

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Н. В. ФАДЕЕВА, Е. О. ТОКРАНОВА, А. В. БУЛАНОВА

ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОКОМПОЗИТОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2024

УДК 544.7(075)

ББК Г81я7

Ф152

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. П. П. П у р ы г и н,

канд. хим. наук, А. А. К о п ы л о в а

Фадеева, Наталья Витальевна

Ф152 Физикохимия наноструктур и нанокompозитов: учебное пособие /

Н. В. Фадеева, Е. О. Токранова, А. В. Буланова. – Самара: Издательство

Самарского университета, 2024. – 152 с.: ил.

ISBN 978-5-7883-2047-2

Содержит изложение разделов, посвященных наноматериалам: углеродные наноструктуры, металлополимерные нанокompозиты, бионанокompозиты, а также методам их исследования, поверхностным явлениям на наноматериалах (катализ, адсорбция). Издание предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям в области наноматериалов, физической химии, катализа, полимерной химии и может быть полезно при самостоятельном изучении учебного материала и подготовке к зачету и экзамену. Настоящее учебное пособие представляет собой конспект лекций по одноименному курсу, читаемых студентам химического факультета Самарского университета.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета.

УДК 544.7(075)

ББК Г81я7

ISBN 978-5-7883-2047-2

© Самарский университет, 2024

Оглавление

| | |
|---|------------|
| Введение | 4 |
| Глава 1. Нанокластеры, наноструктуры, нанокompозиты, наноматериалы | 5 |
| 1.1. Углеродные нанокластеры, наноструктуры и наноматериалы..... | 11 |
| 1.2. Металлополимерные нанокompозиты..... | 21 |
| 1.3. Бионаноструктуры, бионанокompозиты | 57 |
| Глава 2. Экспериментальные методы исследования нанообъектов | 74 |
| 2.1. Дифракция..... | 74 |
| 2.2. Масс-спектрометрия | 76 |
| 2.3. Микроскопия | 77 |
| 2.4. Спектроскопия | 93 |
| Глава 3. Поверхностные явления и катализ | 104 |
| Список использованной литературы | 127 |

Введение

Учебное пособие предназначено для студентов 4 курса специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и магистров 1 курса направления 04.04.01 «Химия».

В пособии «Физикохимия наноструктур и нанокompозитов» изложены основы материала по одноименному курсу. Содержание пособия полностью отвечает учебной программе дисциплины. Безусловным преимуществом является структурированность материала: данное издание содержит три главы, соответствующие основным темам курса.

Отбор теоретического материала, характер его изложения отражают многолетний опыт преподавания основ нанохимии студентам химического факультета Самарского университета. Рассматриваются основные понятия нанохимии, углеродные наноструктуры, металлополимерные нанокompозиты, бионанокompозиты, методы их исследования, поверхностные явления на наноструктурах. В каждом разделе представлен теоретический материал, необходимый как в рамках самостоятельного изучения материала, так и в рамках подготовки к зачету или экзамену.

Глава 1. Нанокластеры, наноструктуры, нанокompозиты, наноматериалы

Приставка *нано* подразумевает одну миллиардную часть чего-либо (10^{-9}). Активное изучение в области нанотехнологий и нанонауки началось в 1980-х гг. с разработки соответствующих методов получения наноструктур (например, фуллерены, кластеры металлов). В это же время были созданы средства наблюдения, исследования нанообъектов, такие как сканирующий туннельный микроскоп (Г. Бинниг и Г. Рорер, Э. Руска) и атомно-силовой микроскоп (Г. Биннинг и др.).

В диапазоне размеров от 1 до 100 нанометров меняются как физические, так и химические свойства любых соединений. Многообразие структур в наном мире определяет квантовый характер наносостояния и особые статистические законы, преобладающие на наноуровне. Наносистемы далеки от состояния равновесия вследствие наличия развитой поверхности. Положение атомов вблизи поверхности геометрически и физически отличны от положений в объеме кристалла и состав приповерхностного слоя не совпадает со стехиометрическим составом химического соединения [1].

Объединение атомов с размерами от 5 до 100 нм (содержит 103–108 атомов) представляет собой *наночастицу*. Сложное объединение нескольких атомов или молекул, размером от 1 до 5 нм (до 104 атомов) – *кластер* [2]. Подобные объединения являются основными «элементами» для формирования цепочки нанообъектов из наномира в макромир через микромир: *изолированные одиночные нанокластеры* → *Наносистемы* → *Наноструктуры* → *Наноматериалы* → *Нанопустройства* → *Нанотехнологии* [1].

Наносистема – материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, кооперация кото-

рых обеспечивает возникновение у объекта новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных эффектов и других явлений и процессов, связанных с проявлением наномасштабных факторов.

Наноструктура – совокупность наноразмерных объектов естественного или искусственного происхождения, свойства которой определяются не только размером структурных элементов, но и их взаимным расположением в пространстве.

Наноматериалы – вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов.

Наноустройства – микроскопическое устройство, созданное с помощью нанотехнологий.

Нанотехнология – совокупность методов и способов синтеза, сборки, структуро- и формообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, включая систему знаний, навыков, умений, аппаратурное, материаловедческое, метрологическое, информационное обеспечение процессов и технологических операций, направленных на создание материалов и систем с новыми свойствами, обусловленными проявлением наномасштабных факторов [2].

Нанокластеры классифицируют по способу получения (Суздаlev И.П. [3]), по различию линейных размеров и др.

Согласно первой классификации выделяют 2 группы:

1. Изолированные и слабо взаимодействующие нанокластеры (молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, углеродные кластеры и фуллерены, ван-дер-ваальсовы кластеры, коллоидные кластеры).

2. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и нанокompозиты, нанопленки и нанотрубки [1].

Классификация по различию в линейных размерах содержит:

0D – свободные и стабилизированные нанокластеры, квантовые точки, фуллерены;

1D – нанонити, наностержни, наноленты, нанотрубки;

2D – нанопластины, тонкие пленки, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, адсорбционные и самособирающиеся монослои и пр.;

3D – наночастицы, нанокompозиты и самоорганизующиеся нанообъекты.

Молекулярные кластеры металлов – многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металла, находящихся на расстояниях до 0.35 нм, допускающих прямое взаимодействие металл–металл. Металлический остов – цепи различной длины, полиэдры, разветвленные циклы и их комбинации, а ядро кластера включает более двух атомов.

Молекулярные лигандные кластеры металлов формируются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе, наиболее распространены методы конденсации и восстановления комплексов металлов. Ядро в кластерах металлов может включать от единиц до нескольких тысяч атомов и такие образования (M_mL_n) подразделяют на: малые ($m/n < 1$) до 12 атомов; средние ($m/n \approx 1$); большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m \gg n$) более 150 атомов. В качестве лигандов могут выступать как отдельные (H, Cl, Br и др.), так и группы атомов или молекулы (NO, CO, арены, олефины и др.) [2].

Газовые безлигандные кластеры – кластеры алюминия, щелочных металлов, ртути, переходных металлов, обычно стабильны в вакууме и их получают испарением с поверхности твердого тела или

жидкости; с помощью сверхзвукового сопла или газовой агрегации [1].

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах. Они имеют размеры 1–100 нм и могут в течение длительного времени находиться в жидкой фазе без осаждения и коагуляции. Это осуществляется благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. Коллоидные кластеры могут быть: гидрофильные (лиофильные) и гидрофобные (лиофобные). Первые могут образовывать прочные сольватные комплексы с молекулами адсорбированного растворителя. Типичные представители лиофильных кластеров – оксиды железа, кремния и других металлов. Поверхность коллоидных кластеров для предотвращения агрегации пассивируют поверхностно-активными веществами (ПАВ) или лигандами (например, органилфосфины, тиолы, фенантролин).

Микро- или наноэмульсии – изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей, также относятся к коллоидным наносистемам. Микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми (масло в воде) или обратными (вода в масле). Последние применяют для образования твердых нанокластеров, например, кластеры Pd, Pt, Rh, Ir (3÷5 нм) и биметаллические кластеры. Реакции осаждения в микроэмульсиях позволяют получить кластеры оксидов, карбонатов, сульфидов металлов, из которых могут образовываться двумерные и трехмерные наноструктуры [2].

Твердотельные нанокластеры получают путем различных превращений в твердой фазе: химических, фотохимических (например, облучение халькогенидов серебра) и механохимических реакций (используются шаровые и планетарные мельницы, вещество измельчается и создаются химически активные поверхности, что позволяет получить новые сплавы и интерметаллиды металлов при температурах ниже температуры плавления), спекания (например,

реакция термического разложения оксалата железа), переходах аморфной фазы в кристаллическую, под действием высоких давлений со сдвигом [1, 2].

Матричные нанокластеры – кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации. В зависимости от размера и свойств поверхности пор матрицы можно варьировать размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей. Выделяют несколько направлений их синтеза:

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов (совместная конденсация большого количества инертного газа, например, аргона и кластеров металла).

2. Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров и позволяют получать организованные наноструктуры.

3. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора, как с применением растворов (путем пропитки матрицы солями и комплексами металла с проведением последующих реакций), так и твердотельных реакций. Например, получение нерастворимых нанокластеров гидроксида железа на стенках пор полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола.

4. Молекулярные нанокомпозиты – супрамолекулярные наноструктуры на основе полимеров (блок-сополимеров и гибридных сополимеров) и биополимеров (например, белки и полинуклеотиды).

Нанокомпозиты – продукт сочетания хотя бы двух разнородных материалов с выраженной границей раздела фаз, причем по крайней мере хотя бы один из них должен иметь нанометровые (1-100 нм) размеры не менее чем в одном направлении.

Наноккомпозиты, по сравнению с обычными композитами, обладают более легким весом благодаря низкому содержанию наполнителя; низкой стоимостью; улучшенными свойствами (механические, термические, электрические, оптические и др.) [4].

Полимерный наноккомпозит – двухфазный материал, в котором органическая и неорганическая фазы распределены в друг друга на наноуровне [4].

Выделяют следующие пути синтеза наноккомпозитов:

1. «Сверху-вниз» – измельчение крупных частиц до наноразмера.
2. «Снизу-вверх» – сборка наночастиц из отдельных атомов (или ионов с последующим восстановлением) до наночастиц необходимого размера в присутствии полимерной матрицы или ее прекурсора.

Используя наиболее распространенный метод «снизу-вверх», исследователь может, варьируя состав и свойства исходных компонентов, предсказать, задать характеристики синтезируемых наночастиц, прогнозируя условия зарождения и роста их на всех стадиях.

Данная стратегия обеспечивает получение гибридных наноккомпозитных материалов и охватывает путь от молекулярных прекурсоров или наностроительных блоков заданной структуры до конечных продуктов в форме частиц, волокон, пленок, монолитов.

В настоящее время особое внимание при синтезе наноккомпозитов отводится присутствию в них биологически активных частиц. Взаимодействие биополимеров с наночастицами имеет важнейшее значение в ферментативном катализе, биосорбции и др. Для этого применяют природные или синтетические белки и полисахариды, биоразлагаемые сложные полиэфиры, альгинаты, декстраны, гидроксиапатиты, хитозан и др.

Для получения наночастиц широко распространены биосинтетические методы как сравнительно простые, эффективные и реализующие на всех стадиях принцип «зеленой» химии. Растительные

биомассы и экстракты восстанавливают ионы металлов в массе и при внеклеточном получении *нанобиокомпозитов*. При этом высокомолекулярные компоненты биомасс одновременно стабилизируют формирующиеся наночастицы.

Золь-гель процесс позволяет получать биотехнологически важные ферменты, ферментные электроды, биосенсоры, компоненты биоактивных оптических датчиков, инкапсулирующие объекты для доставки лекарств и т.п. Используемые органические полимеры в большинстве случаев являются биотолерантными. Например, мягкие условия гидролиза и конденсации-полимеризации мономерных алкоксидов металлов, а также умеренные температуры процесса позволяют на стадии формирования матрицы захватывать в ловушку белки без их денатурации. Создавая подобные покрытия поверхности металлических имплантов, достигается их интеграция в костную ткань и связывание с ней [4].

Наноматериалы в основном характеризуются такими параметрами как дисперсность (размер наночастиц) и морфология (форма наночастиц). Они определяются размерностью, степенью анизотропии, формой, удельной поверхностью материала.

В зависимости от состава наноматериалы делят на органические (полимерные и биологические наноструктуры), неорганические (керамика, металлы и сплавы) и органо-неорганические (металлорганические и металлполимерные) [1].

1.1. Углеродные нанокластеры, наноструктуры и наноматериалы

Кластеры углерода (C_n) – это кластеры с сильной атомной связью, атомы углерода образуют кластеры легче, чем другие элементы периодической системы. Выделяют малые ($n < 20$) кластеры и фуллерены ($n > 20$).

Следует отметить, что только наноуглерод способен создавать фуллерены – единственную простую молекулярную форму во всей нанохимии.

Фуллерены

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода. Семейство фуллеренов включает целый ряд атомных кластеров, представляющих собой построенные из атомов углерода замкнутые выпуклые многогранники с пяти- и шестиугольными гранями. В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в sp^2 -гибридном состоянии, образуя сферическую сопряженную ненасыщенную систему (рис. 1) [2].

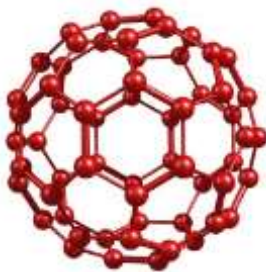


Рис. 1. Структура молекулы фуллерена C_{60} [1]

Фуллерены взаимодействуют с металлами, фтором и формируют большое количество соединений. *Эндоэдральные* фуллерены содержат атом металла внутри фуллерена (например, $La@C_{82}$, $Sc_3N@C_{80}$), а *экзоэдральные* – обладают функциональными группами на внешней поверхности каркаса молекулы. Фуллерены замещения содержат один или несколько атомов металла вместо атомов углерода каркаса молекулы фуллерена [1].

Также к фуллеренам могут быть присоединены атомы водорода, галогены, органические радикалы, полимерные цепи. Максимальное количество заместителей, которое можно присоединить к C_{60} без разрушения углеродного каркаса, составляет 48.

Фуллерены имеют широкий спектр применений от молекулярной электроники (фотосенсоры, солнечные батареи) до биомедицины. В конденсированной фазе фуллерены и их производные представляют собой полупроводники *n*-типа. Они хорошо поглощают излучение в УФ и видимой области, проявляют высокие электроакцепторные способности. Биомедицинские применения фуллеренов, в качестве противомикробных и противовирусных средств, агентов для фотодинамической терапии, средств доставки лекарств также представляют большой интерес [5, 6].

Фуллерены получают преимущественно электродуговым, а также электроннолучевым или лазерным распылением графита в атмосфере гелия. Получаемая сажа конденсируется на холодной поверхности реактора, собирается и обрабатывается в кипящем органическом растворителе (например, толуоле, бензоле, ксилоле). После выпаривания раствора образуется черный конденсат. Он состоит (10–15%) из смеси C_{60} (преобладает над C_{70}), C_{70} и высших фуллеренов (C_{84} , C_{76} и C_{78}), соотношение между которыми может изменяться в зависимости от параметров синтеза.

Наиболее исследуемым фуллереном является C_{60} . Его молекула, в которой все атомы эквиваленты вследствие высокой симметрии, имеет сферическую форму с расстоянием от центра до ядер атомов около 0,36 нм и ван-дер-ваальсовым радиусом около 0,5 нм. C_{60} образует молекулярный кристалл, в котором молекулы находятся в узлах кубической гранецентрированной решетки – трехслойной плотнейшей шаровой упаковки [2].

Фуллериты

Фуллериты – твердое состояние фуллеренов – молекулярные кристаллы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между молекулами. Фуллериты (рис. 2) можно получить в результате выпаривания, например, толуольных фуллереновых экстрактов, получаемых при выделении фуллеренов из сажи после электродугового синтеза [2].

Фуллерит C_{60} является полупроводником и наиболее исследованным соединением. Его молекулы формируют трехслойную упаковку и способны к реориентациям (вращению), которое размораживается с увеличением температуры.



Рис. 2. Структура фуллерита C_{60} [2]

Фуллериты являются достаточно термически и химически устойчивыми. В инертной атмосфере до 1200 К они остаются стабильными, а в присутствии кислорода и температуры 500 К – наблюдаются процессы окисления. Присутствие следовых количеств растворителей способствует химической деструкции фуллерита. Они достаточно легко растворяются в сероуглероде и неполярных ароматических растворителях [7, 8]. Также из них могут быть получены под действием света, давления или облучения электронами различные олигомеры и полимерные фазы.

Особенность фуллеритов заключается в наличии межмолекулярных пустот, в которые могут быть внедрены такие металлы как натрий, цезий, калий, кальций, магний, барий, стронций и другие [9]. Сформированные *фуллериды* обладают сверхпроводящими свойствами при температурах до 20-40 К. На сегодняшний день максимальная температура для фуллеридов при нормальном давлении составляет 33 К для Cs_2RbC_{60} , а для Cs_3C_{60} при давлении 15 кбар достигает 40 К.

Графен

Графен [10] – двумерный атомный кристалл, состоящий из атомов углерода выстроенных в гексагональную решетку (рис. 3).

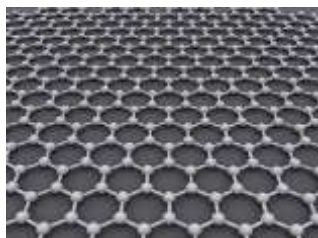


Рис. 3. Идеальная кристаллическая структура графена [2]

Гейм А. и Новоселов К. получили графен из графита методом «липкой ленты» или микромеханическим расслоением, с последующим растворением тонких слоев и переносом графеновых фрагментов на кремниевую подложку.

Также есть и другие способы, из которых можно выделить: эпитаксиальный рост при термическом разложении карбида кремния и на металлических поверхностях, химическое раскрытие нанотрубок, химическое расслоение графита.

К настоящему времени получены две кристаллически упорядоченные химические модификации графена:

1. графан – к каждому атому углерода присоединен один атом водорода;
2. фторграфен – к каждому атому углерода присоединен один атом фтора.

Оба кристаллических материала являются изоляторами с широкой запрещенной зоной, устойчивыми при комнатной температуре [1].

В графене реализуется баллистический (практически без рассеяния) транспорт электронов, на характеристики которого подложка и окружающая среда практически не влияют. Он может подвергаться различным механическим деформациям (растяжение, сжатие и др.). Подобное воздействие оказывает сильное влияние на элек-

тронную структуру графена. Он механически прочен, и очень эластичен, прикладываемые натяжения и соответствующие псевдомагнитные поля могут приводить к открытию заметных щелей в энергетическом спектре, таким образом, создавая новое неисследованное направление в электронике: деформационная инженерия электронной структуры и валлейтроника [1].

Двухслойный графен

Два слоя графена укладываются в берналовскую укладку, когда только половина атомов углерода имеет соседей в соседнем слое, а вторая половина их не имеет и проецируется прямо в центры шестиугольников соседнего слоя (рис. 4).

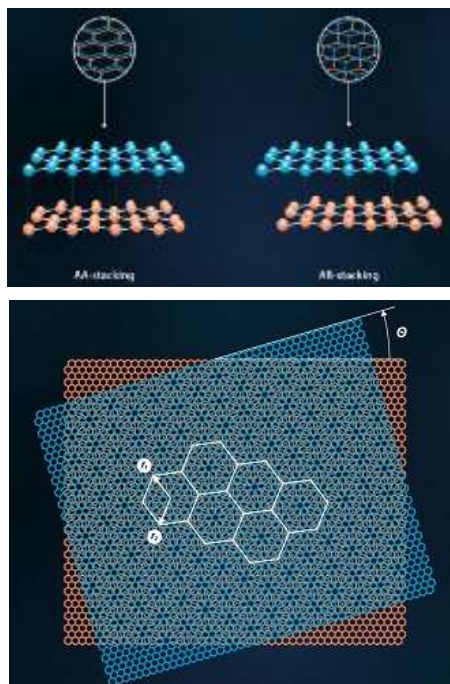


Рис. 4. Двухслойный графен. Тип AA – узлы кристаллической решетки слоев графена находятся точно друг под другом. Тип AB – второй слой графена развернут на 60° относительно первого. Третий тип двухслойного графена – подкрученный. Белым цветом выделены границы суперячеек (ячеек муара) [11]

В двухслойном графене получаются квазичастицы нового типа – *массивные хиральные фермионы*, которые не имеют аналогов в квантовой электродинамике. Шириной запрещенной зоны можно управлять с помощью электрического поля, приложенного поперек слоев [1].

Графен также можно химически модифицировать. Края графеновых фрагментов являются наиболее реакционноспособными, однако можно добиться полной или частичной функционализации. Например, графен может быть гидрирован до графана [2].

Графен применяют для создания газовых барьеров и тензодатчиков, полевых транзисторов, интегральных микросхем, проводящих покрытий для солнечных батарей и жидкокристаллических дисплеев, композитных материалов; для очистки от радиоактивных загрязнений и пр. [1]

Углеродные нанотрубки

Углеродная нанотрубка (УНТ) – полая цилиндрическая структура с диаметром от 1 до десятков нм и длиной несколько микрон. На настоящий момент подобные структуры синтезированы для нитрида бора, карбида кремния, оксидов переходных металлов.

Нанотрубки могут иметь однослойную и многослойную структуру.

Однослойные УНТ – свернутая в цилиндр графеновая плоскость, каждый атом углерода которой связан с тремя соседними ковалентными связями и находится в sp^2 -гибридизации. pz -орбитали, участвующие в формировании ван-дер-ваальсовых взаимодействий, располагаются перпендикулярно графеновой плоскости.

Структуру УНТ можно описать как результат встраивания колец в молекулу C_{60} . Существуют три конфигурации УНТ: *креслообразная* – замыкающую полусферу можно получить «разрезанием» C_{60} перпендикулярно оси пятого порядка; *зигзагообразная* – перпендикулярно оси третьего порядка и *хиральная* (рис. 5).

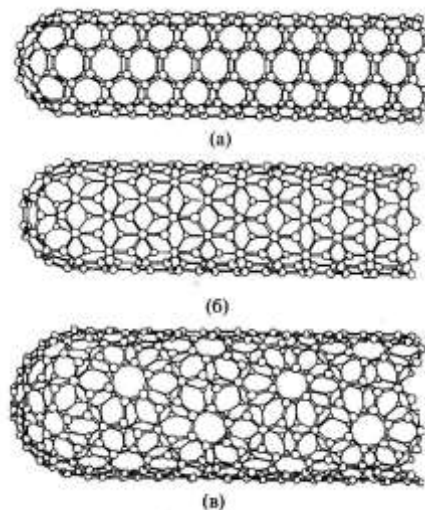


Рис. 5. Креслообразная (а), зигзагообразная (б), хиральная (в) структуры углеродной нанотрубки [1]

Многослойные УНТ обладают структурой типа русской матрешки (совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок), совокупность вложенных цилиндрических шестигранных призм в сечении и свиток (рис. 6).

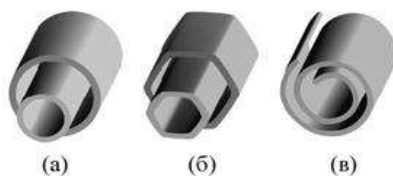


Рис. 6. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: русская матрешка (а), шестигранная призма (б), свиток (в) [3]

Сопротивление прямолинейного участка однослойной нанотрубки составляет 10 кОм без нагрузки. Повышение сопротивления в 100 раз достигается при изгибе нанотрубки на угол 105° . В металлическом состоянии проводимость УНТ превышает плотность тока

через медный провод в тысячу раз. Для многослойных нанотрубок проводимость внешней оболочки описывается баллистическим механизмом, а внутренних слоев носит диффузионный характер.

Модуль Юнга однослойной УНТ равен 1280 ГПа (сталь до 1800 ГПа). Углеродная трубка ~ 10 раз жестче стали. Ее стенки состоят из правильных шестиугольников, которые при изгибе деформируются, но не рвутся. Предел прочности на разрыв однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа (сталь 2 ГПа). Многослойная УНТ диаметром 200 нм имеет модуль Юнга 600 ГПа и предел прочности достигает 7 ГПа [1].

Вначале УНТ синтезировали электродуговым способом, подобно фуллеренам. Однако это приводило к смесям однослойных и многослойных нанотрубок. Метод был разработан Кретчмером и заключался в следующем: дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми стенками при давлении буферного газа (He или Ar) около 500 Торр. Межэлектродное пространство поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм) за счет подвижного расходуемого анода. При токе 100 А и напряжении на электродах 25-35 В температура плазмы в межэлектродном пространстве достигает значений 4000 К. За счет конвекции атомы углерода уносятся в более холодную область плазмы, где часть из них образует нанотрубки. Отсутствие катализатора приводило к получению многослойных трубок с внутренним диаметром от 1 нм до 3 нм и внешним диаметром от 2 до 25 нм. Применение катализатора, например, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cr*, *Pd* способствовало формированию однослойных УНТ с диаметром от 0,79 нм [1].

Затем был предложен метод *лазерной абляции* графита в присутствии частиц металла (Co, Ni), выступающих в качестве катализатора. Так были получены с большим выходом в основном одностенные нанотрубки с узким распределением по диаметрам. В этом способе используется неодимовый лазер с длительностью импульса

8 нс и активным пятном на графитовом стержне – 1,6 мм. Синтез нанотрубок с заданными свойствами осуществляется благодаря чувствительности характеристик УНТ к параметрам лазерного облучения. Лазер может быть заменен сфокусированным солнечным светом на нагретую до 1200°C графитовую мишень [1].

Еще одним способом является *каталитическое разложение углеводородов* на поверхности металлического катализатора. Керамический тигель заполняют катализатором (высокодисперсный металл), помещают в трубчатую печь при температуре 700-1000°C и продувают смесью газообразного углерода и буферного газа. Если поры подложки заполнены кластерами металла, совпадающими с размерами пор, то диаметр УНТ, образующихся на поверхности катализатора, становится близким к размеру кластера и соответственно диаметру пор. Таким образом, например, получают ориентированные УНТ относительно поверхности пористого кремния как наиболее употребляемого материала в микроэлектронике [1].

В последнее время развиваются наиболее коммерчески перспективные подходы, основанные на *осаждении из газовой фазы*. Они основаны на термическом разложении углеродсодержащих газов, таких как монооксид углерода, низшие углеводороды и спирты или более сложные молекулы, на каталитических наночастицах металлов, приводящих к зарождению нанотрубок и, в дальнейшем, их росту «с основания». Этим способом получают плотные линейно ориентированные массивы нанотрубок толщиной до миллиметров с возможностью контроля типа образующихся УНТ.

Для получения одиночных нанотрубок применяют поверхностно-активные вещества и даже комплексы нанотрубка–ДНК [2].

УНТ обладают уникальными свойствами (электрическими, механическими и пр.), что расширяет возможности применения. Их используют для создания диодов и полевых транзисторов, сверх-

прочных композиционных материалов, топливных элементов, химических газовых сенсоров [1], игл в атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопиях, полупроводниковых гетероструктур, плоских дисплеев.

Также разрабатываются технологии применения УНТ в биомедицине и криминалистике [2].

1.2. Металлополимерные нанокompозиты

Современные представления о синтезе наночастиц основаны на принципах, выдвинутых Дж. Туркевичем. Процесс обладает многостадийностью: нуклеация, рост, агломерация [12] и лимитируется прецизионным контролем за нуклеацией, ростом зародыша и эффективным подавлением агломерации [13-16].

Выделяют следующие основные методы получения: химические, физико-химические, золь-гель, термические. Рассмотрим перечисленные подходы.

Химические методы восстановления

Метод жидкофазного химического восстановления, разработанный М. Фарадеем [17], до сих пор является весьма распространенным для синтеза металлических наночастиц. Этот метод получил развитие Дж. Туркевичем, который впервые реакцией цитратного восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ провел воспроизводимый синтез наночастиц золота (20 нм).

В настоящее время известны диборановый способ получения нанокластеров $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (1,4 нм), стабилизированных фосфиновыми лигандами, и переходных металлов, стабилизированных тетрабутиламмонием и полиоксанионом; полиольный способ (восстановления спиртами) [18-23] с применением поливинилпирролидона [24, 25], поливинилового спирта и др. как стабилизаторов; восстановление солей металлов муравьиной кислотой, формиатом натрия, СО, формальдегидом и бензальдегидом [26].

Химическое восстановление базируется на смешении восстанавливающего агента с солью металла-предшественника в присутствии стабилизирующих агентов, таких как лиганды, сурфактанты, полимеры, которые предотвращают агрегацию частиц (рис. 7). Данная методология обеспечивает возможность прецизионного контроля над стадией роста наночастиц, узкое распределение их по размерам и управление морфологией, эффективную пассивацию поверхностных состояний наночастиц [27, 28].

