

# Новые материалы: роль периодической таблицы Д.И.Менделеева в развитии нанотехнологий



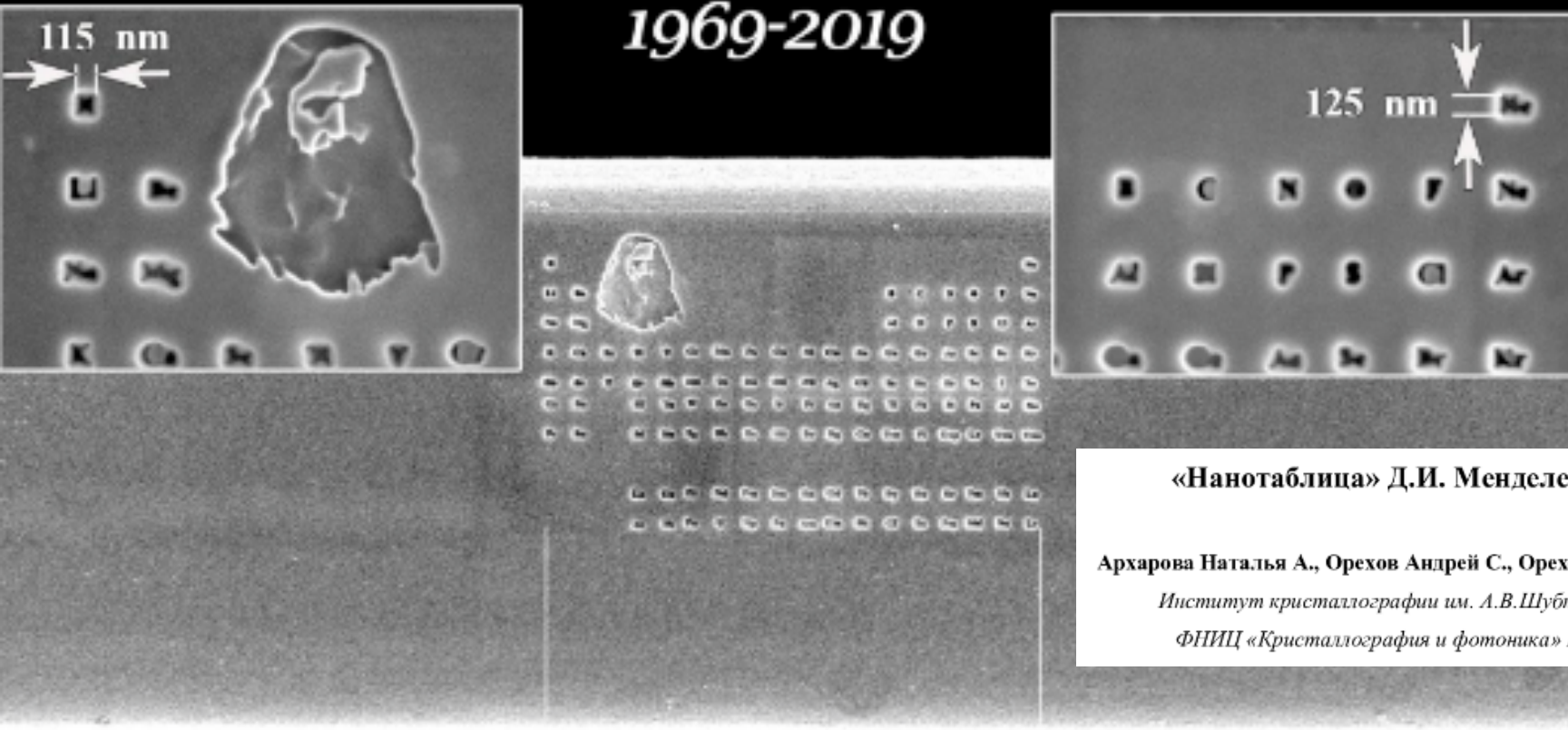
Е.А.Гудилин, МГУ  
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)  
[goodilin@yandex.ru](mailto:goodilin@yandex.ru)

Летняя школа учителей химии  
Москва  
27 июня 2019

# Международный год ПСЭ

## Nanoscale Mendeleev Periodic Table

1969-2019



«Нанотаблица» Д.И. Менделеева

Архарова Наталья А., Орехов Андрей С., Орехов Антон С.

*Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова*

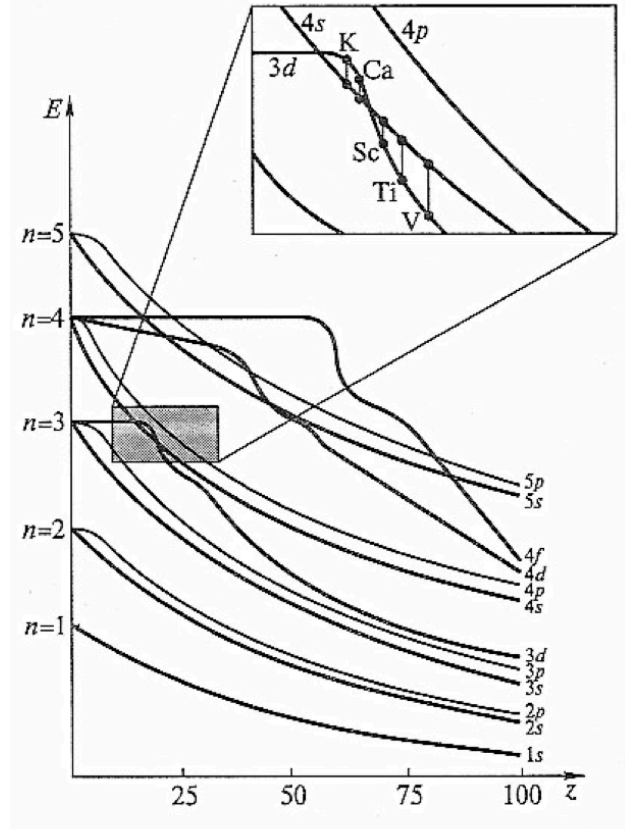
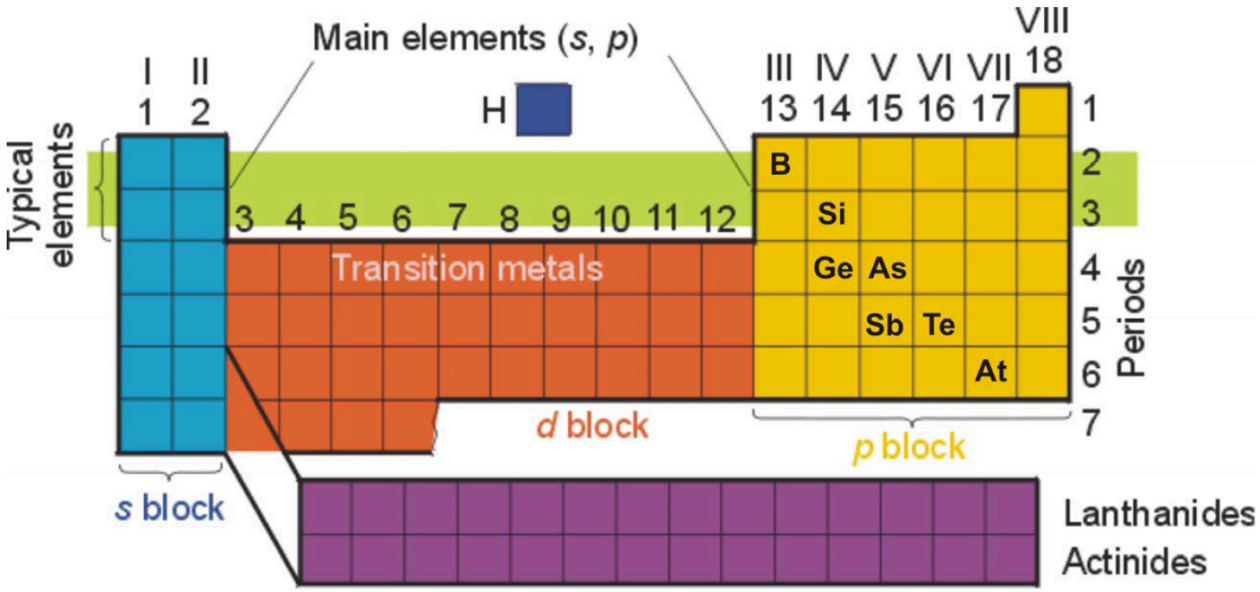
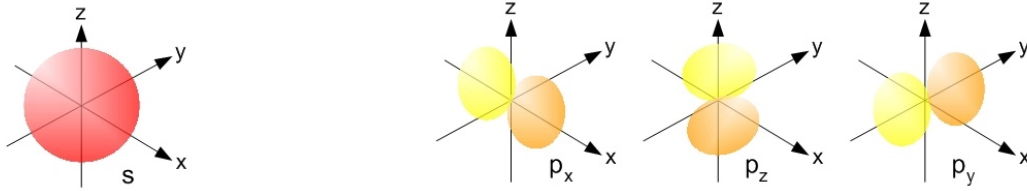
*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

carbon fiber

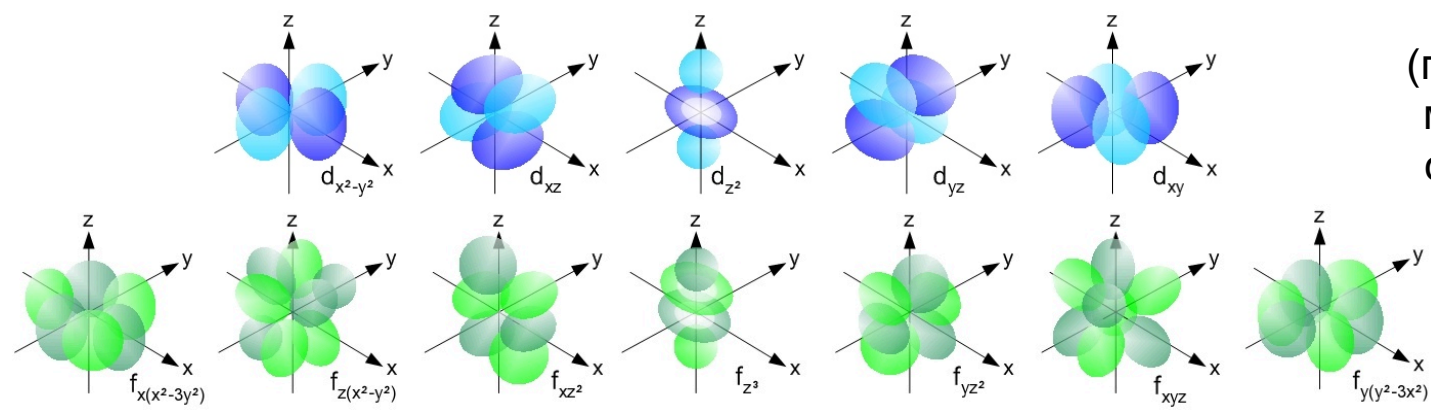
8.7  $\mu\text{m}$

3  $\mu\text{m}$

# Структура ПСЭ (IUPAC)

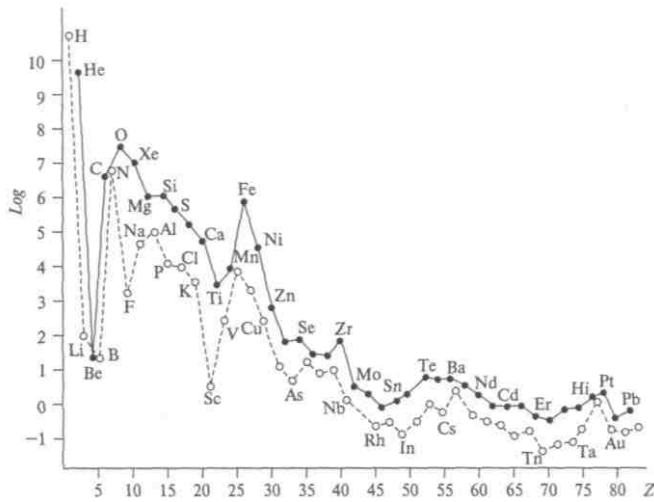


Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра ( $n$  — главное квантовое число)

