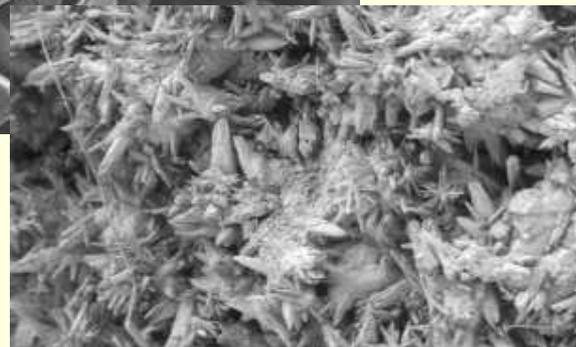


# Разработка новых материалов с заданными функциональными свойствами

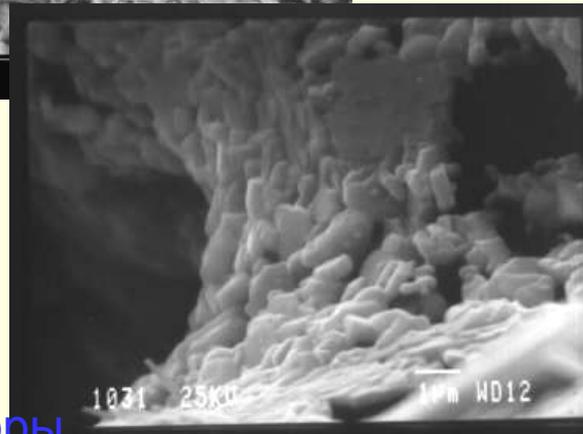
Диффузионная сварка лазерных кристаллов



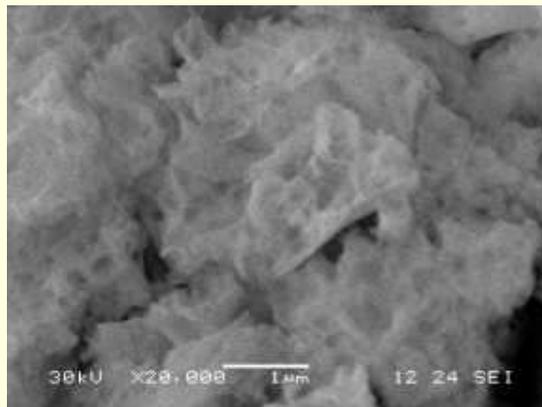
Сложнооксидные порошки, керамика, покрытия



Покрyтия на ВПЯМ – катализаторы (наноструктурирование)



## Нанопорошки, керамика, покрытия



Исходный порошок агрегированных наночастиц



Функциональные покрытия на кермете – электроды топливных элементов

# Материалы для чистой энергетики

Уральский государственный университет, кафедра Физической химии



## Тема: КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ГАЗОВ ( $2H_2+CO$ )

**Область применения:** энергетика, топливные элементы, получение топливных газов (водорода  $H_2$  или синтез-газа  $2H_2+CO$ ) из природного газа. Получение и глубокая очистка кислорода.

**Проблема:** Получение энергии экономичным и экологически безопасным способом. Традиционные методы производства энергии в двигателях внутреннего сгорания, на тепловых, атомных и гидроэлектростанциях сопряжены с серьезными экологическими проблемами.

### Решение проблемы:

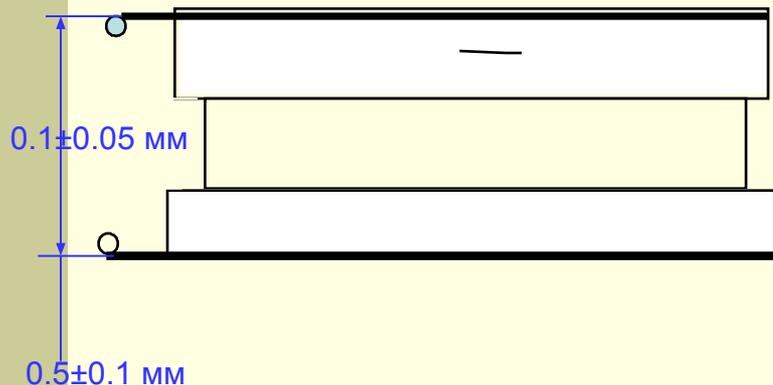
Прямое преобразование энергии химических реакций окисления топлива в электрохимическом топливном элементе. Получение топливного газа ( $3H_2+CO$ ) путем конверсии природного метана с использованием мембранной технологии. Использование в качестве мембран сложнооксидной керамики, обладающей высокой смешанной проводимостью по электронам (дыркам) и ионам кислорода.

Группой разработаны оксиды и методы получения на их основе керамических мембран  $La_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3-\delta}$  ( $A=Sr, Ba$ ;  $B=Fe, Cr, Mn, Ga$ ). Мембраны испытаны в лабораторных условиях для получения из метана ( $CH_4$ ) синтез-газа ( $2H_2+CO$ ) и оказались работоспособными при температурах  $750-900^\circ C$





## Получение и испытание лабораторного среднетемпературного топливного элемента (ТОТЭ) на основе нанопорошковых технологий



Анод - кермет  $\text{Ni-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$

Электролит - смесь  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2 + \text{NaOH}$

Катод  $\text{LiNiO}_2$

Рис.9. Планарная ячейка ТОТЭ

Вольт-амперная характеристика  
среднетемпературного топливного элемента.  
Мощность  $105 \text{ мВт/см}^2$  ( $800^\circ\text{C}$ ), напряжение  
разомкнутой цепи -  $0,85 \text{ В}$ .

## Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ



Нанесенные на пеноникель сложнооксидные катализаторы.

**Термокаталитические устройства обеспечивают нейтрализацию комплекса токсичных веществ, включая канцерогенные:**

углеводородов, в т.ч. ароматических;

спиртов; кетонов;

нитрилов; оксидов азота;

сажи; угарного газа;

сложных эфиров, альдегидов, органических кислот и пр.

Рабочие температуры 80-600°C

Удельная нагрузка до 100 000 ч<sup>-1</sup>

Срок эксплуатации 2 года и более.

# Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ



## ПРЕИМУЩЕСТВА

- ◆ Снижение себестоимости за счет отсутствия металлов платиновой группы;
- ◆ Возможность варьирования состава сложных оксидов;
- ◆ Адаптация катализаторов к реальным условиям эксплуатации;
- ◆ Устойчивость к каталитическим ядам;
- ◆ Простота технической реализации.
- ◆ Имеются методики регенерации и утилизации.

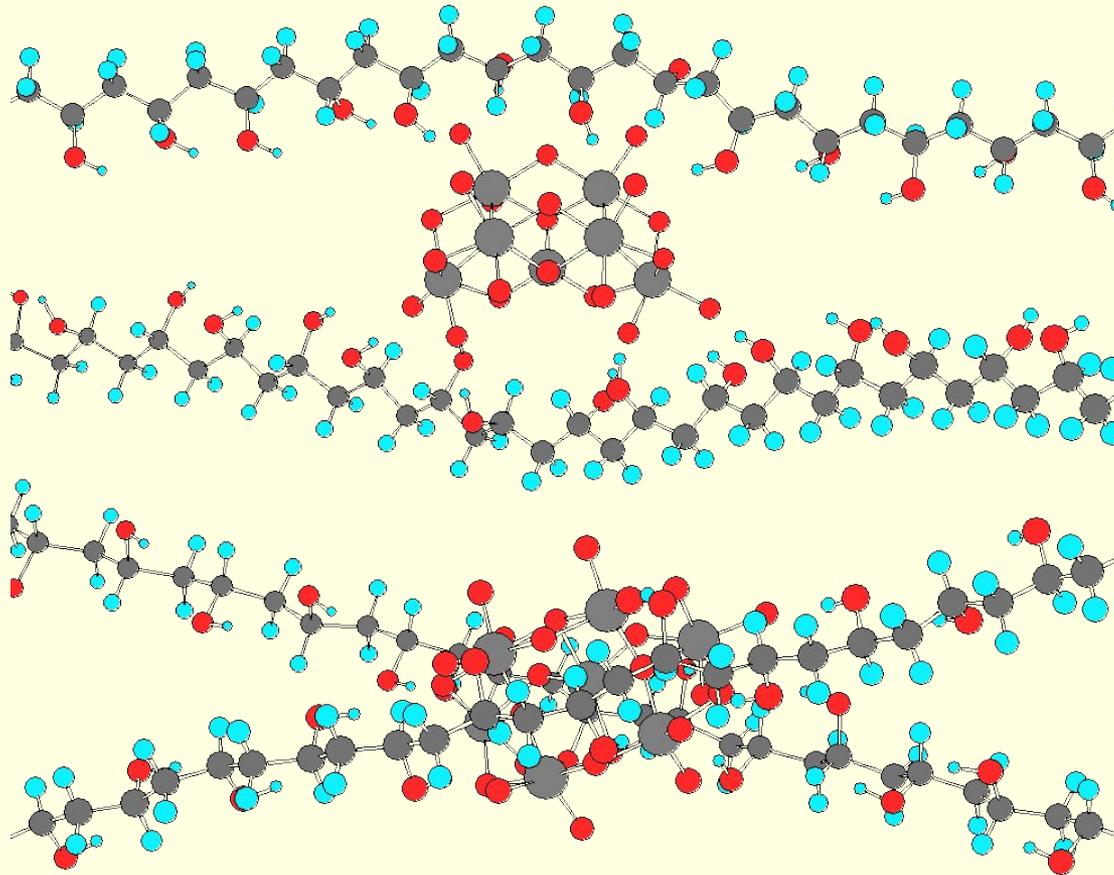
## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- Автомобильный, железнодорожный, водный и другие виды транспорта;
- Теплоэнергетика, химическая промышленность, полиграфия;
- Metallургия, машиностроение и пр. отрасли;
- Очистка воздуха в быту и медицине.

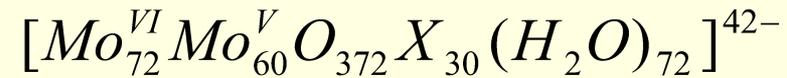


# Полимерно-солевые нанокластерные композиции

Строение комплексов гептамолибдата аммония с  
поливиниловым спиртом



# Нанокластерные полианионы (Mo132)



- Голубой блок  $\{MoO_7\}$
- Синий блок  $\{MoO_6\}$
- Красный блок  $Mo^V$



Возможное использование:  
- катализаторы;  
- селективные сорбенты;  
- модификаторы полимерных материалов

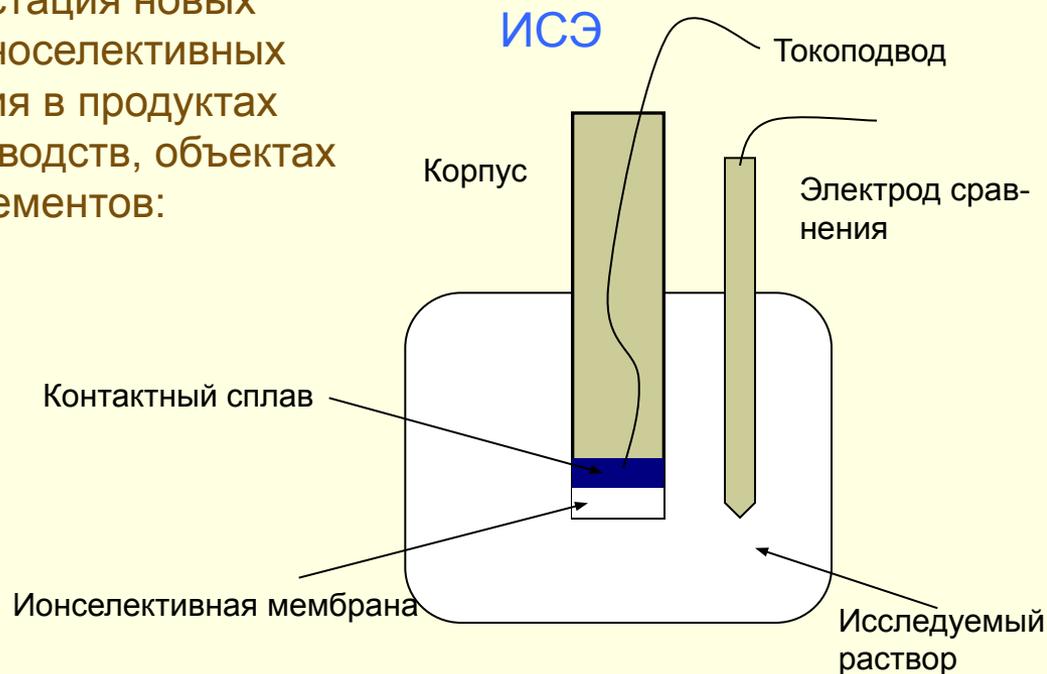
# Средства контроля окружающей среды

ИСЭ с мембранами из полимерно-солевых, сложнооксидных композиций, интердихалькогенидов титана

калированных

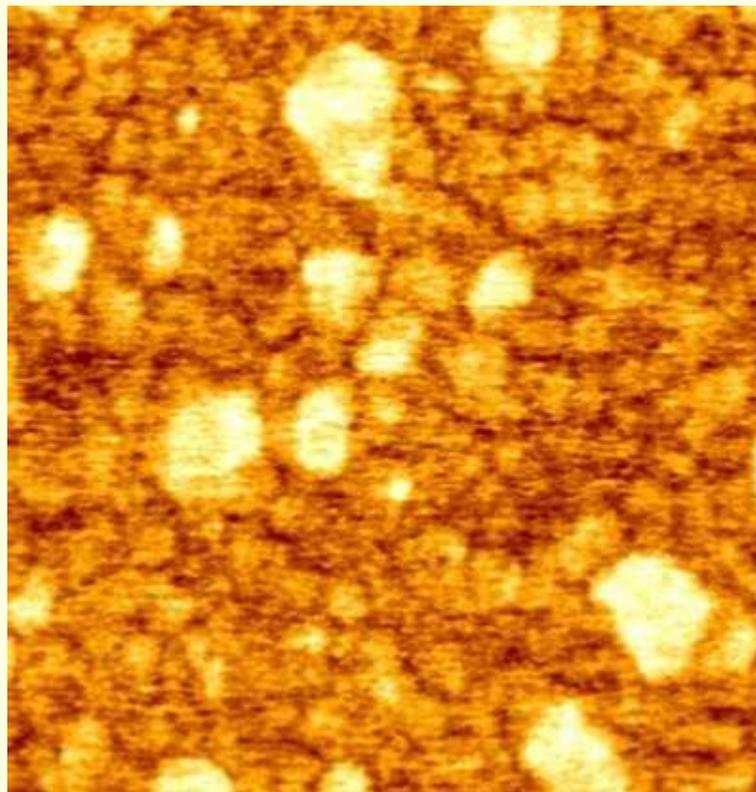
Разработка и аналитическая аттестация новых твердотельных и заполненных ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения в продуктах металлургического и других производств, объектах окружающей среды различных элементов:

- ◆ никеля
- ◆ свинца
- ◆ хрома (III)
- ◆ серебра
- ◆ кобальта
- ◆ железа (III)
- ◆ молибдена
- ◆ ванадия и др.

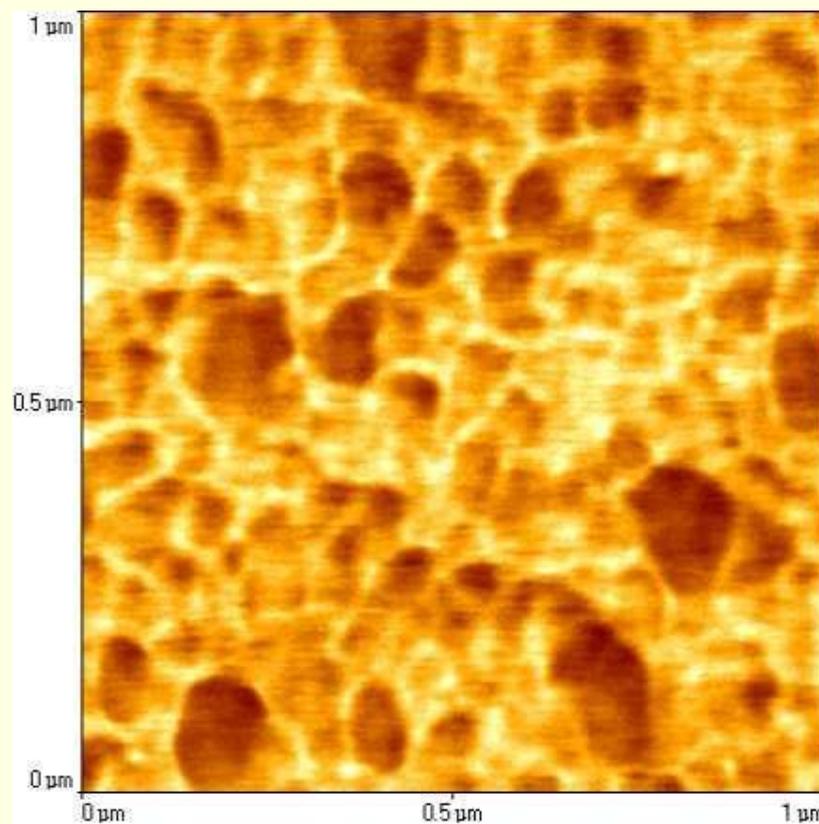


- Экспрессное прямое или титриметрическое определение металлов;
- Высокая чувствительность и порог обнаружения (до  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  моль/л);
- Прочность, простота, отсутствие жидкостного заполнения;
- Использование в комплекте с стандартной измерительной аппаратурой.

Сканирующая зондовая микроскопия поверхности  
модифицированных нанокластерными солями полимерных  
материалов



Сила трения. Поле 1x1 мкм

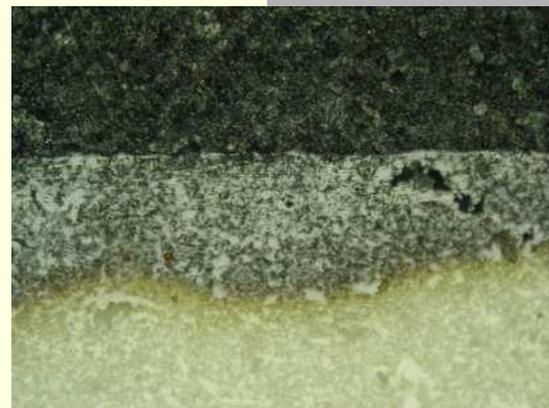


Микротвердость. Поле 1x1 мкм

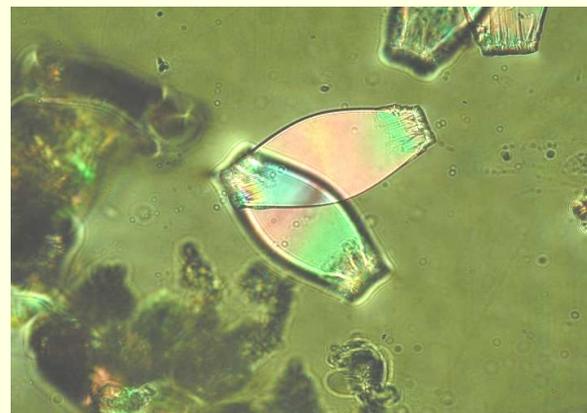
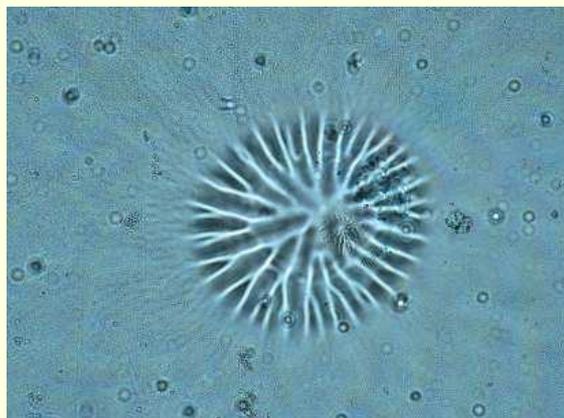
# Прикладные разработки для промышленных предприятий и исследования для научных партнеров



Исследование продуктов коррозии

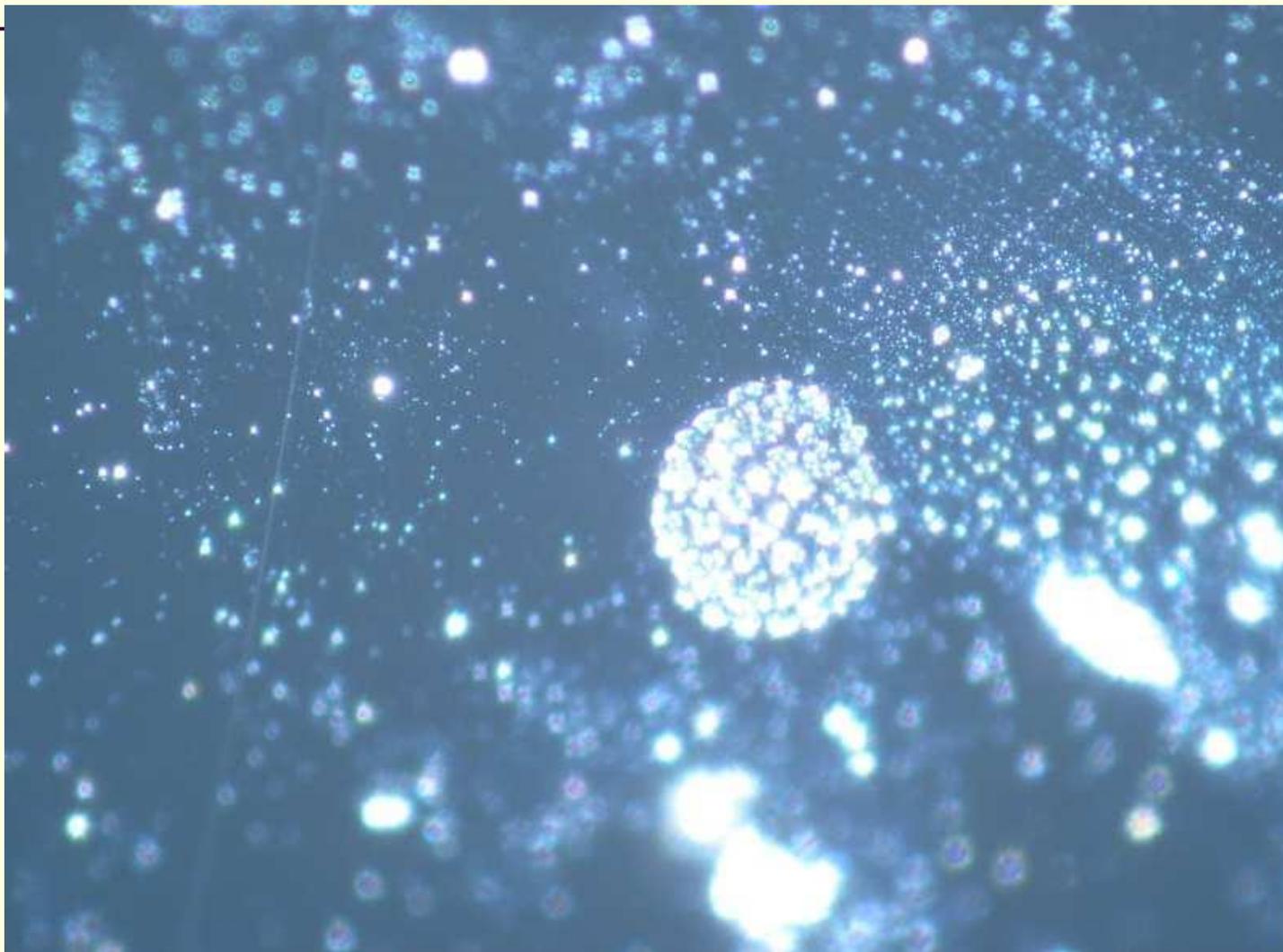


Изучение твердофазных взаимодействий



Исследование поведения сложных объектов (полимерно-солевые среды)

**БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !**

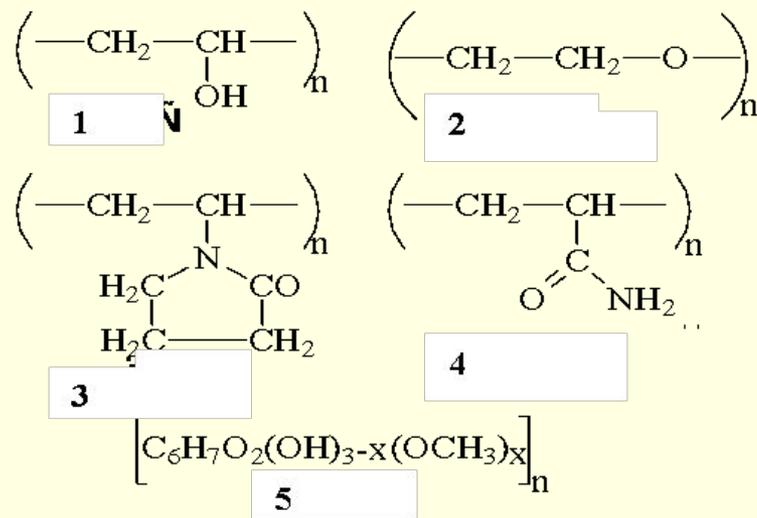


# Лекция 11

КОМПОЗИЦИИ С НАНОКЛАСТЕРАМИ ТИПА БУКИБОЛА Mo132:



## Водорастворимые неионогенные полимеры



- 1 - poly(vinyl alcohol),
- 2 - polyethylene glycol or poly(ethylene oxide),
- 3 - poly(vinylpyrrolidone),
- 4 - polyacrylamide,
- 5 - methyl cellulose.

# Полимерно-солевые композиции

Обратимые  
фотохимические  
реакции

Зависимость электро-  
физических свойств ПСК  
от изменения  
внешних условий

Термохимич  
ес-  
кое  
генериро-  
вание  
зарядов

Комплексообраз  
о-  
вание, устойчи-  
вые гели

Интегральны  
е  
датчики  
освещённости

Управляемый  
катализатор  
тонких Red/Ox  
процессов

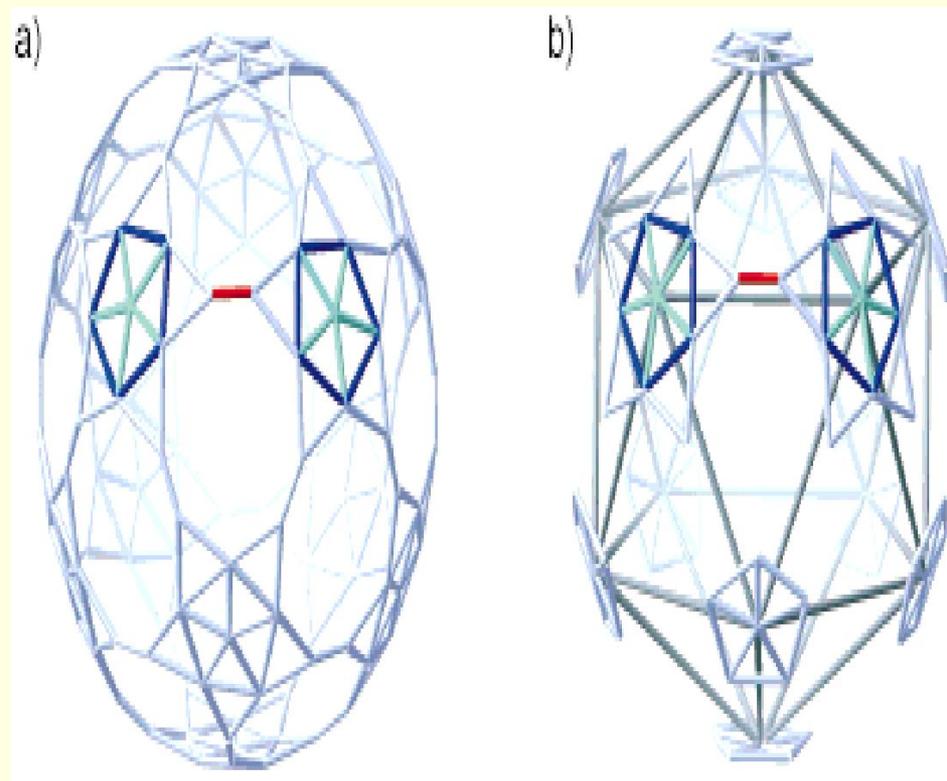
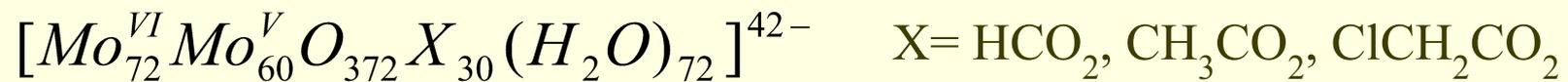
Мембраны для  
ион-  
чувствительных  
электродов

Датчики  
температуры  
и  
влажности

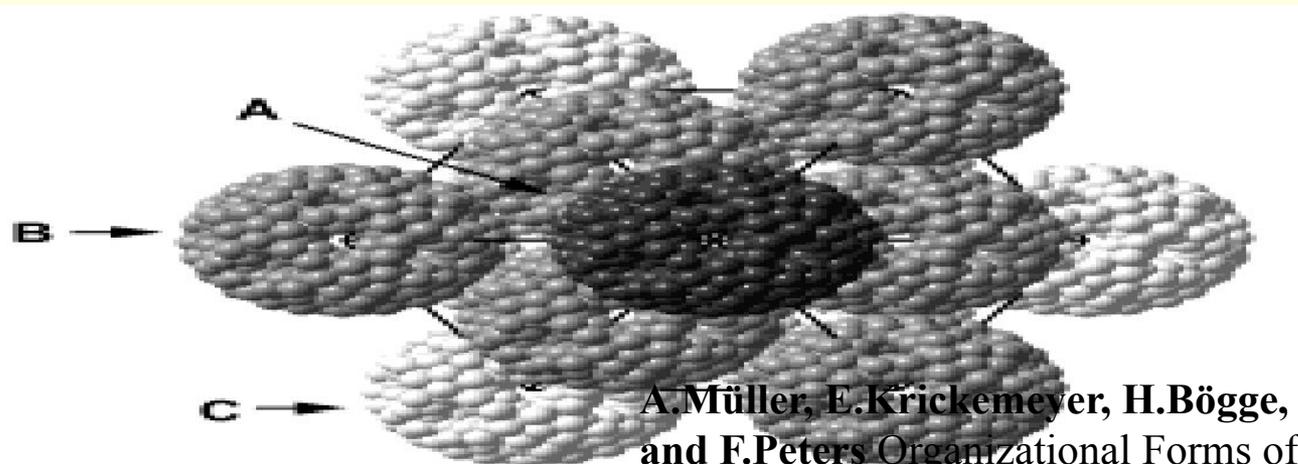
Электре-  
ты,  
сигна-  
лизаторы  
+ ???

Пиролитический  
управляемый  
син-  
тез сложно-  
оксид-  
ных материалов

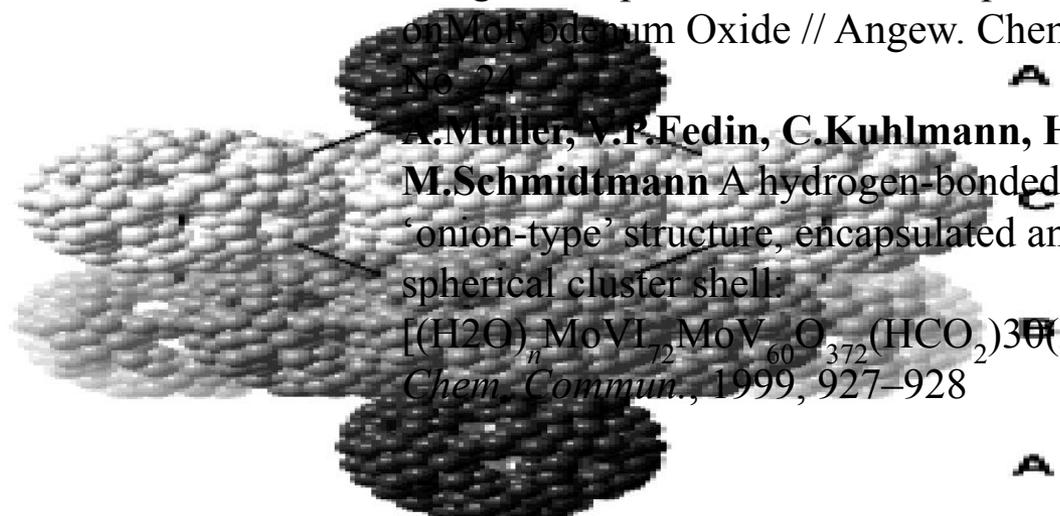
# Строение Мо132-аниона



## Упаковка Мо132 в кристалле



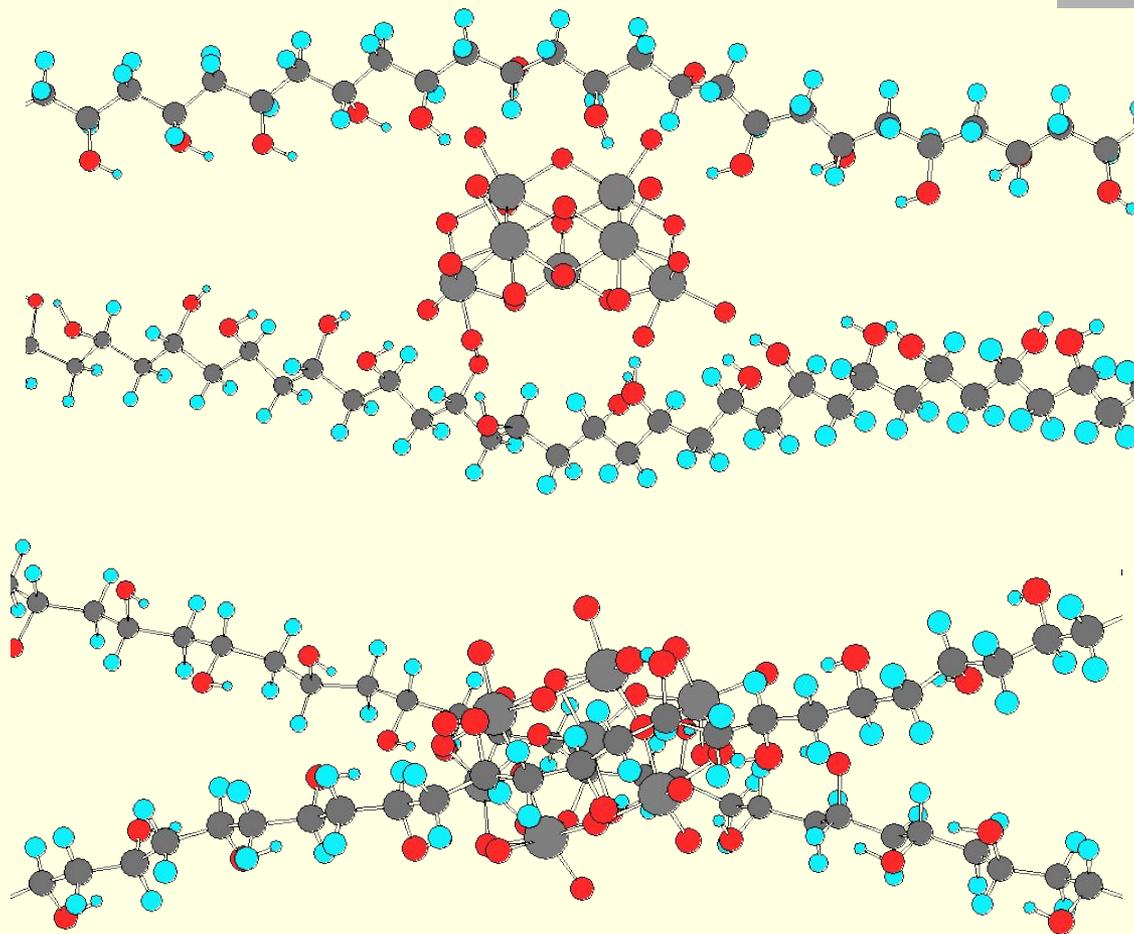
**A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and F. Peters** Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, No. 24



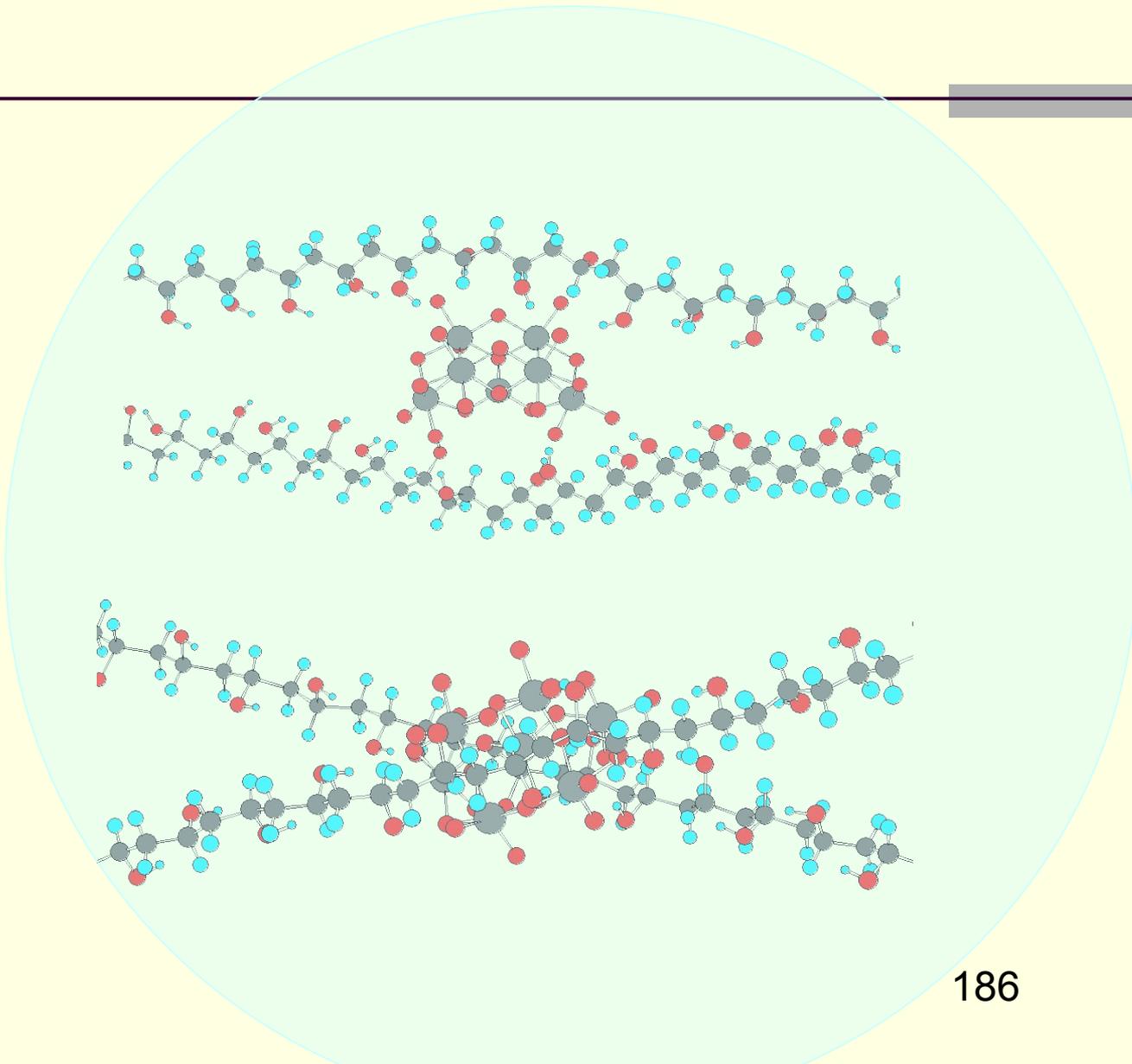
**A. Müller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. Bögge and M. Schmidtman** A hydrogen-bonded cluster with 'onion-type' structure, encapsulated and induced by a spherical cluster shell:

