

NANOMATERIALS: VARIETY AND APPLICATION CAPABILITIES

A. Kushnir, I. Voloshyna

National University of Food Technologies

O. Zinchenko, L. Shkotova

Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine

Key words:

Nanomaterials
Metal nanoparticles
Fullerenes
Carbon nanotubes
Nanodiamanty
Graphene

Article history:

Received 05.01.2016

Received in revised form
25.01.2016

Accepted 15.02.2016

Corresponding author:

A. Kushnir

E-mail:

npuht@ukr.net

ABSTRACT

The rapid development of nanotechnology has led to the expansion of its scope of application. Nanomaterials are used in various fields of science and technology: from aeronautics to micro- and nanoelectronics, from biotechnology up to genetic engineering. Application of nanomaterials and nanotechnology provides innovation boom in medicine. The article describes different types of nanomaterials, such as fullerenes, carbon nanotubes and nanodiamonds, graphene and nanoparticles of metals. Their application in various industries, medicine and biotechnology is discussed.

НАНОМАТЕРІАЛИ: РІЗНОМАНІТНІСТЬ І МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ

А.І. Кушнір, І.М. Волошина

Національний університет харчових технологій

О.А. Зінченко, Л.В. Шкотова

Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

У статті розглянуто різні види наноматеріалів (фулерени, вуглецеві нанотрубки та нанодіаманти, графени, наночастинки металів). Звернено увагу на особливості їх застосування в різних галузях промисловості, медицині та біотехнології. Зазначено, що дослідження фізичних, хімічних, фізико-хімічних, фармакологічних, біохімічних, біофізичних механізмів взаємодії наночастинок з біологічними об'єктами (клітинами макро- та мікроорганізмів) сприятиме їх широкому застосуванню в техніці, сільському господарстві, біотехнології та медицині.

Ключові слова: *наноматеріали, наночастинки металів, фулерени, вуглецеві нанотрубки, нанодіаманти, графени.*

Постановка проблеми. Нанотехнологія — один із передових і багатообіцяючий напрям розвитку науки й техніки. Наночастинки з різними властивостями знайшли широке застосування в багатьох аналітичних методах [1]. Сфера застосування ультрадисперсних і наноструктурних матеріалів стрімко розширюється у промисловості, медицині та в сільському господарстві.

Залежно від виду й матеріалу наночастинки відіграють різні ролі в системах аналізу, а також застосовуються як реагенти. Функції наночастинок включають: іммобілізацію біомолекул, каталіз електрохімічних реакцій, підвищення переносу електронів між поверхнями електродів і білків, маркування біомолекул.

Мета дослідження. Дослідити різні види наноматеріалів, механізми їх взаємодії з біологічними об'єктами (клітинами макро- і мікроорганізмів) та показати можливе їх застосування у різних галузях.

Викладення основного матеріалу. Природними джерелами наночастинок можуть бути діючі вулкани, лісові пожежі, вивітрювання гірських порід, мікрошар органічної поверхні. Штучно наночастинки отримують шляхом фізичного та хімічного синтезу [2]. Багато видів наночастинок (наночастинки металів, оксидів, напівпровідникових матеріалів тощо) використовуються у різних галузях промисловості.

Фулерени. Фулерени — сферичні порожнисті кластери вуглецю з числом атомів $n=30—120$. Основною перевагою фулеренів перед іншими вуглецевими матеріалами є їхні високі електрон-акцепторні властивості, а також можливість синтезувати різноманітні хімічні похідні [3].

Серед фулеренів виділяють молекули C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} і вуглецеві нанотрубки. Основне місце серед фулеренів займає молекула C_{60} , яка характеризується найбільш високою симетрією і, як наслідок, найбільшою стабільністю та стійкістю. Структура цієї молекули представлена на рис. 1 [4]. Через симетрію в молекулі C_{60} (рис. 1а) всі атоми знаходяться в рівнозначних умовах, тоді як у молекулі C_{70} є п'ять різних позицій атомів (рис. 1б).