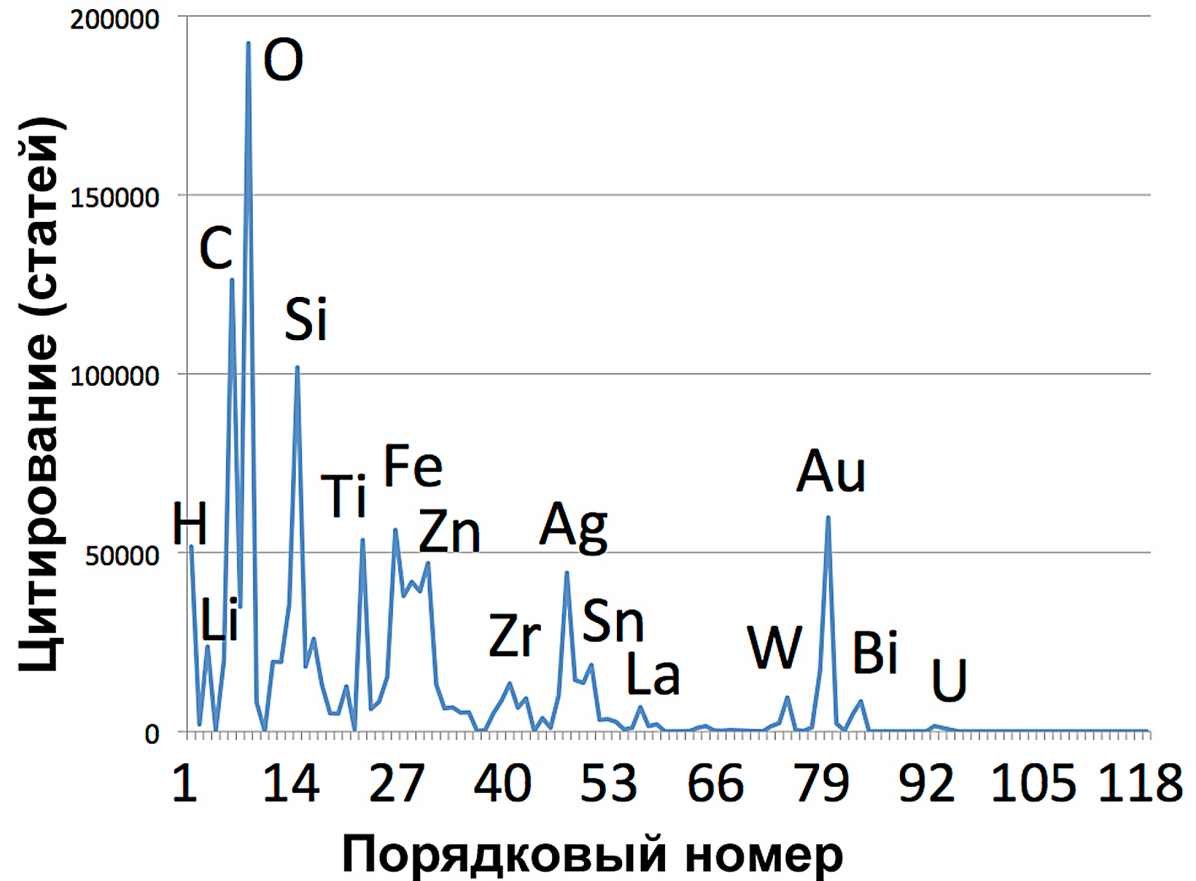


Квантовые числа (главное, орбитальное, магнитное, спиновое) определяют энергию, форму и пространственное расположение орбиталей

# Кларки и ИнфоНаноКларки



Кларк элементов — числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы. Ф.Кларк (США, 1889: 130 лет назад; А.Е.Ферсман, 1952 - 1960)



Web of science, «элемент» + nano\*

# Наноэлементы Периодической таблицы Д.И.Менделеева

**-NANO > XIII**  
НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!

1 H 1,008	2 He 4,003																
3 Li 6,94	4 Be 9,012	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18										
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95										
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0				
90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

s – sunflowers, p – peony, d – daisy, f – forget-me-not

# Элементы альтернативной энергетики

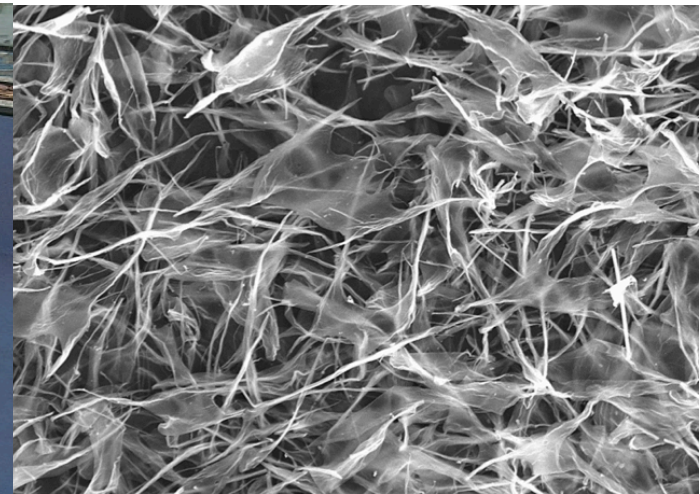
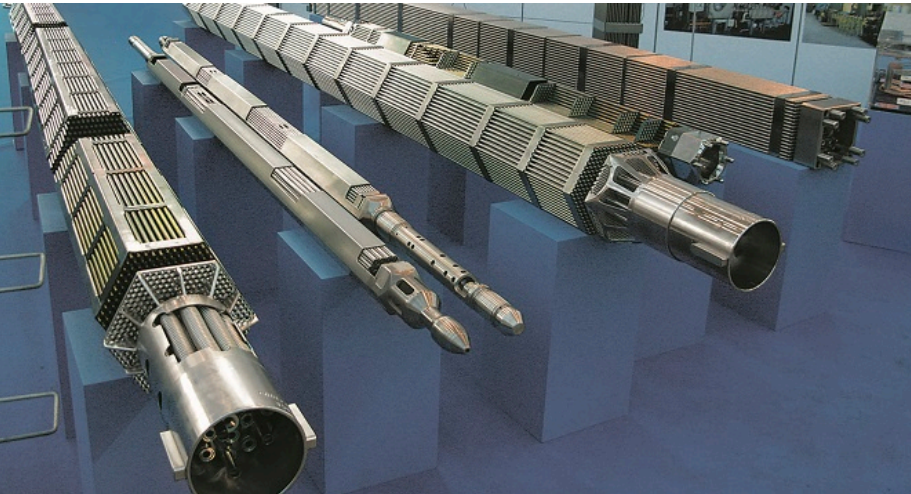
**H, Li, Ti, V, Zr, Pb, C, U**

-водородная энергетика

-электрохимическая энергетика

-солнечная энергетика

-ядерная энергетика (изотопы)



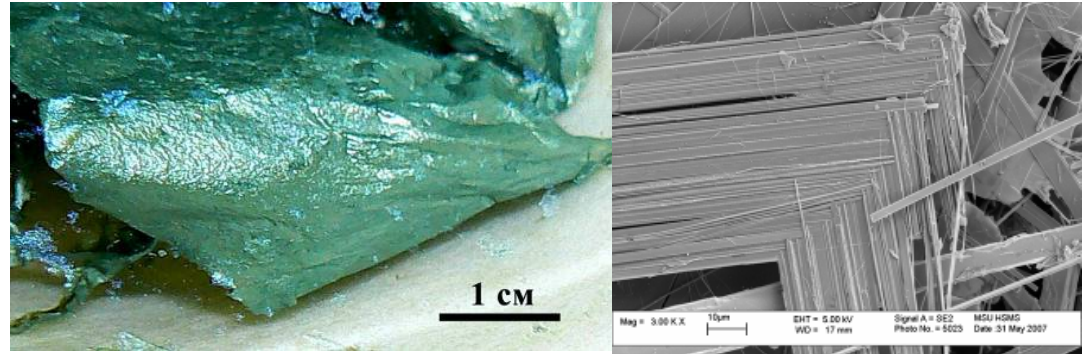
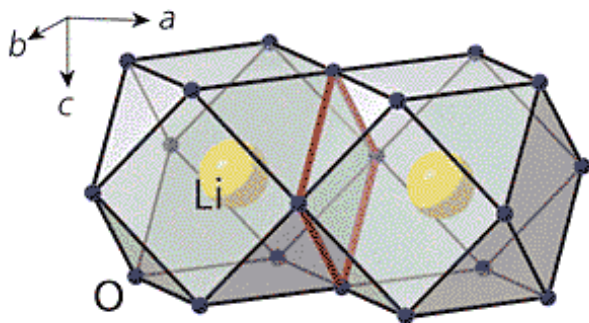
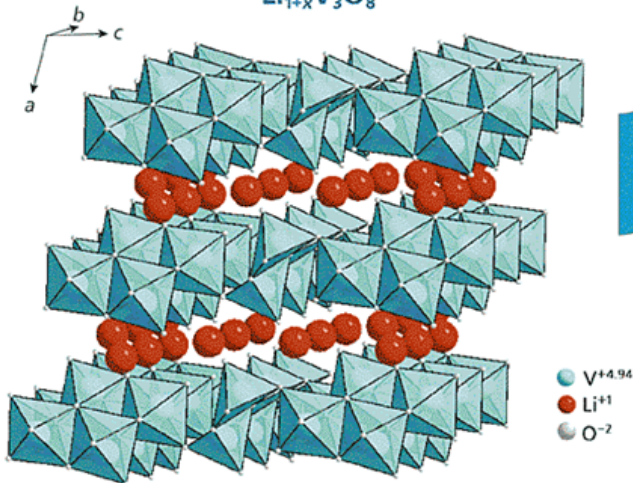
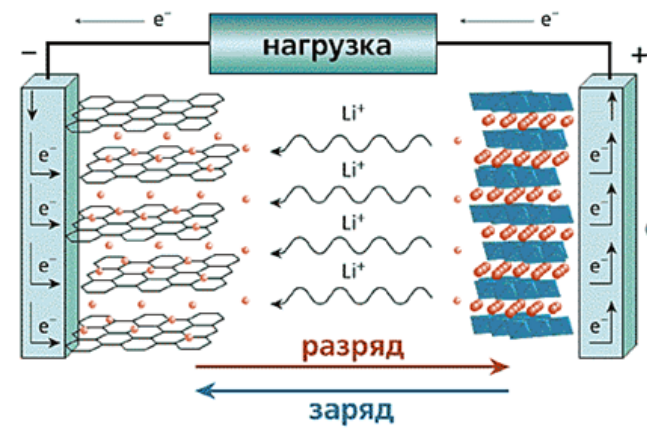
# Водородная энергетика



