Модуль «Наноматериалы»

Автор: Володина Мария Олеговна,
асп. химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Сочи, 2017

Иерархия структуры вещества

Все вещества состоят из атомов, но не все – из молекул

Атом → у всех веществ

↓

Молекула → только у веществ молекулярного строения

↓

Наноуровень → у всех веществ

↓

Вещество макроуровень, объемный → у всех веществ

1 нанометр

1 нм = 10^{-9} м

Нанообъект – геометрические размеры объекта составляют 1-100 нм по одному или нескольким измерениям

Наноматериалы

В настоящее время особенный интерес исследователей привлекает изучение наноматериалов.

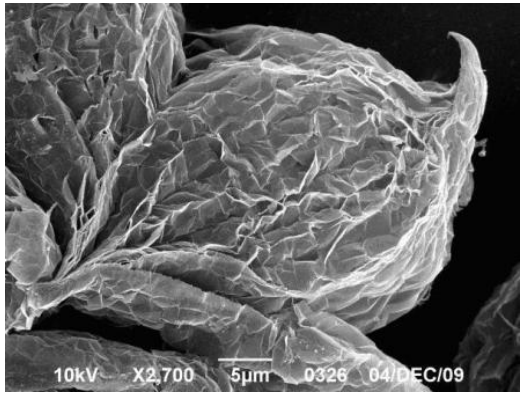
Понятие «нано» прочно закрепилось в нашем лексиконе за последние десятилетия, и многие скептически относятся нему, полагая, что старым объектам и понятиям просто присвоили новые имена. Нанообъекты, действительно, окружали и окружают нас повсюду. Формально приставка «нано» может быть присвоена материалу, если хотя бы одному из измерений его размеры не превышают 100 нм, и, таким образом, под это понятия подпадают давно известные структуры, от биомолекул до коллоидных частиц.

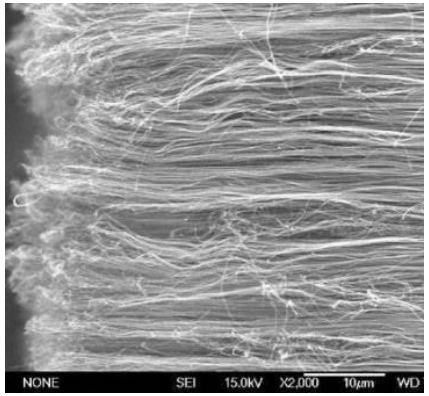
Однако новой вехой в изучении таких материалов стало исследование особых свойств нанообъектов, которые значимо отличаются от свойств объемных структур. Если мы рассмотрим атомное строение нанообъекта, то увидим, что количество атомов, находящихся на его поверхности, сопоставимо или в ряде случаев даже больше числа атомов в его объеме. Это приводит к тому, что вклад поверхностных эффектов в общие свойства материала очень высок, и его физико-химические свойства будут определяться именно свойствами поверхности.

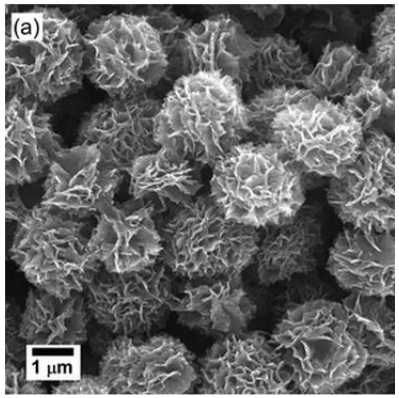
Наноуровень структуры

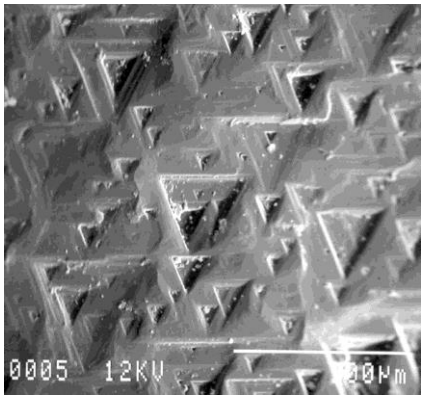
- Морфологическое разнообразие
- Новые явления и зависимости

→ Необходимость не только **изучать**, но и **управлять**





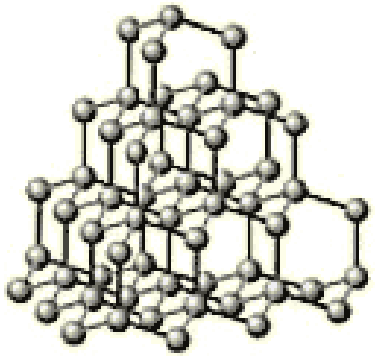


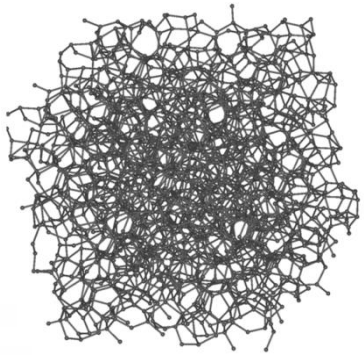


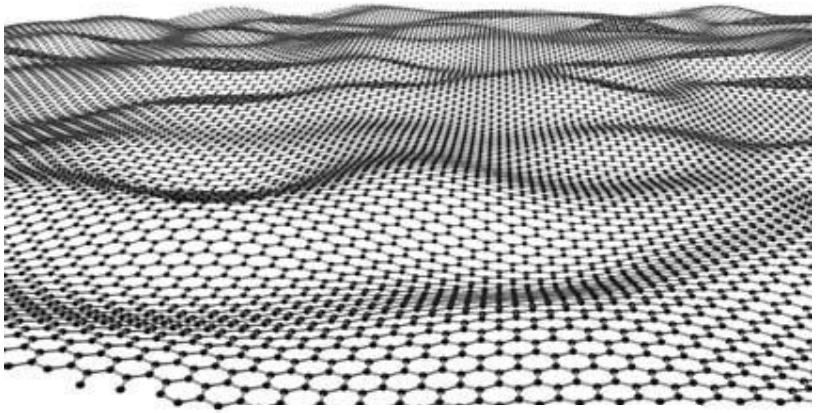
Д.А. Житенева. *Микромир углеродных частиц.* // www.nanometer.ru
T. Nakanishi. *Supramolecular soft and hard materials based on self-assembly algorithms of alkyl-conjugated fullerenes*. // *Chem. Commun., 2010,* ***46****, 3425-3436*
D. New . *Diamond Crystals from Africa: Crystal Habits and Surface Morphology.* // www.turnstone.ca

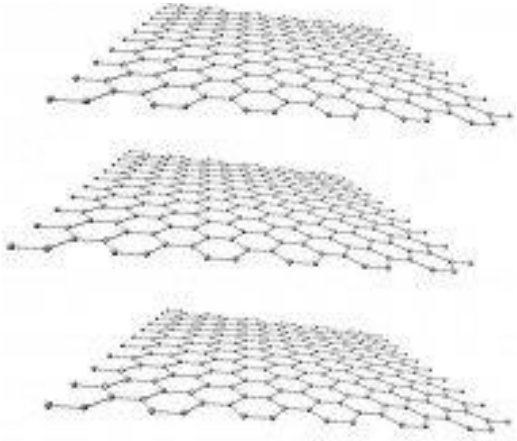
Углеродные наноматериалы

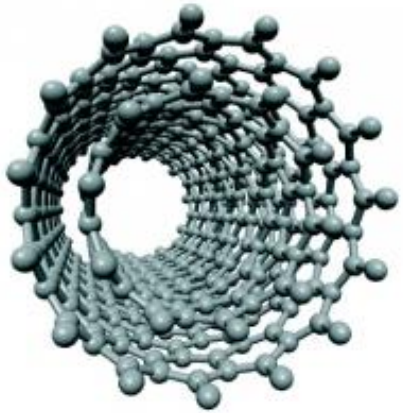
Хорошо известны макроскопические аллотропные модификации углерода – алмаз, графит и аморфный углерод. С каждым годом все интенсивнее развиваются исследования наноразмерных модификаций углерода: графен и оксид графена, углеродные нанотрубки, фуллерены и другие.