$[(\text{H}_2\text{O})_n \text{MoVI}_{72} \text{MoV}_{60} \text{O}_{372} (\text{HCO}_2)_3 \text{O} (\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$  // *Chem. Commun.*, 1999, 927–928

# Строение комплексов гептамолибдата аммония (ГМА) с поливиниловым спиртом (ПВС)



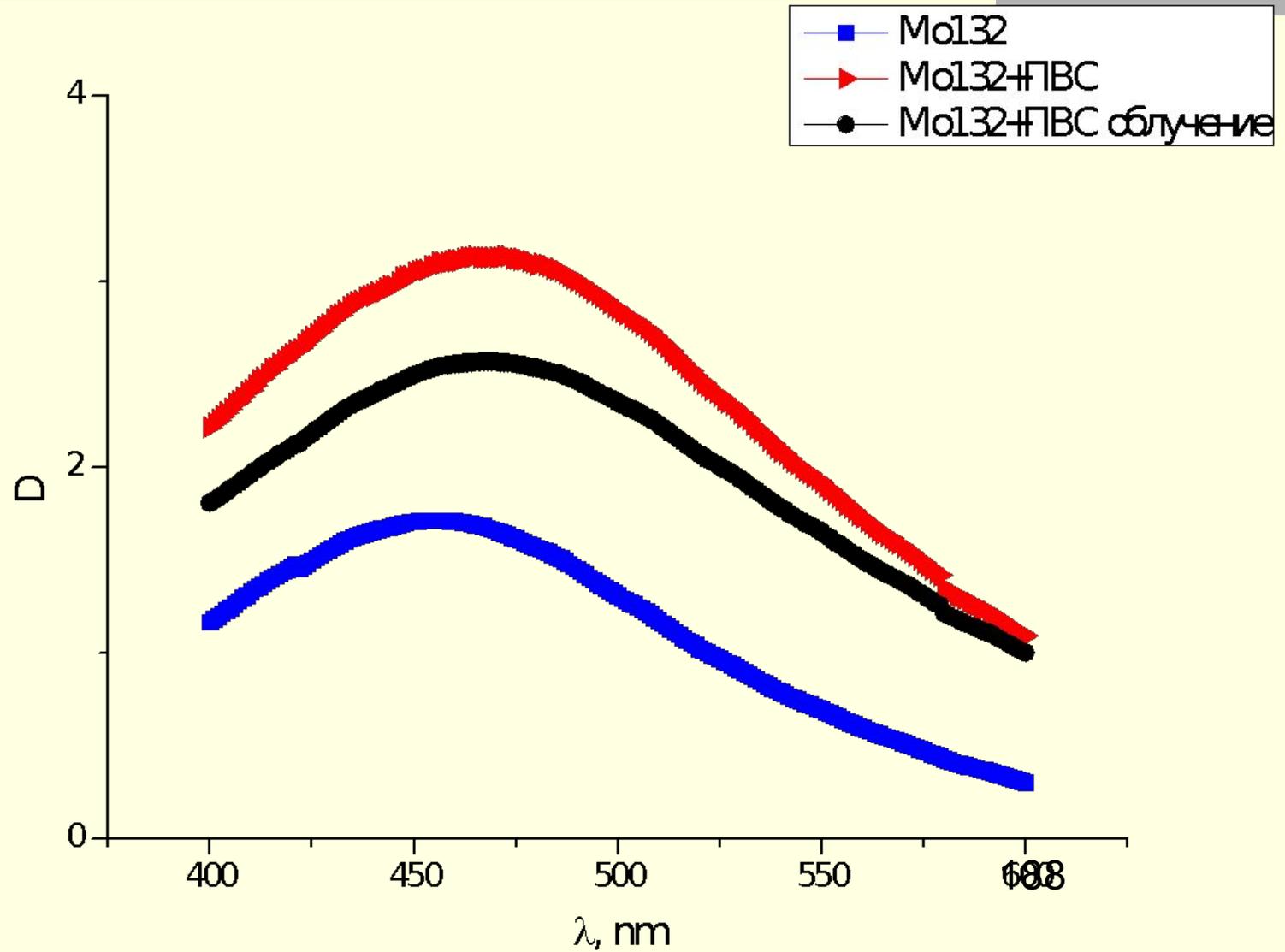
# Соотношение размеров Мо132 и ГМА-ПВС



# Комплексное исследование систем с Mo132



# Спектры поглощения систем поливиниловый спирт–Мо132–вода и Мо132-вода



## Distribution of polyanions between polymeric chains

$$f = c_0 \left[ x_1 \frac{n_0}{c_0} \ln \frac{x_1 \varphi_c}{e} + y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y) + yN \left( \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN} \ln \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN} + \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN}\right) \ln \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN}\right) \right) - \left( \frac{n_0}{c_0} x_2 y \varphi_p u_{cp} + \left( \frac{n_0}{c_0} \right)^2 \frac{x_2^2}{y} \frac{l_c}{L_p} u_{cc} \right) \right] \quad f \text{ min} - ?$$

In a unit volume of a solution contains  $n_0$  polyanions and  $c_0$  polymeric chains;

$n_1$  and  $n_2 = n_0 - n_1$  - quantity of the polyanions loose and bound to polymer;

$x_1 = n_1/n_0$ ,  $x_2 = 1 - x_1 = n_2/n_0$ ,  $y = c_2/c_0$ , where

$x_1$  and  $x_2$  a part of the polyanions loose and connected to polymer;  $y$  - a part of the macromolecules bound to polyanions;

$\varphi_c = n_0 v_c$  - volume concentration of polyanions in system;  $v_c$  - conditional volume of polyanion;

$\varphi_p = n_0 v_p$  - volume ratio of polymer in system;  $v_p$  - effective volume of a macromolecule;

$U_{cp}$  - interaction energy of polyanions with polymeric chains;

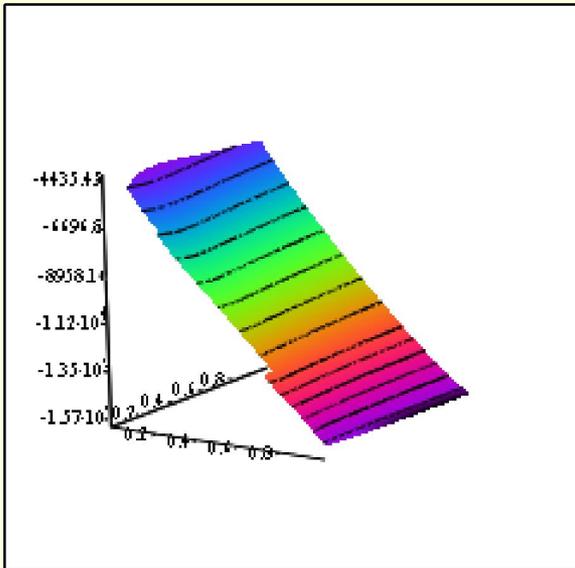
$U_{cc}$  - interaction energy between the polyanions adjoined to a chain of polymer;

$L_p$  - efficient length of a macromolecule of polymer;

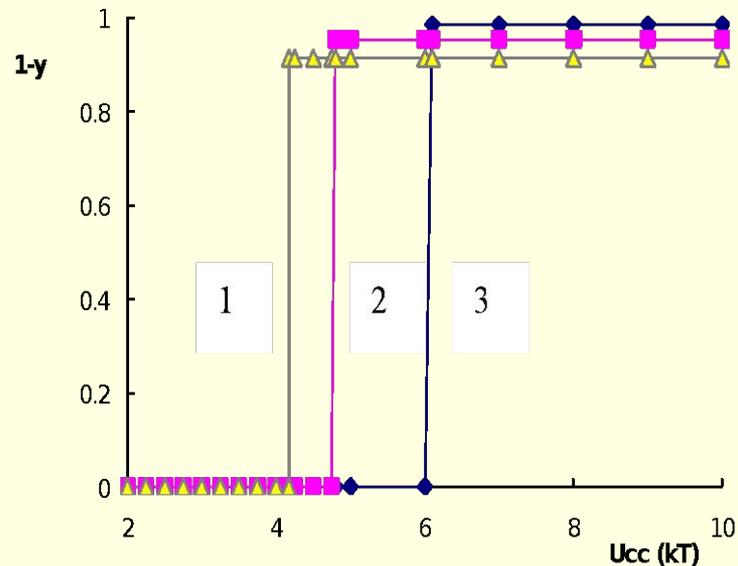
$lc$  - the efficient size of polyanion in a corresponding direction;

$N$  - quantity of active centers on each of chains.

# Distribution of polyanions between polymeric chains

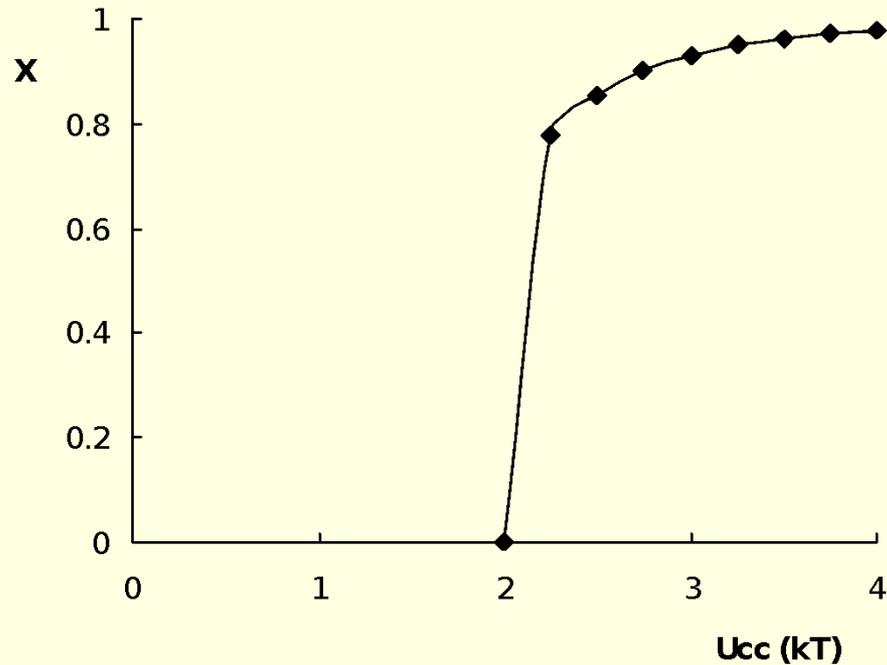


G, G2, G3



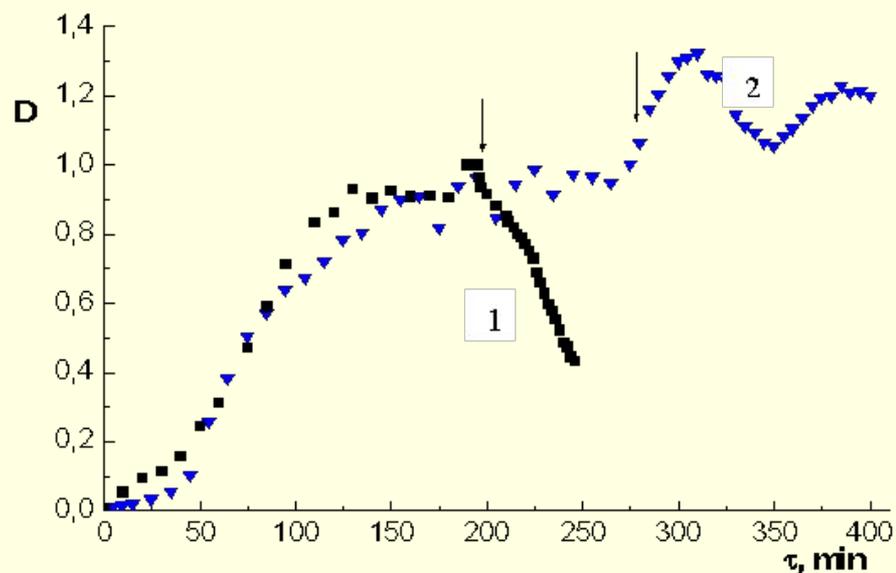
Results of calculation of polyanions distribution between macromolecules for system with quantity of active centers on macromolecules  $N = 250$ : 1 –Ratio of macromolecules and polyanions quantity  $c_0 : n_0 = 100 : 2167$ ;  
 2 -  $c_0 : n_0 = 100 : 1161$ ; 3 -  $c_0 : n_0 = 100 : 387$ .  
 $U_{cc}$  - Interaction energy between polyanions (kT);  $1-y$  – Part of loose chains of polymer.

## Distribution of polyanions within the limits of one chain



Results of calculation of distribution of polyanions along a polymeric chain.  $U_{cc}$  - interaction energy between polyanions ( $kT$ );  $X$  - a part of the chain length, falling a conditional phase with the increased concentration of polyanions

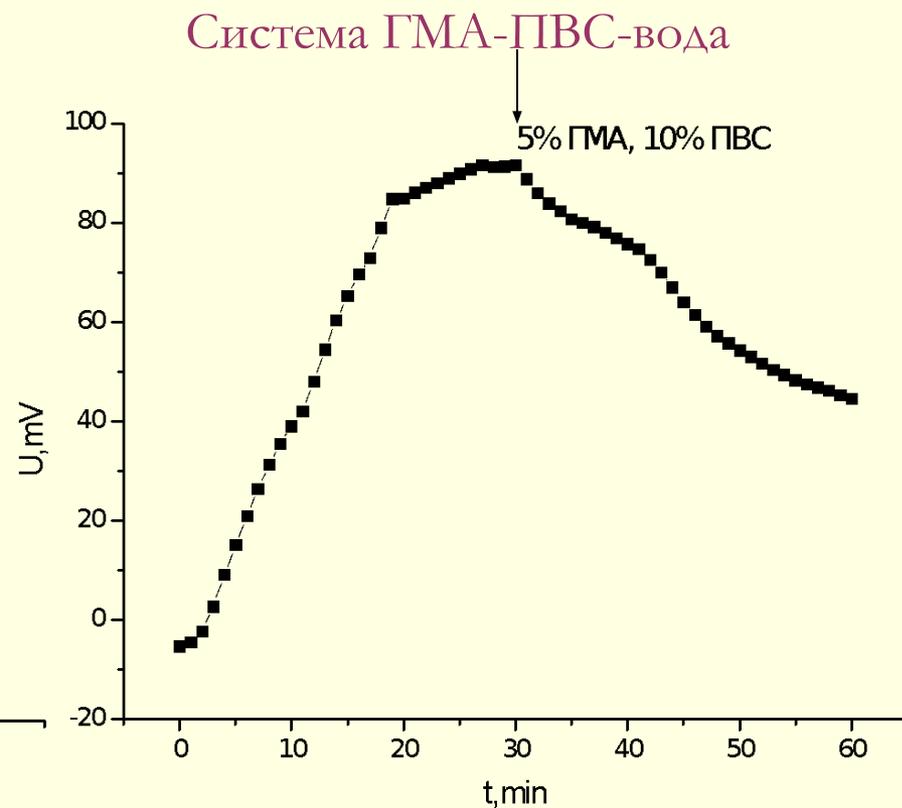
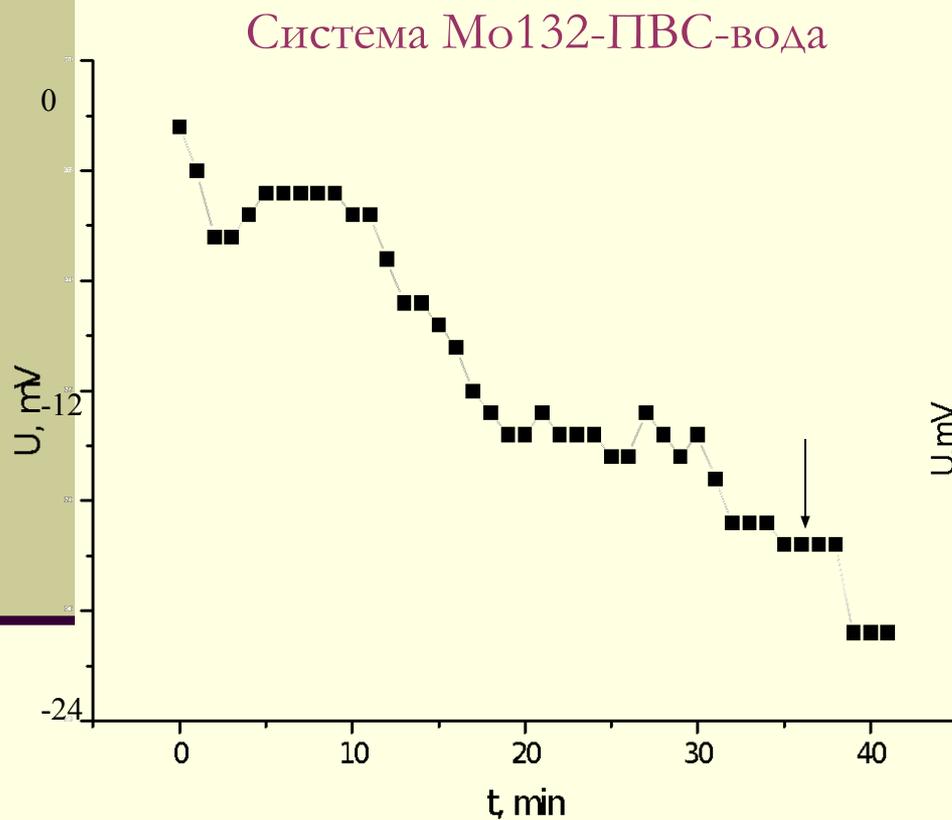
## Фотохимические свойства системы ПВС-ГМА



### Спектрофотометрия

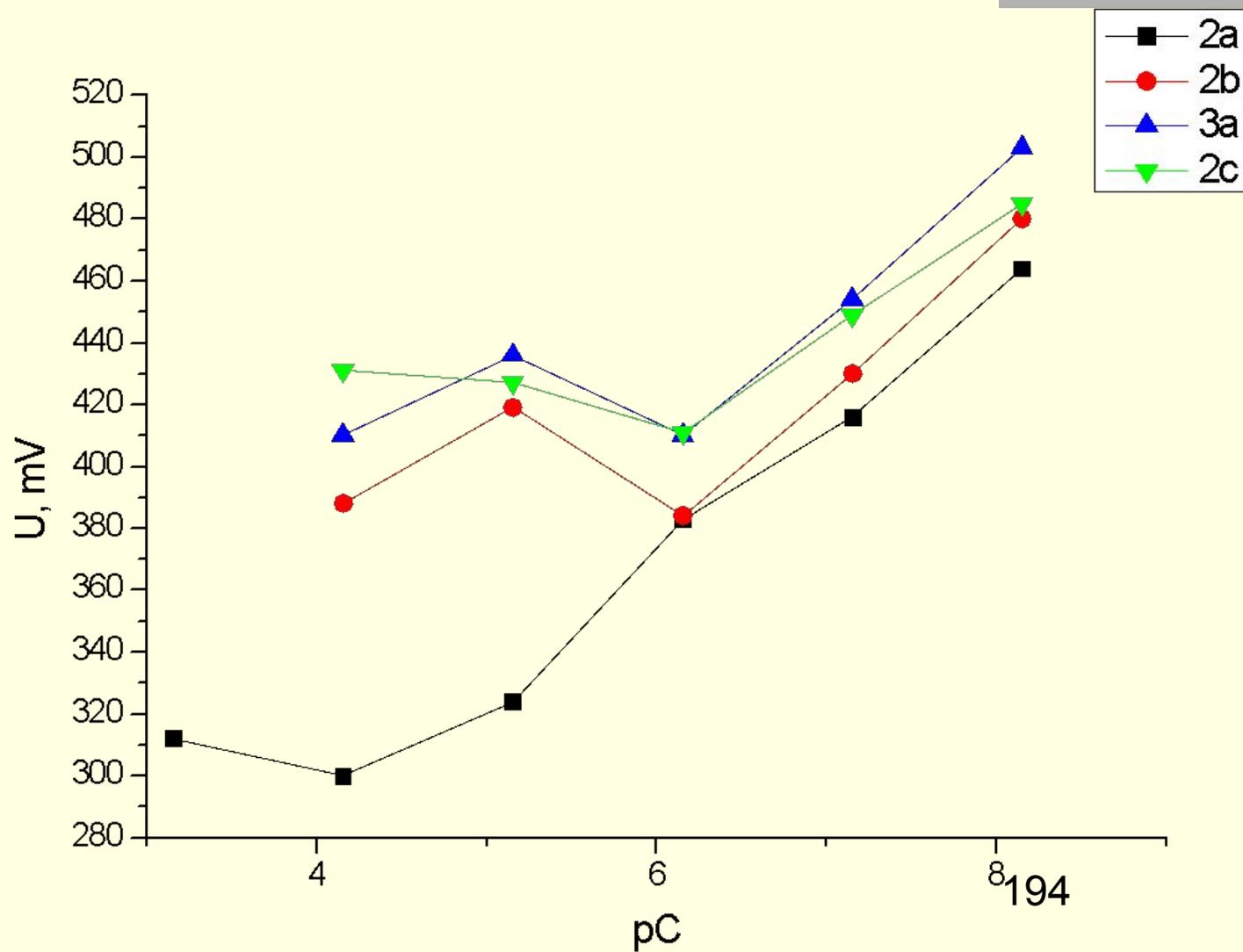
ПВС (Mr 15000), УФ-облучение при 0°C, реокисление при 20°C (1); облучение и реокисление при 0°C (2). Стрелками показан момент прекращения облучения.

# Фотохимические свойства Mo132



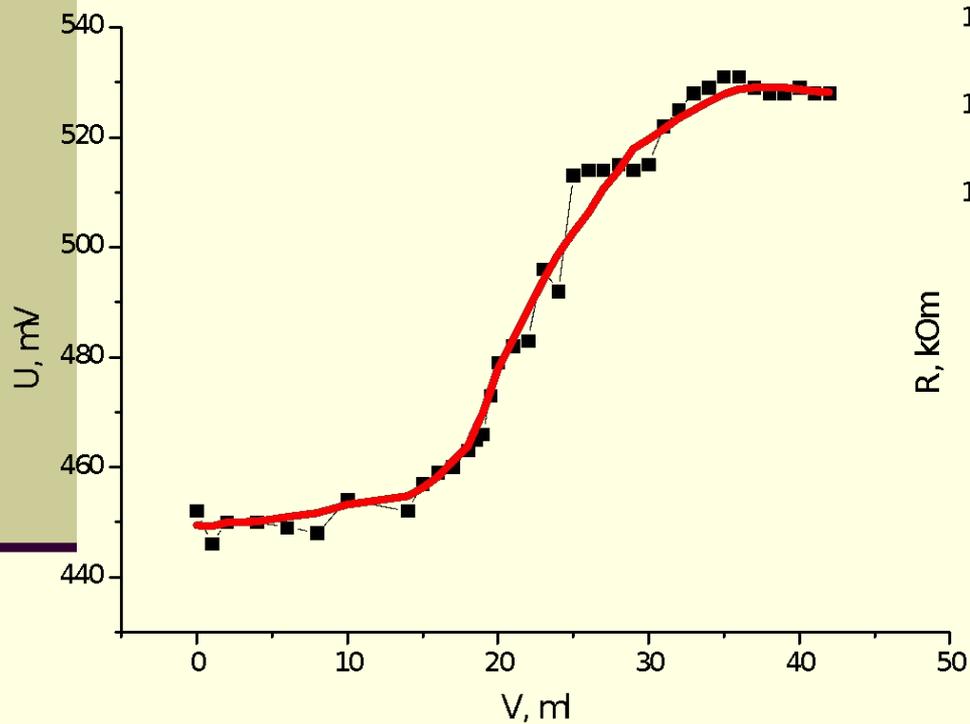
Фотогальванический потенциал

## Концентрационная зависимость по Mo132 потенциала электродов ПВС-ГМА (параллельные эксперименты)

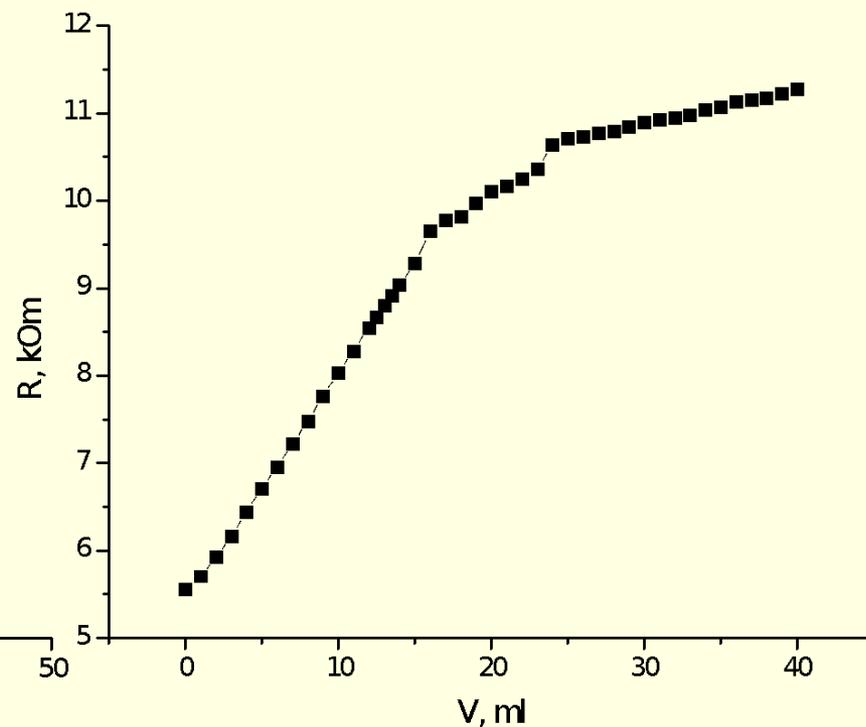


# Взаимодействие Mo132 с ионами La<sup>3+</sup>

## Потенциометрия

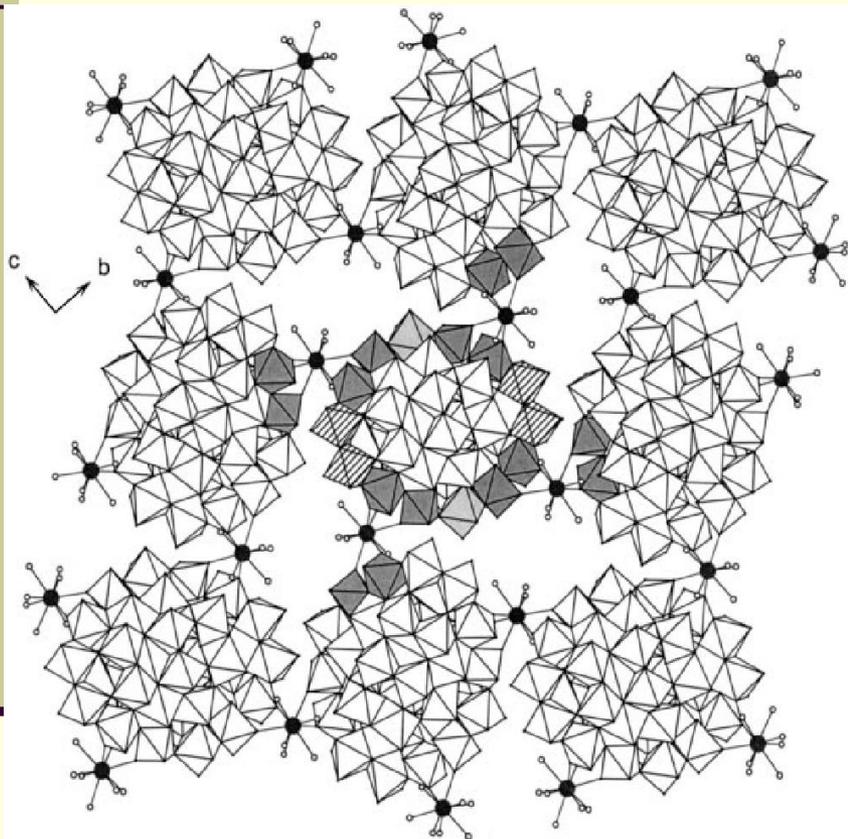


## Кондуктометрия



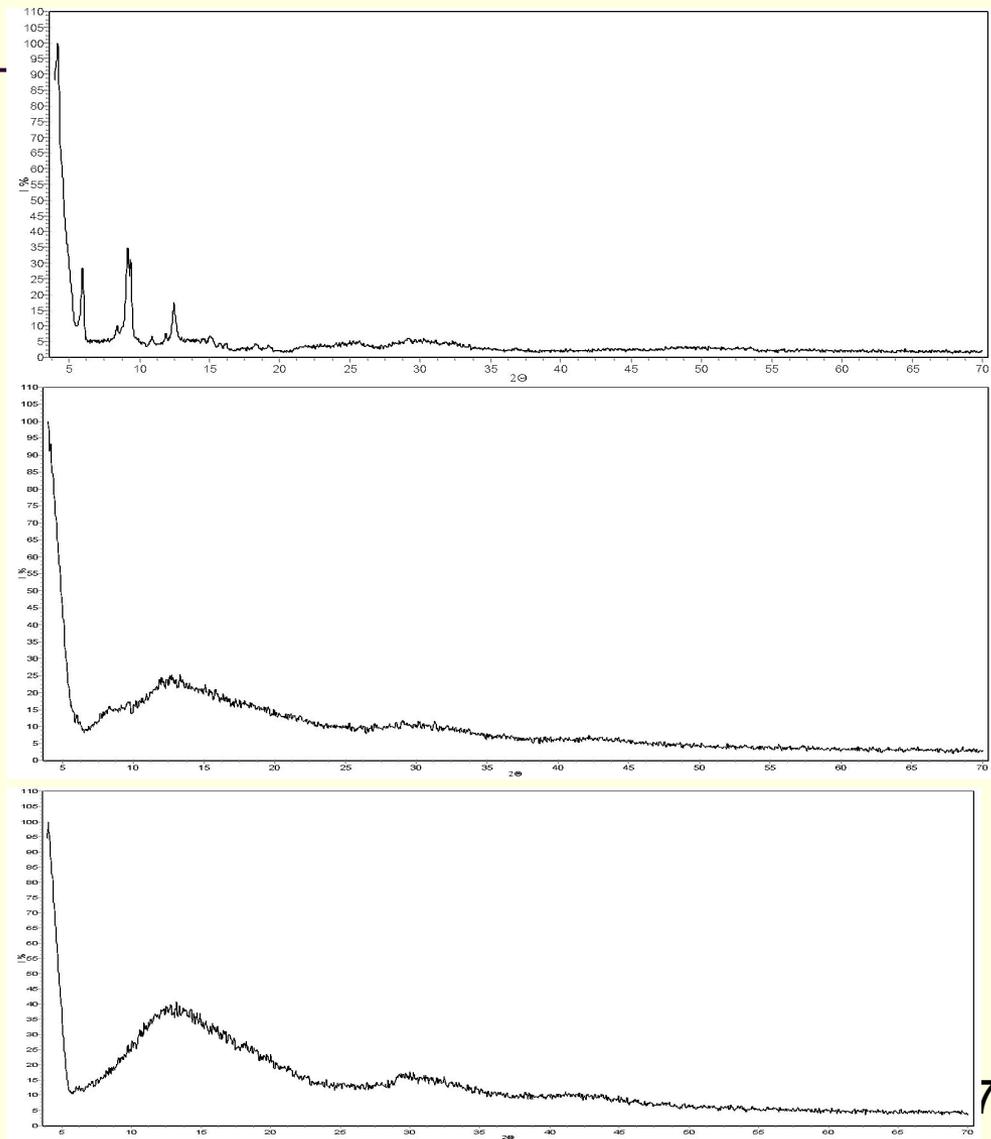
Титрование нитрата лантана  $5,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( $V=10,00$  мл) раствором Mo132  $5,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л

## Взаимодействие полиоксометаллатов с ионами Ln<sup>3+</sup>

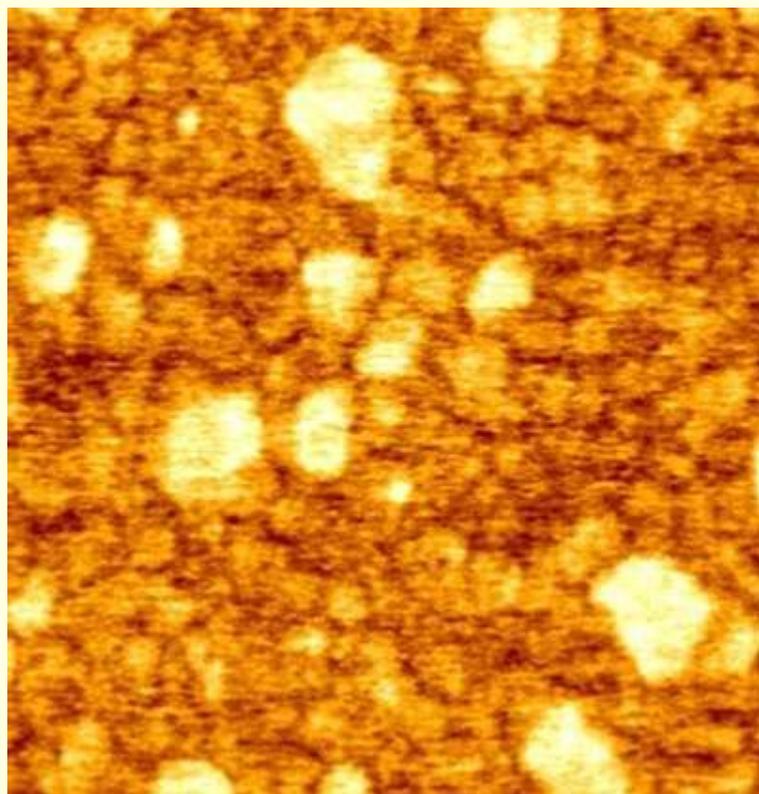


**N.V.Izarova, M.N.Sokolov, D.G. Samsonenko, A.Rothenberger, D.Yu.Naumov, D.Fenske and V.P.Fedin** One-, Two-, and Three-Dimensional Coordination Polymers Built from Large Mo<sub>36</sub>-Polyoxometalate Anionic Units and Lanthanide Cations // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4985–4996

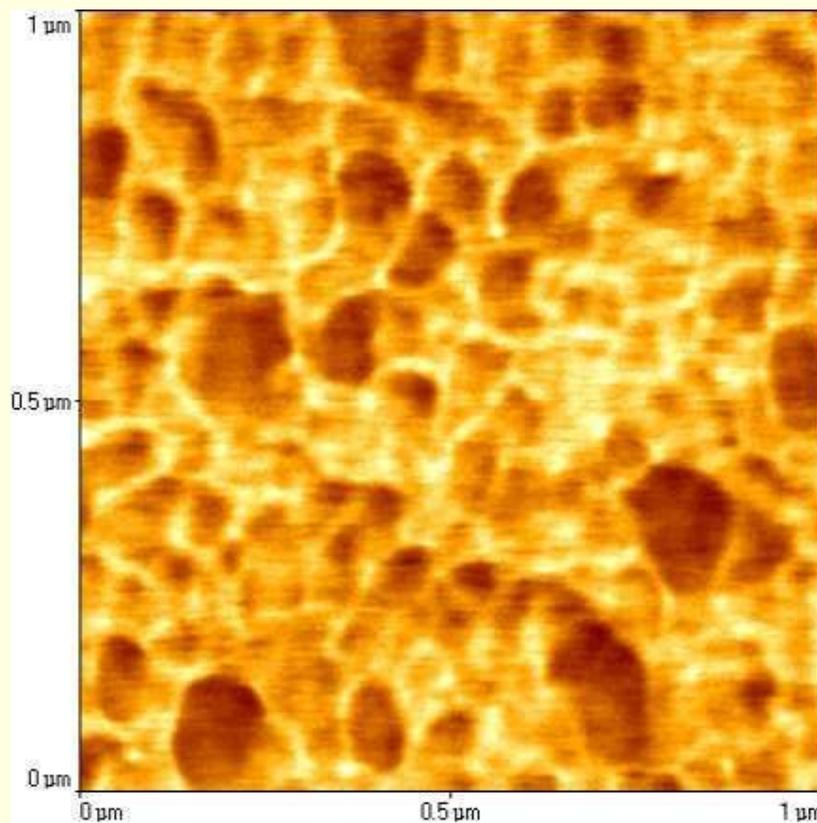
# Дифрактограммы Мо132, Мо132-ПВП и ПВП



## Результаты сканирующей зондовой микроскопии

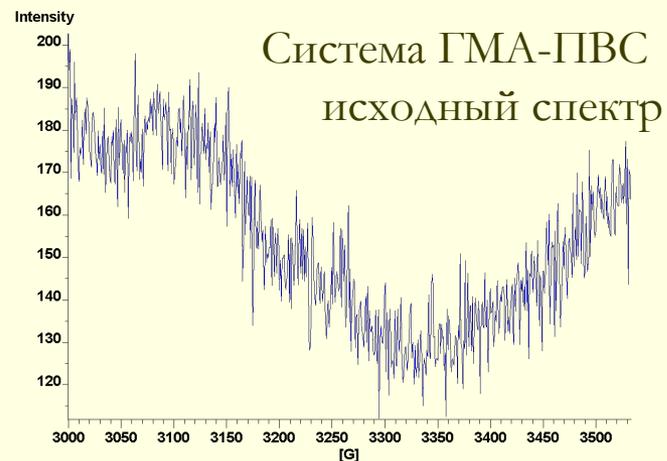
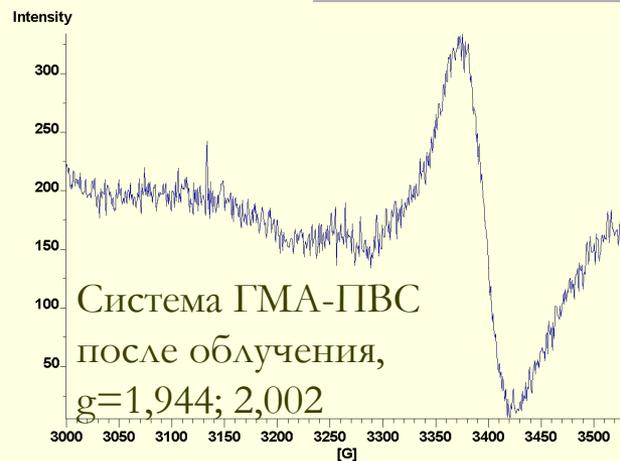


