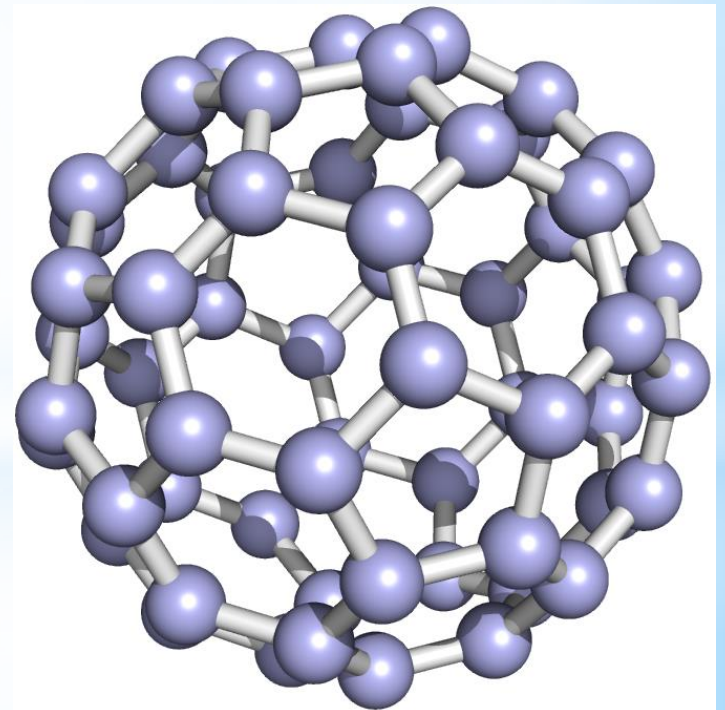


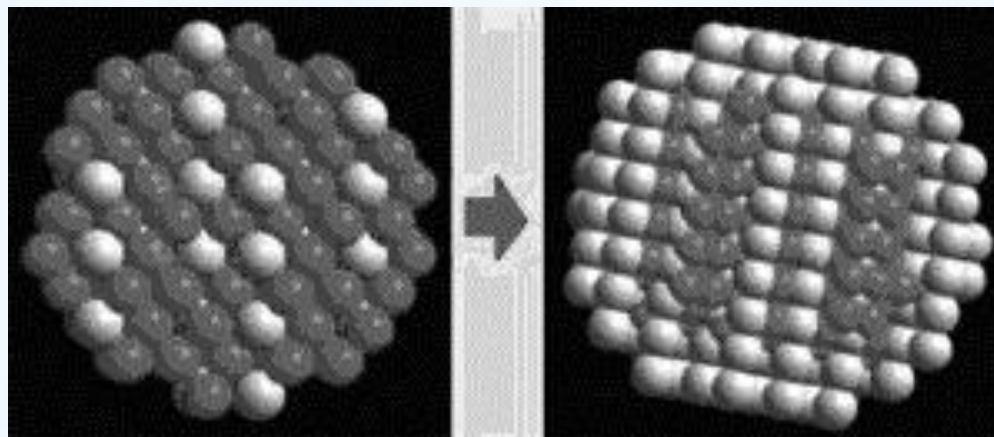


НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Вследствие расположенности наномира на границах классической физики и квантовой механики его объекты уже нельзя рассматривать как абсолютно одинаковые и статистически неразличимые. Все они индивидуальны, и одна наночастица отличается от другой составом, строением и множеством других параметров.

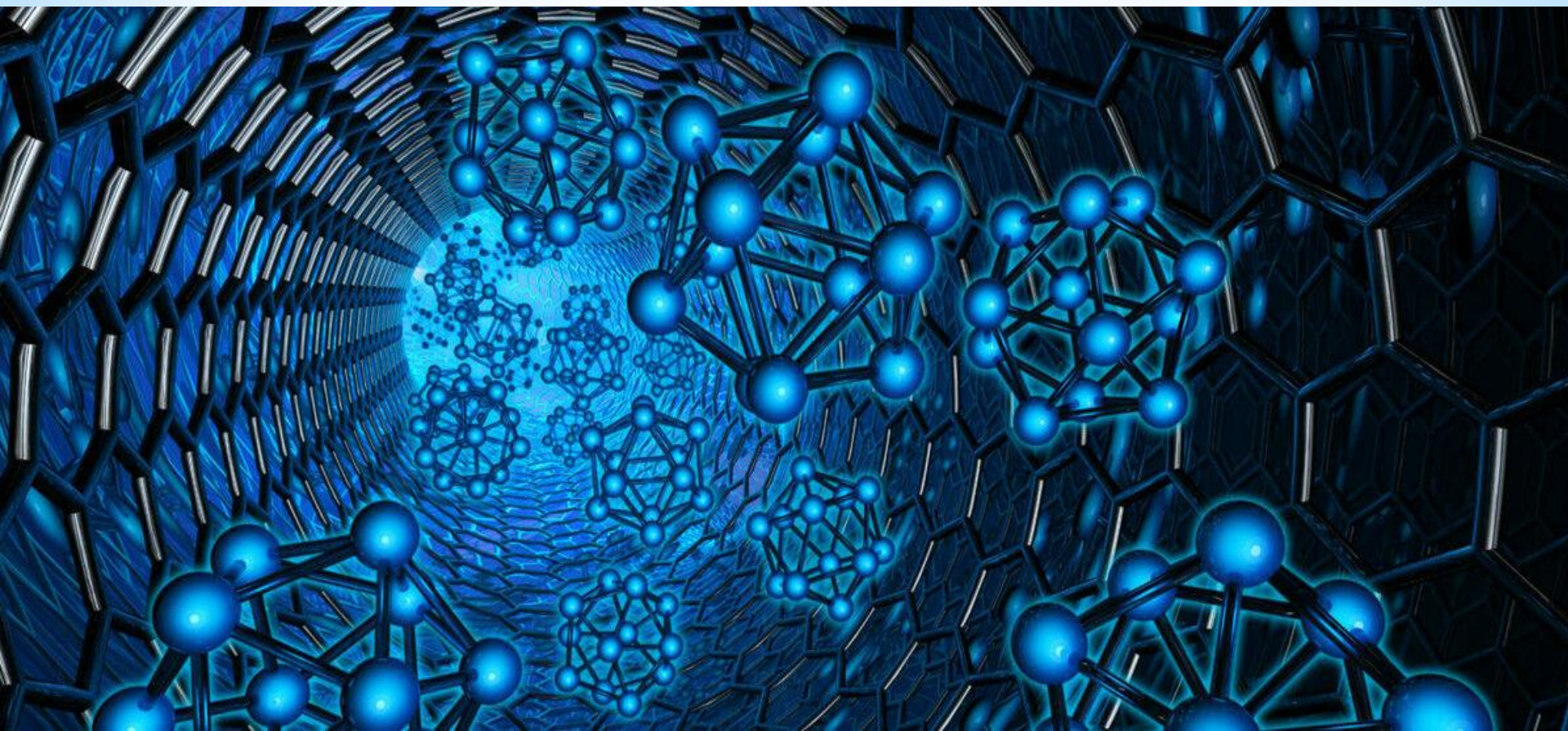


Наночастицы металлов. В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи.



