

А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, А. В. Скрипниченко,
Н. И. Губарени, В. В. Фоменко

Нанохимические особенности наноструктур, нанофаз и наночастиц

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. А. Зажигаловым)

Вперше наведено класифікацію нанооб'єктів як речовин нового типу. Визначено та обгрунтовано терміни нанохімія, нанологія, наночастинка, нанофаза та наноструктура. Нанофаза — це наночастинка, структура або властивості якої відрізняються від макрофази та залежать від її розміру. Предметом нанохімії як нової області хімії є не всі нанорозмірні, а лише нанохімічні об'єкти як речовини нового типу. Вперше надано обгрунтування 10 нанохімічним ознакам нанооб'єктів, які визначають їх токсикологічні особливості.

В конце прошлого века в области физики и химии были получены чрезвычайно необычные экспериментальные результаты эпохального значения, которые изменили все наши представления о составе и структуре нашего мира, стали эпохальным началом в познании прежде неизвестного мира — наномира. Посредством недавно созданных электронных микроскопов высокого разрешения был обнаружен и идентифицирован новый тип материи (или новый тип вещества) в виде наноразмерных объектов: наночастиц, наноструктур и твердотельных неплоских (сфероидальных) молекул с поллой сердцевиной. Оказалось, что уже хорошо известные вещества могут демонстрировать новые, уникальные свойства в зависимости от размера и морфологии нанообъекта. Появилась возможность детектировать и изучать нанообъекты, которые так же, как и изолированная молекула, стали “личностью” [1]. Началась, как теперь можно говорить, эпоха “нано”, эпоха становления новой области науки — нанологии как науки об объектах наномира. Главными разделами нанологии, несомненно, являются нанохимия и нанотехнология как основы создания нановзгляда на атомно-молекулярную природу окружающего нас наномира и построения на этой основе искусственного интеллекта. Если нанохимия — наука о синтезе, структуре и свойствах этого нового типа вещества — нанохимических объектов [2], то нанотехнология — наука созидательного манипулирования на атомно-молекулярном уровне и наноминиатюризации технологических процессов.

Несмотря на чрезвычайно огромный интерес к данной проблеме, согласованного подхода к формированию единой терминологии пока не существует. В соответствии с номенклатурой IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии), наночастицу принято рассматривать как агрегат атомов, размером менее 100 нм, и содержащий количество атомов менее 10^6 , но являющийся частью объемного материала. Как видим, в этом определении слишком много несоответствий: если наночастица — это агрегат атомов, тогда что есть агрегат? Если агрегат, как принято считать, это самопроизвольное (электростатическое) скопление отдельных частиц, то он не может быть частью материала, частью макроскопической фазы, в которой состав и химическая связь строго индивидуальны, а кристаллическая структура строго периодична. С другой стороны, макромолекулы и фуллерена, и одностенной углеродной нанотрубки также часто называют наночастицами. Но ведь