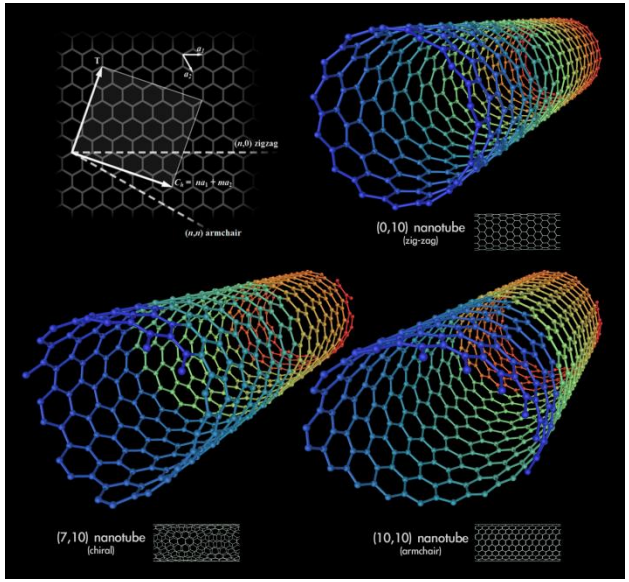




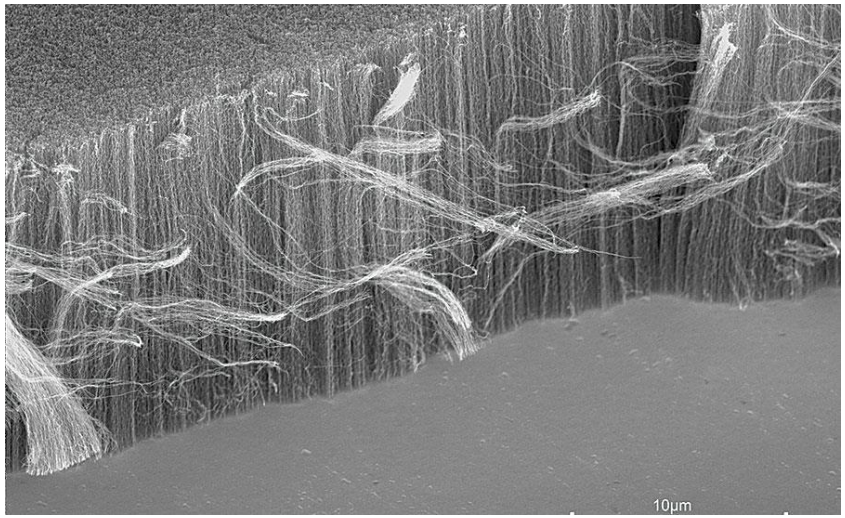


Углеродные нанотрубки

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графеновую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат такой операции зависит от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет её электрические характеристики.



Углеродные нанотрубки обладают уникальными оптическими, электрическими и механическими свойствами, спектр их применения очень широк:



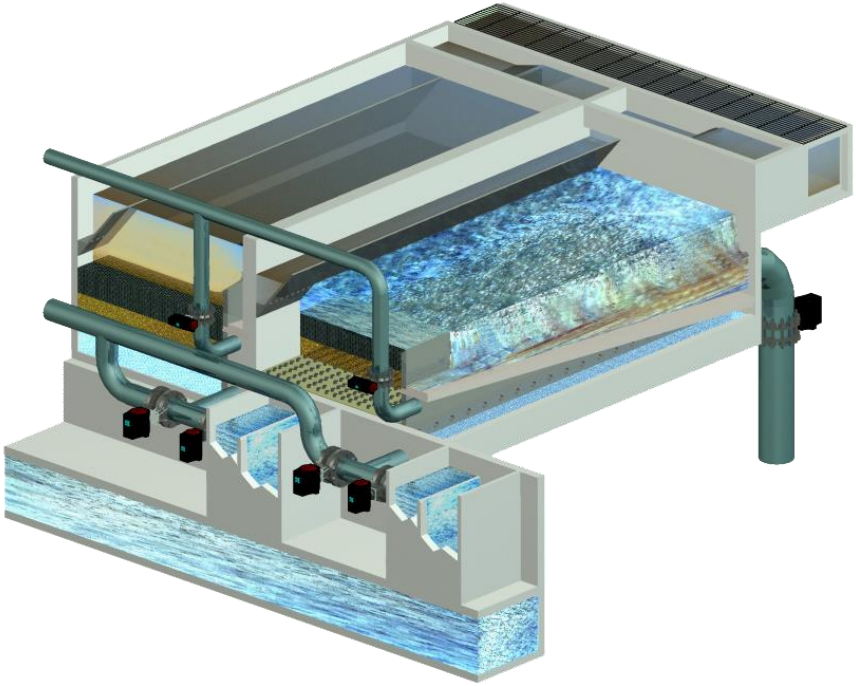
- сверхпрочные нити, композитные материалы, нановесы
- микроэлектроника: транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы
- соединения между биологическими нейронами и электронными устройствами
- капсулы для активных молекул, хранение металлов и газов
- дисплеи, светодиоды

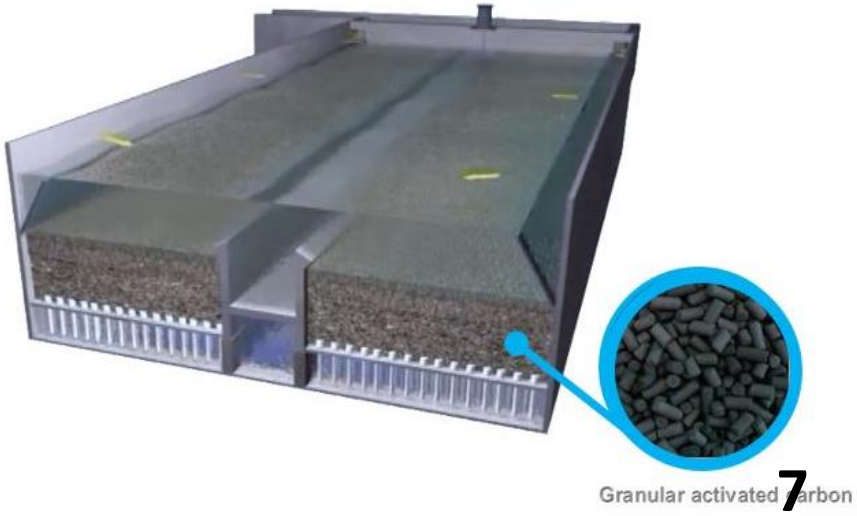
Активированный уголь

Представляет собой пористое вещество, которое получают из различных углеродосодержащих материалов органического происхождения. Он содержит огромное количество пор и имеет очень большую удельную поверхность на единицу массы (от 500 до 1500 м²/г), вследствие чего обладает высокой адсорбционной способностью.

Применяют в медицине и промышленности для очистки, разделения и извлечения различных веществ, например:

- в противогазах для очистки воздуха
- на производстве для поглощения некоторых веществ
- для очистки воды в фильтровальных установках

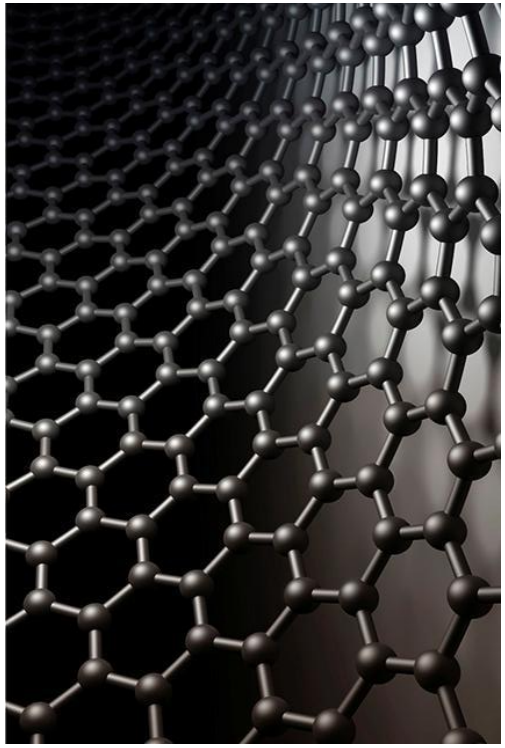




Графен

Графен можно считать одной из достаточно недавно открытых аллотропных модификаций углерода. Хотя фуллерены были открыты в 1980-х гг, а нанотрубки – в 1990-х, впервые графен был получен в 2004 году научной группой Андрея Гейма с помощью микромеханического расщепления графита.

Идеальный графен представляет собой двумерную сетку гексагонально расположенных sp2-гибридизованных атомов углерода толщиной в один атом, которая существует не в качестве части углеродного материала, а находится в "свободном" состоянии: в виде суспензии или на подложке.

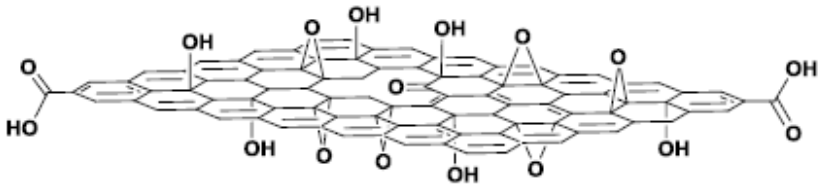


Несмотря на столь малую толщину, лист графена на ряде подложек может быть виден в обычный оптический микроскоп. Электронные свойства графена нельзя рассматривать с точки зрения теории электронного строения металлов, однако он обладает некоторыми свойствами металлов. Графен очень устойчив к введению посторонних примесных атомов в свою решетку, которые выступают в качестве специфических легирующих добавок, и он также хорошо проводит электрический ток, с меньшими потерями энергии, чем кремний и медь. Графен является одним из самых прочных материалов, для которых когда-либо был измерен модуль Юнга, и сравним по прочности с алмазом.