Наночастицы, состоящие из атомов платины (белые сферы) и меди (серые)

Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов могут принимать правильную форму - октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.



Наночастицы металлов имеют достаточно широкое применение в медицине, в качестве сенсоров, компонентов чернил для струйной печати проводников. Наибольшее значение наночастицы металлов имеют как катализаторы в разнообразных химических реакциях. Примеры каталитических свойств наночастиц приведены в таблице.

 ПОЛУЧЕНИЕ
НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛОВ

Примеры химических реакций с наночастицами металлов как катализаторами

Наночастицы	Химические реакции
Au	Реакции окисления оксида углерода (II), углеводов, дегидрирование спиртов, хлорирование хлороводородом
Ag	Окислительно-восстановительные реакции ароматических и нитросоединений, селективное окисление алкенов
Pt	Восстановление NO, дециклизация углеводородов, конверсия CO в метан
Pd	Гидрирование ненасыщенных спиртов, гидрирование алкенов, разложение метанола
Cu	Синтез водяного газа, дегидрирование углеводов, окисление алканов
Rh	Гидролитическое расщепление алканов
Fe, Co, Ni	Синтез углеродных нанотрубок

Особенностью наночастиц является то, что частицы металлов размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов.

Как правило, высокая активность наночастиц металлов приводит к тому, что их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой возможно только в вакууме. Поэтому получаемые структуры необходимо стабилизировать за счет взаимодействия поверхностных атомов с различными молекулярными объектами.

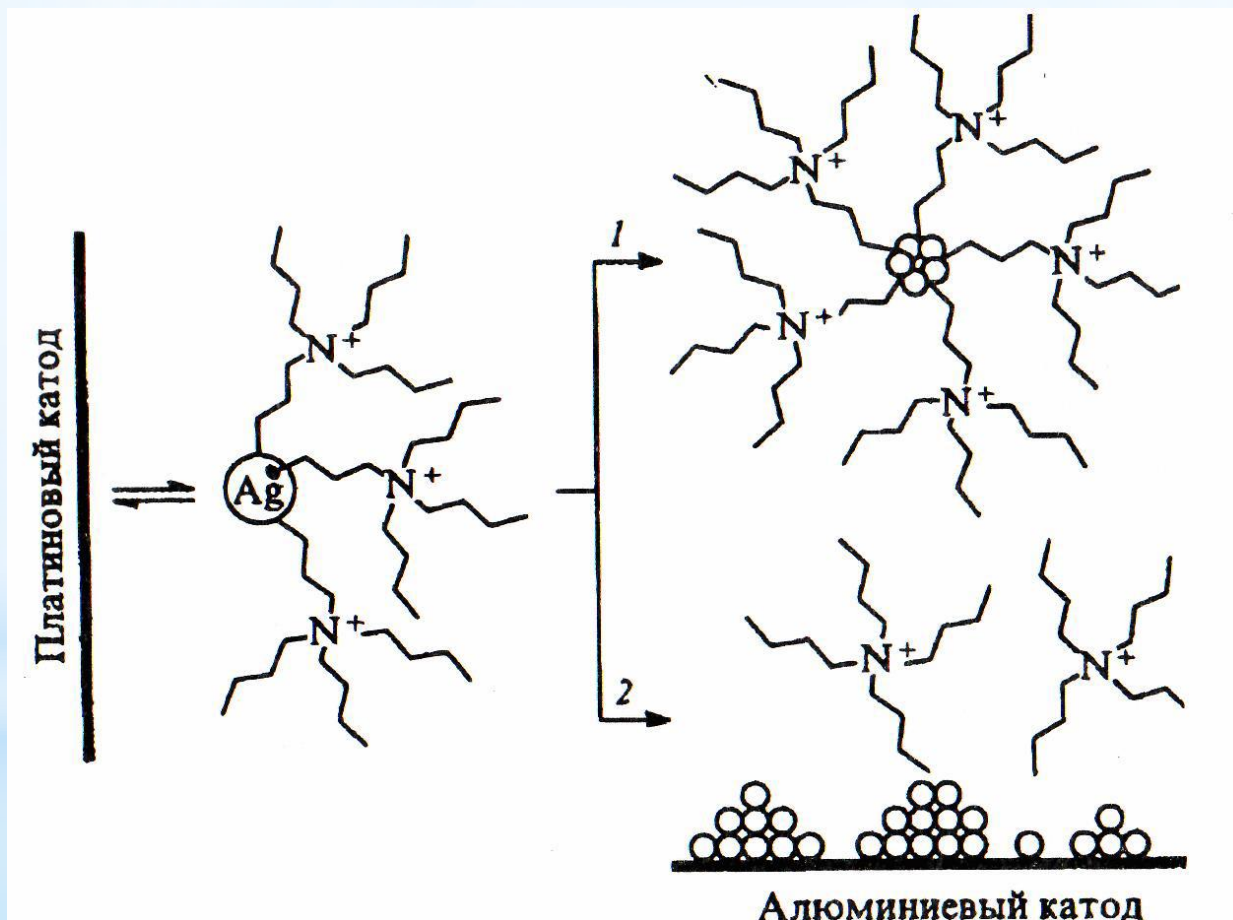
Химическое восстановление.

В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Как пример можно привести получение частиц золота. Готовятся три раствора: а) золотохлористо-водородной кислоты в воде; б) карбоната натрия в воде; в) гипофосфита в диэтиловом эфире. Затем смесь трех растворов нагревается в течение часа до температуры 70°C . В результате получают частицы золота диаметром 2-5 нм. Основным недостатком метода является большое количество примесей в получаемой коллоидной системе наночастиц золота, уменьшить которое позволяет использование в качестве восстановителя водорода.