Сила трения. Поле 1x1 мкм

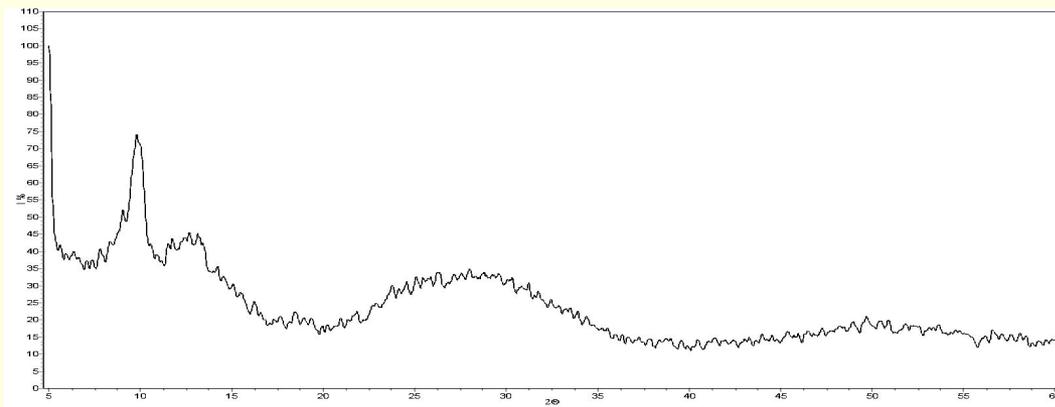
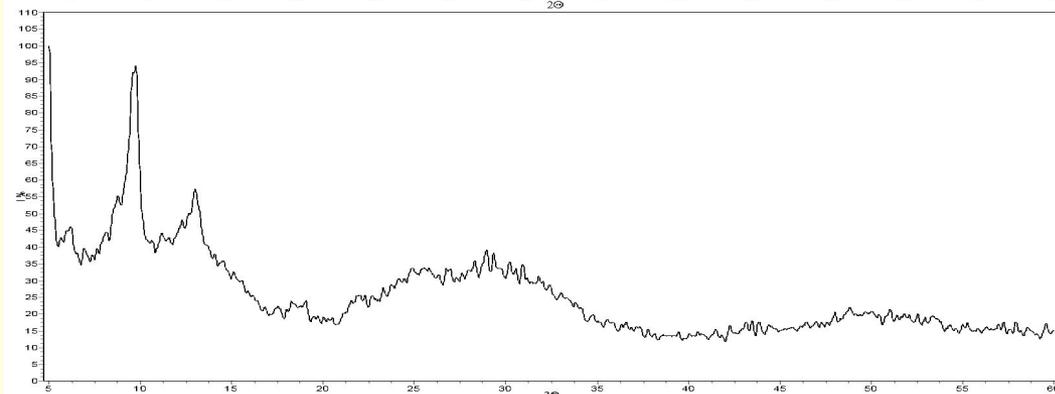
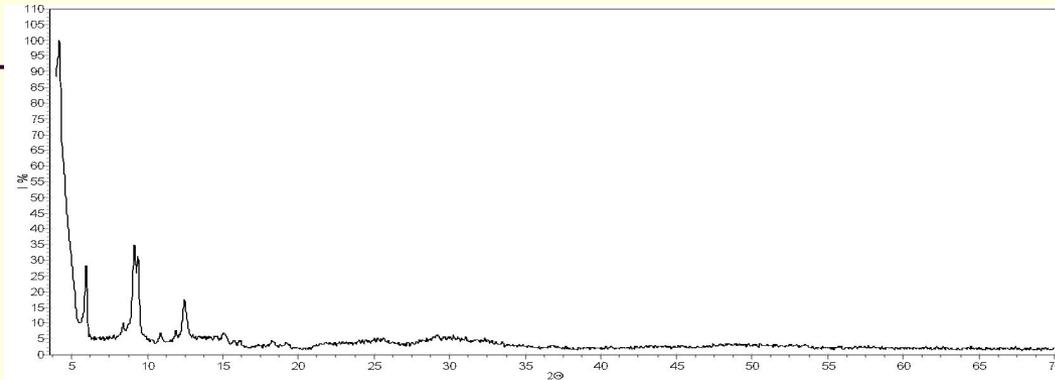


Микротвердость. Поле 1x1 мкм

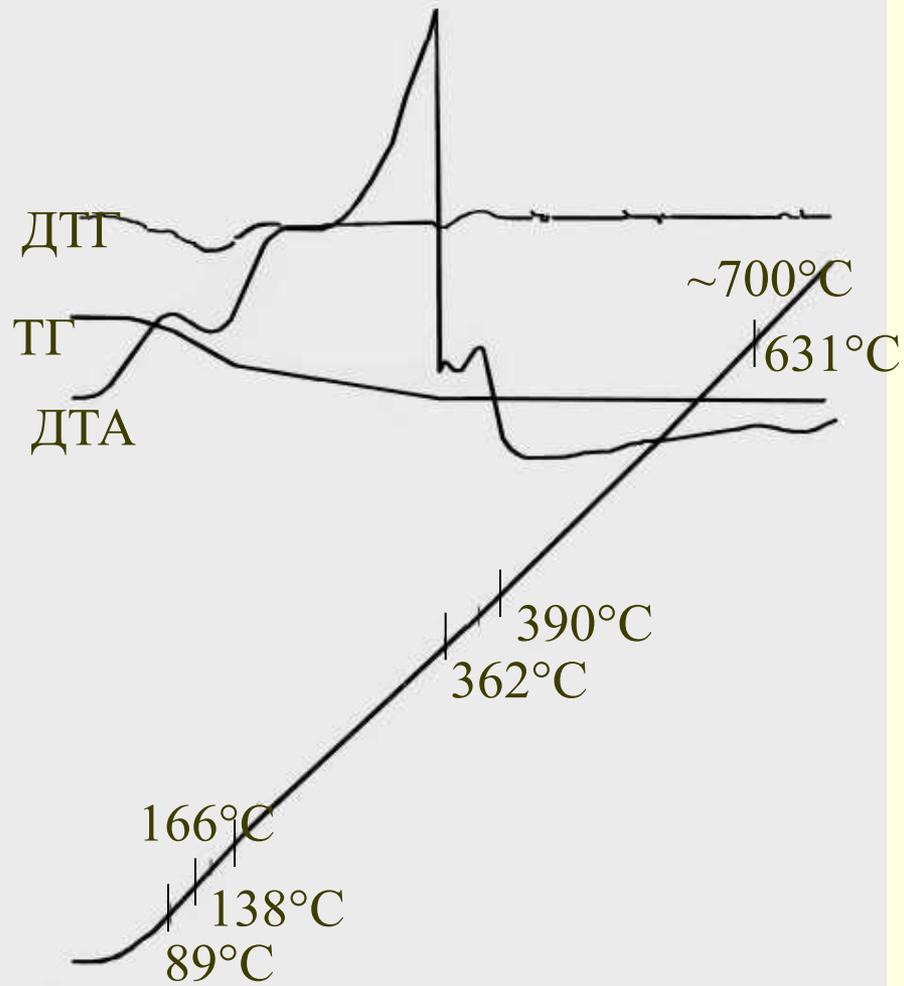
# ЭПР-спектроскопия



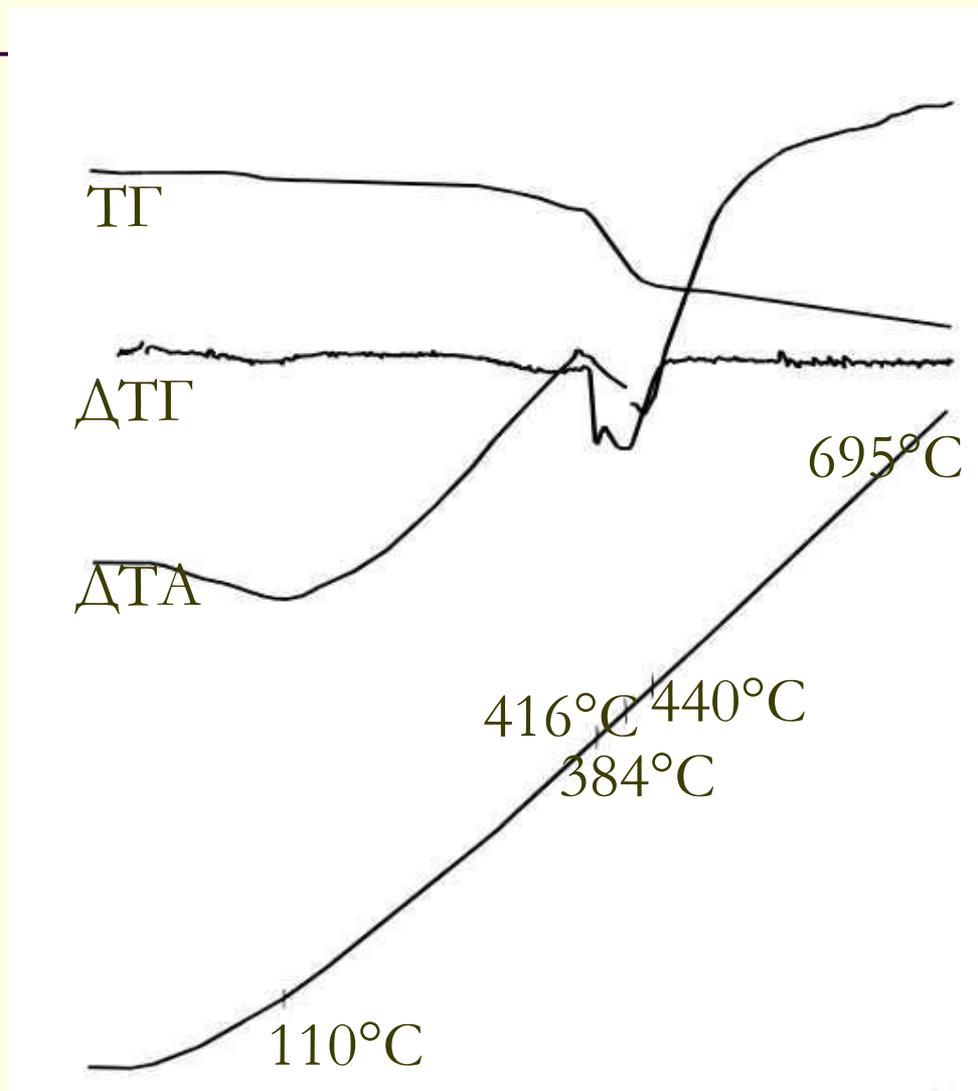
# Дифрактограммы Mo132 исходного, 100°C и 170°C



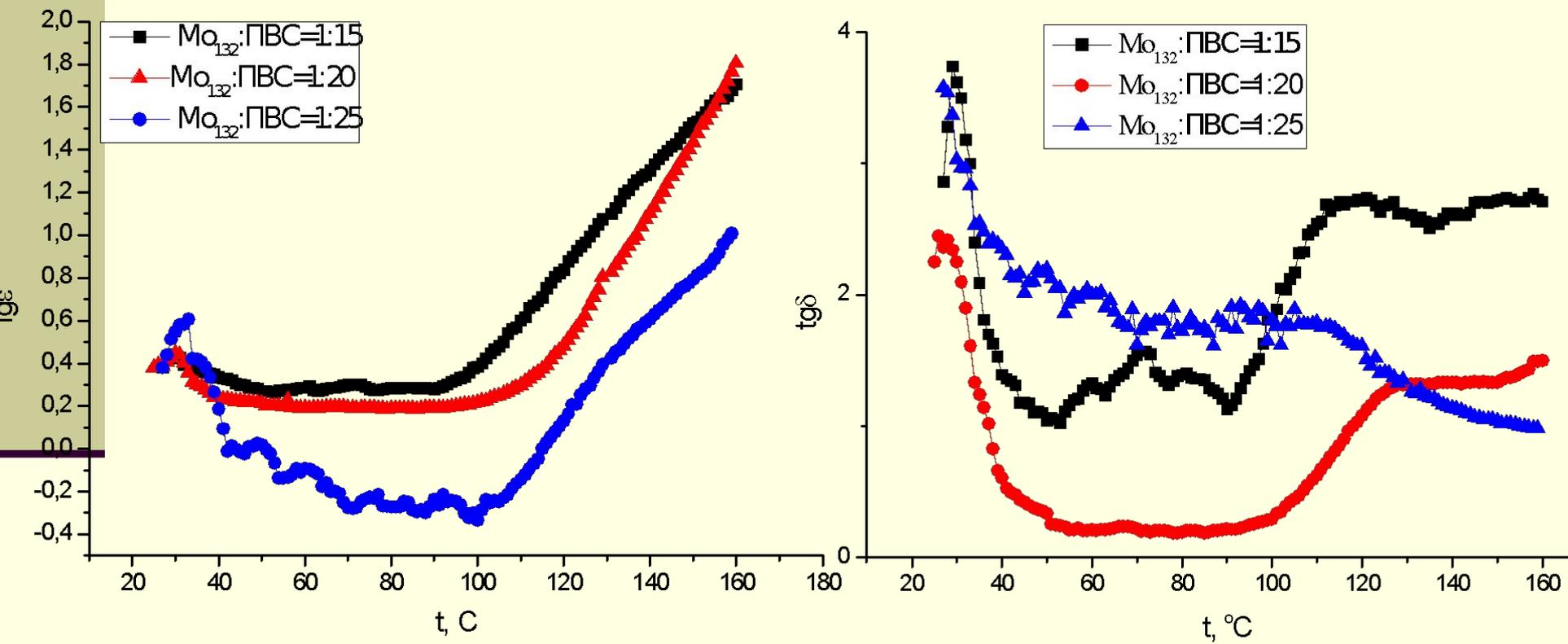
## Термический анализ Mo132



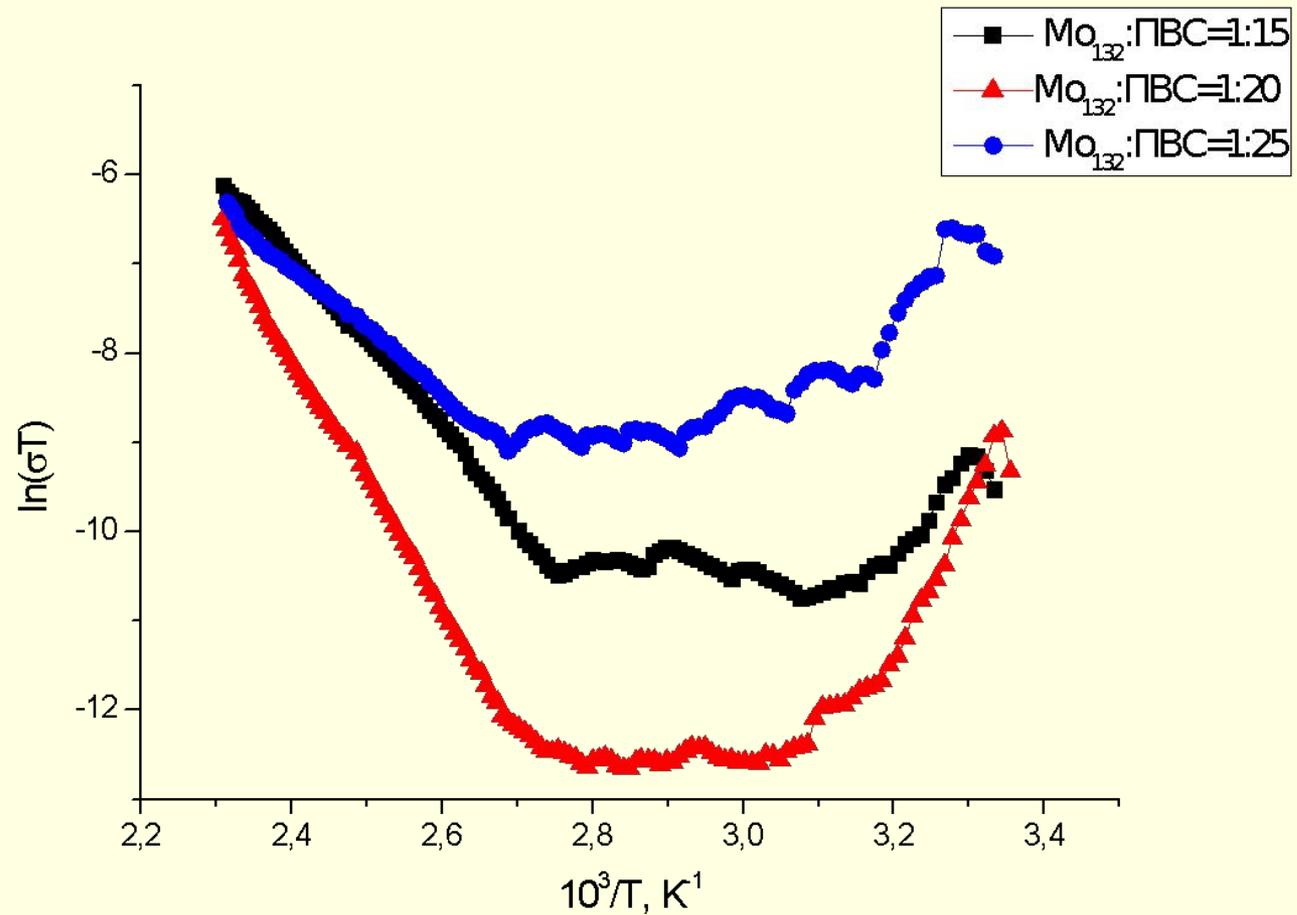
## Термический анализ системы Мо132-ПВП



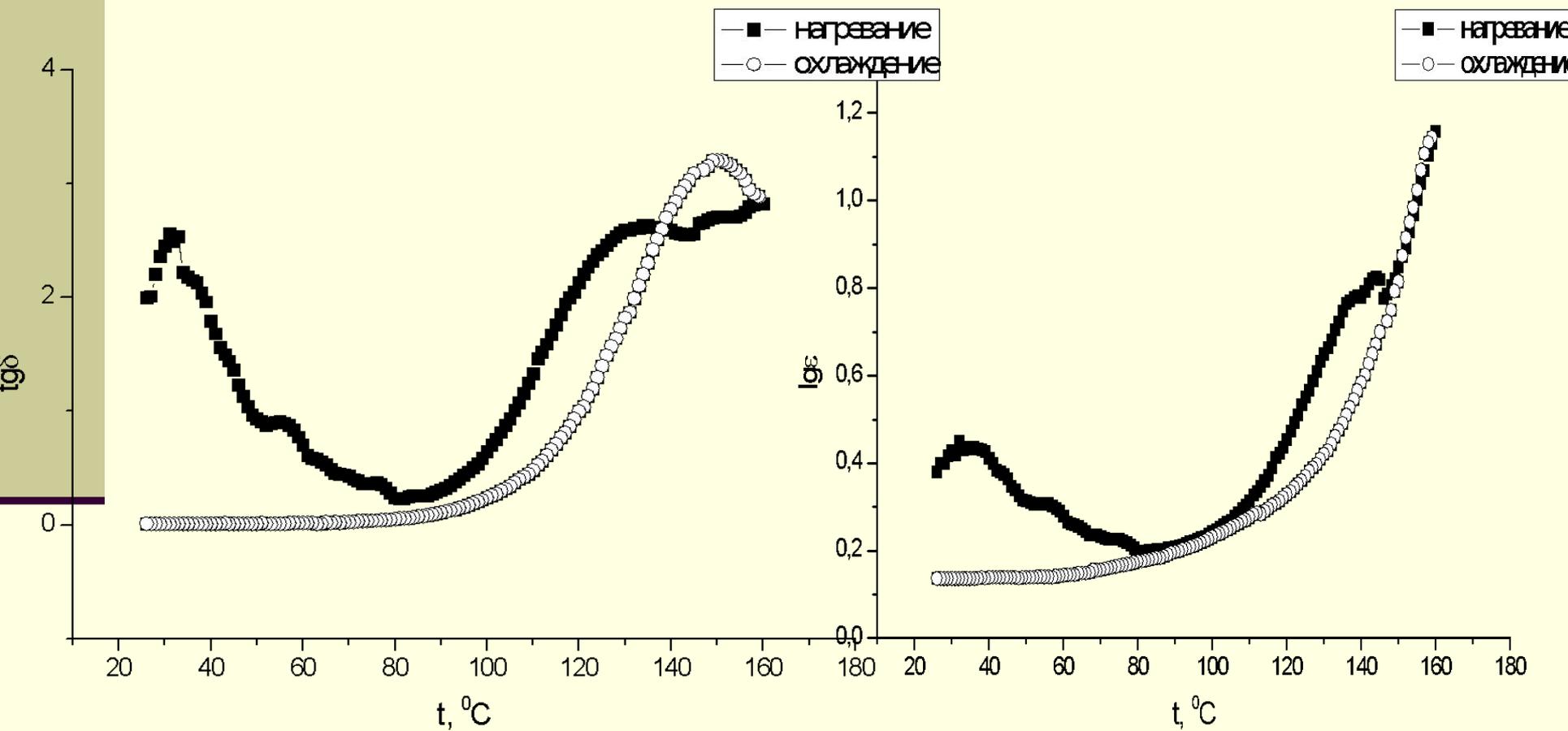
# Электрофизические свойства пленок Mo132 - ПВС



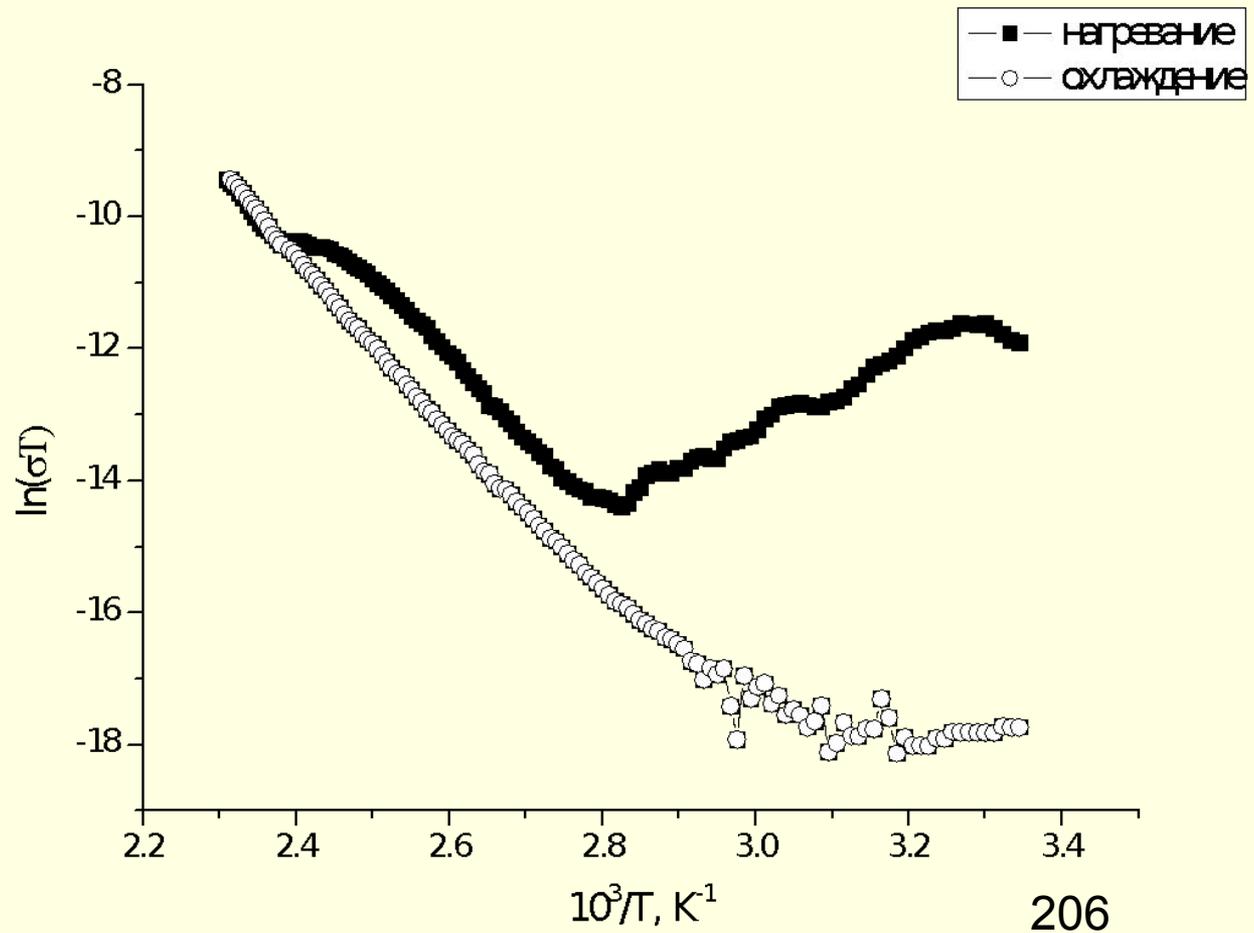
## Электрофизические свойства пленок Mo<sub>132</sub> - ПВС



# Электрофизические свойства пленок Mo132 - ПВС



## Электрофизические свойства пленок Mo132 - ПВС



## Каталитическая активность в реакции окисления $\alpha$ -пинена

Катализатор	Навеска образца, г	Мольн. Соотношение $\alpha$ -пинен:растворитель: катализатор	$-V_o$ , моль/л•мин по $\alpha$ -пинену
-	-	1:11,05:0	0,002190
АН-251+ $\text{CoCl}_2$	0,0242	1:11,05:8,373 $e^{-5}$	0,021714
$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,0395	1:11,05:0,0117	0,01861
CoSalen	0,0497	1:11,05:0,0117	0,072409
$\text{Cu}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_5$	0,0337	1:11,05:0,0152	0,068441
Mo132	0,0337	1:11,05:1,169 $e^{-4}$	0,05671

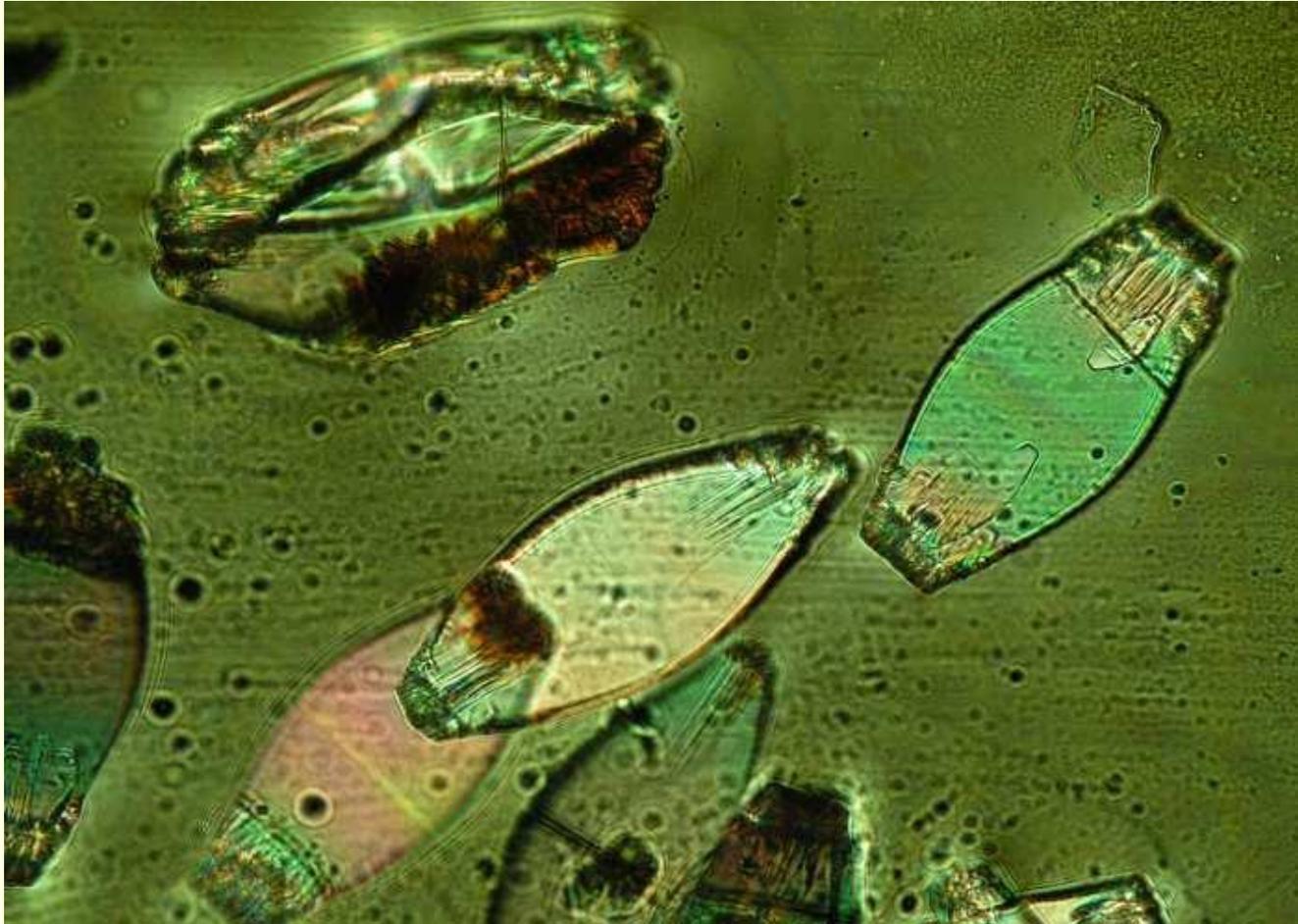
# Выводы

- Изучены оптические, поверхностные, фотохимические, термические, электрохимические, электрофизические и каталитические свойства Mo132 и систем Mo132-ПВС и Mo132-ПВС-вода.
- Установлено, что Mo132 образует молекулярные комплексы с полимерами.
- Обнаружена способность в системы Mo132-ПВС-вода к фотохимическому окислению.
- Вследствие наличия в Mo132 восстановленного молибдена сшивка при термообработке и облучении ультрафиолетовым излучением ПСК не происходит, Mo132 обладает “антиоксидантным” действием по отношению к полимеру.
- Обнаружена способность Mo132 в водном растворе к специфической сорбции на электродных мембранах на основе ГМА-ПВС. Установлено, что чувствительность электродов с такими мембранами к Mo132 выше, чем к ГМА.

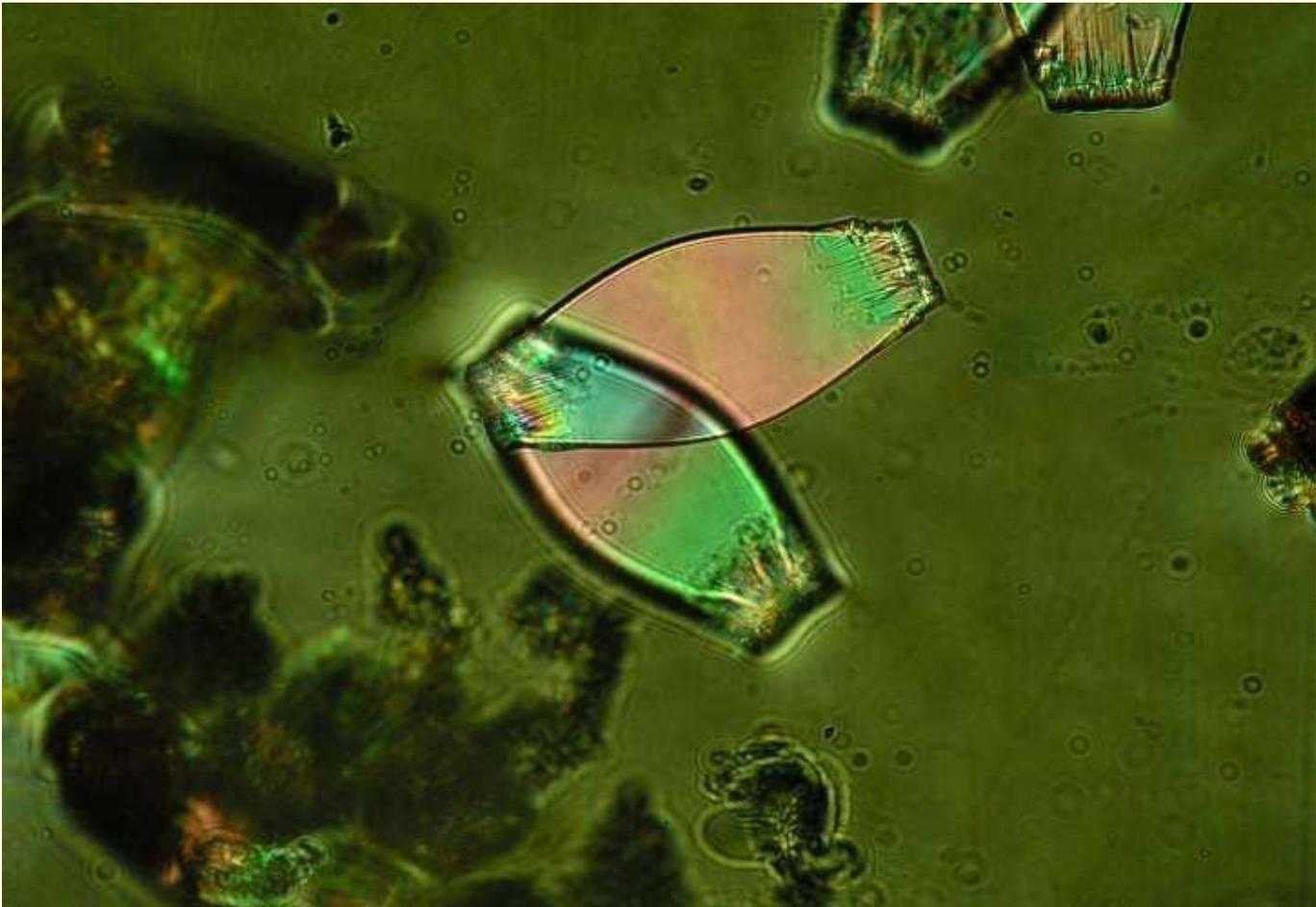
# Выводы

- Методом потенциометрического титрования с использованием ионоселективного электрода установлено, что Mo132 с  $\text{La}^{3+}$  образует ассоциаты (электродная функция является катионной). В частности, с соотношением  $\text{Mo}_{132}^{42-}:\text{La}^{3+}=1:384$  ( $\text{MoO}_4^{2-}:\text{La}^{3+}=1:2,2$ ). Данные хорошо коррелируют с результатами кондуктометрического титрования.
- Установлен характер термических явлений, протекающих при нагревании молибдена132 и системы Mo132-ПВПД. Установлен ступенчатый характер термодеструкции молибдена132.
- Определены механизмы электропереноса в пленочных образцах ПВС, допированных Mo132. Обнаружена способность только к ионному переносу, который сопровождается частичной деструкцией комплекса.
- Установлено наличие каталитической активности Mo132 в реакции окисления  $\alpha$ -пинена.

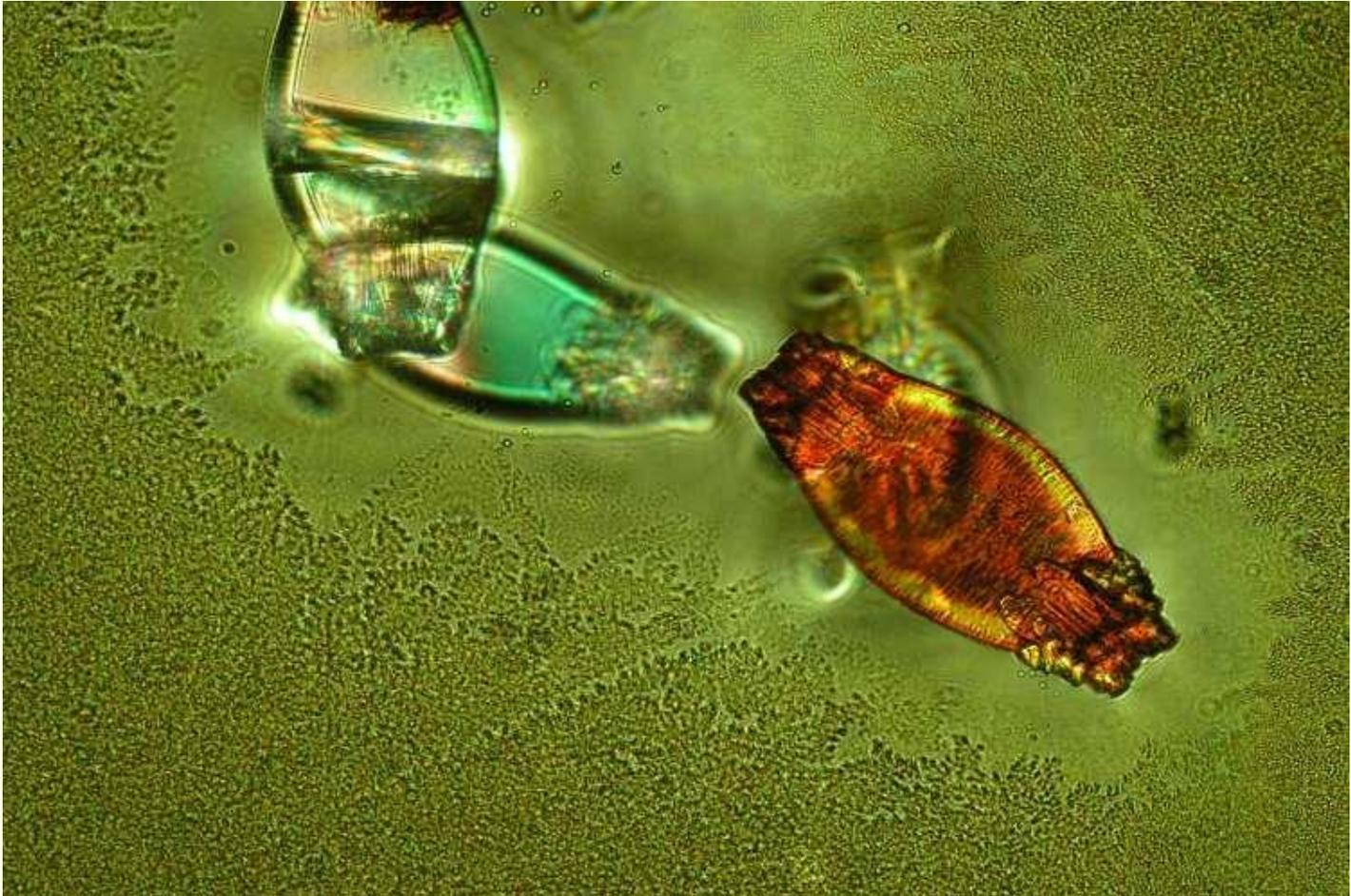
# PSC



# PSC



PSC



КОМПОЗИЦИИ С НАНОКЛАСТЕРАМИ ТИПА БУКИБОЛА Mo132:



# Лекция 12



**СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ ,  
 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ ,  $LiNiO_2$ , И ФОРМИРОВАНИЕ  
НА ИХ ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТА,  
КАТОДОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ И АНОДА ТОПЛИВНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ.**



### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ:**

**физико-химическая проработка технологии получения высокодисперсных порошков и формирования на их основе газоплотных пленочных, керамических и композиционных образцов**

### **ОБЪЕКТЫ:**

**сложные оксиды: *Группа I*  $[\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2]$  - электролит,  $[\text{Ni} + \text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2]$  – анод,  $[\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3]$  – катод.**

***Группа II:*  $[\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2, \text{NaOH}]$  – электролит,  $[\text{Ni} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2]$  – анод  $[\text{LiNiO}_2]$  – катод.**

### **МЕТОД СИНТЕЗА ПОРОШКОВ**

**пиролиз полимерно-солевых композиций.**

### **ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ:**

**планарные системы «пористый электрод – плотный электролит», обеспечивающие работу отдельных элементов и блоков различных энергетических установок: твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).**



## Синтез порошков $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$

Метод самораспространяющегося  
пиролиза полимерно-солевых  
композиций (СР-ППСК)

Метод спрей-пиролиза полимерно-  
солевых композиций (Спрей-  
ППСК)

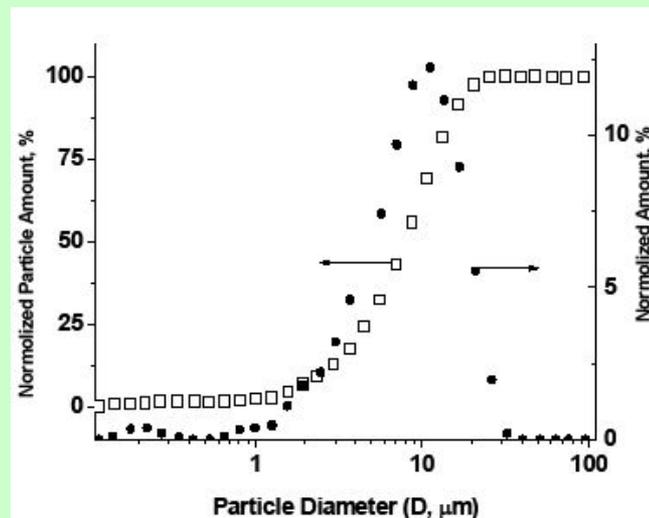
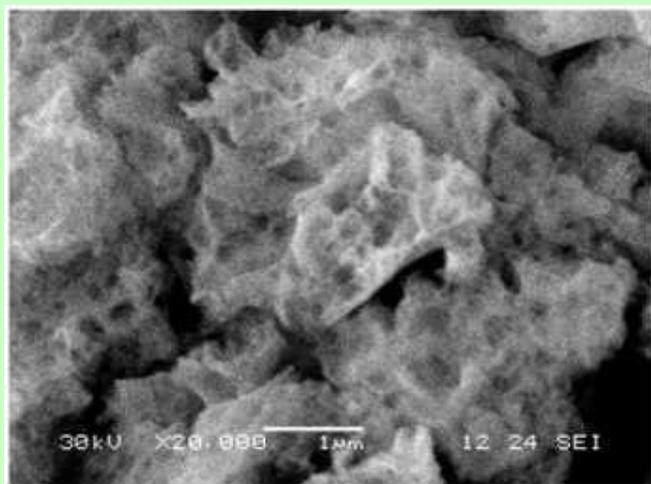


Рис.1. Микрофотография среднестатистической частицы образца  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .