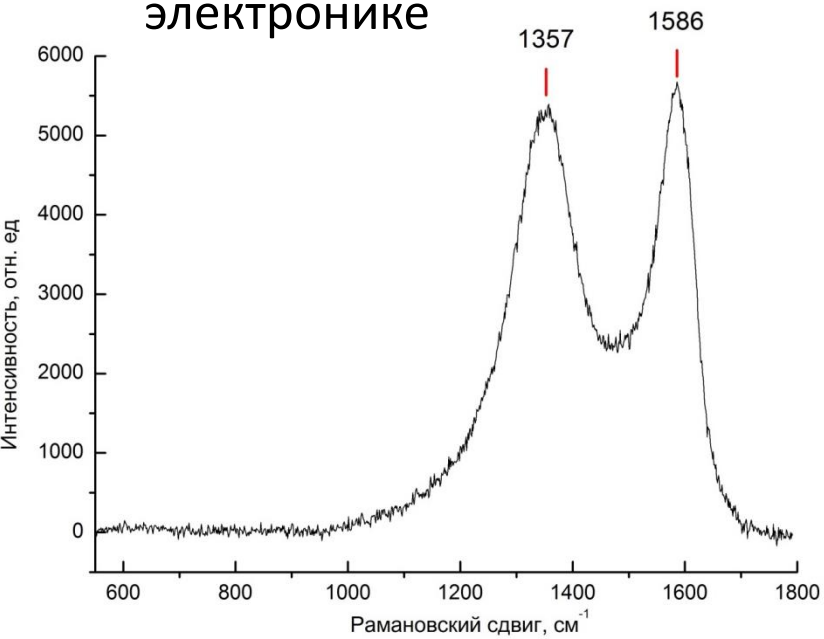
Оксид графена

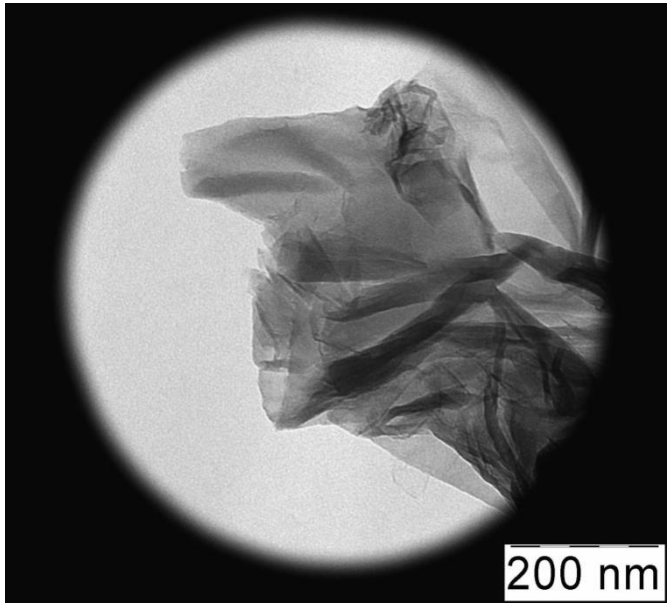
Оксид графена является производным графена, которое получают химическим, «мокрыми» методами, с использованием смеси кислот и сильных восстановителей. Он обладает большим количеством кислородсодержащих функциональных групп: гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных.

Он обладает большим количеством уникальных свойств, что обеспечивает широту его применений:



- простота получения
- широкие возможности модификации
- прекурсор для синтеза нанокомпозитов
- использование в химических источниках тока, сенсорах, гибкой электронике

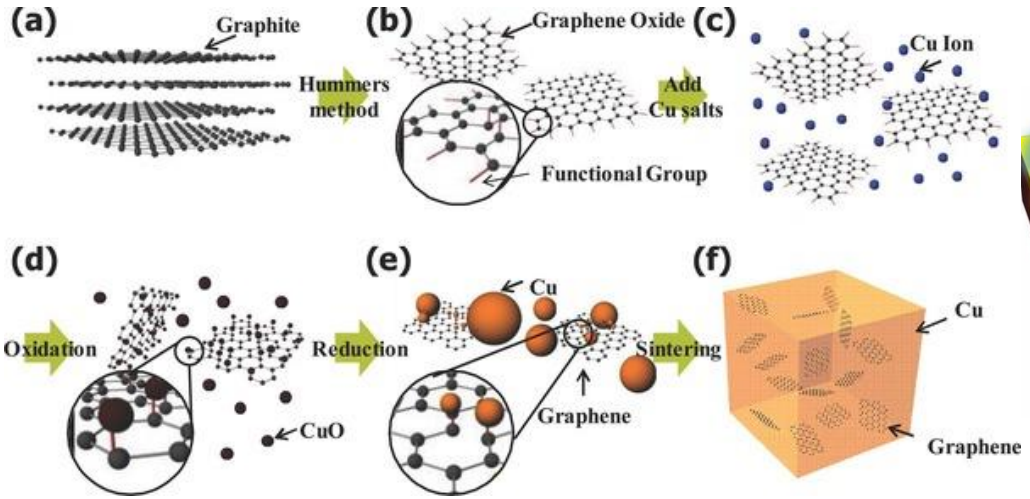


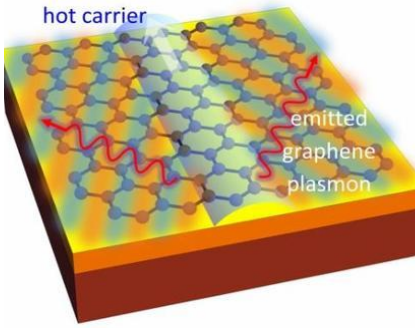


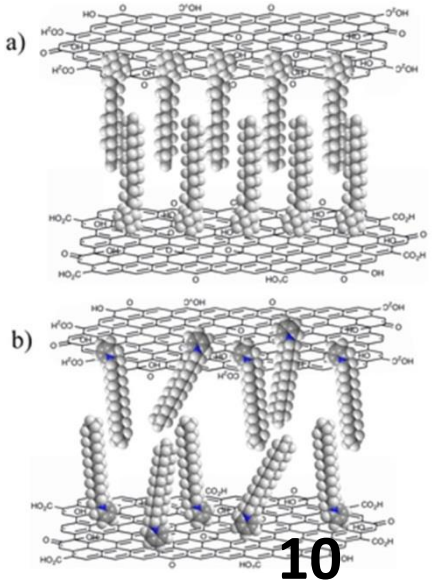
Материалы на основе оксида графена

Высокие сорбционные свойства оксида графена и его электрическая проводимость позволяют использовать его в качестве адсорбента молекул из газовой и жидкой фазы, а также в качестве элемента электрических схем.

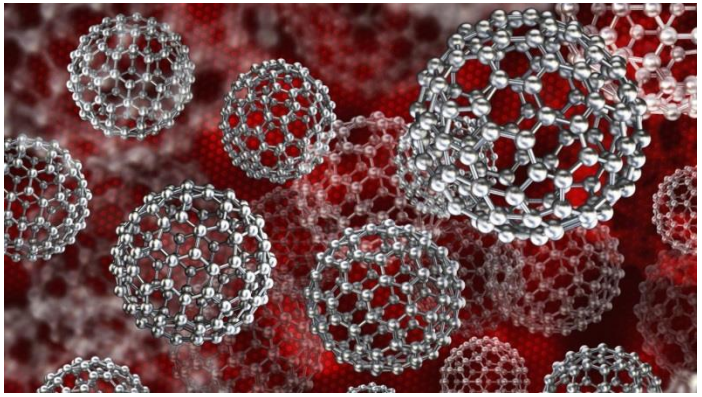
Кроме того, его используют в качестве компонента полифункциональных композитных материалов, в том числе за счет его способности к химической модификации.