Наиболее часто для восстановления ионов металла используют тетрагидробораты щелочных металлов (MBH_4), которые осуществляют восстановление в кислой, нейтральной и щелочной водной среде. Тетрагидроборатами щелочных металлов восстанавливается большинство катионов переходных и тяжелых металлов. Это связано с высоким редокс-потенциалом MBH_4 (в щелочной среде это 1,24 В), в то время как стандартные редокс-потенциалы многих ионов металлов лежат в интервале $-0,5 \text{ В} < -E < -1,0 \text{ В}$. Установлено, что восстановление ионов металлов происходит с участием комплексов с мостиковыми связями $\text{M} \dots \text{H} \dots \text{B}$, образование которых способствует последующему переносу атома водорода и разрыву мостиковой связи, окислительно-восстановительному процессу и разрыву связи $\text{B}-\text{H}$ с образованием BH_3 . Полученный боран гидролизуется или каталитически разлагается на поверхности частиц металлов.

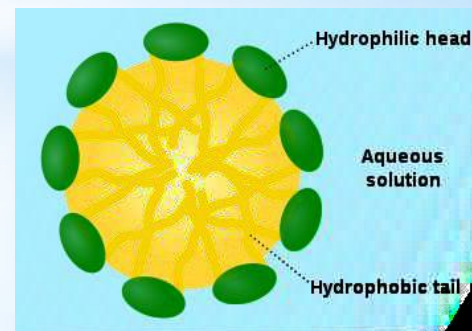
Частицы серебра размером от 2 до 7 нм получены электрохимическим растворением металлического анода (пластина серебра) в апротонном растворе тетрабутиламмонийбромида в ацетонитриле. Установлено, что на этот процесс влияют такие характеристики, как плотность тока и природа катода. Так, при высоких плотностях тока в неравновесных условиях могут образовываться частицы неправильной формы. При изменении плотности тока от $-1,35$ до $-6,90$ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ диаметр частиц меняется от $6 \pm 0,7$ до $1,7 \pm 0,4$ нм. При восстановлении ионов серебра, стабилизированных тетрабутиламмонийбромидом, происходит образование наночастиц металла и их осаждение на катодах, в качестве которых использовали платину и алюминий. При использовании платиновых катодов образуются сферические наночастицы серебра. На катоде из алюминия формируются и осаждаются только пленки.

Рис. 1 - образование частиц серебра; 2 - формирование пленки

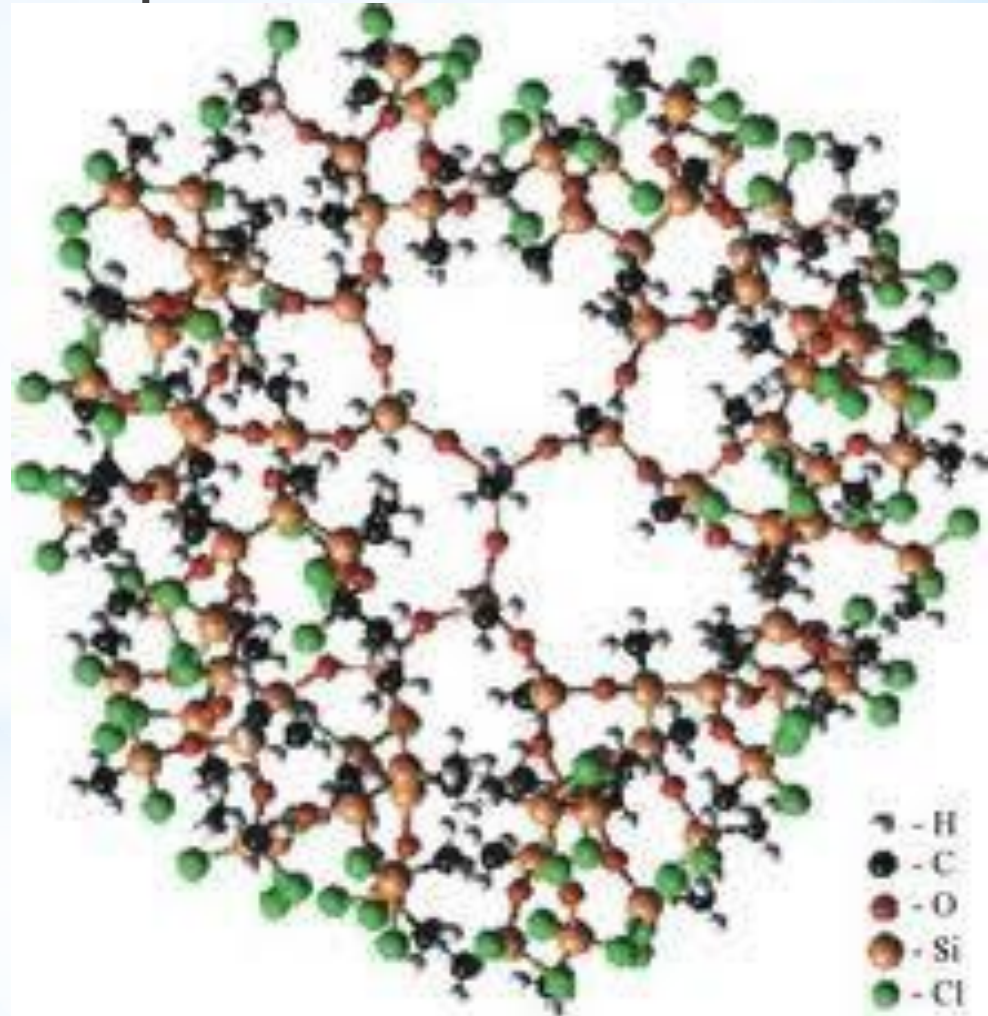


Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров.

Мицеллы — частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя.



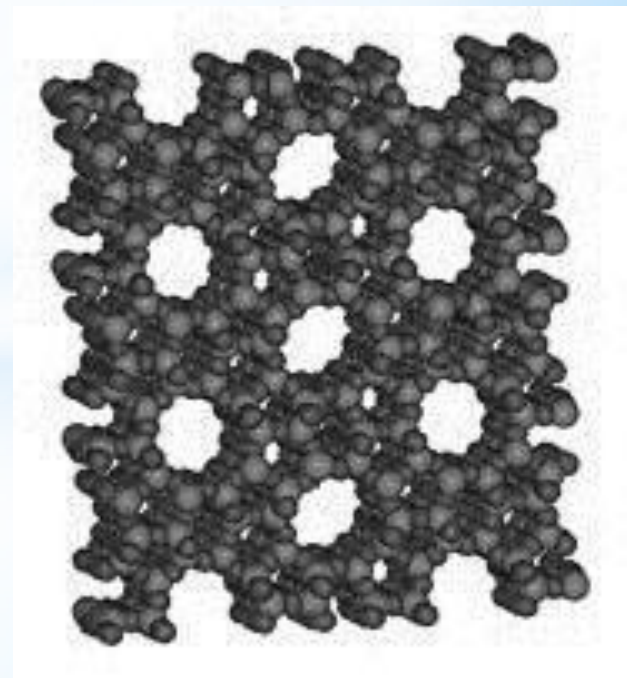
Дендримеры — древообразные полимеры (греч. *dendron* — дерево), молекулы которых имеют большое число разветвлений.