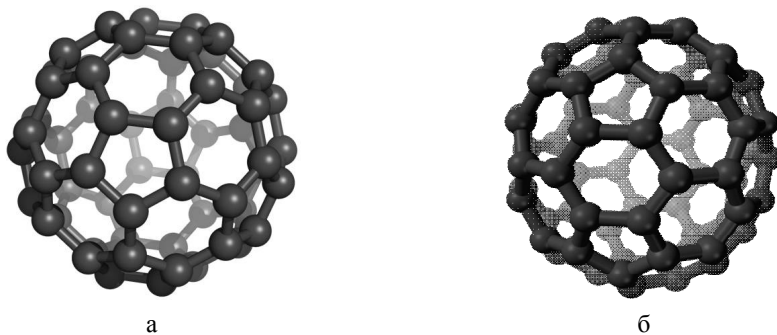


Рис. 1. Структура молекули фулерену C_{60} (а) і C_{70} (б)

У молекулі C_{60} (рис. 1а), що нагадує форму футбольного м'яча і має структуру правильного усіченого ікосаедра, атоми вуглецю розташовуються на сферичній поверхні у вершинах 20 правильних шестикутників і 12 пра-

вильних п'ятикутників. Кожен шестикутник межує з трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками, а кожен п'ятикутник межує тільки з шестикутниками. Таким чином, кожен атом вуглецю в молекулі C_{60} знаходиться у вершинах двох шестикутників й одного п'ятикутника і принципово не відрізняється від інших атомів вуглецю.

Кристалічні фулерени і плівки являють собою напівпровідники і мають фотопровідність. Електричні, оптичні і механічні властивості фулеренів у конденсуючому стані вказують на різні явища, що проходять за участі фулеренів, так і на значні перспективи використання цих матеріалів в електроніці (виготовлення електричних дротів, надпровідних з'єднань або цілих пристроїв). Молекули фулерена можуть бути застосовані для нових акумуляторних батарей, в оптоелектроніці для фемтосекундної оптоволоконної передачі інформації, а також в інших сферах техніки [4].

На основі фулеренів розробляються високоефективні сорбенти для стаціонарних захисних систем медичного призначення, сорбенти в біологічно активних середовищах, препарати-«пастки» для радіонуклідів, каталізatori реакцій за участю синглетного кисню, а також матеріали для ефективного діалізу, оксиметрії та фотодинамічної терапії. Окремо необхідно відзначити засоби швидкого виведення з організму отруйних речовин, зокрема у польових умовах [5].

Найбільш ефективний спосіб отримання фулеренів заснований на термічному розкладанні графіту. За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту має бути помірним, в результаті чого продукти його розпаду будуть складатися з фрагментів, які є елементами структури молекул фулерену. Для розкладання графіту при отриманні фулеренів використовується як електричний нагрів графітового електрода, так і лазерне опромінення поверхні графіту.

Проте найбільш зручний метод екстракції фулеренів з продуктів термічного розкладання графіту (фулеренвмісна сажа), а також подальшої сепарації й очищення заснований на використанні розчинників і сорбентів [4].

Вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) — це циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох десятків нанометрів. Ідеальні ВНТ можна отримати, згортаючи в трубку плоску гексагональну сітку графіту. Залежно від кількості шарів графіту розрізняють ВНТ одностінні (ОВНТ) та багатостінні (БВНТ) [6].

Одностінні нанотрубки (ОВНТ) складаються з одного аркуша графіту, загорнутого у трубки (рис. 2а). Такі трубки мають діаметр 0,4—500 нм та довжину від одного до декількох мікрометрів, що дозволяє вважати їх одновимірними структурами. Багат шарові нанотрубки (БВНТ) містять безліч нанотрубок, які концентрично вкладені у вигляді трубки (рис. 2б).

Існує два способи отримання ОВНТ: при конденсації змішаної вуглеводметалічної пари, отриманої випаровуванням відповідної композиції, та шляхом каталітичного піролізу вуглеводнів. ВНТ використовують як хімічні джерела струму, акумулятори водню, оптичні фільтри, напівпровідникові прилади, польові емітери, зонди тунельних мікроскопів, «квантові дротики» [7].