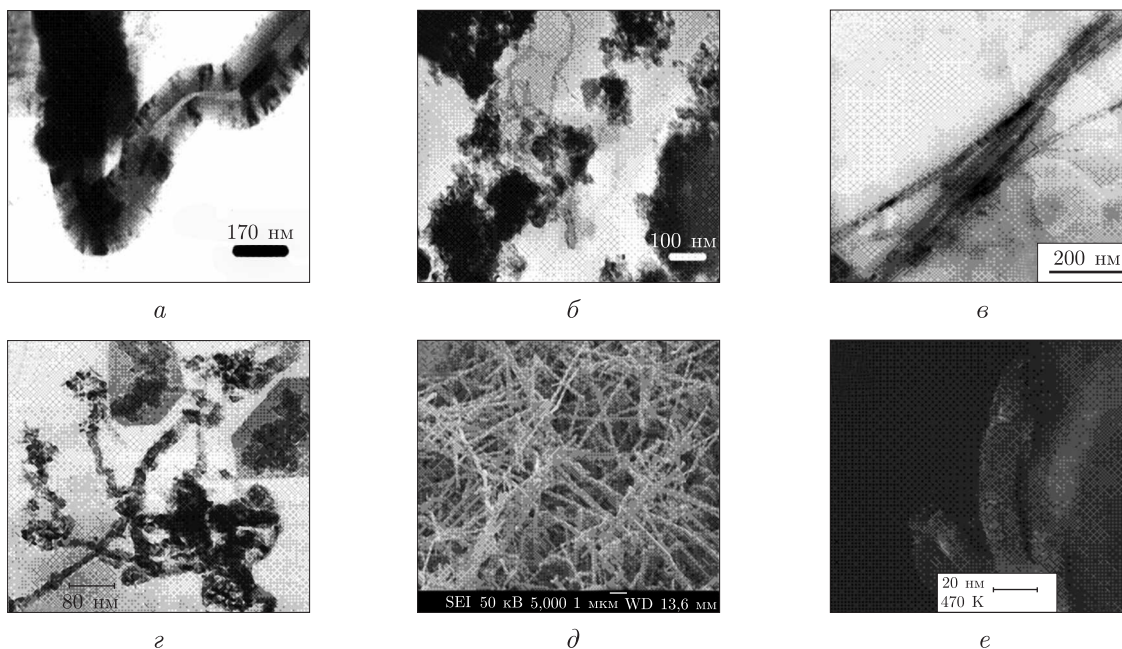


Рис. 1. Наноструктуры углерода (а, б), карбидов кремния (в) и бора (з), кремния (д) и нитрида бора (е)

любая молекула не может быть частью, — она всегда строго индивидуальна. Углеродную нанотрубку можно считать наноматериалом или наноструктурой, но не наночастицей.

В настоящем сообщении мы попытаемся, в том числе и на основании оригинальных экспериментальных результатов [3, 4] по синтезу углеродных и неуглеродных наноструктур (рис. 1), классифицировать уже известные нанобъекты, согласно их размеру, морфологии и природе химической связи, а также впервые описать их главные, нанохимические особенности.

В соответствии с представленной классификацией нанобъектов (рис. 2), рассмотрим только те, которые как новые носители свойств являются предметом нанохимии. Поскольку терминология нанохимии только лишь формулируется, некоторые понятия следует уже сейчас уточнить. Необходимо отметить, что не все нанобъекты, в частности наночастицы, могут быть отнесены к новому типу веществ. Термин “наночастица” означает наноразмерную изотропную (квазинуль-мерную (0D)) часть макроскопической фазы (макрофазы). До появления этого термина наноразмерные объекты некоторых веществ и способы их получения достаточно хорошо были известны: наноразмерные (менее 20 нм) частицы взрывного алмаза и оксидов, осаждаемых при золь-гель технологиях, а также металлов (их ранее было принято называть кластерами), образующихся при резком охлаждении паров металлов, уже хорошо изучены. С появлением термина “наночастица”, характеризующаяся, как часть макрофазы кристаллической структурой и прочными валентными химическими связями, понятие кластер может быть также несколько скорректировано. Кластеры — это лишь агрегаты из нескольких атомов, ионов и молекул, например воды ((H₂O)₅) или аммиака ((NH₃)₇) со слабыми не валентными связями. В кластерах воды реализуются слабые (водородные) взаимодействия, однако реакционная способность молекул в кластерах при этом заметно снижается. (Примечательно, что при нормальных условиях 80% воды связано в кластеры [5].) Термин “наночастица” информирует только о размере макрофа-



Рис. 2. Классификация нанообъектов

зы, но не об изменении ее функциональных особенностей. Однако изучение химического и физического поведения изолированных наноразмерных частиц позволило обнаружить чрезвычайно необычный эффект: кристаллическая структура и свойства некоторых нанообъектов, в частности металлов, существенно отличаются от соответствующих макрофаз. Более того, свойства изотропных наночастиц некоторых веществ изменяются в зависимости от их размера, количества содержащихся в них атомов. Вероятно поэтому те из наночастиц, в которых проявляются наноразмерные эффекты (кристаллическая структура и свойства существенно зависят от их размера), предлагается называть нанореакторами [1], что, как мы полагаем, также не совсем подходящий термин для новых индивидуальных химических веществ. Наночастицы, которые являются, с одной стороны, наноразмерной частью макрообъекта, а с другой — обладают принципиально иными физико-химическими и электронными свойствами, могут быть названы “нанофазами”. Так, наночастицу золота, размером 3–5 нм, имеющую икосаэдрическую структуру в отличие от ГЦК-решетки макрофазы золота [5], целесообразно называть теперь нанофазой золота. Температура плавления нанофазы золота существенно (более чем на 400 К) изменяется в зависимости от количества атомов (но не более 100). Индиевая наночастица, размером более 6,5 нм (содержит примерно 6000 атомов), имеет тетрагональную ГЦК-структуру, тогда как кристаллическая решетка наночастицы, размером менее 5,5 нм, становится кубической, поэтому последнюю целесообразно называть нанофазой (а не нанореактором [1]) индия. Переход от макрофазы к нанофазе — это, по сути, новый и уникальный пример перехода количества в качество. Здесь уместно отметить, что первое научное исследование нанообъектов, вероятно, относится к 19 в.