Наночастицы кристаллического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия (принятое обозначение АОТ). Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора BiOClO_4 приводило к образованию обращенных мицелл. Мицеллярный раствор NaBH_4 готовили аналогичным образом при таком же соотношении $w = [\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$. Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После перемешивания и выдерживания такой смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались частицы висмута. Жидкую фазу удаляли в вакууме, а сухой остаток диспергировали в толуоле. Полученный описанным методом раствор темного цвета содержал, по данным методов порошковой рентгенографии и электронной микроскопии, частицы висмута размером $3,2 \pm 0,35$ нм. Если для защиты от окисления кристаллических частиц висмута использовали полимеры, то размер частиц увеличивался до 20 нм.

К рассматриваемым методам получения наночастиц металлов с участием мицелл и дендримеров тесно примыкают синтезы в пористых структурах. Наночастицы серебра получены в наноразмерных полостях перфторированных иономерных мембран. Восстановление ионов металлов в присутствии аминдекстрана и стирола приводит к образованию сферических частиц полистирола диаметром 2,0 мкм, покрытых островками золота и серебра размером от 5 до 200 нм.

В настоящее время для формирования наночастиц металлов активно используются пористые неорганические материалы типа цеолитов. Твердые цеолиты, имеющие поры и каналы строго определенных размеров, являются удобными матрицами для стабилизации наночастиц с заданными свойствами.



При получении наночастиц в порах цеолитов используют два основных метода. Один из них связан с прямой адсорбцией паров металлов в тщательно обезвоженных порах цеолитов.

Другой, более широко применяемый метод основан на химических превращениях введенных в поры предшественников в виде соли металла металлокомплексных и металлоорганических соединений.

Получение наночастиц металлов в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц.

Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Оно отличается большей чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей. Кроме того, при фото- и радиационно-химическом восстановлении возможен синтез наночастиц в твердых средах и при низких температурах.

*** Фото- и радиационно-
химическое
восстановление.**

Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При получении подобных частиц из соответствующих солей в качестве среды используют их растворы в воде, спирте и органических растворителях. В этих средах под воздействием света образуются активные частицы:



реагируя со спиртами, атом водорода и радикал гидроксил дают спиртовые радикалы:



Сольватированный электрон взаимодействует, например, с ионом серебра и восстанавливает его до металла:

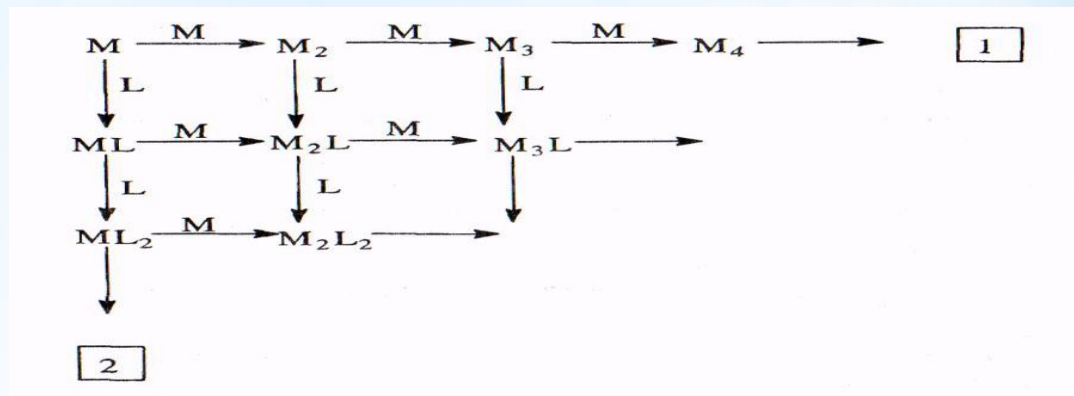


* Криохимический синтез.

Высокая активность атомов и малых кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов приводит к агрегации в более крупные частицы. Процесс агрегации атомов металлов идет без энергии активации. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов периодической системы удалось осуществить при низких (77 K) и сверхнизких (4-10 K) температурах методом матричной изоляции. Суть этого метода состоит в применении инертных газов при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используются аргон и ксенон. Пары атомов металлов конденсируют с большим, обычно тысячекратным, избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 4-12 K. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация.

Для осуществления химических реакций при низких температурах необходима подвижность стабилизированных в конденсате активных частиц. В принципе, матричная изоляция и химические превращения — взаимоисключающие процессы. Стабилизация активных частиц ведет к отсутствию реакций, и наоборот, если имеет место химическая реакция, то нет стабилизации. При исследовании образцов, полученных методом матричной изоляции, в процессе нагревания осуществлен ряд новых и необычных химических реакций атомов различных металлов со специально вводимыми в низкотемпературные конденсаты химическими соединениями.

Подобные превращения в общем виде можно описать следующей схемой:



M — металл, L — химическое соединение (лиганд). Это схема последовательно-параллельных конкурирующих реакций. Направление 1 отражает процесс агрегации атомов металлов и образование димеров, тримеров и наночастиц, направление 2 — взаимодействие атомов с лигандами и последующее получение комплексов или металлоорганических соединений.

Описываемые приведенной схемой процессы в низкотемпературных конденсатах являются неравновесными и зависят от многих факторов, в том числе от соотношения металл-лиганд, температуры охлаждаемой поверхности, скорости конденсации, давления паров реагентов в криостате, скорости нагрева образца. На формирование наночастиц в процессе криоконденсации наиболее сильно влияют: скорость достижения атомами охлаждаемой поверхности, скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом и скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов. Получение наночастиц металлов путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, которые могут изменять физико-химические свойства системы.

Существует много различных физических методов получения наночастиц металлов. Одним из основных является процесс, основанный на сочетании испарения металла в поток инертного газа с последующей конденсацией в камере, находящейся при определенной температуре. К физическим способам синтеза наночастиц металлов принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, молекулярные пучки и газовое испарение, катодное распыление, ударные волны, электровзрыв, лазерную электродисперсию, сверхзвуковые струи, механическое диспергирование в его различных вариантах.

 **Физические
методы.**

*ОСОБЕННОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Свойства поверхности
распространяются вглубь твердого тела на
десятки нанометров. Для характеристики
этих свойств используются электронные
зоны, валентные зоны, зоны проводимости,
фононные и магнитные возбуждения.
Поверхностные состояния имеют энергии
отличные от массивных твердых тел.