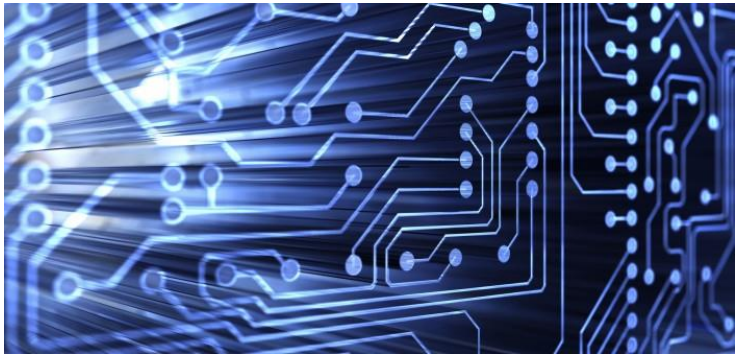




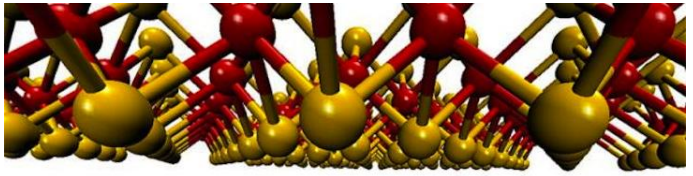
Актуальность

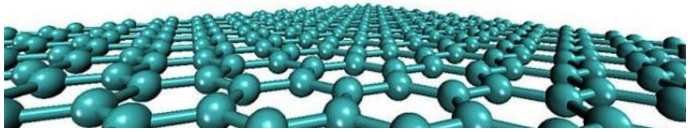


Благодаря значительному вкладу поверхности в физико-химические свойства наноматериалы обладают уникальными свойствами. Это позволяет использовать их в огромном количестве областей науки и техники:

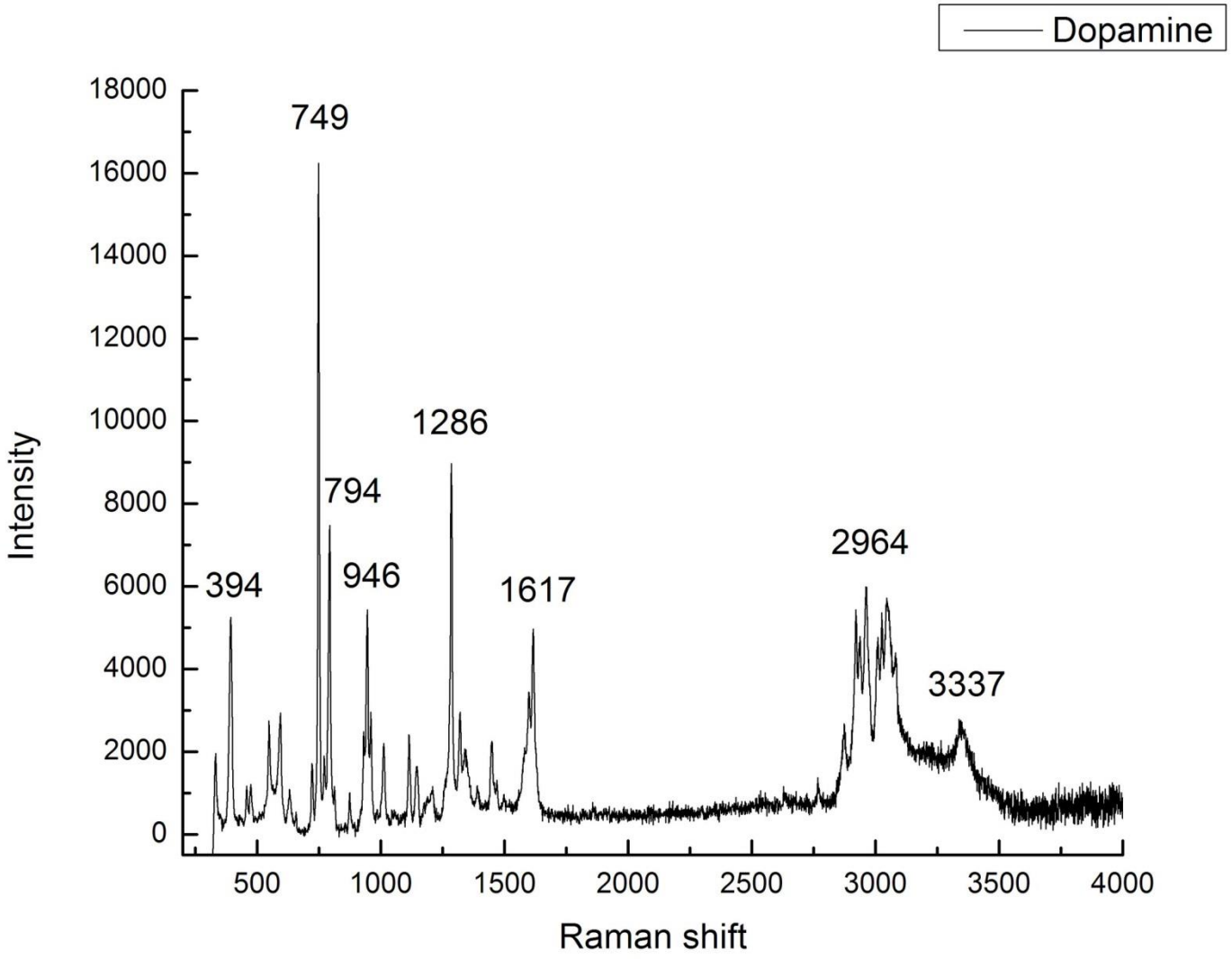


- Материалы и носители для катализа
- Оптические сенсоры, детекторы органических молекул, ионов тяжелых металлов
- Элементы электрохимических схем и датчиков, аккумуляторов
- Фармакология и фармацевтика, в т.ч. адресная доставка лекарств
- Адсорбенты для очистки питьевой воды и воздуха от ядовитых веществ
- Материалы солнечных батарей





