



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

Физический факультет

Константинова Елизавета Александровна

Д.ф.-м.н., профессор

Необычные свойства наночастиц

Москва-2015

Содержание доклада

- I. Введение: Роль наночастиц в современном мире**
- II. Нанокристаллический диоксид титана: основные свойства и применение в качестве базового материала для воздушных фильтров и солнечных батарей**
- III. Нанокристаллы в слоях пористого кремния и их уникальные свойства**
- IV. О перспективах использования кремниевых наночастиц в экологии и биомедицине**
- V. Основные выводы**

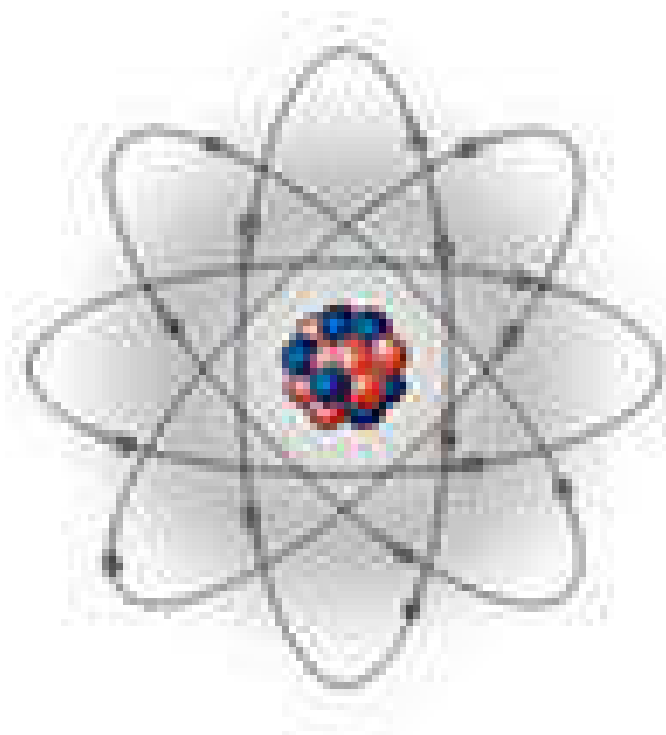
Введение

- Приставка «нано» - 10^{-9} доля чего-либо.
- Размер наночастиц – нанометры (10^{-9} доля метра), это примерно размеры молекул. Для сравнения: человеческий волос примерно в 60000 раз толще одной молекулы.
- Уникальное свойство наночастиц – развитая удельная поверхность $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, открытая для воздействия молекул окружающей среды.
- Чем меньше размер наночастицы, тем большая часть атомов по отношению к объему находится на поверхности и тем выше ее реакционная способность
- Это дает возможность управления физическими и химическими свойствами наночастиц, что открывает перспективы использования их в экологии и биомедицине.

Введение

- **Наночастицы** – верные друзья и помощники человека
- Серебро – феноменальная бактерицидная активность → серебряные фильтры для воды, ткани, краски, клеи, зубная паста и т.п.
- Оксид цинка – эффективно поглощает э.м. излучение в широком диапазоне спектра (УФ, ИК, МВ, РЧ) → защита против УФ лучей (одежда, очки, кремы и т.п.).
- Углеродные нанотрубки – в 100 тысяч раз тоньше человеческого волоса и в примерно в 100 раз прочнее стали (при этом их плотность в 6 раз меньше) → сверхлегкие и сверхпрочные композиционные материалы, контейнеры для различных веществ, полупроводниковые гетероструктуры для микроэлектроники и т.п.

Что такое атом?



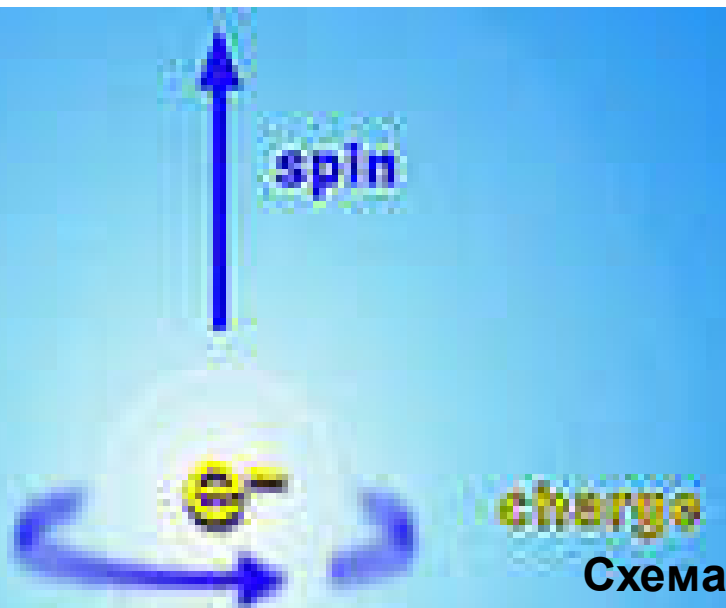
Атом = положительно заряженное ядро + отрицательно заряженные микрочастицы - электроны.

Ядро состоит из микрочастиц – протонов и нейтронов

Число электронов таково, что их полный отрицательный заряд = положительному заряду ядра, так что атом в нормальном состоянии нейтрален.

Молекулы состоят из атомов.

Что такое СПИН?