В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение d – уровней снимается. Их энергия становится ниже вырожденных d -электронов массивного оксида. Таким образом, поверхностный донорный уровень находится ниже дна зоны проводимости, а поверхностный акцепторный уровень выше потолка валентной зоны, т.е. поверхностные уровни, лежат в запрещенной зоне. Энергия поверхностных уровней ΔE_s (расстояние от пониженного поверхностного одноэлектронного уровня до дна зоны проводимости) оценивается по формуле

$$\Delta E_s = (1 - \beta) E_g / 2,$$

где E_g - ширина запрещенной зоны, $\beta = \frac{\Gamma - \mu}{1 - \mu} \approx \Gamma$, $\Gamma = M_s / M_v$ - отношение поверхностной константы Маделунга к объемной константе Маделунга M_v ; $\mu = (I - A) 2z M_v e$, I - потенциал ионизации металла, A - сродство к электрону неметалла, z - валентность, e - заряд электрона.

Большинство оксидов и сульфидов металлов являются полупроводниками.

Электронная проводимость полупроводников имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{kT} \right\},$$

где E_a - энергия активации электропроводности.

Характер зависимости энергии активации E_a оксидов металлов подобен зависимости энергии связи Q кислорода с поверхностью металлов. Это отражает тенденцию переноса закономерности построения молекулярных орбиталей для отдельных ионов на организацию уровней для поверхностных слоев оксидов металлов. Минимумы E_a и Q наблюдаются для d^3 и d^7 конфигураций, а максимумы для d^0 , d^5 , d^{10} конфигураций.

Максимум плотности электронных поверхностных состояний в металлах почти во всех случаях наблюдается ниже уровня Ферми. Для вольфрама методом спектроскопии электронного проектора наблюдались незаполненные локализованные состояния на поверхности вольфрама до 4 эВ выше уровня Ферми.

Данная подгруппа включает бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Все эти элементы важны, но наиболее подробно экспериментально и теоретически исследован алюминий. Для кластеров алюминия изучено влияние размера кластера на энергию связывания, относительную стабильность, ионизационный потенциал, сродство к электрону. Найдено, что для частиц, содержащих менее шести атомов алюминия, характерна двумерная структура, более шести атомов — трехмерная. Изменение геометрии сопровождается и соответствующей трансформацией электронной структуры, отражающейся в концентрации s- и p-электронов на высшей заселенной молекулярной орбитали. Энергия связи изменяется монотонно с увеличением размера частицы. Для частиц с числом атомов менее 7 характерно одновалентное, а для частиц с числом атомов более 7 — трехвалентное состояние.

* p-Элементы третьей группы

Для алюминия изучены реакции его кластерных ионов Al_n с кислородом и дейтерием. В случае дейтерия обнаружены и химические реакции, и образование метастабильных аддуктов, причем энергия активации образования этих аддуктов возрастает с увеличением размера кластера и колеблется в зависимости от его четности или нечетности. Снижение энергии активации для кластеров с четным числом атомов может быть связано с уменьшением отталкивания в переходном состоянии из-за присутствия неспаренного электрона на высшей занятой молекулярной орбитали.

В подгруппы входит ряд металлов с интересными свойствами: медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть. Одна из их основных особенностей — способность легко образовывать кластеры, в которых металл находится в 0-валентном состоянии, что дает возможность работать с ними в различных средах.

* Подгруппы меди и цинка

Эти металлы образуют классические коллоиды. Коллоидные частицы можно получать и методом низкотемпературной конденсации. Атомы золота, например, конденсировали с ацетоном, этанолом, тетрагидрофураном, триметиламином, диметилформамидом, диметиосульфоксидом. Конденсат нагревали и получили стабильные частицы золота диаметром около 6 нм. Не было обнаружено никаких реакций, только стабилизация частиц золота растворителем. Эти «чистые» коллоидные растворы можно использовать для получения пленочных покрытий различной толщины путем распыления. Разработан метод получения наночастиц меди, стабилизированных в полиэтилене. Такие частицы не окисляются при хранении на воздухе. Для частиц меди, полученных криохимическим методом в поли-я-ксилилене характерна высокая каталитическая активность в реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена в транс-1,4-дихлорбутен-2. Она на два порядка выше активности высокодисперсной меди на силикагеле. Высокая каталитическая активность в реакциях гидрирования двойных связей обнаружена для частиц золота размером 3 нм. Она не уступает активности палладиевой черни, обычно используемой в таких реакциях. На примере золота решена проблема пересольватации — перевода частиц из одного растворителя в другой без изменения размера частиц. На примере серебра предложена идея криофотохимии.

Атомы серебра, изолированные в матрицах инертного газа, под влиянием света возбуждаются. Фотовозбуждение изолированного атома сопровождается передачей энергии матрице и ее нагреванием в процессе релаксации атома серебра в основное состояние. Размягчение матрицы облегчает движение атомов и образование кластеров. Так были получены Ag_2 , Ag_3 , Ag_4 , Ag_5 и т. д. Процесс идет последовательно, но является сложным. Например, под влиянием света кластер Ag_3 может присоединить атом серебра и превратиться в Ag_4 , а может распасться на Ag_2 и Ag . Частицы серебра вообще являются одним из излюбленных объектов нанохимии. На примере системы «серебро — свинец» показано, что устойчивость к окислению одного из компонентов (серебра) можно повысить путем введения в состав частиц более активного металла (свинца). Это расширяет возможности управления стабильностью и реакционной способностью дисперсий, включающих частицы двух металлов. Как мы уже отмечали, поведение систем, созданных на основе наночастиц металлов, зависит от свойств соединений, используемых для стабилизации подобных частиц. Интересный класс стабилизаторов представляют собой мезогены, или жидкие кристаллы. Мезоморфное (жидкокристаллическое) состояние вещества занимает промежуточное положение между твердокристаллическим и изотропно жидким. Мезогены обладают подвижностью жидкостей, сохраняя типичный для кристаллов ориентационный, а в ряде случаев и трансляционный дальний порядок.

Их использовали в качестве стабилизаторов частиц серебра, причем было показано, что при этом можно управлять и формой частиц. Образцы, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианобифенила и нагретые до комнатной температуры, представляли собой композитный материал, состоящий из частиц серебра, стабилизированных в матрице цианобифенила. Увеличение соотношения металл — лиганд приводит к преимущественному росту стержневидных частиц длиной более 200 нм, при малом соотношении формировались глобулярные частицы диаметром 15—30 нм. Исследования показали, что вначале наблюдается формирование метастабильных л-комплексов атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов с образованием нанокластеров и агрегированных наночастиц серебра. Термическая и фотоиндуцированная деградация комплексов приводит к формированию наноразмерных кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Подобные процессы происходят и при использовании в качестве стабилизаторов поликарбоновых кислот. Такие системы перспективны для использования в катализе, а также обладают полезными электрооптическими свойствами.