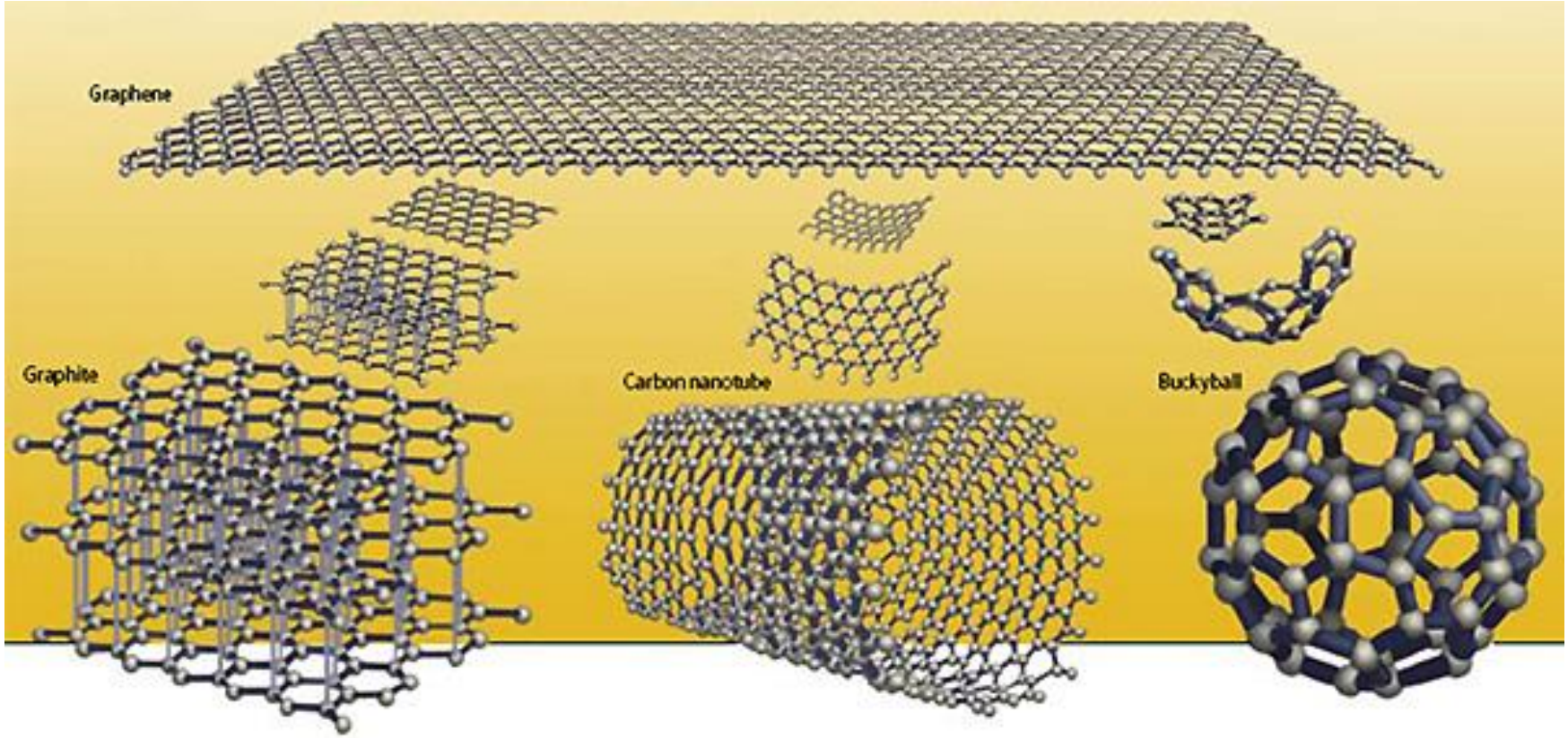
Рамановские спектры



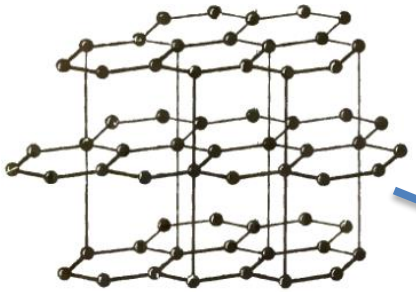
Рамановские спектры

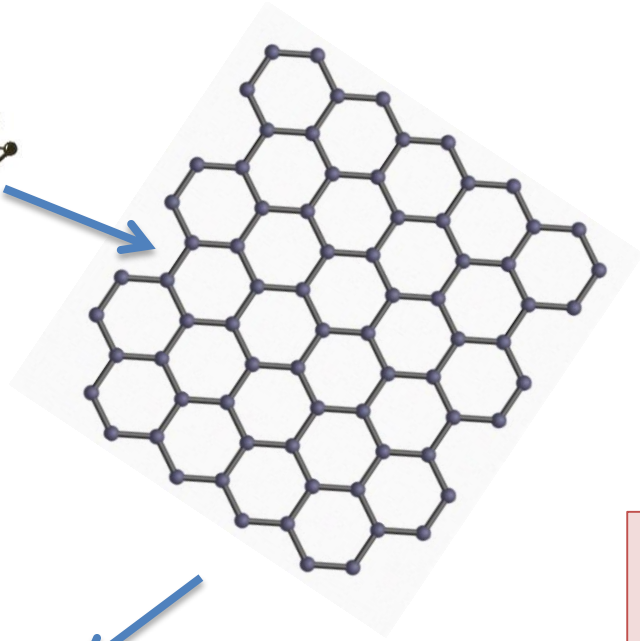
Допамин	Адреналин	Анальгин	Метилено-вый синий	Оксид графена
394	485	601	447	1352
749	530	778	498	1580
946	847	998	771	
1286	1054	1354	860	
1617	1470	1628	1396	
2964	2893	2931	1626	
3337	2944	3069		

Объект исследования



Графен





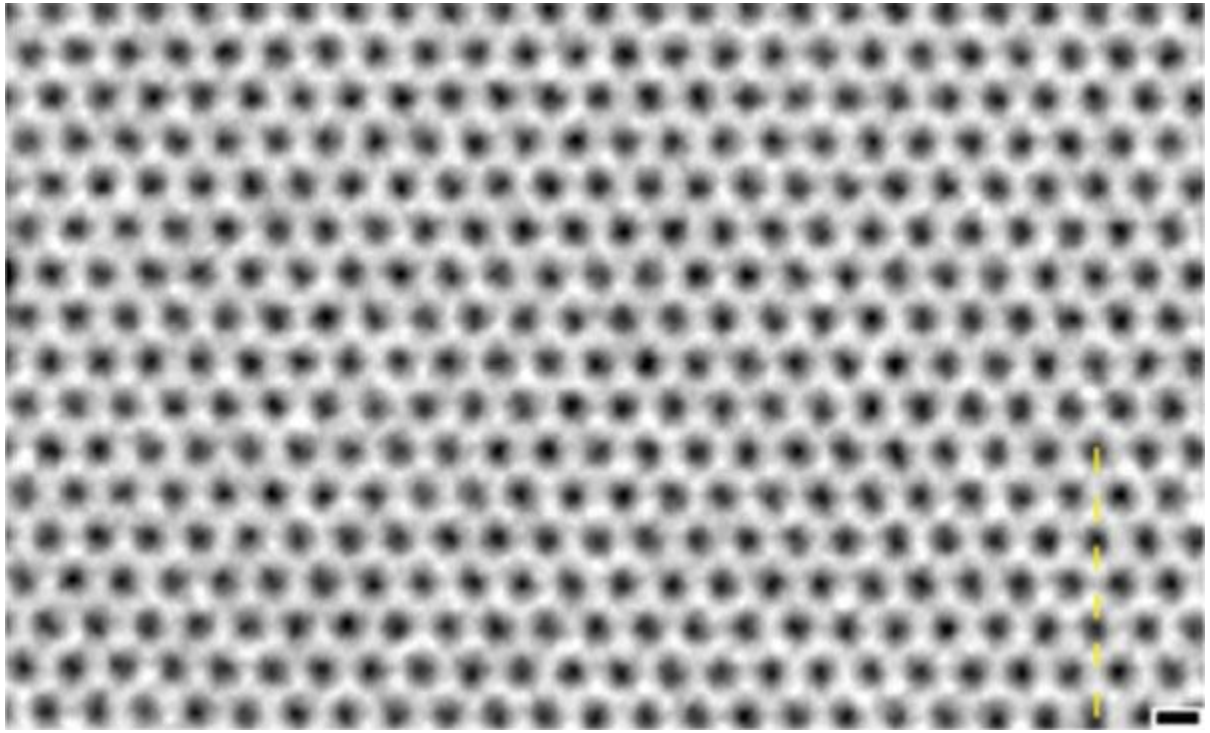
2004 г. – Андрей Гейм
Механическое расщепление графита

Производные графена и нанокомпозиты на основе этих материалов

Методы получения:

- эксфолиация (микромеханический)
- эпитаксиальный рост

Структура графена

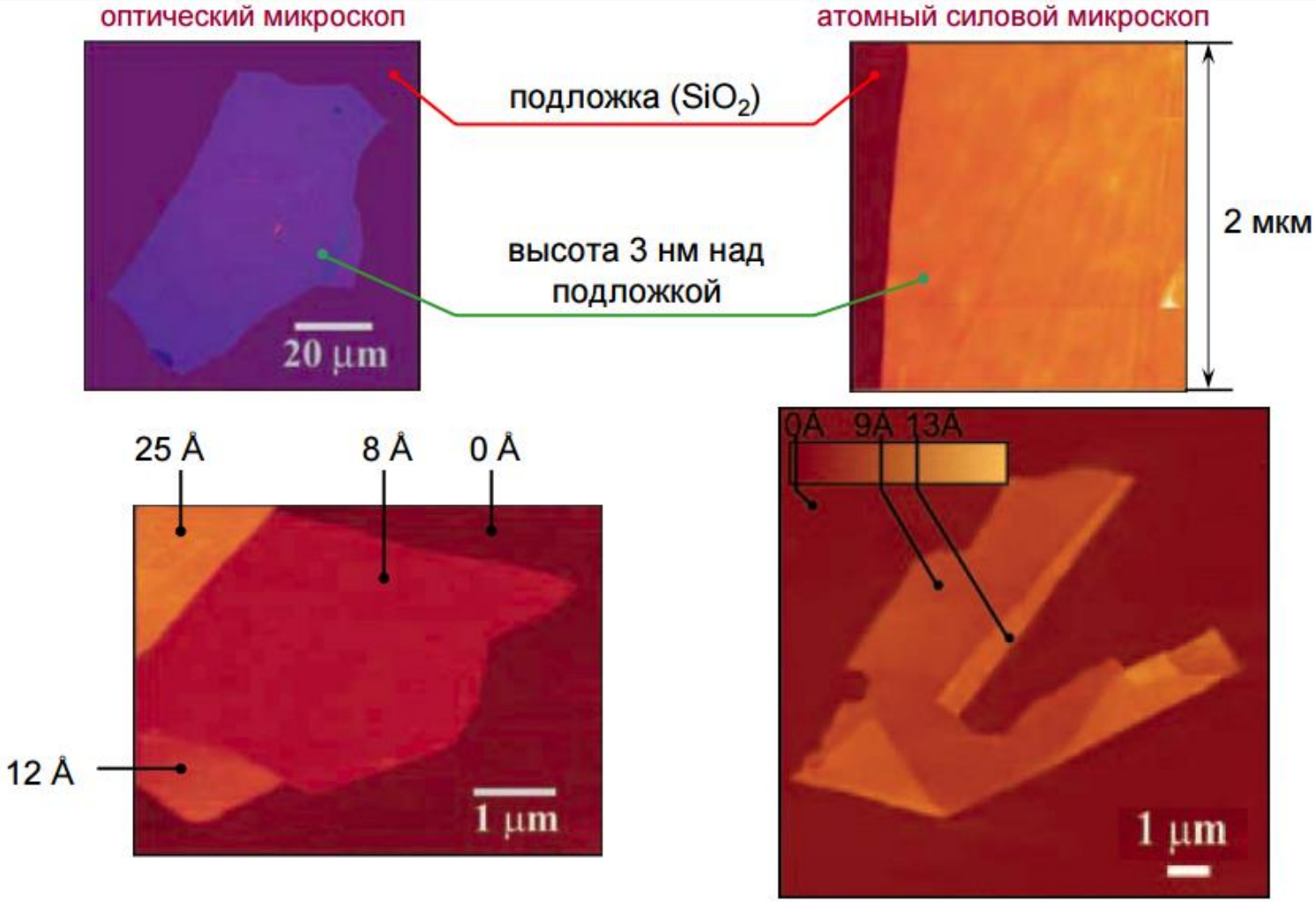


sp^2

Микрофотография высокоразрешающей (разрешение до 1Å) электронной микроскопии с низкой энергией электронов (80 кВ) для прямого наблюдения за отдельными атомами и дефектами в кристаллической решетке графена.