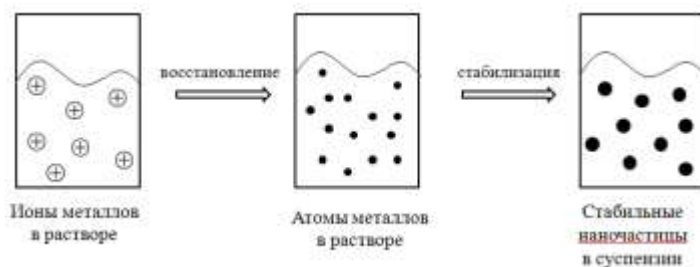


Рис. 7. Формирование наночастиц металлов при химическом восстановлении [4]

Следующие восстанавливающие агенты в основном применяются в процессе: натрий борогидрид (NaBH_4), литийалюмогидрид (LiAlH_4 , сильнее NaBH_4 вследствие более слабых связей Al-H в сравнении с B-H), гидразингидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), цитрат натрия (функция восстановителя и стабилизатора), этиленгликоль, аскорбиновая кислота, аминокислоты (сила восстановителя понижается с повышением числа алкильных заместителей при азоте: $\text{H}_3\text{N}^+\text{BH}_3 > \text{H}_2\text{MeN}^+\text{BH}_3 > \text{HMe}_2\text{N}^+\text{BH}_3 > \text{Me}_3\text{N}^+\text{BH}_3$ [29]), полимеры и др.

Процесс химического восстановления зависит от условий проведения реакции: природы окислительно-восстановительной пары, концентрации, температуры, pH среды и т.д. Рассмотрим основные факторы восстановительного процесса:

1. Природа восстанавливающего реагента. Для синтеза анизотропных структур применяют восстановители средней силы. При

восстановлении нитрата серебра в присутствии NaBH_4 образуются наночастицы усеченной октаэдрической формы, а в случае 1,2-гексадекандиола – экосаэдрической [30]. Наночастицы золота стержнеобразной, прямоугольной, кубической структуры или диски серебра получают процедурой затравки *in situ*. Она состоит во введении сильного восстановителя в реакционную среду, содержащую восстанавливающий агент средней силы [31].

2. Концентрация восстанавливающего агента. Большой избыток восстановителя способствует управлению формой [32–34] и размером [35, 36] наночастиц меди. На параметры наночастиц золота, чем на их морфологию, в основном влияет концентрация цитрата [37] или железистоаммонийного цитрата [38].

3. Температура. Лимонная кислота, полимеры (поливиниловый спирт), легко окисляемые растворители (спирты) при комнатной температуре показывают слабые восстановительные свойства по отношению ко многим металлоорганическим прекурсорам, а при повышенных температурах ситуация меняется [39–42]. В зависимости от редокс-потенциалов восстановителя и иона металла необходимая температура реакции может существенно варьироваться.

В общем, температура влияет как на восстановительную способность компонентов реакционной смеси, адсорбцию/десорбцию макромолекул и сурфактантов, стабильность образующихся комплексов, так и является важным фактором для регулирования гетерогенной/гомогенной нуклеации и нуклеации/роста. Показательным примером является химическое восстановление ионов Ag^+ в интервале температур от 0 до 55°C [43]. При низких температурах резко падает формирование и рост наночастиц, реакция протекает десятки часов и полученные наночастицы по форме и размерам неоднородны. В интервале 17–55°C повышалась скорость реакции, размер частиц увеличивался при 32°C – от 90 до

180 нм для длины грани нанопластин и от 25 до 48 нм для диаметра сферических частиц.

4. pH. Этот параметр влияет на размеры, форму и состав образующихся наночастиц. Например, наночастицы меди получают при pH равном 9.2-10.5. С повышением pH до 10.5 и 11 пик плазмонного резонанса смещается до 570 и 575 нм соответственно, т.е. получают наночастицы металлической меди с оболочкой из оксида меди [44]. Понижение pH приводит к росту интенсивности пика поглощения при 565 нм (характеристика наночастиц меди) [45], что свидетельствует об увеличении выхода наночастиц.

Восстановление in statu nascendi в полимерной матрице.

Препаративные методы получения наночастиц в большинстве случаев включают применение стабилизаторов, адсорбирующихся на поверхности, по причине кинетической нестабильности частиц. Агрегация наночастиц при стерической стабилизации предотвращается за счет адсорбции больших молекул полимеров или сурфактантов. Эффективность стабилизации макромолекулами выражают их протекторной величиной [46]. Для поли(N-винил-2-пирролидона), поливинилового спирта, поли(акриламида), поли(акриловой кислоты) и полиэтиленimina эта величина составляет 50.0, 5.0, 1.3, 0.07 и 0.04, соответственно. Кроме стерической стабилизации [47], макромолекула, как лиганд, может связываться с поверхностью частицы через гетероатомы [48]. В большинстве случаев, сначала образуется комплекс «полимер-металлический прекурсор», а затем происходит восстановление в среде полимерного темплата (шаблона). Например, основной стадией при синтезе дендример-темплата/Ag-нанокompозита является взаимодействие ионов Ag^+ с концевыми (терминальными) ОН-группами дендримера на основе 3,5-дигидроксобензилового спирта [49] (схема 1).

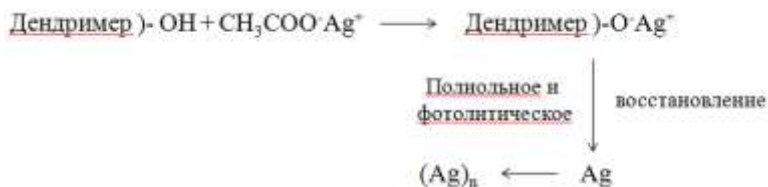


Схема 1. Получение дендример-темплат/Ag нанокompозита.

Установлено [50, 51], что с повышением генерации дендриме- ров имеет место их агрегация. Это создает «отпечатки» различного размера, в которых происходит рост металлических наночастиц. В случае широко применяемого восстанавливающего и стабилизиру- ющего агента – поли(4-винилпирролидона) (ПВПр) [52-54], протек- торный эффект обусловлен наличием свободной пары электронов атомов азота и кислорода в полярных группах ПВПр, за счет дони- рования которых на *sp*-гибридные орбитали ионов металла образу- ются комплексные ионы [55] (схема 2).

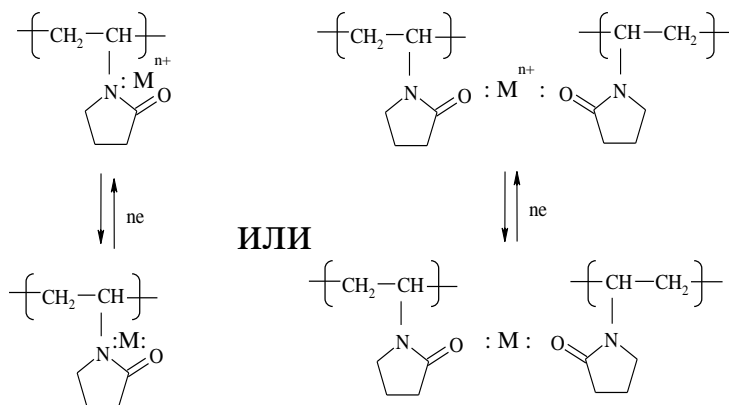


Схема 2. Комплексообразование ионов металлов с цепями ПВПр [4]

Формирующиеся комплексы могут индуцировать различные процессы нуклеации [56]. Молекула ПВПр может предпочтительно адсорбироваться на определенных кристаллических гранях зародыша, ингибируя или ускоряя их рост и, тем самым, способствуя анизотропному росту металлических наночастиц [57].

На примере получения наночастиц серебра при различных восстановителях и средах [58] можно продемонстрировать важность всех факторов и условий реакций (табл. 1).

Таблица 1. Синтез и характеристика Ag нанокомпозитов (0.2М AgNO₃, 0.1 М водный раствор стабилизирующего агента, восстановитель – аскорбиновая кислота)

| Стабилизирующий агент | Форма частицы | Размер частицы |
|-----------------------------|--|----------------------|
| - | Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц | 2–4 мкм, 300–600 нм |
| Плюроник | Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц | 2–4 мкм, 300–600 нм |
| Плюрафак | Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц | 2–4 мкм, 300–600 нм |
| Гуммиарабиковый полисахарид | Рисовой формы шары, состоящие из стержнеобразных частиц | 2–4 мкм, 300–600 нм |
| Лютенсит | Тонкие большие пластины | – |
| Тамол | кристаллиты, листы | (5–6)–20 мкм |
| Эмульфор | кристаллиты, листы, гексагоны, пластины, сферические частицы | (2–4)–3 мкм |
| Поливинилпирролидон | гексагоны, пластины, сферические частицы | 1–3 мкм – 300–500 нм |

Итак, на характеристики наночастиц и свойства нанокомпозита оказывают влияние природа и строение макромолекулярного темплата и параметры реакции восстановления в полимерной матрице *in nascendi* (концентрации соли металла, восстановителя, стабилизатора, температура и т.д.). Рассмотрим некоторые факторы:

1. Природа восстановителя. При использовании сильного восстановителя реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении («мягкие» условия). К примеру, наночастицы серебра синтезируют в растворе полиметилметакриалата в 1,2-дихлорэтано, в который вводили аммиачный раствор оксида серебра (с концентрацией 10^{-2} - 10^{-4} М) в присутствии гидразингидрата ($2 \cdot 10^{-2}$ М) [59]. Применение додециламина в качестве восстановителя требует более «жестких» условий. CdSe-наночастицы, стабилизированные карбазолсодержащими полибензилэфирными дендронами, синтезированы восстановлением оксида кадмия додециламином вначале при нагреве до 120°C в вакууме с последующей термообработкой при 270°C в атмосфере азота и быстрой инъекцией раствора селена и триоктилфосфина [60].

2. Концентрация полимерного лиганда. Авторами [61] установлено, что размеры и форма наночастиц меди в основном зависят от количества стабилизатора – полиакриловой кислоты (ПАК). При низкой концентрации ПАК (1.0 мМ) наночастицы имели сферическую форму и размер ~ 80 нм; при увеличении концентрации до 1.33 мМ образовывались кристаллические ограниченные (кубооктаэдрические) наночастицы размером ~ 50 нм. Если содержание ПАК достигало 2.0 мМ, то наночастицы имели средний размер ~ 30 нм и обладали высокой полидисперсностью. Отметим, что в подобных условиях, но с применением поли(4-винилпирролидона) (ПВПр), наночастицы меди не формировались; образовывались наночастицы Cu_2O даже в широком интервале pH [62].

В случае восстановления ионов золота в присутствии высокой концентрации ПВПр или его среднемассовой молекулярной массы ~ 10000 (короткие цепи) процесс происходит на поверхности зародышевых частиц без дополнительного нагрева или какого-либо другого воздействия [63]. При этом формируются однородные, звездообразные, мультиподные наночастицы с высоким выходом (100%) (рис. 8).

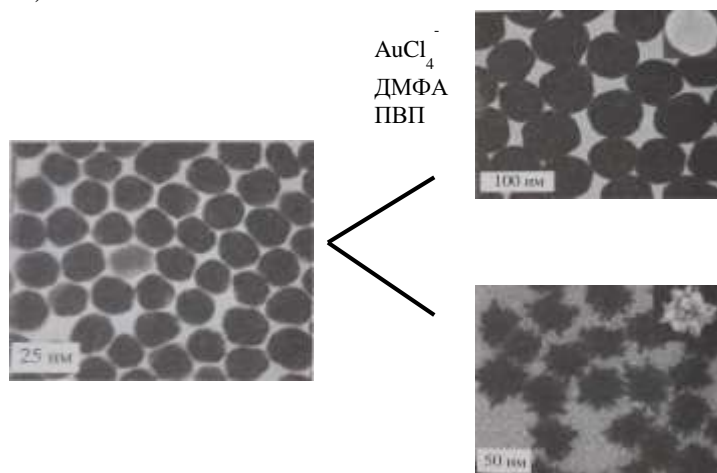


Рис. 8. Каталитический рост зародышей до сферических и звездообразных поликристаллов Au при высоких концентрациях ПВПр

3. Молекулярная масса полимерного лиганда. Молекулярная масса полимера оказывает влияние на геометрию образующихся частиц. С применением ПВПр со среднемассовой молекулярной массой (M_w) ниже 40000 формировались сферические наночастицы. При M_w равной 40000 – полидисперсные частицы, декаэдрыоны 40%. С увеличением M_w до 1300000 – декаэдрыоны серебра с высоким выходом [55].

К основным разновидностям метода восстановления *in statu nascendi* в полимерной матрице относят суперкритические среды,

блок-сополимеры как нанореакторы, гидрогели, полиэлектролиты, полиэтиленгликоли и полимерные микросферы.

Восстановление металлосодержащих прекурсоров в полимерных матрицах в суперкритических средах [64–66] заключается в диффузии раствора органического комплекса металла, растворимого, например, в сверхкритическом CO_2 , в нерастворимую, но набухающую в этой среде матрицу. Последнее утверждение позволяет варьировать природу полимера: применять различные природные полимеры (например, хитозаны [67]), дендримеры [68] и др. Для подобных систем, как правило, применяют водород (восстановитель), хорошо совмещающийся со сверхкритическим CO_2 . Дополнительное регулирование размера частиц достигается с помощью изменения плотности среды, что было показано для наночастиц золота, синтезированных *in situ* в порах МСМ-48 [69]. Диаметр образующихся наночастиц Au составлял от 2 до 25 нм при давлении CO 17 и 7 МПа, соответственно.

Блок-сополимеры – нанореакторы для синтеза нанокомпози- тов. В неполярной органической среде или в разбавленных растворах полярных растворителей блок-сополимеры образуют мицеллы, которые обладают хорошо выраженной ядро-оболочка структурой. Она состоит из нерастворимого блока (ядра) и растворимого фрагмента (короны или оболочки). Способы получения блок-сополимеров с последующей их детальной характеристикой, а также применение в синтезе наноматериалов приведены в работах [70–73]. Иными словами, организация блок-сополимеров на поверхности наночастицы может быть в виде привитого слоя, если размер наночастицы крупный, или же в виде мицеллы, если размер частицы мал. Для наночастиц золота (диаметр больше 10 нм) образование структуры ядро-оболочка (Au@PC -блок-ПАК) хорошо описывается общей моделью адсорбции полимеров [74]. Толщина слоя

определяется не абсолютной концентрацией полимера или наночастиц золота, а их относительным количеством. В случае, когда размеры наночастиц Au малы, они как молекулярные образования растворяются в ядре мицеллы полистирол-блок-поли(акриловая кислота). Блок-сополимеры (например, блок-сополимеры стирола с полиакриловой кислотой [75], 2- и 4-винилпиридином [76–78], сополимеры полиэтиленоксида с 4-винил-пиридином [79] и поли(3-капролактоном) [80]) широко применяются в синтезе коллоидов металлов в качестве стабилизаторов и макромолекулярных темплатов.

Полимерные гидрогели – нанореакторы при получении коллоидных металлических наночастиц привлекают внимание своим потенциальным применением в катализе [81, 82], фотонике [83], медицине (доставка лекарств [84]) и др. В сшитой полимерной сетке в набухшем состоянии межузловые (свободные) пространства при нуклеации и росте наночастиц действуют как нанореакторы. Размер и морфология формирующихся наночастиц определяются концентрацией сшивающего агента и функциональностью геля [85–87]. Наиболее эффективными для получения наночастиц являются полиакриламидные (ПААм) гели [88–92].

Особый интерес для синтеза нанокомпозитов представляют стимулочувствительные микрогели – материалы, обладающие откликом на внешние воздействия, такие как pH, температура, ионная сила и др. [93, 95]. В большинстве случаев в качестве температурно-чувствительного компонента в металл/микрогель нанокомпозитах используется поли(N-изопропилакриламид) (PNIPAAm). Температура фазового перехода (нижняя критическая температура растворения, НКТП) PNIPAAm составляет 32–34°C, и она может тонко регулироваться при сополимеризации с другими мономерами [96]. В качестве активных центров для связывания ионов металлов в таких микрогелях могут применяться акриловая и метакриловая кислоты

[97, 98], 2-аминоэтилакрилат [99], акриловая кислота-2-гидрокси-этил акрилат [100] и др.

В качестве темплатных матриц для синтеза нанокомпозитов с широкими возможностями регулирования функциональности, пористости, ионнообменной емкости перспективными являются коммерчески доступные ионно-обменные смолы [101, 102]. Как правило, их выпускают в виде двух физических структур: гелеобразных и микропористых.

Полиэлектролиты («полимерные щётки»). «Полимерные щётки» строения ядро-оболочка цилиндрической или сферической структуры применяются в синтезе наночастиц серебра, золота [103, 104], сульфида кадмия [105], палладия и платины [104], золота и платины [106] и др. Общая схема получения приведена на схеме 3.



Схема 3. Общая схема темплатного синтеза наночастиц в полимерных щетках [4]

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) применяются для синтеза водорастворимых и биосовместимых систем, обладающих комплексом ценных свойств, таких как устойчивость к окислению, действию кислот и оснований, умеренной термической стабильности и др. ПЭГ обладают хорошими сольватирующими характеристиками и комплексообразующими свойствами по отношению ко многим металлам [107]. Благодаря таким характеристикам в литературе имеется специальный термин «PEGylation» – прикрепление или покрытие поверхности наночастицы молекулами ПЭГ посредством поверхностной адсорбции, ковалентной связи, захвата и т.д. [108, 109]. Отметим, что наночастицы, покрытые ПЭГ или его сополимерами, приобретают не только биосовместимые и водорастворимые свойства,

но и становятся «невидимыми» для защитных систем организма, что расширяет возможности биомедицинского применения наноконпозитов [109–111]. Полиэтиленгликоли как структурно-ориентирующие шаблоны широко используются в синтезе неорганических наночастиц различной морфологии и размеров [112, 113]. Так получены наночастицы серебра [114], золота, сурьмы [115]. Функциональные возможности ПЭГ можно расширить, создавая привитые сополимеры на его основе. Например, полиэтиленимины [116], полиметилметакрилат [117], полиамидоамины (РАМАМ) [118].

Полимерные микросферы позволяют закреплять на их поверхности наночастицы металла. Это обеспечивает доступность существенного числа активных центров наночастиц к реагентам, например, в каталитических реакциях, что повышает эффективность катализаторов на их основе. Наночастицы в основном прочно связаны с поверхностью микросферы и не могут быть удалены ни при сильном перемешивании, ни при ультразвуковой обработке. Различные типы полимеров, такие как микросферы с привитым слоем полиэлектролита [94, 119, 120], полистирол-со-поли(N-изопропилакриламида) [121], аминифункционализированного полистирола [122], поли(стирол-со-4-винилпиридина) [123] применяются в качестве носителей.

Полимеры как восстанавливающие агенты и темплаты.

Большой интерес представляют методы, в которых макромолекулы являются одновременно восстанавливающими и стабилизирующими агентами. Преимущества подхода заключаются в том, что становится возможным заменить некоторые токсичные восстановители, процесс является менее затратным, эффективным и т.д. Для этих целей часто применяют полимеры, содержащие большое количество различных функциональных групп (полисахариды, гуминовые вещества, пептиды и др.).

Детальное рассмотрение веществ с кислород- и азотсодержащими восстановительными центрами, а также получения биметаллических композитов методом совосстановления приведено в монографии [4].

Следует отметить, что химические методы позволяют синтезировать наночастицы с контролируемым составом, размерами и однородным распределением. Однако продукты часто содержат следовые количества восстановителей и др., а также применение органических растворителей и химических реагентов представляет опасность для окружающей среды. Некоторые из этих проблем успешно решаются при использовании физико-химических методов получения нанокомпозитов.

Физико-химические методы синтеза нанокомпозитов

Получение нанокомпозитных материалов под действием микроволнового излучения.

Перспективы применения микроволновой энергии в формировании нанокомпозитов обусловлены возможностью объемного нагрева материалов. Химическое восстановление, рассмотренное выше, в основном включает продолжительные и сложные взаимодействия молекулярных прекурсоров в присутствии растворителей, лигандов и/или сурфактантов при повышенных температурах. Микроволновой нагрев обладает рядом преимуществ в сравнении с обычными методами нагрева конденсированных сред. К ним относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, однородность нагрева вещества по всему объему и, как следствие, высокая однородность микроструктуры получаемых композитов и снижение термического напряжения и др. Вследствие этого микроволновое излучение широко применяется для получения нанокристаллических структур.

Микроволновое излучение – неионизирующее электромагнитное излучение с интервалом частот от 300 МГц до 30 ГГц. Большинство

экспериментов выполняется при частоте электромагнитного излучения 2,45 ГГц.

Значительная часть работ с микроволновым излучением сводится к простым («*one-pot*» – «в одном горшке») схемам синтеза с одноступенчатым нагревом, то есть все компоненты находятся в исходной смеси и нагреваются до заданной температуры. В таком случае становится невозможным применять, например, «горячую инъекцию» (разделение стадий нуклеации и роста) или осуществлять последовательное добавление селективных реагентов для управления распределением частиц по форме или размеру.

Метод «*heating-up*» реализуется при использовании микроволнового излучения. Суть метода заключается в том, что при обычной температуре смешивают реагенты, затем быстро нагревают до требуемой высокой температуры. Данный подход наиболее эффективен в коллоидных системах, для которых лимитирующей стадией является достижение точки пересыщения [124]. Мономерные прекурсоры могут образовываться в виде интермедиатов в течение медленной реакции или при распаде достаточно устойчивых мономер-сурфактантных комплексов. Так, образование комплексов ПВПр с ионами Ag^+ перед микроволновым нагревом приводит к преимущественному восстановлению на полимерных цепях, дополнительно ингибирующих агрегацию кластеров на ранних стадиях реакции. Это способствует получению узкодисперсных наночастиц [125].

Достоинства микроволнового нагрева, такие как равномерность нагрева и одинаковые скорости достижения заданной температуры, являются привлекательными для реализации различных процедур восстановления в гетерометаллических системах. К примеру, при синтезе наночастиц сплавов металлов или ядро-оболочка структур [126].

Фотохимическое восстановление.

Синтез металлических наночастиц при воздействии на химическую систему высоких энергий обусловлен образованием сильных высокоактивных восстановителей, таких как электроны, радикалы и возбужденные частицы.

Методы получения наночастиц в зависимости от типа воздействия подразделяют на фотохимические (фотолиз, < 60 эВ), радиолитические (радиолиз, $60\text{-}10^4$ эВ), облучения потоком быстрых электронов ($>10^4$ эВ).

Фотолиз и радиолиз в сравнении с химическим восстановлением обладает рядом преимуществ. Вызванный излучением процесс восстановления можно проводить с хорошей воспроизводимостью в различных средах, включая твердые (полимерные матрицы, пленки и др.), и при низких температурах. Также возможно формирование химически чистых конечных продуктов, т.е. лишенных примесей, сопровождающих химические способы восстановления.

Контроль размеров образующихся частиц [127] может осуществляться варьированием продолжительности облучения, хотя иногда повышение времени воздействия приводит преимущественно к увеличению выхода наночастиц, а не изменению их размера [128].

Фотолиз в растворах протекает в присутствии электронодонорного реагента; часто его используют для получения частиц благородных металлов. Растворы солей металлов или их комплексов в воде и органических растворителях применяют в качестве прекурсоров для синтеза наночастиц и среды, соответственно. Под воздействием света в средах генерируются активные частицы – сольватированные электроны или свободные радикалы (например, α -аминоалкильные, кетильные, α -гидроксibenзильный, бензоильные радикалы, образующиеся при фоторазложении Норриша I типа

[129, 130], бензофенонов [131–133], бензоинов [134, 135] и др.). Затем активные частицы взаимодействуют с ионом металла, восстанавливая его до металла.

Химическое взаимодействие твердого соединения с электромагнитным излучением происходит как на поверхности, так и в приповерхностных слоях толщиной несколько микрометров. Получение наночастиц в вызванных облучением твердофазных процессах связано преимущественно с реакциями фотохимического распада. Для реализации иных механизмов рассматриваемый подход может иметь ограничения. Например, не все матрицы являются фотохимически активными – способными создавать «свободные электроны» при УФ-облучении, что свойственно, например, для оксида титана (IV).

Фотохимическое осаждение наночастиц в целом может осуществляться двумя способами:

1. Матрица, находящаяся на твердой подложке, погружается в раствор металлического прекурсора и подвергается облучению.
2. Сначала фотолизу подвергается раствор металлической соли, а после в него погружают подложку (пленку и др.).

С применением этих способов восстановления проводили [136] металлизацию поверхности TiO_2 или индий оловооксидной пленки наночастицами Pt, Au или Ag. Количество частиц осаждаемого металла регулируется как концентрацией металлической соли, так и/или временем выдерживания пленки в облученном растворе. Полученные нанокомпозиты применяют в качестве фотокаталитических пленок в приборах с самоочищающимися поверхностями, электродных материалов в электрохимических целях [136], для очистки воздуха и воды от загрязнений [137, 138].

В настоящее время широко применяются полисиланы [139] в качестве фоточувствительных материалов. УФ-облучение вызывает разрыв Si-Si-связи с формированием силильных радикалов, которые могут выступать в качестве восстанавливающего агента [140]. Наночастицы металлов образуются на поверхности частиц полистирола, содержащих инкорпорированные молекулы поли(метилфенилсилана) (ПМФС) [141]. Под действием УФ-облучения происходит фотоокислительное разложение ПМФС, сопровождающееся восстановлением иона металла.

В большинстве случаев в качестве носителей для иммобилизации наночастиц металлов применяют полимерные [142–144] или неорганические матрицы [145–149].

Следует отметить, что фотохимическое осаждение наночастиц металлов является экологически более привлекательным, чем химические способы, приведенные ранее, вследствие минимизации применения растворителей и реагентов. Однако вопросы управления размером наночастиц, их распределения на твердой подложке остаются открытыми.

В зависимости от метода восстановления [150] гибридные нанокompозиты на основе благородных металлов (Ag, Au, Pd, Pt), полученные в тонких пленках TiO_2 , имеют разные размеры наночастиц. При использовании NaBH_4 – 6.0 нм, в условиях УФ-облучения – 7.6 нм, при восстановлении плазмой – 8.6 нм.

Заметим, что сами сформировавшиеся наночастицы могут подвергаться структурным или морфологическим изменениям вследствие их высокой фотохимической активности. Для них характерны два основных эффекта:

1. Отдельные наночастицы или их агрегаты способны подвергаться фотофрагментации [136, 151].

2. УФ- и световое возбуждение могут вызывать фотоиндуцированное повышение температуры наночастицы, что промотирует частичное плавление агрегатов [152], сопровождающееся коалесценцией соседних частиц и, соответственно, формированием более крупных.

Радиационно-химическое восстановление.

В процессах радиационно-химического восстановления, как правило, применяют γ -излучение. Радиоллиз может проходить в стационарных (постоянный поток излучения), и в переменных (прерывистый поток с паузами или импульсный) условиях [153]. Выход продукта зависит от большого числа факторов: время и количество поглощенной энергии, температура, концентрация реагентов, pH среды и др. В общем случае радиационный выход – число активных частиц (молекул, ионов, радикалов др.) на 100 эВ поглощенной объектом энергии – функция поглощенной дозы излучения [4].

Радиоллиз в конденсированной среде состоит из трех этапов [154]:

1. Физическая стадия – достаточно быстрая (короче $3 \cdot 10^{-16}$ с), образование первичных промежуточных продуктов.
2. Физико-химическая стадия – пространственное распределение первичных промежуточных продуктов и гомогенизация системы в результате процессов переноса (диффузии и пр.). В жидкостях с умеренной вязкостью процесс завершается за 10^{-8} – 10^{-7} с.
3. Химическая стадия – превращения в объеме гомогенизированной системы. Продолжительность определяется средним временем химических реакций и может быть сколь угодно большим.

В газовой фазе вторая стадия, как правило, не проявляется вследствие высокой скорости диффузии первичных продуктов радиоллиза, а в твердых телах (особенно при низких температурах), где скорость диффузии низка, радиоллиз может задержаться.

В сравнении с фотолизом, при радиационно-химическом восстановлении распределение получаемых промежуточных частиц происходит равномернее, что способствует получению частиц с узким распределением по размеру.

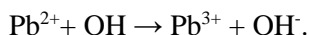
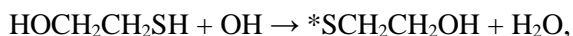
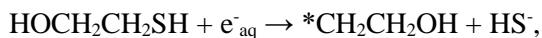
С целью синтеза стабильных наночастиц и предотвращения их коалесценции радиолиз проводят в присутствии стабилизирующих агентов – чаще полимеров, например, поливинилсульфат [155], поли(N-винилкарбазол) [156], поливиниловый спирт [157], полиакрилонитрил [158] и др. Функциональные группы полимеров с высоким сродством к металлу обеспечивают закрепление молекулы на поверхности частицы, а полимерные цепи наряду с такими факторами, как электростатическое отталкивание и стерические препятствия, не дают частицам слипаться друг с другом [4].