Рис. 2. Схематичне зображення одношарових (а) і багатшарових (б) вуглецевих нанотрубок

Крім того, ВНТ є перспективними для використання у медицині завдяки надзвичайно високому рівню біосумісності їх із кров'ю, кістками, хрящами й м'якими тканинами. ВНТ застосовують для створення штучних серцевих клапанів та діагностики і терапії ракових захворювань. Використання ВНТ у харчовій промисловості також має досить великі перспективи. Так, за допомогою нанотрубок споживачу можна визначати якість продукту безпосередньо на прилавку [8].

Графені. Графен — це двовимірна форма вуглецю, в якій атоми вуглецю утворюють гексагональну кристалічну ґратку (бджолині соти) (рис. 3). Відстань між найближчими атомами вуглецю в графені становить близько 0,142 нм. Графен є основою всіх інших алотропій вуглецю (фулеренів, нанотрубок тощо).

Існує кілька основних способів для отримання графенів, які можна розділити на декілька великих груп: механічні, хімічні, епітаксіальні методи та метод термічного розкладання SiC підкладки, завдяки яким можна виростити плівки графена [9].

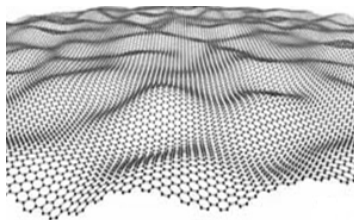


Рис. 3. Схематичне зображення графена

Через високу електричну провідність, рухливість носіїв заряду і помірно високе оптичне пропускання у видимому діапазоні спектра графенові матеріали застосовуються як прозорі провідні плівки. У 2012 р. А. Гейм і К. Новосьолов створили на основі графену тунельний транзистор із характеристиками, що відповідають промислому виробництву. Саме такі транзистори можуть стати основою принципово іншої електроніки — більш дешевих, надшвидких і економічних пристроїв обробки й зберігання інформації.

Завдяки нанорозмірним параметрам і низькій токсичності графені можуть використовувати для міжклітинної доставки ліків, інфрачервоного зондування ракових кліток, передачі зображення *in vivo*, для місцевої оптико-теплової терапії тощо [9].

Нанодіаманти. Нанодіаманти — вуглецевий нанокристалічний матеріал з кристалічною структурою діаманту [10]. Кристаліт нанодіамантів складається з діамантового ядра (розмір 1—10 нм), в якому атоми вуглецю знаходяться в sp^3 -гібридному стані, покритого оболонкою цибулинного вуглецю, в якому атоми знаходяться в sp^2 -гібридному стані (рис. 4). Між ними може знаходитися гібридний шар, в якому атоми вуглецю знаходяться як у стані sp^3 , так і в стані sp^2 -гібридизації.

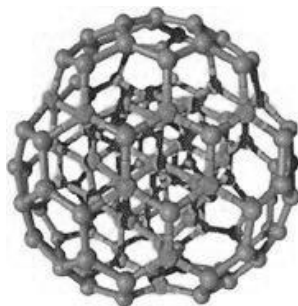


Рис. 4. Схематичне зображення нанодіамантів

Нанодіаманти завдяки їхній оптичній прозорості, хімічній стабільності, біологічній сумісності, здатності бути легованими і зберігатися в дуже тонких плівках можуть використовуватися в різних галузях біосенсорики.

Нанодіаманти мають високу твердість, біосумісність, оптичні властивості і флуоресценцію, високу теплопровідність і електричний опір, крім того, зберігають хімічну стабільність і опір в суворих умовах [11].

Нанодіаманти застосовують як полірувальні композиції у вигляді порошкової пасти для різних матеріалів — це надає досконалої форми та підвищує геометричні, структурні і хімічні властивості поверхонь. Також їх використовують як добавки до металевих гальванічних покриттів, отримання яких засноване на здатності нанодіамантів розмірами 4—6 нм осаджуватися з металами при електрохімічному і хімічному відновленні з розчинів їх солей [12].

Використовують нанодіаманти для вирощуванні штучних діамантових плівок. Суспензія ультрадисперсних нанодіамантів була використана для створення високої щільності центрів нуклеації діаманту на різних підкладках з метою їх використання як електродів для електрохімії. З використанням селективної нуклеації можна отримувати вирощені діамантові сітки різної прозорості. Успішне отримання високоякісних легованих діамантових сіток дає підстави вважати їх найбільш перспективними для використання в електрохімії [13].