Рис.2. Гранулометрический состав образца  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .



## Синтез порошков $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (продолжение)

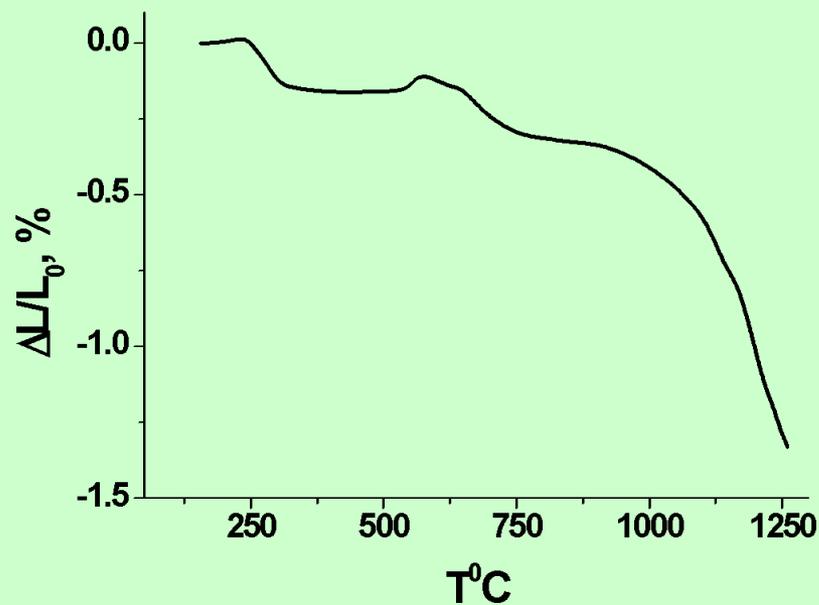


Рис.3. Дилатометрическая кривая образца, полученного «сухим» гидростатическим прессованием из порошка  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ .



## Дезагрегация и диспергирование синтезируемых порошков

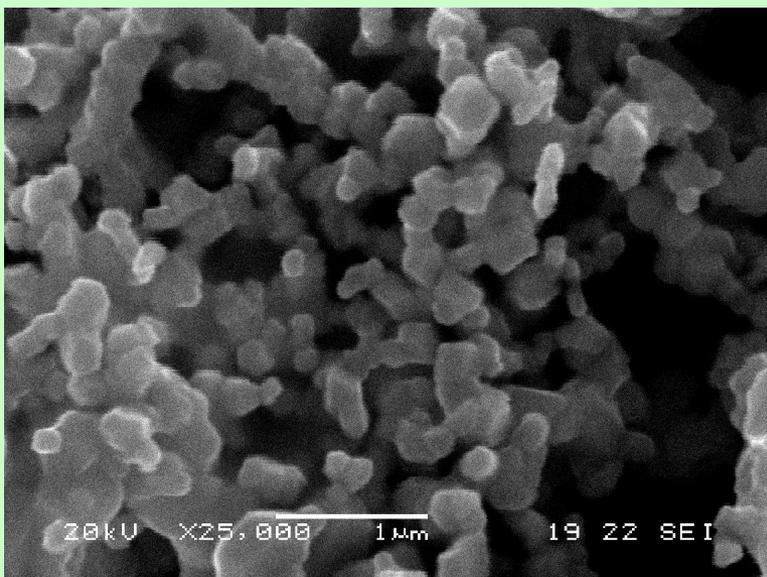


Рис.4. Микрофотография среднестатистических частиц образцов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных методом спрей-ППСК в ультразвуковом поле.

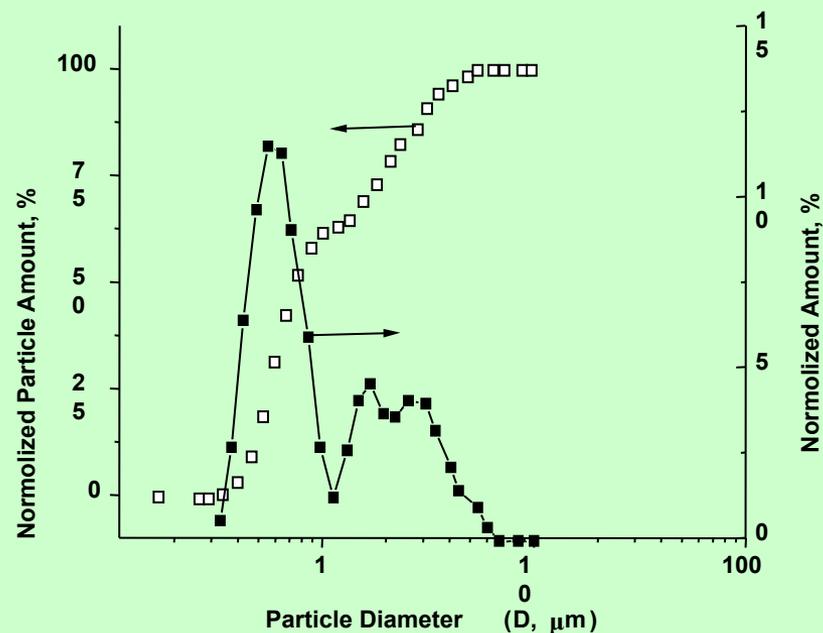


Рис.5. Гранулометрический состав образца  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ , полученного методом спрей-ППСК в ультразвуковом поле.



## Дезагрегация и диспергирование порошков (продолжение)

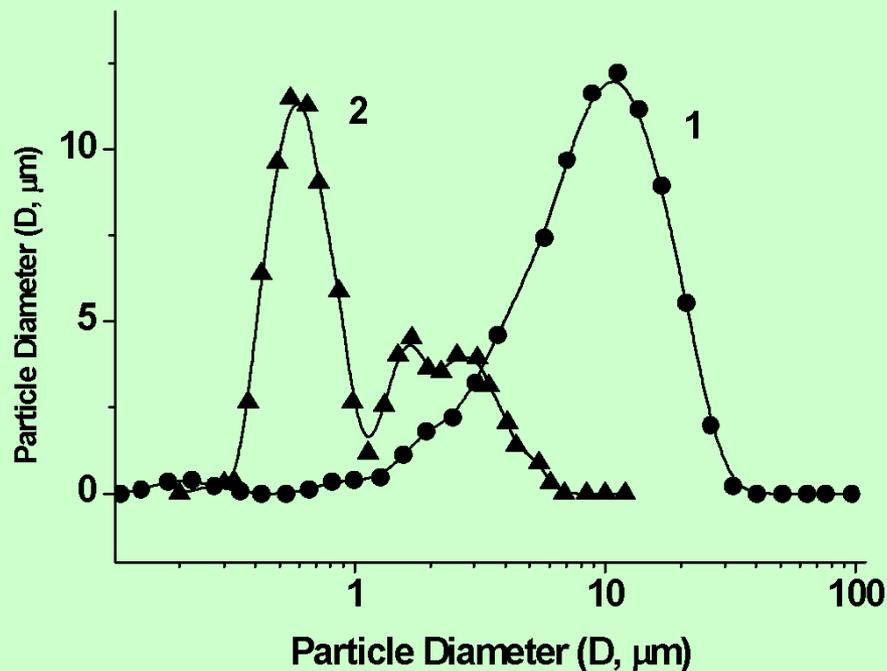


Рис. 6. Распределение фракций порошков в образцах  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных методом Спрей-ППСК в отсутствии (1) и при воздействии (2) ультразвукового поля.

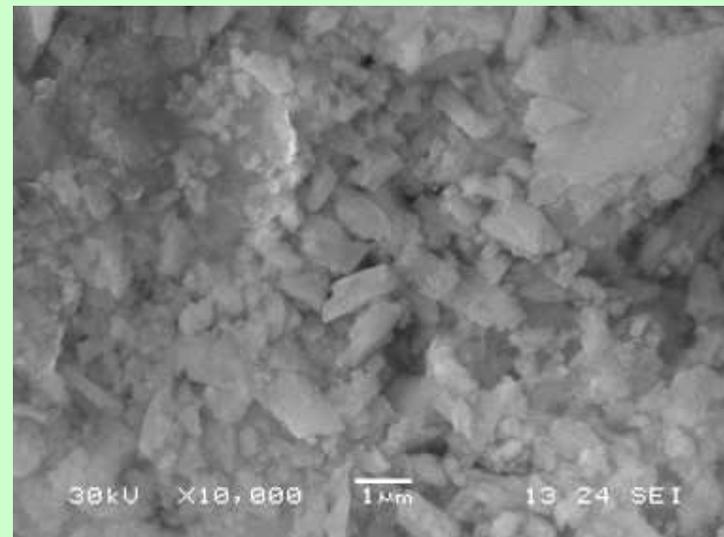


Рис 6а. Диспергирование под действием ультразвукового поля и ПАВ частиц YSZ.



## Получение тонкопленочных (~50 нм), газоплотных электролитных покрытий

Формование анода-носителя (Ni–кермет)

Методы получения покрытий: I спрей-пиролизное нанесение их на горячие подложки Ni–кермет анод  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -катод); II - сеткография.

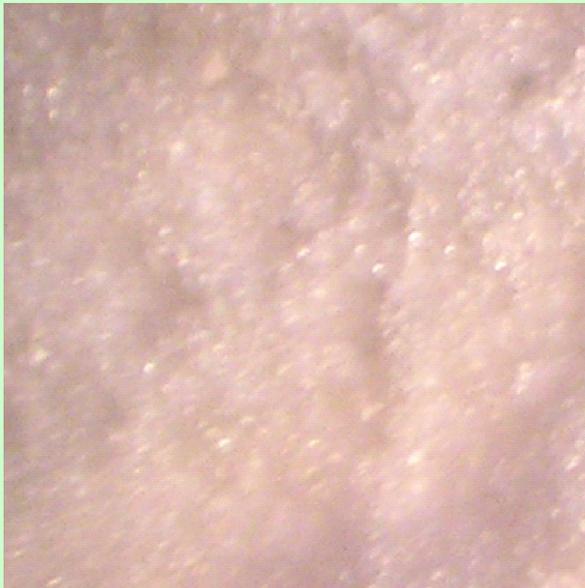


Рис.7. Покрытие  $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$  на Ni-кермете ( $\times 70$ )

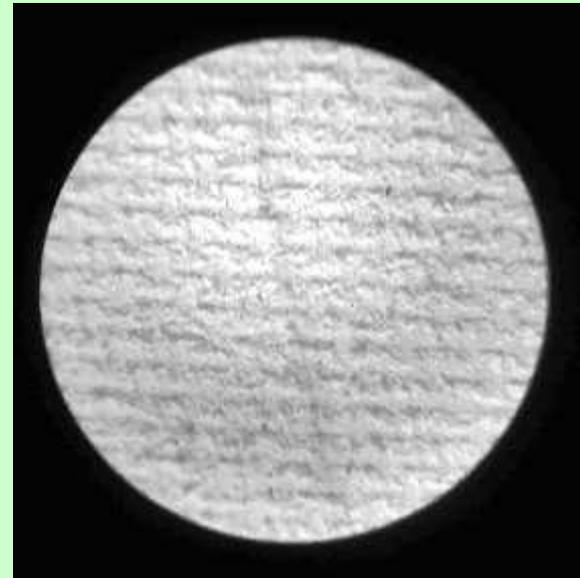


Рис.8. Сеткографическое покрытие  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  на Ni-кермете ( $\times 70$ )



## Получение и испытание лабораторного элемента среднетемпературного ТОТЭ



Рис.9. Планарная ячейка ТОТЭ

Рис. 10. Вольт-амперная характеристика среднетемпературного топливного элемента. Мощность  $105 \text{ мВт/см}^2$  ( $800^\circ\text{C}$ ), напряжение разомкнутой цепи - 0,85 В.



## Заключение

Отработаны оптимальные режимы стадий спрей-пиролизного синтеза высокодисперсных оксидных порошков для последующего получения материалов: электролитов ( $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ ,  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ ) и электродов ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $LiNiO_2$ ,  $Ni-Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ ,  $Ni-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ ).

Разработаны технологические режимы получения пористых, механически прочных керамических подложек (пластин-носителей) на основе электродов катода  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  и анода  $Ni+ZrO_2-Y_2O_3$ ;  $Ni-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ .

Изготовлен работоспособный опытный элемент планарного типа для среднетемпературного ТОТЭ с приемлемыми электрохимическими характеристиками

# Лекция 13

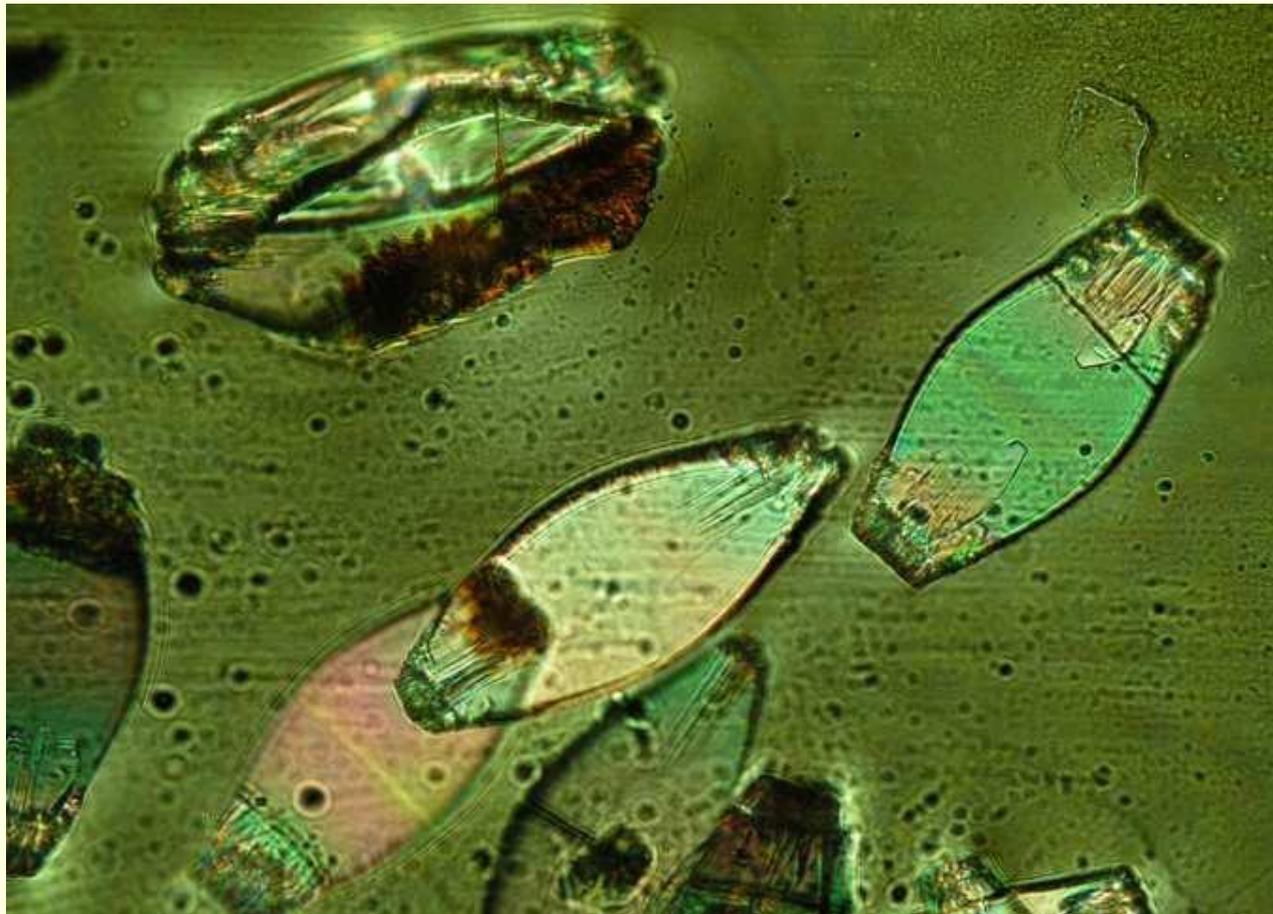
# Полимерно-солевые композиции и синтез сложнооксидных материалов

Д.х.н. Остроушко А.А.,

зав. отделом химического

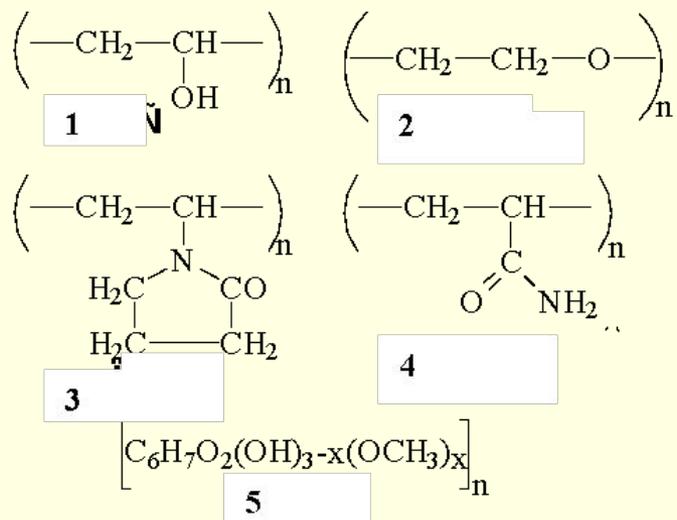
материаловедения НИИ ФНМ УрГУ,

проф. каф физ. химии



## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

**Salts:** nitrates, acetates, formiates, ammoniac salts Mo, V, W et other

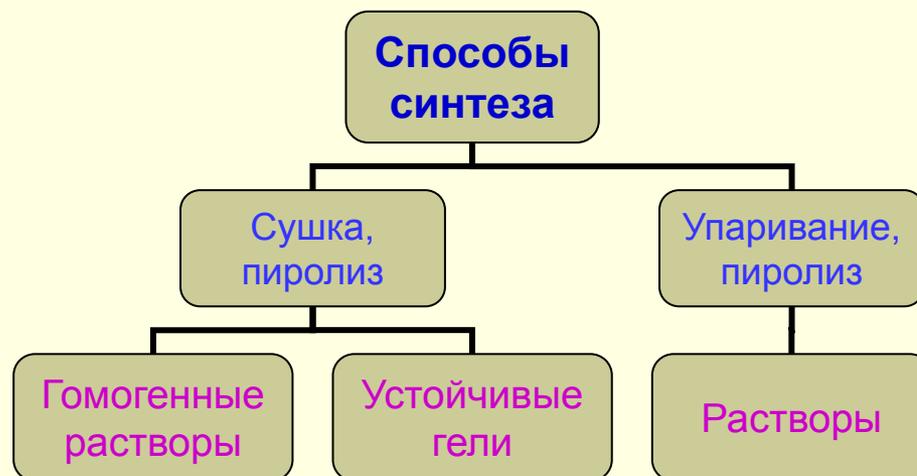


Chemical constitution of some water-soluble nonionic polymers:

- 1 - poly(vinyl alcohol),
- 2 - polyethylene glycol or poly(ethylene oxide),
- 3 - poly(vinylpyrrolidone),
- 4 - polyacrylamide,
- 5 - methyl cellulose.

# СИНТЕЗ СЛОЖНООКСИДНЫХ НАНО- И МИКРОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ





Преимущества  
метода пиролиза  
ПСК\*

Задачи,  
решаемые  
при синтезе\*\*

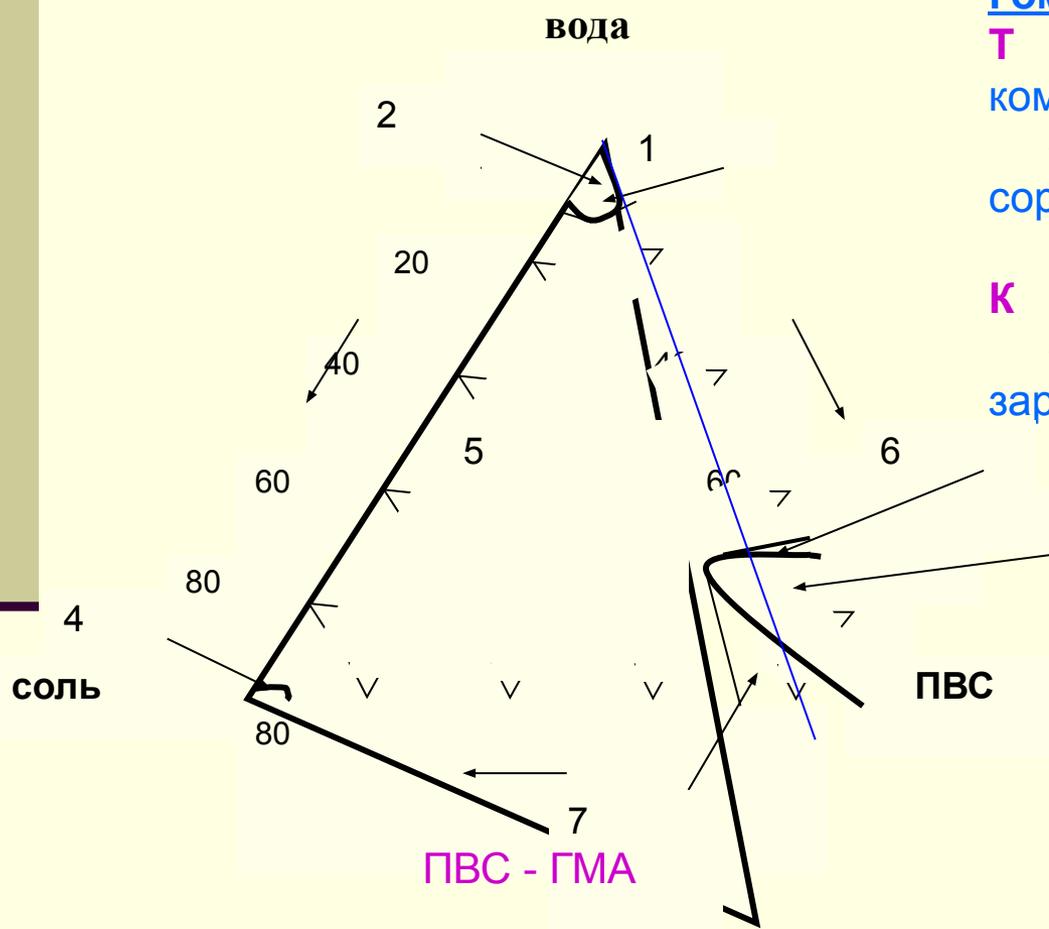
Однородность продуктов\*  
Гомогенные устойчивые  
растворы\*\*

Снижение температуры  
термообработки\*  
Выбор red/ox систем\*\*

Широкий диапазон  
материалов\*  
Комплексообразование\*\*

Регулируемый размер  
частиц\*  
Выбор условий синтеза\*\*

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



## Гомогенные устойчивые растворы:

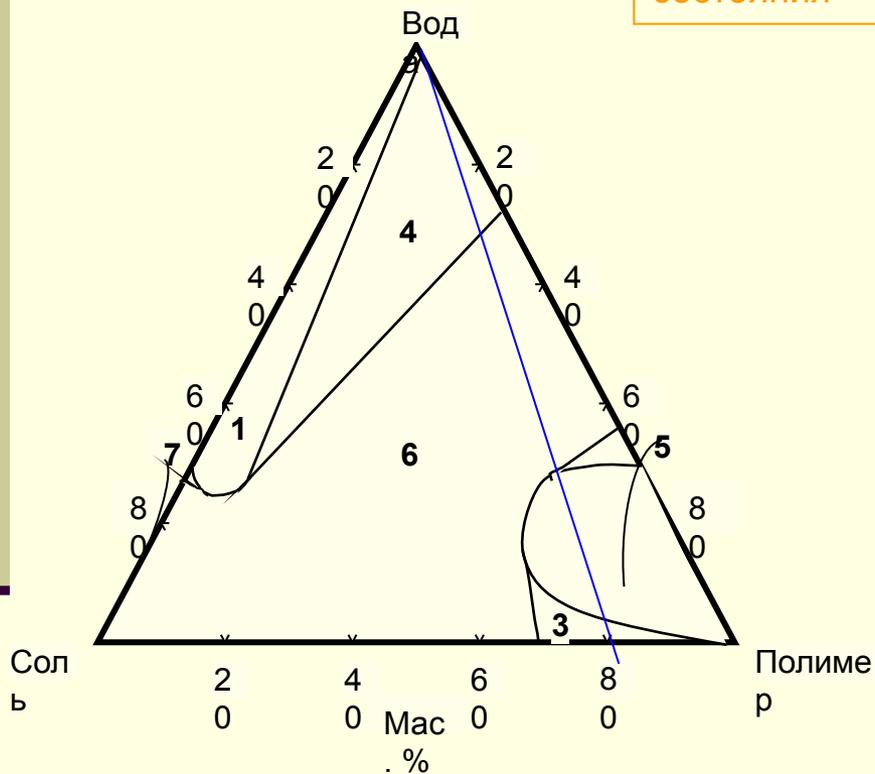
**Т** ♦ отсутствие кристаллизации солевых компонентов, выпадения осадков, гелей  
♦ комплексообразование, сорбционные процессы

**К** ♦ снижение подвижности ионов  
♦ подавление роста кристаллических зародышей

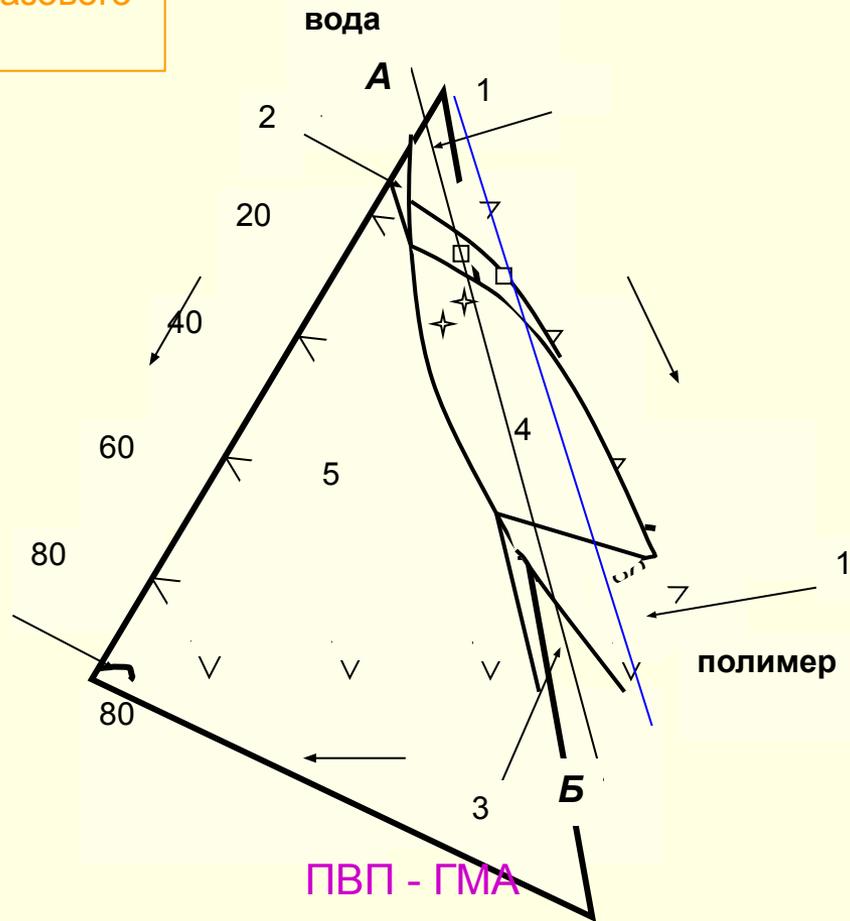
Диаграммы фазового состояния

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Диаграммы фазового состояния



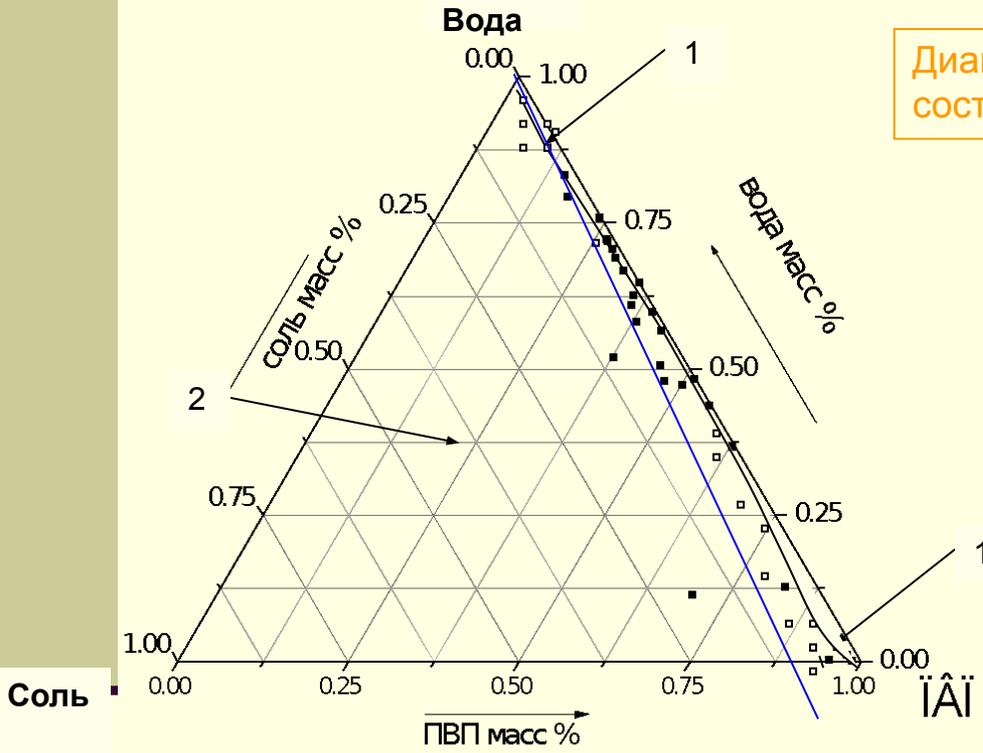
ПВС - нитрат La



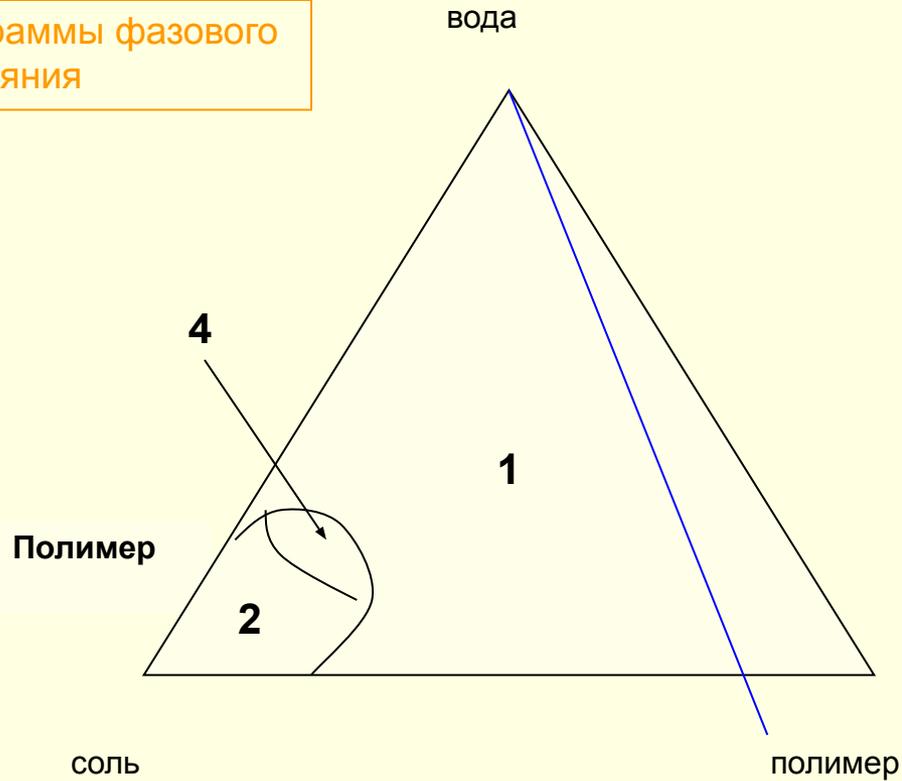
ПВП - ГМА

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Диаграммы фазового состояния

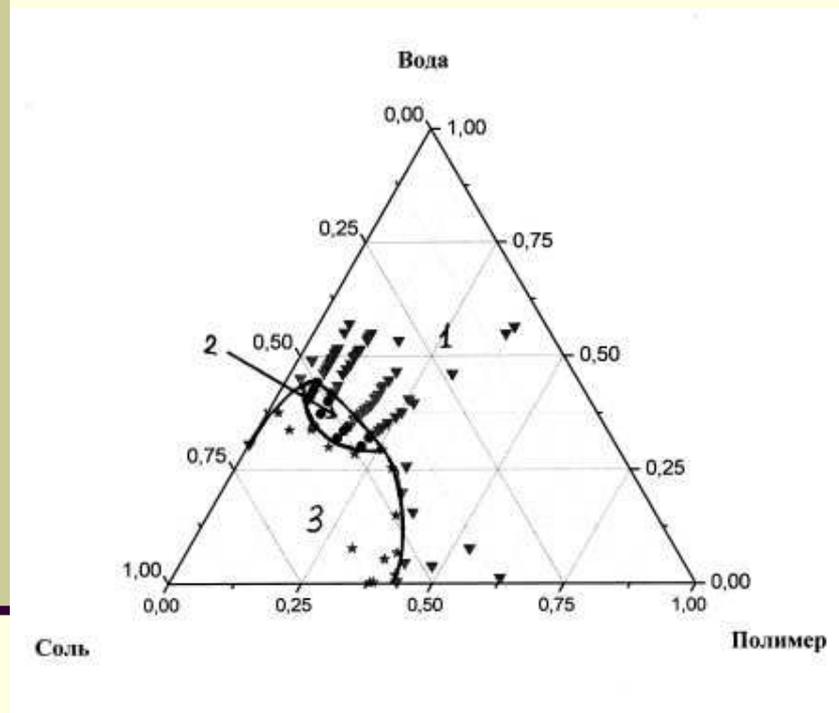


ПВП – вольфрамат аммония

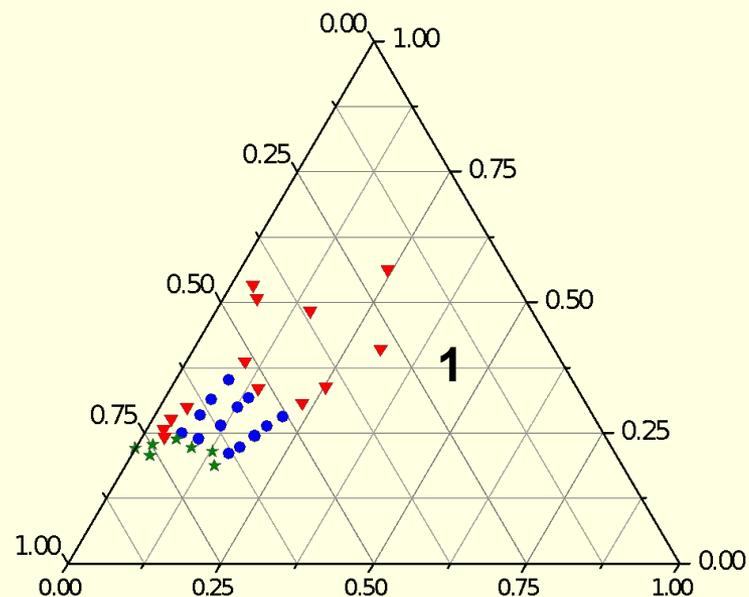


ПВП - нитрат La

# Диаграммы фазового состояния с широкой областью гомогенности 1



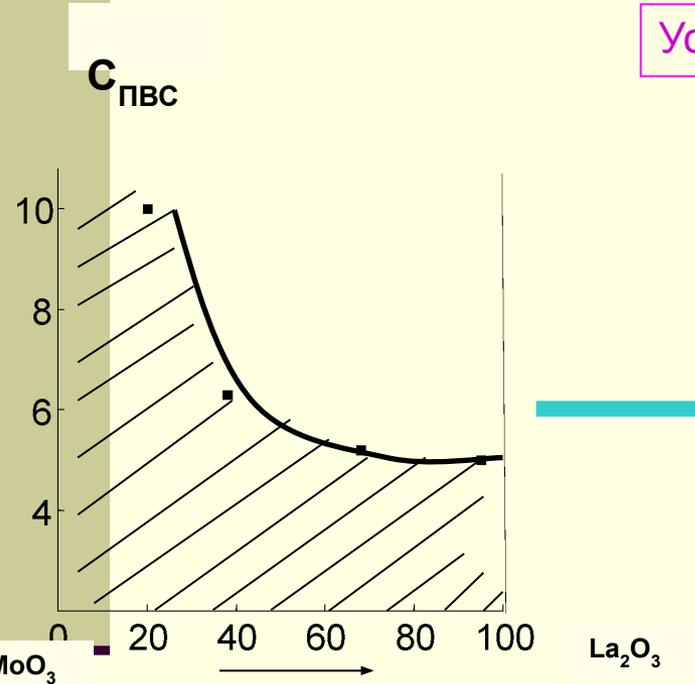
ПВП – нитрат лантана



ПВП - нитрат Си

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Устойчивые гели



Устойчивая область не заштрихована

Синтез молибдатов, ванадатов, вольфраматов РЗЭ, ЩЗЭ и др элементов, в т.ч. допированных ЩЗЭ