Сюда относятся такие важные элементы, как титан, ванадий, хром, молибден, марганец и др. Из реакций этих элементов наиболее изучено взаимодействие с оксидом углерода (IV). Когда титан и некоторые другие элементы третьей — седьмой групп соконденсируются с оксидом углерода, происходит перенос электрона и внедрение металла по связи C—O.

* Переходные элементы третьей—седьмой групп

Процесс низкотемпературной конденсации паров металлов этих групп и паров различных органических соединений активно используется для получения новых металлоорганических соединений с необычными свойствами. Частицы с большим числом атомов пока изучены хуже и представляют особый интерес. Например, получены частицы Cr₄ и Cr₅ в аргоновой матрице. Предполагается, что в таких частицах вершинный атом хрома связан слабо и является местом расположения почти всех неспаренных спинов. Обнаружена зависимость реакционной способности от размера кластеров W₁₀—W₆₀ в реакциях с N₂, V₁₀—V₆₀ в реакциях с CO, NO, O₂, D₂ и H₂. Наиболее подробно изучены в газовой фазе частицы Nb_n, где n = 5—20.

С ними проведен ряд химических реакций. Установлено, что минимальная реакционная способность наблюдается при $n = 8$ и 10 , что связано с высокой стабильностью подобных частиц, а максимальная — при $n = 4$ и 5 . На примере взаимодействия Nb_n с $BrCN$ показано, что размер кластера может влиять на селективность процесса. Частица ниобия может оторвать от молекулы $BrCN$ атом брома или радикал CN . Небольшие кластеры способствуют отрыву группы CN . При $X > 7$ оба направления перестают зависеть от размера частиц. Это объясняют характером столкновений кластера ниобия с молекулой $BrCN$. Для небольших кластеров более характерны столкновения импульсивного типа, для больших предпочтительнее образование комплексов, разложение которых ведет к получению обоих продуктов. Здесь играет роль и стерический эффект — для частиц большего размера уменьшается число эффективных столкновений. Таким образом, налицо влияние размера частицы на направление реакции. Если при взаимодействии кластера с лигандом формируется комплекс, он далее разрывается с образованием двух различных продуктов. Если одно из направлений энергетически или стерически предпочтительнее другого, можно ожидать изменения в распределении продуктов в зависимости от размера кластера. Это наблюдается также при взаимодействии частиц ниобия с галогенполиолефинами или с CO_2 .

Взаимодействие кластеров Nb_n с углеводородами чувствительно к ненасыщенным связям. С насыщенными углеводородами кластеры не реагируют, но интенсивно дегидрируют алкены и диены. Для частиц ниобия характерна высокая реакционная способность в реакциях с азотом и водородом, которая обусловлена относительно небольшим числом валентных электронов. В реакциях с дейтерием анионы, катионы и нейтральные кластеры ниобия имеют одинаковую реакционную способность. Подобная особенность отмечена и для других металлов. Этот факт приводит к выводу, что модели, объясняющие реакционную способность на основании переноса электрона, нуждаются в модернизации. В частности, адсорбционные способности и активность кластеров металлов может определять геометрия наночастиц. Вероятно, модели, основанные на переносе заряда и на рассмотрении геометрической конфигурации, могут дополнять друг друга. Основные трудности связаны с тем, что геометрическая структура небольших кластеров пока не всегда может быть исследована прямыми методами и определяется $p < 1$ в основном расчетным путем. В аналогичных реакциях кластеров молибдена, имеющих большое число валентных электронов, более важным становится взаимодействие орбиталей, связанное с процессами отталкивания, и определяющими будут стерические эффекты, зависящие от геометрии кластера.

К этой группе, как известно, относятся семейство железа (железо, кобальт, никель) и благородные металлы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина). Многие металлы этой группы известны как наиболее активные катализаторы. Они способны образовывать множество соединений с уникальными каталитическими свойствами. Кроме того, достаточно хорошо изучена зависимость физико-химических свойств кластеров этих элементов от размеров. На примере частиц палладия выполнен важный цикл работ, связанных с получением наночастиц определенного стехиометрического состава. Получаемые частицы относились к магическим, т. е. содержали строго определенное число атомов металла — 13, 55, 147, 309, 561 и обладали целиком заполненными оболочками. Механизм получения частиц с фиксированным числом атомов окончательно не выяснен. Электронные структуры частиц Ni_n , Co_n , Fe_n усложнены из-за сильных корреляционных эффектов, и они закрытых оболочек не образуют.

* ЭЛЕМЕНТЫ ВОСЬМОЙ ГРУППЫ

В газовой фазе изучена хемосорбция CO кластерами различных металлов. Для большинства переходных металлов кластеры с $n < 5$ легко хемосорбируют CO, а активность больших кластеров уменьшается в 2—3 раза. В целом атомы и наночастицы этих металлов мало активны с оксидом углерода. Это объясняют конкуренцией между мономолекулярным разложением и стабилизацией при столкновении. Различие реакционной способности кластеров палладия и платины в газовой фазе установлены в реакциях с H_2 , D_2 , N_2 , C_2H_4 , C_6H_6 . На кластерах платины изучены реакции с рядом более тяжелых углеводородов, чем этан. Показано, что с увеличением размера кластера степень дегидрирования увеличивается. Из многочисленных примеров низкотемпературных реакций частиц металлов этой группы кратко рассмотрим получение сольватированных атомов металлов.

Первая стадия — процесс соконденсации при 77 К, когда образуется слабосольватированный комплекс, как правило, окрашенный из-за переноса заряда. Такие комплексы в криохимии имеют огромное значение, так как превращают двухкомпонентную систему в однокомпонентную и снимают диффузионные ограничения. Во многих случаях без образования этих комплексов реакции просто не идут. Вторая стадия — нагревание, ведущее к образованию системы «металл — растворитель». Третья стадия — дальнейшее нагревание, ведущее к образованию кластеров Мл. И наконец, последняя стадия — удаление избытка растворителя и получение системы «Мп — растворитель». Стадии 1—3 часто сопровождаются не только образованием кластеров металла, но и их реакциями с растворителем. При этом могут протекать необычные и неожиданные реакции. В частности, для никеля получены такие небольшие кристаллы, что они не были ферромагнитными.