Старт комплекса «Энергия — Буран» 15 ноября 1988 года с космодрома Байконур



# Аккумулятор



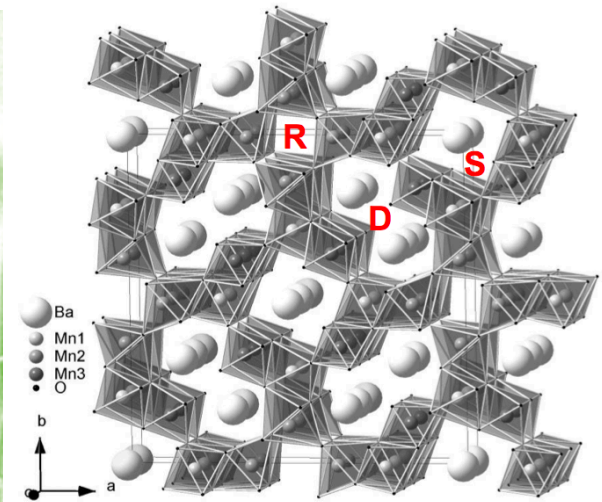
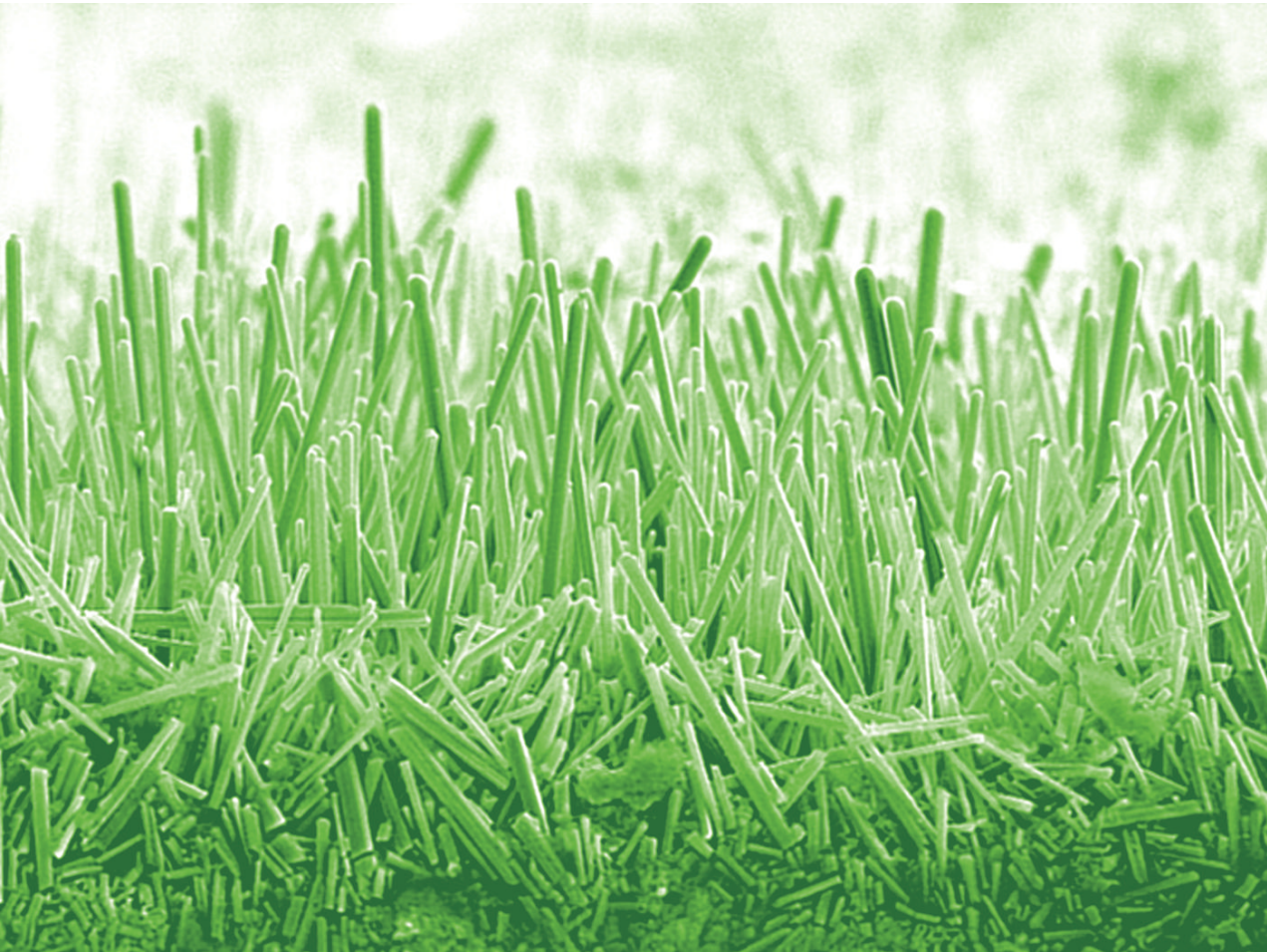
=5



- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы



# Туннельная структура



R – незаполненные каналы / рутил  
S – «одиночные» каналы / голландит  
D – «двойные» каналы

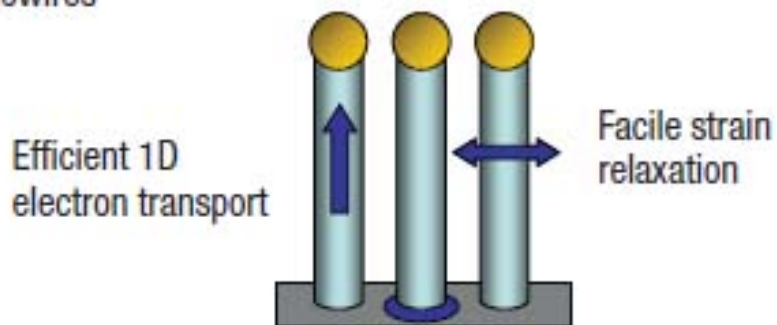
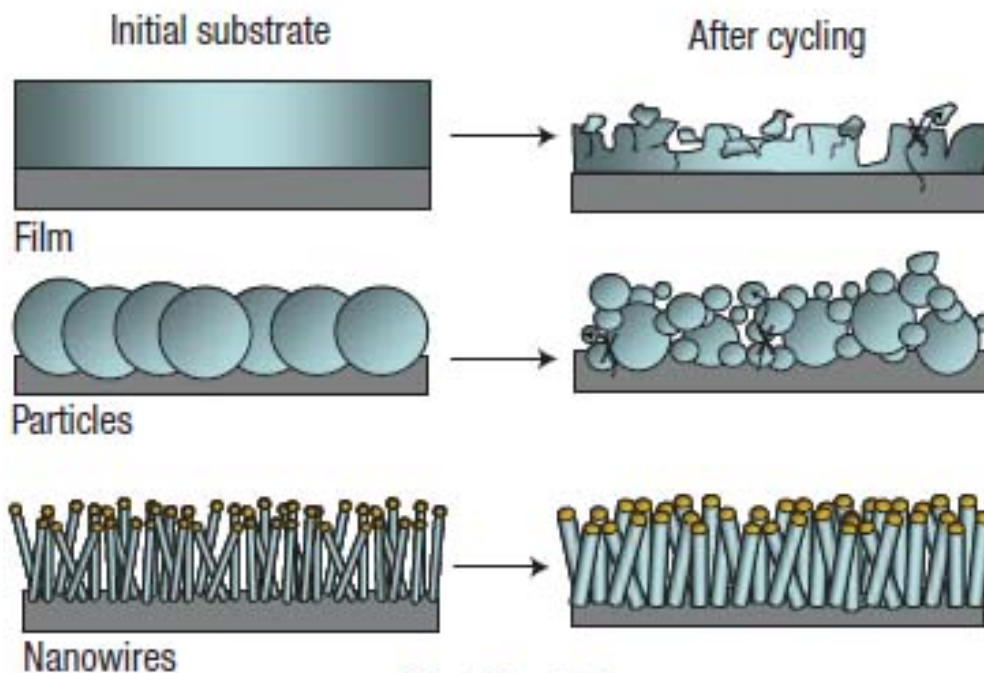
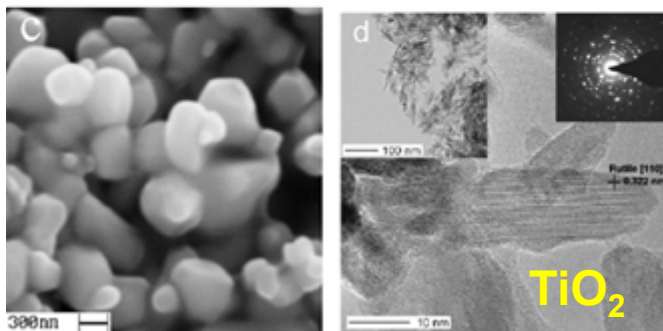
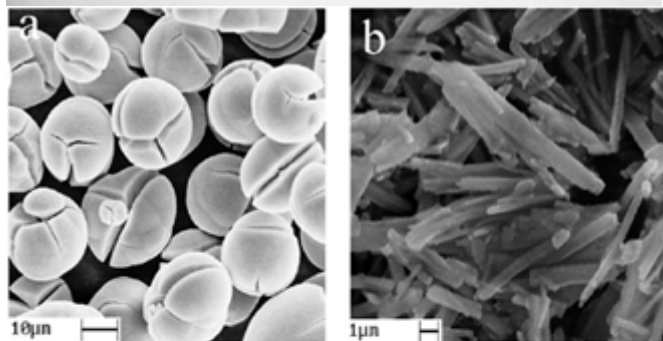
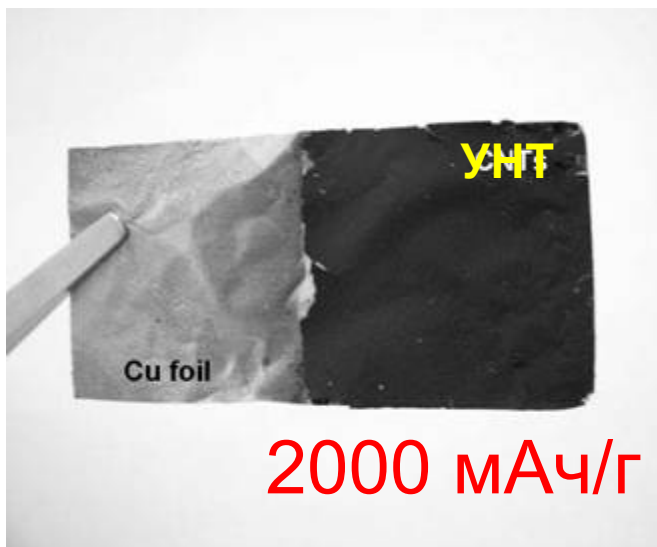
**вискеры**

**$\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$**

0.1-5 мкм \* 0.1-5 мм

Сочетание уникальной структуры (срастание туннелей различного размера)  
и уникальной формы (вискеры)