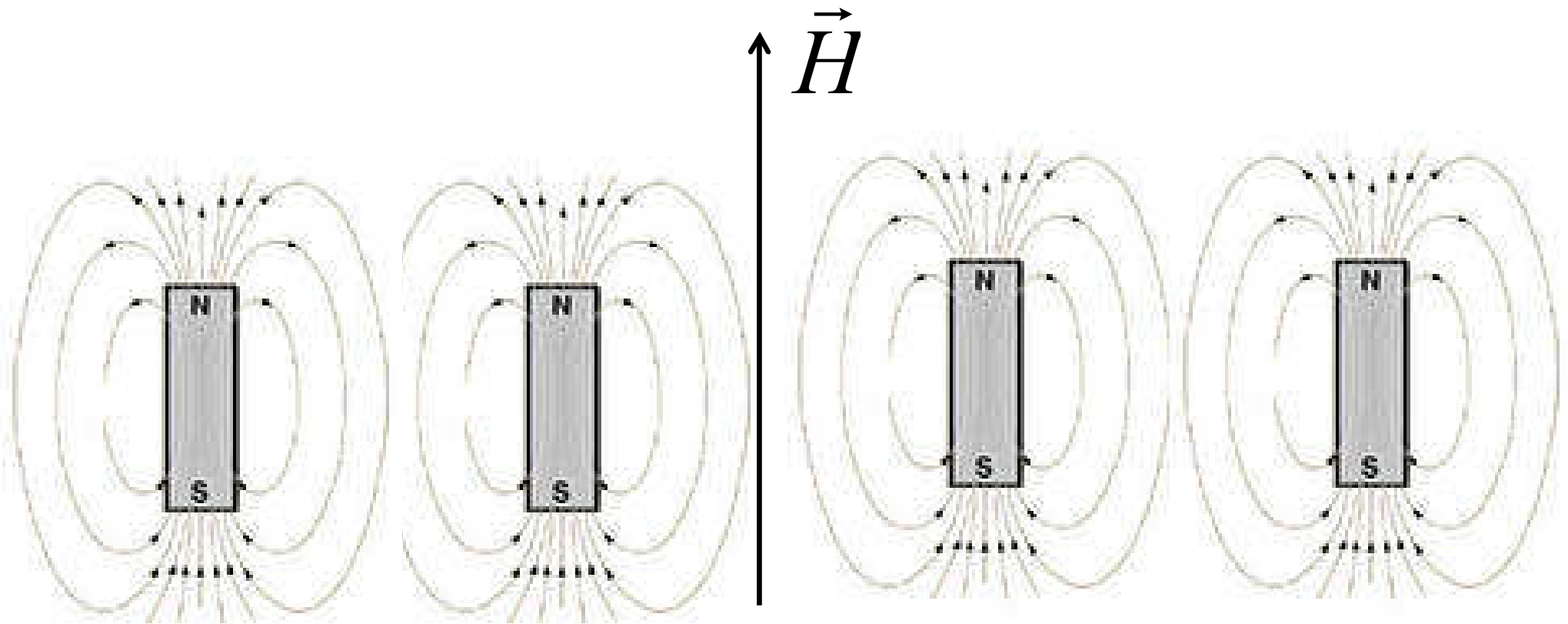


Это неотъемлемое свойство микрочастицы, такое же, как ее масса и заряд и НЕ ИМЕЮЩЕЕ КЛАССИЧЕСКОГО АНАЛОГА.

Это собственный момент импульса микрочастицы, не связанный с ее перемещением в пространстве.

Радикал – это молекула с неспаренным электроном, т.е. СПИН

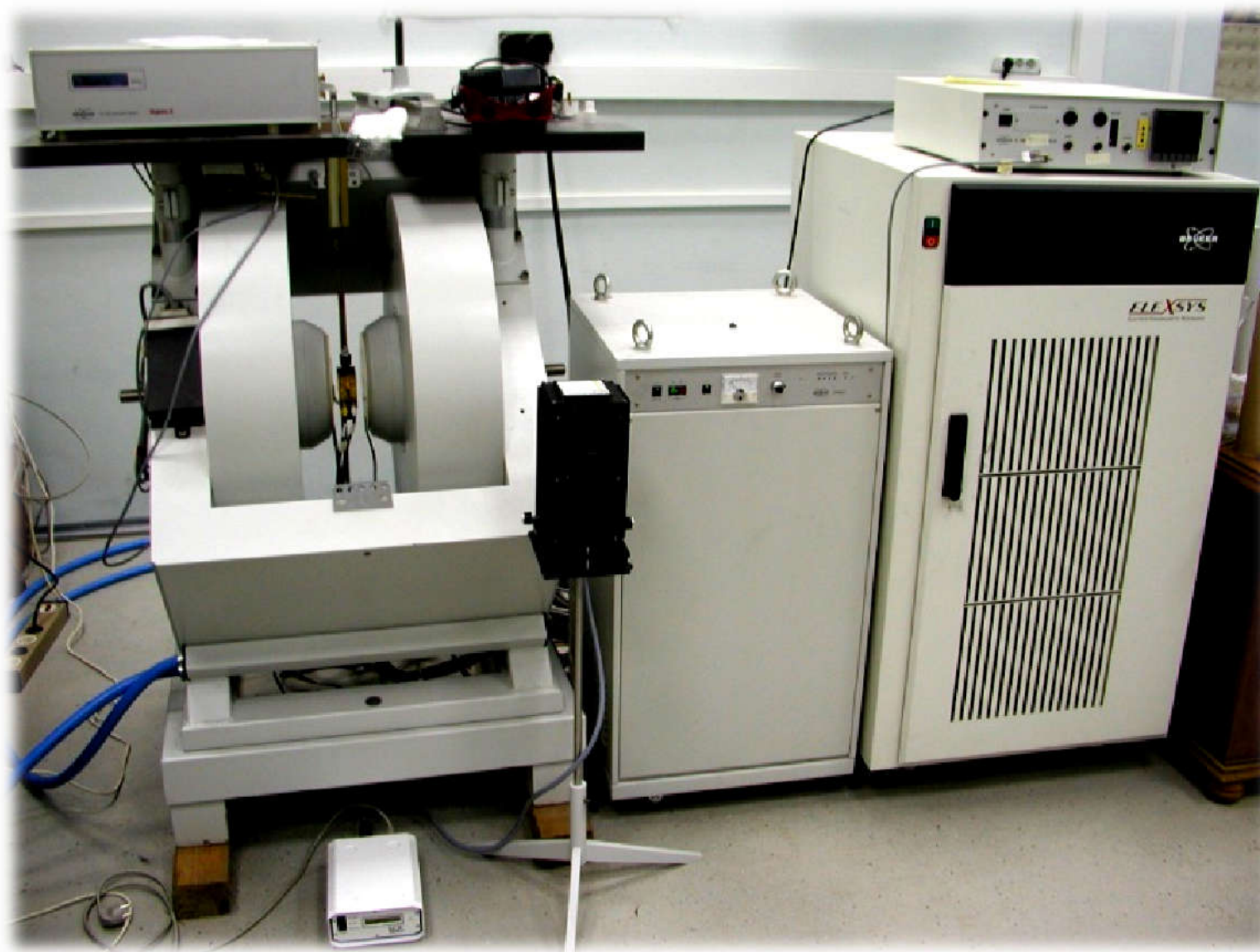
Электроны во внешнем магнитном поле



Электроны и связанные с ними спины подобны маленьким магнитикам и ориентируются по направлению внешнего магнитного поля

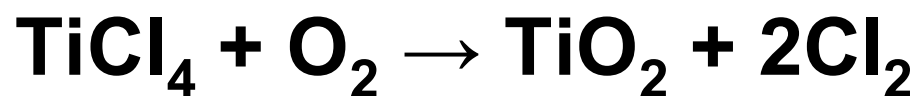
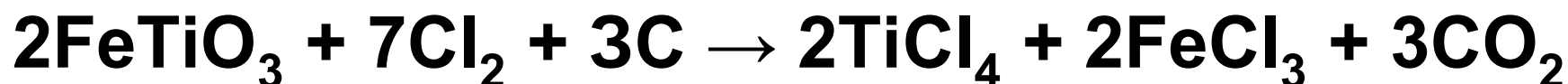
**Наночастицы диоксида титана
и кремния, исследуемые в
Центре коллективного
пользования МГУ – цель
нашего доклада**

ЦКП МГУ: Спектрометр ЭПР (электронного парамагнитного(или спинового) резонанса)