Приведенный метод синтеза нанокompозитов *in situ* заключается в растворении, зачастую комплексообразовании полимера и соли металла в водных, водно-спиртовых, неполярных средах и последующем воздействии γ -облучения для восстановления иона металла.

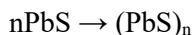
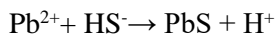
Вариацией способа *in situ* является синтез гидрогелевых нанокompозитов. Сначала проводят γ -радиационное сшивание полимерного геля, после – набухание сшитого полимера солью металла и спиртовым водным раствором, а затем – восстановление иона металла. Нанокompозиты серебра, стабилизированные в матрицах ПВС/ацетат целлюлозы/желатина [159] были получены с помощью γ -облучения дозой от 25 до 40 кГр. Функциональные группы полимера, такие как -ОН, -C=O и -NH действуют как темплаты (шаблоны) для связывания иона металла, обеспечивая равномерное распределение формирующихся наночастиц в гидрогелевой матрице.

Радиационно-химический метод представляет собой действенный способ синтеза монодисперсных наночастиц халькогенидов

металлов. Радиационно-индуцированное образование наночастиц ZnS, CdS, PbS проводят в присутствии тиольных соединений [160, 161] по механизму [162]. Раствор, содержащий полярный растворитель, облучают, образуются активные частицы. Из них, например, гидратированный электрон, которому присущи сильные восстановительные свойства, взаимодействует с тиолами с константами скоростей $k_1 = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $6.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и $< 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ соответственно.



Мономерный сульфид образуется, когда ион Pb^{2+} реагирует с HS^- , с последующей коалесценцией с получением наночастицы с радиационным выходом $2.7 \cdot 10^{-7}$ мол. Дж⁻¹ [162]:



Метод радиолитического восстановления также применяют для получения гетерометаллических нанокомпозитов – наночастиц, содержащих два или более разных металлов. Для этого ионы металлов вводят в раствор или суспензию матричного полимера и проводят восстановление с помощью γ -облучения.

Преимущество данного подхода для синтеза гетерометаллических нанокомпозитов заключается в том, что применение мощной дозы облучения позволяет проводить восстановление иона металла очень быстро, блокируя перенос электрона между металлами.

Также этим способом удастся получить нанокомпозитные сплавы, которые трудно сформировать из несмешивающихся металлов в блочном состоянии, например, Ag и Ni.

Отметим, что радиолиз можно проводить *in situ* без внешнего источника радиационного излучения с получением радиоактивных

наночастиц. Например, синтез наночастиц Au в поли(этиленгликоле) в присутствии $\text{H}^{198}\text{AuCl}_4$ в качестве прекурсора [163].

Сонохимическое восстановление.

Сонохимия основана на явлении акустической кавитации, включающей формирование, рост и схлопывание пузырьков в жидкой среде.

Сонохимическое восстановление металлов состоит из трех этапов:

- 1) формирование активных частиц;
- 2) восстановление металла;
- 3) рост частиц.

Эти процессы могут проходить в газовой фазе в кавитационных пузырьках под воздействием высокой температуры и давления вода подвергается пиролизу с генерированием радикалов H^* и OH^* ; на поверхности раздела между пузырьками и раствором; в растворе (схема 4) [164].

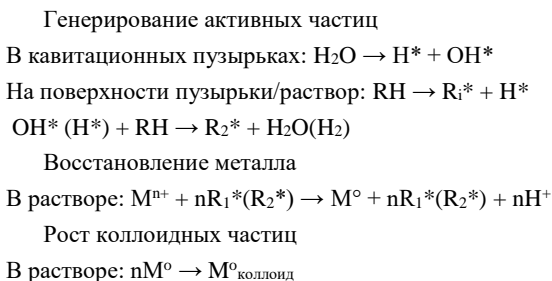


Схема 4. Основные стадии сонохимического восстановления

Вследствие низкой упругости паров солей восстановление преимущественно происходит в растворе и на поверхности раздела пузырьки/раствор. На эффективность кавитации и физико-химические свойства продуктов оказывают влияние частота и мощность ультразвука, природа растворителя, температура исходного рас-

творца и др. В работе [165] показано, что при сонохимическом восстановлении Au(III) в водном растворе, содержащем 1-пропанол, начальная скорость реакции в значительной степени зависит от частоты ультразвука.

Данный метод также применяется для синтеза биметаллических систем и структур типа ядро-оболочка. Последние получают с помощью последовательного восстановления (наноструктуры Pt-Rh [166] и др.) или одновременной обработкой в ультразвуковом поле раствора смеси ионов металлов (например, Au и Ag [167, 168]). Первостепенным для формирования подобных структур является скорость восстановления иона металла, природа стабилизирующей полимерной матрицы и формирование комплекса полимер-ион металла.

В настоящее время активно развиваются подходы, сочетающие сонохимию с другими методами. Например, соноплазменный способ получения функциональных наноматериалов, например, на основе оксидов металлов [169, 170]. Образующиеся наночастицы имеют активированную поверхность, благодаря которой они склонны к эффективным адсорбционным или адгезионным взаимодействиям с различными матрицами, поверхностями и пр.

Преимущества соноэлектрохимических способов заключаются в ускорении массопереноса, увеличении скоростей реакций, очистке и дегазации поверхности электродов и т.д. Импульсный соноэлектрохимический подход предполагает электроотложение металлических или полупроводниковых частиц с последующим удалением с поверхности электрода частиц ударной звуковой волной. Так, синтезированы высокодисперсные наночастицы Pd различной морфологии и размеров [171], Ag [172] и Cu [173] в присутствии ПВПр.

Итак, сонохимический подход находит широкое применение благодаря низкой стоимости, экологической привлекательности и эффективности процедуры использования ультразвуковой кавитации.

Физическое и химическое осаждение из газовой фазы.

Металлополимерные нанокомпозиты можно также получить с помощью осаждения из газовой фазы [174]. Метод представляет собой совместное или последовательное отложение металлических и органических компонентов и формирование наночастиц металлов в растущей композитной пленке [175]. Рассмотрим некоторые способы получения нанокомпозитов с использованием таких подходов.

В плазмохимическом синтезе применяют низкотемпературную (4000–10000 К) азотную, водородную, аммиачную, аргоновую, углеводородную плазму, генерируемую с помощью тлеющего, дугового, высоко- или сверхвысокочастотного разряда. К основным условиям синтеза наночастиц данным способом относят протекание реакции вдали от условий равновесия и высокую скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокая производительность [4].

Метод плазменного осаждения основан на распылении металлической мишени и одновременной полимеризации в плазме органических прекурсоров [176]. Данным способом можно получить однородное распределение наночастиц в полимерной матрице (например, на основе фторуглеродных [177], кремнийорганических [178] и углеводородных [177–180] прекурсоров) и варьировать степень наполнения в широких пределах.

Метод осаждения (отложения) из паровой фазы при синтезе металлополимерных нанокомпозитов заключается в испарении мономера и поликонденсации на субстрате, термическом раздроблении полимеров и неполной реполимеризации фрагментов на субстрате [174]. Например, в работе [175] материалы с разным количеством металла сформированы совместным отложением благородных металлов и полимеров (наилон-6, ПТФЭ, ПММА). При осаждении из

паровой фазы контроль размера частиц можно осуществлять, варьируя температуру и содержание металла (наблюдается повышение размера частиц с увеличением содержания металла). Объемная доля металла в нанокompозите практически линейно зависит от соотношения скоростей отложения металл/полимер.

Данным методом также могут быть синтезированы нанокompозитные плёнки, содержащие биметаллические наночастицы, например, $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ [181] и $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ [182] в тефлоновой матрице. При этом наблюдается гомогенное распределение частиц в матрице в интервале их составов и объемного содержания. Нанодисперсная фаза обладает в основном ядро–оболочка структурой, по-видимому, обусловленной существенной разницей коэффициентов конденсации, например, между атомами меди и серебра.

При совместном и последовательном распылении и осаждении проводится катодное и радиочастотное магнетронное распыления металлической мишени и полимеров из полимерной мишени, соответственно. При этом полимер, помимо фрагментации, подвергается сшивке, что приводит к повышению механических свойств образующихся материалов. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) и нейлон чаще всего применяют в данной технике [183]. Отметим, что метод наиболее эффективен для синтеза сплавов биметаллических наночастиц на поверхности полимеров (Au-Ag/ПТФЭ [181, 184] и пр.).

Лазерная абляция твердых тел в жидкости также применяется для синтеза наночастиц [185, 186]. Она основана на фокусировании лазерного пучка на поверхность металлической мишени сквозь прозрачную для него жидкость. При взаимодействии мощного лазерного излучения с поглощающими средами происходит абляция последних и распыление их вещества в окружающую среду. Наночастицы формируются из-за столкновения молекул вещества мишени друг с другом при адиабатическом расширении и рекомбинации

плазменного факела в разреженном газе. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков меньше, чем в вакууме, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. Высокое давление паров жидкости при температуре мишени оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, функция распределения частиц по размерам может изменяться по мере облучения вследствие поглощения на длине волны лазерного излучения. Одним из преимуществ метода является то, что синтез металлических коллоидов может осуществляться в растворе в отсутствие химических реагентов, т.е. могут быть получены продукты высокой чистоты [4].

Нанокomпозиты образуются рассматриваемым методом при наличии полимеров и сурфактантов. На микроструктуру синтезируемых материалов значительное влияние оказывают параметры лазерного воздействия. Так, методом лазерной абляции были получены коллоиды наночастиц серебра в водном растворе поливинилпирролидона, которые являлись более стабильными, чем коллоидные растворы в воде [187].

Процесс может проводиться в импульсном режиме, что позволяет осуществлять *in situ* функционализацию наночастиц прямым введением функционального агента в абляционную среду до лазерного излучения, тем самым способствуя одновременному генерированию наночастицы и ковалентному связыванию лиганда. Подобный механизм наиболее значим для синтеза бионанокomпозитных материалов [188, 189].

Золь-гель процессы для создания нанокomпозитов

Подобные процессы являются универсальными из конденсационных способов синтеза наночастиц, стабилизированных полимерными или оксидными неорганическими матрицами.

Золь-гель метод состоит из следующих этапов:

- 1) приготовление раствора;
- 2) образование геля;
- 3) сушка;
- 4) термообработка.

Использование исходных соединений, не вносящих в состав продукта примеси, позволяет исключить стадии промывания, что понижает воздействие на экологию. Для достижения этой задачи применяют алкоксиды металлов (в случае кремниевых производных – соли кремниевой кислоты, галогениды и алкоксисоединения кремния). Реакцию проводят в органических растворителях (чаще в спиртах), а вода – реагент для гидролиза $M(OR)_n$ ($M = Si, Zr, Ti, V, Zn, Ta, Al, Ce, Sn, Mo, W$, а $R = C_nH_{2n+1}$, алкилароматические и неопределённые лиганды). Химия золь-гель синтеза основана на реакциях полимеризации (поликонденсации) неорганических соединений, которые имеют многостадийный механизм. Сначала происходит гидроксилирование алкоксидов металлов или солей металлов через гидролиз алкоксигрупп или депротонизацию молекул координированной воды. Сразу после формирования гидроксигрупп, образуются олигомеры разветвленного строения или полимеры-зародыши с металлоксоскаркасным ядром. К тому же интермедиаты представляют собой высокоактивные продукты, имеющие остаточные гидроксо- и алкоксигруппы, которые участвуют в реакции поликонденсации (соответственно олации или оксолации), приводящей к возникновению геля [4].

Классификация методов золь-гель технологии, учитывающая структуру, источники для образующихся сеток и тип связывания приведена в табл. 2 [190].

Перспективно применение алкоксидов с двумя различными функциональными группами: одна из них взаимодействует с мономерным звеном макромолекулы, а вторая – с золь-гель прекурсором, образуя прочную химическую связь между сеткой золь-геля и полимером.

Таблица 2. Классификация основных методов золь-гель технологии

| Структура | Тип связи | Прекурсор |
|--|--|--|
| Коллоид | Частицы связаны силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями | Золи оксидов или гидроксидов |
| Металлоксидный полимер | Неорганические полимеры связаны силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями | Гидролиз и конденсация алкоксидов металлов |
| Карбоцепной полимер | Органические полимеры связаны силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями | Ковалентные полимеры, широко используемые в органической химии |
| Металлокомплексы | Ассоциаты, слабо связанные силами Ван-дер-Ваальса или водородными связями | Концентрированные растворы метало-комплексов (например, цитратный метод) |
| Полимерные комплексы: <ul style="list-style-type: none"> • in situ полимеризующиеся комплексы; • растворы полимерных комплексов | Органические полимеры связаны координационными связями, силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями | Полимеризация между α -гидроксикарбоновыми кислотами и полигидроксиспиртами в присутствии металлокомплексов (например, метод Печини) Координационный полимер (например, ПВС и растворы солей металлов) |

Также в золь-гель процессах могут использоваться алюмоксаны – карбоксилаты общей формулы $[Al(O)_x(OH)_y(OOCR)_z]_n$, на этой же стадии керамика может быть допирована дополнительным введением ацетилацетонатных комплексов $M(acac)_n$ ($M = Ca(II), Mn(II), Y(III)$ и др.), а также металлохелатов другой природы, включая трансурановые, различные соединения гетерометаллов, включая алкильные производные ванадиевомолибденовой $H_3PMo_{10}V_2O_{40}$ и декамолибдодикобальтовой $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}$ кислот.

Также возможно сочетание реакций полимеризации и золь-гель синтеза нанокompозитов in situ. Золь-гель процесс проводят в

присутствии мономеров с конкурентной или последующей полимеризацией/отверждением. При этом осуществляется строгая стабилизация неустойчивых наночастиц или их прекурсоров, благодаря связыванию поверхности золь с мономерами [191, 192].

Золь-гель синтез представляет собой многогранный по разнообразию получаемых продуктов, гибкий процесс. В настоящее время интенсивно развивается гетерофазный золь-гель синтез, продукты которого используют для формирования высокоактивных гетерогенных катализаторов.

Использование диоксида углерода в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя при золь-гель полимеризации или при экстракции продукта приводит к получению высокопористых (мезо- и макро-) монокристаллических материалов [193].

Также развивается получение нанокомпозитов на основе углеродных нановолокон и керамики, обладающих прекрасными механическими, термическими и электрическими свойствами. Из них особенно выделяют керамический материал на основе диоксида циркония [194–196].

Следует отметить, новые материалы, полученные с помощью золь-гель процесса – дилатантные жидкости, которые густеют при скоростном воздействии («жидкая броня»). Они представляют собой высоконаполненные жидкие дисперсионные системы, для которых характерен значительный рост вязкости при достижении определенного уровня скорости деформации (реологический эффект, называемый дилатансией). Их формируют на основе дисперсных сред (например, ПЭГ, ППГ), различных наполнителей (например, Al_2O_3 , SiC , BC , SiO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , CaCO_3), растворов термопластов в дисперсионной среде или пропитывают нетканые волокнистые материалы / арамидные ткани. Такие нанокомпозиты способны восстанавливать исходные свойства после прекращения действия нагрузки [197, 198].

Термические методы в конденсационных процессах формирования наночастиц

На сегодняшний день существует много способов синтеза композитов типа «ядро–оболочка». К ним относят сонохимический и электрохимический синтез, транспорт в паровой фазе, полимерный золь-гель синтез и др. Однако наиболее эффективным, простым, универсальным, коммерчески доступным является метод контролируемого термоллиза в области температур от 500 до 1300 К. Термоллиз, преимущественно, является экологически чистым и одним из направлений утилизации полимерных отходов. Также он применяется для образования углеродных наноматериалов (например, одно- и многостенных нанотрубок, наностержней, наносфер и т.п.). Причем в зависимости от природы полимера и условий синтеза возможно получение различных углеродных структур (графито- или алмазоподобных).

Пути осуществления термоллиза полимеров разнообразны [199, 200]. На этой стадии в них можно вводить различные добавки, в том числе и металлосодержащие (до 90 мас. % коллоидных частиц металла), изменяющие механизм термоллиза и приводящие к получению серии интересных продуктов, например, полимер-производной керамики. Термоллизом поливинилового спирта (ПВС), например, получают подобные полиацетилену полимеры, содержащие систему сопряженных связей.

Интенсивно развивающейся и успешной областью исследований является получение новых материалов и композитов химическим или физическим введением в полимер металлосодержащих прекурсоров для стабилизации его реакционной способности. Преимущество подхода заключается в возможности сочетать в одной стадии синтез высокодисперсных частиц при их относительно высокой концентрации и стабилизирующей полимерной оболочки с определенной технологической простотой и достаточной контролируемостью [4].

Методы синтеза таких композитов подразделяют на несколько групп. Основной из них является термоллиз легкоразлагаемых (как самостоятельно, так и в объеме полимерной матрицы) металлообразующих предшественников (карбониллов, нитрозиллов, тиолатов, солей, включая карбоксилаты насыщенных кислот, металлоорганических и комплексных соединений, а также металлохелатов), из продуктов деструкции лигандного окружения которых образуется стабилизирующая наночастицы оболочка, как правило, полимерного типа. Не менее распространено введение металлосодержащих порошков различной степени дисперсности в готовые полимерные матрицы, смешение их с олигомерами, гетероагглютирование на полимерные порошки, пленки, волокна, напыление, упаривание растворителя, отверждение расплавов в жидких средах, экстракционное замещение и т.п. Эти подходы обладают рядом недостатков, основными из которых являются статистический характер распределения металлосодержащих частиц в матрице, их пространственная неоднородность, неконтролируемость взаимодействий на уровне дисперсная фаза – полимерная среда. Следует отметить, что даже при наличии этих несовершенств полимерная оболочка, которая разделяет металлочастицы, выполняет функции стабилизирующего агента. Им может быть природный (белки, полисахариды) или синтетический материал, полученный методами полимеризации или поликонденсации. Особое место отводится прекурсорам, в которых металл химически связан с макромолекулами, имеющими «активные» функциональные фрагменты (карбоксилатные, амино-, имино-, амидо-, окси-, нитрило- и др.).

В последнее время развивается подход, базирующийся на применении прекурсоров – металлосодержащих мономеров, в ходе термических превращений которых одновременно осуществляется их полимеризация и синтез металлосодержащих наноразмерных частиц, что является новым качественным признаком этой группы

[201]. Эта область исследований была названа «полимер-опосредованный синтез», или «комбинированный метод: твердофазная полимеризация – термолиз» [4, 202]. В кинетическом плане полимер-опосредованный синтез наночастиц является сопряженным, двухстадийным процессом, связанным с многоканальными превращениями металлосодержащего прекурсора и индуцирующим эволюцию высокомолекулярного компонента: деполимеризацию, сшивание, деструкцию, многие из которых катализируются формирующимися металлокластерами [4, 202].

Следует отметить, что изучение процесса термолиза при получении матрично-стабилизированных наночастиц в основном носит качественный характер и имеет целью описание состава, средних размеров частиц и распределения их по размерам. Количественные исследования процесса немногочисленны.

Исследование термических превращений может проводиться с использованием методов внешнего и внутреннего нагрева в изотермических и в неизотермических условиях, в замкнутой или открытой системах. В зависимости от поставленных задач возможны разнообразные методы контроля степени превращения, определяющие выбор приборов для экспериментального исследования термолиза (металло)полимеров. В первую очередь это термогравиметрия (весовой метод) и волуметрия (объемный метод).

Детальный анализ подходов к разработке приборов и созданию методик приведен авторами монографии [203].

За последние несколько лет прослеживаются тенденции к созданию комплексных (синхронных) устройств, позволяющих одновременно совмещать в одном приборе несколько способов контроля превращения в сочетании с их автоматизацией. Рассмотрим кратко основные методы изучения кинетики термодеструкции нанокомпозитов.

Термогравиметрический метод.

Метод заключается в измерении относительного изменения массы вещества в процессе его превращения как функции температуры при программированном нагреве. Обычно применяется линейная зависимость температуры от времени. ТГА иногда совмещают с тензометрией – одновременный анализ массы вещества и газовыделения, преимущественно, в изотермических условиях при динамическом вакууме. Регистрация параметров может производиться непрерывно и дискретно.

В настоящее время для изучения (металло)полимеров применяют различные варианты термогравиметрии (табл. 3), такие как дифференциальная термогравиметрия (ДТГ); дифференциально-термический анализ (ДТА); дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Таблица 3. Характеристика термоаналитических методов [205]

| Метод | Измеряемое свойство | Область применения |
|----------------------------------|--|--|
| ТГ | Масса | Распад фазы, дегидратация, окисление |
| ДТА и ДСК | Температурная разность между стандартным и исследуемыми веществами | Температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость |
| ТМА | Деформация | Механически изменения, деформации |
| Термооптометрия | Оптические свойства | Фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения |
| Диэлектрический ТА | Диэлектрическая проницаемость | Фазовые изменения, изменения в полимерах |
| <i>Особые методы</i> | | |
| Синхронный ТА | Объединены 2 и более методов изучения образца одновременно | |
| ТА с заданной скоростью процесса | Скорость изменения свойств поддерживается постоянной | |

При ДТГ регистрируют изменение массы по времени либо по температуре; при ДТА – разность температур между соединением и эталоном определяется как функция температуры при программированном нагревании. ДСК – ДТА с большей точностью количественного определения тепловых эффектов [204].

Линейный пиролиз.

Линейный пиролиз – стационарное одномерное распространение фронта реакции термического превращения в конденсированном веществе при подводе тепла от внешнего источника [4]. Принцип работы устройств, основанных на этом методе, следующий: проба изучаемого соединения постоянно прижимается к поверхности пластины-нагревателя при строго постоянной температуре. В процессе эксперимента регистрируются температура поверхности нагревателя, скорость перемещения образца, равная скорости линейного разложения.

Волюметрические методы.

Данные методы позволяют определять разложение малого количества соединения, то есть исследовать процесс на ранних стадиях превращения. К тому же зависимость объема выделившегося газа по времени можно изучать непрерывно или дискретно. Манометрические установки имеют конструкционный недостаток, такой как непосредственный контакт продуктов газовой выделения, которые могут быть химически агрессивными, со склонными к коррозии металлическими частями установки и ртутью. Использование стеклянных мембранных манометров (без металлических частей) является более предпочтительным. Они обладают малой инерционностью, что способствует их применению при изучении скорости быстропротекающих процессов в замкнутом объеме реактора (например, мембранный нуль-манометр Бурдона) [4].

Термолиз под действием высокоэнергетических излучений.

Метод основан на воздействии на образец электрических полей высокой частоты [206, 207]. Он состоит в том, что, с одной стороны, полярные группы и сегменты молекул полимера (диэлектрического

материала), которые помещены переменное электрическое поле, ориентируются совместно с изменением его полярности, а с другой – тепловое движение, а также иные группы и молекулы препятствуют такой ориентации. Затрачиваемая на преодоление дезориентации энергия рассеивается в образце, вызывая его нагревание. Интенсивность нагрева увеличивается с повышением частоты колебаний и напряженности электрического поля. Основным преимуществом данного метода является то, что нагрев происходит бесконтактно во всем объеме изучаемого материала.

Термолиз при ИК-нагреве имеет тот же механизм, что и термический, но отличается скоростью химических реакций. Это связано с тем, что ИК-излучение селективно действует на энергию колебаний определенных связей макромолекулы. Наиболее изученным является ИК-термолиз полиакрилонитрила (ПАН).

Предварительный отжиг прекурсора, представляющего собой раствор в ДМФА полиакрилонитрила, $PtCl_4$ и $RuCl_3$, (Re, Rh), в котором зарегистрировано протекание процессов комплексообразования солей с ПАН и продуктами его превращения, проводят на воздухе при 473 К, а затем в аргоне при 673–1373 К. При температуре 513 К наблюдается разрушение и восстановление комплекса; восстановленные атомы металла окружены полимерной структурой, ограничивающей их подвижность и препятствующей агрегации при дальнейшем пиролизе. Таким образом, образуются однородные сферические наночастицы размером 2–18 нм в композите [4].

Распылительный пиролиз (спрей-пиролиз).

Спрей-пиролиз – аэрозольный процесс, один из эффективных альтернативных методов получения наночастиц металлов и их оксидов в виде порошков в крупных масштабах, керамики, наноструктурированных материалов [4].

Метод распылительного пиролиза состоит из пяти основных стадий. Первая заключается в создании спрея из жидкого прекурсора с применением капельного генератора. Важно отметить, что

при определенных условиях наблюдаются индуцированные испарением самосборка или образование мицелл, приводящие к высокоорганизованным структурам [208].

После этих стадий происходит транспорт спрея потоком воздуха или инертного газа, в ходе которого растворитель испаряется. Затем – осаждение растворенного вещества при достижении в каплях предела критического сверхнасыщения.

Главной стадией спрей-пиролиза является термолиз осажденного вещества с образованием нанопористых частиц, их последующее прокаливание (для формирования плотных частиц) и в завершении – экстракция частиц из потока газа. Методы конверсии газ/частица, жидкофазные/твердофазные превращения с последующим термолизом и измельчением имеют следующие преимущества: чистота получаемого материала, однородность его химического состава, узкое распределение по форме и размерам, возможность синтеза многокомпонентных систем, масштабируемость и простота процесса. Используя этот метод, можно получать частицы трех различных морфологий [209]: твердые нанопористые, микропористые и полые. Частицы первого (Al_2O_3) и третьего (MgO и ZnO) типов получены из соответствующих нитратных солей. При изменении температуры спрей-пиролиза наблюдались все типы морфологий частиц ZrO_2 [4].

Калориметрическая бомба как метод измерения энтальпии сгорания (энтальпии образования) наночастиц.

Сжигание материала в бомбовом калориметре является широко распространенным методом исследования в термоанализе. Его применяют для определения энтальпий многих веществ. Для этого используется метод Бартло, а также калориметрические бомбы Прозена и Россини.

Сопряженный термолиз – совместное образование полимерной матрицы и наночастиц.

Методы стабилизации наноразмерных частиц являются широкой областью современных исследований [210]. Особенно перспективно

создание композитов на принципах саморегулированной стабилизации высокодисперсных металлочастиц на уровне металлодержаций прекурсор – мономер с последующей полимеризацией и термоллизом сформировавшейся системы. Ниже перечислены важнейшие из таких вариантов:

1. Термические превращения карбоксилатов металлов на основе непереломных карбоновых кислот [211–213].
2. Сокоденсация паров металла на полимерных подложках [4].
3. Металл/углеродные нанокомполиты, получаемые пиролизом [214, 215].

Фронтальные режимы термоллиза металлосодержащих прекурсоров – способ формирования нанокомполитов.

Фронтальная полимеризация металломономеров – подход к саморегулируемому синтезу металлополимерных нанокомполитов [216, 217] – процесс послойного, самоподдерживающегося химического превращения, когда локализованная зона интенсивной реакции перемещается по фронту полимеризуемого мономера (включая металломономер), тепло реакции не рассеивается в пространстве, а направлено на подогрев последующих слоев.

Преимущества фронтальной полимеризации перед объемной заключается в высоких скоростях, малых временах реакции, низких энергетических затратах, повышенной чистоте продукта, более глубоких степенях конверсии, возможности проведения полимеризации мономера в конденсированной фазе [4].

Процесс осуществляется следующим образом: после внесения на короткий (~10 с) период теплового возмущения («зажигание»), экспериментально осуществляемого нагреванием малой части реагирующего объема с помощью электронагревательного устройства либо стационарного внешнего теплоносителя, выведенного на заданную температуру. Последующая полимеризация проходит за счет собственных ресурсов системы в узком температурном интервале, который близок к адиабатическому разогреву реакционной смеси.

Вместе с тем визуально наблюдается образование зоны расплава (фазовый переход I рода) и изменение окраски (по перемещению границы которой и контролируется скорость реакции) [4].

Термолиз прекурсоров в полимерных матрицах (ex situ и in situ).

Введение металлосодержащих прекурсоров в полимерную матрицу – значимая область современных исследований [210] и она реализуется в двух вариантах.

Ex situ – добавление и смешение неорганического прекурсора микро- или наночастиц в готовый полимер (in a second moment).

In situ – исходные наночастицы создаются непосредственно в полимерной матрице.

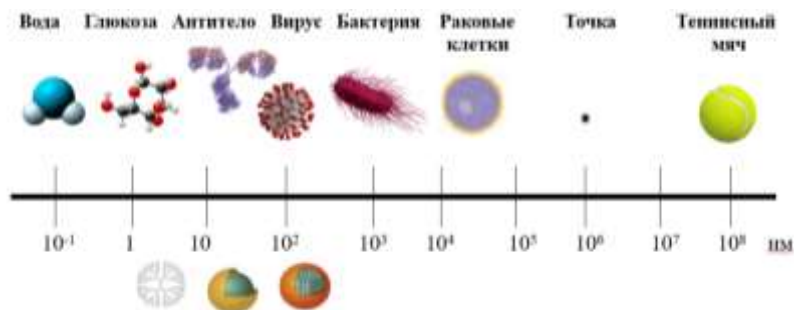
Следует отметить, что полимеры могут быть использованы и как реагенты (источники окисляющих или восстанавливающих компонентов) в процессе пиролиза. Получение карбидов за счет углерода полимерной матрицы отмечалось неоднократно. Кроме того, H_2 , CO и другие газообразные продукты термолиза полимеров служат восстанавливающими агентами для различных ионов металлов.