**Пример:**  
катализатор окисления углерода (сажи) на основе  $La_{1-x}Cs_xVO_{4\pm y}$

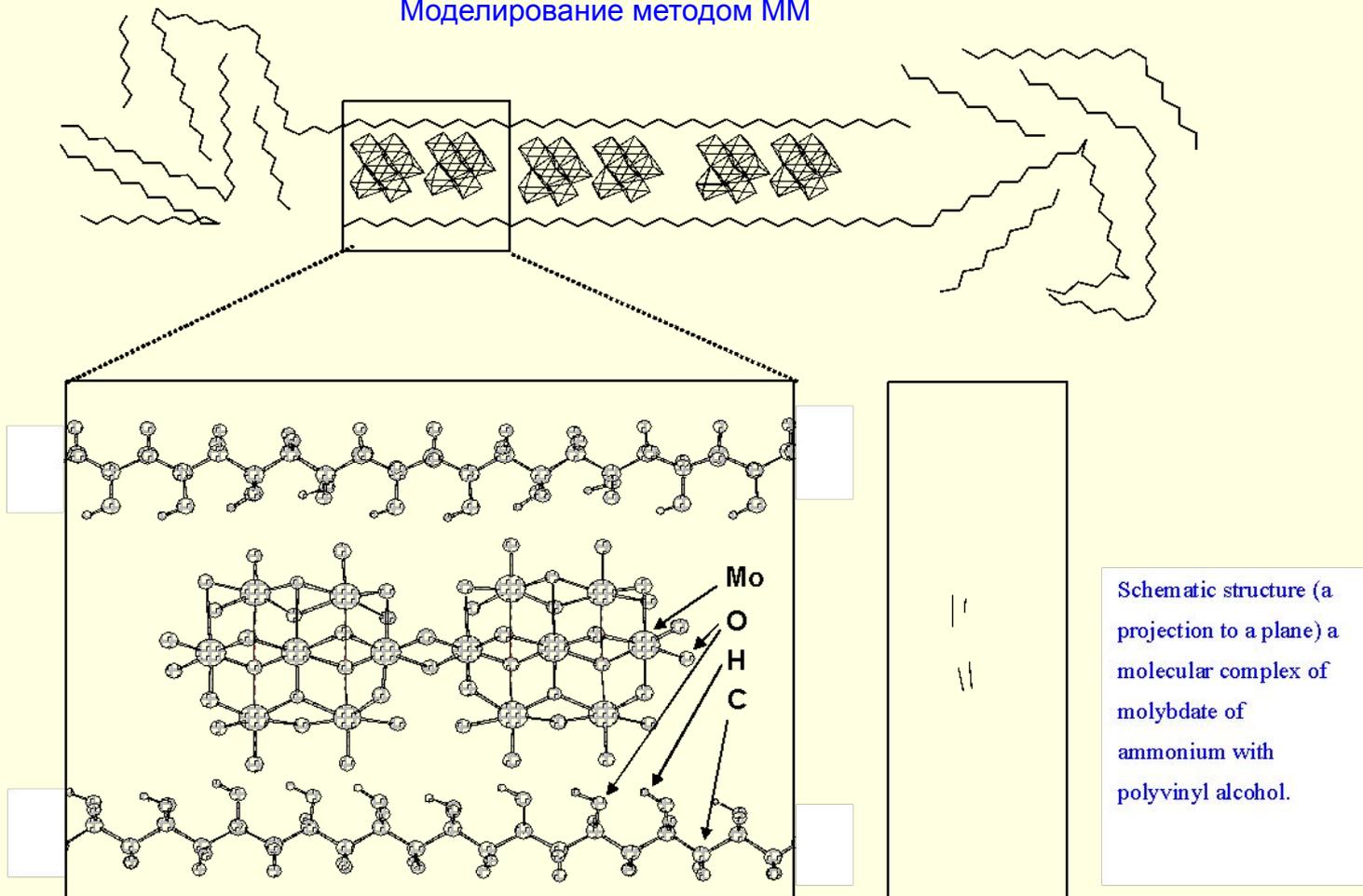
## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

## Salt-polymeric complexes

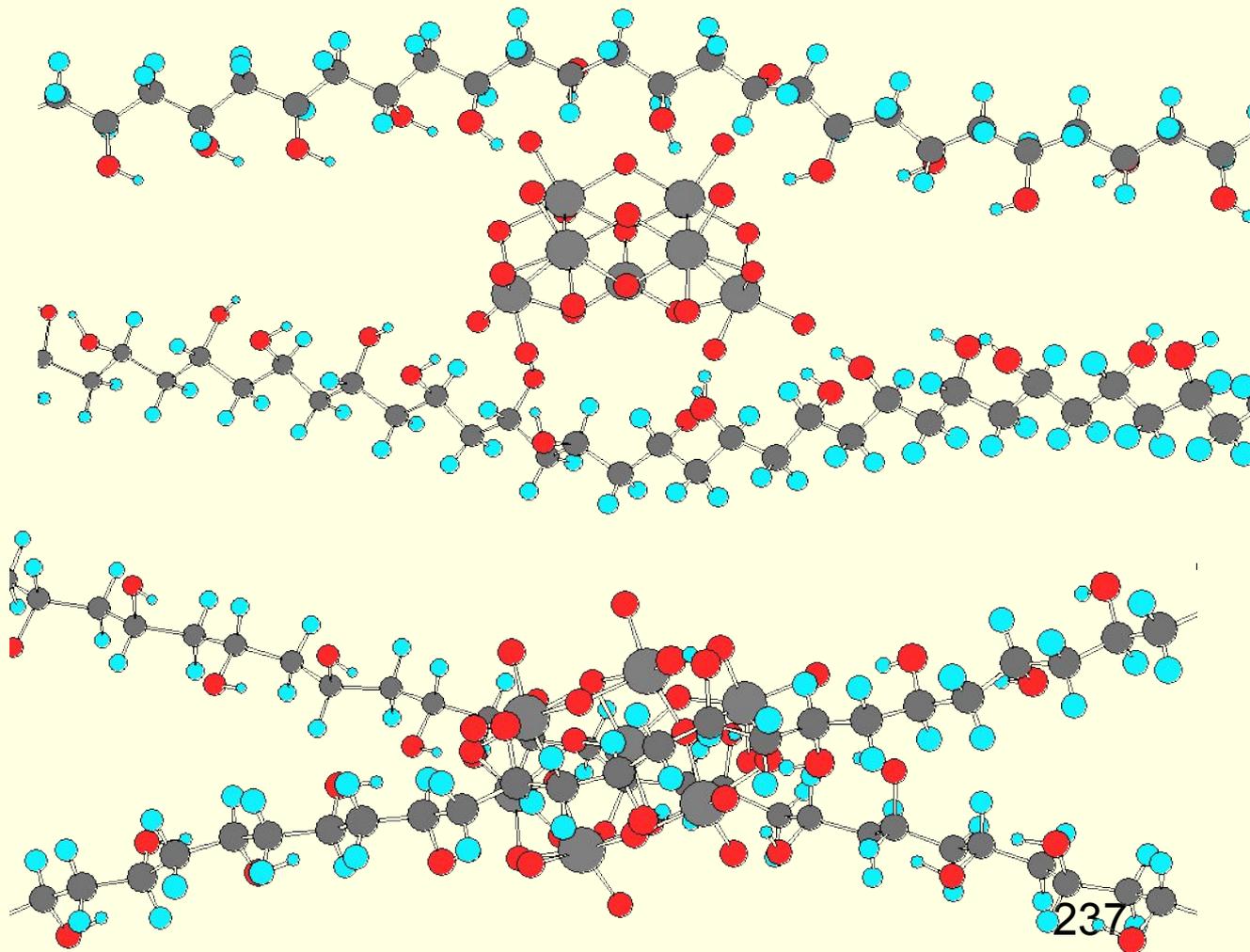
Моделирование методом ММ



# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Спирализация полимерно-солевых комплексов, возникновение жестких сегментов

Моделирование методом ММ



## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

### ИК-спектроскопия

- ◆ Смещение пиков в ИК-области спектра в пленках, полученных из нитратных и формиатных растворов Y, Ba, Cu по сравнению с пленками чистого ПВХ наблюдали в области 2800-2580 см<sup>-1</sup>.
- ◆ Смещение обусловлено образованием связей гидроксильных групп с ионами металлов. Кроме того смещению подвергались пики поглощения в районе 1650-1550 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям системы алкеновых атомов углерода с сопряженных С=О группами..

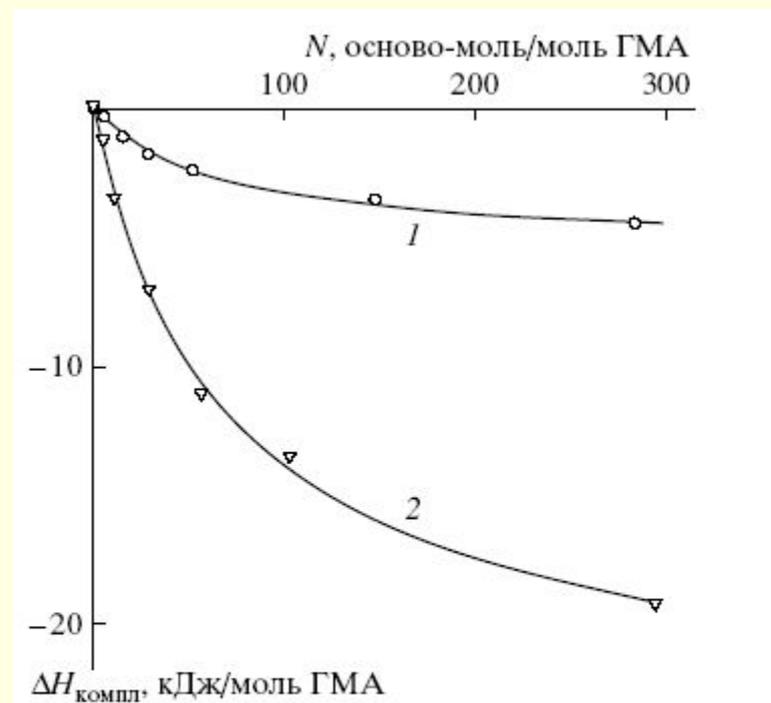
### Константы образования комплексов и термодинамические параметры реакций M(II) с ПВХ

<i>M(II)*</i>	<i>lg(K<sub>1</sub>)</i>	<i>lg(K<sub>2</sub>)</i>	<i>lg(K)</i>	<i>G, ккал/моль</i>		
				<i>-G<sub>1</sub></i>	<i>-G<sub>2</sub></i>	<i>G</i>
<b>Co</b>	5.67	5.32	11.06	8.18	6.42	16.0
<b>Ni</b>	6.21	5.60	11.82	8.36	7.90	16.0
<b>Cu</b>	8.07	7.86	15.93	11.53	11.10	22.52
<b>Zn</b>	6.94	6.63	13.57	10.14	9.52	19.23

238

\*Данные из литературы

## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



**Рис. 6.** Энтальпия комплексообразования ГМА с ПВС (1) и этиленгликолем (2) в водном растворе при 298 К в зависимости от числа звеньев (групп OH), приходящихся на анион ГМА.

**Таблица 2.** Термодинамические параметры комплексообразования ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с ПВС, ПЭГ и ПВП при 298 К

Система	$K_p$	$\Delta G_{\text{компл}}^0$	$\Delta H_{\text{компл}}^0$	$T\Delta S_{\text{компл}}^0$
		кДж/моль		
$\text{Cd}^{2+}$ -ПВС	$2.3 \times 10^4$	-24.9	-0.25	24.6
$\text{Cd}^{2+}$ -ПЭГ	$2.2 \times 10^8$	-47.6	-0.46	46.9
$\text{Cd}^{2+}$ -ПВП	$9.1 \times 10^4$	-28.3	-0.75	27.5
$\text{Cu}^{2+}$ -ПВС, ПЭГ	$3.1 \times 10^6$	-37.1	24.0	61.1

## Полимерно-солевые композиции

### Distribution of polyanions between polymeric chains

$$f = c_0 \left[ x_1 \frac{n_0}{c_0} \ln \frac{x_1 \varphi_c}{e} + y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y) + yN \left( \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN} \ln \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN} + \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN}\right) \ln \left(1 - \frac{n_0}{c_0} \frac{x_2}{yN}\right) \right) - \left( \frac{n_0}{c_0} x_2 y \varphi_p u_{cp} + \left( \frac{n_0}{c_0} \right)^2 \frac{x_2^2}{y} \frac{l_c}{L_p} u_{cc} \right) \right] \quad f \text{ min} - ?$$

In a unit volume of a solution contains  $n_0$  polyanions and  $c_0$  polymeric chains;

$n_1$  and  $n_2 = n_0 - n_1$  - quantity of the polyanions loose and bound to polymer;

$x_1 = n_1/n_0$ ,  $x_2 = 1 - x_1 = n_2/n_0$ ,  $y = c_2/c_0$ , where

$x_1$  and  $x_2$  a part of the polyanions loose and connected to polymer;  $y$  - a part of the macromolecules bound to polyanions;

$\varphi_c = n_0 v_c$  - volume concentration of polyanions in system;  $v_c$  - conditional volume of polyanion;

$\varphi_p = n_0 v_p$  - volume ratio of polymer in system;  $v_p$  - effective volume of a macromolecule;

$U_{cp}$  - interaction energy of polyanions with polymeric chains;

$U_{cc}$  - interaction energy between the polyanions adjoined to a chain of polymer;

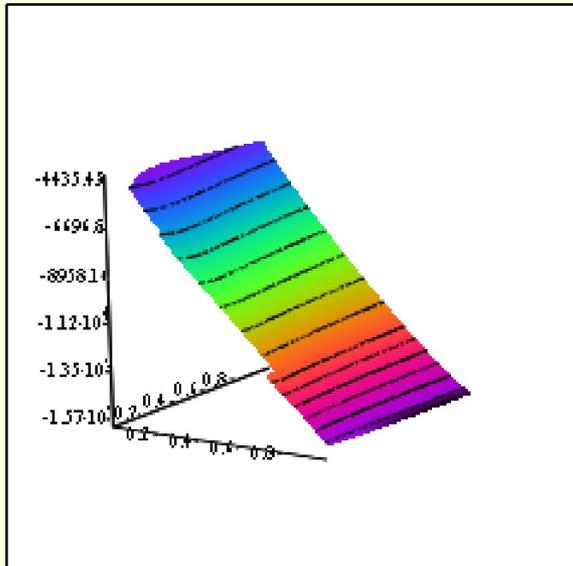
$L_p$  - efficient length of a macromolecule of polymer;

$lc$  - the efficient size of polyanion in a corresponding direction;

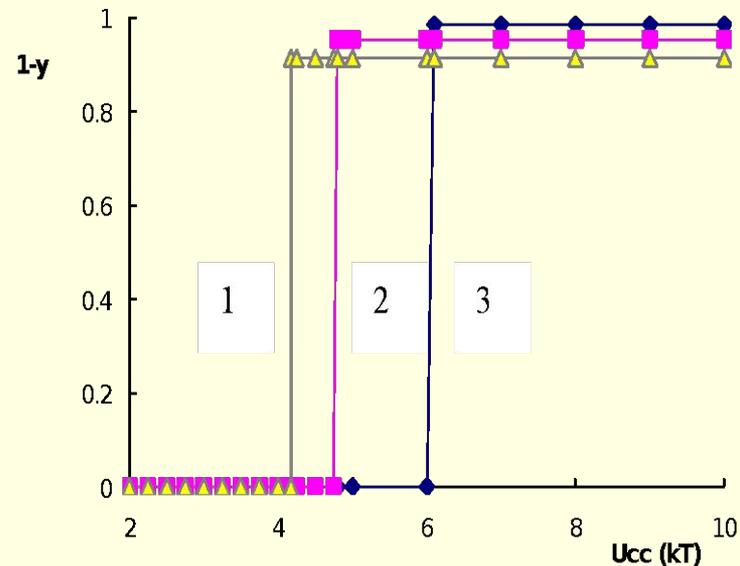
$N$  - quantity of active centers on each of chains.

## Полимерно-солевые композиции

### Distribution of polyanions between polymeric chains



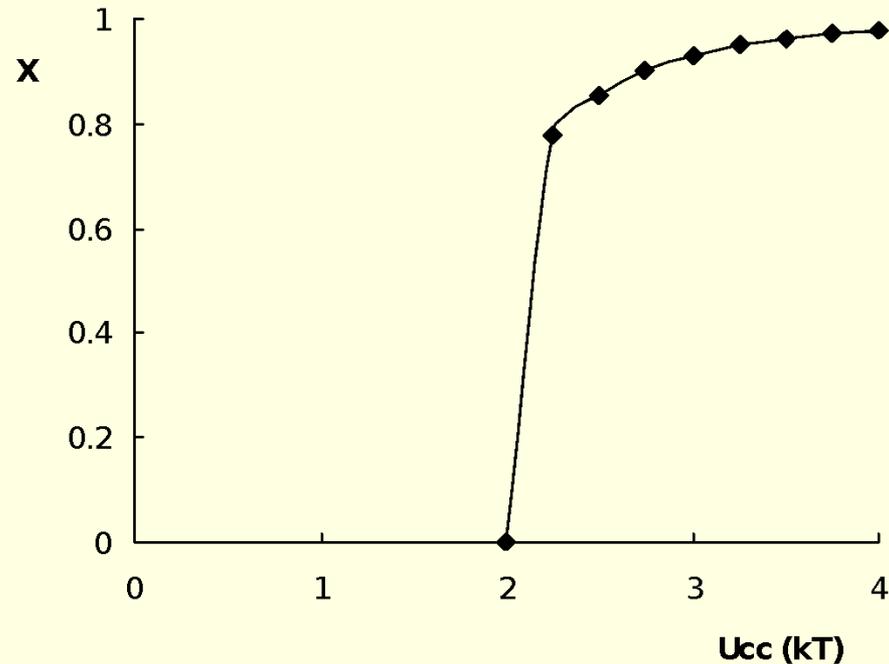
G, G2, G3



Results of calculation of polyanions distribution between macromolecules for system with quantity of active centers on macromolecules  $N = 250$ : 1 –Ratio of macromolecules and polyanions quantity  $c_0 : n_0 = 100 : 2167$ ;  
 2 -  $c_0 : n_0 = 100 : 1161$ ; 3 -  $c_0 : n_0 = 100 : 387$ .  
 $U_{cc}$  - Interaction energy between polyanions (kT);  $1-y$  – Part of loose chains of polymer.

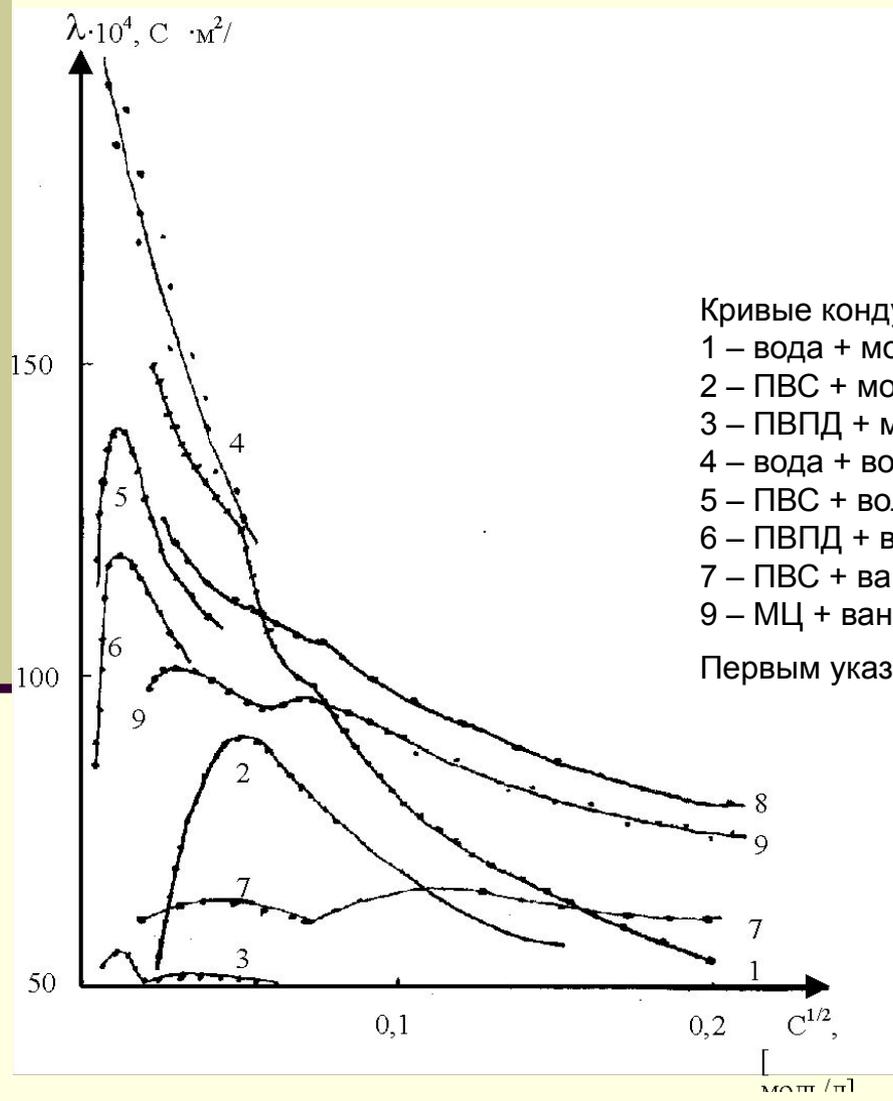
## Полимерно-солевые композиции

Distribution of polyanions within the limits of one chain



Results of calculation of distribution of polyanions along a polymeric chain.  
 $U_{cc}$  - interaction energy between polyanions ( $kT$ );  $X$  - a part of the chain length, falling a conditional phase with the increased concentration of polyanions

## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



Кривые кондуктометрического титрования:

- 1 – вода + молибдат аммония;
- 2 – ПВС + молибдат аммония;
- 3 – ПВПД + молибдат аммония;
- 4 – вода + вольфрамат аммония;
- 5 – ПВС + вольфрамат аммония;
- 6 – ПВПД + вольфрамат аммония;
- 7 – ПВС + ванадат аммония; 8 – вода + ванадат аммония;
- 9 – МЦ + ванадат аммония.

Первым указан состав титруемого раствора, вторым – титранта.

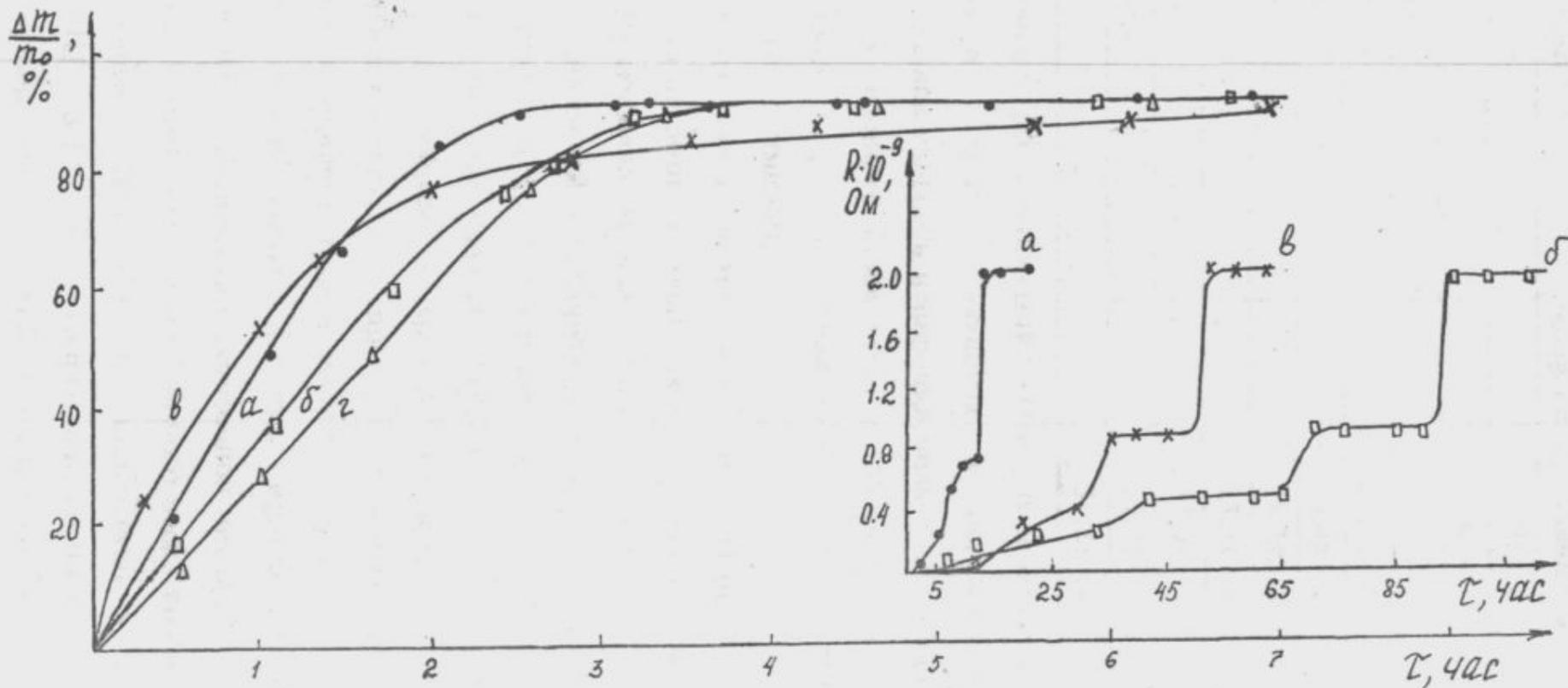
## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Сравнение подвижности ионов в водных и полимерсодержащих растворах

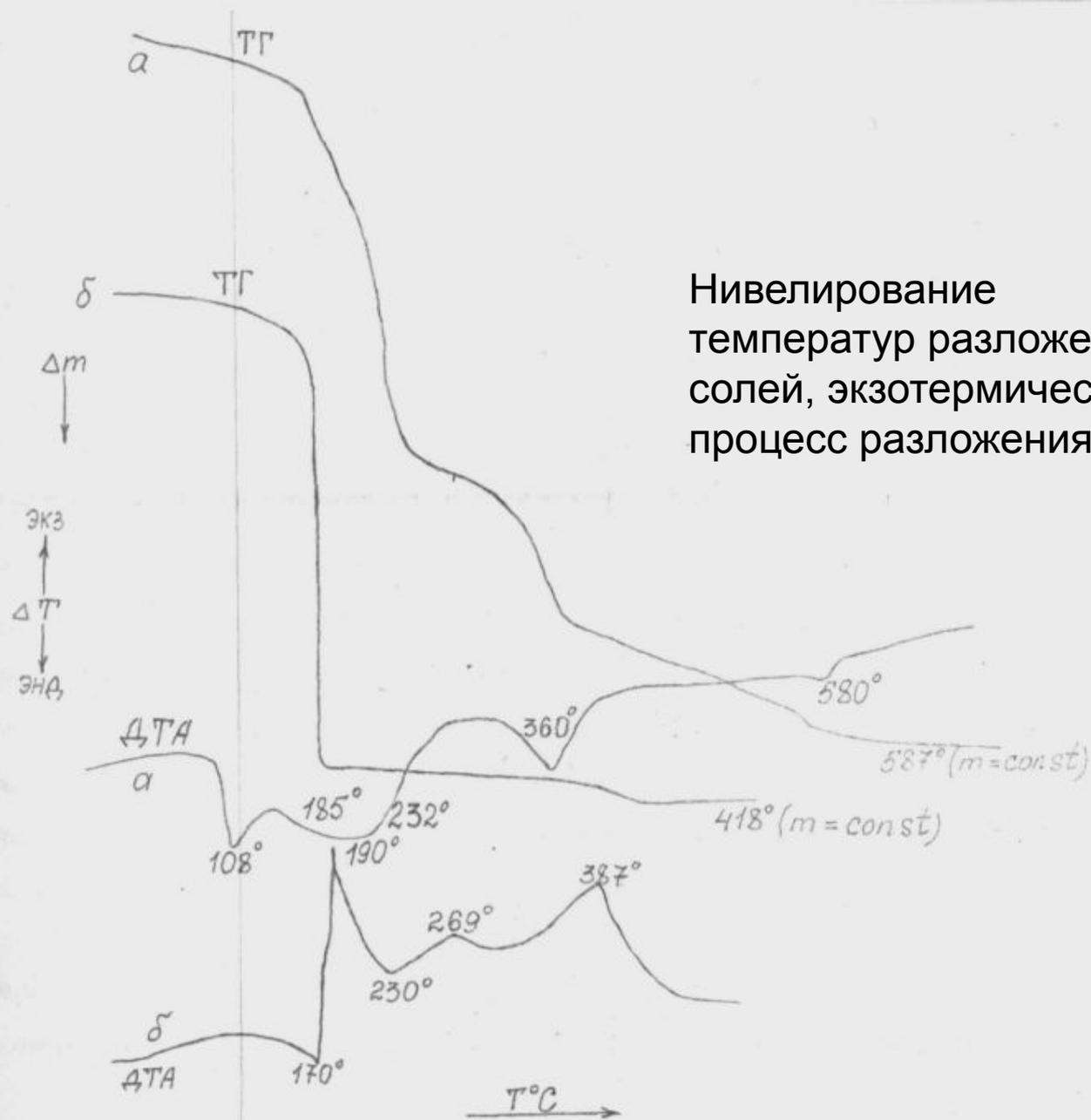
<i>Концентрация <math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2</math> (моль/л)</i>	<i>Содержание ПВС (мас.%)</i>	<i>Коэффициент диффузии <math>D10^6</math> (<math>\text{см}^2/\text{с}</math>)</i>
0.009	0	6.93
0.04	0	4.90
0.04	0.12	4.76
0.009	4	4.68
0.04	5	3.12
$\text{CuSO}_4$ * 0.1 17C	0	4.51

\* - справочные  
данные

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



Нивелирование температур разложения солей, экзотермический процесс разложения



ис. 3.40. Термограммы (дериватограф D-1500Q) реакционных смесей: а - нитраты кобальта, лантана, стронция; б - то же с введением ПВС.

Окислительный потенциал реакций и каталитическое воздействие неорганических ионов

№	Реакции	E, В	№	Реакции	E, В
1	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771*	10	$\text{MoO}_2^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{MoO}_2^+$	+0.48**
2	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51***	11	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{W}^0 + 8\text{OH}^-$	-1.05
3	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.95***	12	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{W}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.05
4	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}^0$	-0.29	13	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sr}^0$	-2.89
5	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.159	14	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{La}^0$	-2.52
6	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.345	15	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
7	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.531	16	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
8	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	17	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0.14
9	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$	+0.7994**	18	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.73

\* Каталитическое воздействие проявляется непосредственно в растворах;

\*\* воздействие начинает проявляться в пленках;

\*\*\* каталитическое воздействие при пиролизе.

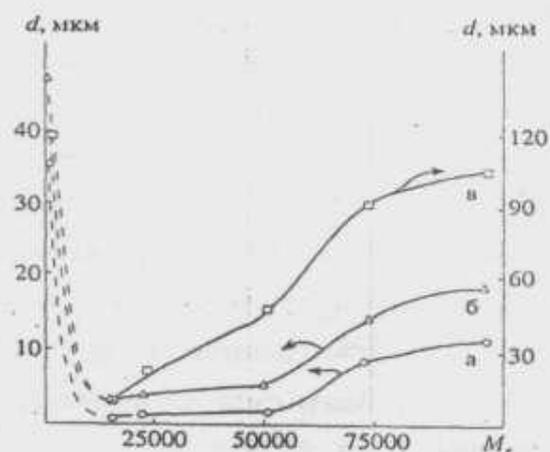
Скорость горения композиций на основе поливинилового спирта

№	Состав солевой части композиции	Скорость горения, см·мин <sup>-1</sup>
1	Нитрат кобальта	3-4
2	Нитрат стронция	3-5
3	Нитрат лантана	2-4**
4	Нитрат марганца	5-7
5	Нитрат серебра	10-15
6	Нитраты стронция и кобальта (SrCoO <sub>x</sub> )*	11-13
7	Нитраты лантана и кобальта (LaCoO <sub>3±y</sub> )*	14-18
8	Нитраты лантана, марганца (LaMnO <sub>3±y</sub> )*	13-16
9	Нитраты лантана, серебра, марганца (La <sub>1-x</sub> Ag <sub>x</sub> MnO <sub>3±y</sub> )*	15-20
10	Нитраты серебра, марганца (AgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*	30-40

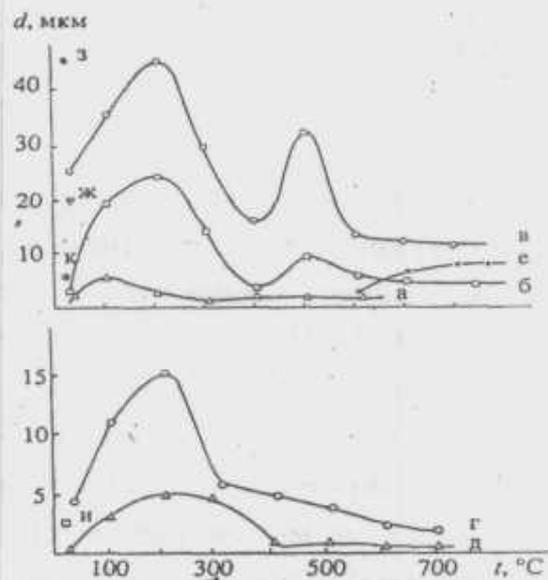
\* Состав синтезируемого сложного оксида.

\*\* Неустойчивое горение.

Для приготовления композиций использовали соли квалификации не ниже “ЧДА” (нитрат кобальта – “Ч”).



- 3.25. Зависимость максимального размера кристаллов нитратов в пленках поливинилового спирта от его молекулярной массы: а - нитрат меди; б - нитрат иттрия; в - нитрат бария.



6. Температурные зависимости максимальных размеров кристаллитов: а - нитрат меди в ПВС ( $M_r=50000$ ); б - нитрат иттрия в ПВС; в - нитрат бария в ПВС; г - ацетаты иттрия, бария, меди в ПВС; д и к - нитраты иттрия, бария, меди в ПВПД ( $M_r=25000$ ), полиэтиленгликоле ( $M_r=20000$ ), полиэтиленоксиде ( $M_r=5 \cdot 10^6$ ); е - размер кристаллитов УВС; ж, з - нитрат бария в полиакриламиде ( $M_r=(5-6) \cdot 10^6$ ) и метилцеллюлозе (средневязкая).

## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Размер кристаллитов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  в зависимости от типа соли и полимера

<i>Солевая система</i>	<i>Полимер</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Средний размер кристаллов YBC, мкм</i>
Нитраты	ПВС	15000	2.8
Нитраты	ПВС	22000	2.3
Нитраты	ПВС	50000	8.3
Нитраты	ПВС	72000	9.8
Нитраты	ПВС	100000	10.0
Ацетаты	ПВС	50000	3.3
Нитраты	ПВПД	25000	7.2
Нитраты	ПВПД	360000	0.5
Ацетаты	ПВПД	25000	3.7
Нитраты	ПЭГ	20000	4.5

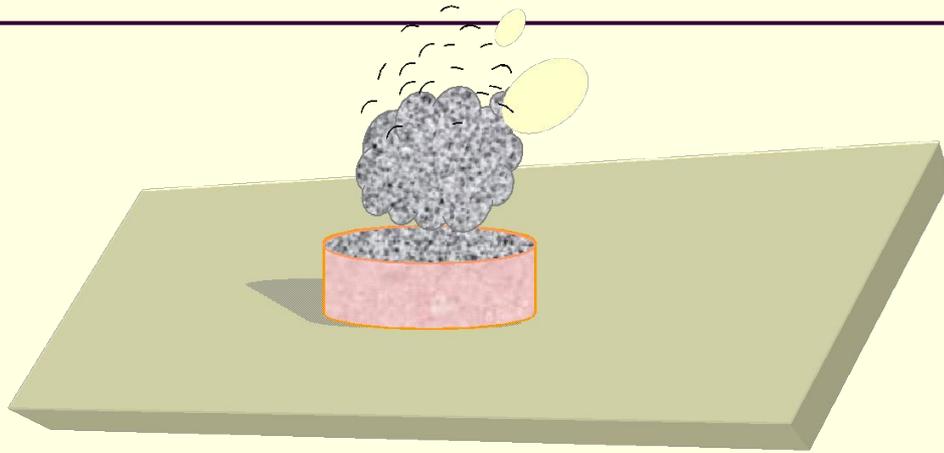
## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

Зависимость размера частиц порошков от соотношения концентраций компонентов рабочих растворов

<i>Концентрация солей, моль/л (в пересчете на <math>YBa_2Cu_3O_7</math>)</i>	<i>Концентрация ПВС, мас. %</i>	<i>Размер частиц порошка, полученного при 900С, мкм</i>
0.50	3.5	0.7-1.0
0.34	3.5	1.0-2.0
0.27	3.5	1.0-3.0
0.50	10.0	0.5-1.0
0.34	10.0	2.0-3.0
0.27	10.0	5.0-10.0

# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

## Термохимическое генерирование зарядов



пиролиз



Выделение летучих продуктов, сниж. раб. выхода электронов

Заряж. част.  $CO_3(-)$ ;  $NO(+)$ , иониз. среды

Red/Ox потенциалы

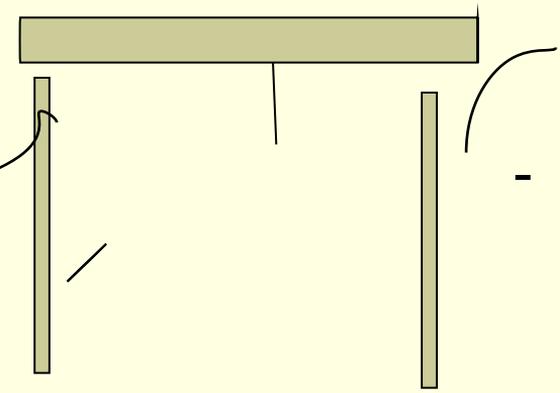
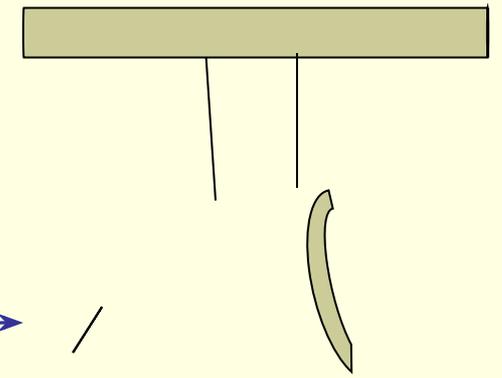
Механохим. эффекты

ТХГ

ПВС-УВС nitr. “-”

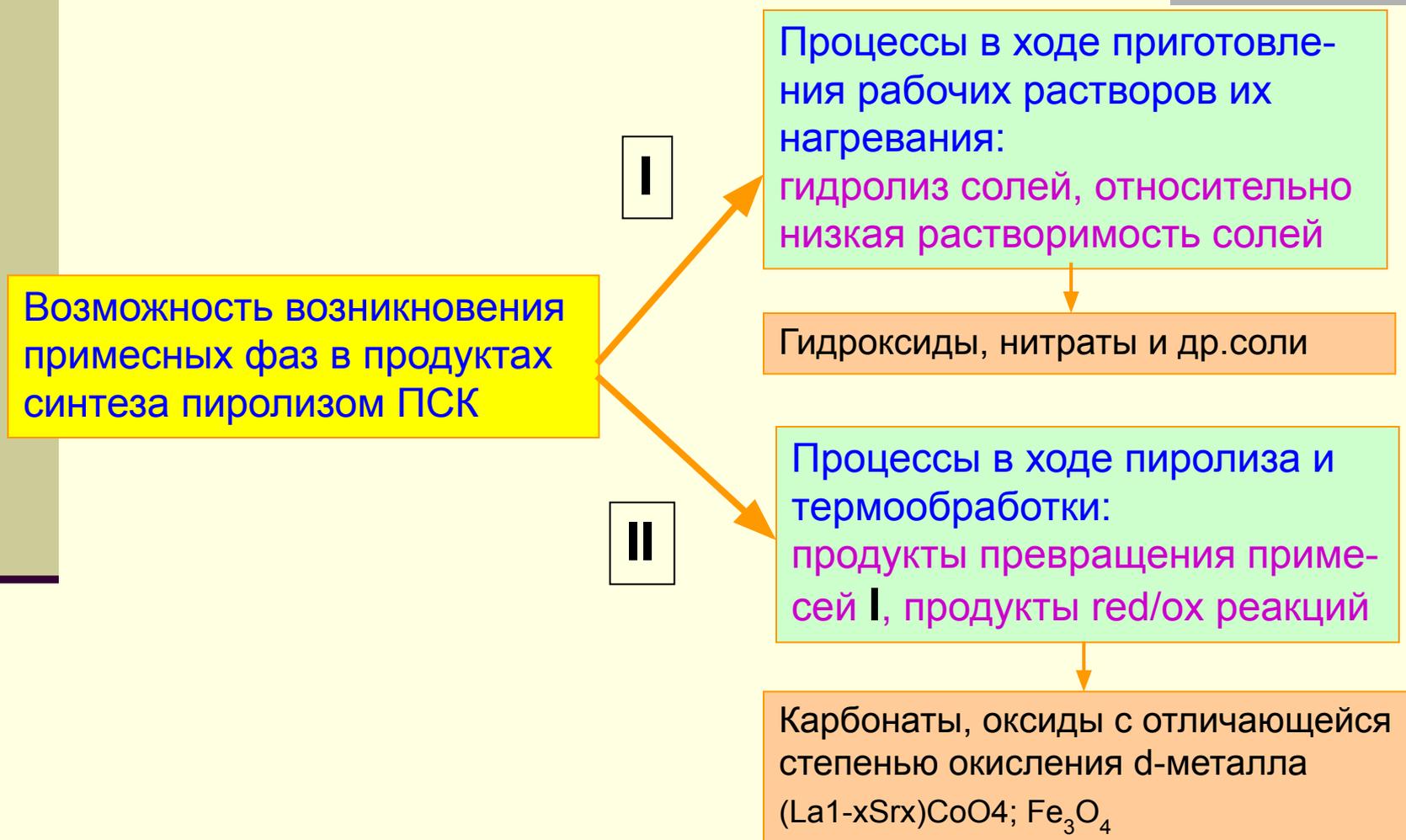
ПВС-ГМА “+”

ПВС-УВС form.  $\pm$



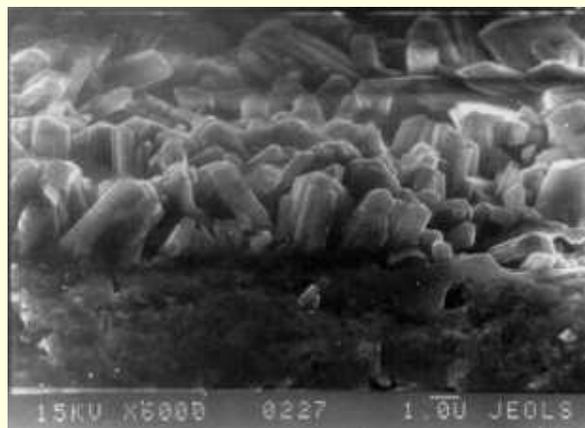
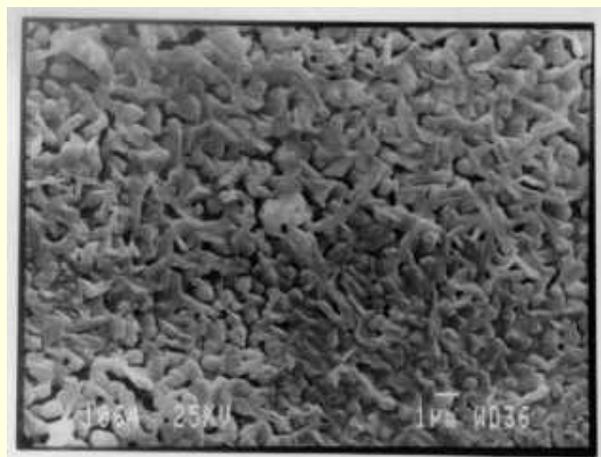
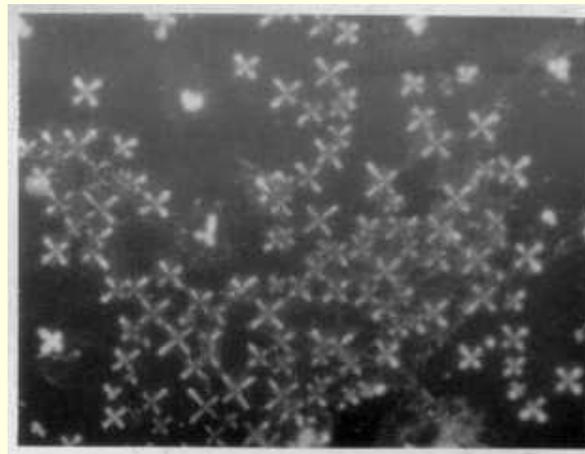
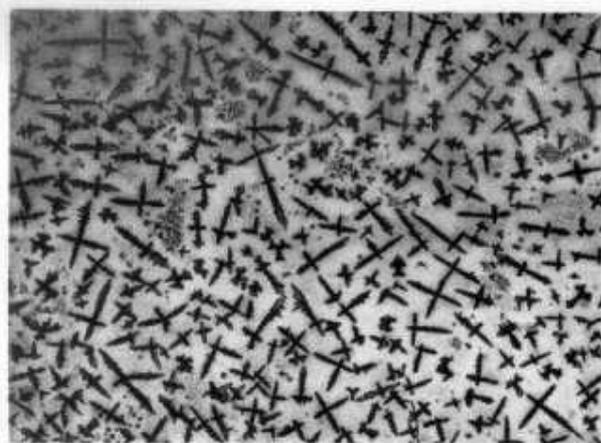
$q \geq 1 \mu C/cm^2$

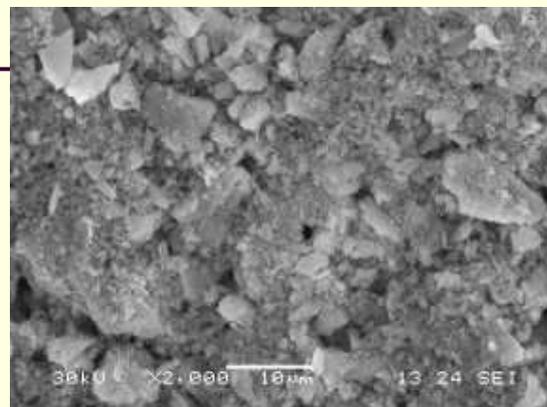
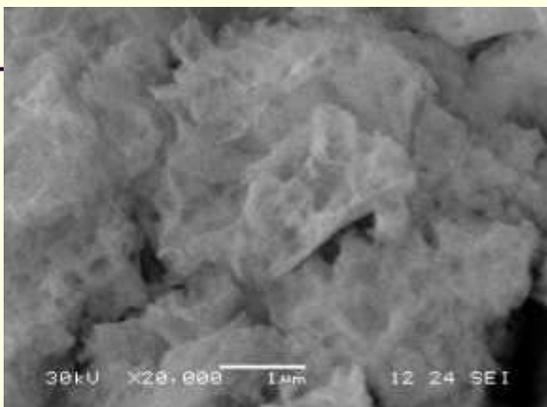
## Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций



# Синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых композиций

## Пленки и покрытия





Исходный и дополнительно диспергированный порошок.