Принципово новий спосіб застосування нанодіамантів — добавки в мастильні розчини на основі ультрадисперсних діамантів (УДД), що значно поліпшує захисні властивості мастильних матеріалів, збільшує їх ефективний термін служби, відновлює та захищає від зносу вузлів тертя різних машин і механізмів. [14].

Ультрадисперсні діаманти використовують у медицині. Дослідження в цій галузі знаходяться поки на початковій стадії. Наприклад, їх використовують для нанесення на плоскій підкладці надмолекулярної структури окисленої плівки алюміній-адгезійного шару нанодіамант-люциферази. Цей фермент зберігає

каталітичну активність у даній структурі і може розглядатися в біоломінесцентному аналізі як чип.

Нанодіаманти використовують як каталізатори. Для цілей каталізу їх поверхню, на якій розташовано функціональний покрив кисневмісних та азотовмісних груп, модифікують і активують. При середньому діаметрі 4,2 нм число поверхневих атомів становить приблизно 15 %. Каталізатори на основі нанодіамантів випробувані для конверсії CO в CO₂ [15].

Наночастинки металів. Специфічні властивості металів в ультрадисперсному стані відкривають широкі можливості для створення нових ефективних матеріалів і використання їх в техніці, медицині та сільському господарстві (рис. 5).

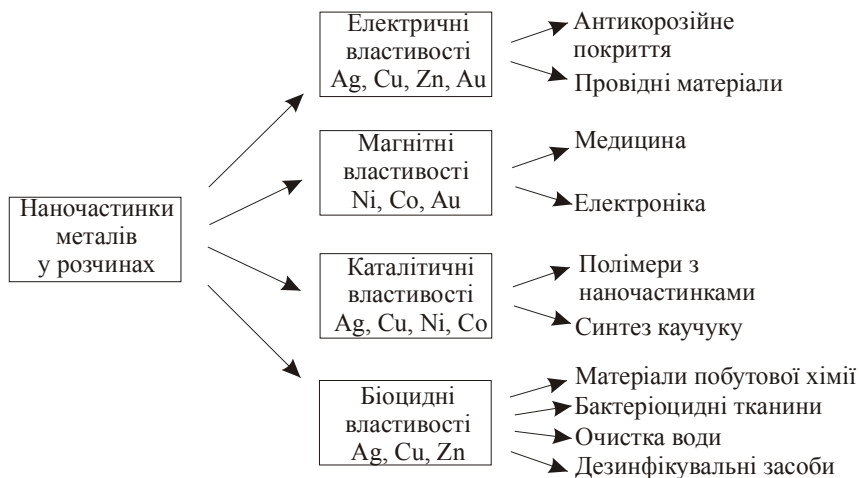


Рис. 5. Властивості наночастинок металів і сфери їх застосування

Структура і властивості наночастинок (НЧ) металів визначаються методом їх виробництва [2]. За просторовою будовою відомо три основних класи НЧ: тривимірні частинки — отримують вибухом провідників, плазмовим синтезом, відновленням тонких плівок; двовимірні об'єкти — плівки, одержувані методами молекулярного нашарування, методом іонного нашарування; одновимірні об'єкти — віскери, нанотрубки, нановолокна, які отримують методом молекулярного нашарування та введенням речовин у циліндричні мікропори. Також існують нанокompозити — матеріали, отримані введенням НЧ в матриці. Наночастинки металів бувають різної форми. У більшості випадків вони мають кристалічну будову, але бувають і аморфні частинки [2].

Інтенсивні дослідження наночастинок металів виявили безліч їхніх цікавих і корисних властивостей. На рис. 5 показані основні групи властивостей і напрямки практичного застосування наночастинок металів.

Висновки

Швидкий розвиток нанотехнологічної галузі призвів до значного збільшення кількості різноманітних наноматеріалів, що відрізняються між собою

як за хімічним складом, так і за формою, розміром, модифікацією поверхні. Малий розмір, хімічний склад, структура, велика площа поверхні та форма — це ті властивості, що надають наночастинкам переваг перед іншими матеріалами.