Схема получения дисперсий сольватированных атомов металла методом криоконденсации (М — металл, S — растворитель) С использованием метода дисперсий сольватированных атомов можно получить частицы, включающие два различных металла. Оригинальные частицы получены при использовании органических растворителей и двух металлов, не смешивающихся друг с другом в обычных условиях, например железа и лития. Атомы паров железа и лития улавливают в холодном пентане при 77 К, при последующем нагревании происходит агрегация атомов, и образуются кластеры Fe—Li, а затем частицы α-железа, окруженные средой из нанокристаллического лития. Контролируемое окисление и нагрев этого кластера ведут к получению луковичной структуры «ядро — оболочка» с ядром из кристаллического α-железа и оболочкой из металлического лития или его оксида. Аналогичным образом получены частицы Fe—Mg. Вообще процессы получения частиц из двух металлов и их нанесения на твердые носители весьма важны для катализа, тем более что при этом можно получать и частицы таких металлов, которые не дают термодинамически стабильных сплавов. Для частиц осмия, рутения, родия обнаружены реакции окислительного присоединения:
$$M + CH_4 \rightarrow [M-H-CH_3] \rightarrow CH_3-M-H$$
, идущие без энергии активации при температуре 10 К в матрице аргона. Интересны реакции частиц никеля и кобальта с тройными связями.

Нанохимия этого семейства изучена недостаточно. Редкоземельные элементы являются многоэлектронными системами. В Периодической системе лантаноиды выделены в отдельную группу из-за своей специфической электронной конфигурации $4f^n 6s^2$. Заполнение $4f$ -орбитали в отличие от d -орбиталей переходных металлов обычно не отражается на химических свойствах из-за небольшого размера f -орбитали и ее сильного экранирования $5s$ - и $5p$ -орбиталями. При их квантовохимическом рассмотрении сложно сопоставить экспериментальные и расчетные данные. В настоящее время редкоземельные элементы активно изучают, поскольку атомы, кластеры и материалы с их участием обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. Сравнительно недавно с применением криохимии были получены первые 0-валентные металлоорганические соединения лантана, иттербия, гадолиния с 1,3,5-тритретбутилбензолом. Все лантаноиды легко образуют положительные степени окисления, для большинства из них характерны степени окисления + 3, хотя самарий и европий проявляют и + 2.

* Редкоземельные элементы (лантаноиды)

Для наночастиц самария установлено, что кластеры, содержащие < 13 атомов, имеют валентность 2, а в частицах, содержащих >13 атомов, доминирует валентное состояние, равное 3. Для металлов этого семейства также наблюдали необычные химические реакции при низких температурах, не имеющие места в жидкой фазе с компактным металлом при комнатной температуре. Например, наноразмерные самарий и иттербий в условиях криосинтеза образуют пинаконаты, а в компактном состоянии в реакции с ацетоном не вступают. Для них также изучены реакции с ацетил-ацетоном с образованием /n/жс-ацетилацетоната, спиртами с образованием алкоголятов. Схема процессов включает металлоорганическое соединение $RSmOH$, аналогичное реактиву Гриньяра. О сложности подобных реакций свидетельствуют также синтез и каталитические свойства соконденсатов самария с углеводородами. Если каталитическую систему получали соконденсацией самария и гексана, она оказывалась более эффективной в гидрировании гексена-1 по сравнению с гидрированием циклогексена. А если ее получали соконденсацией самария и циклогексана, то она сказывалась более эффективной в гидрировании циклогексена и менее активной для гексена-1 (такой своеобразный «эффект памяти»). Таким образом, соответствующий линейный или циклический углеводород в процессе соконденсации формирует и фиксирует расположение атомов самария в кластере, подходящее для осуществления последующей реакции гидрирования. Напрашивается аналогия с ферментативным катализом, когда в процессе ферментсубстратного взаимодействия происходит пространственная подстройка активного центра фермента под соответствующий субстрат.

* **Функциональные материалы: инвары, демпферы, материалы с “памятью”**

К функциональным материалам относятся материалы с коэффициентами расширения, значения которых близки к нулю: материалы с “памятью” (управляемая деформация), инвары, демпфирующие (гасящие колебания) материалы и другие материалы со специфическими свойствами, которые обеспечивают выполнение определённой функции технического устройства.

Материалами с “памятью” являются сплавы никеля Ni (55%) с титаном Ti (45%) и золота Au с кадмием Cd. Эффект “памяти” состоит в обратимом превращении при некоторой критической температуре, в результате чего упругая обратимая деформация достигает значения до 10 % и может происходить до 500 раз (рис. 2.1). Особенностью такого

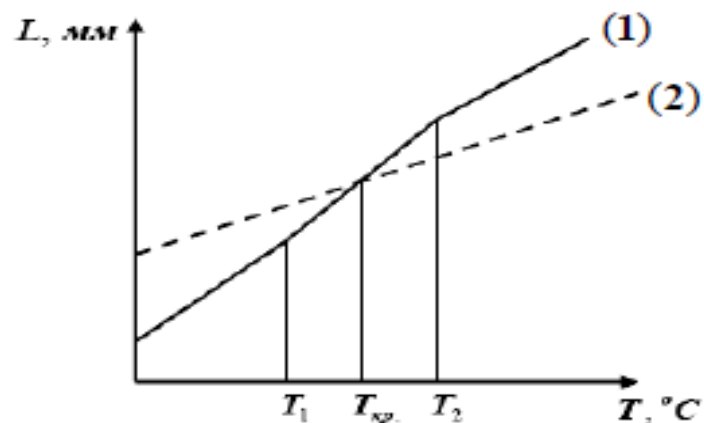


Рис. 2.1. Изменение линейного размера в материалах с “памятью” (1) и в обычных материалах (2).

процесса является практическая повторяемость структур низко- и высокотемпературных фаз. Если изготовить лист из материала с термоупругим превращением при температуре $T < T_{кр.}$, а затем свернуть его в рулон при температуре $T > T_{кр.}$, то каждый раз при температуре $T < T_{кр.}$ рулон будет разворачиваться в лист, а при температуре $T > T_{кр.}$ — вновь сворачиваться в рулон. Сплавы с “памятью” применяются для изготовления неразъёмных соединений в устройствах космических аппаратов, для производства самораскрывающихся космических антенн, для программируемых перемещений и т.п.

процесса является практическая повторяемость структур низко- и высокотемпературных фаз. Если изготовить лист из материала с термоупругим превращением при температуре $T < T_{кр.}$, а затем свернуть его в рулон при температуре $T > T_{кр.}$, то каждый раз при температуре $T < T_{кр.}$

рулон будет разворачиваться в лист, а при температуре $T > T_{кр.}$ — вновь сворачиваться в рулон. Сплавы с “памятью” применяются для изго-

Инварами называются сплавы железа с никелем (**35 ...40 %**), которые имеют низкий коэффициент линейного расширения при температуре **0...100°C**. При повышении температуры до **300°C** коэффициент линейного расширения достигает значения **$2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$** , что в **6** раз меньше, чем у сталей, и в **11** раз меньше, чем у сплавов алюминия. Инвары применяют в точном приборостроении (лазеры, телескопы) для изготовления деталей, колебания размеров которых недопустимы.