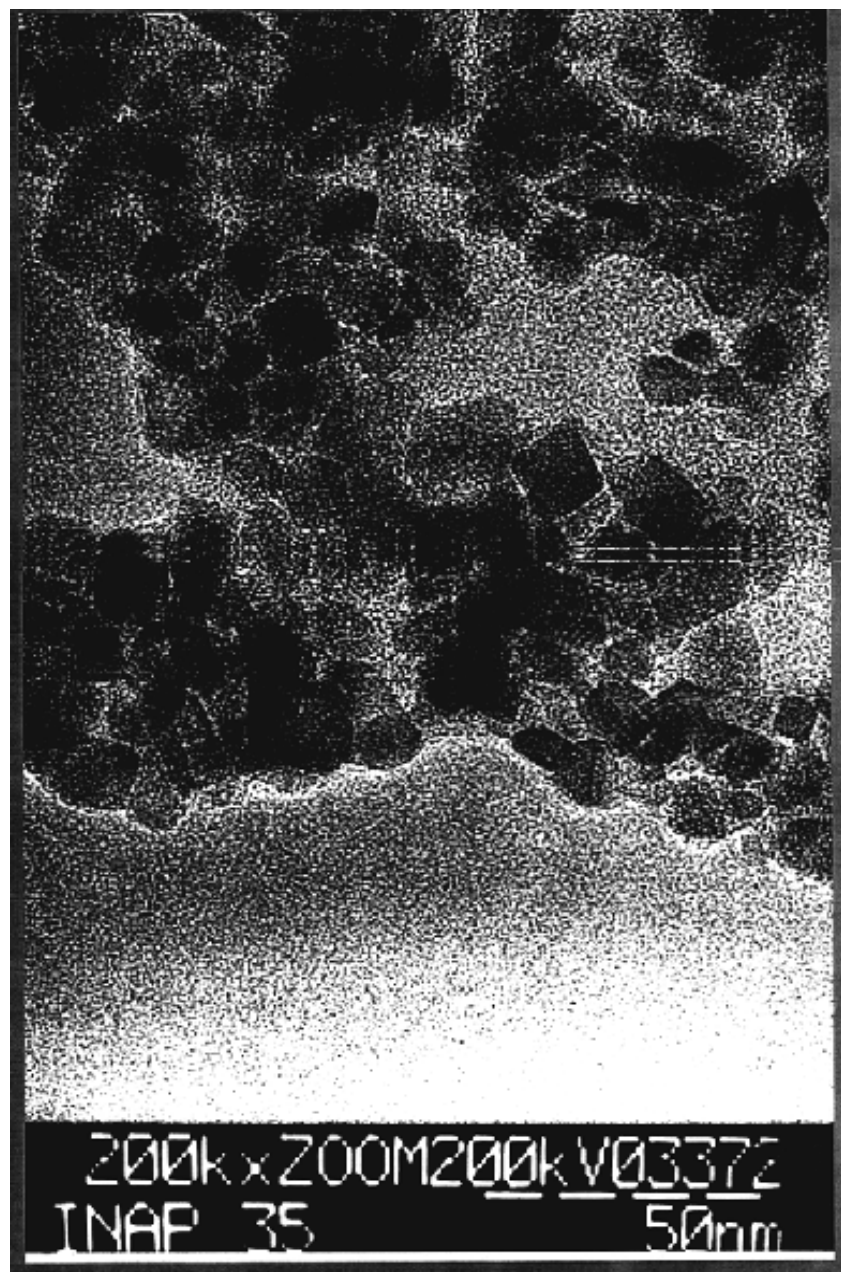


Синтез образцов диоксида титана

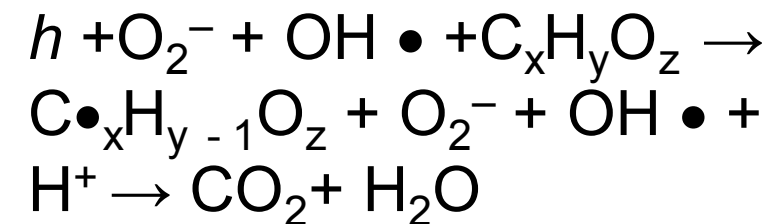
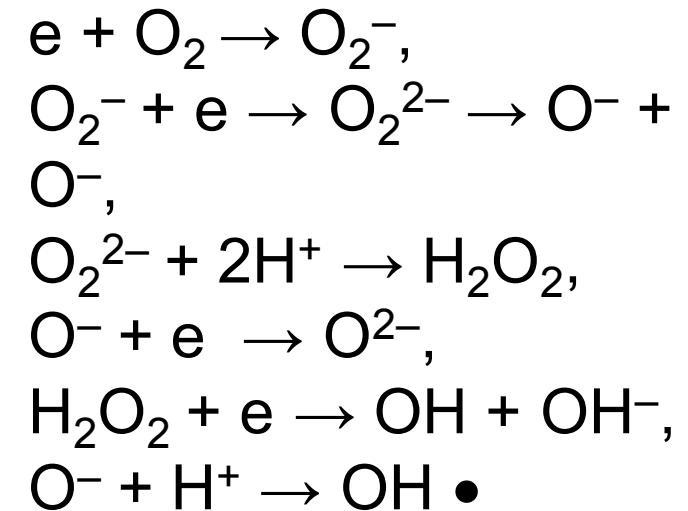
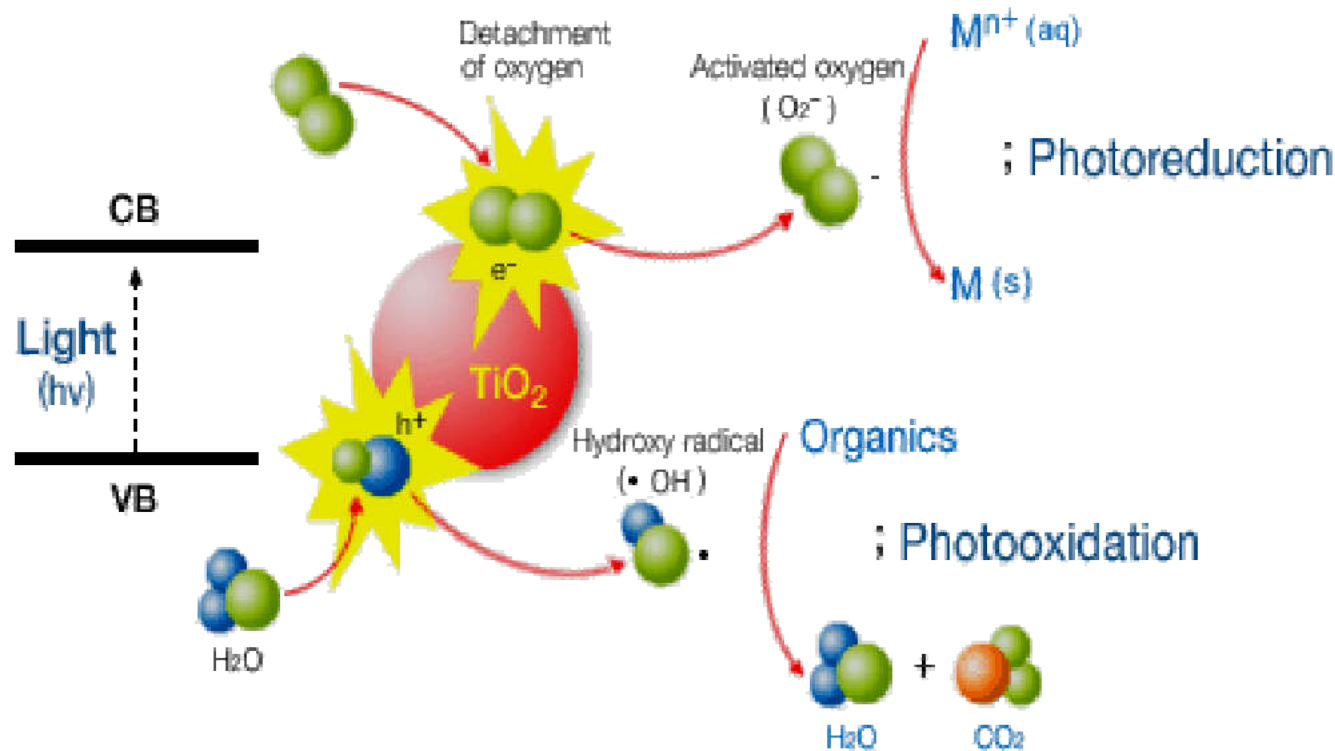
Титановая руда взаимодействует с газообразным хлором с получением хлористого титана и побочных хлоридов других металлов, которые впоследствии отделяются. После этого прошедший тонкую очистку TiCl_4 окисляется при высокой температуре. На этапе окисления в рамках хлорирования имеется возможность жестко контролировать распределение частиц по размерам, а также тип кристалла.