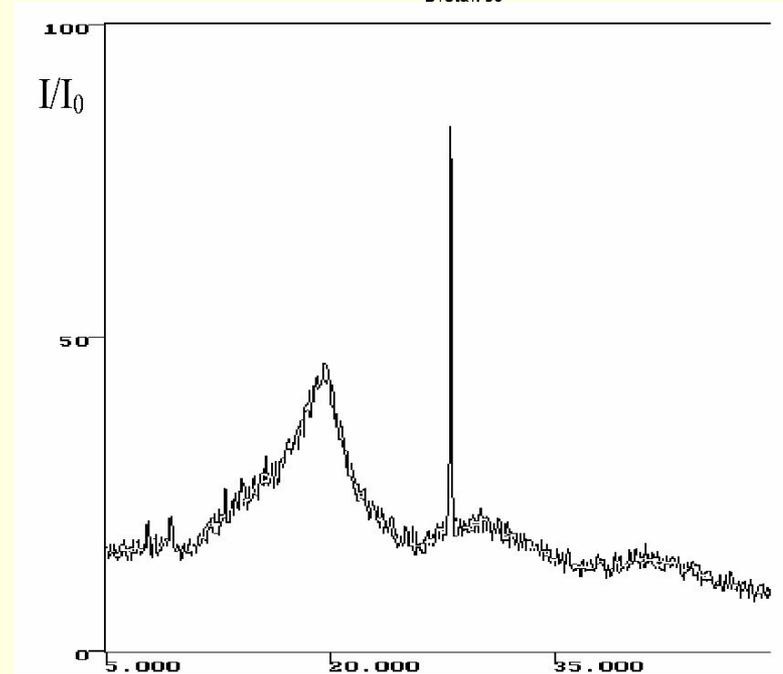
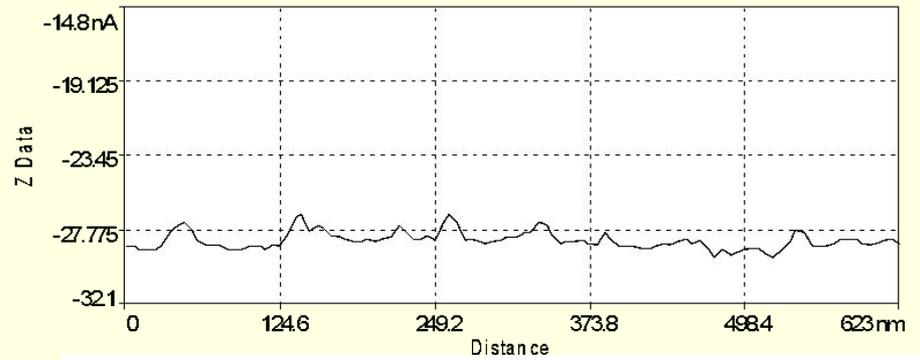
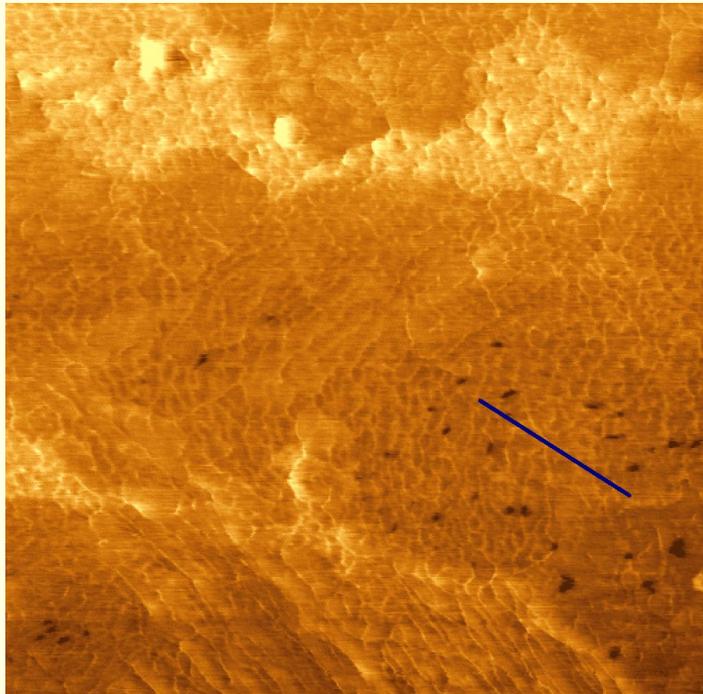


Покрытие YSZ на кермете.

255

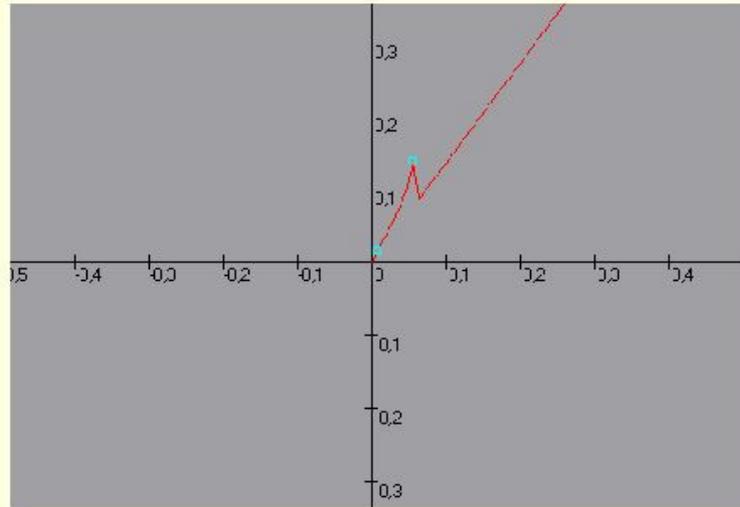
# Полимерно-солевые композиции

Mesomorphic properties of polymeric - salt systems, texture of films

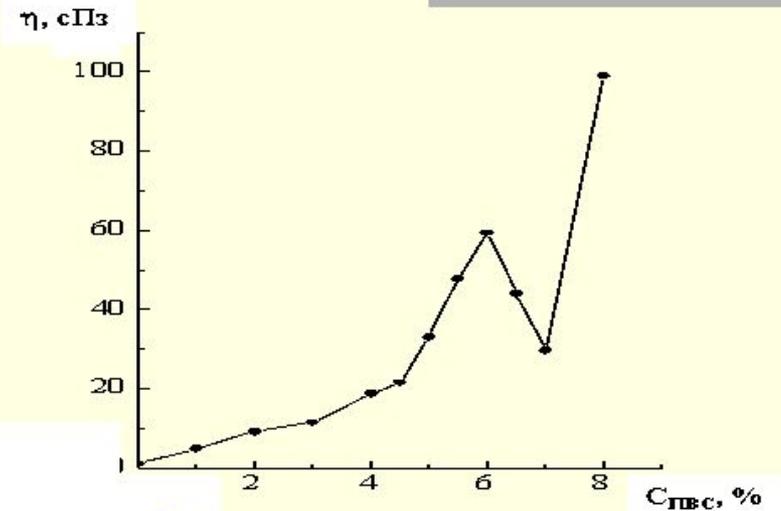


# Полимерно-солевые композиции

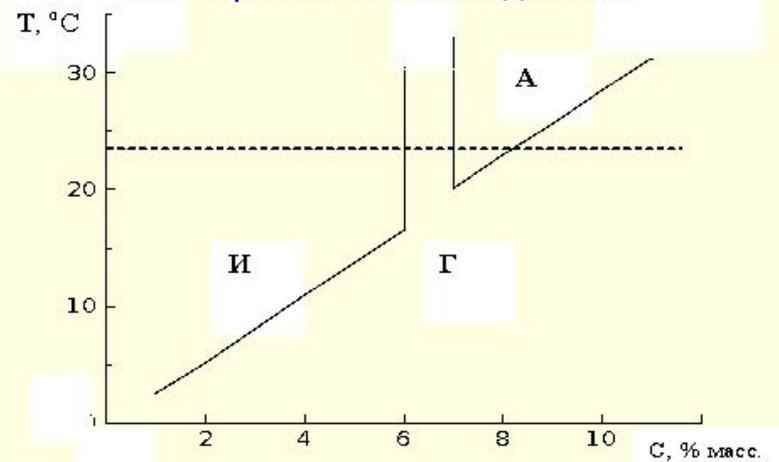
## Mesomorphic properties of polymeric - salt systems



Расчет на основе теоретической модели



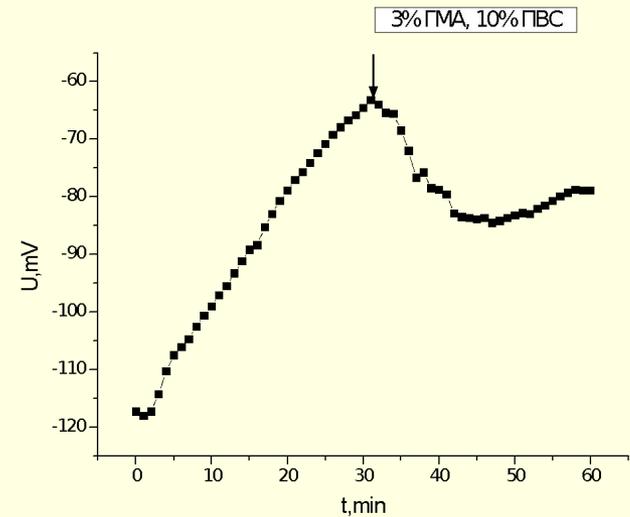
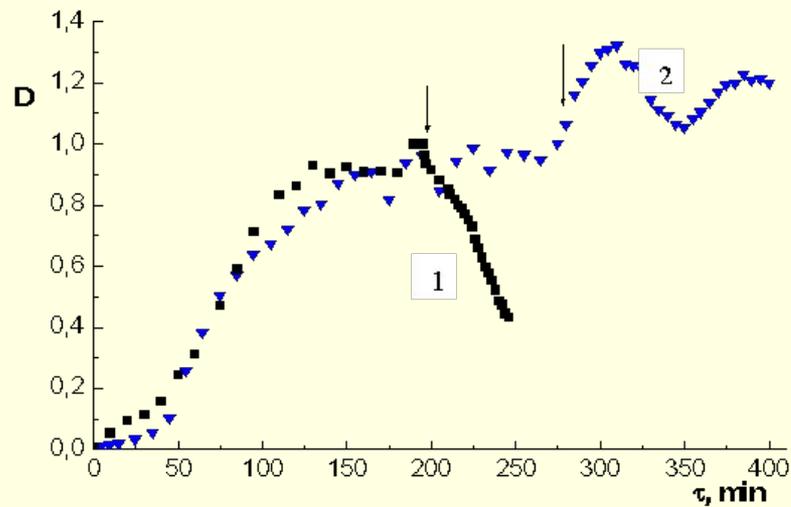
Экспериментальные данные



Фрагмент фазовой диаграммы

# Полимерно-солевые композиции

## Photochemical properties, oscillatory reactions



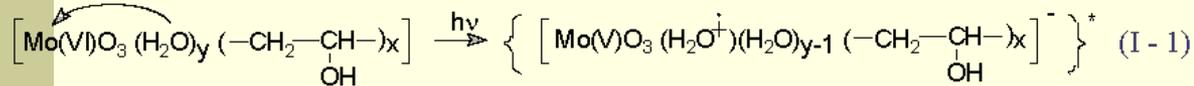
### Spectrophotometry.

PVA (Mr 15000), irradiation - at  $0^{\circ}\text{C}$ , reoxidation - at  $20^{\circ}\text{C}$  (1); an irradiation and reoxidation - at  $0^{\circ}\text{C}$  (2). Arrows designate the moment of the termination of an irradiation.

### The photogalvanic effect

# Photochemical properties, the mechanism of reactions

Variant I

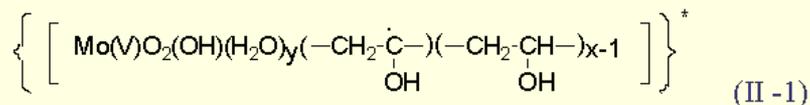


(2 a)

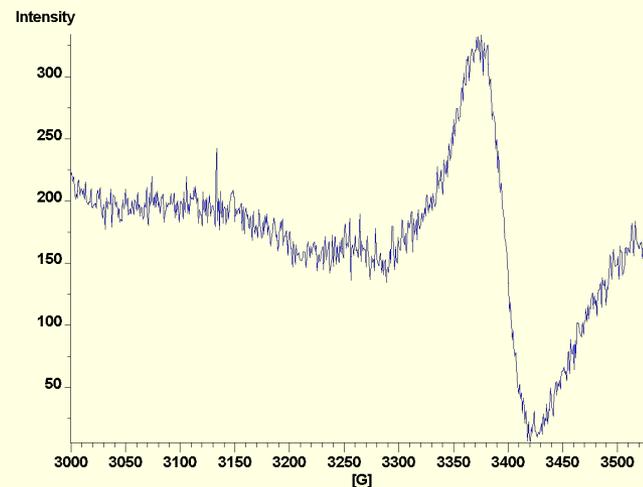
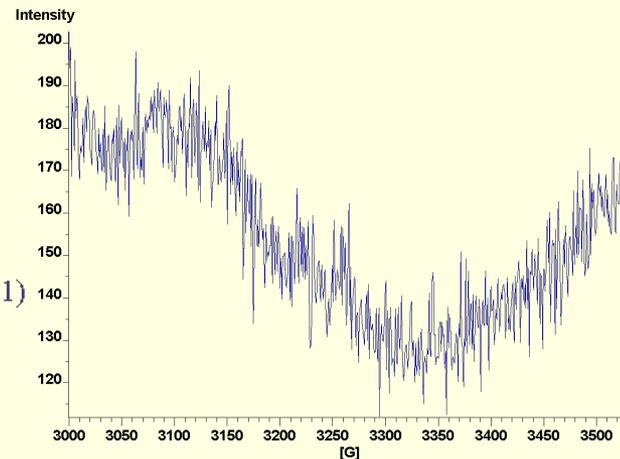
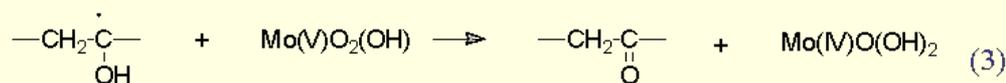
or

(2 b)

Variant II



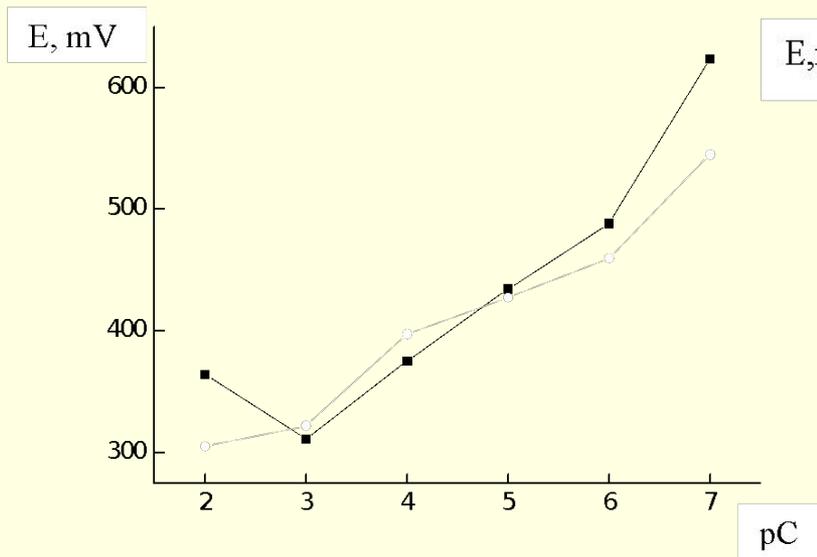
Continuation of process



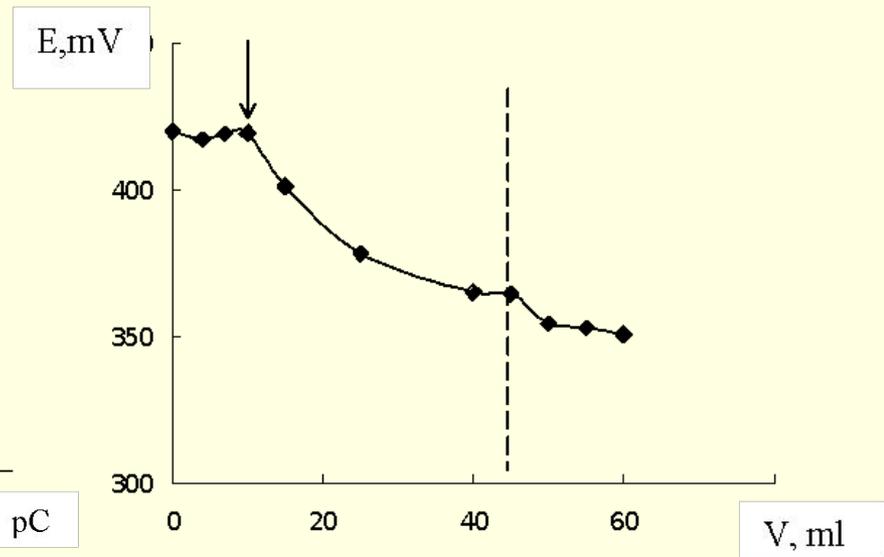
EPR spectra of films PVA - Mo: initial and after UV irradiations

## Полимерно-солевые композиции

Characteristics of electrodes with polymeric - salt membranes  
(system PVA - ammonium heptamolybdate)



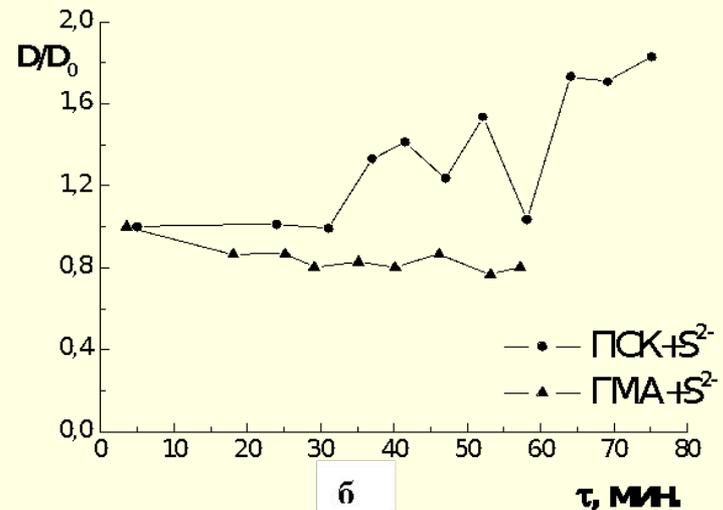
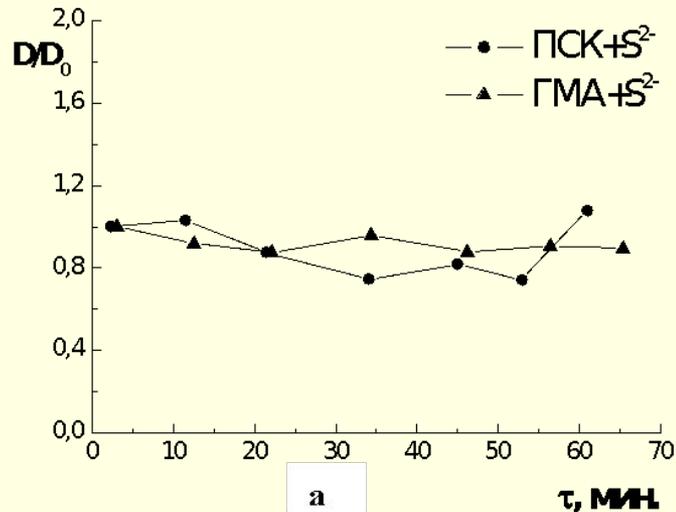
Dependence of electrode potential on ion concentration in a solution



The curve of potentiometric titration of a solution of lanthanum nitrate from ammonium heptamolybdate: the arrow designates a point of equivalence.

## Полимерно-солевые композиции

### Catalytic properties of salt – polymeric composition



Reduced optical density on wave length  $\lambda = 430$  nanometers (area of pentasulphide absorption) during selective oxidation of sulphides - ions by molecular oxygen without preliminary UV radiation (a) and with an irradiation (б). ПСК - polymeric - salt composition; ГМА - ammonium heptamolybdate.

Sulphide  $\rightarrow$  polysulphides, colloidal sulfur

# Полимерно-солевые композиции

Обратимые  
фотохимические  
реакции

Зависимость электро-  
физических свойств ПСК  
от изменения  
внешних условий

Термохимич  
ес-  
кое  
генериро-  
вание  
зарядов

Комплексообраз  
о-  
вание, устойчи-  
вые гели

Интегральны  
е  
датчики  
освещённости

Управляемый  
катализатор  
тонких Red/Ox  
процессов

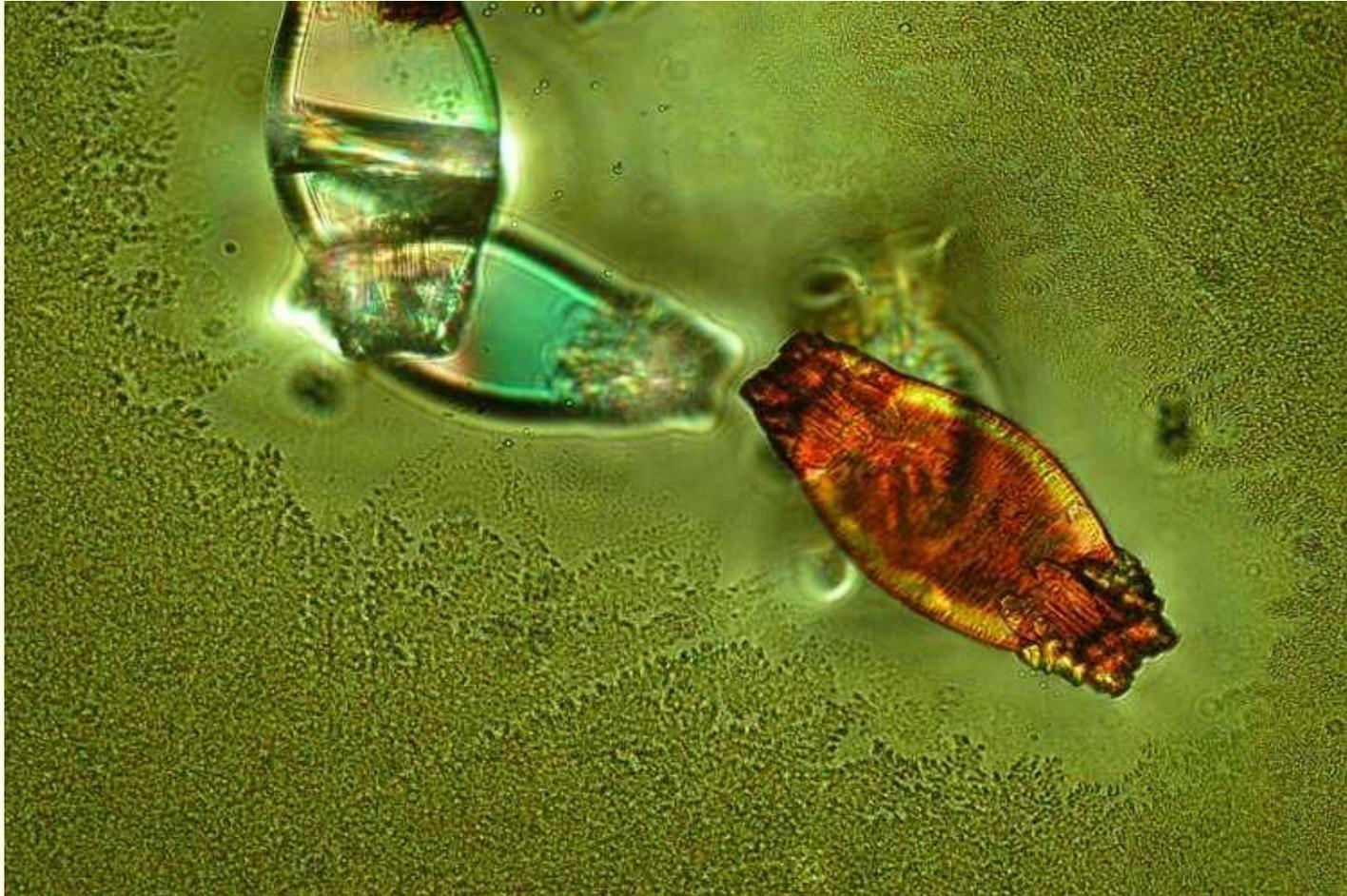
Мембраны для  
ион-  
чувствительных  
электродов

Датчики  
температуры  
и  
влажности

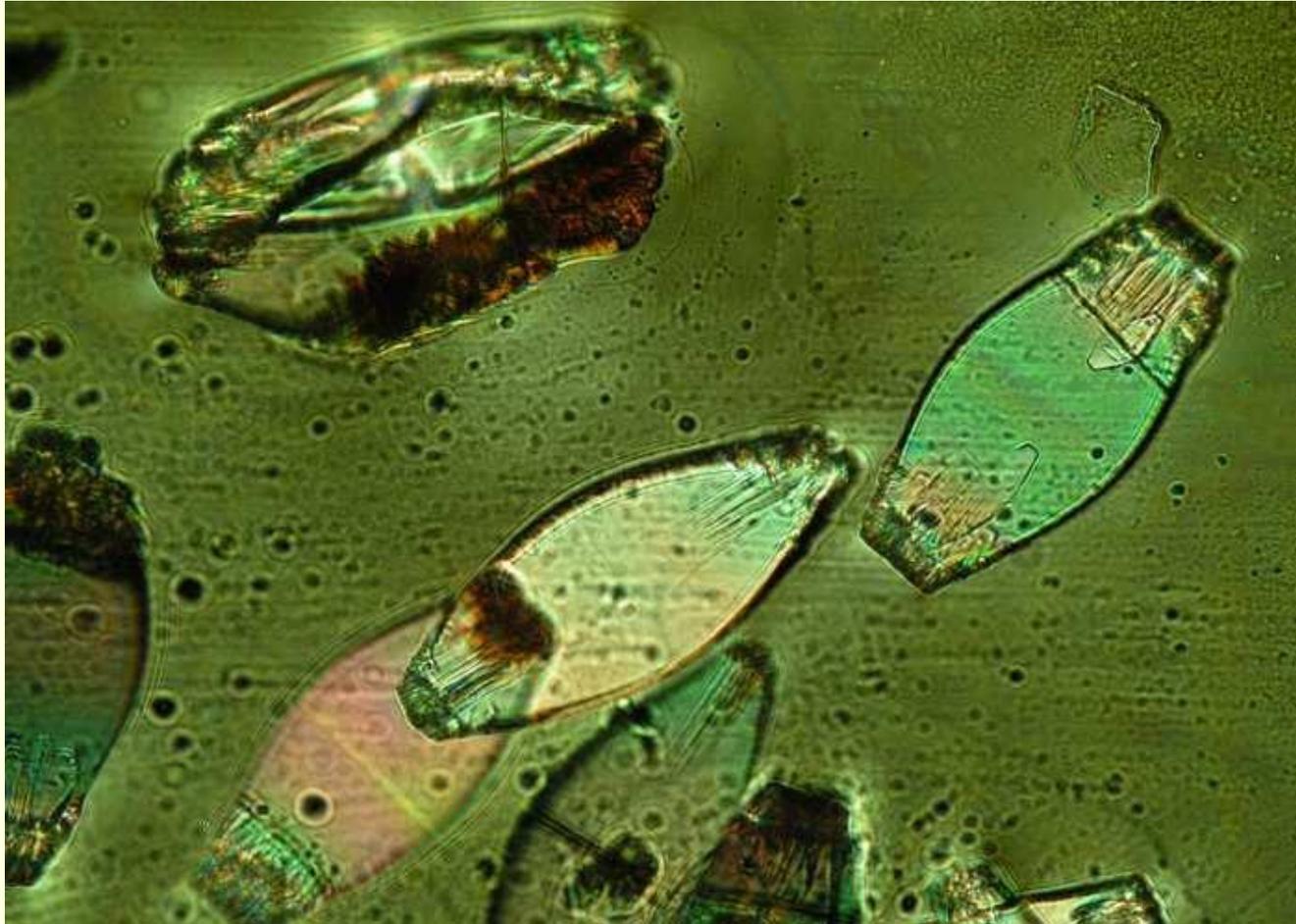
Электре-  
ты,  
сигна-  
лизаторы  
+ ???

Пиролитический  
управляемый  
син-  
тез сложно-  
оксид-  
ных материалов

PSC

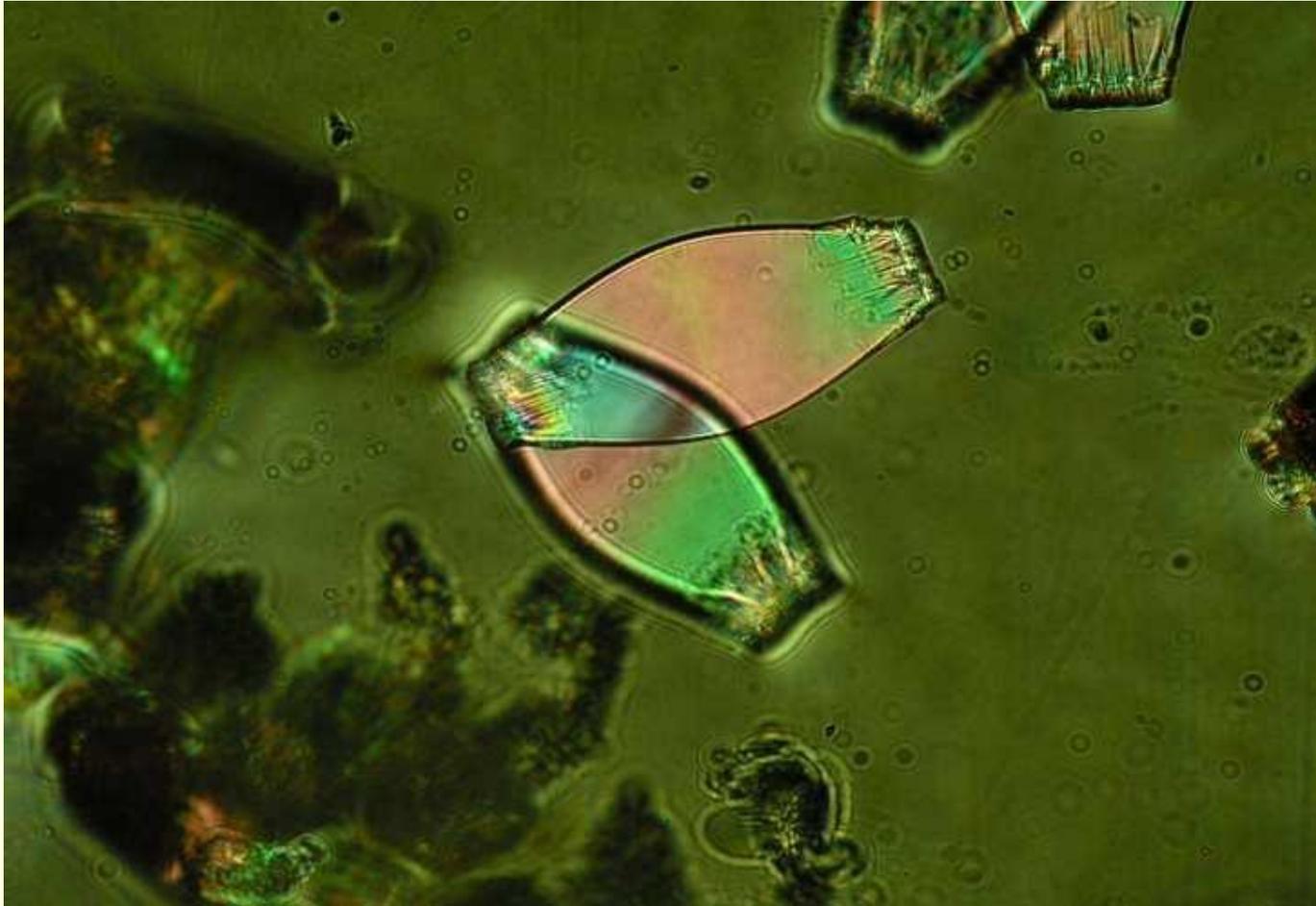


# PSC



# PSC

---



# Лекция 14



# Наноструктурированные катализаторы обезвреживания газовых выбросов для теплоэнергетических систем

Уральский государственный университет им. А.М.Горького

д.х.н. **Остроушко А.**

А.

## Решаемые задачи

Наноструктурированные\* каталитические системы, термокаталитические устройства

Обезвреживание отходящих газов в теплоэнергетике, металлургии, других отраслях

Создание экологически безопасных источников энергии

Снижение выбросов в атмосферу вредных веществ: CO, углеводородов, NO<sub>x</sub> и пр.

\*Структурированные носители, ансамбли частиц, ориентирование, пористая структура



# Катализаторы обезвреживания газовых выбросов для теплоэнергетических систем

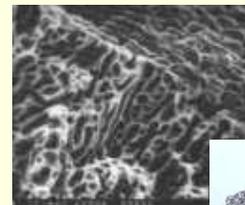
Уральский государственный университет им. А.М.Горького

д.х.н. Остроушко А.

А.

## Технические и научные предпосылки достижения цели

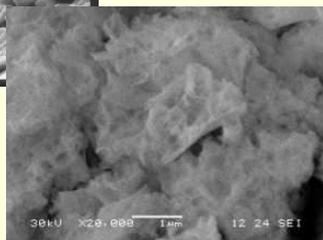
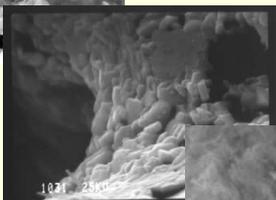
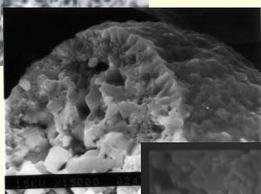
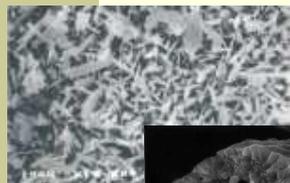
- ◆ Разработана технология и освоено производство носителей для катализаторов (высокопористые проницаемые ячеистые материалы, “монолитные” носители)



- ◆ Созданы методы формирования промежуточных слоев и каталитических покрытий (оксидных и металлических), обладающих наноструктурой

- ◆ Создана теория массо- и теплопереноса в каталитических композициях

- ◆ Термокаталитические устройства прошли испытания в промышленности, показана их эффективность, осуществлен ряд проектов с федеральной и региональной поддержкой



# Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ



Нанесенные на пеноникель сложнооксидные катализаторы.