Длина масштабной линейки 2Å.

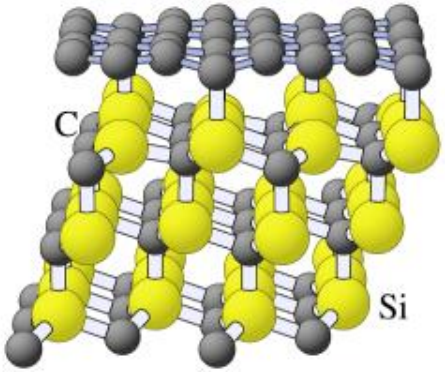
Эксфолиация графита

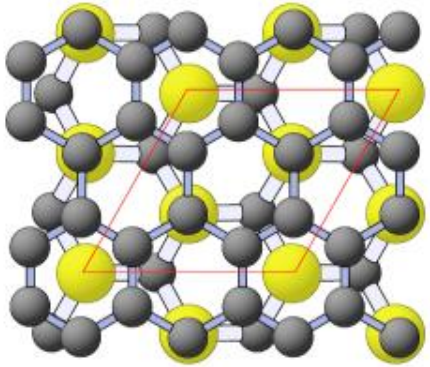


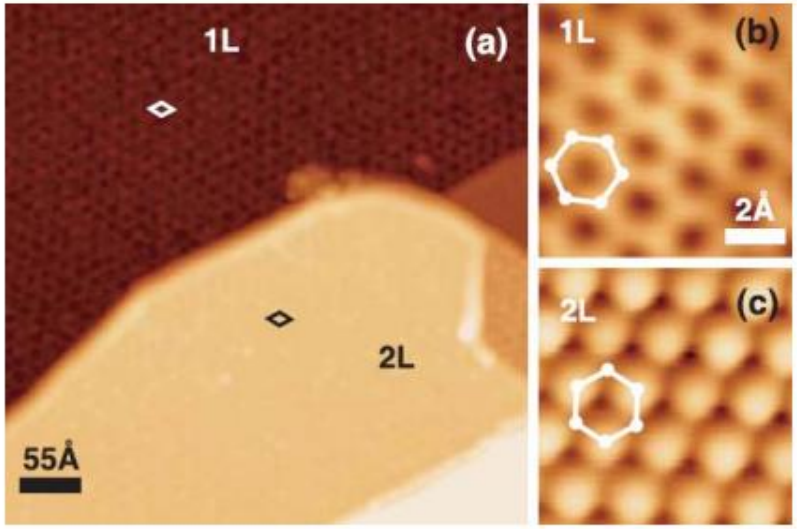
K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004)

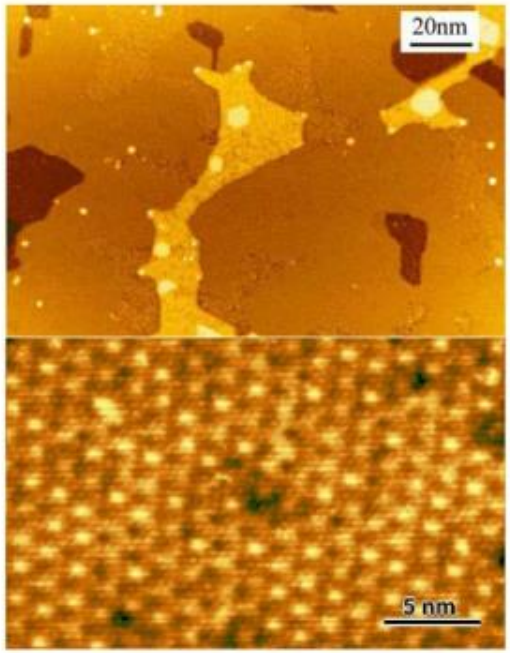
Эпитаксиальный рост

При нагревании SiC до 1300°C в сверхвысоком вакууме происходит сублимация кремния, в результате чего на поверхности кристалла образуются слои графена









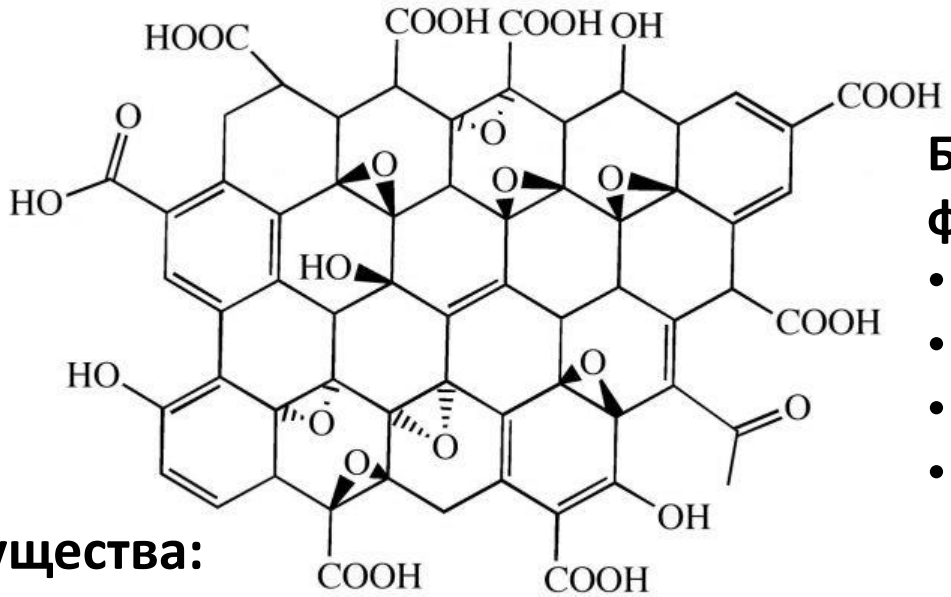
W.A. de Heer et al., Solid State Comm. 143, 92 (2007)
V.W. Brar et al., Appl. Phys. Lett. 91, 122102 (2007)

Производные графена

Графен

- Оксид графита
- Оксид графена
- Восстановленный оксид графена
- Графеновые материалы

Оксид графена



Большое количество функциональных групп:

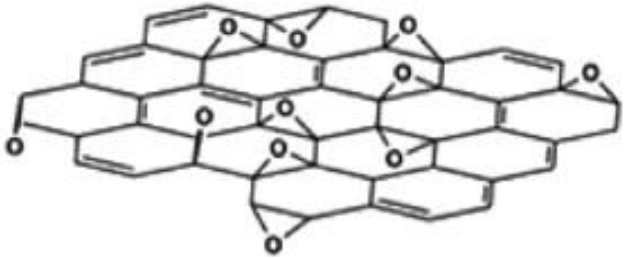
- гидроксильных (-OH)
- карбонильных (-CH=O)
- карбоксильных (-COOH)
- эпоксидных (-O-)

Преимущества:

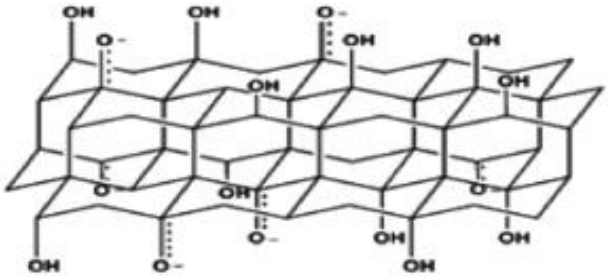
- Прост в получении химическими методами
- Легкость химической модификации
- Возможность направленной модификации
- Высокая уд. площадь поверхности
- Сорбционные свойства
- Афинность к полярным молекулам
- Биосовместимость
- Электронный транспорт

