

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№2 дәріс: Наноматериалдар: табиғаттағы наноматериалдар және синтетикалық түрлері, қасиеттері және синтез әдістері

Дәріс мақсаты: Табиғаттан алынған наноматериалдарды, олардың бірегей қасиеттерін, сондай-ақ синтетикалық наноматериалдарды және олардың анықтамаларын түсіндіру.

Табиғаттағы наноғылым

Табиғатта нанокұрылымдар өте көп. Ғаламда нанобөлшектер таралған кең таралған және планетаның пайда болу процестеріндегі құрылыс материалы болып саналады.

Шынында да, ақуыздар мен ДНҚ диаметрі шамамен 2,5 нм, вирустар (10-60 нм) және бактериялар (30 нм-ден 10 мкм) қоса алғанда, бірнеше табиғи құрылымдар материалды емес деген анықтамаға сәйкес келеді, ал басқалары минералды немесе қоршаған ортадан шыққан. Мысалы, оларға шөл құмының фин фракциясы, мұнай түтіндері, түтін, жанартаулық әрекеттен немесе орман өрттерінен шыққан түтіндер және кейбір атмосфералық шаңдар жатады. Биологиялық жүйелер тірі түрлердің механикалық қасиеттерін жақсарту немесе оптикалық, магниттік және химиялық сезінуді жақсарту үшін бейорганикалық-органикалық нанокөмпозиттік құрылымдарды құрастырды. Мысал ретінде, моллюска қабығынан алынған селекционер (маржан) биологиялық жолмен түзілген пластинкалы керамика болып табылады, ол құрамдас бөліктерінің сынғыш табиғатына қарамастан құрылымдық беріктігін көрсетеді.

Табиғи түрде кездесетін наноматериалдар

Табиғи түрде кездесетін наноматериалдар келесі көздердің бірінен шығуы мүмкін:

- Табиғи эрозия және жанартаулық белсенділік: нанобөлшектер минералды дүниенің бөлігі болып табылады, өйткені олар табиғи түрде эрозия мен жанартаулық жарылыстардан пайда болады.
- Балшықтар: Балшықтар сияқты минералдар 2D кристалды құрылымымен сипатталатын қабатты нанокұрылымды силикат материалдарының бір түрі болып табылады. Солардың ішінде ең көп зерттелгені слюда [3]. Слюдада көптеген силикат парақтары салыстырмалы түрде күшті байланыстармен бірге ұсталады. Екінші жағынан, монтмориллонит, саздың смектикалық түрі, қабаттар арасындағы салыстырмалы түрде әлсіз байланыстарға ие. Әрбір қабат Li^+ , Na^+ , K^+ және Ca^{2+} сияқты катиондармен біріктірілген кремний диоксиді екі парақтан тұрады. Катиондардың болуы бір қабаттардың жалпы теріс зарядының орнын толтыру үшін қажет. Қабаттар диаметрі 20–200 нм бүйірлік және шамамен 1 нм немесе одан да көп қалыңдығы болуы мүмкін тактоидтар деп аталатын агрегаттарға келеді. Саздардың қанатты нанокұрылымы олардың қасиеттерін анықтайды. Мысал ретінде, нанокұрылымды саз бастапқы көлемнен бірнеше есеге дейін ісінеді, оған су қосылғанда, катиондарды алмастыратын су молекулалары қабаттық құрылымды ашады. Саздың ісінуі топырақ тұрақтылығының маңызды факторы болып табылады және жолдарды салу кезінде ескеріледі.
- Табиғи коллоидтар: сүт, қан, аэрозольдер (мысалы, тұман) сияқты табиғи сұйық коллоидтар табиғи коллоидтардың кейбір мысалдары болып табылады. Бұл материалдарда

нанобөлшектер ортада (сұйық немесе газ) дисперсті болады, бірақ ерітінді түзбейді, керісінше олар коллоид түзеді. Бұл материалдардың барлығы жарықтың шашырау сипатына ие және көбінесе олардың түсі (мысалы, сүт пен қан жағдайында) оларды құрайтын нанобөлшектердің жарықтың шашырауына байланысты.