- * Демпфирующие материалы характеризуются “рыхлой” структурой, пониженной плотностью и достаточно низким модулем упругости; при соударении такие материалы издадут глухой звук. К ним относятся:
- * - конструкционные чугуны с содержанием углерода до **10 об.%,** имеющие модуль нормальной упругости порядка **100 ГПа** , что в **2** раза меньше, чем у стали;
- * - сплавы магния с модулем нормальной упругости **~40 ГПа** ;
- * - ферритные стали (**16 %** хрома **Cr**), которые демонстрируют магнитное демпфирование;
- * - сплавы меди **Cu (56 %)** и марганца **Mn (44 %)** с неустойчивой структурой.

Материалы с эффектом “памяти” (например, сплавы титана с никелем $Ti - Ni$ - нитинол и др.) характеризуются запоминанием геометрической формы изделия. Они широко используются в авиакосмической технике, приборо- и машиностроении, а также в медицине. Запоминание геометрии формы позволяет реализовать служебные характеристики устройств и конструкций, которые оказываются недостижимыми при использовании других материалов

“Память” – это свойство материала деформироваться и полностью (частично) восстанавливаться по структурным механизмам, которые отличаются от механизма упругой деформации. Такими механизмами являются термоупругое мартенситное превращение и обратимые структурные переходы в термоупругом мартенсите (*мартенсит* – продукт бездиффузионного распада *аустенита* (переохлаждённого твёрдого раствора внедрения), например, углерода C в γ -железе Fe (Fe_3C)). Эффектом “*памяти*” обычно называют однократное восстановление первоначальной формы при нагреве после деформации. Если происходит возврат к исходной форме после охлаждения, то материал при деформации испытал обратное мартенситное превращение, т.е. был деформирован в аустенитном состоянии.

Обратимое термоупругое мартенситное превращение было открыто в 1949 г. Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом на сплавах Cu-Al-Ni и Cu-Sn. Эксперименты на этих сплавах показали, что при остановке охлаждения могут прекращать рост зёрна мартенсита, а при последующем нагреве они уменьшаются в размерах, т.е. образуют аустенитную фазу. Таким образом, в основе эффекта “памяти” лежит циклический бездиффузионный распад твёрдого раствора внедрения, вызывающий изменение размеров зёрен, при повышении (мартенсит-аустенит) или понижении (аустенит-мартенсит) температуры.

Нитинол представляет собой сплав титана с никелем:

- * 1) “высокотемпературный” сплав $\text{Ti} - 50\%(\text{ат.})\text{Ni}$ применяется в термодатчиках и терморегуляторах;
- * 2) “медицинский” стареющий сплав $\text{Ti} - 50,7\%(\text{ат.})\text{Ni}$ используется в качестве эндопротезов, ловушек и саморегулируемых зажимов;
- * 3) “низкотемпературный” сплав $\text{Ti} - 47\% (\text{ат.}) \text{Ni} - 3\% (\text{ат.}) \text{Fe}$ является базовым материалом термомеханических муфт.

Легирование железа **Fe** разными количествами никеля **Ni** позволяет получать сплавы с отличающимися коэффициентами линейного расширения. Сплав железа **Fe** с **36 %** никеля **Ni** (сплав **36 N**) практически не расширяется при нагревании и называется *инваром* (от лат. *invariabilis*– *неизменный*). Замена небольшого количества никеля **Ni** на кобальт **Co** приводит к образованию сплава (*суперинвара*, например, сплав **32НКД**) с ещё меньшим тепловым коэффициентом линейного расширения α . Другой сплав железа **Fe** с никелем **Ni** (**48%**) имеет такой же коэффициент линейного расширения, как у стекла и платины, поэтому он называется *платинитом*.

Механические свойства и технологичность инваров позволяют использовать их в качестве конструкционного материала для изготовления деталей, которые при эксплуатации не изменяют своих размеров под воздействием переменной температуры. Из инваров изготавливают жёсткозакреплённые трубопроводы со сложной пространственной геометрией для перекачки сжиженных газов в криогенных установках. *Ковар* используют для соединения с *термостойкими* стёклами, а *платинит* - с *легкоплавкими* стёклами, которые используют в электровакуумной промышленности.

Сплавы, для которых модули упругости слабо зависят от температуры, называются *элинварами*. Кроме железа элинвары содержат никель Ni (36 %) и хром Cr (8%). Наличие хрома Cr в составе элинвара способствует тепловой стабильности модулей упругости. Элинвары применяются для изготовления различных деталей точных приборов. Они обладают высоким сопротивлением малым пластическим деформациям и релаксационной стойкостью в условиях статического и циклического нагружения. Улучшение механических свойств элинваров наблюдается при их легировании титаном Ti , алюминием Al или бериллием Be .

Химический состав элинваров

Марка сплава	Массовая доля элементов, %, остальное — железо			
	Ni	Cr	Ti	Al
42НХТЮ	41,5 ... 43,5	5,3 ... 5,9	2,4 ... 3,0	0,5 ... 1,0
44НХТЮ	43,5 ... 45,5	5,0 ... 5,6	2,2 ... 2,7	0,4 ... 0,8
30Н25КТЮ*	29,5 ... 30,5	—	2,7 ... 3,0	0,5 ... 1,0

и их свойства [31].

Марка сплава	Механические свойства после термической обработки			ТКЛР α , 10^{-6} K^{-1}	Температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$
	Условный предел текучести $\sigma_{0,005}$, МПа	Относительное удлинение δ , %	Модуль упругости E , ГПа		
42НХТЮ	590 ... 690	10 ... 15	177 ... 186	9,5	-269 ... +100
44НХТЮ	590 ... 640	10 ... 15	177 ... 181	8,0	-269 ... +200
30Н25КТЮ*	—	—	—	—	-269 ... +400

* - сплав содержит 25,5...26,5% Co

Сплавы **42НХТЮ** и **44НХТЮ** применяют для изготовления упругих чувствительных *прецизионных (точных)* приборов: расходомеров, регуляторов скорости, датчиков линейных ускорений, динамометров электронных весов, волосковых спиралей часовых механизмов и т.п. Сплав **30Н25КТЮ** из всех элинваров имеет самую высокую температуру *точки Кюри* (**470 °C**), благодаря чему он сохраняет температурную стабильность упругих свойств и релаксационную стойкость вплоть до температуры $T = 400\text{ °C}$. Данный элинвар обладает высоким запасом пластичности в холодном и горячем состоянии, что позволяет изготавливать из него изделия самой сложной формы.