sp^2 и sp^3

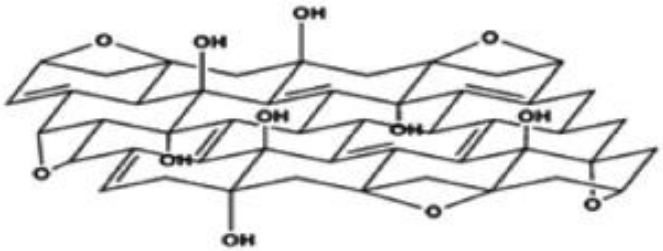
Модели структуры оксида графена



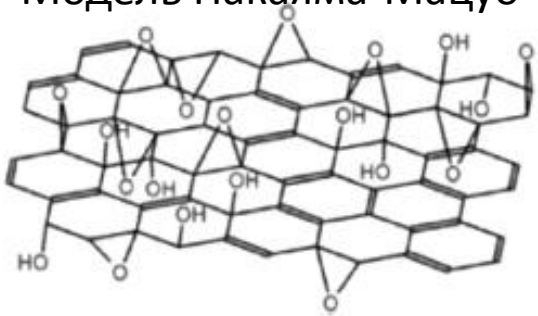
Модель Хофмана



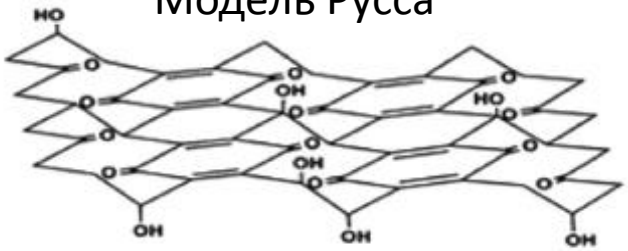
Модель Накаяма-Мацуо



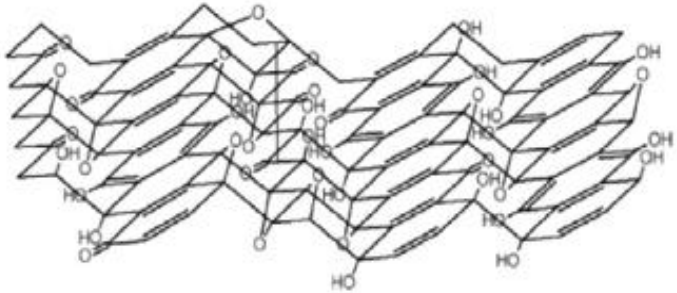
Модель Русса



Модель Лерфа-Клиновского



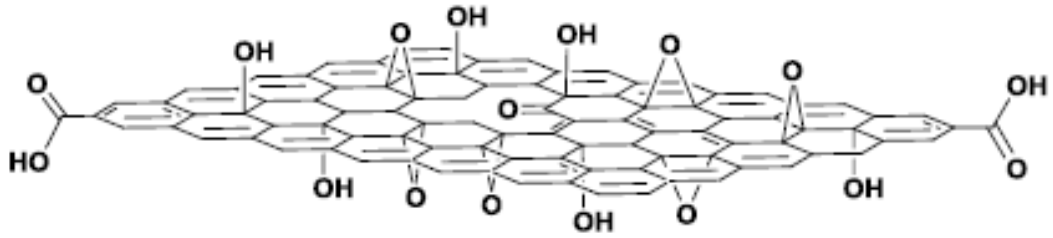
Модель Шольца-Бема



Модель Сабо

Методы синтеза оксида графена

Метод получения	Реагенты	Условия синтеза
Метод Броди	$KClO_3$, HNO_3, H_2O	60°C, 3-4 дня
Метод Штуденмайера	$KClO_3$ или $NaClO_3$, HNO_3/H_2SO_4, H_2O	1-2 дня
Метод Хаммерса	$0{,}5NaNO_3$, $3KMnO_4$, H_2SO_4, H_2O | H_2O_2	Сложные температурные условия, 4-5 ч
Модифицированный метод Хаммерса	$0{,}5NaNO_3$, $6KMnO_4$, H_2SO_4	Сложные температурные условия, 4-5 ч
Улучшенный метод синтеза (Тур и др.)	$6KMnO_4$, H_2SO_4/H_3PO_4 9:1, H_2O | H_2O_2	40°C, > 12 ч, не выделяется NO_2



Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials.// Shaobin Wang, Hongqi Sun, H.M. Ang, M.O. Tad. Chemical Engineering Journal. 226 (2013) 336–347

Синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса

1) 3г графита + 1,5г $NaNO_3$ + 69мл $H_2SO_{4(конц.)}$ |
t ≈ 0 – 4°C, перемешивание
→ формирование соединения внедрения в графит

2) + 9г $KMnO_4$ | t < 20°C, перемешивание
→ функционализация графеновых слоев (гидрокси-, эпокси-, карбоксигруппы)

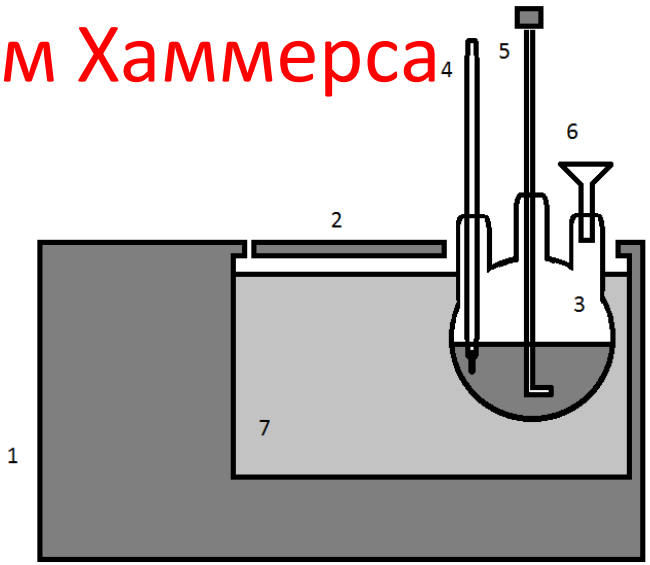
3) нагрев до t = 35°C
→ завершение процесса окисления

4) + 140мл H_2O | t < 70°C
→ процесс расщепления

5) + 200мл H_2O_2(3%)
→ восстановление избытка $KMnO_4$ и MnO_2

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$
$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$

6) разбавление H_2O, центрифугирование, промывание
→ суспензия коричневого цвета



Установка для синтеза оксида графена:
1 – программируемый термостат;
2 – крышка термостата;
3 – трехгорлая колба;
4 – термометр;
5 – механическая мешалка;
6 – стеклянная воронка;
7 – емкость с антифризом.

Синтез оксида графена улучшенным методом (Дж. Тур)

1) 180 мл $H_2SO_{4(конц.)}$ + 20 мл $H_3PO_{4(конц.)}$ + 1.5 г графита |
t = 25^0C, перемешивание
→ формирование соединения внедрения в графит

2) + 9г $KMnO_4$ | t < 20^0C, перемешивание
→ функционализация графеновых слоев (гидрокси-, эпокси-, карбоксигруппы)

3) нагрев до t = 40^0C, 12 часов
→ завершение процесса окисления

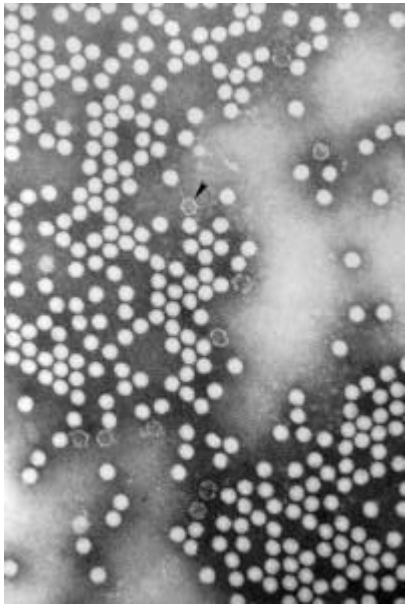
4) + 200 мл H_2O + 3 мл H_2O_2(30%) | t < 50^0C
→ процесс расщепления + восстановление избытка $KMnO_4$ и MnO_2

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$
$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2\uparrow + K_2SO_4 + H_2O$$

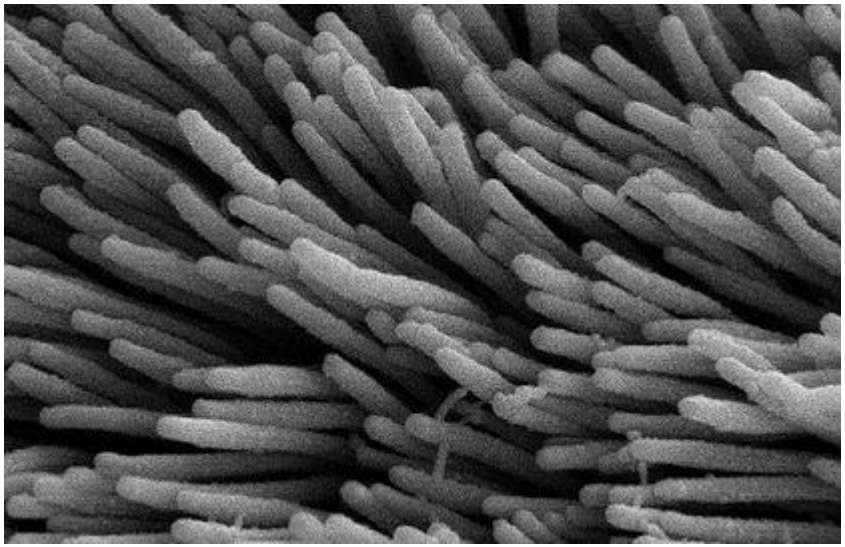
6) разбавление H_2O, центрифугирование,
промывание HCl, этиловым спиртом, дист. водой
→ суспензия желтого цвета