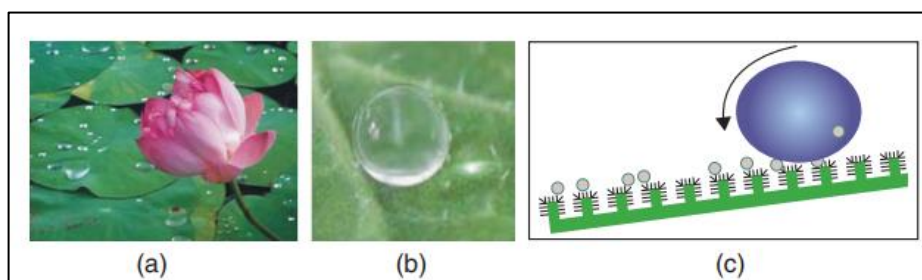
- Минералданған табиғи материалдар: қабықтар, маржандар және сүйектер сияқты табиғи материалдардың көбісі үш өлшемді (3D) сәулет өнерін қалыптастыру үшін кальций карбонаты кристалдарының басқа табиғи материалдармен, мысалы, полимерлермен өздігінен жиналуы арқылы жасалады. Мысалы, қабық полисахаридті полимер хитинмен қамтамасыз етілген ақуыздың қабат-қабат қабаты болып табылады. Ақуыздар кальций карбонаты кристалдарының өсуін бақылау үшін наножинақтау механизмі ретінде әрекет етеді. Әрбір кристалдың айналасында

белок пен хитиннің бал ұясы тәрізді матрицасы болып қалады. Бұл салыстырмалы түрде «икемді конверт» қабықтың механикалық қасиеттері үшін және крекингті азайту үшін негіз болып табылады. Әрбір кристалдың өлшемі шамамен 100 нм. Нәтижесінде моллюсканың қабығы ерекше физикалық қасиеттерге ие, атап айтқанда, беріктік пен қысуға төзімділік.

Биологиялық әлемдегі әрекеттегі наноғылым

Биологиялық әлемдегі белсенді наноғылымның ең маңызды екі мысалына мыналар жатады келесі:

- Лотос әсері: Лотостың су өткізбейтін қасиеті бұрыннан белгілі болғанымен, оның ғылыми негізі 1997 жылы Германиядағы Бонн университетіндегі екі ботаник Вильгельм Бертелот пен Кристоф Нейнхуис сканерлеуші электронды микроскоп арқылы лотос жапырақтарының беттерін зерттегенде ғана түсінілді. бұл 1–20 нм сияқты кішкентай құрылымдарды шешеді. 1a суретте суланбайтын лотос өсімдігі жапырағы көрсетілген. Өзін-өзі тазарту қасиеті шамамен 10–100 нм наноскопиялық өлшемдегі балауыз кристалдарымен қапталған жапырақтардың бетіндегі дөңес сопақшалардың «Супергидрофобтылығына» байланысты (1b-сурет). Су тамшысы жапырақтың бетінен домалап бара жатқанда ластанған бөлшектерді алып, өзін-өзі тазарту процесін көрсетеді (1c-сурет). Настурция және қырыққабат сияқты бірнеше басқа өсімдіктер де лотос әсерін көрсетеді. Папилла онымен су тамшыларының жанау аймағын айтарлықтай азайтады. Әрбір эпидермис жасушасы микрометрлік папилланы құрайды және оның үстіне эпикутикулярлық балауыздың тығыз қабаты бар. Сопақшалардың әрқайсысы бетіндегі бұтақ тәрізді наноқұрылымдардан тұрады, мысалы, лотос жапырақтары, сфералық дерлік су тамшылары тоқтамайды және беті еңкейтілген болса, жай ғана домалап кетеді.



1-сурет. (a) Lotus (*Nelumbo nucifera*) өсімдігі; (b) суланбайтын лотос өсімдігінің жапырағындағы сфералық су тамшысы; (c) өзін-өзі тазалау: тамшы жапырақтың бетінен ағып жатқанда кір бөлшектерін алады.