Детальное рассмотрение термолиза в полимерных матрицах комплексных соединений, тиолатов и сульфидов, карбониллов металлов; систем металлоорганическое соединение – полимерная матрица; сопоставления твердофазного термолиза некоторых типов металлополимеров приводится в монографии [4].

1.3. Бионаноструктуры, бионанокompозиты

Биологические нанообъекты представляют собой компоненты живых систем с линейными размерами от 1 до 100 нм хотя бы в одном измерении. Сопоставление размеров наноустройств и микроскопических организмов приведено на рис. 9.

Для проникновения в клетку оптимальный размер объектов равен 100–200 нм. Вещества, обладающие молекулярной массой ниже 15 кДа, непродолжительное время находятся в крови и активно выводятся почками.



Нанороботы: нанопоры, дендримеры, нанотрубки, квантовые точки, наноболочки

Рис. 9. Микроскопические организмы и нанороботы [218]

К биологическим нанобъектам относятся молекулы белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов, образующие внеклеточный матрикс и внутриклеточный каркас (цитоскелет), рецепторы и переносчики, мембранные каналы, система внутриклеточной сигнализации, молекулярные машины для синтеза, производства энергии, внутриклеточного транспорта и движения клеток. Размер белковых молекул и их надмолекулярных структур варьируется от 1 до 1000 нм [2].

Полинуклеотид – полимерная молекула, состоящая из нуклеотидов. В случае дезоксирибонуклеотидных звеньев – ДНК, а рибонуклеотидных – РНК.

Белки (полипептиды) – высокомолекулярные природные полимеры, состоящие из остатков аминокислот, соединенных амидной связью. Выделяют следующие основные категории белков:

1. Транспортные (переносящие другие молекулы внутри клетки или через клеточную мембрану).
2. Регуляторные (контролирующие экспрессию генов или активность других белков).
3. Структурные (образующие клеточные структуры).
4. Ферменты (катализирующие химические реакции).

По составу белки подразделяются на простые, состоящие только из аминокислотных остатков, и сложные: могут содержать ионы металла (металлопротеины) или пигмент (хромопротеины), формировать прочные комплексы с нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины), липидами (липопротеины), ковалентно связывать остаток углевода (гликопротеины) или фосфорной кислоты (фосфопротеины) [2].

Известны четыре уровня организации белка (рис. 10):

Первичная структура – вытянутая полипептидная цепь, состоящая из аминокислотных остатков.

Вторичная структура – пространственная укладка атомов, приводящая к укладыванию цепи в листы или сворачиванию её в виде спирали, которая удерживается водородными связями.

Третичная структура – пространственная укладка вторичной структуры в глобулу, имеющую размеры от нескольких единиц до десятков нанометров.

Четвертичная структура – образования, состоящие из отдельных белковых доменов или глобул [1].



Рис. 10. Уровни организации молекулы белка

Биополимеры встречаются в природе в нативном виде, входят в состав живых организмов. К ним относятся белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, лигнин. Они могут иметь нерегулярное (белки, нуклеиновые кислоты, некоторые полисахариды) и регулярное (некоторые полисахариды) строение.

Вследствие своих уникальных свойств и размера биополимеры применяются в синтезе биомиметиков – искусственные наноматериалы, имитирующие свойства биоматериалов или созданные с помощью принципов, реализованных в живой природе. Биомиметический синтез наночастиц обладает следующими преимуществами: «мягкие» условия процесса, сниженное воздействие на окружающую среду.

В настоящее время актуальной задачей является создание лекарственных форм препаратов пролонгированного действия с возможностью адресной доставки. Основные носители биологически активных веществ представлены на рис. 11.

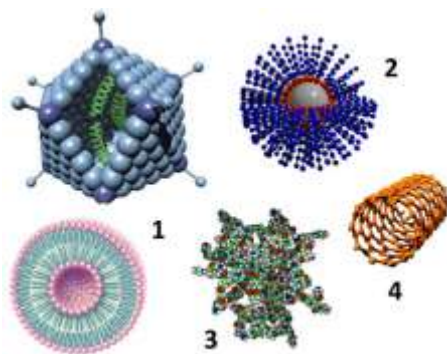


Рис. 11. Наночастицы, используемые в доставке терапевтических молекул.

1 – липосома и аденовирус; 2 – полимерная наноструктура; 3 – дендример;
4 – углеродная нанотрубка [219]

Полимерные наноструктуры могут быть получены на основе биосовместимых макромолекул, имеющих различную топологию (рис. 12) [220].

Как правило, находят широкое применение разветвленные и дендритные структуры. Например, авторами работ [221–225] показана перспективность разветвленных сополимеров на основе *N*-винилпирролидона в качестве носителей биологически активных веществ.


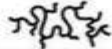
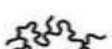
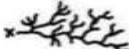

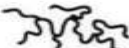



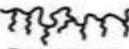


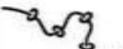

| Линейный | Разветвленный | Сшитый | Дендример |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  | | |

Рис. 12. Молекулярные блоки для макромолекулярных наноструктур [220]

Бионаноккомпозиты, содержащие наночастицы металлов, обладают цитоактивным потенциалом – мембранотропной, антимикробной, иммуномоделирующей, антикоагулянтной активностью, способностью имитировать структуру и биологические функции органов и тканей, обеспечивать дифференцировки клеток и др. [4].

Биоредущие агенты в наноккомпозитном синтезе.

На сегодняшний день биосинтетические методы получили широкое развитие как простые и эффективные способы получения наночастиц в восстановительных процессах по сравнению с химическими или физическими подходами. В качестве биообъектов применяются грибковые и плесневые микроорганизмы [226, 227], экстракты растений [228], бактерии [229].

Достоинства растительного сырья и экстрактов в сравнении с химическими и физическими методами получения наноккомпозитов заключаются в простоте и минимизации количества технологических циклов, возможности реализации принципов «зеленой химии»

на всех этапах процесса. Наличие «мягких» условий синтеза, водных сред, достаточно высоких выходов продуктов делает такие процедуры привлекательными для масштабирования и синтеза нано-биокомпозитов в больших количествах [4].

Экстракты и растительные биомассы.

Синтез наночастиц металлов с применением экстрактов растений является весьма распространенным способом получения нано-биокомпозитов. Особенно многочисленны нанокомпозитные материалы на основе золота и серебра [230] (табл. 4).

Таблица 4. Растения, участвующие в биогенном синтезе наночастиц золота, серебра и меди

| Растение | Состав наночастиц | Форма наночастиц | Размер наночастиц, нм |
|--|-------------------|---|--|
| Люцерна | Au | ГЦК двойниковые кристаллы, икосаэдрическая | 4–10 |
| | Au | ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины, икосаэдрические и декаэдрические множественные двойники нерегулярной формы | 15–200 |
| Губовник линейный <i>Chilopsis linearis</i> | Au | – | 1.1 |
| Герань <i>Pelargonium graveolens</i> | Au | сферические стержни, пластины, листья, треугольные | 21–70 |
| Биомасса хмеля Нор | Au | – | в нативной биомассе – 1,7; в этерифицированной – 9; гидролизованной – 2,5 |
| Лемонграсс (<i>Cymbopogon flexuosus</i>) | Au | треугольные, гексагональные | – |

| | | | |
|---|------------|--|-------|
| Овес <i>Avena sativa</i> | Au | ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины, икосаэдрические и декаэдрические множественные двойники нерегулярной формы, стержнеобразные | — |
| Турецкий горох <i>Cicer arietinum</i> | Au | треугольные | — |
| Индийский финик <i>Tamarindus indica</i> | Au | треугольные | — |
| Пшеница <i>Triticum aestivum</i> | Au | ГЦК, тетраэдрические, гексагональные пластины нерегулярной формы, стержнеобразные, декаэдрические множественные двойники, икосаэдрические множественные двойники | 10–30 |
| <i>Sesbania</i> | Au | сферические | 6–20 |
| <i>Madicago sativa</i> | Ag | сферические | 2–20 |
| Экстракт <i>Quercetin</i> | Ag | — | 1–1.5 |
| <i>Tetrapanax</i> | Ag | — | <100 |
| Стручковый перец <i>Capsicum annuum</i> | Ag | — | — |
| Герань <i>Pelargonium graveolens</i> | Ag | — | — |
| Алоэ <i>Aloe vera</i> | Au, Ag | треугольные, сферические | — |
| <i>Brassica juncea</i> | Au, Ag, Cu | — | — |

| | | | |
|--|--|--|-----------------|
| Крыжовник Emblica of- ficinalis | Au, Ag | – | 10–20, 15–25 |
| Мелисса иранская Azadirachta indica | Au, Ag, ядро Ag – оболочка Au | полидисперсные, пластины, структуры ядро-оболочка | 5–35, 50–100 |
| Cinnamom- um cam- phora | Au, Ag | треугольные, сферические | 55–80 |

Фитопротеины по аналогии с синтетическими полимерами выполняют двойную функцию при синтезе бионанокмпозитов: восстановительную и хемосорбционную (на поверхности наночастиц, важна молекулярная масса макромолекулы). Например, фракция водорастворимых белков соевых бобов с молекулярной массой > 5 кДа восстанавливает NaAuCl_4 в водной среде и стабилизирует формирующиеся наночастицы, а при < 5 кДа – наночастицы формируются, но агрегируют [231].

Отметим, что скорости биосинтеза в целом ниже, чем в реакциях химического восстановления, и время реакции может достигать десятки часов, однако иногда кинетические параметры сопоставимы [232]. Так, восстановление ионов Au(III) растительными сурфактантами из касторового и кокосового масел происходит в течение нескольких минут без добавления специальных восстановителей и стабилизаторов [233], а при использовании химического сурфактанта бутиламмоний бромида наночастицы золота образуются на следующий день.

Микробиологический синтез наночастиц металлов. Бактерии по сравнению с растительными объектами требуют клеточной культивации и обладают селективностью, высоким уровнем молекулярного контроля метаболических процессов, обеспечивающих воспроизводимый синтез наночастиц определенных структуры и размеров.

Клетки бактерий могут служить в качестве восстановителя и матричного носителя наночастиц. Например, экстракт *Rhodopseudomonas capsulate*, содержащий 65% белка, 20% растворимых полисахаридов и 7% липидов, проявляет биоредуцирующую активность в реакции $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(0)}$. При увеличении концентрации HAuCl_4 в 1,5 раза, форма наночастиц изменяется от сферической 10-20 нм до нанопроволок 50-60 нм [234].

Для регулирования формы и размеров наночастиц, как и при химическом восстановлении основными факторами являются: концентрация ионов металла и белков в экстракте, pH среды и др.

Как правило, восстановление ионов металлов бактериями проводят в более продуктивных анаэробных условиях, а не в аэробных [235].

Следует отметить, что бактерии обладают значимым свойством, таким как способность восстанавливать или окислять элементы, в том числе токсичные металлы и радионуклеиды, в следовых количествах. Это обуславливает их использование в биоремедиации *in situ* металл-загрязненных почв и воды, а также для извлечения драгоценных металлов из разбавленных отработанных растворов [236].

Ферментативный подход в получении наночастиц. Ключевыми трудностями при использовании биологических систем являются сложности выделения биологического материала, контроля дисперсности частиц и их морфологии и др. Например, водный раствор AuCl_4^- восстанавливали ферментом, выделенным из грибка *Fusarium oxysporum* [105ДЖ]. Подобным образом восстанавливали оксид серебра нитратредуктазой, выделенной из того же грибка.

Некоторые биоредуцирующие агенты приведены в табл. 5 [4].

Таблица 5. Биоредуцирующие агенты, участвующие в биосинтезе нанокomпозитов

| Наночастица | Микроорганизм | Размеры и форма наночастиц | Условия |
|---------------------------------|---|----------------------------|--|
| <i>Бактерии</i> | | | |
| Ag(0) | <i>Pseudomonas stutzeri</i> | 35-46, >200 | AgNO ₃ |
| Ag(0) | <i>Lactobacillus</i> sp. | 20-50, >100, 15 и 500 | AgNO ₃ |
| Au(0) | <i>Rhodopseudomonas capsulata</i> | 10-20 | HAuCl ₄ внеклеточно |
| Au(0) | <i>Escherichia coli</i> , <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> | 20-50 | 2 мМ HAuCl ₄ , периплазматическое пространство, поверхность клеток, внутриклеточно |
| Au(0) | <i>Shewanella oneidensis</i> | <10 | HAuCl ₄ *3H ₂ O внутриклеточно |
| Au(0) | <i>Bacillus subtilis</i> | 5-25 | AuCl |
| Au(0) | <i>Shewanella algae</i> | 10-20 | Au(III), анаэробные условия |
| Au(0) | <i>Lactobacillus</i> strains (buttermilk) | 25-50, >100 | HAuCl ₄ |
| Au(0) | <i>Thermomonospora</i> , <i>actinomycetes</i> | 7-12 | внеклеточно |
| Au(0) | <i>Rhodococcus actinomycetes</i> | | Внутриклеточно |
| <i>Дрожжевые микроорганизмы</i> | | | |
| Ag(0) | линия МКУЗ | 2-3 | Ag ⁺ , внеклеточно |
| <i>Грибковые микроорганизмы</i> | | | |
| Ag(0) | <i>Verticillium</i> sp. | 2-20 | внутриклеточно на стенках клетки |

| | | | |
|-----------------|---|---|--|
| Ag(0) | Fusarium oxysporum | 2-50 | внеклеточно |
| Au(0) | Colletotrichum sp. | 8-20 | HAuCl ₄ |
| Au(0) | Verticillium sp. | 2-20, 25 | Au(III), внутриклеточно |
| Au(0) | Fusarium oxysporum | 20-40 | внеклеточное восстановление |
| Au(0) | Rhizopus oryzae | 50-70, треугольные, гексагональные, пентагональные, сферические, нанопроволоки, наностержни | HAuCl ₄ *3H ₂ O, внеклеточное восстановление |
| Au(0) | Fusarium oxysporum | 7-20 | HAuCl ₄ , сульфитредук- таза in vitro |
| Au-Ag сплав | Fusarium oxysporum | 8-14 | внеклеточное восстановление |
| <i>Растения</i> | | | |
| Ag(0) | Pelargonium graveolens (экстракт листьев) | 16-40 | 10 ⁻³ М водный раствор AgNO ₃ |
| Ag(0) | Dalbergia sissoo | 5-55, сферические | AgNO ₃ |
| Au(0) | Dalbergia sissoo | 50-80, сферические, треугольные, гексагональные | HAuCl ₄ *3H ₂ O |

Золь-гель процесс – получение темплатосинтезируемых бионаноконпозитов.

Биомедицинские наноконпозиты, состоящие из керамики и рассасывающегося полимерного имплантата [237], являются перспективными для регенерации костной ткани. Также наноконпозиты

на основе стеклокерамики и нановолокнистого деградируемого полимера – полимолочной кислоты [238] инкапсулируют в мезопористые микросферы и клетки [239].

Золь-гель синтезом получена пористая силикагелевая матрица, в которую инкапсулируют медь-цинковую супероксиддисмутазу, бактериородопсин, гемоглобин, миоглобин. Данная матрица удерживает биомолекулы в порах, обеспечивает доступ к реакционному центру (без потери ферментативной активности) и транспорт продуктов [240]. Подобным способом гетерогенизируют пероксидазу и глюкозооксидазу (сенсорные элементы для определения глюкозы) и связывают антитела для применения в иммунохроматографии, биомедицине и др. Также подробно исследованы антразинсвязывающие свойства оксидной матрицы допированной 10% полиэтиленоксида и включающей моноклональные антиатразиновые антитела [241]. Такая матрица распознавала и связывала из раствора широко применяемые аттразиновые гербициды [240].

Золь-гель метод применяется и для иммобилизации ферментов, действующих как биореакторы [242]. Для этого используются химически активные концевые группы ферментов и активные связи допантов керамики, например – Si-Cl.

Применение в золь-гель процессах, в качестве шаблона, полисахаридов позволяет управлять формированием организованных гибридных нанокомпозитов, применяющихся во многих областях в виде защитных покрытий и др. [243, 244].

Бионанокompозиты как средство доставки лекарств. В последнее время повышается интерес к применению мезопористых силикагелевых материалов в качестве средств доставки и их контролируемого выделению. Высвобождение лекарства из таких систем представляет собой двухстадийный процесс, связанный с адсорбцией препарата, как на внешней (быстрое выделение), так и на внутренней (медленное выделение) поверхности микросфер. Такой материал в

биологических условиях подвергается деструкции в течение нескольких часов и приводит к потере активности лекарства [245, 246]. Сочетание липосом с мезопористыми частицами создает особый способ контроля за высвобождением лекарственного средства. Такой биомиметический подход приводит к клеточноподобной структуре или протоклетке. Он основывается на способности мембран в клетке контролировать обмен веществ и, в частности, затруднять диффузию ионов и заряженных гидрофильных молекул. Эти исследования основываются на электростатических взаимодействиях при нейтральном pH среды между микрочастицами на основе оксида кремния, которые могут быть анионными в случае немодифицированного силикагеля или катионными – модифицированного аминами.

Биоминерализация и биоконцентрирование – распространенный способ получения материалов, сходный с полимерным золь-гель синтезом [247]. В нем могут применяться почти все металлы, наиболее изученными из которых являются ионы Si, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe [4]. В течение процесса темплат (органическая матрица) осуществляет контроль за процессами нуклеации, роста и образования неорганических частиц с совершенной морфологией; на основе этого создается сложная иерархическая структура композитов с необычными химическими и физико-химическими свойствами [248]. Биоминерализация дает понимание: как получают строго организованные неорганические материалы (морфогенез) и как процессы могут быть воспроизведены в биомиметических системах (морфогенез или минерализация *in situ*).

Ключевым аспектом биоминерализации является молекулярное распознавание и молекулярная тектоника. Важное место при этом отводится полимерам. Например, каучукоподобный ормосил с диспергированными ионами Ca(II), формирующий золь-гель процессом, используют для замены мягких тканей; то же относится к композитам SiO₂-ПММА с включенными ионами Ca(II) [249].

Интеркаляционные подходы в создании «зелёных» нанобио-композитов.

Наиболее распространенные типы интеркалированных полисахаридов, клеток, белков, микроорганизмов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Биогибриды интеркаляционного типа для различного применения (полисахариды, клетки, микроорганизмы) [4]

| Прекурсор | Полисахарид, белок, клетка, микроорганизм | Свойства | Применение |
|---|---|--|---------------------------------|
| Наноглины типа ММТ, клоизит, каолинит, гекторит | Крахмал и его производные | Барьерные свойства (пары воды, газ), механическая стабильность | Пищевая упаковка |
| ММТ | Хитозан | Адсорбционные и анионнообменные свойства | Удаление анионных загрязнителей |
| Сепиолит | Хитозан | Анионнообменные свойства, механическая стабильность | Потенциометрические сенсоры |
| Волластонит, силикат кальция | Фиброин шелка | Биоактивность, нетоксичность для клетки, улучшенные механические свойства, барьерные свойства (пары воды, газ) | Тканевая инженерия |
| Клоизит-Na | Желатин | барьерные свойства (пары воды, газ) | Пищевая упаковка |
| Лапонит | Полифенол оксидаза | Чувствительность к цитрусовым флавоноидам, пролонгированная каталитическая активность | Амперометрический биосенсор |

| | | | |
|----------|---------------------------|---|---|
| Сепиолит | Липаза | Высокая стабильность, возможность рециклинга | Ферментативный реактор для производства биодизельного топлива |
| | Вирус гриппа | Защита от антигенной активности, повышение иммунногенного эффекта | Интраназальная или внутримышечная вакцина |
| Бентонит | Водоросль <i>Ulva</i> sp. | Высокая нагрузка биомассы, легкая регенерация, многократное использование | Биосорбент для извлечения шестивалентного урана из воды |

Биодеградируемые «зелёные» нанобиокомпозиты [250] используются в регенеративной медицине при терапии периодонтальных костных дефектов и краевых приращений, создании каркаса при конструировании ткани, доставки лекарств. Для этого применяют коммерчески доступные биополимеры (термопластичные матрицы), такие как крахмал, целлюлоза, хитозан, полилактид, полигидроксibuтират и др. Самым распространенным биомедицинским биодеградируемым полимером является полимолочная кислота, получаемая в контролируемых условиях с прогнозируемыми характеристиками [251–254]. К тому же она обладает хорошей биосовместимостью *in vivo* и способностью к регенерации костной ткани [255, 256].

Нанокмпозиты на основе полисахаридов (целлюлоза, крахмал, декстран, хитин) также склонны к биодеградации и биосовместимости. Заключение металлических, металлоксидных, металл-халькогенидных наночастиц в макромолекулы водорастворимых галактозосодержащих полисахаридов (арабиногалактана, галакто-

маннана, каррагинана) по «пищевому признаку» [257, 258] представляет собой интересный путь доставки к микробным клеткам. Главный этап цитоактивности заключается в быстрой биодеградаци (биоутилизации) полисахарида вследствие ферментной пищевой переработки с освобождением наночастиц серебра и др. на микробных клетках. Затем цитотоксичность резко повышается и приводит к гибели микробных клеток. Авторами работ [259, 260] гибридные нанокомпозиты на основе полисахаридов применялись для иммобилизации ферментов без потери их активности и увеличения стабильности.

Таким образом, из анализа многочисленных исследований следует, что ни один из типов полимеров (синтетических, природных) не отвечает жестким требованиям имитирования структуры и функции внеклеточного материала или замещения собственных тканевых структур организма. Только бионанокомпозитные матриксы способны выполнить эти функции.

Сочетание биомолекул с наночастицами металлов создает возможность для разработки новых биосенсоров [261]. Известно, что биомолекулы обладают комплементарным распознаванием, вследствие которого функционализация ими наночастиц сопровождается формированием специфических взаимодействий «наночастица-биомолекула», т.е. самосборкой и образованием сложных архитектур. Отметим, что в работе [262] контроль за разрушением связи функционализированной поверхности наночастицы Au с биоорганической молекулой осуществлялся электрохимически.

Аналогичные способы широко применяются, например, в создании антипролиферативных покрытий для имплантов и стентов, снижении риска развития воспалений и тромбозов. Рассасывающиеся подложки с культивированными клетками используют для закрепления трансплантируемого пласта клеток, выращенных

in vitro, на поврежденный участок организма реципиента. Так, синтез материалов, содержащих неорганические нанообъекты и биомолекулы, организация их в функциональные устройства составляют основу нанобиотехнологии [263].

Бионанокompозиты, благодаря своим магнитным свойствам, также применяются в гипертермии и ядерном магнитном резонансе. Отметим, что использование гибридных наночастиц и нанокompозитов в биокаталитических процессах является одним из магистральных направлений современной бионанотехнологии.

Однако до настоящего времени не существует общей методологии получения бионанокompозитов (коммерчески доступных препаратов кожи, кровеносных сосудов и др.), практически отсутствует глубокое понимание механизма их работы в терапии и диагностике, влияния размерных эффектов (даже на примере серебра) на токсичность и биологическую активность, а также не решены проблемы нанобиобезопасности. Она заключается в локализации наночастиц в тканях, органах и пр. Однако известны работы по количественным методам определения наночастиц в биообъектах, характере их действия и пр.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования нанообъектов

2.1. Дифракция

Дифракционные методы являются важнейшими в изучении как массивного кристалла, так и поверхности тел. Существуют два подхода: дифракция медленных электронов и дифракция быстрых отраженных электронов.

Явление *рентгеновской дифракции* – это рассеяние рентгеновских лучей кристаллами (или молекулами жидкостей и газов) в результате взаимодействия рентгеновских лучей с электронами веществами, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклоненные пучки той же длины волны. Направление и интенсивность вторичных пучков зависят от строения объекта, на котором рассеиваются рентгеновские лучи. Кристалл является естественной трехмерной дифракционной решеткой для рентгеновских лучей, так как длина волны рентгеновского излучения имеет такой же порядок, как и расстояние между рассеивающими центрами (атомами) в кристалле ($\sim 1 \text{ \AA}$).

На явлении дифракции рентгеновских лучей основаны такие методы исследования, как рентгеноструктурный анализ и порошковая рентгеновская дифракция.

В основе *рентгеноструктурного анализа* (РСА) лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке отдельного монокристалла. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла.

Для определения структуры кристалла и установления положения атомов в решетке вещество облучают пучком рентгеновских лучей, электронов или нейтронов и измеряют углы дифракции этого

пучка. Пучок направляют на образец под фиксированным углом, а сам кристалл вращают в большом диапазоне углов. Каждый обнаруженный рентгеновский сигнал соответствует когерентному отражению от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Брэгга-Вульфа: $2d\sin\theta = n\lambda$ (рис. 13 [264]).

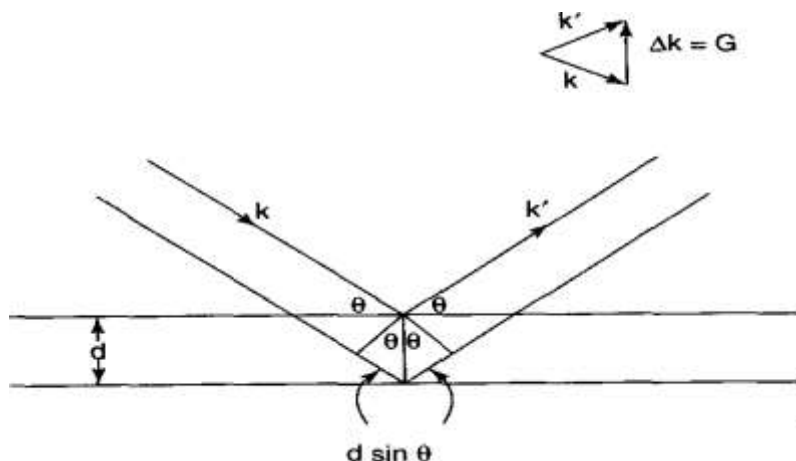


Рис. 13. Отражение рентгеновского пучка, падающего под углом θ к двум параллельным плоскостям, разделенным расстоянием d ; $2d\sin\theta$ – разность длины путей при отражении от этих двух плоскостей

Для получения полной информации о кристаллической структуре рентгенограмма записывается при вращении образца относительно трех взаимно перпендикулярных осей. Затем полученные данные математически обрабатываются для выявления положений атомов в элементарной ячейке.

Порошковая рентгеновская дифракция – метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала (рис. 14) [264]. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения

от угла рассеяния. Метод позволяет определять качественный и полуколичественный состав образца, параметры элементарной ячейки образца, текстуру материала, размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца.

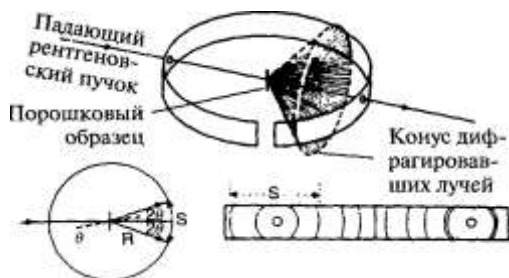


Рис. 14. Метод Дебая-Шеррера на порошке. Вверху показана схема установки, внизу слева – траектория рентгеновского пучка, внизу справа – изображения дифракционных колец

2.2. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – метод исследования веществ путем их ионизации с последующей регистрацией масс-спектра (двумерного отображения количества заряженных частиц в зависимости от отношения их массы к заряду). В основе метода лежит процесс ионизации вещества в вакууме с последующей регистрацией полученных ионов. По спектру регистрируемых ионов можно получить информацию о молекулярной массе вещества, его структуре, провести оценку концентрации веществ, находящихся в смеси.

Устройство масс-спектрометра показано на рис. 15 [264]. Наночастицы ионизируют бомбардировкой электронами, испускаемыми разогретым катодом (f) в ионизационной камере (I), образующиеся частицы поступают в масс-анализатор. Заряд наноразмерных ионов обычно известен, так что практически определяется их масса.