**Термокаталитические устройства обеспечивают нейтрализацию комплекса токсичных веществ, включая канцерогенные:**

углеводородов, в т.ч. ароматических;

спиртов; кетонов;

нитрилов; оксидов азота;

сажи; угарного газа;

сложных эфиров, альдегидов, органических кислот и пр.

Рабочие температуры 80-600°C

Удельная нагрузка до 100 000 ч<sup>-1</sup>

Срок эксплуатации 2 года и более.

# Катализаторы для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ



## ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

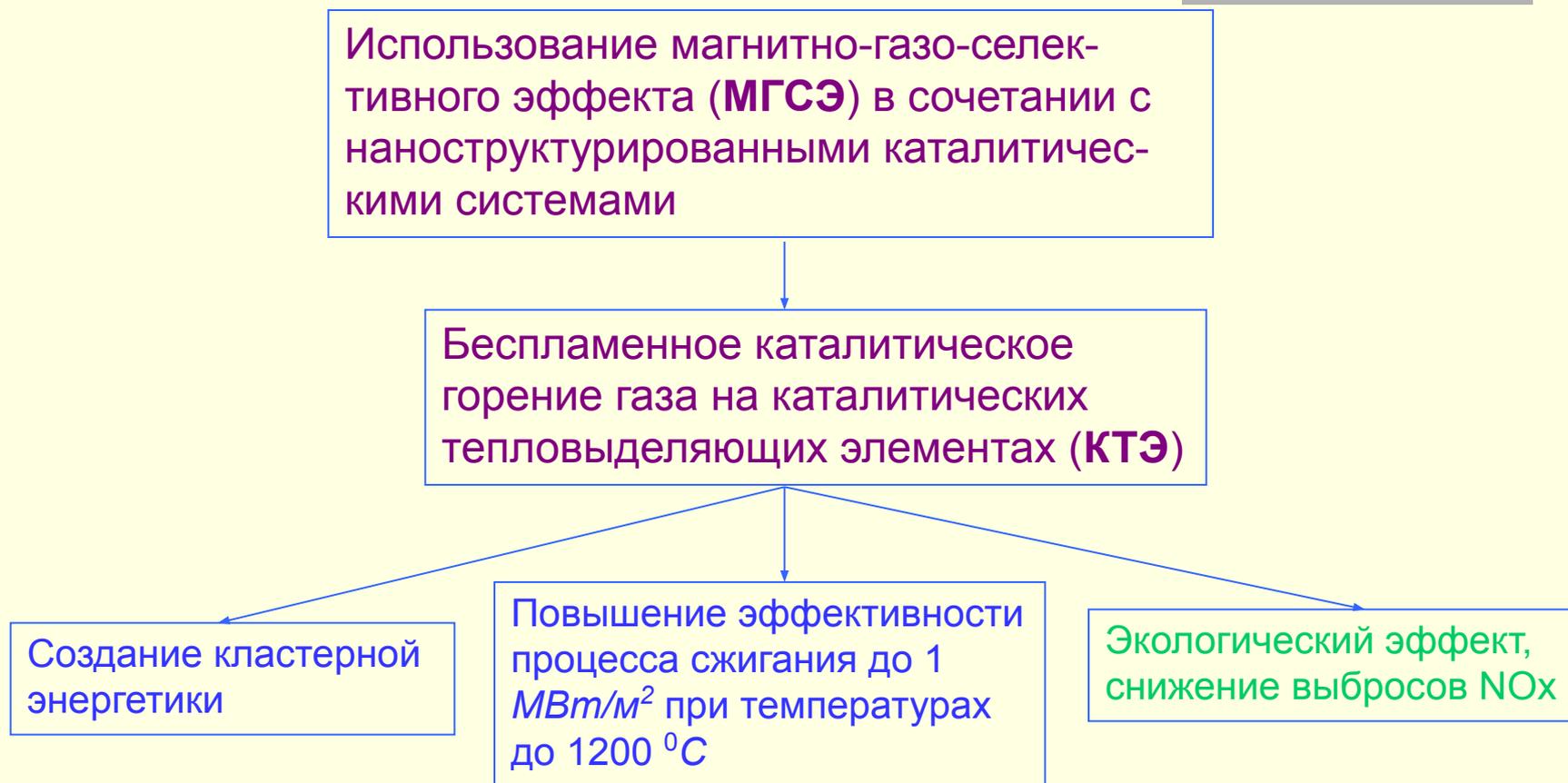
- Теплоэнергетика, химическая промышленность, полиграфия;
- Metallургия, машиностроение и пр. отрасли;
- Автомобильный, железнодорожный, водный и другие виды транспорта;
- Очистка воздуха в быту и медицине.

## ПРЕИМУЩЕСТВА

- ◆ Возможность варьирования состава катализаторов;
- ◆ Возможности реализации катализа без драгметаллов;
- ◆ Адаптация катализаторов к реальным условиям эксплуатации;
- ◆ Устойчивость к каталитическим ядам;
- ◆ Относительная простота технической реализации.
- ◆ Наличие методик регенерации и утилизации.



# Инфракрасные тепловыделяющие элементы



\***МГСЭ** на магнитных каталитических носителях типа Co-Cr: выталкивание из зоны горения диамагнитных молекул воды,  $CO_2$ , азота, ловушка для магнитных радикальных частиц и кислорода.

# Экономические и социальные аспекты и предпосылки

---

- ◆ Совпадение интересов федеральных, региональных структур и бизнеса (Газпром, УГМК, ассоциация Большой Урал и др.)
  - ◆ Развитие территорий Свердловской области, создание новых рабочих мест, использование промышленного потенциала, реконструкция предприятий (химический сектор), освоение новых видов продукции (энергетические установки, термokatалитические устройства)
    - ◆ Импортзамещение: строительство экологичных угольных электростанций с использованием отечественных систем газоочистки, применение их в различных отраслях, развитие “кластерной энергетики”
      - ◆ Установление более тесных партнерских связей с другими регионами (организация технопарков)

# Лекция 15

# ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР



# Основные понятия

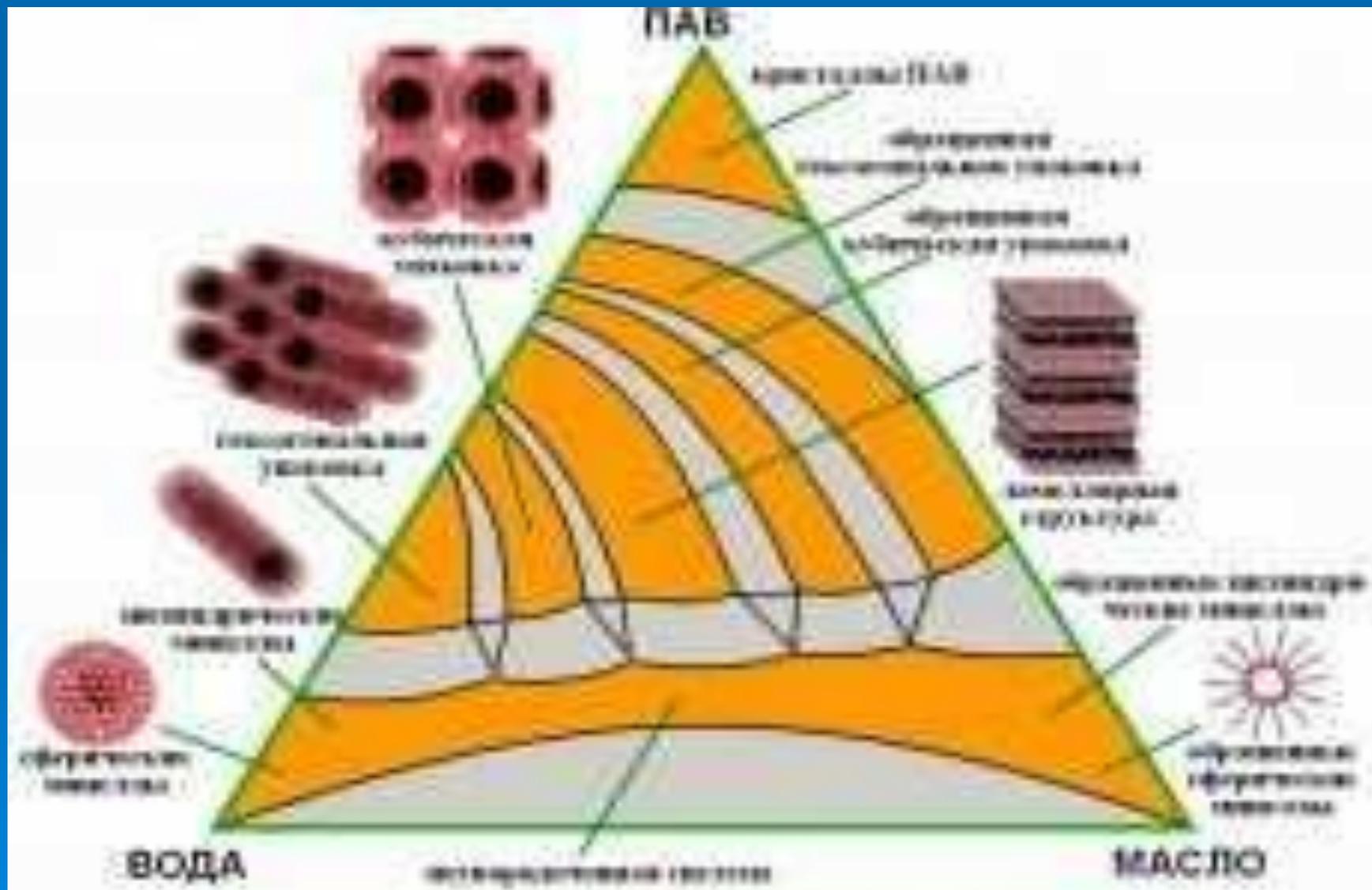
- Темплатный синтез – это процесс комплексообразования, в котором ион металла с определенной стереохимией и электронным состоянием помимо своей основной функции (комплексообразователя) выступает еще и в качестве своеобразного лекала или шаблона для образования из соответствующих исходных веществ таких лигандов, синтез которых при отсутствии иона металла либо затруднен, либо вообще не возможен.
- Лигандный синтез (лигандон) – органическое соединение, которое может быть реализовано из фрагментов (своеобразный строительный блок) при формировании лиганда в процессе темплатного синтеза.

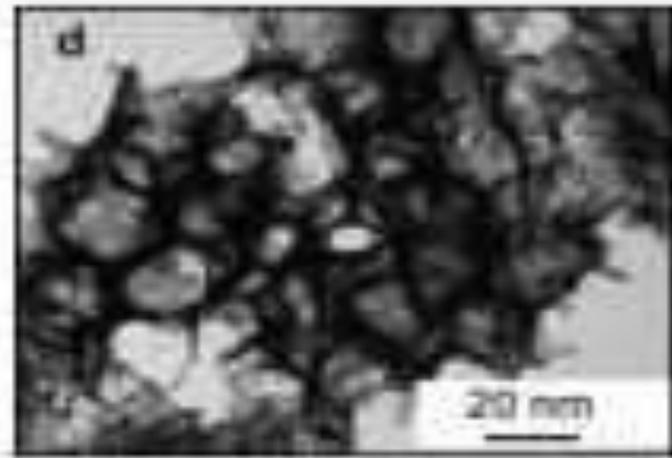
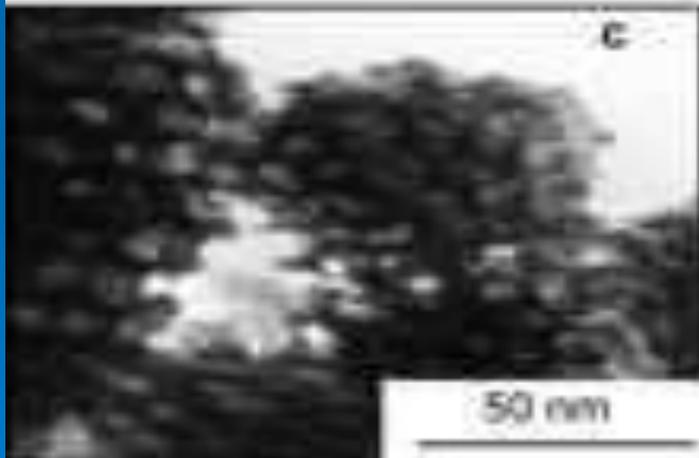
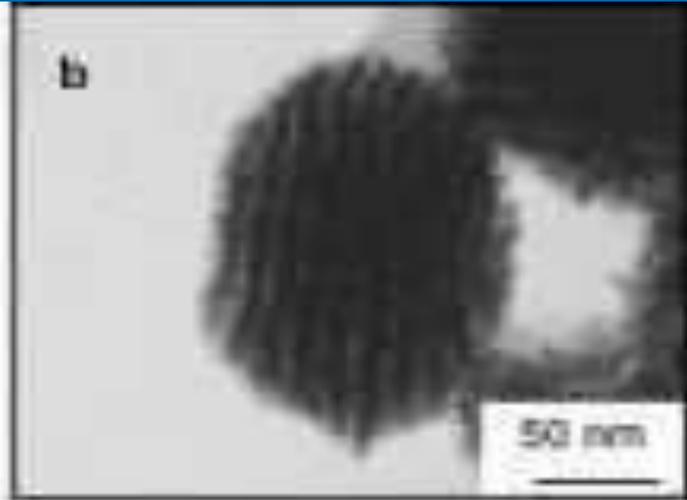
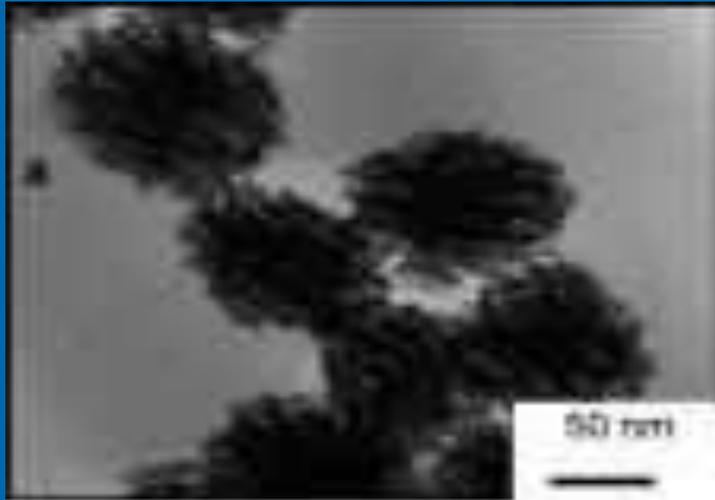
- Темплатный центр (темплат) – ион металла или другая частица, способная ориентировать и подготавливать реакционноспособные лигсоны к последующему их взаимодействию.
- Лигандный продукт (хелант) – органический лиганд, образующийся в результате взаимодействия лигсонов.
- Макроциклическое соединение – соединение с замкнутым контуром, заключающее в себе девять или большее число атомов, минимум три из которых выполняют функцию донорных центров.

# Требования к иону металла

- соответствие радиуса образующейся в ходе сборки хеланта внутренней полости радиусу иона металла-  
~~комплексообразователя~~
- соответствие числа донорных атомов внутри этой полости тому координационному числу, которое характерно для данного иона металла.
- определенное геометрическое расположение донорных атомов в полости, соответствующее оптимальному координационному полиэдру для этого иона .

# Платиновые фракталы





# ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ .

- НА БАЗЕ ШИФФОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ



- БЕЗ ШИФФОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ

*взаимодействие NiL6 и 1,2-дибром-1,2-диметилбензолом .*

- *реакция получения фталоцианина Cu(II) из хлорида меди(II) и 1,2-дицианобензола .*

# Лекция 16

Пленочные материалы.  
Пленки Ленгмюра-Блоджетта.



# Основные способы получения пленок:

- Напыление нейтральными частицами
- Напыление заряженными частицами
- Термическое напыление
- Метод Ленгмюра-Блоджетта

# Блоджетта

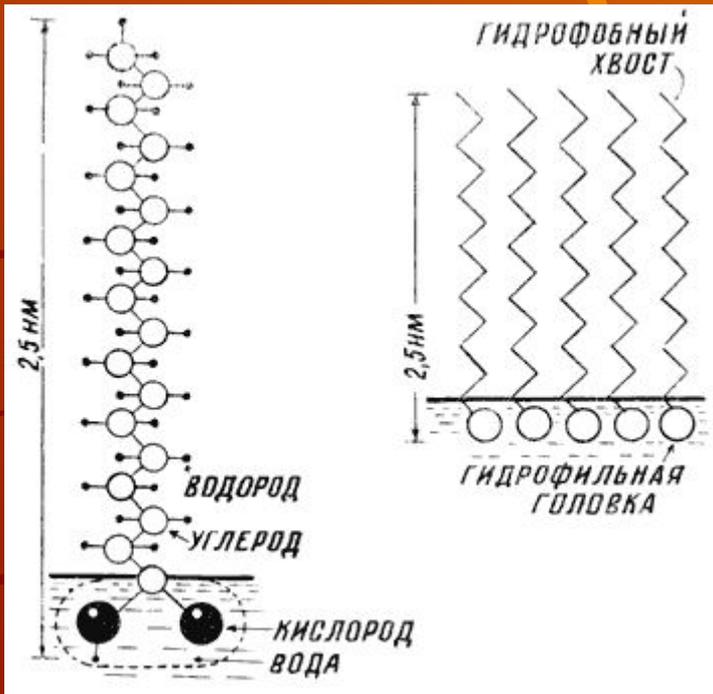


Рис. 1. Молекула стеариновой кислоты – типичная «русалка».

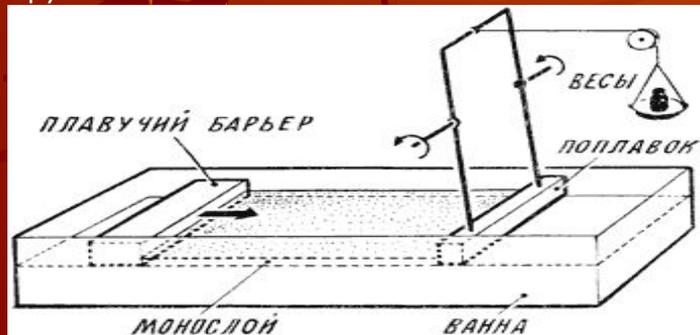


Рис. 2. Ванна и весы Ленгмюра для измерения поверхностного давления монослоя.

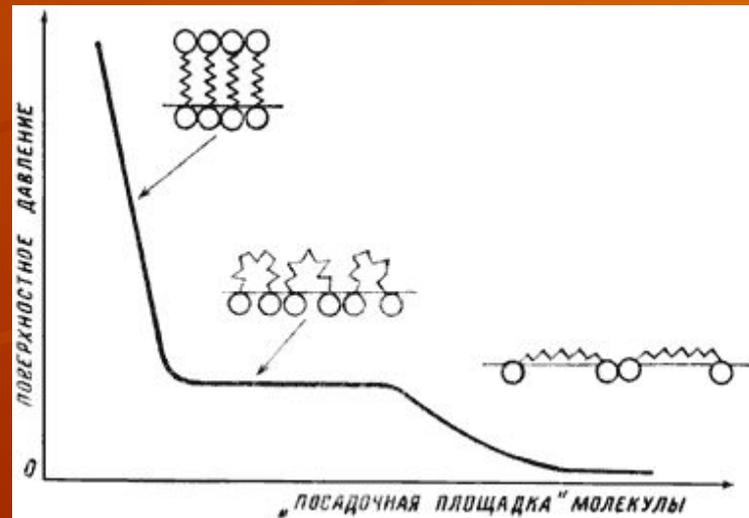
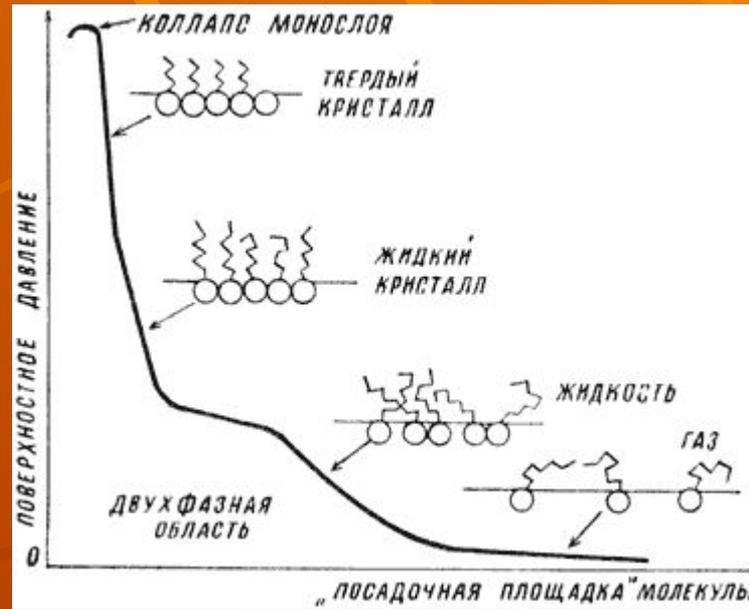
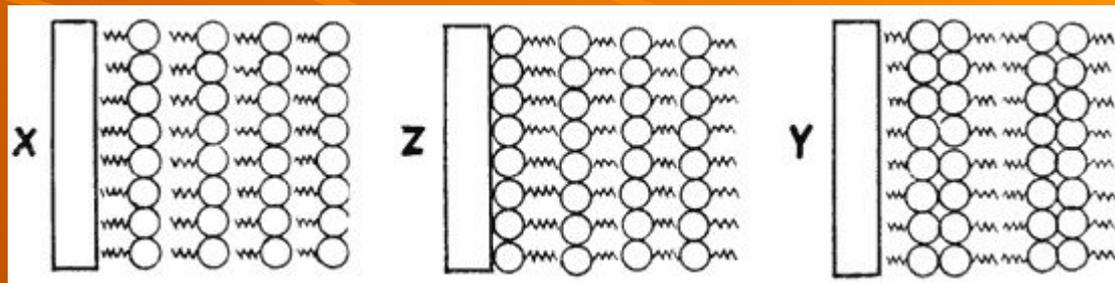
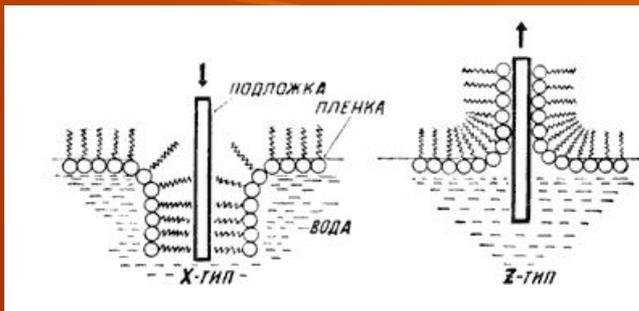


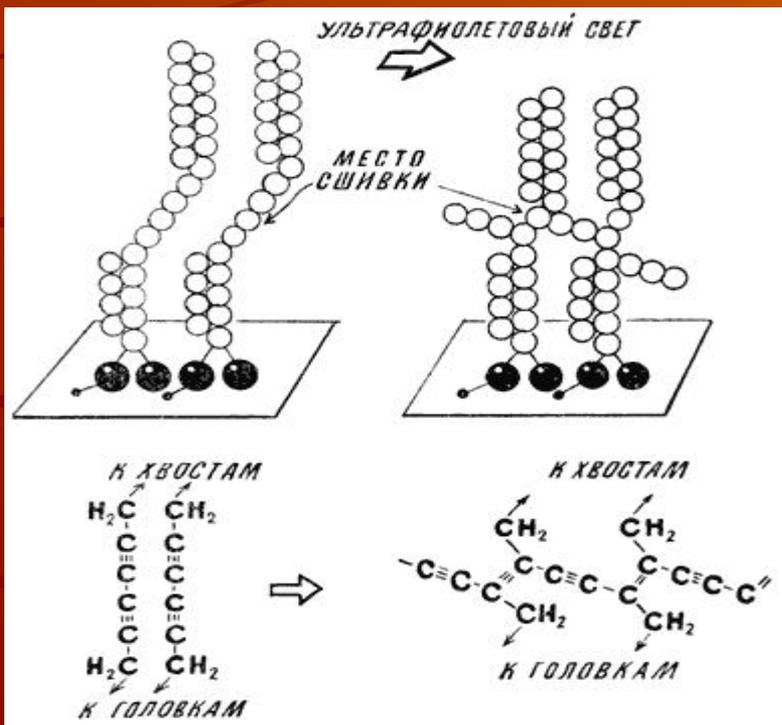
Рис. 4. изотерма для рассматриваемой пленки

Рис. 3. При увеличении давления на монослой со стороны плавающего барьера можно наблюдать последовательность различных двумерных фаз. Площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу (посадочная площадка), зависит от того, в какой фазе находится монослой

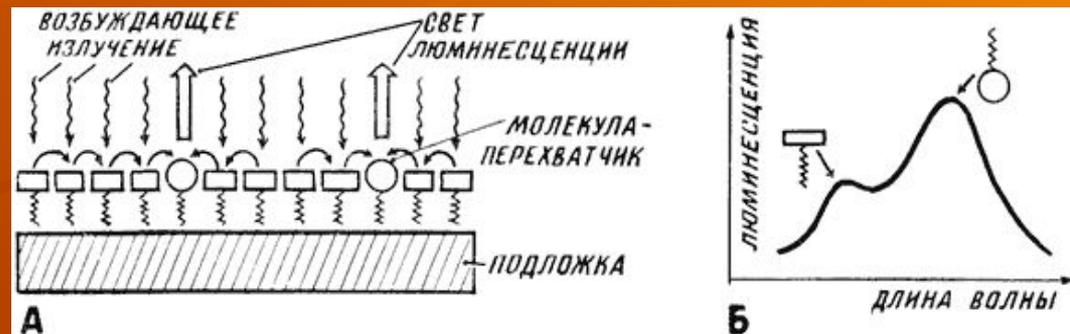


**Рис. 5.** Метод переноса монослоя амфифильных молекул с поверхности воды на твердую подложку методом Ленгмюра – Блоджетт

**Рис. 6.** Многослойные структуры X-, Z- и Y-типов отличаются ориентацией молекул относительно подложки



**Рис. 7.** Процесс химической сшивки в ходе, которой образуется прочная полимерная сетка



**Рис. 8.** Мономолекулярный слой можно перенести с поверхности воды на подложку с прозрачным электродом, а затем сверху на монослой нанести еще один электрод. Тогда к монослою можно приложить электрическое поле и наблюдать за сдвигом полос оптического поглощения вещества или измерять туннельный ток во внешней цепи

# Применение пленок Ленгмюра-Блоджетта

- Электроника
- Оптика
- Прикладная химия
- Микромеханика
- Биосенсоры и датчики



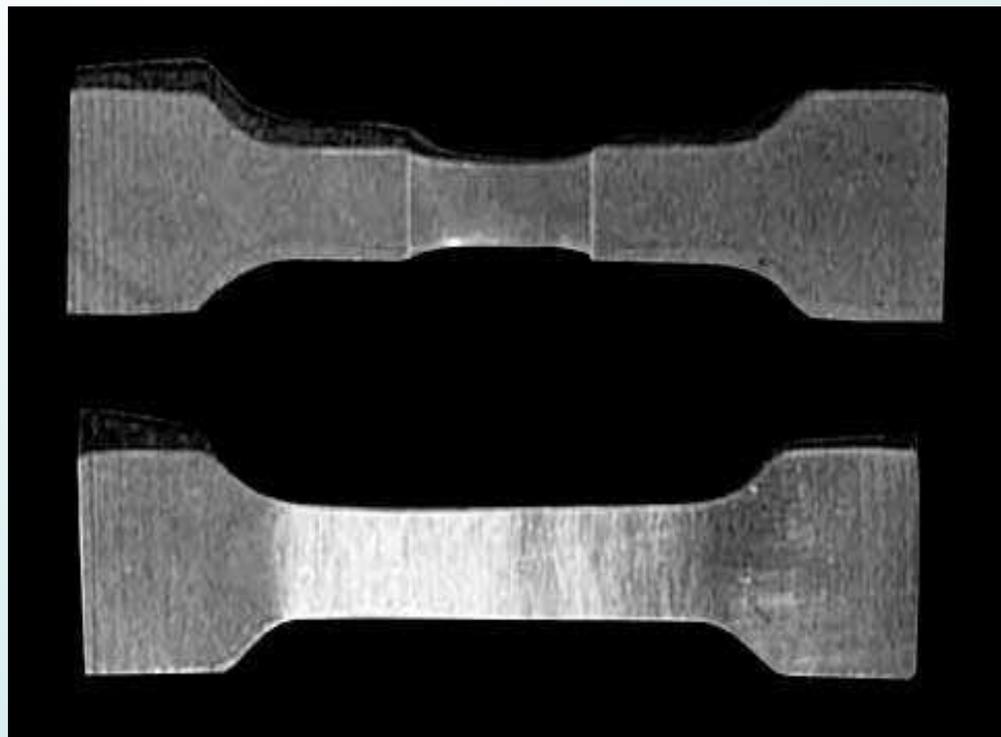
Спасибо за внимание.

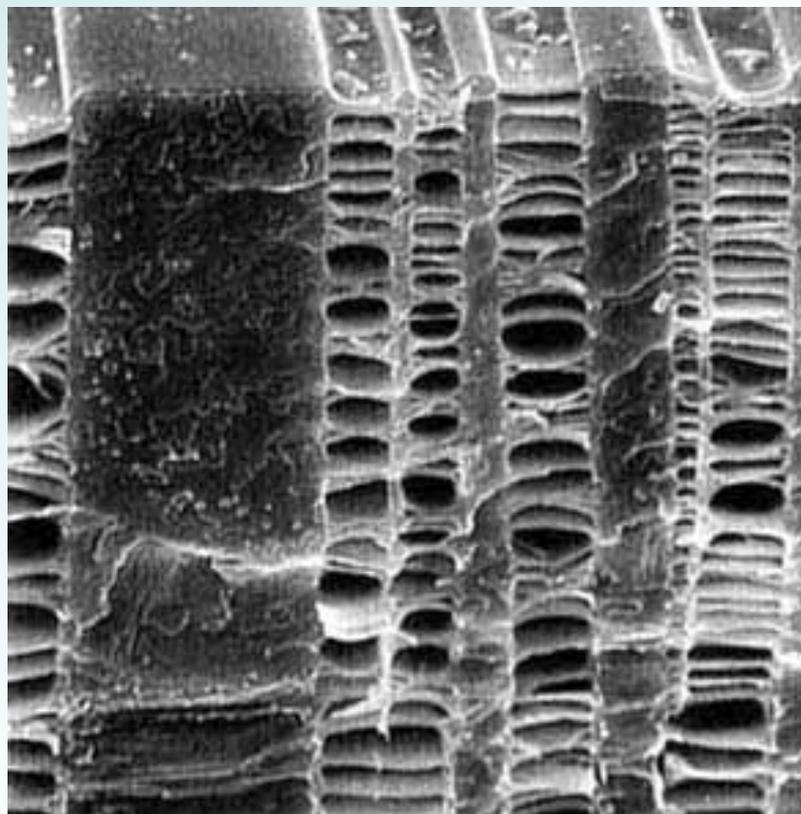


# Лекция 17

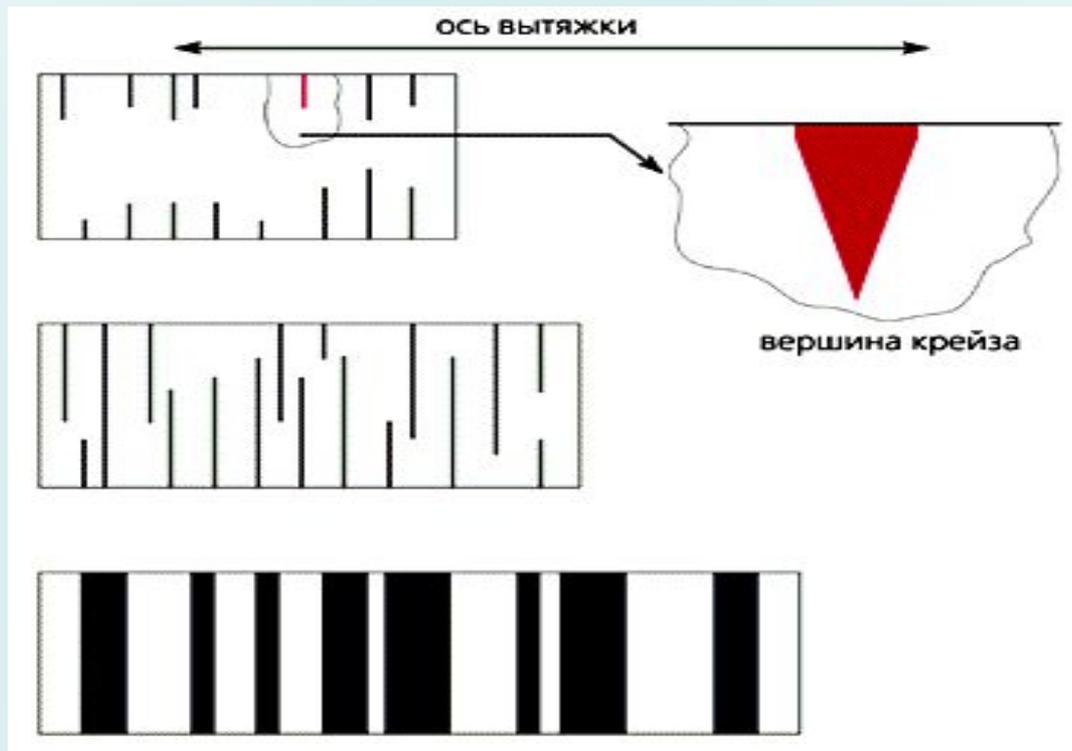
Наноматериалы на полимерной основе.  
Явление крейзинга.

**Внешний вид образцов полиэтилентерефталата, растянутых на воздухе (а) и в адсорбционно-активной среде (н-пропаноле) (б).**





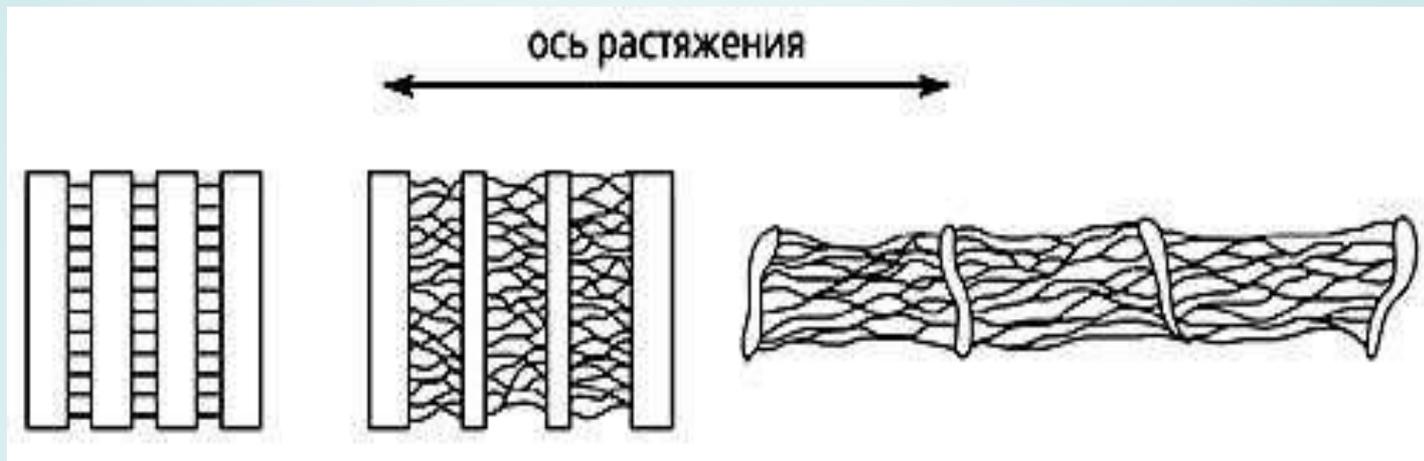
**Электронная микрофотография образца  
полиэтилентерефталата, деформированного в н-  
пропаноле. (Увел. 1000.)**



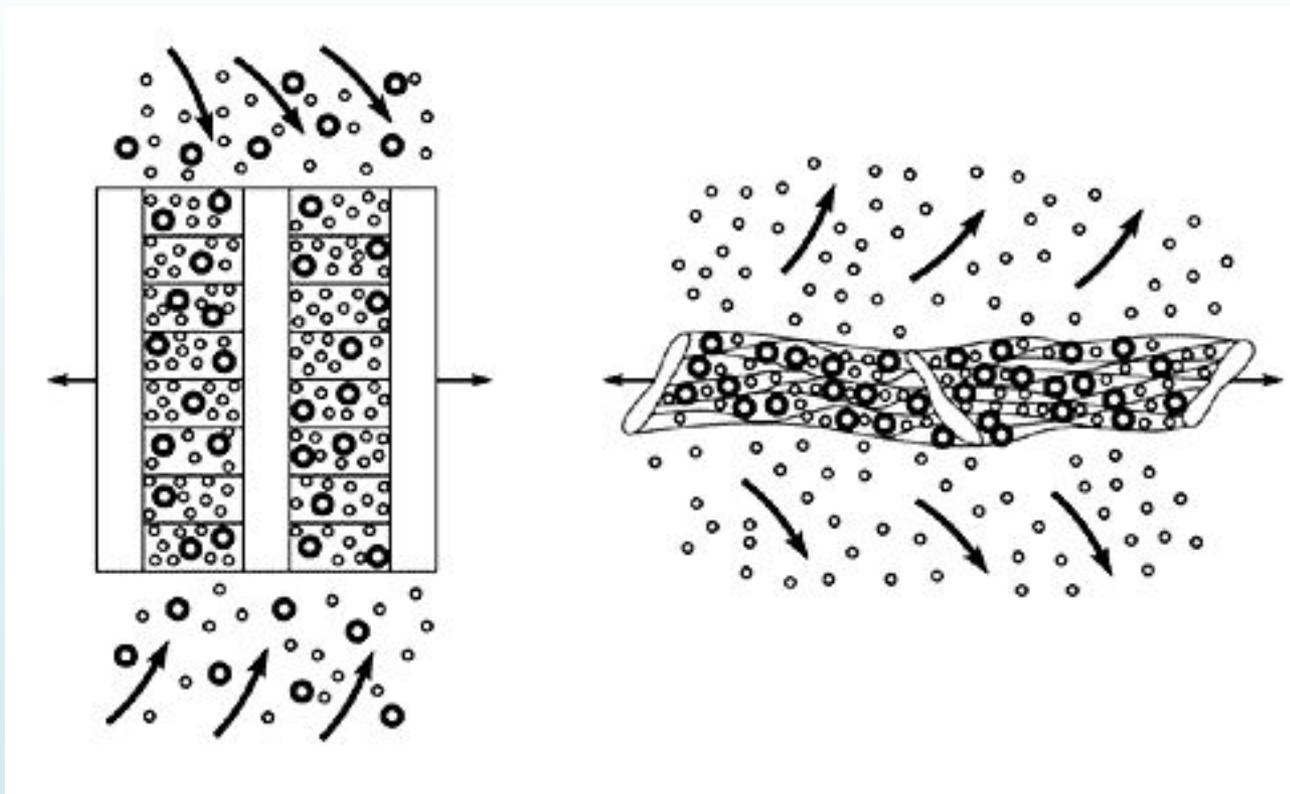
**Схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера:  
I - инициирование крейзов, II - рост крейзов, III - уширение крейзов.**

## Стадии получения

1. Измельчение, по крайней мере, один из компонентов композита до наноразмеров.
2. Перемешать компоненты системы до получения однородной смеси.
3. Необходимо каким-либо способом заставить полученную систему от ее самопроизвольного распада на исходные компоненты ввиду их термодинамической несовместимости.