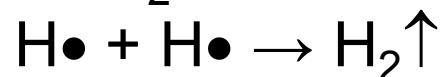
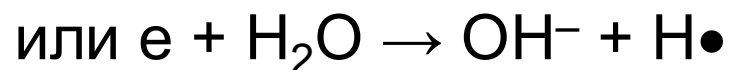
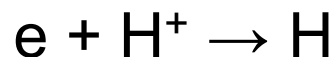
Нанокристаллы TiO_2



Принцип действия TiO₂ как фотокатализатора



В водных растворах:



Эффективность фотокатализатора: квантовый выход реакции и спектр действия фотокатализатора. Квант. выход $\Phi = \eta_i \cdot \eta_r$, где η_i – доля носителей заряда, достигших поверхности, η_r – достигших поверхности и вступивших в полезную реакцию, $\eta_r = v_r / (v_{sr} + v_r)$

Практическое использование TiO_2 как фотокатализатора

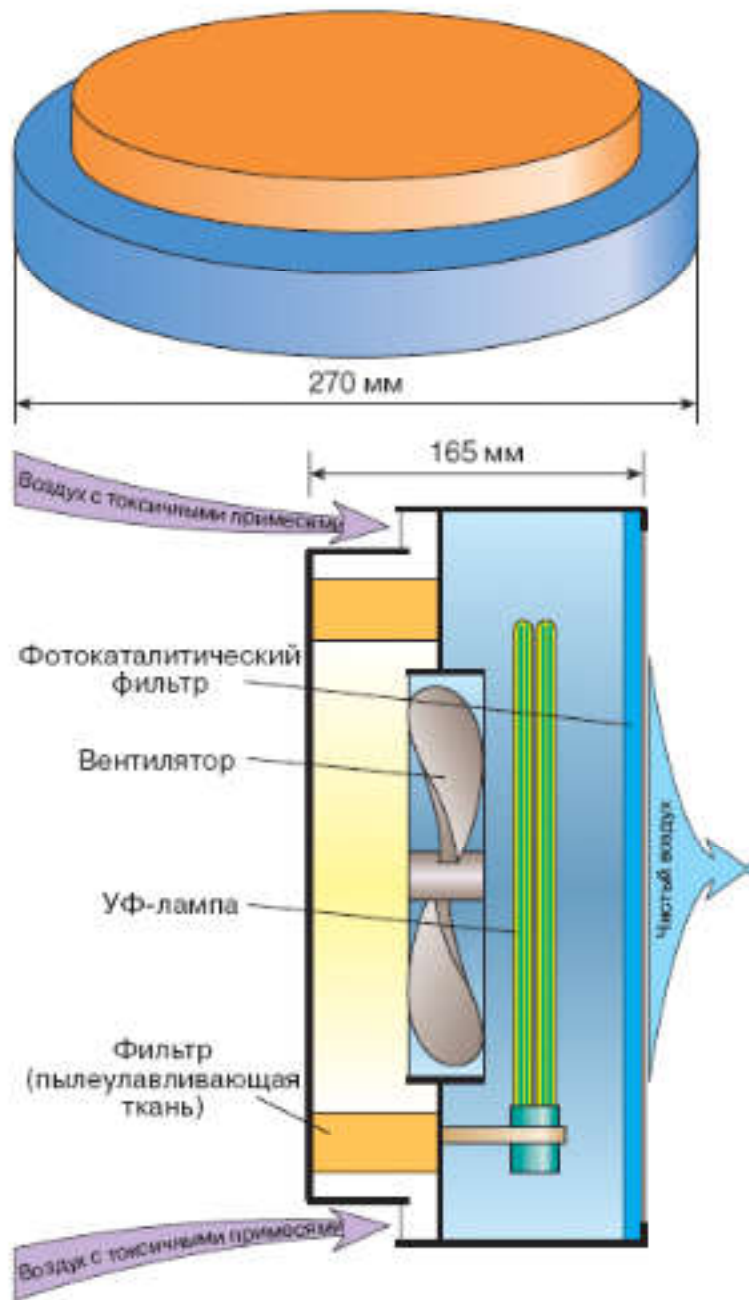


Рис. 2. Фотокаталитический очиститель воздуха

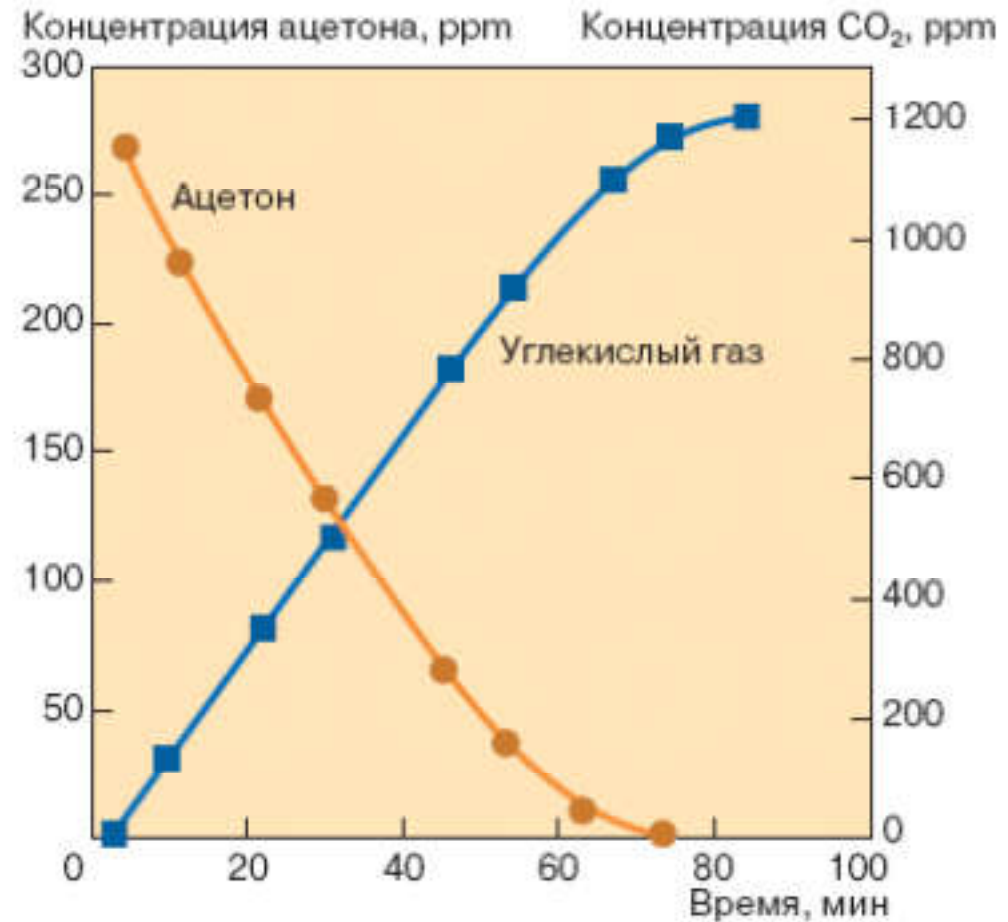
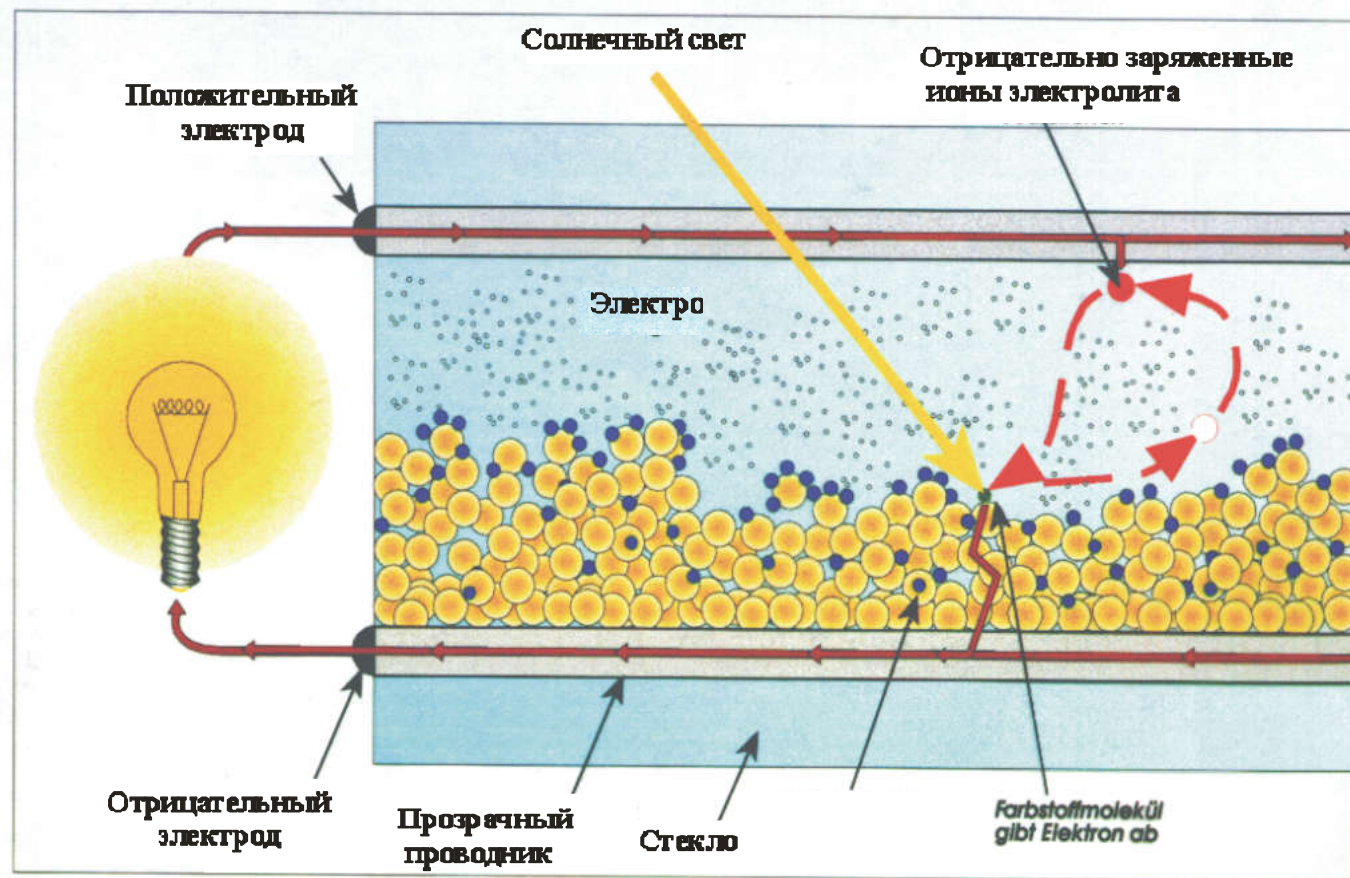
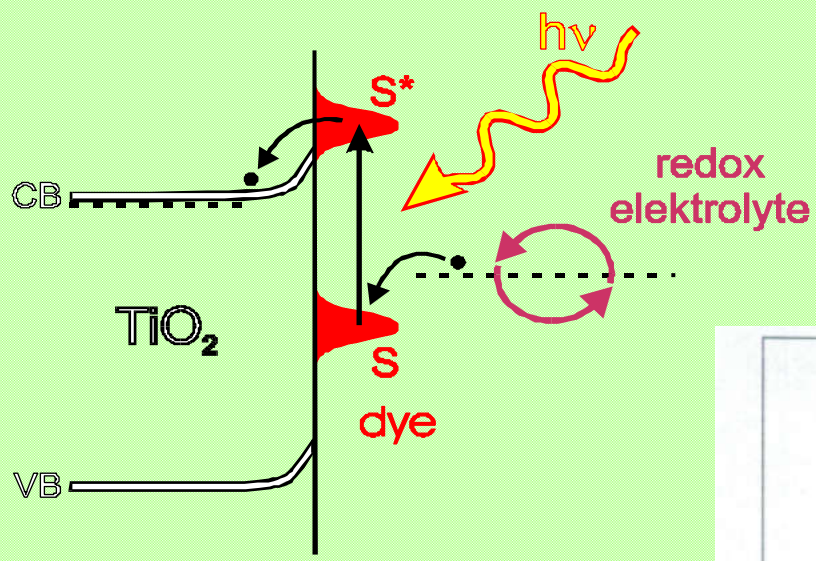