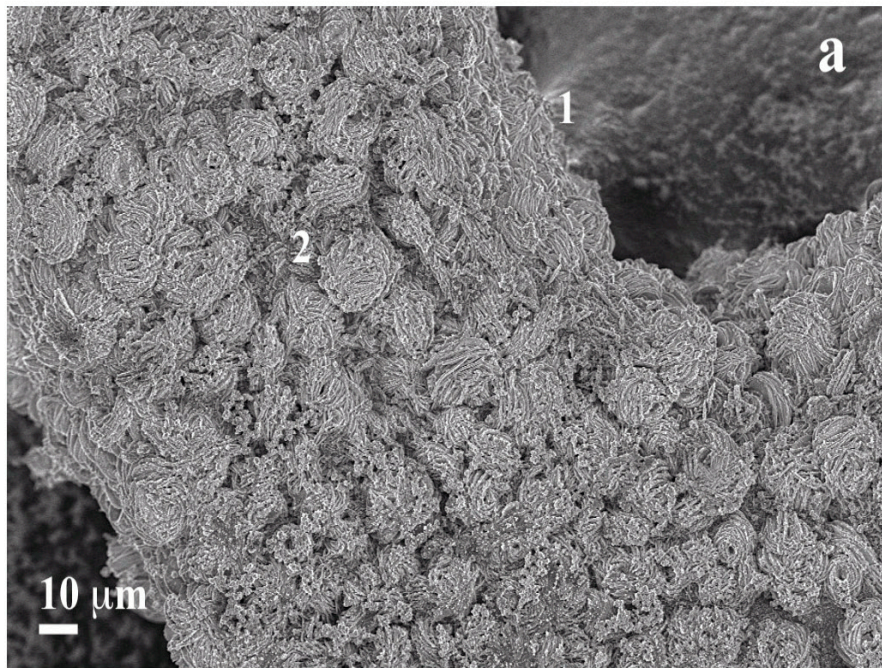
# Анодные материалы Li ХИТ



Good contact with current collector

Si

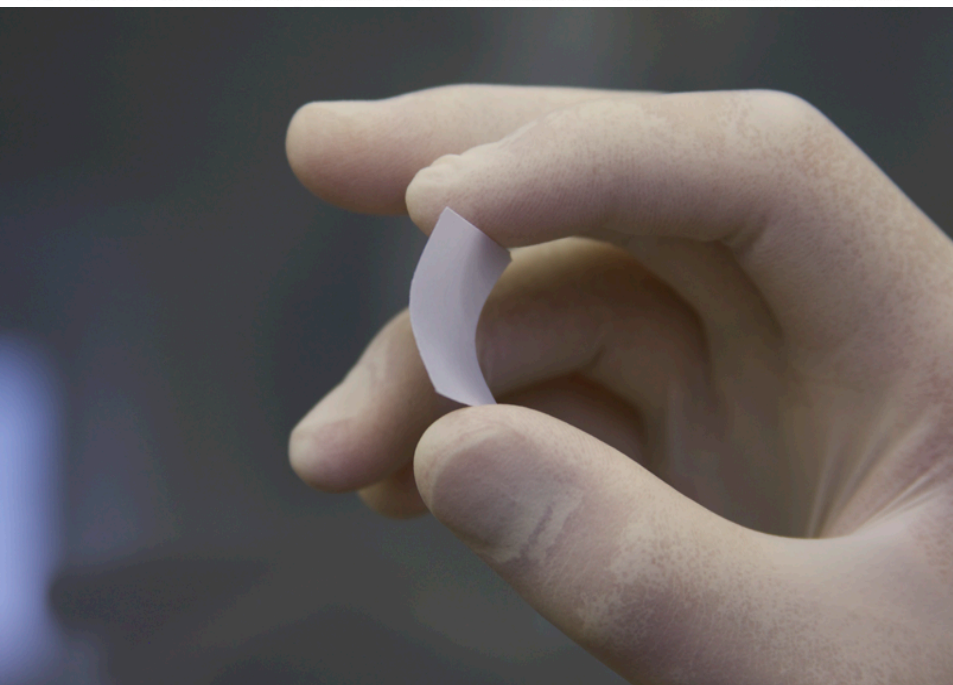
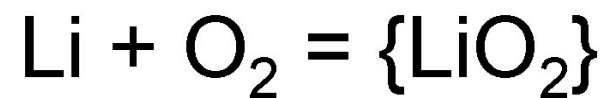
4277 мАч/г



Горение на воздухе  
 $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$



Литий – воздушный  
аккумулятор:

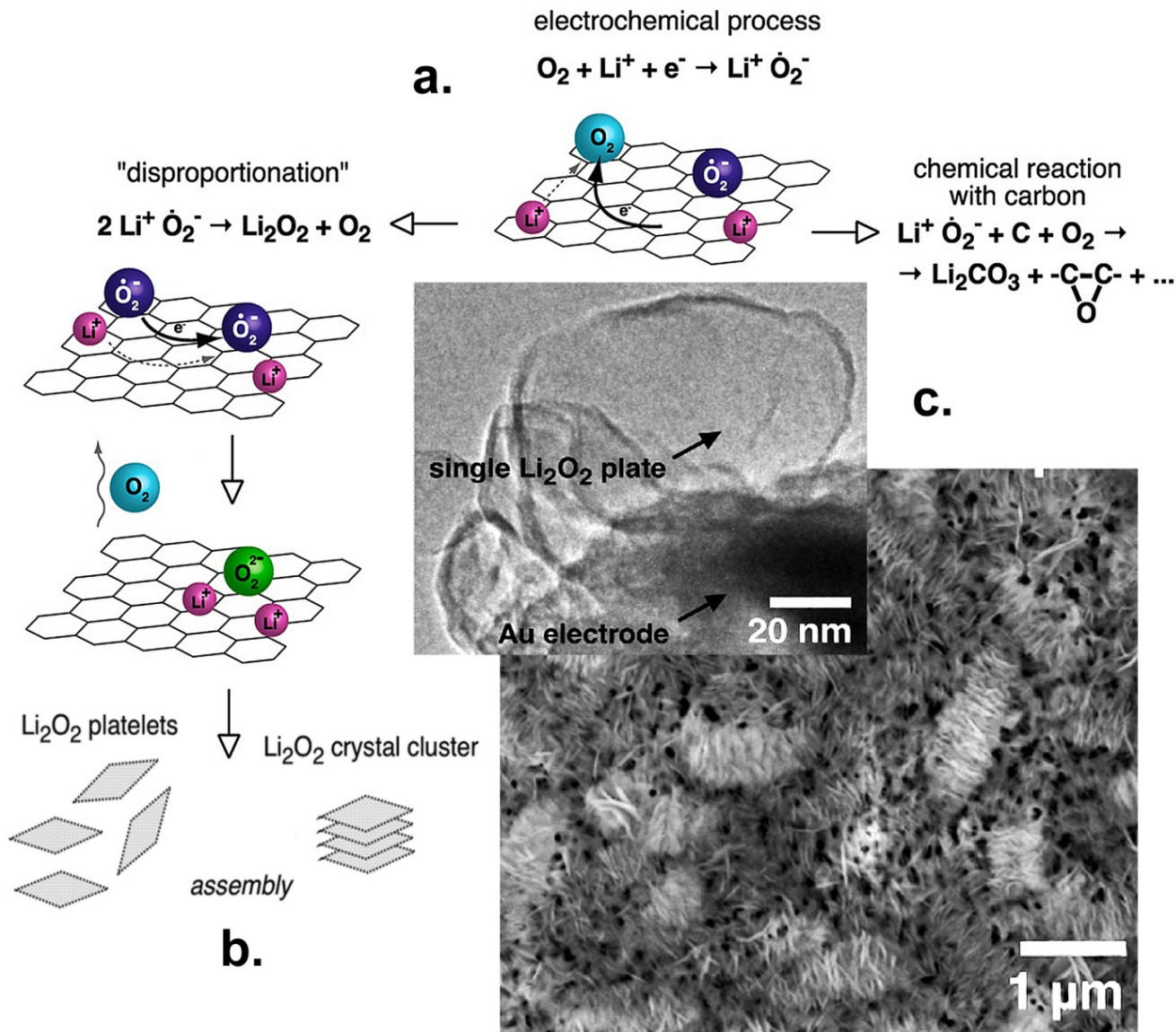


# Электрохимическая энергетика

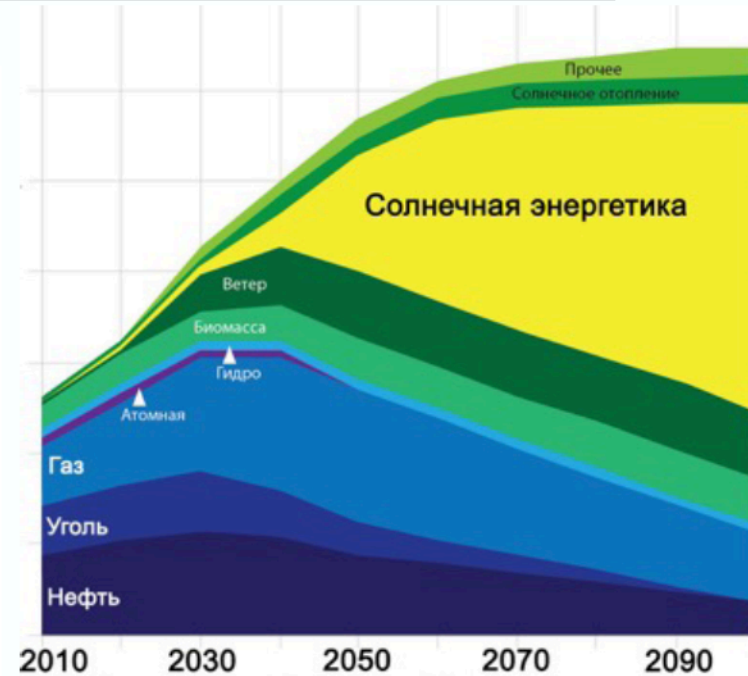
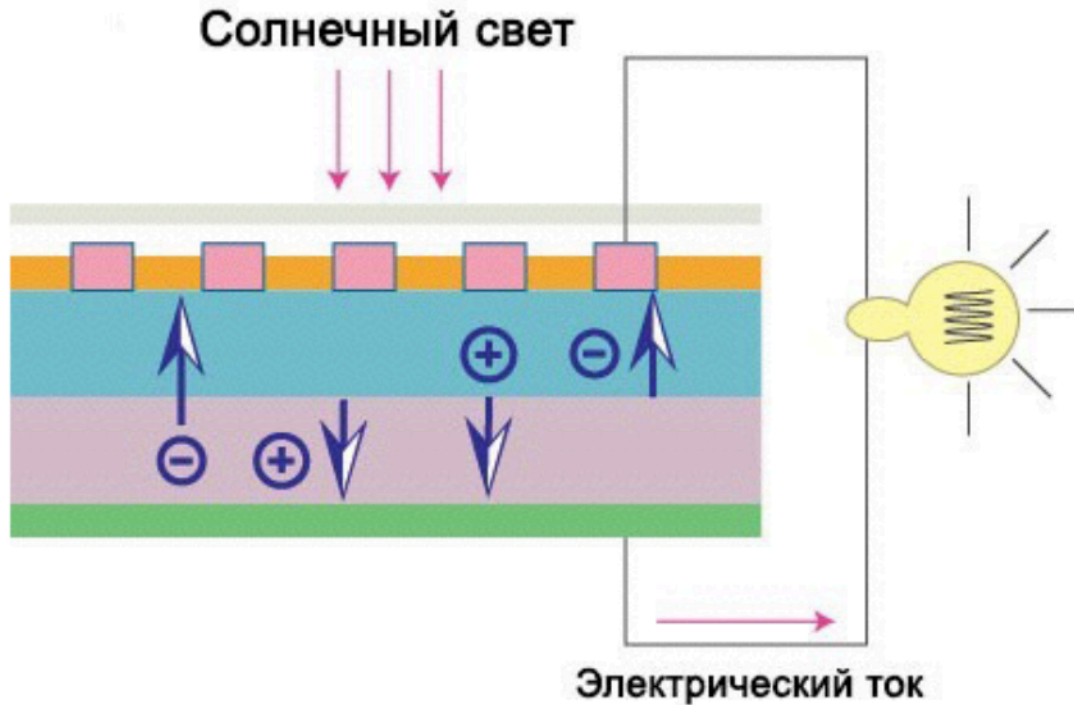


С.Н.С., К.Х.Н.  
Д.М.Иткус и др.

- проблемы создания перезаряжаемых литий-воздушных аккумуляторов,
- разработка высокоемких электродных материалов для интеркаляции лития,
- разработка новых твердых литий-проводящих электролитов,
- развитие методов инструментального анализа материалов и механизмов процессов в электрохимических источниках тока (в том числе in situ) при использовании современных подходов в электрохимии, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, синхротронного излучения,
- многомасштабное компьютерное моделирование процессов в электрохимических источниках тока.