Дослідження фізичних, хімічних, фізико-хімічних, фармакологічних, біохімічних, біофізичних механізмів взаємодії наночастинок з біологічними об'єктами (клітинами макро- та мікроорганізмів) допоможе не тільки з'ясувати їх позитивний чи негативний вплив на біоструктури та навколишній світ, а й сприятиме пошуку з поміж них ефективних і безпечних протекторів функціональної активності клітин і органів, широкому застосуванню в техніці, сільському господарстві, біотехнології та медицині.

Література

1. *Киреев В.И.* Нанотехнологии: история возникновения и развития // Наноиндустрия. — 2008. — № 2. — С. 2—10.
2. *Андрюшишина И.А.* Наночастицы металлов: способы получения, физико химические свойства, методы исследования и оценка токсичности // Сучасні проблеми токсикології. — 2011. — № 3. — С. 5—14.
3. *Кузнецов В.Г.* Современные технологии получения фуллеренов, оценка рынка фуллеренов и перспектив их использования // В.В. Кузнецов, В.П. Пониматкин, С.В. Процаенко [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.f-ls.ru/innovacii>.
4. *Елецкий А.В.* Фуллерены и структуры углерода. Обзоры актуальных проблем / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. — 1995. — Т. 165, № 9. — С. 997—1009.
5. *Щур Д.В.* Фуллерены: перспективы практичного застосування в медицині, біології та екології / Д.В. Щур, З.А. Матисіна, С.Ю. Загинайченко та ін. // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. — 2012. — Вип. 20, № 1 — С. 139.
6. *Бурлака О.М.* и др. Вуглецеві нанотрубки та застосування їх для генетичної трансформації рослин // Наноструктурное материаловедение. — 2011. — № 2. — С. 84—101.
7. *Трефилов В.И.* Фуллерены — основа материалов будущего / В.И. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов и др. — Киев: АДЕФ, 2001. — 408 с.
8. *Johnson D.* Spray-on technique could bring carbon nanotubes to retailers' shelves // D. Johnson / Spectrum. September 26, 2013 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://spectrum.ieee.org>.
9. *Zhu Y. et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications // Advanced materials. — 2010. — Т. 22, № 35. — P. 3906—3924.
10. *Shenderova O., Tyler T., Cunningham G. et al.* Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites // Diamond and Related Materials — 2007. — Т. 16, № 4. — P. 1213—1217.
11. *Кулакова И.И.* Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов // Химия поверхности наноалмазов. — 2004. — Т. 46, № 4. — С. 621—628.
12. *Канюк М.И.* Ультрадисперсні флуоресцентні діаманти в нанотехнології // Biotechnology Acta. — 2014. — № 7. — С. 9—24.
13. *Шугалей И.В. и др.* Антимикробные системы на основе детонационных наноалмазов и перспективы их использования // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. — 2011. — № 14. — С. 380—385.
14. *Долматов В.Ю.* Детонационные наноалмазы в маслах и смазках // Сверхтвердые материалы. — 2010. — № 1. — С. 19—28.
15. *Тесленко В.* Перспективи наноалмазів. — 2009 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://rough-polished.com/ru/analytics/31816.html?print=Y>.

НАНОМАТЕРИАЛИ: РАЗНООБРАЗИЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

А.И. Кушнир, И.Н. Волошина

Национальный университет пищевых технологий

О.А. Зинченко, Л.В. Шкотова

Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины

В статье рассмотрены разные виды таких наночастиц, как нанобриллианты, графены, фуллерены, нанотрубки и наночастицы металлов. Проанализированы особенности их применения в разных отраслях промышленности, медицине и биотехнологии. Отмечено, что исследования физических, химических, физико-химических, фармакологических, биохимических, биофизических механизмов взаимодействия наночастиц с биологическими объектами (клетками макро- и микроорганизмов) будут способствовать их широкому применению в технике, сельском хозяйстве, биотехнологии и медицине.

Ключевые слова: *наноматериалы, наночастицы металлов, фуллерены, углеродные нанотрубки, наноалмазы, графены.*