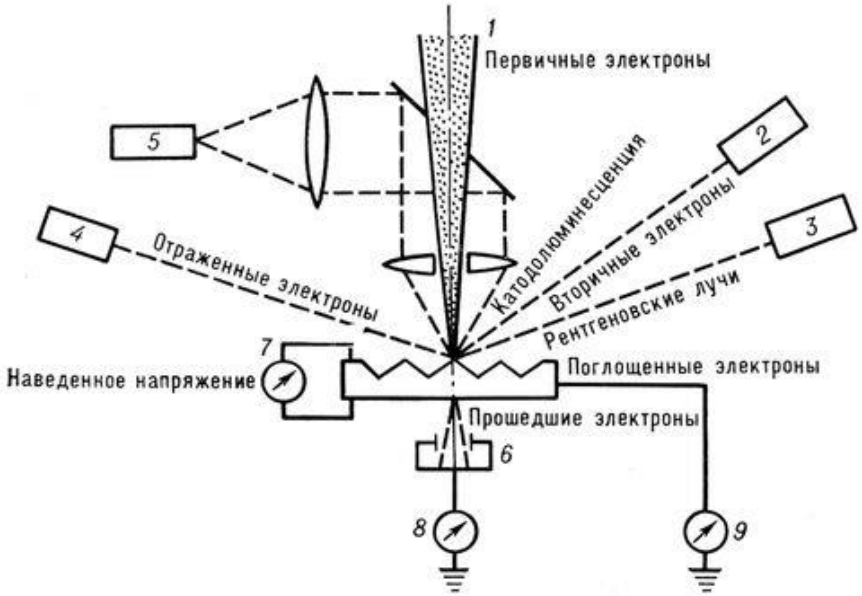
Improved Synthesis of Graphene Oxide // Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, James M. Tour. *ACSNano* **10** *(*2010*)*, 1021.

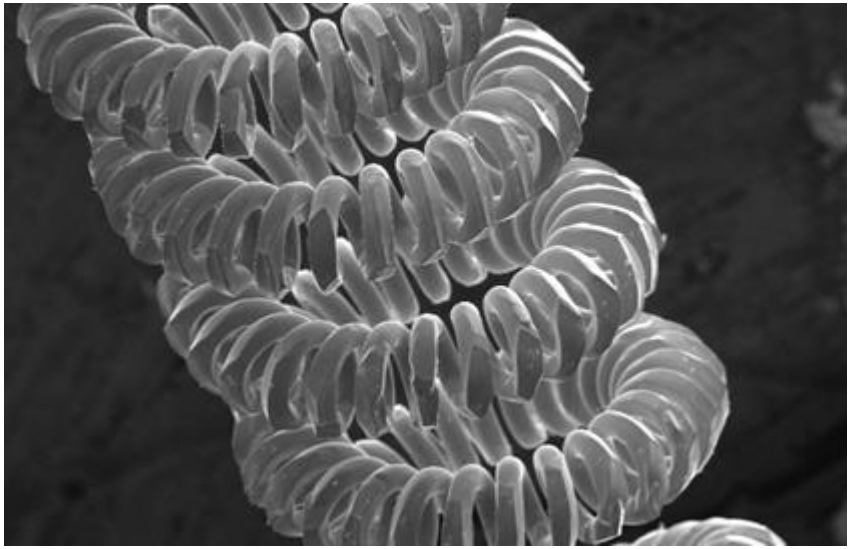
Просвечивающая электронная микроскопия



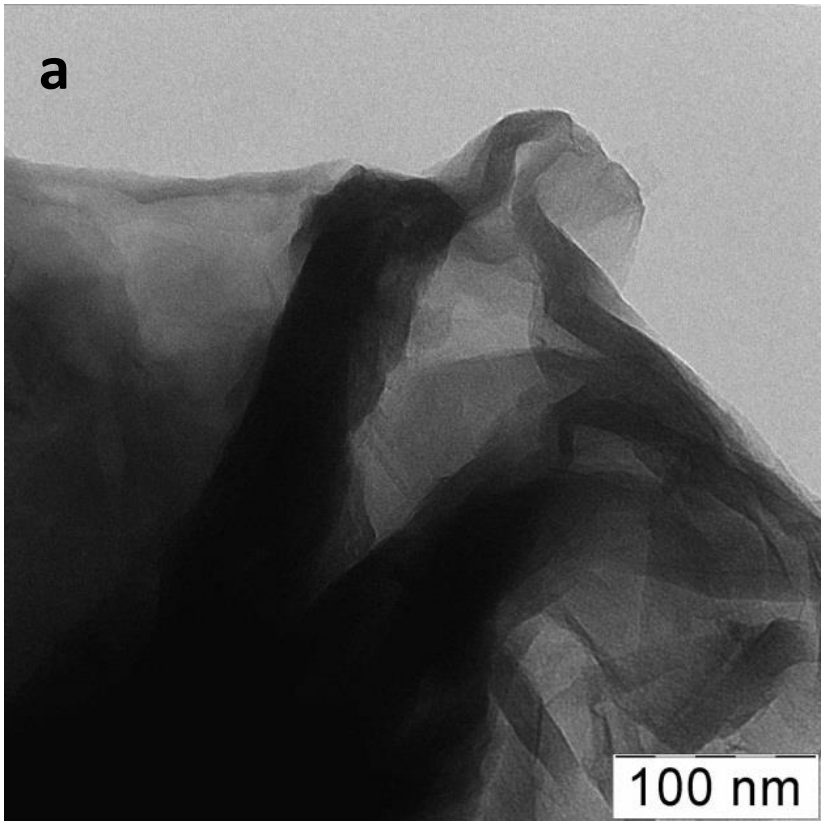
Сканирующая электронная микроскопия

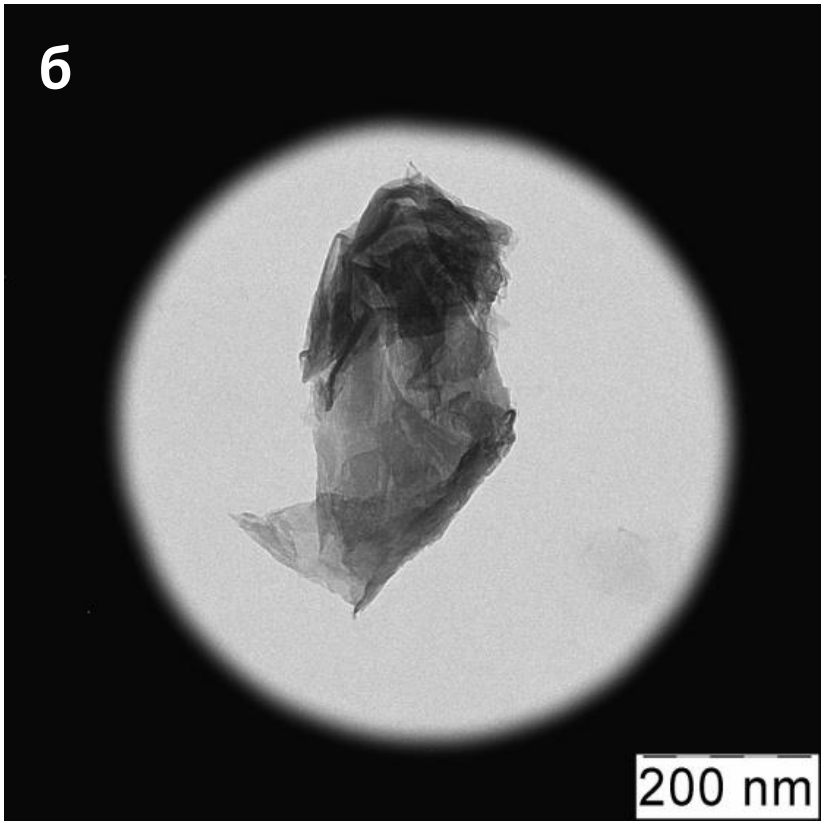






Характеризация оксида графена





Микрофотографии ПЭМ образцов оксида графена, синтезированных по модифицированному методу Хаммерса (а) и по улучшенному методу Тура (б).

Перспективность наноматериалов

Наноматериалы в целом и углеродные наноматериалы в частности находят применение в различных областях науки и производства, от медицинских технологий, экологического мониторинга, преобразования солнечной энергии и катализа до космических технологий и производства конструкционных материалов.

Каждый наноматериал обладает совокупностью особых механических, электрических и оптических свойств. Комбинируя их, ученые создают новые материалы с совершенно уникальными свойствами и внедряют их в виде новейших технологий в нашу повседневную жизнь, развитие промышленности, совершенствование уже известных методов очистки и переработки сырья.