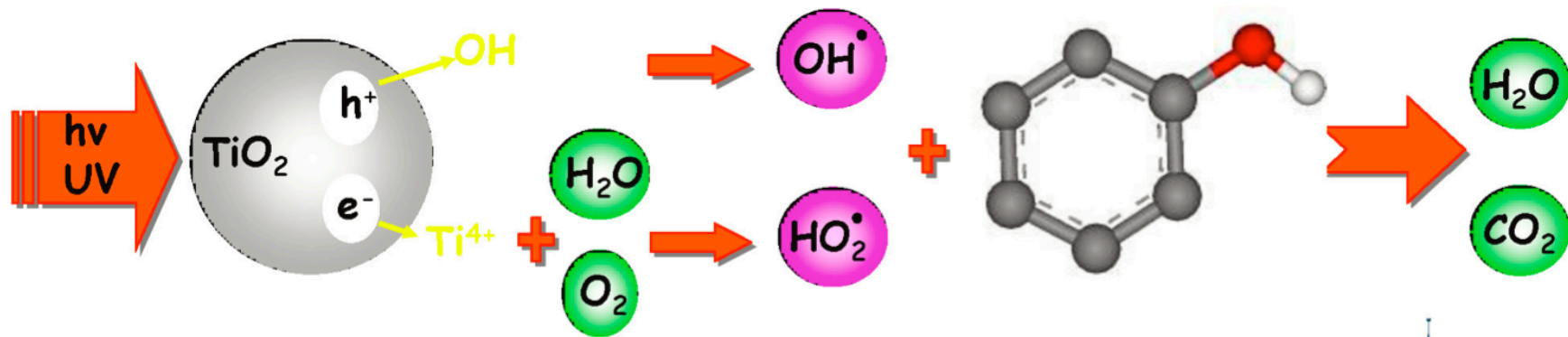
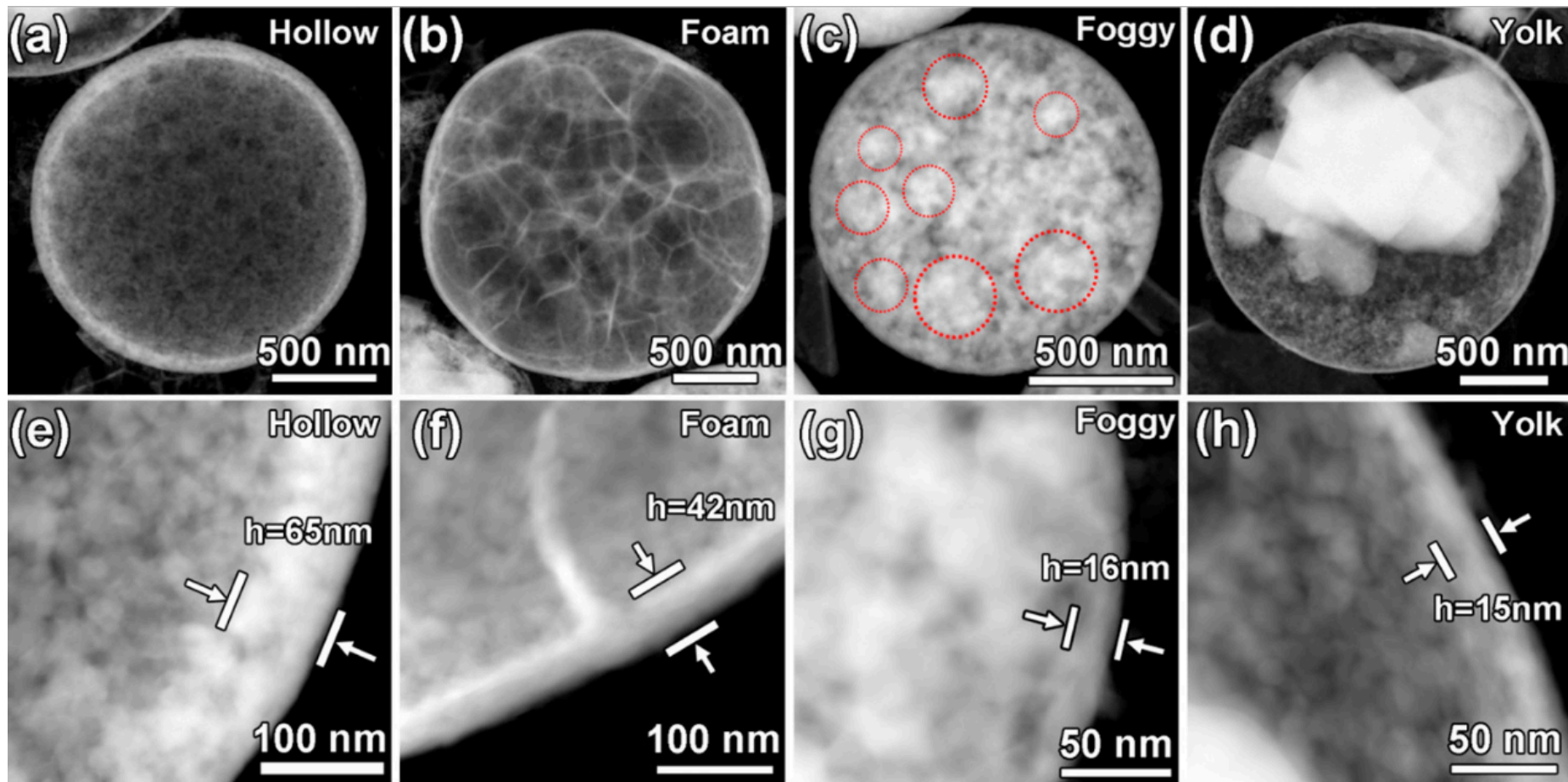
# Солнце - самый перспективный источник безопасной энергии

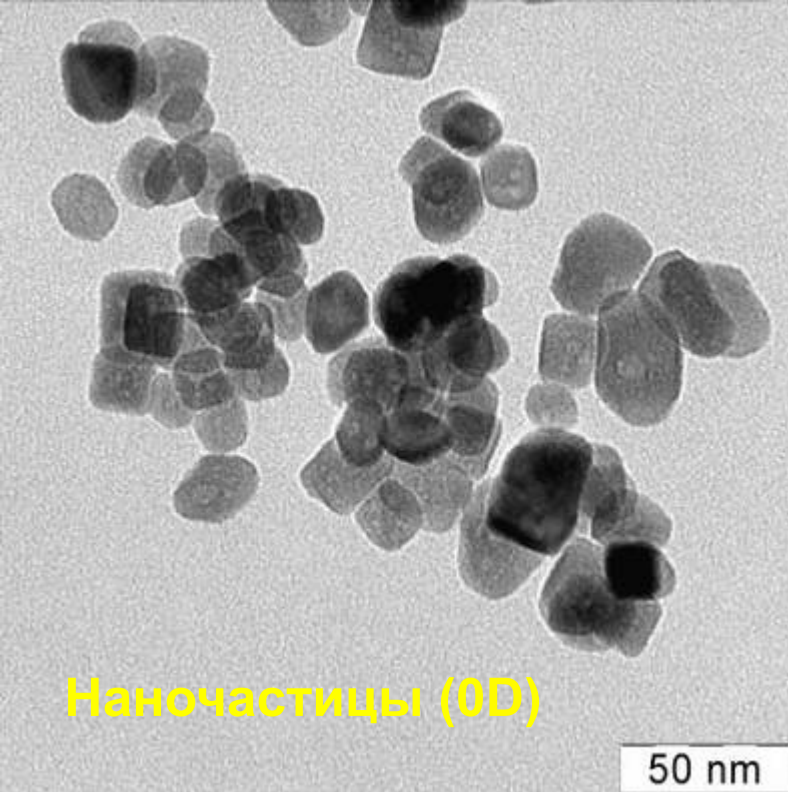


Солнечная батарея позволяет переводить энергию света в электричество

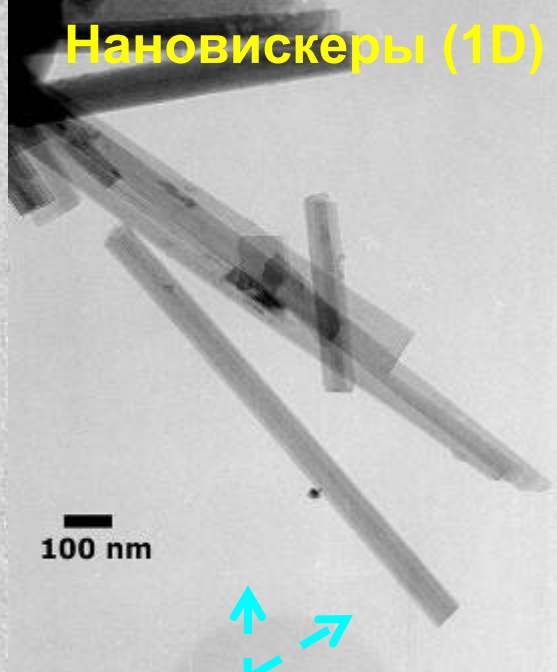


# Диоксид титана

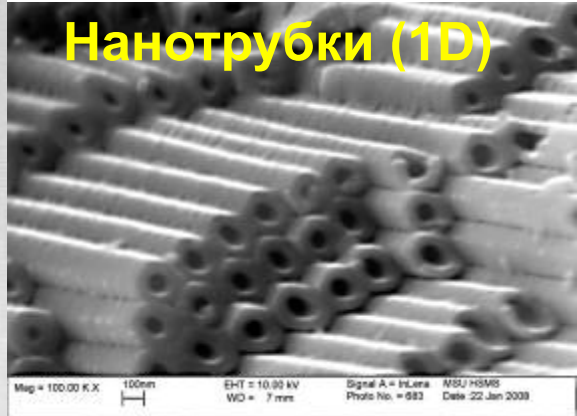




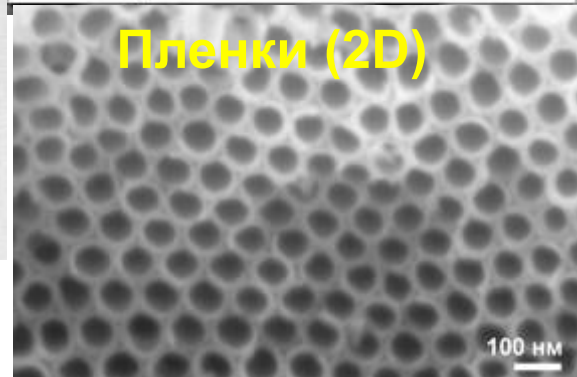
Наночастицы (0D)



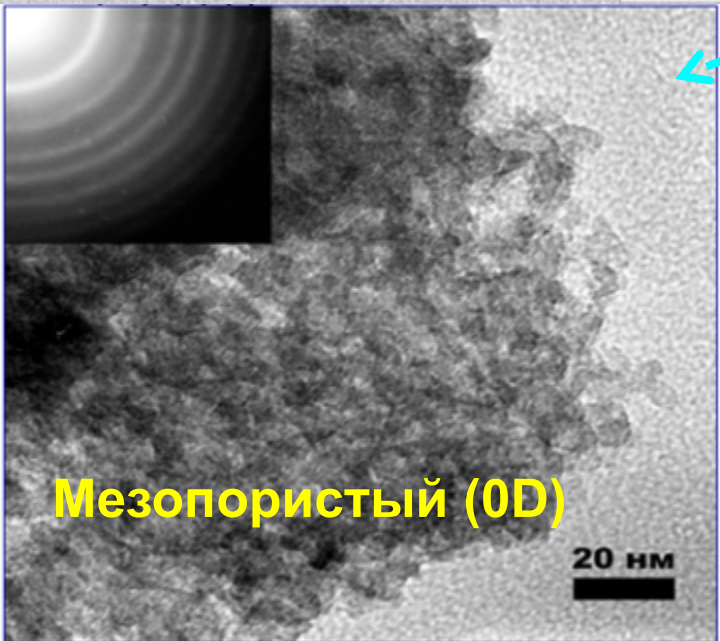
Нановискеры (1D)



Нанотрубки (1D)

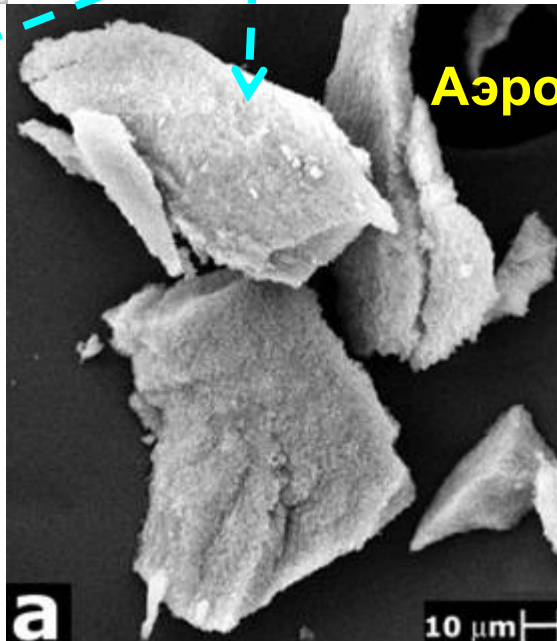


Пленки (2D)