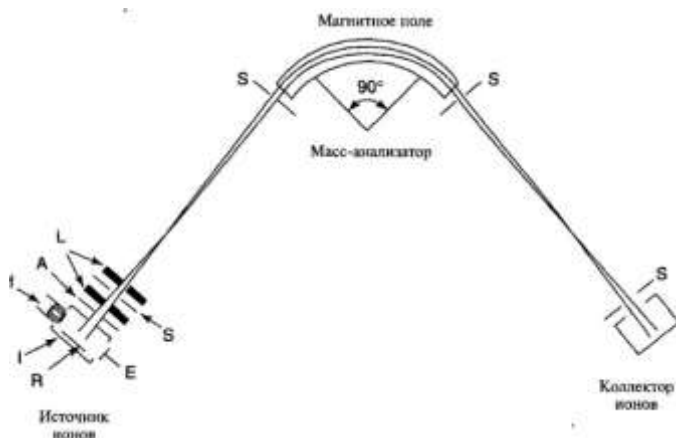


Рис. 15. Схема масс-спектрометра: *A* – ускоряющая пластина, или экс-трактор, *E* – электронная ловушка, *f* – нить накаливания, *I* – ионизационная камера, *L* – фокусирующие линзы, *R* – отражатель частиц, *S* – щели

2.3. Микроскопия

Микроскопия подразделяется на три большие области: оптическая, электронная и сканирующая зондовая. В оптической и электронной микроскопии используются дифракция, отражение или преломление электромагнитного излучения или электронных пучков при взаимодействии с исследуемым объектом с последующей регистрацией излучения для построения изображения.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – разновидность электронной микроскопии, в которой для получения увеличенного изображения или дифракционной картины используются электроны, прошедшие через образец. В просвечивающем электронном микроскопе электроны из источника (например, электронной пушки) попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную линзу и, наконец, создают искомое изображение (рис. 16 [264]). Изображение формируется вследствие того,

что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Можно использовать специальные приемы обработки изображений, например, преобразование Фурье.

Для исследований методом ПЭМ обычно используют образцы толщиной менее 500 нм (чаще менее 100–200 нм). Чем больше толщина образца, тем больше должно быть ускоряющее напряжение пучка электронов.

Разрешение ПЭМ составляет десятки нанометров, однако существуют модификации метода, для которых разрешение может достигать 0.2 нм, а при применении специальных корректоров сферической абберации даже 0.05 нм. Эти разновидности часто рассматривают как самостоятельный метод исследования – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

Электронный микроскоп с использованием дополнительных детекторов позволяет реализовать различные методики микроанализа образцов – спектроскопию энергетических потерь электронов, рентгеноспектральный микроанализ и другие.

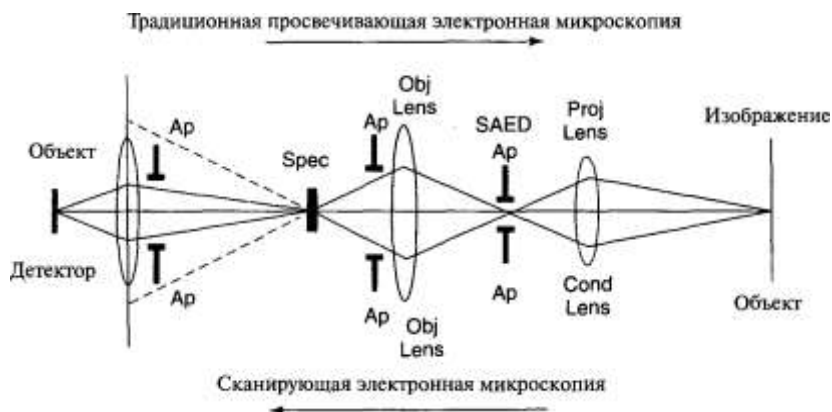


Рис. 16. Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии (путь сверху) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (путь снизу)

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) в современном виде был изобретен в 1981 году Г. Биннигом и Г. Рорером (лаборатория ИВМ в Цюрихе). За это изобретение они в 1986 г. были удостоены Нобелевской премии по физике, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Э. Руска. Прообразом СТМ является прибор топографинер, который сконструировал Р. Янг в 1965–1971 гг. [265].

В *сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)* изображение поверхности объекта формируется с помощью сканирующего зонда. Изображение получается путем механического перемещения твердотельного зонда по траектории в виде раstra (строка за строкой) и регистрации взаимодействия между зондом и поверхностью как функции его положения (координат).

Минимальный размер объекта, который можно увидеть, определяется разрешающей способностью прибора, определяемой длиной волны используемого в микроскопии излучения и аппаратными искажениями. Фундаментальное ограничение заключается в невозможности получить прямыми методами при помощи электромагнитного излучения изображение объекта, меньшего по размерам, чем длина волны этого излучения. В сканирующей микроскопии разрешение определяется минимальным диаметром пучка. В сканирующей зондовой микроскопии разрешающая способность зависит от размера зонда и характера его взаимодействия с поверхностью объекта.

В настоящее время разрешающая способность для различных видов СЗМ изменяется от субмикронной до атомной. Это в значительной степени обусловлено возможностями пьезоэлектрических двигателей, которые обеспечивают прецизионные перемещения с субнанометровой точностью (табл. 7).

Сканирующие зондовые микроскопы могут регистрировать несколько взаимодействий одновременно. Отклик системы может

быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца.

Таблица 7. Предельная разрешающая способность в различных видах микроскопии

| Вид микроскопии | Предельное разрешение |
|----------------------------|------------------------------|
| Традиционная оптическая | ~ 200 нм |
| Флуоресцентная наноскопия | ~ 10 нм |
| Просвечивающая электронная | до 0.05 нм (отдельные атомы) |
| Сканирующая электронная | до 1 нм |
| Медленных электронов | до 10 нм |
| Атомно-силовая | до 0.2 нм (отдельные атомы) |
| Сканирующая туннельная | до 0.2 нм (отдельные атомы) |
| Полевая ионная | до 0.2 нм (отдельные атомы) |
| Полевая эмиссионная | до 0.2 нм (отдельные атомы) |

Основными преимуществами методов сканирующей зондовой микроскопии являются [2]:

- высокая локальность, которая определяется взаимодействием зонда и поверхности;
- возможность использования зонда для модификации поверхности объекта;
- возможность использования не только в вакууме, но и на воздухе, и в жидкой среде.

Основными недостатками сканирующей зондовой микроскопии являются:

- сильная зависимость результатов от формы и природы зонда;
- низкая скорость, обусловленная механической системой сканирования;
- искажение латеральных расстояний и углов, что связано с температурным дрейфом, нелинейностью функционирования пьезокерамики и тем фактом, что данные от различных участков растра получены в разные моменты времени.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) – один из методов зондовой сканирующей микроскопии, в котором анализируют плотность состояний атомов поверхности с помощью измерения туннельного тока.

Блок-схема СТМ, работающего в режиме постоянного туннельного тока, представлена на рис. 17 [266].

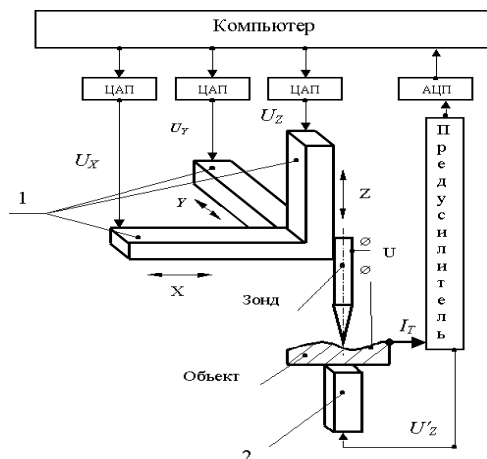


Рис. 17. Блок-схема сканирующего туннельного микроскопа:

1 – двигатели для перемещения зонда по осям X, Y, Z; 2 – двигатель для перемещения объекта по оси Z; U_x , U_y , U_z – напряжения, подаваемые на двигатели 1; U – напряжение, подаваемое на двигатель 2; U_z – разность потенциалов между зондом и объектом; I_t – туннельный ток

Зонд перемещается в плоскости объекта XY и по нормали к ней Z с помощью трёх двигателей 1. Объект подводится к острию зонда с помощью двигателя 2.

От цифроаналогового преобразователя (ЦАП) подаются напряжения U_x и U_y на X, Y-двигатели 1, управляющие сканированием зонда в плоскости XY объекта. На Z-двигатель 1 подается напряжение U_z обратной связи $U_z = f(I_t)$, и двигатель начинает перемещать зонд по нормали к поверхности объекта до тех пор, пока туннельный ток I_t цепи зонд–образец не будет стабилизирован на заданном

уровне. Таким образом, изменение U_z при сканировании поверхности $U_z = f(U_x, U_y)$ будет количественно отражать характер изменения рельефа поверхности $z = f(x, y)$. Для регистрации этих зависимостей используется компьютер, обрабатывающий сигнал из АЦП. Это позволяет быстро менять параметры эксперимента, проводить математическую обработку трёхмерного массива данных, запоминать и выводить данные в различной форме. Сигнал на АЦП поступает из предусилителя, который служит для усиления туннельного тока.

Метод предназначен для исследования поверхности проводящих веществ и материалов на атомном уровне и для формирования трехмерного изображения поверхности, а также является одной из технологий, позволяющих создавать на поверхности вещества (материала) искусственные наноструктуры путем перемещения отдельных атомов. СТМ может быть использована не только в условиях сверхвысокого вакуума, но и на воздухе, в газах и в жидкости, а также при температурах, начиная от долей градуса Кельвина и почти до 1000 К.

Принцип действия СТМ основан на туннельном эффекте. В СТМ (рис. 18) система пьезокристаллов, управляемая компьютером, обеспечивает трехкоординатное перемещение металлического зонда на расстоянии порядка 0.1 нм от исследуемой поверхности. Между ней и зондом прикладывают напряжение около 1 В и регистрируют возникающий туннельный ток. Компьютер управляет вертикальным перемещением зонда так, чтобы ток поддерживался на постоянном заданном уровне, и горизонтальными перемещениями по осям x и y , т.е. сканированием. Воспроизводимое на дисплее семейство кривых, отвечающих перемещениям зонда, является изображением эквипотенциальной поверхности, поэтому атомы изображаются в виде полусфер различных радиусов. Латеральное разрешение (вдоль поверхности) достигает 0.1 нм, а нормальное к поверхности – 0.01 нм.

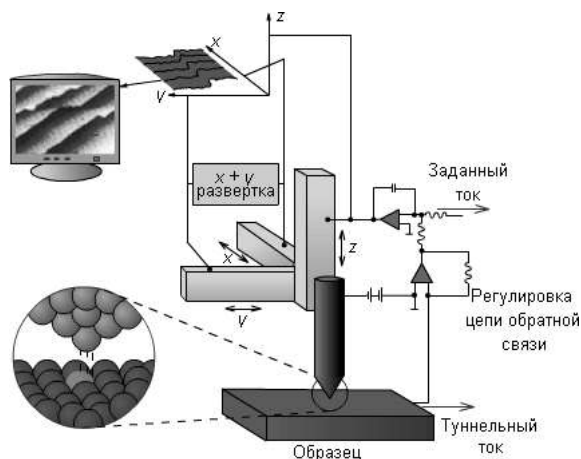


Рис. 18. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (school-collection) [2]

Метод сканирующей туннельной микроскопии основан на квантовом туннелировании (проявление туннельного эффекта заключается в том, что частица, первоначально локализованная по одну сторону потенциального барьера – области, пересечение которой недоступно для классической частицы, поскольку потенциальная энергия превышает ее полную энергию – может с отличной от нуля вероятностью проникнуть через барьер и быть обнаруженной по другую его сторону).

Иглы-зонды обычно изготавливают из металлической проволоки (например, W, Pt-Ir, Au). Процедура подготовки атомарно острой иглы включает в себя предварительную обработку иглы *ex situ* (механическая полировка, скол или электрохимическое травление) и последующую обработку *in situ* в сверхвысоковакуумной камере. Острая игла микроскопа помещается настолько близко к исследуемой поверхности, что волновые функции наиболее близкого атома иглы и атомов поверхности образца перекрываются. Это условие выполняется при величине промежутка игла–образец

0.5–2.0 нм. Если приложить напряжение между иглой и образцом, то через промежуток потечет туннельный ток.

Величина туннельного тока существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца. Зависимость величины туннельного тока I от расстояния δ при напряжении V можно оценить по формуле

$$I \approx kVe^{-c\delta},$$

где c и k – величины, слабо зависящие от материала образца и иглы, которые можно считать константами, $c \approx 2.1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$. Приведенная формула носит приближенный характер в связи со значительным числом факторов, влияющих на величину туннельного тока, тем не менее эта зависимость хорошо подтверждается экспериментом.

К объектам для исследования на СТМ предъявляются два основных требования: низкая шероховатость поверхности и хорошая проводимость материала.

Требования по шероховатости поверхности регламентируются перемещением зонда сканера по нормали к поверхности объекта, т.е. технической характеристикой микроскопа. При исследованиях с помощью микроскопа СММ-2000Т необходимо, чтобы размах колебаний между впадинами и выступами на поверхности объекта не превышал 2 мкм. В противном случае зонд может или воткнуться в поверхность и разрушиться, или отойти от неё на такое расстояние, при котором протекание туннельного тока невозможно.

Экспериментальным путём установлено, что для существования туннельного тока между зондом и поверхностью её электрическое сопротивление, измеренное между щупами тестера при расстоянии порядка 1 см, не должно превышать 2 кОм.

СТМ предоставляет возможность исследовать особенности топографии поверхности полупроводниковых материалов с пространственным разрешением от десятков микрон до долей ангстрема.

В качестве демонстрации СТМ как уникального микроскопа приведем результаты некоторых исследований.

Детальное СТМ исследование реконструкции поверхности кристаллов элементарных полупроводников (кремния и германия) было первым большим успехом сканирующей зондовой микроскопии [267, 268]. Реконструкция поверхности полупроводников давно привлекала внимание теоретиков и экспериментаторов. Теоретические и экспериментальные исследования сложных элементарных решеток, таких как, например, $Si(111)-(7\times7)$, которые образуются на чистых поверхностях твердого тела, позволяют установить механизм их формирования. Более полная информация об атомной и электронной структуре поверхности необходима также при создании приборов нанoeлектроники, где роль поверхности часто оказывается определяющей.

Реконструкция поверхности элементарных полупроводников происходит под действием сил ковалентной связи поверхностных атомов. Само наличие поверхности приводит к появлению оборванных связей у поверхностного слоя атомов, что увеличивает свободную энергию этого слоя. Чтобы уменьшить эту энергию, поверхностные атомы перестраиваются таким образом, чтобы снизить плотность оборванных связей. Этот процесс сопровождается ростом механического напряжения в приповерхностном слое кристалла, что ведет к росту свободной энергии. Поэтому существует оптимальное расположение атомов на поверхности, которому соответствует минимум свободной энергии. Тип реконструированной поверхности обозначают двумерными индексами Миллера ($m\times n$), которые описывают элементарную ячейку поверхностного слоя в терминах векторов трансляции для объемной решетки данного кристалла.

Реконструкция поверхности полупроводниковых кристаллов изучалась другими методами, в частности, с помощью дифракции

медленных электронов (LEED). Было предложено несколько теоретических моделей для описания процессов реконструкции. Однако набора экспериментальных данных из-за невысокого пространственного разрешения всех этих методов было не достаточно для выбора теоретической модели, адекватно описывающей реконструкцию.

Сканирующий туннельный микроскоп, с его уникальной возможностью проводить изучение топографии поверхности кристаллов с пространственным разрешением в плоскости поверхности $< 1 \text{ \AA}$, позволил получить качественно новую информацию, которая дала возможность выделить из большого числа моделей реконструкции те, которые наиболее соответствовали экспериментальным данным.

На рис. 19 представлены СТМ изображения поверхности (111) кристалла кремния с ее реконструкцией типа (7×7) . Реконструированная поверхность имеет ромбическую элементарную ячейку с длиной стороны ромба $26,9 \text{ \AA}$ с характерными межатомными расстояниями примерно 7 \AA , которые существенно превышают таковые в объеме (рис. 19, а). На рис. 19, б отчетливо видна периодическая реконструированная поверхность на каждой из террас кристалла кремния.

С помощью СТМ на поверхности кристалла кремния были обнаружены и иные типы реконструкции (2×1 , 5×5 и другие), которые являются метастабильными и превращаются в реконструкцию типа (7×7) при нагревании. На рис. 20, а представлено СТМ изображение фрагмента поверхности кристалла кремния, на котором одновременно существуют участки реконструкции (7×7) и (5×5) .

Чистая поверхность кристаллов германия также подвержена реконструкции. На рис. 20, б представлено СТМ изображение поверхности (111) кристалла *Ge*, на котором видны участки реконструкции с симметрией (2×2) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$.

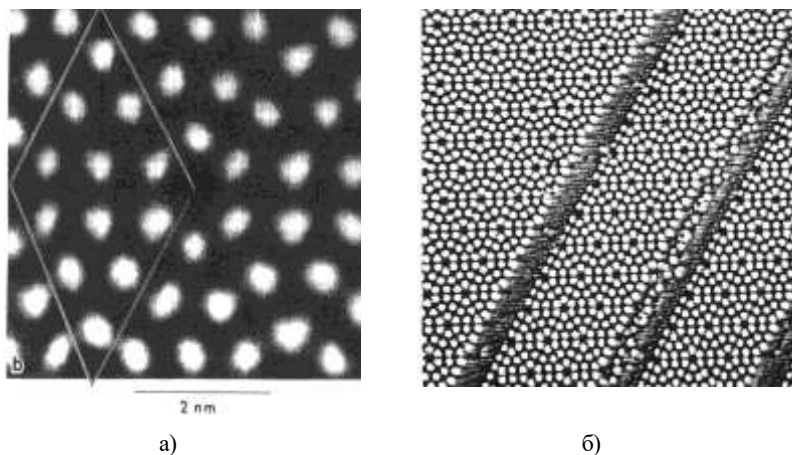


Рис. 19. СТМ изображения поверхности (111) кристалла кремния с реконструкцией типа (7×7) [269]

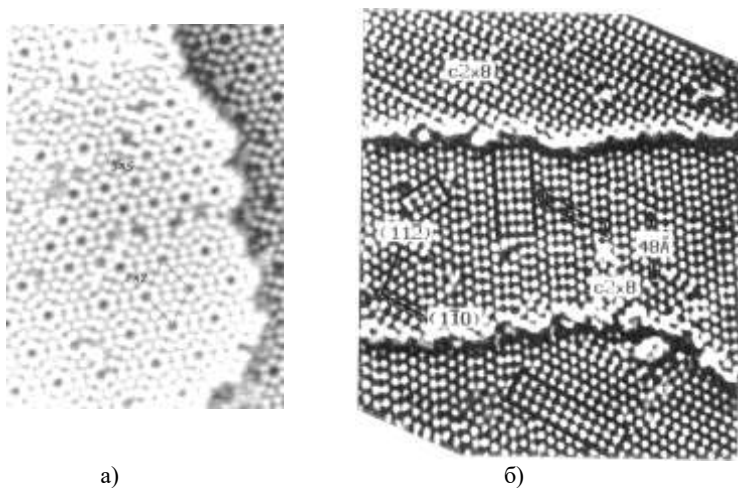


Рис. 20. СТМ изображения поверхности (111) кристаллов кремния (a) и германия (б), на которых одновременно присутствуют участки с различными типами реконструкции поверхности [269]

Степень реконструкции поверхности кристаллов полупроводниковых соединений различна при разной кристаллографической ориентации поверхности. В частности, в кристаллах *GaAs* поверхности (100) и (111) имеют заметную реконструкцию, тогда как реконструкция поверхности (110) незначительна. Периодическая структура поверхности (110) *GaAs* практически соответствует структуре объемного материала.

СТМ исследования полупроводниковых кристаллов позволяют на атомарном уровне зарегистрировать особенности распределения электронной плотности, связанные с примесями или дефектами. Примесь или дефект в полупроводнике нарушает баланс объемного заряда кристаллической решетки. В зависимости от знака локального изменения этого заряда вокруг атома примеси или собственного дефекта возникает либо минимум, либо максимум электронной плотности – происходит изгиб зон в этой области полупроводника. Размеры таких особенностей пространственного распределения электронной плотности определяются длиной экранирования λ_D свободными носителями заряда и могут быть достаточно большими, если концентрация носителей невелика. На рис. 21, а представлено СТМ изображение поверхности (110) кристалла *n-GaAs*, на котором отчетливо видны особенности, связанные с собственными дефектами. Сечения А-А и В-В этого изображения показывают, что всплеск электронной плотности в центре дефекта находится в протяженном минимуме – в области пониженной электронной плотности с полушириной примерно 50 Å. Это практически совпадает с длиной экранирования для *n-GaAs* с концентрацией носителей $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ – как показывают расчеты [269], в таких образцах $\lambda_D = 56 \text{ Å}$.

Анализ формы таких особенностей (максимум или минимум электронной плотности в центре дефекта) позволяют сделать вы-

воды о зарядовом состоянии дефекта. Однако для выяснения природы того или иного дефекта решетки (вакансия, антиструктурный дефект или примесный атом) необходимо проводить дополнительные исследования. Необходимо заметить, что подобные протяженные особенности на СТМ изображениях могут иметь место из-за экранирования заряда атомов, которые могут быть адсорбированы на поверхности. Это необходимо учитывать при анализе экспериментальных результатов.

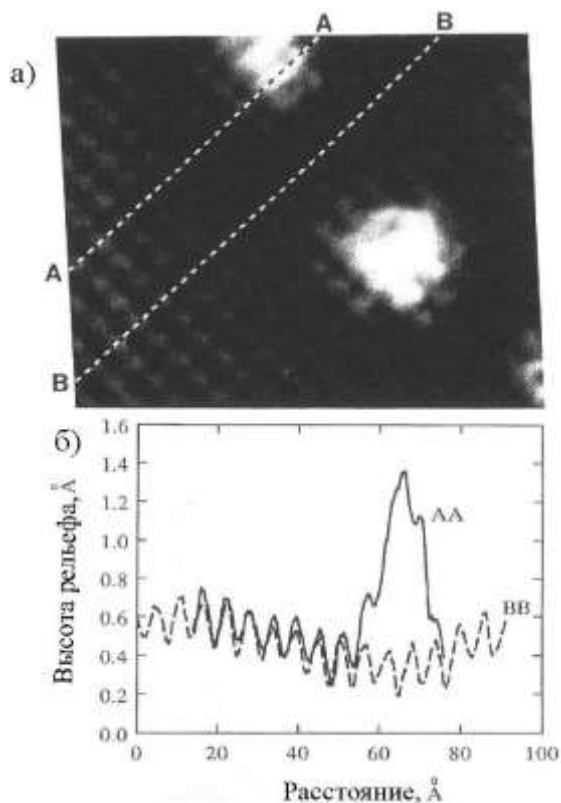


Рис. 21. СТМ изображение поверхности (110) *n*-GaAs с особенностями, связанными с собственными дефектами (а), сечения СТМ изображения вдоль направления (100) по линиям А-А и В-В (б) [269]

Метод СТМ широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных нанотрубок и других наноразмерных объектов. Так, развитие метода вакуумного СТМ позволило определить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Ленгмюра-Блоджетт, самособирающихся монослоев, спин-поляризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – один из методов зондовой сканирующей микроскопии, применяемый для исследования локальных свойств поверхности, в котором анализируют силу взаимодействия иглы кантилевера (зонда) с поверхностью исследуемого образца в процессе сканирования (рис. 22). АСМ также используется для направленного модифицирования поверхности вещества (материала) на уровне отдельных атомов.

Атомно-силовой микроскоп был создан Биннигом, Куэйтом и Гербером в 1986 г. Фундаментальное различие между СТМ и АСМ состоит в том, что первый измеряет силу туннельного тока между сканирующим зондом и поверхностью образца, а второй – силу взаимодействия между ними.



Рис. 22. Схема работы атомно-силового микроскопа [2]

В отличие от сканирующей туннельной микроскопии, АСМ позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от размера кантилевера и кривизны его острия. Разрешение достигает атомарного уровня по горизонтали и существенно превышает его по вертикали. Под взаимодействием понимают притяжение зонда и поверхности под действием сил Ван-дер-Ваальса и отталкивание за счет электростатических сил. Когда игла находится на достаточно большом расстоянии от образца, зонд слабо притягивается к образцу. С уменьшением расстояния это притяжение усиливается до тех пор, пока электронные облака иглы и атомов поверхности не начнут испытывать электростатическое отталкивание. Силы притяжения и отталкивания уравниваются на расстоянии порядка длины химической связи (несколько десятых нм); при меньших расстояниях доминирует отталкивание.

Атомарно-силовой микроскоп может быть использован для изучения поверхности диэлектрических, полупроводниковых и металлических материалов (рис. 23).

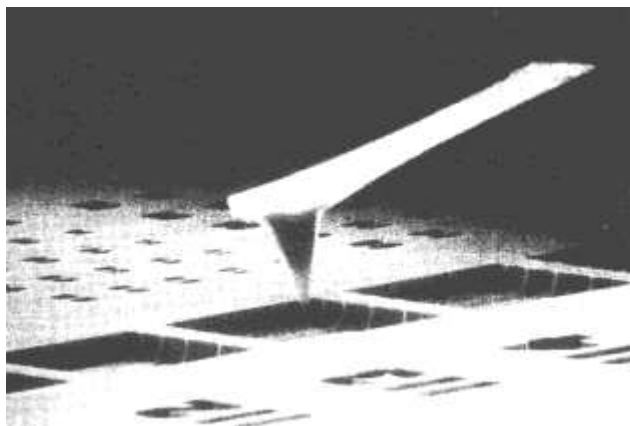


Рис. 23. Изображение иглы и консоли АСМ, полученное с помощью электронного растрового микроскопа [269]

Изображение наноструктуры, в которой светлые вертикальные поверхности высотой ~ 15 нм представляют собой оксид, созданный на поверхности GaAlAs анодным окислением с помощью АСМ и образующий барьер для движения двумерного электронного газа, приведено на рис. 24.

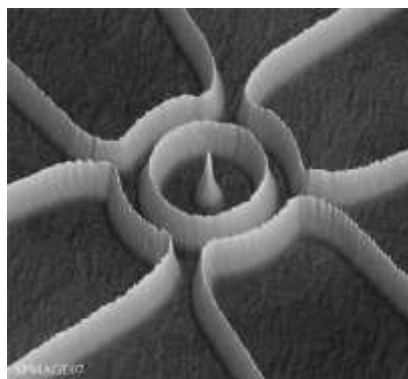


Рис. 24. Квантовая гетероструктура GaAlAs.

Автор: Dr. A. Fuhrer (Цюрих, Швейцария) [2]

В зависимости от типа взаимодействия, которое используют для построения изображения, различают следующие режимы работы микроскопов: контактный, полуконтактный и бесконтактный.

При контактном режиме расстояние от иглы до образца составляет порядка нескольких десятых нанометра. Игла АСМ находится в мягком физическом контакте с образцом и подвержена действию сил отталкивания. Взаимодействие между иглой и образцом заставляет кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности (рис. 25). Топографические изображения в АСМ обычно получают в одном из двух режимов: постоянной высоты или постоянной силы. При использовании АСМ в нанолитографии работа ведется в контактном режиме с контролируемым перемещением острия зонда по заданной схеме.



Рис. 25. Зависимость межатомных сил от расстояния между иглой и поверхностью образца [269]

При бесконтактном режиме (режиме притяжения) кантилевер с помощью пьезокристалла колеблется над изучаемой поверхностью с амплитудой ~ 2 нм, превышающей расстояние между зондом и поверхностью. По изменению амплитуды или сдвигу резонансной частоты колебаний в ходе сканирования поверхности определяется сила притяжения и формируется изображение поверхности.

Полуконтактный режим аналогичен бесконтактному режиму с тем отличием, что игла кантилевера в нижней точке своих колебаний слегка касается поверхности образца.

При использовании специальных кантилеверов можно также регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д.

2.4. Спектроскопия

Спектроскопия является одним из основных способов исследования наночастиц. Различные виды спектроскопии позволяют исследовать состав, строение и реакционную способность наночастиц и наноструктурированных материалов. Основным достоинством

спектроскопии является отсутствие разрушающих воздействий на образец в процессе измерения, а часто и отсутствие необходимости пробоподготовки. Наиболее широко используются ИК и рамановская спектроскопия; фотоэмиссия и рентгеновская спектроскопия; спектроскопия магнитного резонанса на различных ядрах.

Электронная спектроскопия

Электронная спектроскопия является очень чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания или отражения, изучения кинетики реакции, сопровождающейся спектральными изменениями.

Методы электронной спектроскопии основаны на регистрации электронов. Рентгеновская спектроскопия изучает электронные переходы с участием основных энергетических уровней. При взаимодействии рентгеновского излучения с атомами возможны такие процессы, как фотоионизация, флуоресценция, Оже-процесс.

Радиоспектроскопия

Методы радиоспектроскопии основаны на изучении спектров электромагнитного излучения в диапазоне радиоволн от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10 м. Радиоспектроскопические методы применяют для определения геометрических параметров веществ, установления их электронной структуры, исследования кинетики и механизма химических реакций, для изучения состава и строения продуктов радиолиза облученных соединений. С помощью этих методов можно характеризовать изменение числа связей и тип связи после образования поверхностных соединений, наличие физической адсорбции или хемосорбции, поверхностную подвижность частиц, появление обменных взаимодействий и магнитного упорядочения. Наиболее широко используются методы магнитной радиоспектроскопии – ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс. Метод электронного парамагнитного резонанса интенсивно используется в биологии для изучения ферментов, свободных радикалов в биологических системах, металлоорганических соединений.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на регистрации кинетической энергии остовных электронов, образующихся при поглощении атомами рентгеновского излучения с известной длиной волны. В основе метода лежит уравнение фотоэффекта:

$$E_{кин} = h\nu - E - \varphi,$$

где $E_{кин}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта, поглощаемого образцом, E – энергия электронного уровня, φ – работа выхода электрона.