Рис. 3. Кинетические кривые исчезновения ацетона и накопления CO_2 в замкнутом объеме 190 л с фото-реактором, аналогичным изображенному на рис. 2

1. Очистка воздуха от органических примесей.
2. Очистка воды от органических примесей.
3. Самоочищающиеся зеркала и стекла.

How the “Grätzel cell” works:

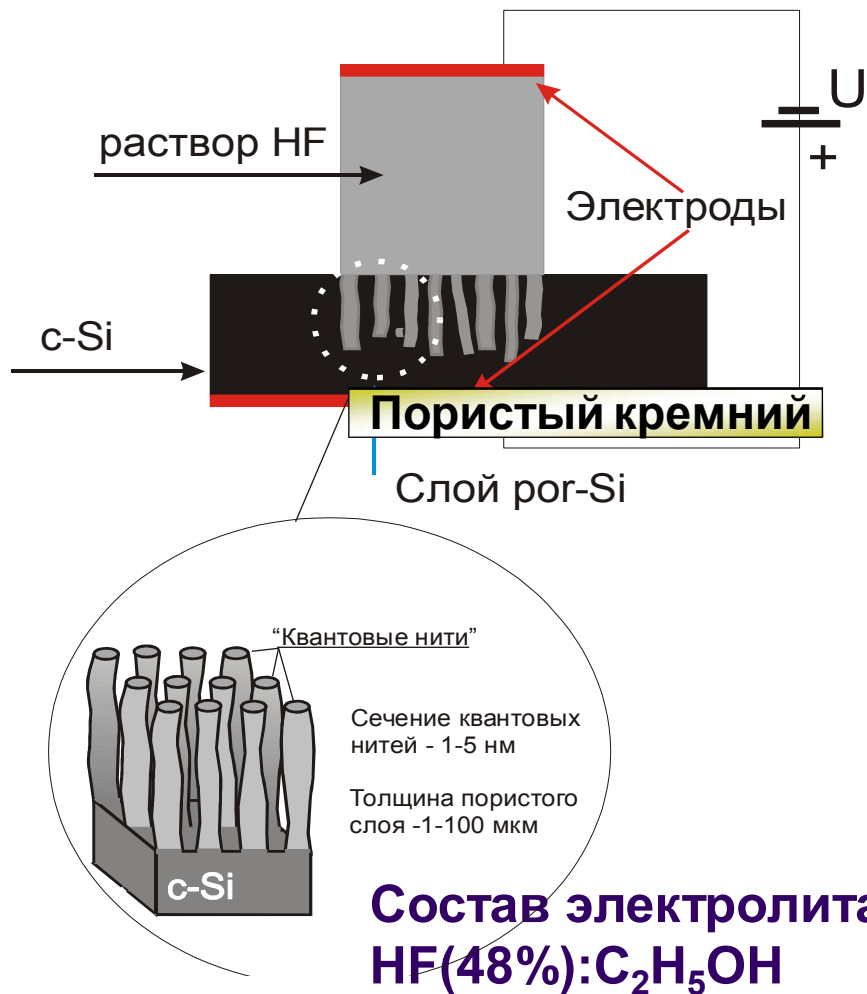


Wie die Farbstoffsolarzelle funktioniert...

Полупроводник TiO₂
молекулы красителя

Dye-sensitized por-TiO₂ injection solarcell
[B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737]

Технология формирования наноструктур Si



1	$\text{Si} + 2\text{HF} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{H}_2$	Образование бифторида кремния
2	$2\text{SiF}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{SiF}_4$ $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	Химическое восстановление кремния из бифторида кремния
3	$\text{SiF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{HF} + \text{H}_2$ $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	Химическое окисление бифторида кремния до двуоксида кремния с последующим растворением ее в HF

Расчет пористости с помощью гравиметрического метода:

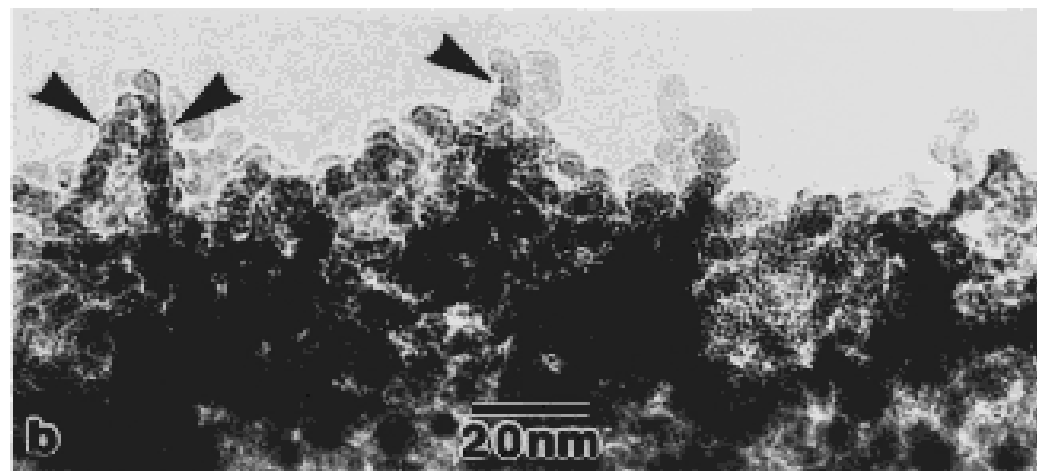
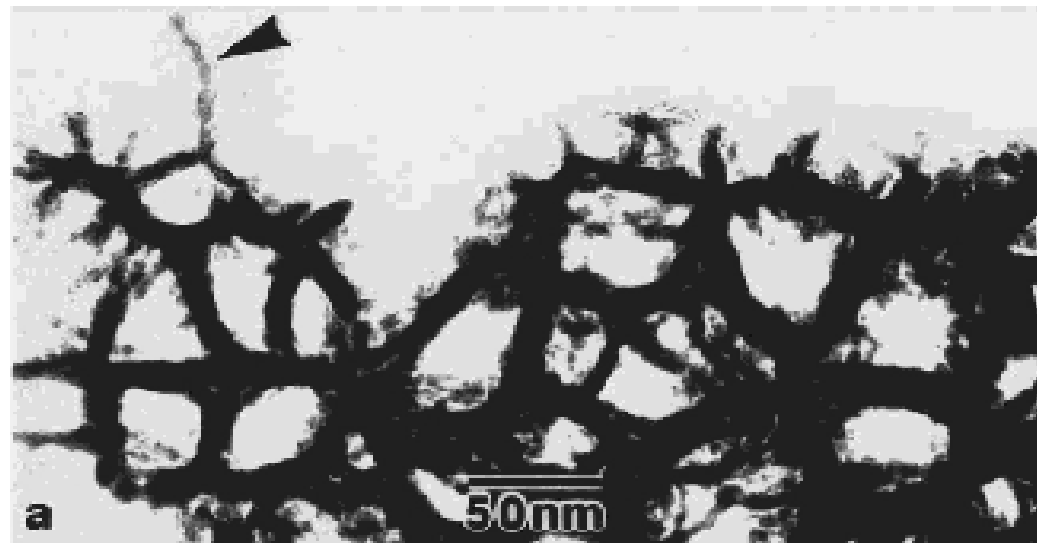
$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