Geckos технологиясы: Геккондар - жануарлар әлеміндегі жабысқақ саусақтарымен танымал, олар қабырғаларға көтерілуге, тіпті төбеге төңкеріліп тұруға және бір уақытта жапырақта жүре алатын бірнеше түрдің бірі болып табылады; олар наноөлшемді бекіту элементтеріне осы қабілетке ие. 1.7а-е суретінде көрсетілгендей, гекконның саусақтарының табанында ені де, ұзындығы да ~200 нм болатын миллиардқа жуық кішкентай жабысқақ шаштар бар. Бұл шаштар гекконды бетімен тікелей физикалық байланысқа түсіреді. Шаштардағы шпатель тәрізді ұштары күшті адгезияны қамтамасыз етеді. Өнеркәсіп жасанды құрғақ желім жүйелерін жасау үшін осы қасиеттердің эволюциясын зерттейді. Ықтимал қолданбаларға жабысқақ қағаз сияқты оңай алынып тасталуы мүмкін жабысқақ таспаның беріктігі бар қайта пайдалануға болатын жабысқақ арматура кіреді.

Наноматериалдар: түрлері, қасиеттері және синтез әдістері

Материалдар - бұл дүние жасалған нәрсе. Олар өте маңызды және өте қызықты. Олар сондай-ақ ішкі жағынан күрделі. Материалдар, жалпы алғанда, көптеген атомдар мен молекулалардан тұрады және күрделі, гетерогенді құрылымдармен анықталатын қасиеттерге ие. Тарихи тұрғыдан алғанда, материалдардың гетерогенділігі негізінен эмпирикалық түрде анықталған және бастапқы материалдардың құрамы мен өңдеу шарттарын таңдау арқылы басқарылатын қасиеттерді анықтауда шешуші рөл атқарады.

Наноматериал келесі критерийлердің кем дегенде біреуіне сәйкес келетін материалды білдіреді:

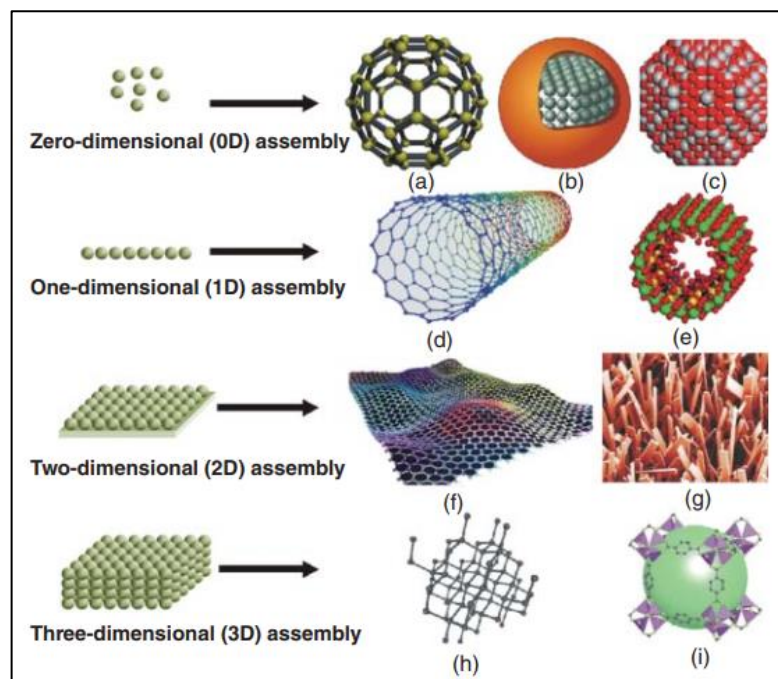
- Олардың санының 1%-дан астамы үшін 1–100 нм өлшем диапазонында бір немесе бірнеше сыртқы өлшемдері бар бөлшектерден тұрады.
- 1–100 нм өлшем диапазонында бір немесе бірнеше өлшемдегі ішкі/беттік құрылымдар.
- Өлшемдері 1 нм-ден аз бөлшектерден тұратын материалдарды қоспағанда, бет-көлемнің меншікті қатынасы $>60 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

Наноматериалдар бір өлшемде (мысалы, беткі қабықшалар) екі өлшемде (мысалы, жіптер немесе талшықтар) немесе үш өлшемде (мысалы, тұнбалар, коллоидтар) нанокөлемді болуы мүмкін. Олар сфералық, құбырлы және дұрыс емес пішіндері бар жалғыз, біріктірілген, біріктірілген немесе агрегацияланған формаларда болуы мүмкін.