Устройство рентгеновского фотоэлектронного спектрометра представлено на рис. 26.

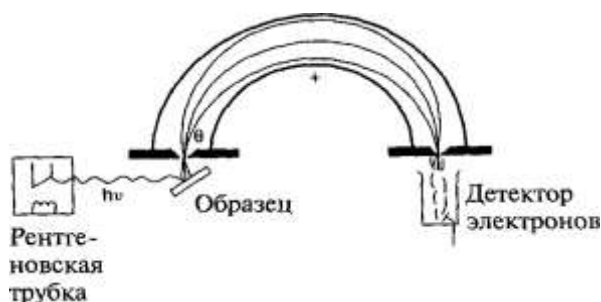


Рис. 26. Схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра [2]

Обычно данные РФЭС представляют в виде зависимости интенсивности фотоэлектронного пучка от энергии связи электрона. Использование РФЭС позволяет обнаруживать большинство элементов – от лития до урана (предел обнаружения ~ 0.1 ат. %) и определять их концентрацию в образце (точность $\pm 5\%$). Возможны также определение состояния элемента по химическим сдвигам в спектре и оценка соотношения атомов элемента, находящихся в различных степенях окисления.

Существенное ограничение метода РФЭС – малая длина пробега электрона в материале, что позволяет исследовать только поверхностный слой образца.

Возможность определения соотношения атомов в различных степенях окисления делает этот метод уникальным для исследования тонких пленок, гетеро- и наноструктур (двумерные массивы наночастиц, квантовые точки, квантовые нити и т.д.), а также процессов, происходящих на поверхности материалов (сорбция, окисление, гетерогенный катализ).

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) – разновидность фотоэлектронной спектроскопии, в которой для возбуждения фотоэлектронов используется излучение ультрафиолетового спектрального диапазона и которая служит для зондирования заполненных электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости в поверхностном слое образца. В отличие от молекулярной электронной спектроскопии, изучающей вещество по спектрам поглощения и испускания фотонов, соответствующих переходам электронов с одного энергетического уровня на другой, основным инструментом исследования строения образца методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии является регистрация фотоэмиссии – электронов, покинувших материал в результате фотоионизации [270].

В качестве лабораторных источников для УФЭС используют газоразрядные лампы, чаще всего гелиевые. В этих источниках, в зависимости от давления газа и тока разряда, генерируется одна из двух интенсивных линий с энергией фотонов 21.2 эВ (He I) и 40.8 эВ (He II). Из-за того, что в УФЭС используются фотоны относительно низких энергий, в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только валентных уровней. Кроме уровней, соответствую-

щих заполненным состояниям поверхности вещества, на фотоэлектронный спектр могут влиять также заполненные орбитали адсорбированных молекул. Благодаря большому сечению фотоэмиссии валентных состояний при энергиях возбуждения, используемых в УФЭС, этот метод является мощным инструментом изучения структуры валентной полосы поверхности материала и ее модификации в результате различных процессов, происходящих на поверхности: адсорбции, роста тонких пленок, химических реакций и т.д.

Электронная Оже-спектроскопия

Оже-спектроскопия – метод анализа строения вещества по энергетическим спектрам электронов, возникающих в результате эффекта Оже, проявляющегося при облучении образца высокоэнергетическими пучками γ -квантов, ионов или электронов.

В основе метода лежит *Оже-эффект*, который открыл французский физик П.В. Оже в 1920-х гг. При облучении образца пучком высокоэнергетических γ -квантов, ионов или электронов возможно «выбивание» электрона с одной из внутренних оболочек атома. Поскольку такое состояние атома нестабильно, образовавшаяся вакансия быстро заполняется электроном с более высоко расположенных оболочек, что сопровождается испусканием фотона либо электрона (находящегося на одной из верхних оболочек атома), уносящего разницу энергий между исходным и конечным энергетическими уровнями. В первом случае происходит обычная рентгеновская флуоресценция, а в последнем случае проявляется Оже-эффект, причем энергетический спектр Оже-электронов позволяет с большой точностью идентифицировать элементный состав вещества. Электроны с энергией 5–2000 эВ, используемые в Оже-спектроскопии, сильно рассеиваются в твердом теле, поэтому данный метод позволяет исследовать лишь тонкий поверхностный слой толщиной 1–2 нм.

Высокая поверхностная чувствительность, возможность получения количественной информации и простота использования позволяют широко использовать метод Оже-спектроскопии в исследовательских лабораториях, в химической промышленности, металлургии и микроэлектронике.

ИК и КР спектроскопия

Колебательная спектроскопия – семейство методов исследования строения вещества по колебательным спектрам поглощения или излучения света, которые связаны с переходами между энергетическими состояниями, характеризующимися различными колебаниями атомов относительно равновесных положений.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что их можно использовать для исследования практически любого вещества в любом агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом, в том числе кристаллов и аморфных тел). Для получения колебательных спектров достаточно очень малого количества исследуемого материала. Большинство известных колебательных частот лежит в диапазоне 10^{12} – 10^{14} Гц, что соответствует инфракрасному диапазону электромагнитного излучения. Полосы поглощения или излучения, соответствующие колебаниям пар атомов друг относительно друга (так называемым валентным колебаниям), а также колебаниям групп атомов, изучены как экспериментально, так и теоретически для различных классов веществ и доступны в справочной литературе.

Основные методы колебательной спектроскопии – *ИК спектроскопия* и *спектроскопия комбинационного рассеяния света*, также называемая *рамановским рассеянием*. ИК спектры являются спектрами поглощения, КР спектры являются спектрами флуоресценции (излучения).

Инфракрасная спектроскопия – это метод, основанный на колебаниях атомов молекул. Инфракрасный спектр обычно получают

путем пропускания инфракрасного излучения через образец и определения того, какая часть падающего излучения поглощается при определенной энергии. Энергия, при которой появляется любой пик в спектре поглощения, соответствует частоте колебания связи в молекуле образца.

Видимая часть электромагнитного спектра по определению является излучением, видимым человеческим глазом. Другие системы обнаружения выявляют излучение за пределами видимых областей спектра, и они классифицируются как радиоволны, микроволновые, инфракрасные, ультрафиолетовые, рентгеновские и γ -лучи. Эти области показаны на рис. 27. Каждое из представленных излучений может рассматриваться как волна или частица, движущаяся со скоростью света. Эти волны отличаются друг от друга длиной и частотой.

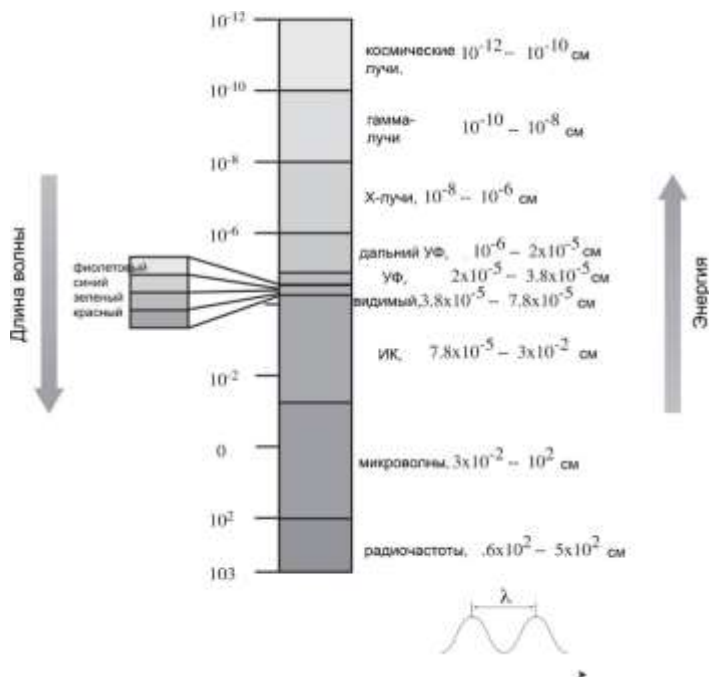


Рис. 27. Электромагнитный спектр [271]

Область ИК разделена на три области: ближний, средний и дальний ИК (рис. 28). Средняя ИК область имеет наибольшее практическое применение для исследований в химии. Это область длин волн от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ см.

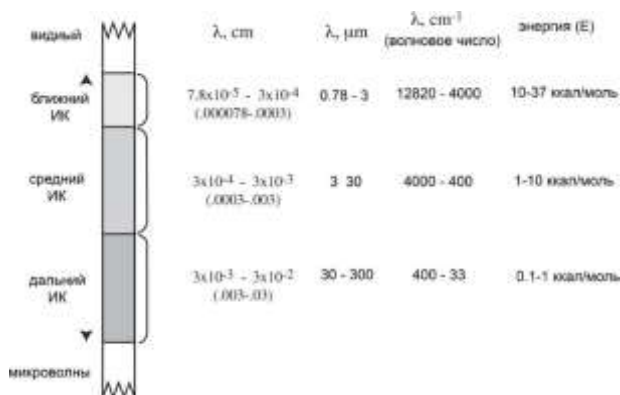


Рис. 28. ИК диапазон электромагнитного спектра [272]

В волновых числах средний ИК диапазон составляет $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Увеличение волнового числа соответствует увеличению энергии.

Инфракрасное излучение поглощается органическими молекулами и преобразуется в энергию молекулярного колебания. В ИК спектроскопии органическая молекула подвергается воздействию инфракрасного излучения. Когда энергия излучения соответствует энергии определенного молекулярного колебания, происходит поглощение. Типичный ИК спектр показан ниже (рис. 29).

Волновые числа (иногда называемые частотами), при которых органическая молекула поглощает излучение, дают информацию о функциональных группах, присутствующих в молекуле. Определенные группы атомов поглощают энергию и, следовательно, создают полосы поглощения примерно с одинаковыми частотами. В химическом анализе анализируются спектры с помощью таблиц, которые соотносят частоты с функциональными группами.

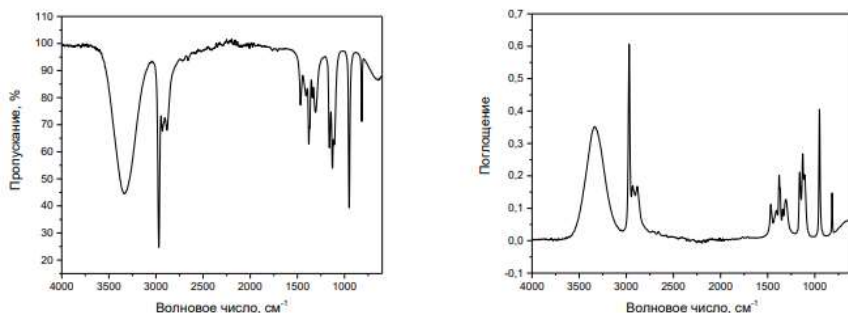


Рис. 29. ИК спектр изопропанола, отображаемый как пропускание (слева) и поглощение (справа) [272]

Рамановская спектроскопия – это метод спектрального сканирования, основанный на способности фотонов к рамановскому (комбинационному, неупругому) рассеянию. Сейчас разделяют несколько подвидов этого метода спектрального анализа – существует линейная рамановская спектроскопия, когерентная антистоксова рамановская спектроскопия. Исследования не перестают подтверждать эффективность этой технологии. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния выполняется регистрация колебаний, микроскопических смещений и других изменений на молекулярном уровне. Рамановское рассеяние также называют неупругим, поскольку конечное и начальное энергетическое состояние молекул не совпадают. При комбинационном рассеянии молекулы пребывают в другом квантовом состоянии, их энергия не сохраняется. Этим рамановское рассеяние отличается от рэлеевского (упругого) рассеяния, в котором энергетические состояния одинаковы и квантовое состояние молекул неизменно [273].

И упругое, и неупругое рассеяние зависит от степени поляризуемости молекулы: чем сильнее способность молекулы к поляризации, тем больше рассеяния можно наблюдать. Хотя оба процесса

рассеяния считаются явлениями второго порядка, скорость упругого рассеяния примерно в 103 раза больше, чем скорость неупругого рассеяния. Как правило, в рамановской спектроскопии сигнал Рэля не учитывается, поскольку информации о мельчайших изменениях и колебаниях системы он не несет.

Комбинационное рассеяние представляет собой двухфотонный процесс, в котором падающий фотон $h\nu_i$ поглощается молекулой, а молекула возбуждается до виртуального уровня. После продвижения на этот виртуальный уровень молекула будет переходить в возбужденное состояние и испускать рассеянный фотон $h\nu_s$. Процесс начинается с основного состояния, и, следовательно, энергия рассеянного фотона меньше, чем энергия падающего фотона. Разность энергий связана с колебательной, вращательной или электронной энергией молекулы.

Рамановский спектр интенсивности для изопропилового спирта (при длине волны 780 нм) представлен на рис. 30.

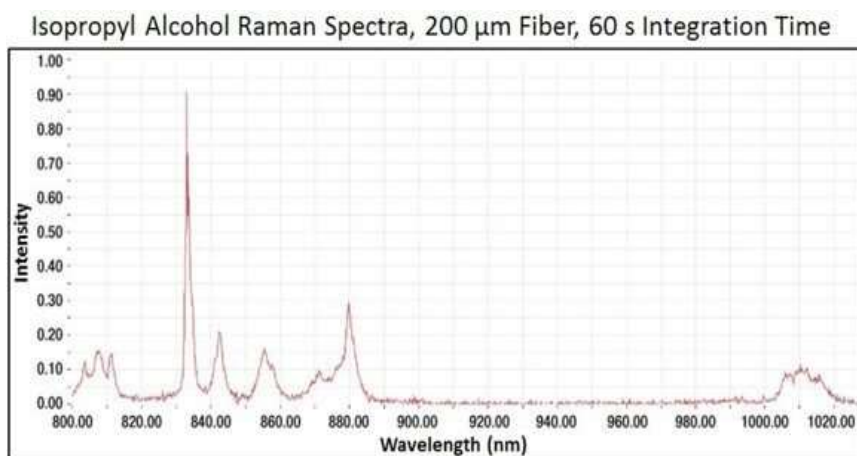


Рис. 30. Рамановский спектр изопропилового спирта, измеренный с применением спектрометра комбинационного рассеяния [274]

Методы колебательной спектроскопии применяют в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и живых клеток. Спектроскопия КР на сегодняшний день считается одним из мощнейших инструментов исследования наноуглеродных структур, в том числе нанотрубок, нановолокон и т.д. Для одностенных нанотрубок КР спектроскопия позволяет однозначно определять структурные и электронные свойства, различать полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки.

Глава 3. Поверхностные явления и катализ

Химия поверхностных явлений (ХПЯ) является определяющим фактором в таких областях, как гетерогенный катализ, полупроводниковые процессы и многих других. Поверхностные явления широко распространены в химической технологии, практически любое химическое производство осуществляется с применением дисперсных систем и поверхностных явлений. Как правило, все гетерогенные процессы в химической технологии проводят при максимальной поверхности контакта фаз, для этого системы вещества переводят в состояние суспензий, порошков, эмульсий, туманов, пылей. Процессы измельчения сырья и промежуточных продуктов, обогащение сырья протекают в дисперсных системах, в которых значительную роль играют такие явления как смачивание, капиллярность, адсорбция, седиментация, коагуляция. Широко распространены в химической технологии пористые адсорбенты и катализаторы, представляющие собой дисперсную систему с твердой дисперсионной средой [2]

Гетерогенный катализ можно назвать «грубым, незрелым» ответом человечества на каталитические процессы с участием природных энзимов. Важно понимать, что работы в области ХПЯ заставили человечество задуматься о том, как выглядит наноразмерный мир, и какие явления в нем доминируют. В настоящее время исследователи продвинулись вперед в изучении структуры, динамики, химии и физических свойств сложных молекулярных ансамблей и образований частиц, хотя дверь в наномир и ХПЯ лишь слегка приоткрыта.

Поверхностные явления – это совокупность явлений, обусловленных особыми свойствами тонких слоёв вещества на границе соприкосновения фаз. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверх-

ностном слое и возникающие в результате взаимодействия сопряжённых фаз. Поверхностные явления принято классифицировать в соответствии с объединённым уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии.

Наука о поверхностных явлениях – область, изучающая природу поверхности, то есть ее физическую и электронную структуру, а также взаимодействия между молекулами в газовой или жидкой фазе и поверхностью.

Можно выделить три этапа развития наук, изучающих поверхность и поверхностные явления [275]:

1. В 1937 г. Нобелевская премия по физике была присуждена К. Дэвиссону и Д. Томсону за экспериментальное подтверждение предсказанных Луи де Бройлем волн, это была первая награда в данной области. Эксперименты по дифракции электронов на кристаллах были проведены в 1926 г. совместно с Л. Джермером. Техника дифракции электронов сейчас является рутинной во многих лабораториях по всему миру.

2. Развитие техники работы в условиях сверхвысокого вакуума стало значительным шагом в эволюции наук о поверхности. Во-первых, были созданы хорошие насосные системы, во-вторых, стало возможным эффективно удалять остатки воды, что позволило изучать *чистые* поверхности.

Значительные достижения в изучении кристаллических поверхностей были достигнуты с изобретением эмиссионного и ионного микроскопов, работающих с атомным разрешением (Мюллер, 1930-1950 гг.).

3. С середины 1960-х гг. работы базируются на изучении поверхностей с известной морфологией, обычно это единичные кристаллы металлов с известной ориентацией поверхности. Это направление сохраняется и в настоящее время, хотя диапазон изучаемых материалов чрезвычайно расширился.

разование продукта начинается, когда происходит десорбция значительного количества СО с поверхности палладия или платины, на которой должны быть адсорбированы как молекулы оксида углерода, так и атомы кислорода, а также выявили пространственно-временную зависимость скорости окисления оксида углерода (рис. 32) [275].

Было установлено, что такие реакции относятся к самоорганизованным процессам: они могут протекать в складках волн, возникающих на поверхности и являющихся аналогами реакции Белоусова–Жаботинского. В зависимости от условий реакции, длины этих волн находятся в нанометровом диапазоне.

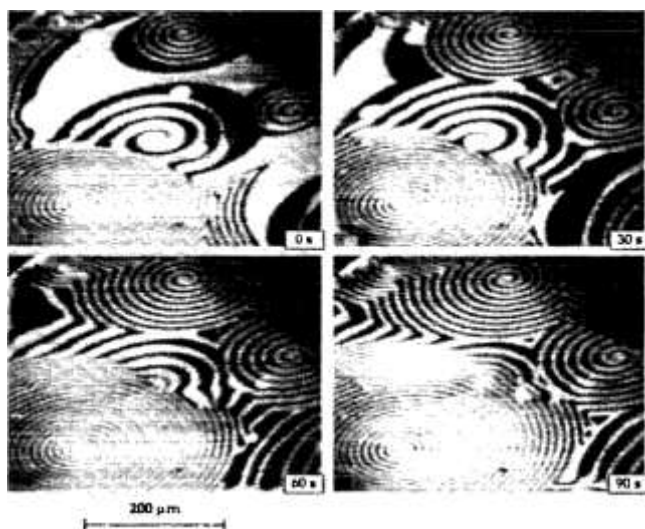


Рис. 32. Пространственно-временные изменения в реакции окисления оксида углерода на платине [275]

Адсорбция атомов и молекул определяет основные свойства поверхности. Адсорбция – это повышение концентрации компонента в поверхностном слое вещества (на границе раздела фаз) по сравнению с ее значением в каждой объемной фазе.

В зависимости от характера взаимодействия между молекулой адсорбата и адсорбентом адсорбцию принято подразделять на *физическую адсорбцию* (обратимый процесс, слабые взаимодействия) и *хемосорбцию* (может быть необратимой, сильные взаимодействия). Четкой границы между физической адсорбцией и хемосорбцией не существует; в качестве граничного значения принята энергия связи между адсорбатом и адсорбентом, равная 0.5 эВ на атом или молекулу.

Основной метод изучения адсорбции состоит в установлении зависимости между количеством адсорбируемого газа, температурой и давлением (рис. 33) [3].



Рис. 33. Изотермы адсорбции для заполнения одного или нескольких слоев адсорбированных молекул [3]

Изотерма I – изотерма адсорбции Ленгмюра с насыщением – соответствует образованию мономолекулярного слоя на поверхности. Уравнение изотермы Ленгмюра легко получить, следуя кинетической теории газов.

Изотерма II соответствует многослойной адсорбции, она характерна, например, для физической адсорбции. Изотерма II – изотерма БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Уравнение выводится на основе уравнения Ленгмюра в применении к каждому последующему слою. При этом предполагается, что энергия адсорбции равна теплоте испарения для всех слоев выше первого. Перегиб изотермы

свидетельствует об образовании мономолекулярного слоя. Недостаток модели в том, что разные участки поверхности могут быть неэквивалентны [2].

На практике адсорбция широко используется для очистки сточных вод от красителей [276, 277], для удаления бенз(а)пирена [278], углекислого газа [279] и аммиака [280] из воздуха окружающей среды, для захвата тяжелых металлов [281] из водных растворов, для осуществления контролируемой доставки лекарственных средств [282, 283].

Катализ

В процессах гетерогенного катализа поверхность может выступать как центр концентрации реагентов, хотя и снижает потенциальный барьер реакции. Специфичность каталитической реакции связывается с рядом факторов – геометрией расположения и структурой граней на поверхности и электронным строением.

Ключевая цель в исследованиях нанокатализа – получение катализаторов, обладающих стопроцентной селективностью, экстремально высокой активностью, низкой энергозатратностью, долгим сроком службы. Этого можно достичь, только точно контролируя размер, форму, пространственное распределение, состав и электронную структуру поверхности, а также термическую и химическую устойчивость индивидуальных наноконпонентов [2].

В процессах гомогенного катализа могут использоваться коллоидные наночастицы металлов – золота, серебра, молибдена и других, в которых активный центр металла защищен лигандами, например, молекулами ПАВ или полимеров.

Коллоидные наночастицы металлов могут быть получены в результате процессов восстановления – химического, термического, фотохимического, сонохимического и электрохимического; а также методом замены лигандов или конденсацией паров металла.

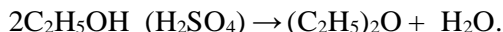
Основные характеристики и типы наноразмерных катализаторов приведены на схеме 5 [2].



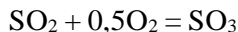
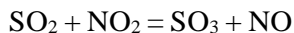
Схема 5.

Открытие явления катализа

Еще в XV в. алхимики обнаружили, что в присутствии серной кислоты, которая при этом не расходуется, этиловый спирт превращается в диэтиловый эфир (в гомогенной системе) [284]:



Тем не менее, первые научные сведения о катализе относятся к началу XIX в. В 1806 г. французские ученые Н. Клеман и Ш. Дезорм открыли реакцию окисления сернистого ангидрида до серного под действием диоксида азота, который в процессе не расходовался:



Это открытие было использовано для промышленного способа получения серной кислоты (так называемый камерный способ).

В 1811 г. петербургский академик К.С. Кирхгоф открыл, что разбавленные кислоты способны вызывать превращение крахмала в сахар (глюкозу). И в этом случае кислота не расходовалась. В 1814 г. им же было установлено, что эту реакцию также может катализировать фермент диастаза из ячменного солода. Так было положено начало применению биологических катализаторов – ферментов.

Французский химик Л. Тенар в 1813 г. установил, что аммиак при нагревании разлагается на азот и водород под влиянием некоторых металлов (железо, медь, серебро, платина):



В 1818 г. он же показал, что большое число твердых тел оказывает ускоряющее действие на разложение растворов перекиси водорода, а английский химик Г. Дэви открыл способность паров спирта и эфира окисляться кислородом на поверхности платины. В 1822 г. немецкий химик И. Деберейнер установил, что водород и кислород соединяются на платине при обычной температуре. За этим последовало открытие и других фактов сильного положительного воздействия веществ на скорость химических реакций.

Все это привело к выделению особой группы явлений, названных немецким химиком Э. Митчерлихом *контактными* (1833 г.). Термин *катализ* (от греч. *καταλύειν* – разрушение) для таких явлений был введен только в 1835 г. великим шведским химиком Й. Берцелиусом, который систематизировал и обобщил все известные к тому времени сведения об ускорении химических реакций под действием *катализаторов*. В.Ф. Оствальд (1909 г.) показал, что катализатор ускоряет только термодинамически разрешенные процессы. За нахождение связи катализа с термодинамикой ему была присуждена Нобелевская премия.

Развитие понимания явления катализа отставало от его практического применения (рис. 34).



Рис. 34. К истории гетерогенного катализа [284]

Лишь в начале XX в. стали появляться работы, посвященные попыткам объяснения явления катализа. Так, П. Сабатье (1912 г.) предложил теорию промежуточных соединений и показал, что в присутствии катализаторов реакция идет по иному маршруту, чем в отсутствие катализатора. В 1912 г. он получил Нобелевскую премию за метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов, который резко стимулировал развитие органической химии.

В 1910-1920 гг. практическое применение катализа было развито в работах В.Н. Ипатьева, который ввел в практику катализ при высоком давлении. В 1913 г. впервые был получен в промышленном масштабе аммиак каталитическим синтезом из азота и водорода. Автором каталитического синтеза аммиака является немецкий ученый Ф. Габер. За разработку научных основ процесса синтеза аммиака и за промышленное оформление его Ф. Габеру и К. Бошу в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия.

Исследования механизма каталитических реакций стали возможны после работ И. Ленгмюра и С.Н. Хиншельвуда, посвященных изучению процессов адсорбции и созданию кинетической теории. Развитие теоретических представлений (например, теория переходного состояния) и приход в эту область спектральных методов (ИК спектроскопия) открыли новые возможности в установлении связи между каталитическими свойствами и составом и структурой материала. Современное состояние науки о поверхности позволяет выявить структуру адсорбционных центров и их реакционную способность. Разработанная в конце XX в. туннельная микроскопия позволяет изучать структуру поверхности и адсорбционных слоев на атомном уровне; некоторые современные методы позволяют изучать катализаторы в процессе их работы (*in situ*). Развитие получили и численные методы.

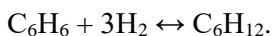
Основные принципы катализа

На основании изложенного выше могут быть сформулированы **основные принципы катализа** [284]:

1. Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т.е. протекают в направлении убыли потенциальной энергии системы.

2. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции: вблизи положения равновесия один и тот же катализатор ускоряет и прямую и обратную реакцию в равной степени. При этом, как следует из рис. 35, активированный каталитический комплекс $(A..B..C)_k^\ddagger$ для прямой и обратной реакции один и тот же, т.е. соблюдается **принцип микрообратимости**

Например, имеем обратимую реакцию:



Платиновый катализатор (**Pt/Al₂O₃** или **Pt/C**) ускоряет обе реакции: гидрирование бензола идет при температурах более низких

(до 230 °С), тогда как для обратной реакции нужны температуры выше 250 °С.

Гидрирование гексена



идет на металлокомплексном катализаторе – хлориде *три*трифенилфосфинродия при сравнительно низких температурах. Чтобы провести обратную реакцию дегидрирования нужна температура более высокая (до 700 °С). Комплекс же такой температуры не выдержит.

3. Энергии активации каталитических реакций значительно меньше, чем тех же реакций в отсутствие катализатора. Благодаря этому обеспечивается их ускорение по сравнению с некаталитическими. Снижение энергии активации объясняется тем, что при катализе реакция протекает по другому пути, складывающемуся из стадий с меньшими энергиями активации, чем некаталитическая реакция (рис. 35).

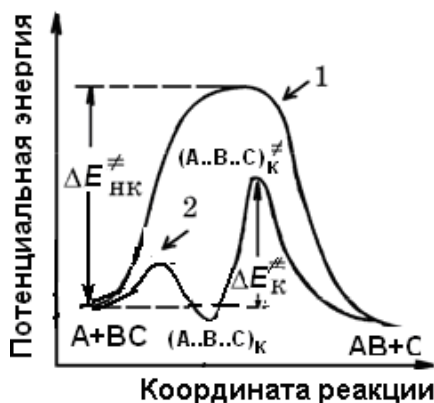


Рис. 35. Диаграмма потенциальных энергий для некаталитического (1) и каталитического (2) маршрутов реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

В тех случаях, когда катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, реализуется *гетерогенный катализ*. Чаще всего катализатор твердый, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе. Принципиальная особенность гетерогенного катализа состоит в том, что реакция происходит на поверхности твердого катализатора.