m_1 - исходный вес подложки c-Si

m_2 - вес подложки c-Si с выращенной на ней пленкой ПК

m_3 - вес подложки c-Si без пленки ПК

Порошок пористого кремния



Картины тонких слоев микропористого кремния, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Стрелками показана нитевидная структура кремниевого скелета. *Cullis A. G. et.al. J. Appl. Phys., 1997, v.82, p.909.*

О перспективе использования пористого кремния для создания сенсоров на токсичные вещества

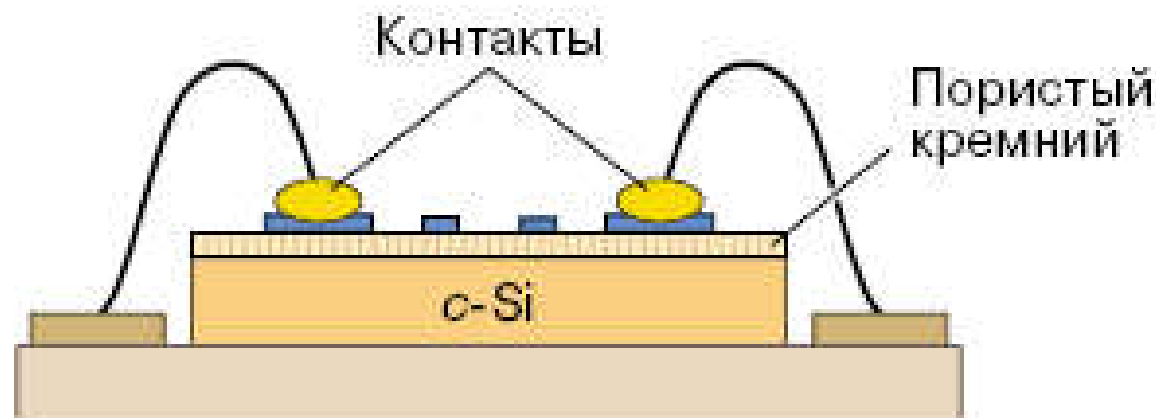
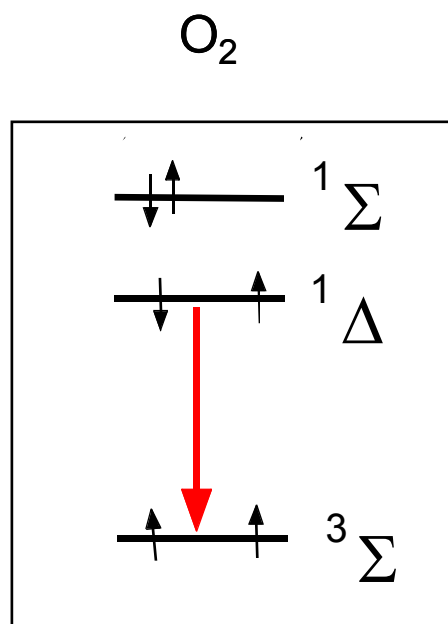


Рис. 3. Схематическое изображение сенсорного устройства на основе пористого кремния. Слой пористого кремния сформирован на подложке c-Si *p*-типа. Контакты сделаны из золота

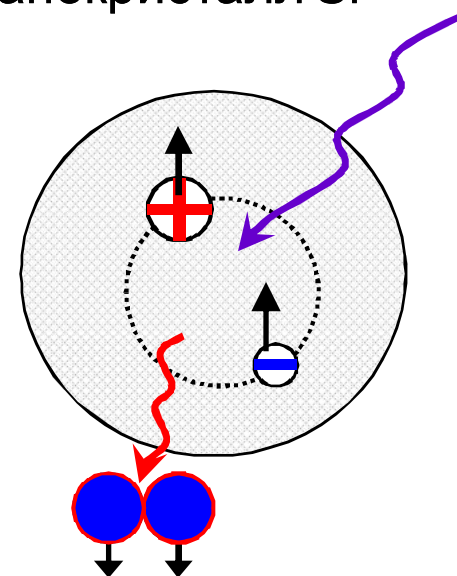
Итальянский Национальный институт электротехники "Galileo Ferraris" (IENGF).
Chiesa M. et. al. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v.42, p.5032.

Генерация молекулярного кислорода



(a)