Наноқұрылымдар - бұл бір, екі немесе үш өлшемнің реттелген жүйесі наноматериалдар, белгілі бір үлгіде нанометрлік масштабта жиналған наносфера, нанотүтіктер, нанород, наноөткізгіш және нанобелдеу. Наноқұрылымдық материалдар нөлдік, бір-, екі- және үш өлшемді наноқұрылымдар болып жіктеледі, сияқты наноматериалдарда әртүрлі өлшемдері бар типтік мысалдарды көрсету

2-сурет.

Нанокристаллит әдетте қосымша кристалдық тәртіпке ие деп түсініледі наноөлшемге дейін. Егер 3D наноқұрылымының бір өлшемі нано масштабта болса, онда ол кванттық ұңғыма деп аталады. Егер 3D наноқұрылымының екі өлшемі нано масштабта болса, онда ол кванттық сым деп аталады. Егер наноқұрылымның барлық үш өлшемі нано масштабта болса, онда ол кванттық нүкте деп аталады. Нанокристаллиттер кванттық нүкте деп те аталады. Наноматериалдар қызығушылық тудырады, өйткені бұл масштабта бірегей оптикалық, магниттік, электрлік және басқа да қасиеттер пайда болады. Бұл пайда болатын қасиеттер электроника, медицина және басқа салаларда үлкен әсер ету мүмкіндігіне ие.



Сурет 2. Наноматериалдардағы әртүрлі өлшемділікті көрсететін типтік мысалдар: (a) фуллерен; (b) кванттық нүкте; (c) металл шоғыры; (d) көміртекті нанотүтікше; (e) металл оксиді нанотүтікше; (f) графен; (g) металл оксидінің нанобелдіктері; (h) наноалмас; (i) металл органикалық қаңқалар (МОФ).

Фуллерендер, көміртекті нанотүтіктер және графен сияқты нанокөміртекті наноматериалдардың тамаша мысалдары болып табылады. Наноматериалдар наноғылым мен нанотехнологияның ірге тасы болып табылады. Нанометрлік ұзындық шкаласында (1–100 нм) заттарды басқару арқылы функционалдық материалдарды, құрылғыларды және жүйелерді жасау сол ұзындық масштабында жаңа құбылыстар мен қасиеттерді (физикалық, химиялық, биологиялық) пайдалану болып табылады. «Наноқұрылымды материалдар» тіркесі екі маңызды идеяны білдіреді: (1) материалдардағы гетерогенділікті анықтайтын қасиеттердің кем дегенде бір бөлігі наноқұрылымдардың өлшемдер диапазонында (1–100 нм) кездеседі және (2) бұл наноқұрылымдар синтезделіп, таратылуы мүмкін (немесе) ұйымдастырылған), кем дегенде ішінара, дизайн бойынша. Осылайша, «наноқұрылымдық материалдар» идеясы төрт негізгі сұраққа бағытталған:

(i) Наноқұрылымдар неге қызықты?

(ii) Оларды қалай синтездеуге болады?

(iii) Оларды материалдарға қалай енгізуге болады?

(iv) Композициялар мен құрылымдар, матрицалар мен интерфейстер арасындағы байланыстар алынған материалдардың қасиеттерін қалай басқара алады?

Соңғы сұраққа қатысты «Дизайн бойынша материалдар» материалдың мақсаты пайда болғаннан бері ғылым. Алайда, бұл қиын міндет болып қала береді, өйткені көпшілігі зерттеулер әлі де алғашқы үш сұраққа жауап беруге бағытталған. Металдар, жартылай өткізгіштер, шыны, керамика немесе полимерлер сияқты барлық қарапайым материалдар негізінен наносөлшемді өлшеммен алуға болады. Наноматериалдардың спектрі мынадан тұрады бейорганикалықтан органикалыққа және кристалдан аморфты бөлшектерге дейін, оларды табуға болады жалғыз бөлшектер, агрегаттар, ұнтақтар немесе матрицада дисперсті, коллоидтар, суспензиялар мен эмульсиялар,

наноқабаттар және нанofilmдер ретінде Дендримерлер, мицеллалар немесе липосомалар сияқты супрамолекулалық құрылымдар да наноматериалдар класына жатады.