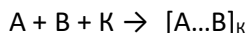
В промышленности предпочтительны гетерогенные катализаторы, так как они позволяют проводить химический процесс в непрерывном режиме, когда реагенты пропускают через реактор, наполненный твердым катализатором. Использование же гомогенных катализаторов (обычно это растворы каталитически активных соединений) вынуждает технологов проводить химический процесс в периодическом режиме, включающем дополнительную стадию отделения продуктов реакции от катализатора. В случае применения гетерогенных катализаторов этого не требуется) [284]:

Стадии гетерогенно-каталитических реакций

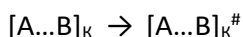
Каталитические реакции сложные многостадийные процессы, особенно в случае гетерогенного катализа. Их можно разделить на три группы: диффузионные, адсорбционно-десорбционные и химические.

диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;

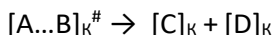
адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием адсорбционного комплекса:



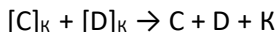
активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Активные центры катализатора

Все типы катализаторов содержат так называемые **активные центры** (**АЦ**) – атомы, ионы или группы атомов, которые непосредственно взаимодействуют с превращающимися молекулами. **АЦ** гетерогенного катализатора – специфические центры на поверхности твердого тела (или макромолекулы), при взаимодействии с которыми молекулы реагирующего вещества активируются и реакция протекает с большей скоростью [284].

Понятие об активных центрах катализаторов ввел в науку английский ученый Г. Тейлор в 1924 г., когда он высказал предположение о том, что каталитически активной является не вся поверхность гетерогенного катализатора, а лишь некоторые участки ее. Таковыми могут являться, например, выступы либо впадины на поверхности. Подтверждением концепции **АЦ** являются экспериментальные данные, полученные Г. Тейлором при изучении отравления **Pt**-катализатора. Он изучал реакцию гидрирования олефинов в вакуумной системе (10^{-7} мм рт. ст.) (рис. 36) и установил, что $(CH_3)_2S$ является ядом для платины, т.е. блокирует ее поверхность.

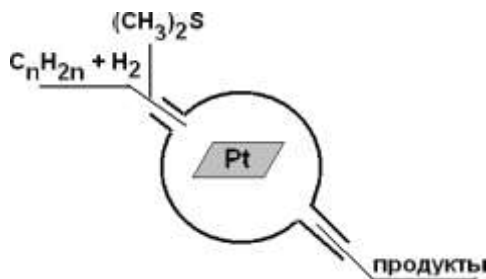


Рис. 36. Схема опыта Г. Тейлора по отравлению платинового катализатора гидрирования олефинов [284]

Оказалось, что достаточно заблокировать 2% поверхностных атомов платины, и катализатор перестает работать. Таким образом, на поверхности платины есть участки, активные для катализа, доля их мала по отношению к общей поверхности, а если их заблокировать, реакция не идет.

В случае алюмосиликатного катализатора достаточно блокировать каталитическим ядом только 4% поверхности, чтобы его активность в реакции крекинга углеводородов упала до нуля.

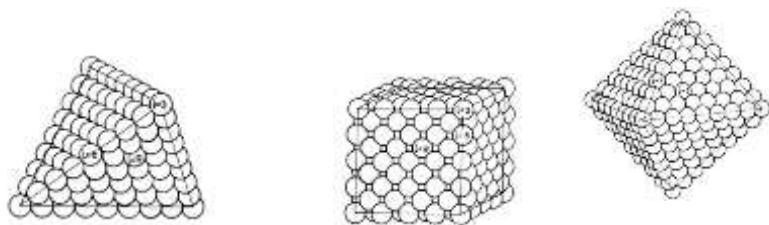
Только в случае идеальных кристаллов (табл. 8) поверхность граней гладкая.

Таблица 8. Идеальные формы кристаллов

| Кристаллическая решетка | Идеальные формы кристаллов |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Гранецентрированная кубическая | тетраэдр куб октаэдр кубоктаэдр |
| Объёмноцентрированная кубическая | куб ромбододекаэдр |
| Гексагональная плотнейшая упаковка | гексагональная и усеченная бипирамида |

Но даже в случае идеального кристалла атомы, находящиеся на вершинах или ребрах, обладают иными свойствами, чем атомы на гладких участках, имеющие другую координацию (рис. 37). Поэтому поверхность твердого тела энергетически неоднородна.

В 1968 г. профессор химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова О.М. Полторак разработал *митоздрический подход* к исследованию высокодисперсных гетерогенных металлических катализаторов. Митоздрический метод анализа позволяет оценивать соотношение атомов на гранях, ребрах и вершинах реальных *нанокристаллов* и, таким образом, лежит в основе современной теории размерных эффектов в гетерогенном катализе.



тетраэдр

$i_v = 3; i_p = 6; i_z = 9$

куб

$i_v = 3; i_p = 5; i_z = 8$

октаэдр

$i_v = 4; i_p = 7; i_z = 9$

Рис. 37. Идеальные формы кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой и координационные числа атомов, находящихся на вершинах (i_v), ребрах (i_p) и, гранях (i_z) [284]

Соотношение числа атомов на гранях, вершинах и ребрах кристалла зависит от размера кристалла, что наглядно иллюстрируют кривые на рис. 37. Но это все справедливо для идеально гладких поверхностей (рис. 38, а). Реальная поверхность катализатора выглядит примерно так, как это изображено на рис. 38, б:



Рис. 38. Профиль идеально гладкой (а) и реальной поверхности (б) [284]

Существует несколько методов для выявления неоднородности поверхности катализатора.

1. Неоднородность проявляется в том, что по мере увеличения степени заполнения поверхности снижается теплота адсорбции, т.е. необходимо измерить *дифференциальные теплоты адсорбции*. Для этого в вакуумированную систему с катализатором напускают малыми порциями адсорбат и измеряют теплоту адсорбции, выделяющуюся при каждом впуске адсорбата (рис. 39). Полученные зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения свидетельствуют о характере поверхности.



Рис. 39. Изменение дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения в зависимости от характера поверхности [284]

2. *Дифференциальный изотопный метод (ДИМ)*, предложенный С.З. Рогинским в 60-е годы XX в. Определение неоднородности поверхности проводят с использованием стабильных или радиоактивных изотопов (например, сорбция стабильных изотопов кислорода $^{16}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$). Если поверхность неоднородна, то при адсорбции сначала будут заполняться адсорбционные центры с высоким адсорбционным потенциалом, а потом — с более низким. При десорбции будет обратная картина — сначала молекулы десорбируются со слабых адсорбционных центров, а затем — с более сильных. Измерения запуская небольшую порцию одного изотопа (около трети монослоя), а затем адсорбируют второй изотоп в количестве, достаточном для заполнения второй трети монослоя, далее адсорбируют третий изотоп (до полного заполнения монослоя). Десорбцию проводят ступенчато — маленькими фракциями и измеряют изотопный состав каждой фракции. Если состав всех фракций одинаков, то поверхность однородна, если состав фракций различен — сначала десорбируется изотоп, который сорбировался последним, то поверхность неоднородна (рис. 40).



Рис. 40. Изменение изотопного состава фракций десорбированного адсорбата в зависимости от характера поверхности

3. Неоднородность поверхности можно выявить и другими методами, например, методом *термодесорбции*. Если на поверхности есть центры с различным адсорбционным потенциалом, то молекулы реагента будут адсорбироваться на них в разных формах, образуя адсорбционные комплексы различной структуры и с разной силой связывания. А при программированном нагреве десорбция разных адсорбированных форм будет происходить при различных температурах. Таким образом, можно получить картину распределения адсорбционных центров.

Отравление активных центров

Уменьшение активности катализатора крекинга может происходить в результате экранирования поверхности, например, углистыми отложениями. Такое отравление, или блокировка поверхности, *неспецифично*. Активность катализатора может быть восстановлена путем окислительной регенерации, если при удалении блокирующего вещества не происходит разрушения структуры катализатора и изменения природы активных центров. Активность катализаторов ароматизации алканов в ходе эксплуатации также постепенно снижается из-за отложения кокса, уменьшения дисперсности платины. Эти причины дезактивации катализатора можно полно-

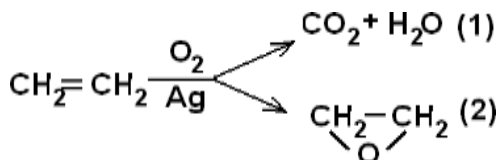
стью или в значительной степени устранить с помощью окислительной регенерации, т.е. выжигая коксовые отложения в токе воздуха. В ряде случаев для восстановления каталитической активности, особенно в случае оксидных катализаторов, проводят обработку водородом [284].

Каталитические яды могут образовывать прочные координационные соединения с металлокомплексными катализаторами или солеподобные соединения с кислотно-основными катализаторами. По характеру действия каталитических ядов различают отравление **обратимое и необратимое**. При обратимом отравлении можно регенерировать катализатор и восстановить его каталитическую активность.

При **необратимом (специфическом)** отравлении происходит химическое взаимодействие яда с активными центрами катализатора. Сильными каталитическими ядами являются: молекулы, содержащие атомы со свободными электронными парами (**N, P, As, O, S** и др.), соединения металлов; молекулы, содержащие кратные связи (например, оксид углерода, цианистые соединения).

Особенно чувствительны к отравлению катализаторы, содержащие восстановленные металлы или ионы металлов **в низких степенях окисления**. Так, гетерогенные **Ni-, Pt- и Pd-**катализаторы гидрирования и дегидрирования теряют свою активность под действием следов соединений (**H₂S, RSH, RSR**), а также органических соединений фосфора или мышьяка, имеющих свободную электронную пару, или их гидридов. Установлено, что соединения неметалла, являющиеся каталитическим ядом, накапливаются на поверхности гетерогенного катализатора, активность которого уменьшается почти линейно с повышением количества яда.

Действие каталитических ядов очень часто проявляется неодинаково для различных реакций, протекающих на данном катализаторе. Например, серебро катализирует реакцию окисления этилена [284].



Селективное отравление серебряных катализаторов соединениями галогенов приводит к тому, что полное окисление этилена до **CO₂** и **H₂O** подавляется существенно сильнее, чем образование этилендиоксида. Поэтому возникает возможность применения так называемого ***селективного отравления*** для повышения избирательности действия катализатора.

В этом случае говорят о ***модифицировании*** катализатора. Иногда одно и то же вещество при одних концентрациях и температурах ведет себя как промотор, а при других – как каталитический яд.

Модифицирование катализаторов

Для придания кремнезему дополнительных свойств и характеристик проводят его модифицирование различными соединениями [285-291].

Мезопористые кремнеземные материалы можно модифицировать по объему и по поверхности. Для модифицирования по объему используют метод осаждения оксидов кремния и металла из смеси растворов соли данного металла и силиката натрия, после чего полученный образец гидролизуют с последующей ГТО.

Для модифицирования по поверхности применяют следующие методы:

1) Пропитывание кремнезема растворами солей металлов с последующим высушиванием при комнатной температуре и прокаливании.

2) Взаимодействие кремнезема с галогенидами бора, фосфора, алюминия, титана и других элементов в безводной среде при повышенной температуре [289].

3) Обработка кремнезема алкоксидами металлов и обезвоживание с последующим прокаливанием [290].

4) Метод микроволнового излучения [291].

Модификаторы – это вещества, добавляемые в систему в малых количествах с целью улучшения их свойств, например, повышения активности, селективности и стабильности материала.

Существуют различные классификации промоторов, но наиболее распространённой является разделение на два типа – структурообразующие и модифицирующие [292].

Структурообразующие промоторы увеличивают время жизни активной фазы, препятствуют её рекристаллизации и укрупнению частиц. Классическим примером служит добавка окиси алюминия в железный катализатор при синтезе аммиака. Без промотора активность катализатора быстро падает до 10% от начальной величины, тогда как при наличии Al_2O_3 активность не только повышается в 2 раза, но и поддерживается на высоком уровне в течение нескольких месяцев работы.

Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы. В отличие от структурообразующих, модифицирующие промоторы изменяют суммарную энергию активации исследуемой реакции, а также изменяет энергетику хемосорбции реагирующих веществ. Модифицирующие промоторы можно назвать «электронными промоторами», поскольку они создают новые активные центры [292].

Одним из способов улучшения характеристик катализатора на основе мезопористого силикагеля является допирование (встраивание в структуру) на начальном этапе темплатного синтеза.

Промотирующей активности различных металлов посвящено множество статей, так, было изучено влияние природы промотирующего металла на свойства никелевого катализатора Ni/SiO_2 в реакции риформинга метана [293]. В процессе исследования были проанализированы стабильность катализаторов и конверсия исходных веществ

при варьировании природы и содержания промотирующего металла. Среди испытанных образцов (чистый Ni/SiO₂ и промотированные La, Mg, Co либо Zn) наилучшие показатели проявил катализатор, промотированный лантаном. Варьируя содержание компонентов катализатора, был экспериментально определён оптимальный состав для рассматриваемой каталитической реакции – 10% Ni и 5% La. Использование редкоземельного металла позволило получить катализатор с большей активностью и хорошей стабильностью.

Было изучено [294] влияние на каталитические свойства силикагеля при его модифицировании природы редкоземельного элемента на примере реакции каталитического разложения бензола. В работе показано, что введение в образец иттрия, церия, лантана, празеодима или неодима приводит к повышению каталитической активности и понижению температуры полной конверсии (рис. 41). Наибольшую эффективность из представленных редкоземельных металлов проявил неодим.

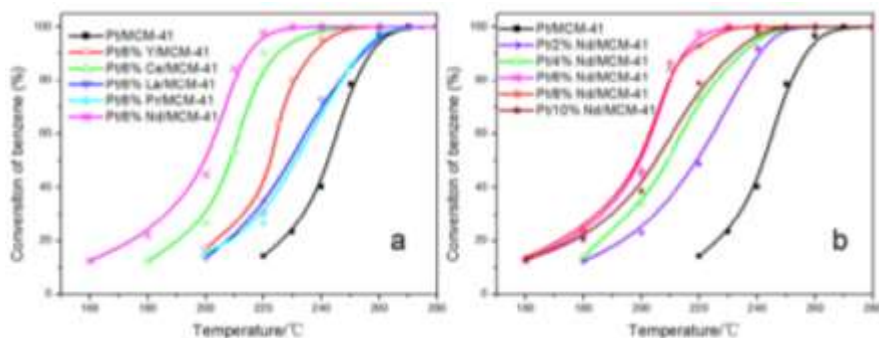


Рис. 41. Кривые окисления бензола над катализатором [294]

Допирование силикагеля лантаном позволяет получить катализатор, превосходящий свойства катализатора, не содержащего лантан, как по активности в реакции метанирования, так и по селективности по метану [295] (рис. 42).

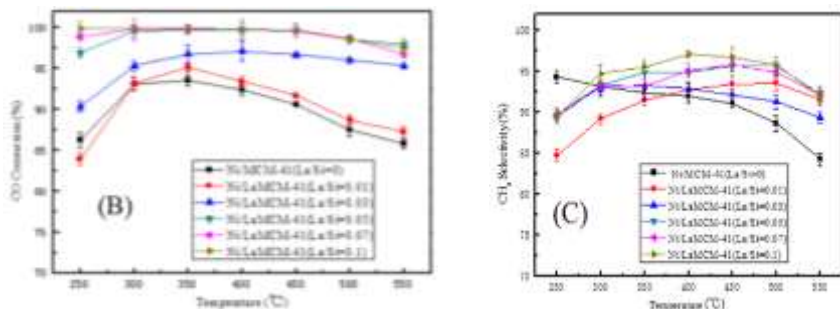


Рис. 42. Зависимость конверсии СО и селективности по СН₄ от содержания лантана в образце [295]

При изучении реакции окисления стирола на силикагеле, допированном лантаном, выявлено, что введение лантана в структуру материала значительно повышает активность катализатора [296]. Каталитическая активность La-MCM-41 незначительно возрастает при увеличении молярного соотношения La/Si в образцах с 0,021 до 0,048, что объясняется увеличением количества активных центров, однако с увеличением содержания La в образцах селективность к бензальдегиду постепенно снижается, а селективность по отношению к оксиду стирола постепенно возрастает.

Были изучены каталитические свойства MCM-41, допированного цезием и модифицированного оксидом магния [297]. Добавление соли цезия (нитрата цезия) в различных молярных соотношениях проходило на стадии получения силикагеля, модифицирование оксидом магния проводили при помощи ультразвука. Для подтверждения эффективности катализатора проводили сравнение с другими катализаторами в реакции этерификации отработанного растительного масла, используемого в биотопливе. В результате была получена конверсия около 94% при температуре реакции 70°C спустя 6 часов, когда в сравнении на катализаторе MCM-Nb8, при температуре 200°C спустя 4 часа была получена конверсия 95% (рис. 43).

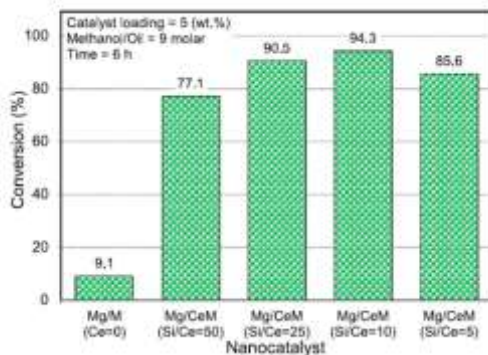


Рис. 43. Конверсия реакция реакции производства биодизельного топлива из отработанного масла на катализаторе MgO/Ce-MCM-41[297]

Подобным методом проводился синтез катализатора Ca/Zr-MCM-41 [298], где в качестве допанта был $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, а модификатора – $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, при различных соотношениях Si/Zr. Сравнение эффективности полученного катализатора проводилось с катализатором Mg/MCM-41 в реакции этерификации отработанного растительного масла. Конверсия масла на катализаторе Ca/Zr-MCM-41 равна 88,5%, при температуре 70°C спустя 6 часов реакции, когда на катализаторе Mg/MCM-41, при температуре >200°C спустя 24 часа этерификации, конверсия не превышала 87%.

На примере реакции окисления стирола были изучены каталитические свойства синтезированных катализаторов Ce-MCM-41 и La-MCM-41 гидротермальным методом в соотношении Ln/Si= 0.04. Результаты исследования поверхности показали, что, при примерно равном диаметре пор (Ce-MCM-41=3.02 нм, La-MCM-41=3.07 нм) объем пор значительно больше у образца, допированного церием, – 0,61 см³/г. Результаты изучения каталитических свойств показали, что образец допированный лантаном спустя 24 часа от начала реакции показал конверсию 21%, а на образце, содержащем церий, через тот же самый промежуток времени конверсия достигла 7% [296].

Список использованной литературы

1. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С. Кирчанов – Пермь. Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2016. – 193 с.
2. Верещагина Я.А. Физическая химия наноматериалов: учебное пособие [Электронный ресурс] / Я.А. Верещагина. – Казань: Казанский федеральный университет, 2016. – 120 с.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – Изд 2-е. – М.: «Либроком», 2009. – 592 с.
4. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокompозиты / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. – М.: Наука, 2015. – 494 с.
5. Курмаз С.В., Образцова Н.А., Балакина А.А., Терентьев А.А. Получение и свойства полимерных наночастиц амфифильного сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля как средства доставки лекарств // *Известия Академии наук. Серия химическая*. № 8, – с. 2097-2102.
6. Файнгольд И.И., Ложкин А.Д., Смолина А.В., Солдатова Ю.В., Романова В.С., Образцова Н.А., Курмаз С.В., Штолько В.Н., Котельникова Р.А. Мембранотропные свойства фуллеренсодержащих амфифильных (со)полимеров N-винилпирролидона // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018. Т. 67. № 5. – с. 796-801
7. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. – М.: Экзамен, 2005. – 687 с.
8. Золотухин И. В. Фуллерит – новая форма углерода // *Сороковский образовательный журнал*. – 1996. – № 2. – С. 51-56.
9. The Encyclopedia of Materials Science and Technology / Ed. by K. H. J. Buschow, R.W. Cahn, M. C. Flemings et al. – Elsevier Ltd, 2007. – URL <https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpEMSTV001> (дата обращения 01.08.2016).

10.Новоселов К.С. «Графен: материалы Флатландии» (Нобелевская лекция) УФН, т181, №12, 2011г, – с.1129-1311,.

11.A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, Franco Nori. Electronic properties of graphene-based bilayer systems // Physics Reports. 2016. V. 648. P. 1-104.

12.Turkevich J., Stevenson P.C., Klier P.C.J. // Discuss. Faraday Soc. 1951. V. 11. P. 55.

13.Feldmann C., Goesmann H. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2010. V. 49. P. 1362.

14.Hornstein B.J., Finke R.G. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 139.

15.Cacciuto A., Auer S., Frenkel D. // Nature. 2004. Vol. 428. P. 404.

16.Gasser U., Weeks E.R., Schofield A., Pusey P.N., Weitz D.A. // Science. 2001. Vol.292. P. 258.

17.Faraday M. // Philos. Trans. Roys. Soc. London. 1857. V. 151. P. 183.

18.Wang Y., Ren J., Deng K., Gu L.J., Tang Y. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1622.

19.Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 311. P.417.

20.Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 454.

21.Kim F., Connor S., Song H., Kuykendall T., Yang P. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2004. Vol. 43. P. 3673.

22.Humphrey S M., Grass M.E., Habas S.E., Niesz K., Somorjai G.A., Tille T.D. // Nano Let. 2007. Vol. 7. P. 785.

23.Zettsu N., McLellan J. M., Wiley B., Yin Y., Li Z.-Y., Xia Y. // Angew. Chem., Inter. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1288.

24.Cha S.I., Mo C.B., Kim K.T., Jeong Y.J., Hong S.H. // J. Mater. Res. 2006. Vol. 21. P. 2371.

- 25.Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Kopeikin V.V., Buffat P.A. // J. Crystal Growth 2005. Vol. 275. P. e2351.
- 26.Bonnemann H., Richards R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 2455.
- 27.Yang Y., Yan Y., Wang W., Li J.R. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 175603.
- 28.Васильев Р.Б., Дарин Д.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. 2011. Т. 80. – С. 1190.
- 29.Hutchins R.O., Learn K., Nazer B., Pytlewski D., Pelter A. // Org. Prep. Proced. Inter. 1984. V. 16. P. 335.
- 30.Zhang Q., Xie J., Liang J., Lee J.Y. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 1387.
- 31.Sau T.K., Murphy C.J. // Philos. Mag. 2007. V. 87. P. 2143; Jiang X., Zeng Q., Yu A. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4929.
- 32.Tanori J., Pileni M.P. // Adv. Mater. 1995 Vol. 7. P. 862.
- 33.Pinna N., Weiss K., Sack-Kongehl H., Vogel W., Urban J., Pileni M.P. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 7982.
- 34.Maillard M., Giorgio S., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 2466. 139. Germain V., Li J., Ingert D., Wang Z.L., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 8717.
- 35.Lisiecki I., Pileni M.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 3887.
- 36.Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 4160.
- 37.Ji X., Song X., Li J., Bai Y., Yang W., Peng X. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol.129. P.13939.
- 38.Rashid H., Mandal T.K. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 2261.
- 39.Liu X., Huang R., Zhu J. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 192.
- 40.Yener D.O., Sindel J., Randall C.A., Adair J.H. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P.8692.

41. Wei G., Zhou H., Liu Z., Song Y., Wang L., Sun L., Li Z. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 8738.
42. Zhang J., Liu H., Wang Z., Ming N. // Adv. Funct. Mater. 2007. Vol. 17. P. 3295.
43. Jiang X.C., Chen W.M., Chen C. Y., Xiong S.X., Yu A.B. // Nanoscale. Res. Lett. 2011. V. 6. P. 32.
44. Pedersen D.B., Wang S., Liang S.H. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 8819.
45. Salzemann C., Brioude A., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 7208.
46. Hirai H., Yakura N. // Polym. Adv. Tech. 2001. Vol. 12. P. 174.
47. Dur8an Pach'on L., Rothenberg G. // Appl. Organometal. Chem. 2008. Vol. 22. P. 288.
48. Ott L.S., Hornstein B.J., Finke R. G. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 9357.
49. Sutton A., Franc G., Kakkar A. // J. Polym. Sci. Pt. A. Polym. Chem. 2009. Vol. 47. P. 4482.
50. Hourani R., Whitehead M.A., Kakkar A.K. // Macromolecules. 2008. Vol. 41. P. 508.
51. Hourani R., Whitehead M.A., Kakkar A.K. // Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 2106.
52. Tsunoyama H., Sakurai H., Negishi Y., Tsukuda T. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 9374.
53. Widegren J.A., Finke R. G. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2003. Vol. 191. P. 187.
54. Mu X., Evans D.G., Kou Y. // Catal. Lett. 2004. Vol. 97. P. 151.
55. Pastoriza-Santos I., Liz-Marza'n L.M. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 679.
56. Jiang P., Li S.-Y., Xie S.-S., Gao Y., Song L. // Chem. Eur. J. 2004. Vol. 10. P. 4817.

57. Sun Y., Mayers B., Herrick T., Xia Y. // *Nano Let.* 2003. Vol. 3. P. 955.
58. Widoniak J., Eiden-Assmann S., Maret G. // *Colloids and Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects.* 2005. Vol. 270-271. P. 340.
59. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Панова Л.Г. // *Перспективные материалы.* 2011. No 3. С. 84.
60. Park Y., Taranekekar P., Park J.Y., Baba A., Fulghum T., Ponnapati R., Advincula R.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 2071. P. 67.
61. Wang Y., Biradar A.V., Wang G., Sharma K.K., Duncan C.T., Rangan S., Asefa T. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 10735.
62. Wang W., Wang G., Wang X., Zhan Y., Liu Y., Zheng C. // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 67.
63. Kumar P.S., Pastoriza-Santos I., Rodriguez-Gonza' lez B., Garcí'a de Abajo FJ., Liz-Marza'n L.M. // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 015606(1-5).
64. Соболев Э.Н., Баграташвили В.Н., Соболев А.Э., Хоудл С.М. // *Докл. Акад. наук.* 1997. Т. 356, №6. С. 777.
65. Watkins J., McCarthy T. // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7. P. 1991.
66. Kameo A., Yoshimura T., Esumi K. // *Colloids Surf. A.* 2003. Vol. 215. P. 181.
67. Саид-Галиев Э.Е., Гамзазаде А.И., Григорьев Т.Е., Хохлов А.Р., Бакулева Н.П., Лютова И.Г., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В. // *Рос. нанотехнологии.* 2011. Т. 6. No 5-6. С. 94.
68. Moisan S., Martinez V., Weisbecker P., Cansell F., Mecking S., Aymonier C. J. *Am Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 10602.
69. Chatterjee M., Ikushima Y., Hakuta Y., Kawanami H. // *Adv. Synth. Catal.* 2006. Vol. 348. P. 1580.
70. Holmberg K. *Surfactants and polymers in aqueous solution.* 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

- 71.Savic R., Luo L., Eisenberg A., Maysinger D. // Science. 2003. Vol. 300. P. 615.
- 72.Förster S., Konrad M. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2671.
- 73.Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A. // Science. 2000. Vol. 287. P. 1989.
- 74.Kang Y., Andrew Taton T. // Macromolecules. 2005. Vol. 38. P. 6115.
- 75.Luo L., Eisenberg A. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 6804.
- 76.Spatz J.P., Mössmer S., Hartmann C., Möller M. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 407.
- 77.Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Volkov I.O., Ezernitskaya M.G., Valetsky P.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. // J. Catalysis. 2000. Vol. 196. P. 302.
- 78.Ho Y.J., Park M.K., Locklin J., Advincula R., Yang J.H., Mays J. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2457.
- 79.Sidorov S.N., Bronstein L.M., Kabachii Y.A., Valetsky P.M., Soo P.L., Maysinger D., Eisenberg A. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 3543.
- 80.Filali M., Meier M.A.R., Schubert U.S., Gohy J.F. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 7995.
- 81.Biffis A., Orlandi N., Corain B. // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1551.
- 82.Aymonier C., Bortzmeyer D., Thomann R., Mulhaupt R. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 4874.
- 83.Xu S., Zhang J., Paquet C., Lin Y., Kumacheva E. // Adv. Funct. Mater. 2003. Vol. 13. P. 468.
- 84.Li Y.Y., Cunin F., Link J.R., Gao T., Betts R.E., Reiver S.H., Chin V., Bhatia S.N., Sailor M.J. // Science. 2003. Vol. 299. P. 2045.
- 85.Lu Y., Spyra P., Mei Y., Ballauff M., Pich A. // Macromol. Chem. Phys. 2007. Vol. 208. P. 254.