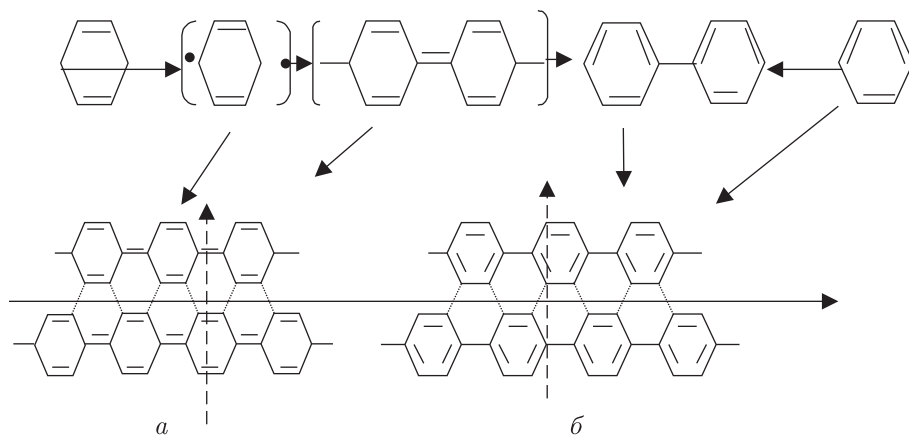


Рис. 3. Схема роста разных изомеров углеродной нанотрубки за счет построения ароматических полимеров типа кресло (*a* — вертикальная ось нанотрубки) из молекул бензола или структуры Дьюара, или структуры Кекуле и типа зигзаг (*б* — горизонтальная ось нанотрубки) соответственно

(1856 г.), когда Фарадей исследовал изменение цвета коллоидных растворов высокодисперсного золота в зависимости от размера частиц. (Однако уникальную роль наноразмерных частиц использовали еще во времена “алхимии”, поскольку сам термин “алхимия” означает “золотой сок” из красного коллоидного раствора наночастиц золота.)

Наряду с синтезом наночастиц и нанофаз был открыт фуллерен, а затем обнаружена квазиодномерная (1D) углеродная нанотрубка. Как и фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка с замкнутыми концами, состоящими из фуллереновых полусфер, является неплоской сферически замкнутой макромолекулой. В отличие от жестко фиксированной структуры фуллерена, включающей наряду с 20 гексагонами непременно 12 пентагонов, цилиндрическую часть нанотрубки можно считать полимерной наноструктурой (или наноструктурным ароматическим полимером), образующейся в процессе дегидрогенизационной полимеризации (поликонденсации) ароматических молекул. (Поликонденсационный механизм, как альтернативный общепринятому ПЖТ механизму, более детально был описан нами ранее в [6].) В зависимости от структуры расположения ароматических гексагонов вдоль оси такого ароматического полимера нанотрубка проявляет либо металлическую, либо полупроводниковую проводимость. Обычно для объяснения этого уникального электрофизического свойства нанотрубки предполагают разную схему скручивания графеновой плоскости. “Скручивание” рассматривается как “механический” взгляд на столь деликатный химический процесс построения сфероидальной молекулы. С другой стороны, если нанотрубка растет на частичке металла (согласно ПЖТ механизму), то причина разного структурирования ароматических гексагонов вдоль оси нанотрубки никаким скручиванием не может быть объяснена.