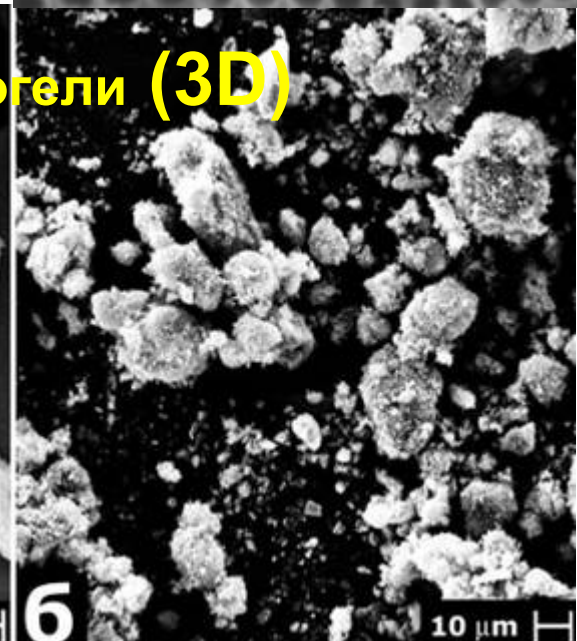


Мезопористый (0D)

$\text{TiO}_2$



Аэрогели (3D)

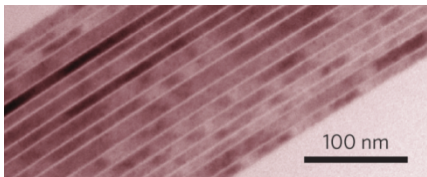


б

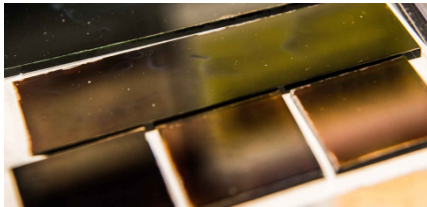
# Гибридные перовскиты – новые перспективные материалы для оптоэлектроники и фотовольтаики



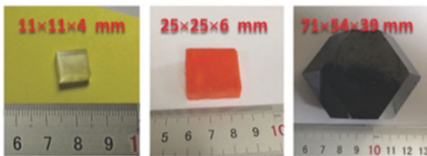
0D: квантовые точки



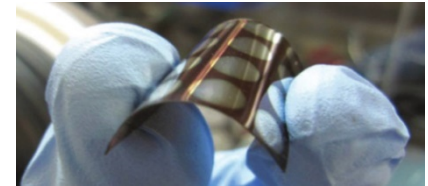
1D: нанонити



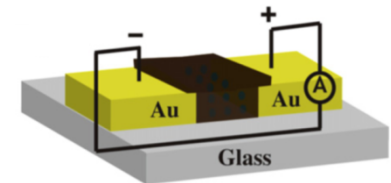
2D: плёнки



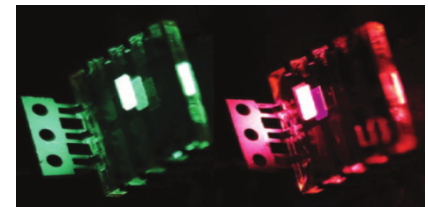
3D: монокристаллы



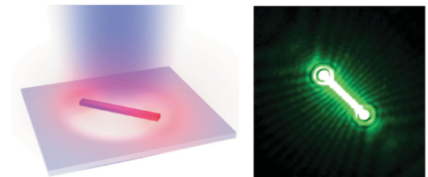
Солнечные ячейки



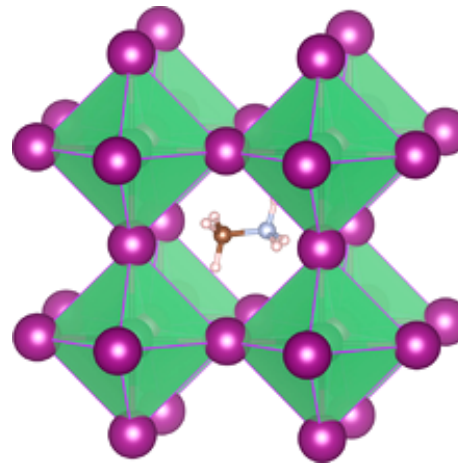
Фотодетекторы



Светодиоды

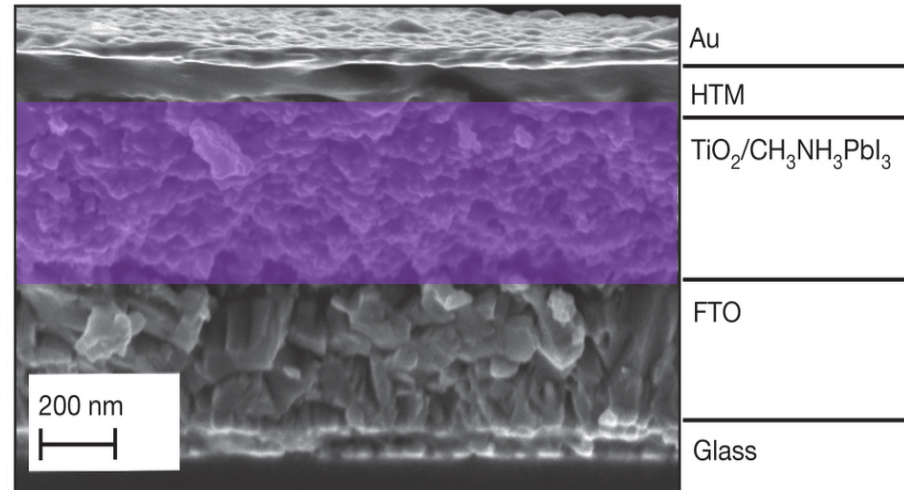
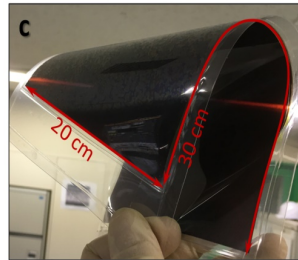
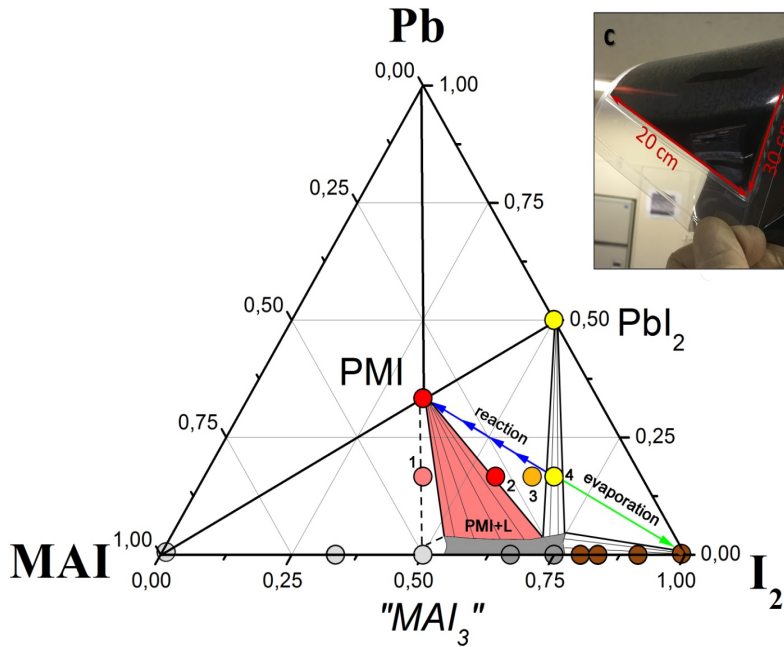
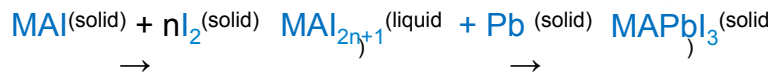
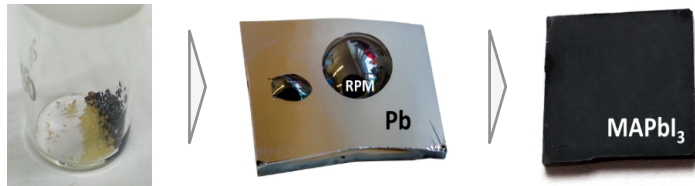


Лазеры





# «Расплавные» технологии перовскитов

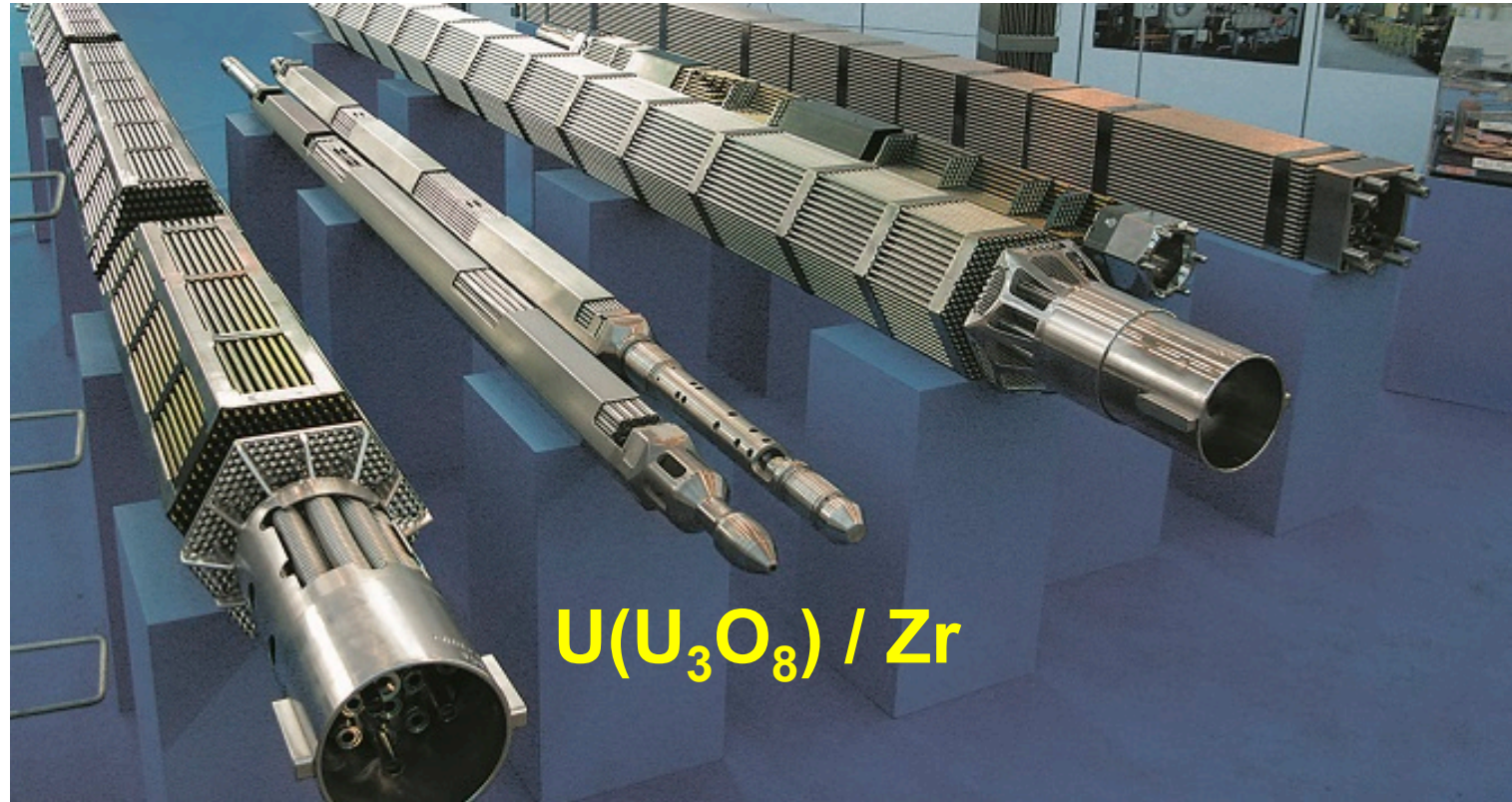


- ✓ КПД > 23 (14 - 17)%
- ✓ простота получения
- ✓ низкая стоимость реагентов
- ✓ полупрозрачность
- ✓ возможность гибких носителей