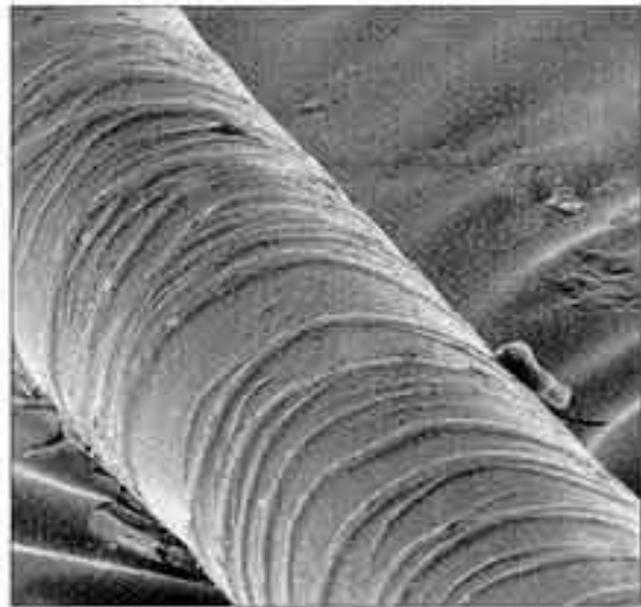
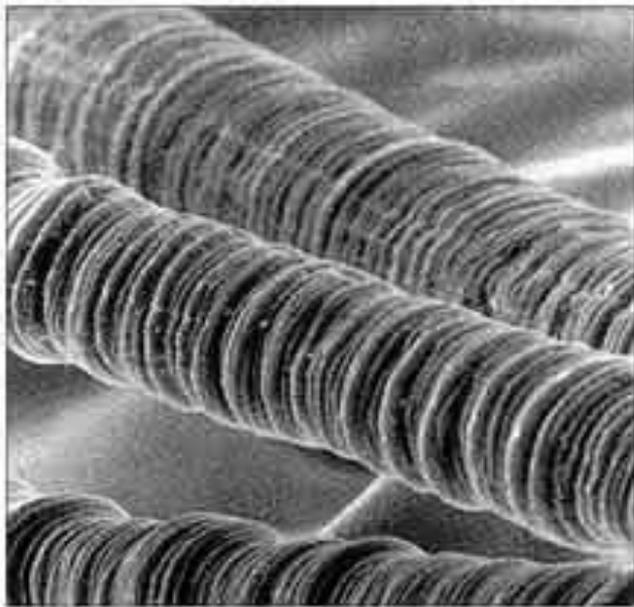
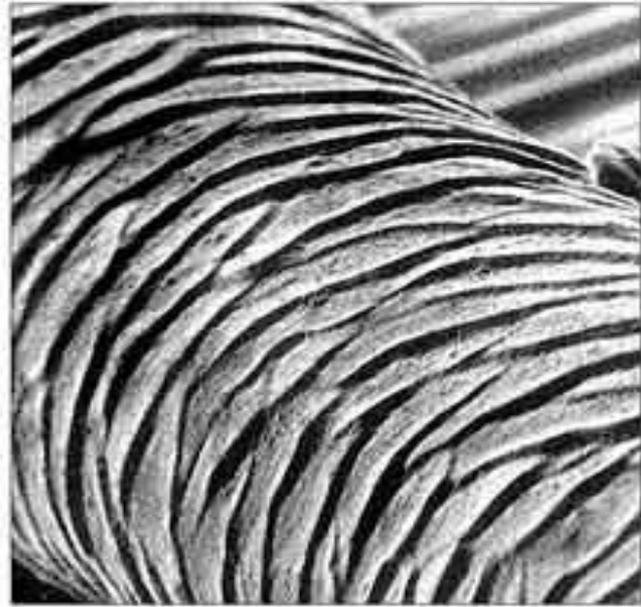
**Схема, иллюстрирующая коллапс структуры полимера, происходящий при больших значениях деформации в адсорбционно-активной жидкости, на различных стадиях растяжения.**



**Схема структурных перестроек, сопровождающих крейзинг полимера в двухкомпонентной жидкости, составляющие которой имеют разный молекулярный вес. Стрелками указано направление массопереноса жидкости на различных этапах (а, б) растяжения полимера.**

**Использование крейзинга позволило создать и исследовать большое количество новых видов наноматериалов:**

1. Пористые полимерные сорбенты.
2. Полимерные разделительные мембраны.
3. Новые виды полимер-полимерных наносмесей.
4. Негорючие и электропроводящие полимерные нанокомпозиты.
5. Металлополимеры и прочее.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ.

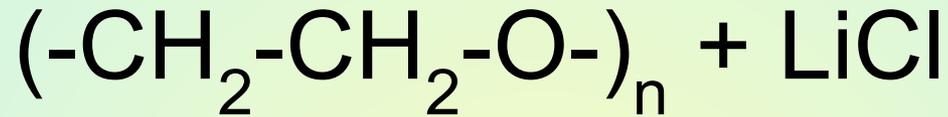
# Лекция 18

# Моделирование наносистем методом молекулярной динамики

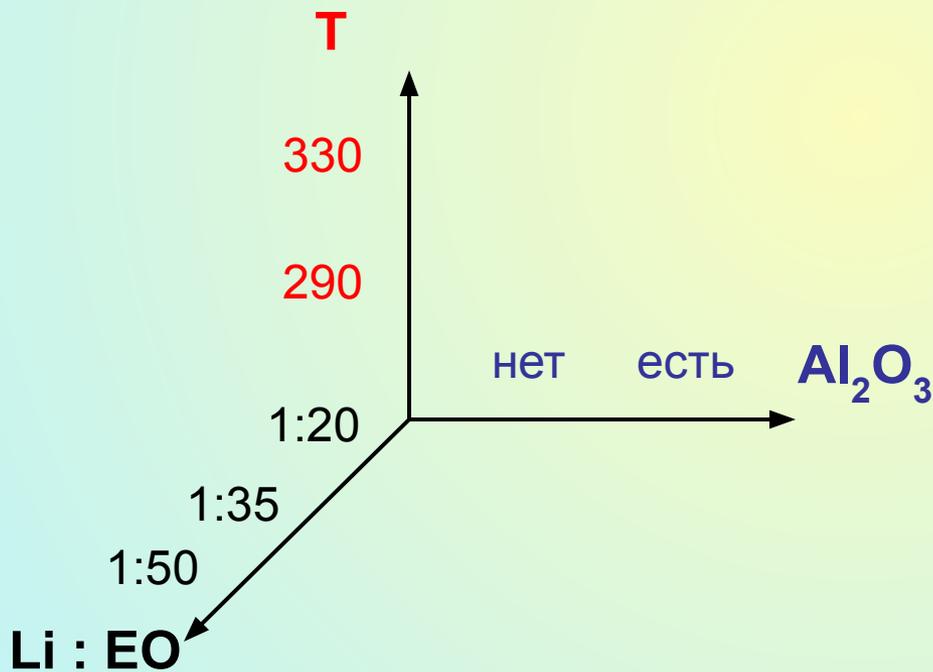
# Метод МД

- Основан на численном решении уравнений Ньютона для всех атомов (ионов) в системе.
- Взаимодействие между атомами задаётся набором потенциалов.
- Результатом моделирования являются траектории движения всех атомов.

# Исследуемая система



аморфный



# Детали моделирования

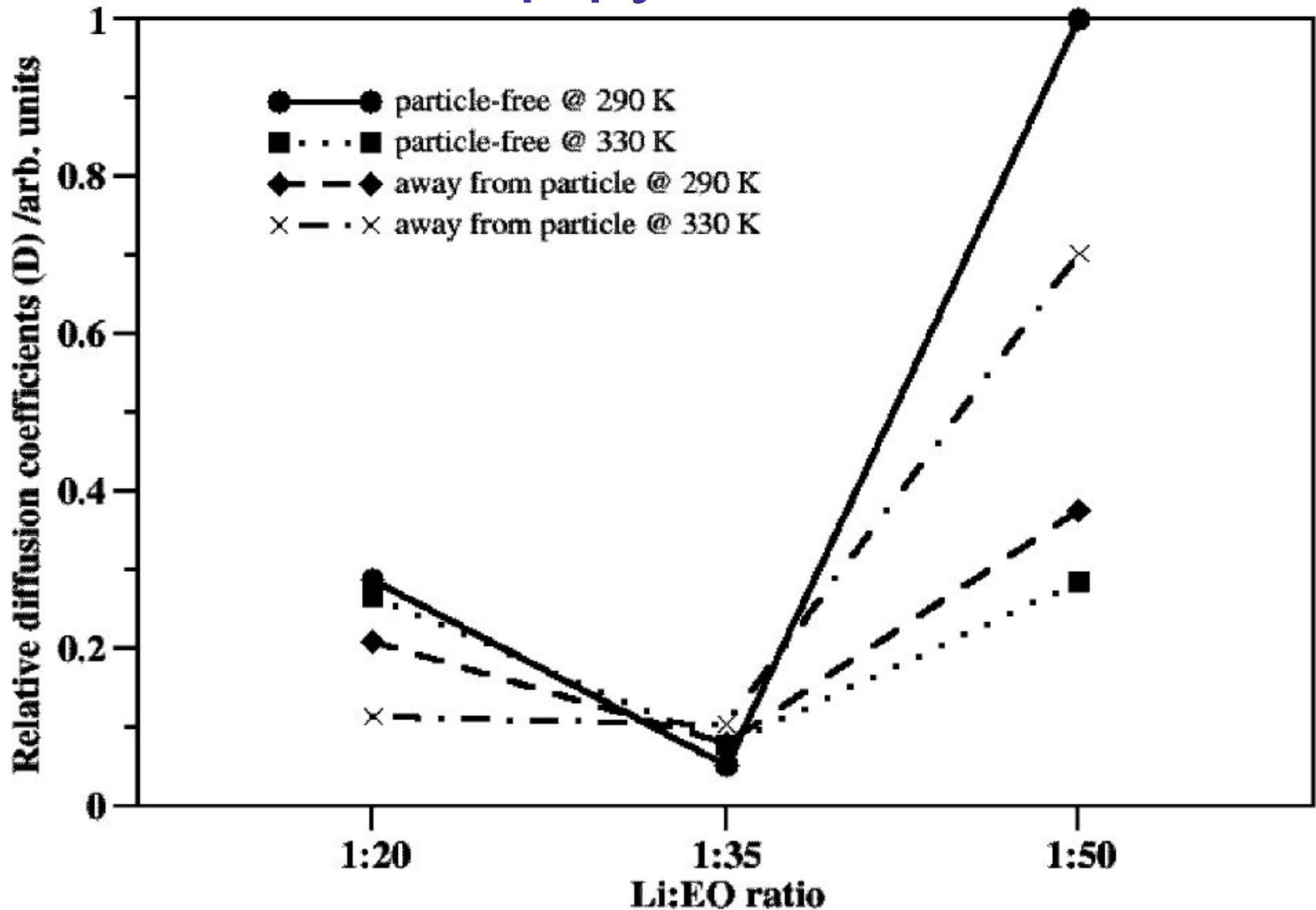
## LiCl – PEO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Для моделирования наночастицы был вырезан электронейтральный фрагмент Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Наночастица отжигалась при T = 2000 K для придания грубой сферической формы (d = 14 Å).
- Моделируемый бокс заполнялся полимером, сгенерированным методом Монте Карло.
- Ионы Li<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> добавлялись случайно, до желаемой концентрации.
- Использовался парный потенциал Букингема:
$$U = A \exp\left(-\frac{B}{r}\right) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^4} + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
-

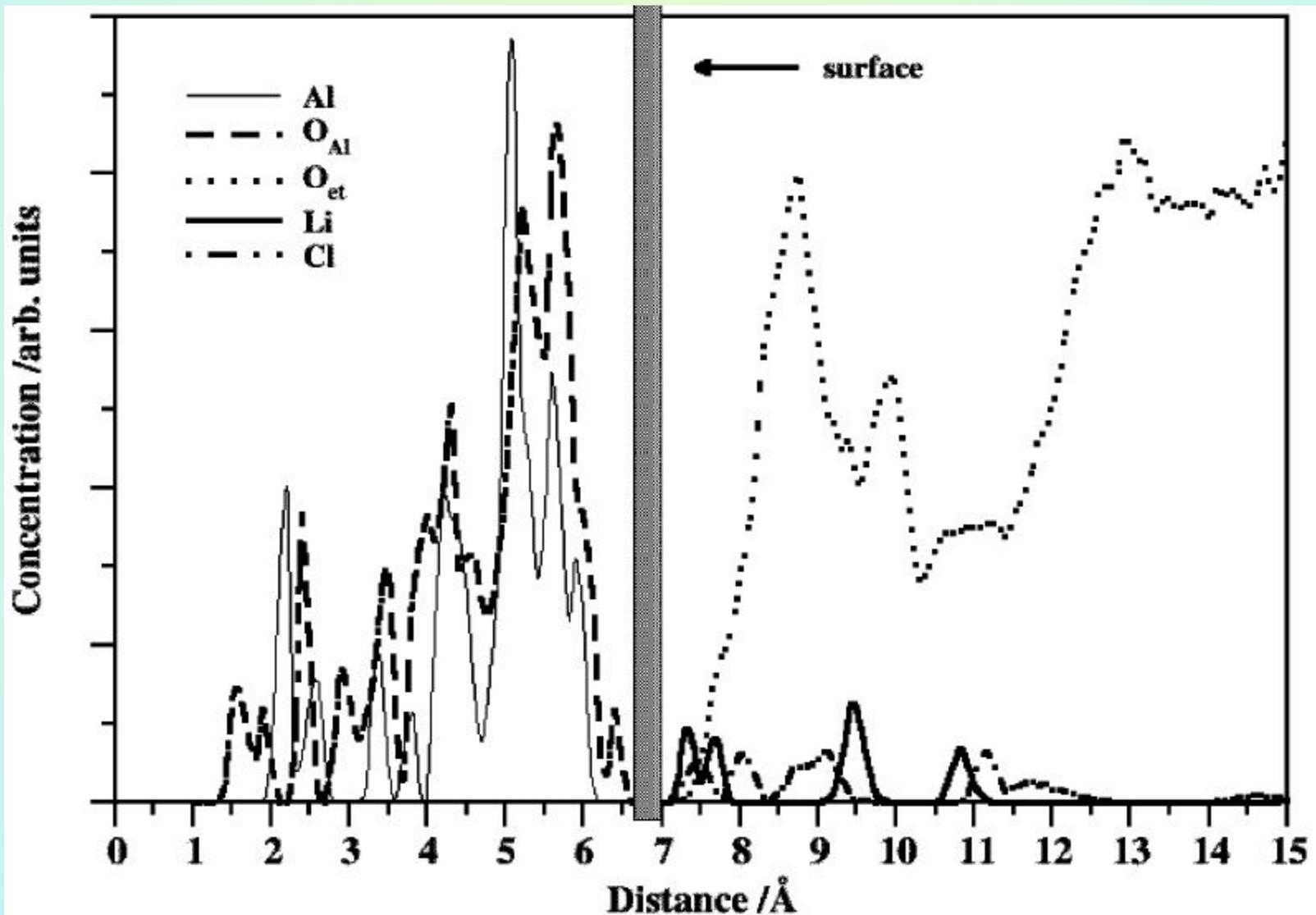
# Параметры потенциала

Ионная пара	A, ккал/моль	B, Å	C, ккал Å <sup>6</sup> /моль	D, ккал Å <sup>4</sup> /моль	
O <sub>et</sub> - O <sub>et</sub>	58298,9		0,24849	192,1	0
O <sub>et</sub> - C	42931,6		0,2755	352,8	0
O <sub>et</sub> - H	20432,6		0,2445	98,8	0
O <sub>et</sub> - Al	928078		0,24997	1139,9	0
O <sub>et</sub> - O <sub>Al</sub>	951970		0,15784	239,7	0
C - C	31615,1		0,30251	647,8	0
C - H	15046,7		0,27151	181,5	0
C - Al	170201		0,30315	2160,9	0
C - O <sub>Al</sub>	1172167		0,24855	4537	0
H - H	7161,2		0,2405	50,8	0
H - Al	110178		0,26812	669,5	0
H - O <sub>Al</sub>	998797		0,19945	919	0
Al - Al	0		0,1	0	0
Al - O <sub>Al</sub>	33652,8		0,29912	0	0
O <sub>Al</sub> - O <sub>Al</sub>	524957		0,149	530,4	0
Li - O <sub>et</sub>	191106		0,1751	0	76,9
Li - C	8140		0,37994	0	473,2
Li - H	13139		0,22852	0	77,4
Li - Al	5,3E+07		0,14873	0	0
Li - O <sub>Al</sub>	6,3E+07		0,11668	0	0
Li - Li	44195		0,13742	0	9,3
Li - Cl	30868		0,31797	0	729,4
Cl - O <sub>et</sub>	40353		0,31056	1005	536,3
Cl - C	17926		0,3659	1273,3	67,2
Cl - H	7543		0,32701	263	0
Cl - Al	2633313		0,27671	14322,4	0
Cl - O <sub>Al</sub>	654978		0,23133	491,7	0
Cl - Cl	70768,4		0,39622	29699,1	0

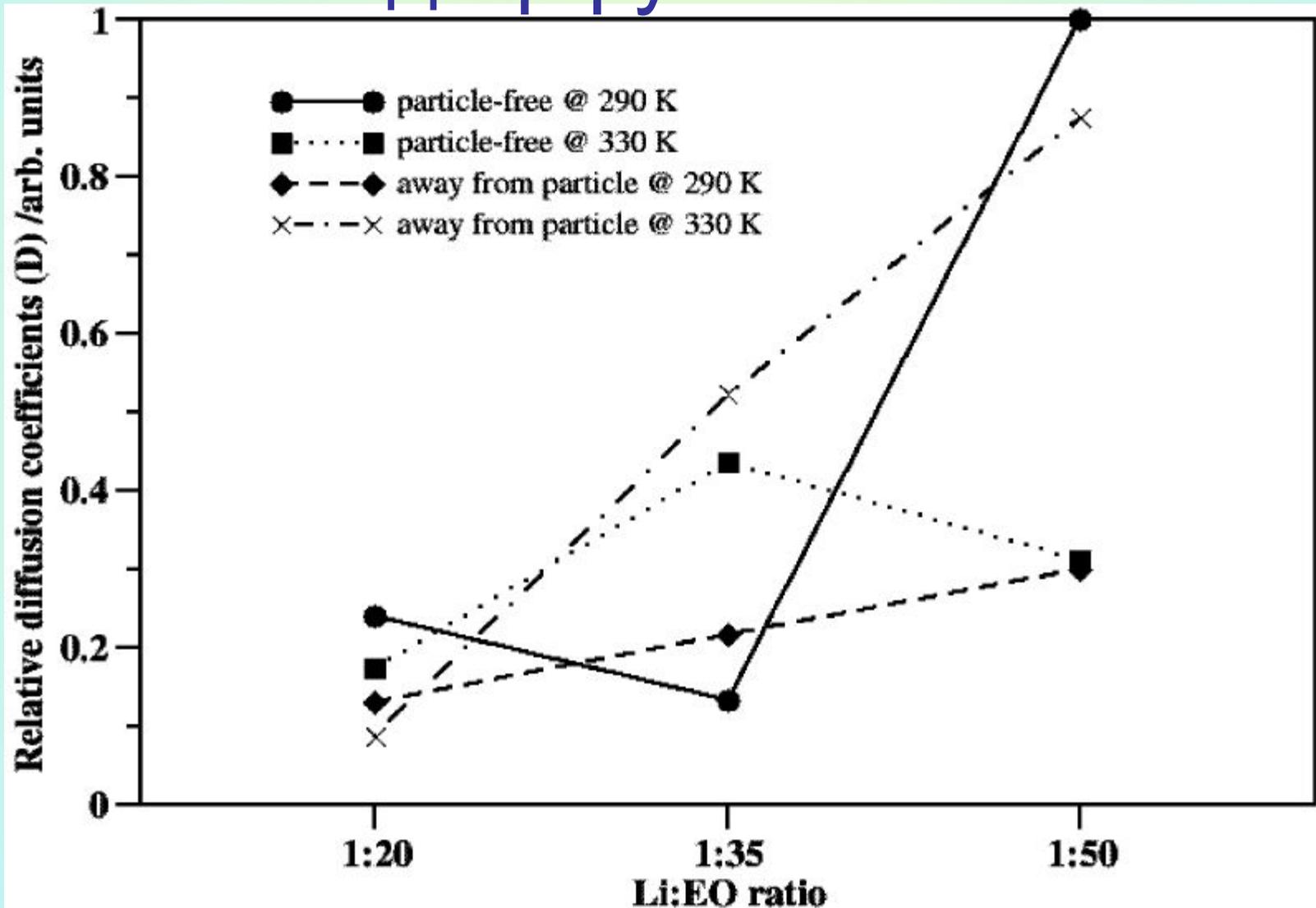
# Относительный коэффициент диффузии $\text{Li}^+$



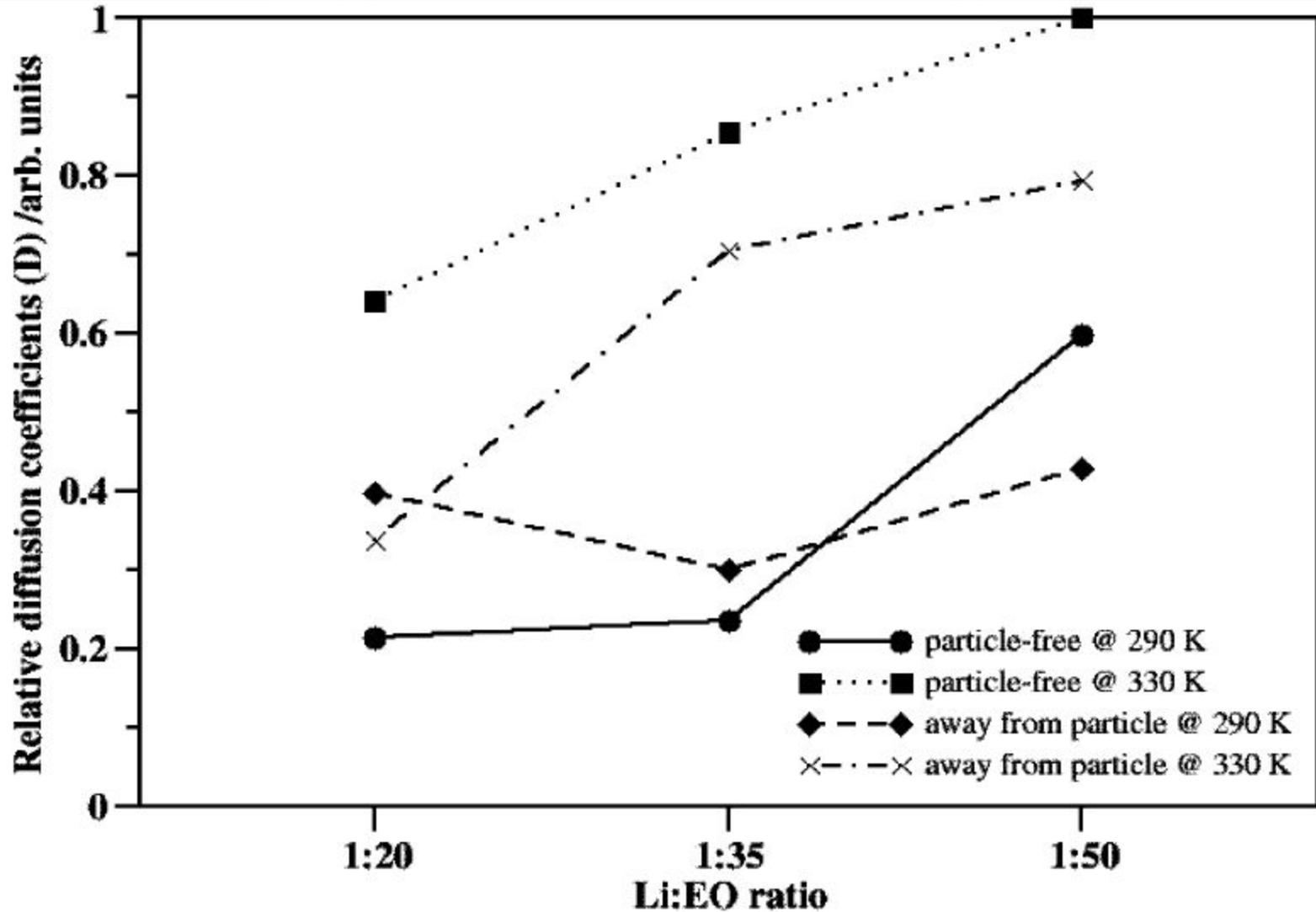
# Распределение атомов



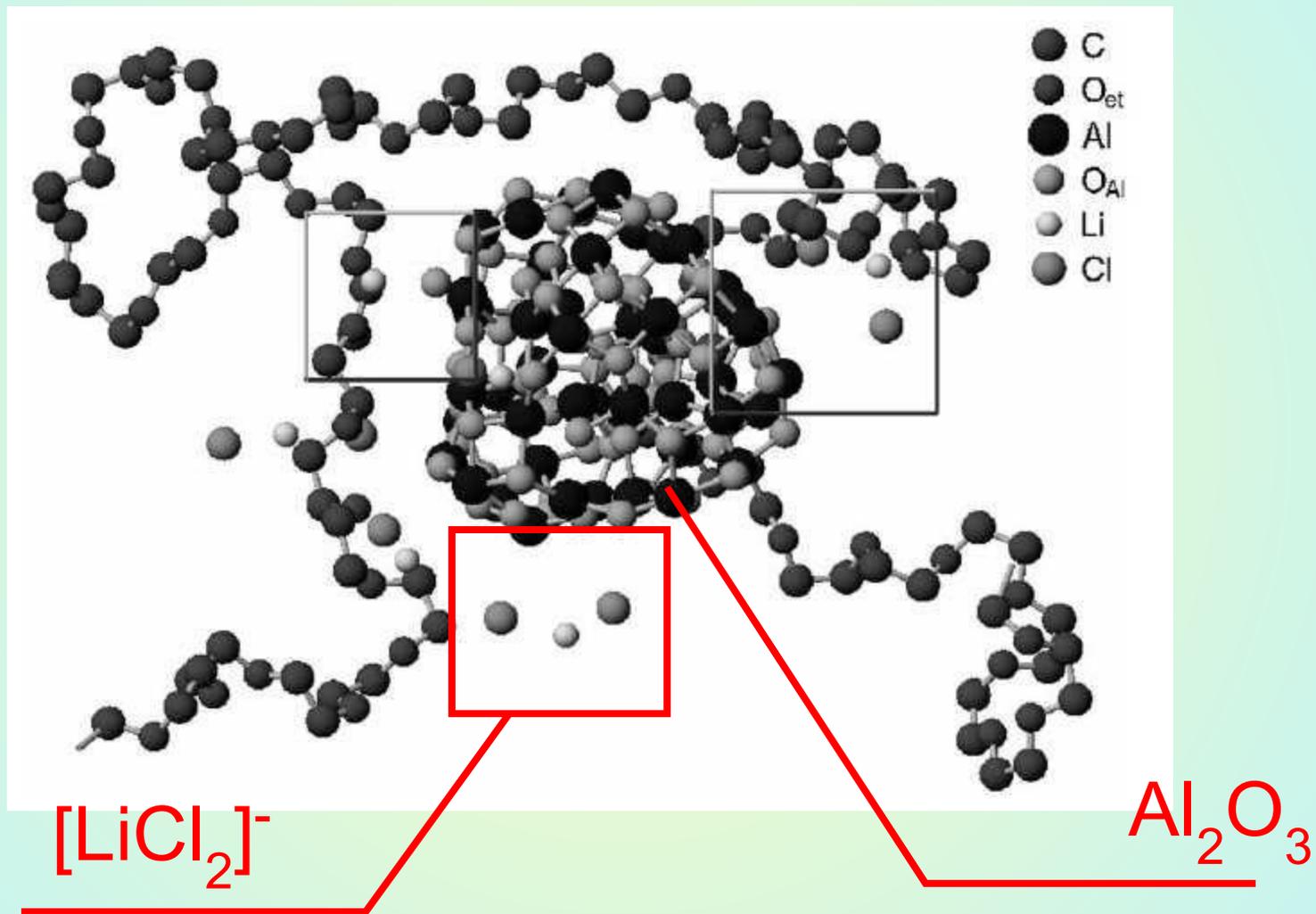
# Относительный коэффициент диффузии $\text{Cl}^-$



# Относительный коэффициент диффузии O в РЕО



# Структура системы



# Координационное число для Li - O<sub>et</sub>

T	290		330	
Концентрация	без нано	с нано	без нано	с нано
1:20	4,6	4	4,7	4,3
1:35	5,3	4,6	4,8	4,3
1:50	5,3	5,1	4,6	5

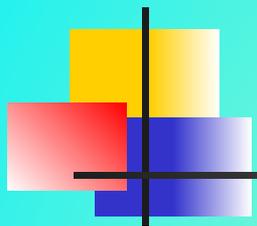
# Метод молекулярной динамики МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ:

- Изучения поверхностных явлений;
- Предсказания изменения коэффициента диффузии;
- Изучения эффектов кластерообразования.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**



# Лекция 19



# Применение нанотехнологий в строительстве и машиностроении.

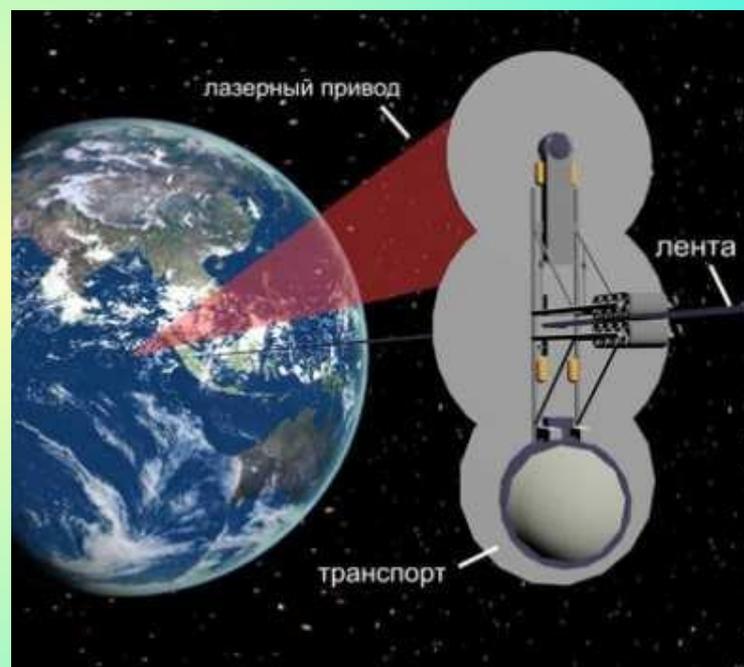
# Нанобетон.



“+” наноматериалов

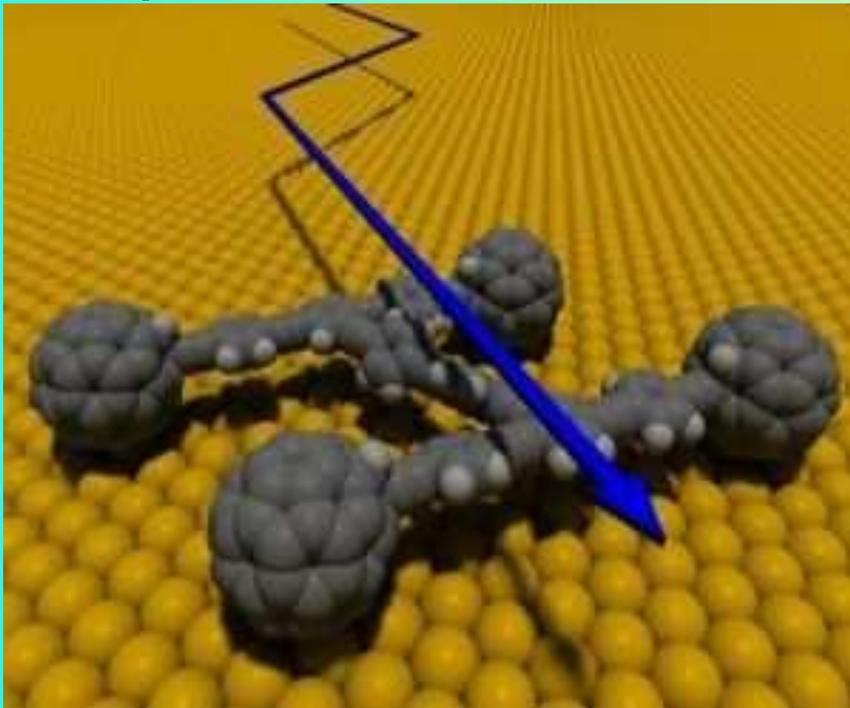
1. облегчают конструкции при упрочении
2. дают гигантскую экономию при строительстве

# Космический лифт.



*запуск космического лифта намечен на 12 апреля 2018 года*

# Молекулярный автомобиль



Наноавтомобиль состоит из *трехсот атомов*, похож на машину только наличием четырех «колес» и способом передвижения.

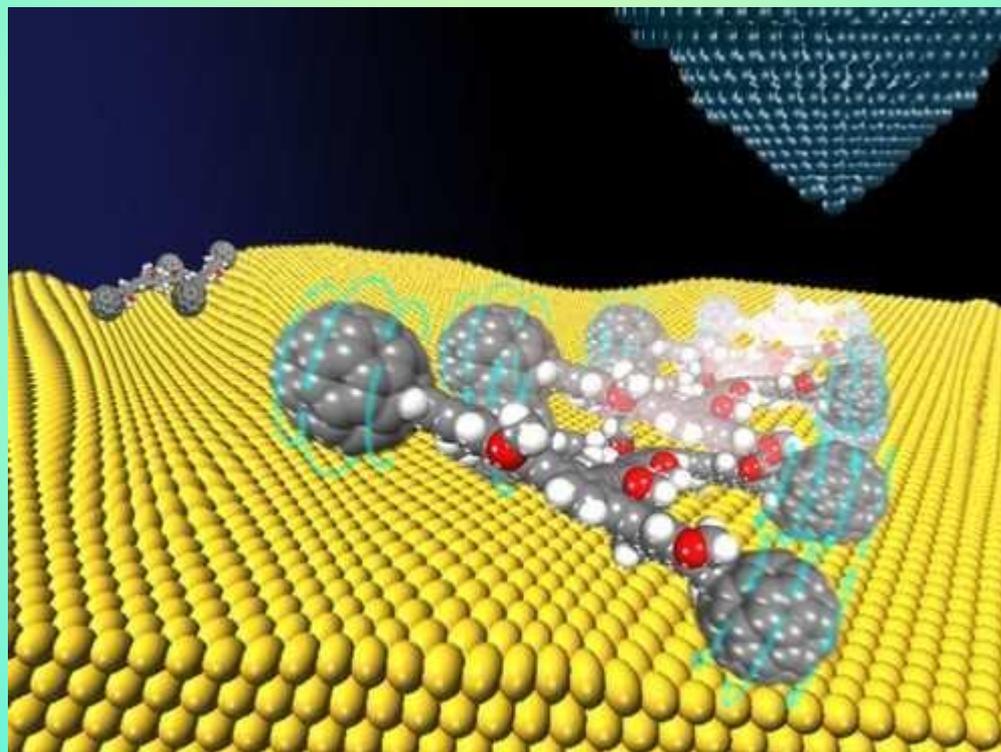
В качестве колес наносистеме служат фуллерены, молекулы  $C_{60}$ , связанные химическими связями с «каркасом» машины.

Ширина наноавтомобиля — 4 нанометра, чуть больше, чем толщина ДНК. Он имеет раму и оси, к которым и присоединены химическими связями фуллерены.

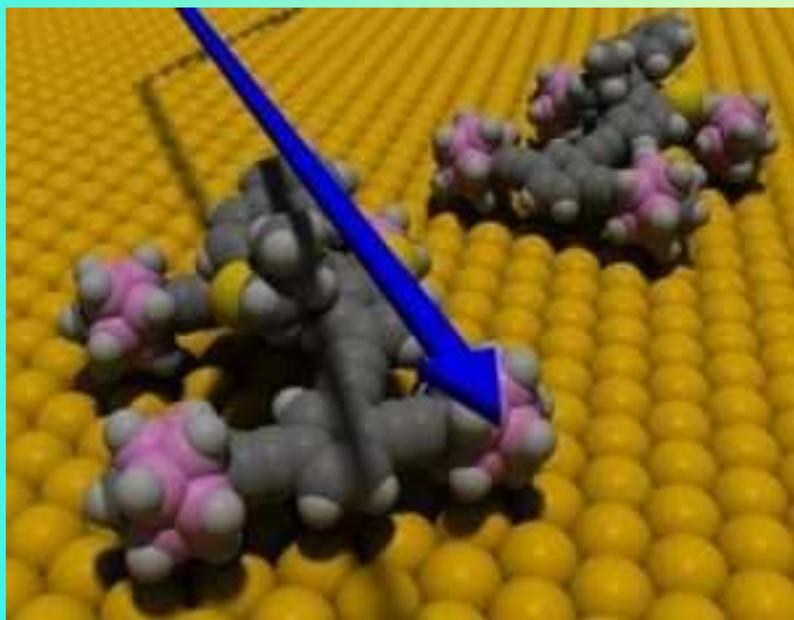
*Рама с вращающимися колесами.*

# Наномашина ездит по поверхности из ЗОЛОТА.

---



# Наномашина с мотором.

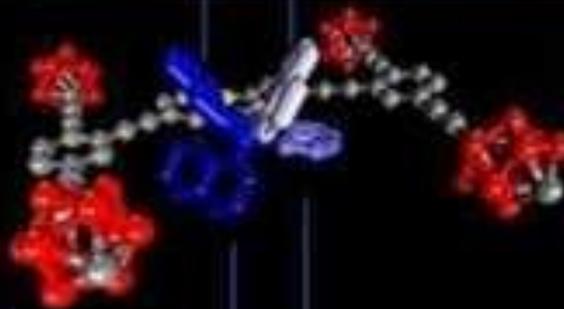
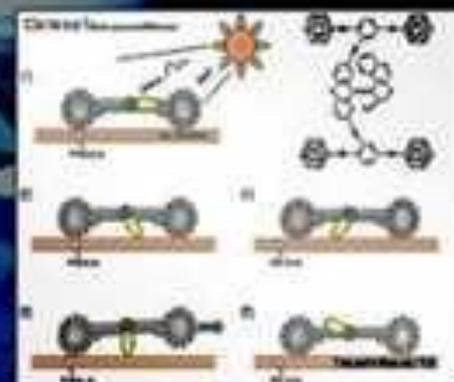


**Серый – атом углерода;  
Белый – атом водорода;  
Розовый – атом бора;  
Жёлтый – атом серы.**

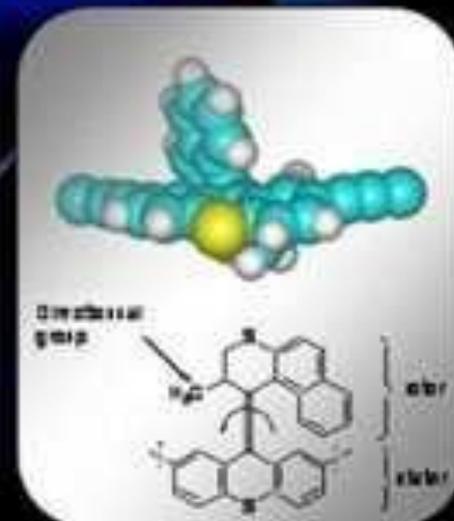
# Моторизованная наномашина

Привод  
на солнечной энергии

Концепт



Мотор



# ■ СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