С позиций поликонденсационного механизма этот уникальный эффект объясняется вполне логично. Рост нанотрубки при наращивании сетки из ароматических гексагонов может осуществляться с участием молекул преимущественно бензола и дифенила (как продукта, легко образующегося при дегидрировании бензола). Термокаталитическое активирование молекулы бензола структуры Кекуле сопровождается образованием активированной молекулы структуры Дьюара (рис. 3). При поликонденсации молекул дифенила или бензола структуры Кекуле формируется графеновая сетка, в которой сопряжение связей как бы ограничивается в гексагоне (см. рис. 3, *a*). Независимо от типа структурирования этих

гексагонов (кресло или зигзаг) вдоль оси нанотрубки сопряжение ограничено. Наоборот, при поликонденсации молекул бензола структуры Дьюара или его димера формируется сетка, в которой эффект сопряжения может быть разным в зависимости от типа структурирования ароматических гексагонов (см. рис. 3, б). Сопряжение реализуется в наибольшей степени при упаковке зигзаг гексагонов вдоль оси нанотрубки и потому такие нанотрубки должны обладать наибольшей проводимостью. Упаковка вдоль оси нанотрубки кресло гексагонов приводит к образованию графенового цилиндра, в котором сопряжение выражено в меньшей степени. Поэтому нанотрубка с упаковкой ароматических гексагонов типа кресло должна обладать меньшей проводимостью. Однако принято считать, что нанотрубка типа кресло обладает металлической проводимостью, тогда как нанотрубка типа зигзаг — полупроводниковой. В любом случае, углеродная одностенная нанотрубка, как и многие другие органические молекулы, имеет два изомера, электронные свойства которых радикально отличные. Поэтому двойственное расположение ароматических гексагонов вдоль оси нанотрубки следует считать новым типом изомеризации — графеновой (или “паркетной”) изомеризации.

С выявлением и синтезом углеродных нанотрубок последовали сообщения [7, 8] о получении наноразмерных трубчатых и фуллереноподобных структур и многих других веществ со слоистой (графитоподобной) кристаллической структурой (нитрида бора, дисульфидов молибдена и вольфрама, оксидов различных металлов), а также 1D объектов в виде нанопрутков, нанопроволок, нанолент и наногвоздей. Ввиду особого механизма роста нанобъектов с анизотропной морфологией их структура и свойства заметно отличаются от изотропных наночастиц соответствующих макрофаз. Для нитевидных наноструктур некоторых веществ, как и для нанофаз, также характерен наноразмерный фактор. Так, для нанопроволок кремния существенное (более чем в три раза) увеличение ширины запрещенной зоны происходит только при уменьшении ее диаметра до 1,3 нм (с 1,1 эВ при диаметре проволоки 7,0 нм и до 3,5 эВ при диаметре проволоки 1,3 нм) [9]. Поэтому 1D нанобъекты со строго направленным ростом кристаллов целесообразно считать наноструктурами, а не наночастицами.

В конце прошлого века были детектированы принципиально новые вещества, такие как нанофазы, полые и нитевидные 1D структуры, сфероидальные молекулы и фуллереноподобные наноструктуры, а также двухмерные плоские наноструктуры. Некоторые из них, в частности нанофазы, можно было бы характеризовать как переходные (активированные) состояния в процессах формирования макрофаз. Обнаружение и изучение этих новых веществ определило становление новой области химии — нанохимии, потому предметом нанохимии являются преимущественно “нанохимические”, а не все наноразмерные объекты.

В настоящее время наблюдается чрезвычайно бурный процесс синтеза самих наноразмерных объектов и продукции (особенно косметической и пищевой) на их основе. Однако соответствующий инструментарий для изучения изолированных нанобъектов практически еще не создан. Поэтому нанохимические и, следовательно, нанотоксикологические особенности этих новых веществ еще мало изучены. Даже специалисты-нанологи [10] начинают только сейчас понимать о токсикологических проблемах объектов, с которыми они постоянно контактируют. Наиболее актуально — изучение и определение химических особенностей нанобъектов с целью оценки их возможного воздействия на живой организм. Полагаем, что главные нанохимические особенности нанобъектов могут быть обусловлены следующими отличительными от объектов макромира десятью признаками:

наноразмерностью, сопоставимой с размером некоторых молекул;
появлением нового параметра свойств, когда свойства наночастицы существенно зависят от размера наночастицы;
необычной морфологией (трубки, ленты, прутки, сферы и др.);
чрезвычайно высокой реакционной способностью, сравнимой с радикалами;
наличием огромной удельной поверхности, на которой множество атомов имеют свободные валентности (наночастица диаметром 2 нм может содержать примерно 25 атомов, преимущественно формирующих ее поверхность, что и определяет ее особые свойства, отличные от свойств объемного материала);
химической многофункциональностью, поскольку нанобъекты как контейнеры содержат наноконцентрации самых различных, а углеродные структуры преимущественно канцерогенных веществ (металлов и бензопирен);
способностью в организме человека катализировать образование новых токсичных веществ (наночастицы TiO_2 и ZnO катализируют фотоокисление, а наночастицы оксидов железа могут вызывать “металлическую” лихорадку [11, 12]);
способностью в живом организме генерировать токсичные вещества;
способностью в пищеварительном тракте трансформироваться из макрофазы в наночастицу, непрерывно изменяя химические свойства;
трудностью детектирования и удаления наночастиц из окружающей среды с помощью традиционных методов фильтрации.