- 86.Murali Mohan Y., Lee K.J., Premkumar T., Geckeler K.E. // Polymer. 2007. Vol. 48. P. 158.
- 87.Wang C., Flynn N.T., Langer R. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. R2.2.1. P. 820.
- 88.Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., Bajpai S.K. // J. Colloid. Interface. Sci. 2007, Vol. 315. P. 389.
- 89.Shipway A. N., Willner I. // Chem. Commun. 2001. Ne 20. P. 2035.
- 90.Pardo-Yissar V., Gabai R., Shipway A. N., Bourenko T., Willner I. // Adv. Mater. 2001, Vol. 13. P. 1320.
- 91.Saravanan P., Padmanabha Raju M., Alam S. // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 103. P. 278.
- 92.Murali Mohan Y., Premkumar T., Lee K.J., Geckeler K.E. // Macromol. Rapid. Commun. 2006. Vol. 27. P. 1346.
- 93.Suzuki D., Kawaguchi H. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 12016.
- 94.Mei Y., Lu Y., Polzer F., Ballauff M., Drechsler M. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19, P. 1062.
- 95.Anastasiadis S.H., Vamvakaki M. // Inter. J. Nanotechnol. 2009. Vol. 6. P. 46.
- 96.Boyer C., Stenzel M.H., Davis T.P. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2011. Vol. 49. P. 551.
- 97.Dong Y., Ma Y., Zhai T., Shen F., Zeng Y., Fu H., Yao J. // Macromol. Rapid. Commun. 2007. Vol. 28. P. 2339.
- 98.Zhang J.G., Coombs N., Kumacheva E. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 14512.
- 99.Palioura D., Armes S.P., Anastasiadis S.H., Vamvakaki M. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 5761.
- 100.Zhang J., Xu S., Kumacheva E. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 7908.
- 101.Wang M.L., Wang C.H., Wang W. // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 104. P. 162.

102. Malini K.A., Anantharaman M.R., Sindhu S., Chinnasamy C.N., Ponpandian N., Narayanasamy A., Balachandran B., Shivasankarapillai V.N. // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 821.

103. Djalali R., Li S. Y., Schmidt M. // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. P. 4282.

104. Yu M., Lu Y., Schrinner M., Polzer F., Ballauff M. // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 254. P. 42.

105. Zhang M., Drechsler M., Müller A.H.E. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 537.

106. Schrinner M., Proch S., Mei Y., Kempe R., Miyajima N., Ballauff M. // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 1928.3.

107. Chen J., Spear S.K., Huddleston J.G., Rogers R. D. // *Green Chem.* 2005. Vol. 7. P. 64.

108. Karakoti A.S., Das S., Thevuthasan S., Seal S. // *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 1980.

109. Howard M.D., Jay M., Dziubal T.D., Lu X.L. // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2008. Vol. 4. P. 133.

110. Joralemon M.J., McRae S., Emrick T. // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 1377.

111. Sudeep P.K., Page Z., Emrick T. // *Chem. Commun.* 2008. Vol. 46. P. 6126

112. Uekawa N., Endo M., Kakegawa K., Sasaki Y. // *Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 5485.

113. Kuchibhatla S., Karakoti A.S., Seal S. // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 075303

114. Popa M., Pradell T., Crespo D., Calderon-Moreno J.M. // *Colloids Surf. A*. 2007. Vol. 303. P. 184.

115. Zhang M., Wang Z.H., Xi G.C., Ma D.K., Zhang R., Qian Y.T. // *J. Cryst. Growth*. 2004. Vol. 268. P. 215.

116. Tromsdorf U.I., Bigall N.C., Kaul M.G., Bruns O.T., Nikolic M.S., Mollwitz B., Sperling R.A., Reimer R., Hohenberg H., Parak

W.J., Forster S., Beisiegel U., Adam G., Weller H. // Nano Let. 2007. Vol. 7. P. 2422.

117. Gu L., Shen Z., Feng C., Li Y.G., Lu G.L., Huang X.Y., Wang G.W., Huang J.L. II J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 4332.

118. Ji M.L., Yang W.L., Ren Q.G., Lu D.R. // Nanotechnology, 2009. Vol. 20. P. 075101.

119. Mei Y., Sharma G., Lu Y., Ballauf M., Drechsler M., Irrgang T., Kempe R. // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 12229.

120. Lu Y., Mei Y., Drechsler, M., Ballauf M. // Angew. Chem. Inter. Ed. 2006. Vol. 45. P. 813.

121. Chen C. W., Serizawa T., Akashi M. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2232.

122. Dokoutchaev A., James J.T., Koene S.C., Pathak S., Prakash G.K.S., Thompson M.E. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 2389.

123. Wen F., Zhang W., Wei G., Wang Y., Zhang J., Zhang M., Shi L. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 2144.

124. Park J., Joo J., Kwon S. G., Jang Y., Hyeon T. // Angew. Chem. 2007. Vol. 119. P. 471.

125. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 2888.

126. Yamauchi T., Tsukahara Y., Yamada K., Sakata T., Wada Y. // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 75.

127. Sudeep P.K., Kamat P.V. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 5404.

128. Tan S., Erol M., Attygalle A., Du H., Sukhishvili S. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 9836.

129. Marin M.L., McGilvray K.L., Scaiano J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 16572.

130. Stampelcoskie K.G., Scaiano J.C. // Photochemistry & Photobiol. 2012. Vol. 88. P. 762.

131. Kapoor S., Mukherjee T. // Chem. Phys. Let. 2003. Vol. 370. P. 83.
132. Kometani N., Doi H., Asami K., Yonezawa Y. // Phys. Chem. B. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 5142.
133. Eustis S., Krylova G., Eremenko A., Smirnova N., Schill A. W., El-Sayed M. // Photo – chem. Photobiol. Sci. 2005. Vol. 4. P. 154.
134. Esumi K., Matsumoto T., Seto Y., Yoshimura T. // Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 284. P. 199.
135. Colley C.S., Grills D.C., Besley N.A., Jockusch S., Matousek P., Parker A.W., Towrie M., Turro N.J., Gill P.M.W., George M.W. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 14952.
136. Riassetto D., Roussel F., Rapenne L., Roussel H., Coindeau S., Chaix O., Micoud F., Chatenet M., Langle M. // J. Exp. Nanosci. 2010. Vol. 5. P. 221.
137. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Prog. Solid State Chem. 2004. Vol. 32. P. 33.
138. Hufschmidt D., Bahnemann D., Testa J.J., Emilio C.A., Litter M.I. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. Vol. 148. P. 223.
139. Miller R.D. // Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P. 1359.
140. Sakamoto M., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 2060.
141. Tamai T., Watanabe M., Hatanaka Y., Tsujiwaki H., Nishioka N., Matsukawa K. // Langmuir, 2008. Vol. 24. P. 14203.
142. Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Кирсанов А.В., Битюрин Н.М. // Хим. физика. 2008. Т. 27. – С. 61.
143. Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Кирсанов А.В., Соустов Л.В., Битюрин Н.М. // ДАН. 2005. Т. 400, – С. 779.
144. Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили

В.Н. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. – С. 50.

145. Kohsuke M., Miura Y., Shironita S., Tomonari M., Mimura N., Yamashita H. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 170B. P. 1319.

146. He P., Zhang M., Yang D., Yang J. // *Surf. Rev. Let.* 2006. Vol. 13. P. 51.

147. Yu K.P., Yu W.Y., Kuo M.C., Liou Y.C., Chien S.H. // *Appl. Catal. B.* 2008. Vol. 84. P. 112.

148. Kundu S., Mandal M., Ghosh S.K., Pal T. // *J. Photochem. Photobiol.* 2004. A. Vol. 162. P. 625.

149. Luo N., Mao L., Jiang L., Zhan J., Wu Z., Wu D. // *Mater. Let.* 2009. Vol. 63. P. 154.

150. He J., Ichinose I., Kunitake T., Nakao A. // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 10005.

151. Kamat P.V. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 7729.

152. El-Sayed M.A. // *Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34. P. 257.

153. Ершов Б.Г. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 1999. С. 1-15.

154. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. *Химия высоких энергий.* М.: Химия, 1988. – 386 с.

155. Ершов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45, No 3. – С. 20.

156. Kang Y.-O., Choi S.-H., Gopalan A., Lee K.-P., Kang H.-D., Song Y.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100. P. 1809.

157. Radosavljević A., Božanić D., Bibić N., Mitrić M., Kačarević-Popović Z., Nedeljko – vić J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. Vol. 125. P. 1244.

158. Choi S.-H., Choi M.S., Lee K.P., Kang H.D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 91. P. 2335.

159. Abd El-Mohdy H.L. // *J. Polym. Res.* 2013. Vol. 20. P. 177.

160. Pan A.L., Ma J.G., Yan X.Z., Zou B.S. // *J. Phys.-Condens. Mat.* 2004. Vol. 16. P. 3229.

161. Su H.L., Han J., Dong Q., Zhang D., Guo Q.X. // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 19. P. 025601.
162. Souici A.H., Keghouche N., Delaire J.A., Remita H., Etcheberry A., Mostafavi M. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 8050.
163. Roy K., Lahiri S. // *Green Chem*. 2006. Vol. 8. P. 1063.
164. Roucoux A., Schulz J., Patin H. // *Chem. Rev*. 2002. Vol. 102. P. 3757.
165. Okitsu K., Ashokkumar M., Grieser F. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, N 44. P. 20673.
166. Vinodgopal K., He Y., Ashokkumar M., Grieser F. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 3849.
167. Anandan S., Grieser F., Ashokkumar M. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 15102.
168. Mizukoshi Y., Takagi E., Okuno H., Maeda Y., Nagata Y. // *Ultrason. Sonochem*. 2001. Vol. 8. P. 1.
169. Булычев Н.А., Кистерев Э.В., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф. // *Наука и технология в промышленности*. 2011. No 4. – С. 38.
170. Абрамов В.О., Андриянов Ю.В., Кистерев Э.В., Шехтман А.В., Классен Н.В., Булычев Н.А. // *Материаловедение*. 2010. Т. 160. – С. 8.
171. Qiu X.F., Xu J.Z., Zhu J.M., Zhu J.J., Xu S., Chen H. Y. // *J. Mater. Res*. 2003. Vol. 18. P. 1399.
172. Jiang L.P., Wang A.N., Zhao Y., Zhang J.R., Zhu J.J. // *Inorg. Chem. Commun*. 2004. Vol. 7. P. 506.
173. Haas I., Shanmugam S., Gedanken A. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 16947.
174. Biswas A., Marton Z., Kanzow J., Kruse J., Zaporajtchenko V., Faupel F., Strunskus T. // *Nano Let*. 2003. Vol. 3. P. 1.
175. Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporajtchenko V., Faupel F. // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 3499.

176. Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. Berlin; Heidelberg: Springer, 2005.
177. Heilmann A., Werner J., Kelly M., Holloway B., Kay E. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 115. P. 365.
178. Fracasssi F., d'Agostino R., Palumbo F., Bellucci F., Monetta T. // Thin Solid Films 1995. Vol. 264. P. 40.
179. Choukourov A., Solar P., Polonskyi O., Hanus J., Drabik M., Kylian O., Pavlova E Slavinska D., Biederman H. // Plasma Processes Polym. 2010. Vol. 7, P. 25.
180. Dilonardo E., Milella A., Palumbo F., Capitani G., d'Agostino R., Fracassi F. // Plasma Proces. Polym. 2010. V. 7. P. 51.
181. Beyene H.T., Chakravadhanula V.S.K., Hanisch C., Elbahri M., Strunskus T., Zapor-Elbahri M., Faupel F. // Plasmonics. 2012. Vol. 7. P. 107.
182. 200. Beyene H.T., Chakravadhanula V.S.K., Hanisch C., Strunskus T., Zaporojtchenko V., Elbahri M., Faupel F. // Plasmnics. 2012. V. 7. P. 107.
183. Schürmann U., Takele H., Zaporojtchenko V., Faupel F. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 801.
184. Alissawi N., Zaporojtchenko V., Strunskus T., Kocabas I., Chakravadhanula V.S.K., Kienle L., Garbe-Schönberg D., Faupel F. // Gold Bull. 2013. Vol. 46. P. 3.
185. Phuoc T.X., Soong Y., Chyu M.K. // Optics Lasers Eng. 2007. Vol. 45. P. 1099.
186. Кавецкая И.В., Волошина Т.В., Караванский В.А., Красовский В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, No 1. С. 53. 213.
187. Tsuji T., Thang D.H., Okazaki Y., Nakanishi M., Tsuboi Y., Tsuji M. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 5224.
188. Barcikowski S., Devesa F., Moldenhauer K. // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 11. P. 1883.

189. Petersen S., Barcikowski S. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 1.
190. Kakihana M., Yoshimura M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. P. 1427.
191. Bigall N.C., Reitzig M., Naumann W., Simon P., v. Pée K.-H., Eychmüller A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 312. P. 7876.
192. Lee S.-M., Pippel E., Gösele U., Dresbach C., Qin Y., Chandran C.V., Bräuniger T. Hause M.K.G. // *Science.* 2009. Vol. 324. P. 488.
193. Martino A., Sault A.G., Kawola J.S., Boespflug E., Philips M.L.F. // *J. Cat.* 1999. V. 187. P. 30.
194. Borrell A., Rocha V.G., Torrecillas R., Fernandez A. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 2048.
195. Dusza J., Blugan G., Morgiel J., Kuebler J., Inam F., Peijs T., Reece M.J., Puchy V. II *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 3177.
196. Kobayashi S., Kawai W. // *Composites. Pt. A.* 2007. V. 38. P. 114.
197. Кобылкин И.Ф., Беспалов И.А., Маринин В.М. «Жидкая броня» – миф или реальность: Баллистическая стойкость текстильной брони, пропитанной при быстром сдвиге жидкостью // *Оборонная техника.* 2009. No 1-2. – С.1-36.
198. Lee Y.S., Wetzel E.D., Wagner N.J. // *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38. P. 2825.
199. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P., Viele P., Aldinger F // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 289.
200. Duperrier S., Gervais C., Bernard S., Cornu D., Babboneau F, Balan C., Miele P. II *Macromolecules.* 2007. Vol. 40. P. 1018.
201. Pomogailo A.D., Savost 'yanov V.S. *Synthesis and polymerization metal-containing monomers.* Boca Raton: CRC Press, 1994. P.135-168.

202. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. – С. 140.

203. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1958. – С. 42-66.

204. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989. – 111 с.

205. Haines P.J. Thermal methods of analysis. Glasgow: Blackie, 1995. P. 161-205.

206. Sun J.Q., Shen X.P., Guo L.J., Chen K.M., Liu Q. // Phys. E. Low Dimens. Syst. Nano str. 2009. Vol. 41. P. 1527.

207. Sun J.Q., Shen X.P., Chen K.M., Liu Q., Liu W. // Solid. State. Com. 2008. Vol. 147. P. 501.

208. Pang J.B., Stuecker J.N., Jiang Y.B., Bhakta A.J., Branson E.D., Li P., Cesarano J., Sutton D., Calvert P., Brinker C.J. // Small. 2008. Vol. 4. P. 982.

209. Reuge N., Caussat B., Joffin N., Dexpert-ghys J., Verelst M., Dexpert H. // AIChE. 2008. Vol. 54. P. 394.

210. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. – С. 64.

211. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2008. Т. 77. – С. 270.

212. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. – 400 с.

213. Шершнёв В.А., Джардималиева Г.И., Кирюхин Д.П., Жорин В.А., Помогайло А.Д. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2013. No 7. – С. 1649.

214. Harris P., Tsang S. // Chem. Phys. Let. 1998. Vol. 293. P. 53.

215. Мельгунова Е.А., Балабина Ю.М., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С. // Журн. физ. хим. 2003. Т. 77. – С. 510.

216. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Volpert V.A. // J. Inorg. Organometal. Polym. 2002. V. 12. P. 1.
217. Sowka E., Leonowicz M., Andrzejewski B., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // J. Alloys Comp. 2006. Vol. 423. P. 123.
218. McNeil S. E. // J. Leukocyte Biol. 2005. V. 78. P. 585-593.
219. Полянский А.А. Через кожу? – Нет проблем! Несколько слов о косметике будущего. »Косметика и медицина». 2008. Т. 2. - С. 20–24.
220. Иржак В.И. Архитектура полимеров / В.И. Иржак – М.: Наука, 2012. – 367 с.
221. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Khodos I.I., Emelyanova N.S., Rybkin A.Yu., Kozlov A.V., Sizov L.R., Goryachev N.S., Soldatova Yu.V., Poletaeva D.A., Faingold I.I. Targeted design of nanoparticles based on branched copolymers of N-vinylpyrrolidone and hydrophobic biologically active compounds for biomedical applications // Monograph “Organic and hybrid nanomaterials: preparation, research, application” / ed. V.F. Razumova, M.V. Klyueva. – Ivanovo: Ivan. state univ., 2023, p. 242-288. ISBN 78-5-7807-1432-3.
222. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Skripets J.A., Komendant R.I., Ignatiev V.M., Emelyanova N.S., Soldatova J.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Kotelnikova R.A. New water-soluble forms of a-tocopherol: preparation and study of antioxidant activity in vitro. Mendelev Communciations. 2022. V. 32. № 1. P. 117-119.
223. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Ignat'ev V.M., Emel'yanova N.S. Structure and state of water in branched N-vinylpyrrolidone copolymers as potential carries of hydrophilic biologically active compounds. Molecules. 2021. V. 25. № 24. P. 6015-6032.
224. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Soldatova Yu.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Ignat'ev V.M., Emel'yanova N.S., Shilov G.V., Kotelnikova R.A. New complexes of metformin based on the copolymer of N-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate and their activity

in experimental type 2 diabetes mellitus. *Journal of Polymer Research*. 2021. V.28. №9. P. 345-359.

225. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Fedorov B.S., Kozub G.I., Emel'yanova N.S., Kurmaz V.A., Manzhos R.A., Balakina A.A., Terentyev A.A. New antitumor hybrid materials based on PtIV organic complex and polymer nanoparticles consisting of N-vinylpyrrolidone and (di)demathacrylates. *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. № 1. – C. 22-24.

226. Ahmad A., Senapati S., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. P. 3550.

227. Mukherjee P., Senapati S., Mandal D., Ahmad A., Khan M.I., Kumar R., Sastry M. // *Chem. Bio. Chem*. 2002. Vol. 3. P. 461.

228. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M. // *Biotechnol. Prog*. 2006. Vol. 22. P. 577.

229. Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S.A., Kemner K.M., Logan G.A., Summons R.E., Stasio G.D., Bond P.L., Lai B., Kelly S.D., Banfield J.F. // *Science*. 2000. Vol. 290. P. 1744.

230. Kumar V., Yadav S.K. // *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 2009. Vol. 84. P. 151.

231. Shukla R., Nune S.K., Chanda N., Katti K., Mekapothula S., Kulkarni R.R., Welshons W.V Kannan R., Katti K.V. // *Small*. 2008. Vol. 4. P. 1425.

232. Ghule K., Ghule A.V., Liu J.Y., Ling Y.C. // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2006. Vol. 6. P. 3746.

233. Nadagouda M.N., Hoag G., Collins J., Varma R.S. // *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9, No 11. P. 4979.

234. He S., Zhang Y., Guo Z., Gu N. // *Biotechnol. Prog*. 2008. Vol. 24. P. 476.

235. Deplanche K., Macaskie L.E. // *Biotechnol. Bioeng*. 2008. Vol. 99. P. 1055.

236. Lloyd J.R., Anderson R.T., Macaskie L.E. // *Bioremediation / Eds R. Atlas, J. Philp. Washington DC: ASM Press, 2005. P. 293.*
237. Boissiere C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C. // *Adv. Mater. 2011.*
238. Zheng X., Zhou S., Xiao Y., Yu X., Feng B. // *J. Biomed. Mater. Res. Pt B. Appl. Biomater. 2009. V. 91B. P. 181.*
239. Carnes E.C., Lopez D.M., Donegan N.P., Cheung A., Gresham H., Timmins G.S., Brinker C.J. // *Nat. Chem. Biol. 2010. Vol. 6. P. 41.*
240. Zink J.I., Valentine J.S., Dunn B. // *New J. Chem. 1994. V. 18. P. 1109.*
241. Bronshtein A., Aharonson N., Avnir D., Turiansky A., Alstein M. // *Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2632.*
242. *Immobilized cells and enzymes. A practical approach / Ed. by J. Woodward. Wash – ington, DC: IRL Press, 1985.*
243. Shchipunov Yu.A., Karpenko T. Yu. // *Langmuir, 2004. V. 20. P. 3882.*
244. Shchipunov Yu.A., Kojima A., Imae T. // *J. Colloid. Interface Sci. 2005. V. 285. P. 574.*
245. Bass J.D., Grosso D., Boissière C., Belamie E., Coradin T., Sanchez C. // *Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4349.*
246. Charnay C., Begu S., Tourne-Peteilh C., Nicole L., Lerner D.A., Devoisselle J.M. // *Eur. J. Pharmaceutics Biopharmaceutics. 2004. Vol. 57. P. 533.*
247. Помогайло А.Д. // *Коллоид. журн. 2005. Т. 67. №6. С. 726.*
248. Marakushev S.A., Levchenko L.A., Sadkov A.P., Unlikov A.I. // *Biophysics. 1998. Vol. 43. P. 77.*
249. Tsuru K., Ohtsuki C., Osaka A. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1997. Vol. 8. P. 157.*
250. Ray S.S. // *Acc. Chem. Res. 2012. Vol. 45. P. 1710.*
251. Slepicka P., Michaljanicova I., Svorcik V. // *eXPRESS Polym. Let. 2013. Vol. 7. P. 950.*

252. Bugnicourt E., Cinelli P., Lazzeri A., Alvarez V. // *eXPRESS Polym. Let.* 2014. Vol. 8. P. 791.
253. Inkinen S., Hakkarainen M., Albertsson A.-C., Sodergard A. // *Biomacromolecules.* 2011. Vol. 12. P. 523.
254. Ahmed J., Varshney S.K. // *Inter. J. Food Prop.* 2009. Vol. 14. P. 37.
255. Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology / Ed. by L. Avérous, E. Pollet. London: Springer, 2012. – 447 pp.
256. Hule R.A., Pochan D.J. // *MRS Bull.* 2007. Vol. 32. P. 354.
257. Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V., Umanets V.A., Shurygin M.G., Ganenko T.V., Kostyrov Y.A., Grigoriev E.G., Trofimov B.A. // *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* 2011. Vol. 7. P. 827.
258. Шурыгина И.А., Сухов Б.Г., Фадеева Т.В., Уманец В.А., Шурыгин М.Г., Верещагина С.А., Ганенко Т.В., Костыро Я.А., Трофимов Б.А. // *Изв. вузов. Сер. физика.* 2011. – С. 285.
259. Crini G. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30. P. 38.
260. Handbook of biodegradable polymeric materials and their applications / Ed. by S.K. Mallapragada, B. Narasimhan. Los Angeles: Amer. Sci., 2005. – 800 pp.
261. Alivisatos P. // *Nat. Biotechnol.* 2004. Vol. 22. P. 47.
262. Boal A.K., Rotello V.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 4914.
263. Katz E., Willner I. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 6042.
264. Пул, Ч. Нанотехнологии: пер. с англ. / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
265. Биннинг Г., Рорер Г., Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности // *Успехи физических наук.* Т. 154, вып. 2, 1988. – С. 261-278.

266. Карпухин С. Д., Быков Ю. А., Щёкотов М. А. Сканирующая туннельная микроскопия. Аппаратура, принцип работы, применение //М.: МГТУ им. НЭ Баумана. – 1999. – 29 с.

267. Methods of experimental physics: Scanning tunneling microscopy. Vol. 27, Edited by J.A.Stroscio and W.J.Kaiser, Academic Press, Inc., 1993. 573 p.

268. Scanning tunneling microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces. Edited by H.-J.Guentherodt and R.Wiesendanger, Springer Verlag, 1994. 432 p.

269. Рыков С. А. Сканирующая туннельная микроскопия и атомарно-силовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур: учебное пособие. – 2022.

270. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

271. Ефимова А.И., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Сенявин В.М., Тимошенко В.Ю. Инфракрасная спектроскопия систем пониженной размерности: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Изд-во «Лань», 2016. – 246 с.

272. Носенко, Т. Н., Ситникова, В. Е., Стрельникова, И. Е., & Фокина, М. И. (2021). Практикум по колебательной спектроскопии. – 173.

273. Ландсберг Г.С. Оптика. Учеб. Пособие: Для вузов. 6-е изд., стереот. М.:ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.

274. Matyushkin I. V., Telminov O. A., Mikhaylov A. N. Accounting for heat release in small volumes of matter on the example of the growth of ZnO microrods: Search for a modeling technique //Russian Microelectronics. – 2022. – Т. 51. – №. 8. – С. 708-716.

275. Bowker M. The 2007 Nobel Prize in Chemistry for Surface Chemistry: Understanding Nanoscale Phenomena at Surfaces / M. Bowker // ACS Nano. – 2007. – V. 1. – N 4. – P. 253-257.

276. Cashin V. B. et al. Surface functionalization and manipulation of mesoporous silica adsorbents for improved removal of pollutants: a

review //Environmental Science: Water Research & Technology. – 2018. – Т. 4. – №. 2. – С. 110-128.

277. Chen J. et al. Multimorphology mesoporous silica nanoparticles for dye adsorption and multicolor luminescence applications //ACS sustainable chemistry & engineering. – 2018. – Т. 6. – №. 3. – С. 3533-3545.

278. Costa J. A. S. et al. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials //Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Т. 291. – С. 109698.

279. Sanz-Pérez E. S. et al. Tuning the textural properties of HMS mesoporous silica. Functionalization towards CO₂ adsorption //Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – Т. 260. – С. 235-244.

280. Zhang W. et al. Developing ordered mesoporous silica superacids for high-precision adsorption and separation of ammonia //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 457. – С. 141263.

281. Da'na E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review //Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Т. 247. – С. 145-157.

282. Juère E., Kleitz F. On the nanopore confinement of therapeutic drugs into mesoporous silica materials and its implications //Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – Т. 270. – С. 109-119.

283. Wen J. et al. Diverse gatekeepers for mesoporous silica nanoparticle based drug delivery systems //Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 19. – С. 6024-6045.

284. Кулакова И. И., Лисичкин Г. В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа //Москва: МГУ им. МВ Ломоносова. – 2014. – 113 с.

285. Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y., Takehira K. Dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ over

Cr-MCM-41 catalyst // *Journal of Molecular Catalysis*. 2005. V. 230. P. 49-58.

286. Шубина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В. и др. Каталитическая активность наночастиц меди в реакции гидрирования гексадиена-1,5 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16. № 5. – С. 701-710

287. Lehmann T., Wolff T., Hamel C., Veit P., Garke B., Seidel-Morgenstern A. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 151. P. 113-125.

288. Филиппова Е. О. Виноградов, К. Ю., Шафигулин, Р. В., Буланова, А. В. Сравнение адсорбционных свойств мезопористых кремнезёмов, допированных диспрозием, модифицированных медью и серебром, методом обращенной газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. №. 6. – С. 696-706.

289. Бумагин Н. А. Гетерогенные многоазовые Pd-катализаторы 1. Золь-гель синтез силикагелей, модифицированных азолами // *Научный альманах*. 2020. №. 9. – С. 98-103.

290. Шмелев А. А. Филиппова, Е. О., Шафигулин, Р. В., Буланова, А. В. Каталитические свойства мезопористого силикагеля, допированного диспрозием и модифицированного никелем, в реакциях гидрирования бензола и ксилолов // *Кинетика и динамика обменных процессов*. 2018. – С. 132-133.

291. Jiang T., Zhao Q., Chen K., Tang Y., Yu L., Yin H. Synthesis and characterization of Co (Ni or Cu)-MCM-41 mesoporous molecular sieves with different amount of metal obtained by using microwave irradiation method // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. P. 2575-2580.

292. Жермен Ж. Гетерогенный катализ / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М: Издательство иностранной литературы. 1961. – 258 с.

293. Zhu, J., Peng, X., Yao, L., Shen, J., Tong, D., Hu, C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 7094 – 7104.

294. Zuo S. // Catalysis Communications. 2017. V. 94. P. 52–55.

295. Han Y, Wen B, Zhu M, Dai B, Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst // Journal of Rare Earths. 2018. V. 36. I. 4. P. 367-373.

296. Wangcheng Z. H. A. N., Guanzhong L. U., Yanglong G., Yun G. U. O., Yunsong W. A. N. G. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene. // Journal Of Rare Earths. 2008. V. 26. I. 1. P. 59-65.

297. Dehghani S., Haghighi M. Sono-dispersed MgO over cerium-doped MCM-41 nanocatalyst for biodiesel production from acidic sunflower oil: Surface evolution by altering Si/Ce molar ratios // Waste Management. 2019. T. 95. – C. 584-592.

298. Dehghani S., Haghighi M. Sono-enhanced dispersion of CaO over Zr-Doped MCM-41 bifunctional nanocatalyst with various Si/Zr ratios for conversion of waste cooking oil to biodiesel //Renewable Energy. 2020. T. 153. – C. 801-812.

Учебное издание

*Фадеева Наталья Витальевна,
Токранова Елена Олеговна,
Буланова Анджела Владимировна*

ФИЗИКОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОКОМПОЗИТОВ

Учебное пособие

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 26.05.2024. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 9,5.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27 экз.). Заказ . Арт. – 12(Р1УП)/2024.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