Выставка ФНМ на Фестивале Науки в МГУ: солнечные батареи, фруктовые батарейки, печать шоколадом

# Ядерная энергетика



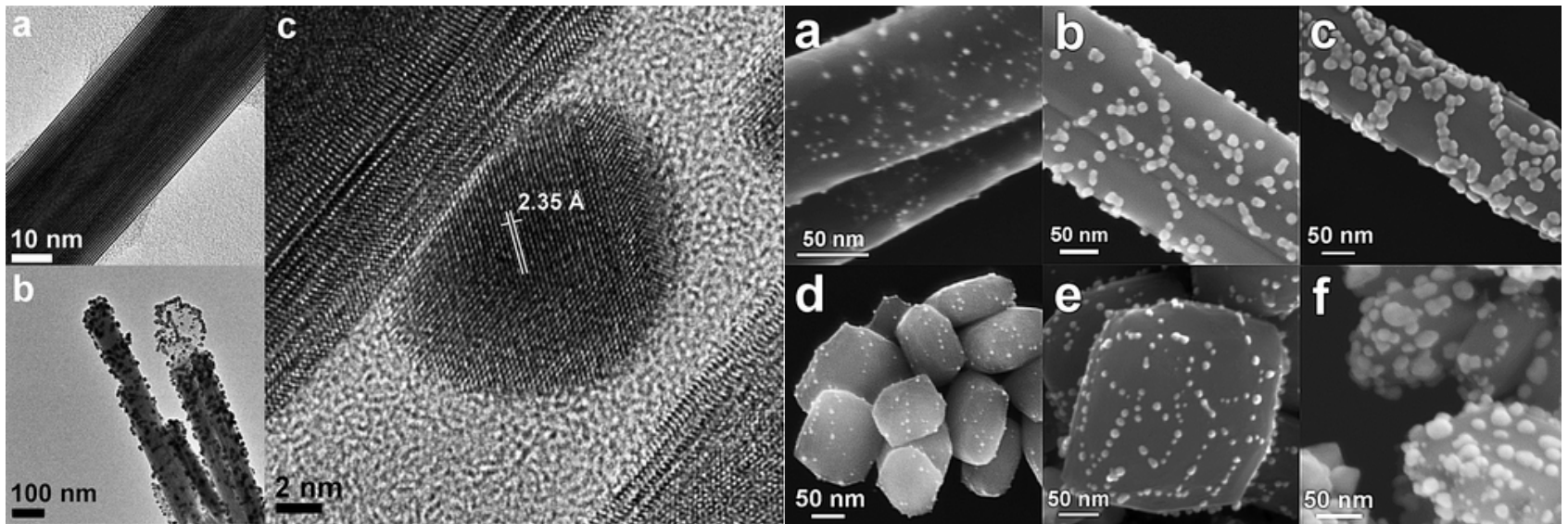
На заседании объединенной кафедры радиохимии и химической технологии (1986).  
Справа налево: Р.Г. Азиев, В.А. Легасов, Г.А. Ягодин (министр высшего образования, гость кафедры), А.В. Кубасова

# Элементы катализа

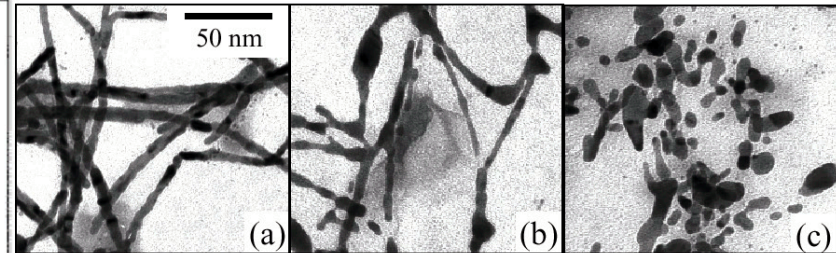
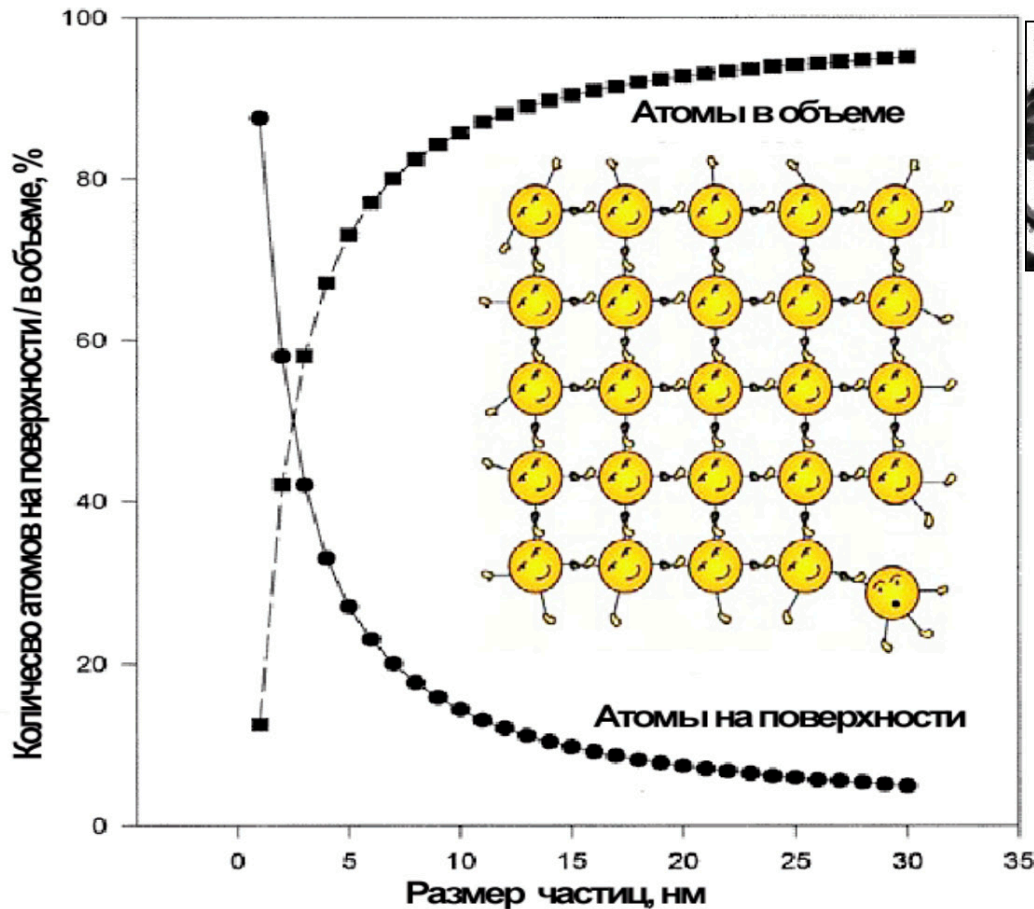
**Pt, Pd**

-гетерогенный катализ

-гомогенный катализ



# Вклад поверхности



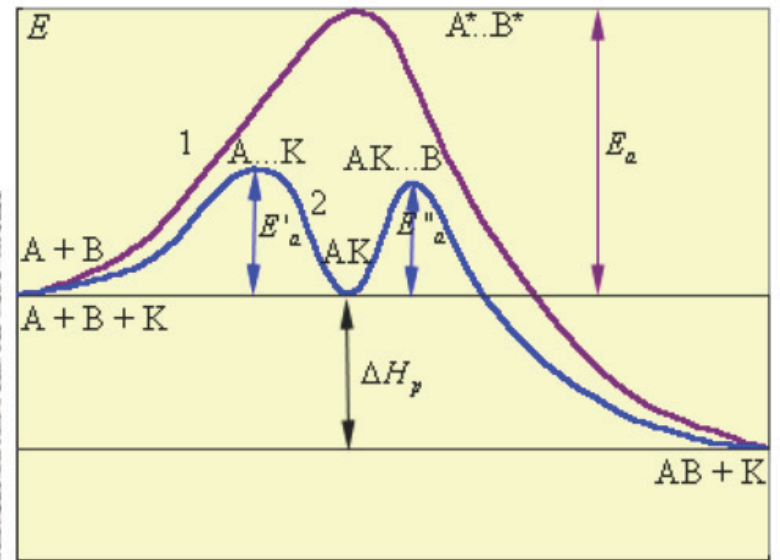
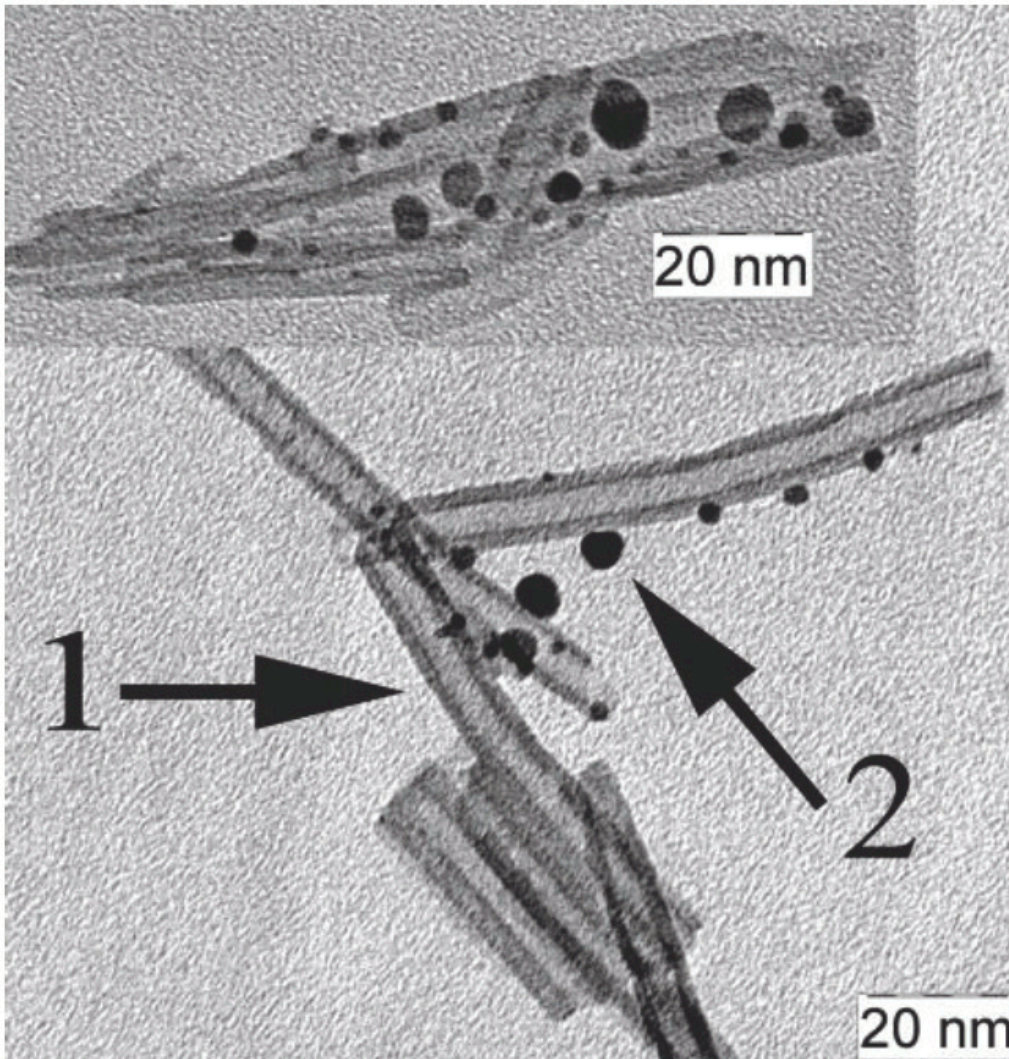
150 °C      200 °C      300 °C