Главная токсикологическая опасность нанобъектов обусловлена тем, что они могут проникать в организм человека всеми доступными маршрутами: через дыхательные органы (адсорбируясь на огромной поверхности легких, легко всасываться в кровь, минуя печень как очистительный барьер); через органы пищеварения (рот и желудочно-кишечный тракт); через кожу (в особенности поврежденную).

Специфические защитные механизмы входных порталов хотя и защищают живой организм от вредных веществ, однако для нанобъектов эти защитные механизмы могут не всегда быть эффективными. Опыты на животных и рыбе показали, что наночастицы, в отличие от бактерий, вирусов и многих растворимых веществ, проникают по совершенно другим маршрутам: они могут достигать мозга непосредственно из кровеносной системы. Наночастицы способны легко преодолевать биологические барьеры организма человека, изменять физиологические и биохимические механизмы и вызывать различные патологии. Эволюция еще не создала естественных механизмов защиты от принципиально новых носителей свойств, получение и применение которых осуществляется уже в огромном количестве (только углеродных нанотрубок производится примерно 100 т в год [13]).

1. Бучаченко А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. – 2003. – **72**, № 5. – С. 419–437.
2. Харламов А. И., Кириллова Н. В. Фуллерены и гидридофуллерены как продукты трансформации (поликонденсации) молекул ароматических углеводородов // Доп. НАН України. – 2009. – № 5. – С. 110–118.
3. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Каверина С. Н. Полые наноструктуры карбида кремния // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – **38**, № 4. – С. 232–237.
4. Харламов А. И., Кириллова Н. В., Каверина С. Н. Полые и нитеподобные наноструктуры карбида бора // Там же. – 2003. – **39**, № 3. – С. 141–146.
5. Пул Ч. П., Оуэнс Ф. Дж. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2005. – 448 с.
6. Харламов А. И., Ушкалов Л. Н., Кириллова Н. В. и др. Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов // Доп. НАН України. – 2006. – № 3. – С. 97–103.

7. *Ивановский А. Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии. – 2002. – **71**. – С. 203–225.
8. *Захарова Г. С., Волков В. Л., Ивановская В. В., Ивановский А. Л.* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // Там же. – 2005. – **74**, № 7. – С. 651–685.
9. *Holmes J. D., Johnston K. P., Doty R. C., Korgel B. A.* Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires // Science. – 2000. – No 287. – P. 1471–1473.
10. *Koyama S., Endo M.* Toxicological issue of carbon nanotubes // Carbon. – 2006. – **44**. – P. 1079–1092.
11. *Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J.* Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles // Environmental Health Perspectives. – 2005. – No 113. – P. 823.
12. *Hoet P., Bruske-Holfeld I., Salata O.* Nanoparticles – known and unknown health risks // J. Nanobiotechnology. – 2004. – **2**. – P. 12.
13. *Endo M.* Carbon nanotubes: Growth, Structural Control and Safety for Applications // CarboCat – **111**. International Symposium on Carbon for Catalysis: Conf. Proc., Berlin, 9–12 Nov., 2008. – Berlin, 2008. – P. 5.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко*

Поступило в редакцию 10.03.2009

**A. I. Kharlamov, N. V. Kirillova, A. V. Skripnichenko, N. I. Gubareni,
V. V. Fomenko**

Nanochemical peculiarities of nanostructures, nanophases, and nanoparticles

The classification of nanoobjects as substances of novel type is first presented. The terms of nanochemistry, nanology, nanoparticle, nanophase, and nanostructure are defined and substantiated. Nanophase is a nanoparticle, whose structure and properties differ from those of macrophases and depend on its dimension. The subject of nanochemistry as a new science sphere is not all nanosized objects but only nanochemical objects as substances of the novel type. Ten nanochemical features of nanoobjects which are related to their toxicological peculiarities are first defined.