Нанобөлшектер

Нанобөлшектер аралық күйдегі, яғни арасындағы қатты бөлшектер атомдар/молекулалар және макроскопиялық объектілер. Нанобөлшектер бірнеше ондаған бөлшектерден тұрады немесе жүздеген атомдар немесе молекулалар және әртүрлі өлшемдері мен морфологиялары болуы мүмкін (аморфты, кристалды, сфералық, инелер және т.б.). Нанобөлшектерді зерттеу әртүрлі ғылыми салалармен байланысты, мысалы, химия, физика, оптика, электроника, магнетизм және материалдар механизмі. Кейбір нанобөлшектерге жетті практикалық кезең. Кішігірім өлшемді әсерге, үлкен беттік эффектіге және кванттық туннель эффектісіне ие бола отырып, нанобөлшектер ерекше физикалық қасиеттерді көрсетеді және әртүрлі қолданбаларда кеңінен қолданылады.

Нанобөлшектердің кейбір түрлері

құрғақ ұнтақтар немесе сұйық дисперсиялар түрінде коммерциялық қол жетімді. Ақырғы нанобөлшектерді сулы немесе органикалық сұйықтықпен біріктіріп тұзу арқылы алынады суспензия немесе паста. Химиялық қоспаларды қолдану қажет болуы мүмкін (беттік белсенді заттар, дисперсенттер) бөлшектердің біркелкі және тұрақты дисперсиясын алу үшін. Әрі қарай өңдеу қадамдарын, наноқұрылымды ұнтақтар мен дисперсияларды дайындау үшін пайдалануға болады наноқұрылымын сақтай алатын немесе сақтай алмайтын жабындар, компоненттер немесе құрылғылар бөлшектерді шикізат. Өнеркәсіптік масштабтағы нанобөлшектер материалдарын өндіру қара көміртекті, полимерлі дисперсиялар немесе микронизацияланған препараттар сияқты ұзақ уақытқа. Нанобөлшектер материалдарының тағы бір маңызды класы - металл оксиді кремний диоксиді (SiO_2), титания (TiO_2), алюминий тотығы (Al_2O_3) немесе темірді қамтитын наноұнтақ оксиді (Fe_3O_4 , Fe_2O_3); қосынды жартылай өткізгіштер (мысалы, кадмий теллурид, CdTe немесе галлий арсенид, GaAs), металдар (әсіресе Ag , Au сияқты асыл металдар) және Бұл санатқа коммерцияланатын қорытпалар да кіреді.

Наноөткізгіштер және нанотүтіктер

Наноөткізгіштер, нанотүтіктер немесе нанодтар сияқты сызықтық наноқұрылымдарды жасауға болады әртүрлі материал кластарынан, мысалы, металдар, жартылай өткізгіштер немесе көміртек, бірнеше өндіріс техникасы арқылы. Көміртекті нанотүтікшелердің бірі әр түрлі модификацияда пайда болуы мүмкін перспективалы сызықтық наноқұрылымдар (мысалы, бір, немесе көп қабырғалы, толтырылған немесе беті өзгертілген) Қазіргі уақытта көміртекті нанотүтіктер CVD әдістерімен жылына бірнеше тонна масштабта өндірілуі мүмкін.

Наноқабаттар/наножабындар

Наноқабаттар нанотехнологиялар ауқымындағы ең маңызды тақырыптардың бірі болып табылады. Беттерді және қабаттарды нано масштабты инженерия арқылы, кең ауқымды функциялар және жаңа физикалық әсерлерге (мысалы, магнитоэлектронды немесе оптикалық) қол жеткізуге болады. Сонымен қатар, оңтайландыру үшін жиі беттер мен қабаттардың наноөлшемді дизайны қажет әртүрлі материал кластары арасындағы интерфейстер (мысалы, жартылай өткізгіш қосылыс кремний пластиналары) және қажетті арнайы қасиеттерді алу үшін.

Нанокеуекті материалдар

Нанометрлік диапазондағы кеуек өлшемдері анықталған материалдар ерекше қызығушылық тудырады тамаша қасиеттеріне байланысты коммерциялық қолданбалардың кең ауқымы жылу оқшаулауға қатысты, бақыланатын материалды бөлу және босату және олардың химия және катализ үшін шаблондар немесе толтырғыштар ретінде қолданылуы. Бір мысал нанокеуекті

материал – аэрогель, ол золь-гель химиясы арқылы жасалады. Кең осы материалдардың әлеуетті қолдану аясына катализ, жылу оқшаулау, электродтық материалдар, қоршаған орта сүзгілері мен мембраналар, сондай-ақ дәрі-дәрмек тасымалдаушылардың бақыланатын шығарылуы жатады.