Нанокристалл Si



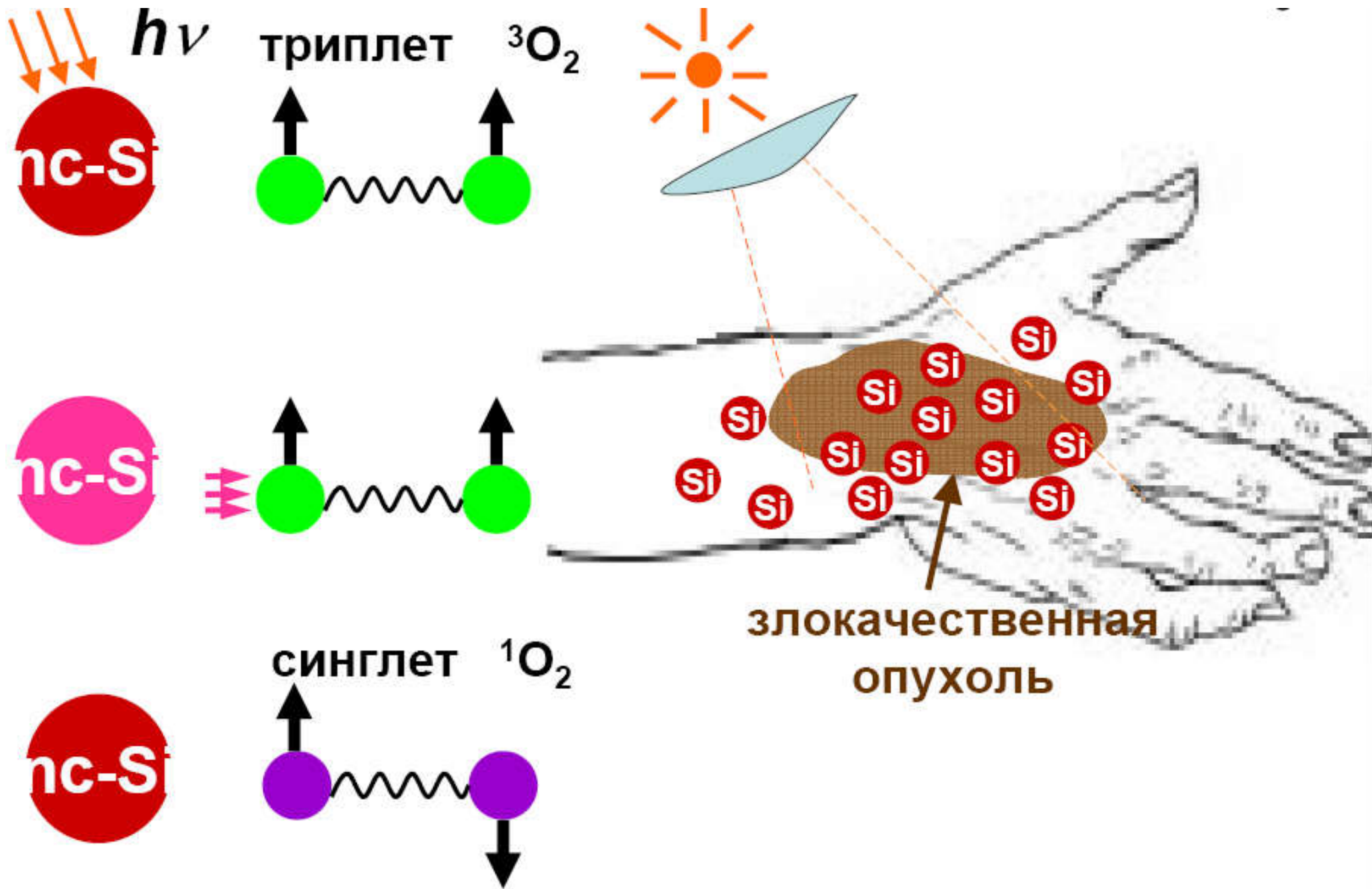
Синглетный
кислород

(б)

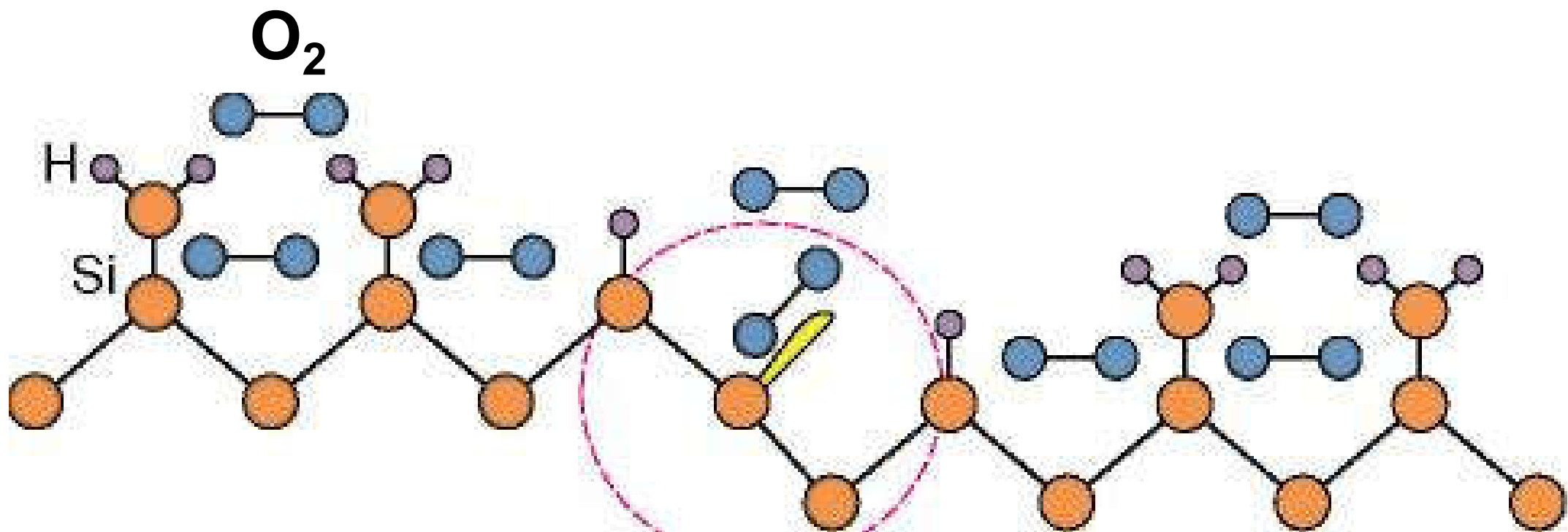
Схема энергетических уровней молекулы кислорода (а) и схематичное изображение процесса генерации синглетного кислорода.

Механизм генерации синглетного кислорода объясняется передачей энергии от экситонов в нанокристаллах кремния молекулам триплетного кислорода (3O_2 , полный спин молекулы равен 1) на их поверхности.

Фотодинамическая терапия рака



Взаимодействие оборванной кремниевой связи с молекулой кислорода



Взрывная реакция окисления нанокристаллического кремния



Заключение

- Благодаря развитой удельной поверхности, на которой присутствуют химически активные радикалы в высоких концентрациях, нанокристаллический TiO_2 является эффективным фотокатализатором.
- Меняя состав поверхностного покрытия и/или молекулярного окружения нанокристаллов TiO_2 и Si можно в широких пределах менять их электронные и оптические свойства.
- Нанокристаллы Si являются эффективными генераторами молекулярного кислорода. Обнаруженное эффективное взаимодействие нанокристаллов Si с молекулами окружающей среды открывает перспективы использования данного материала для создания сенсоров на различные токсичные вещества, присутствующие в атмосфере, а также для биомедицинских применений, в частности, для ФДТ онкологических заболеваний.

Заключение

- Самое интересное скрывается в необычном, а наночастицы с их удивительными свойствами остаются по-прежнему таким же неисчерпаемыми, как и атом,
- И столько предстоит еще свершить открытий чудных...,
- И наш факультет с нетерпением ждет всех любознательных и увлеченных жаждой познания природных явлений в свои гостеприимные стены !
- Но только помните прописные истины: путь к знаниям и в науку идет «по каменистым тропам», и хотя «тяжело в ученье», да работать будет легко с образованием Физического факультета МГУ, какую бы профессию вы себе ни выбрали.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!