C. Jinwoo et al., *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2001, 635, С. 3.3.1-3.3.6.

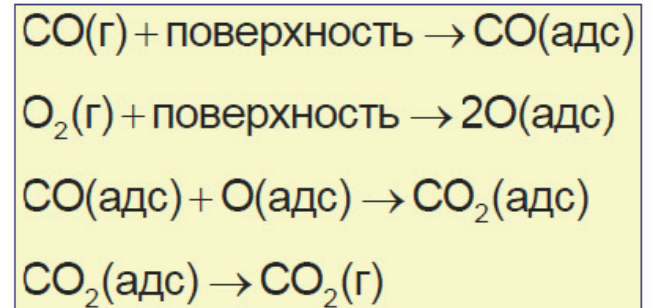
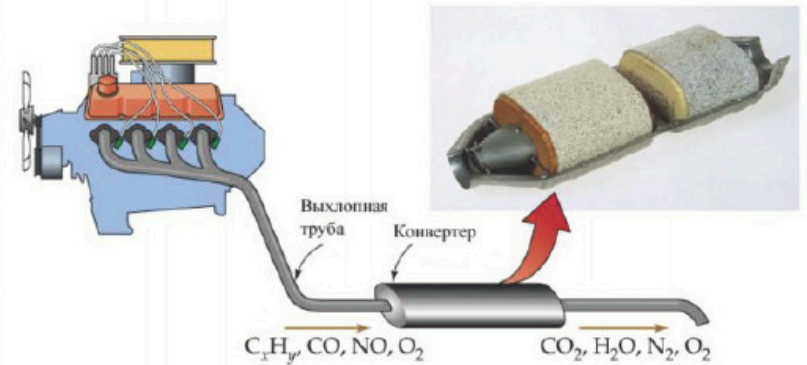
Процесс формирования наноструктур по принципу «сверху-вниз» предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до получения изделий с нанометровыми параметрами...

Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

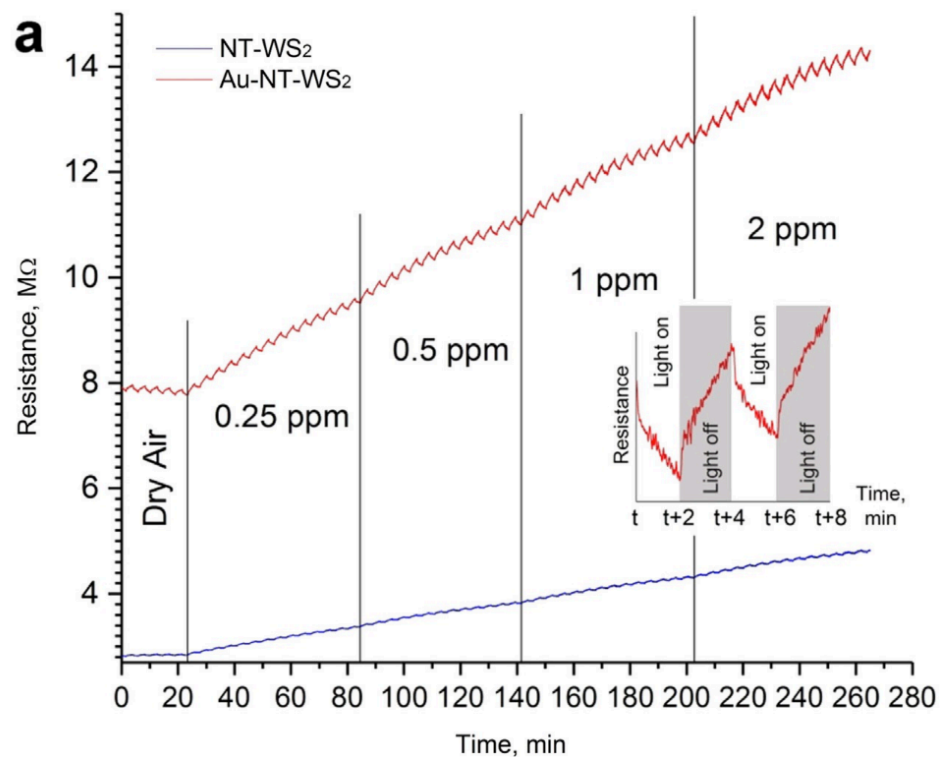
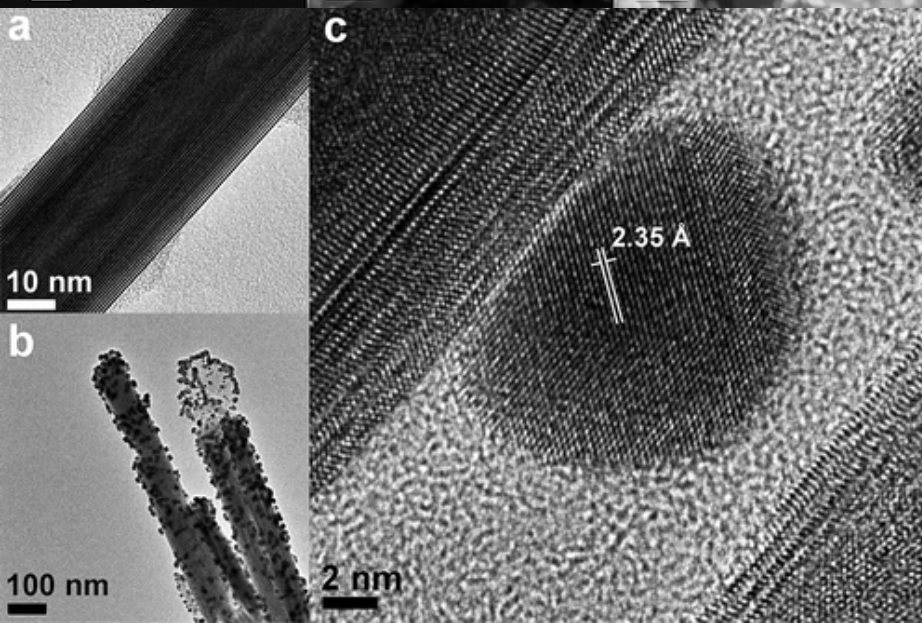
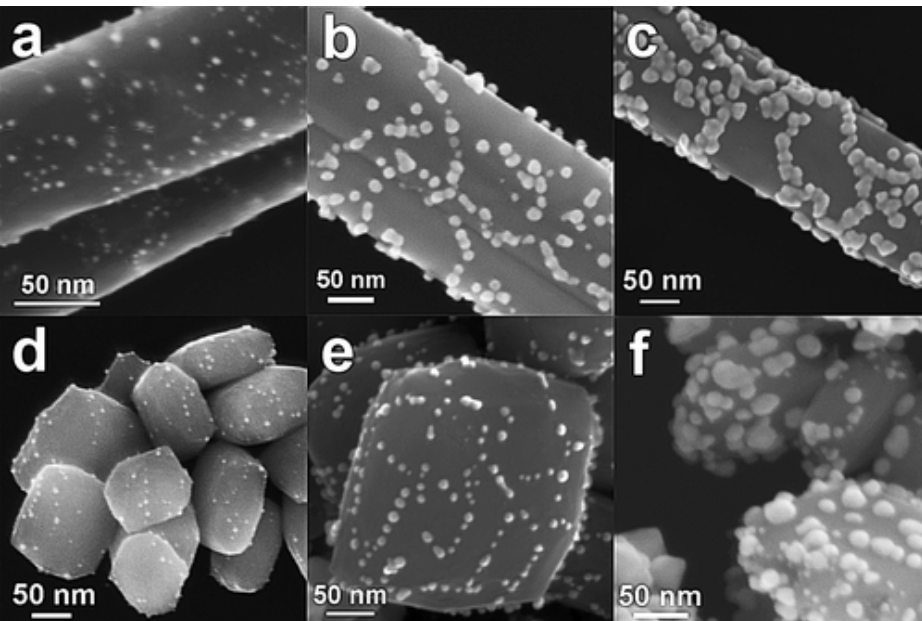
# Нанотрубки



Координата реакции



# Химические сенсоры с фотовозбуждением

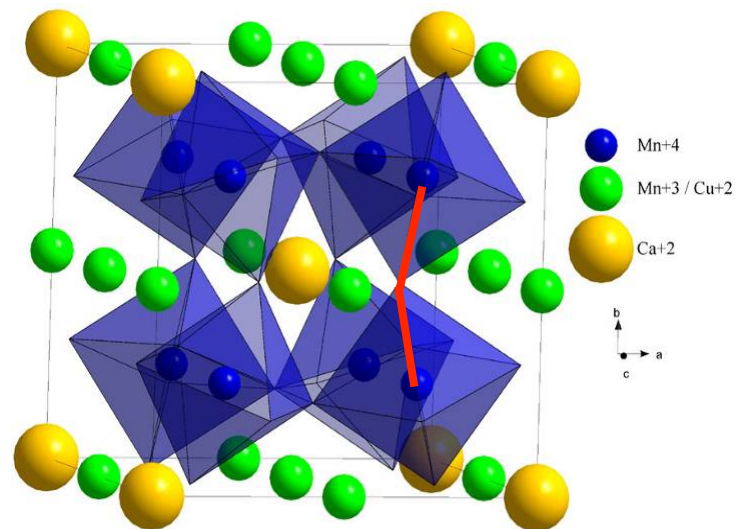
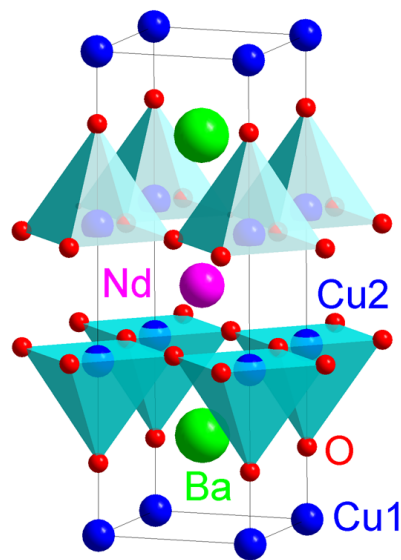
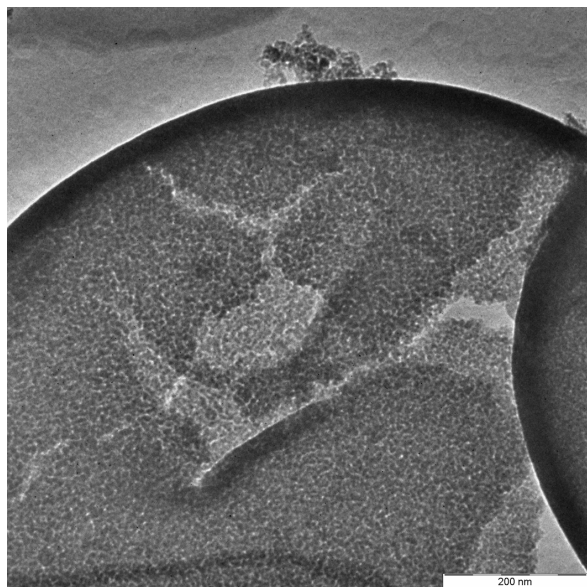


Наноструктуры  
(нанотрубки, фуллерено –  
подобные наночастицы)  
на основе дисульфида  
молибдена / вольфрама

# Элементы магнитных материалов

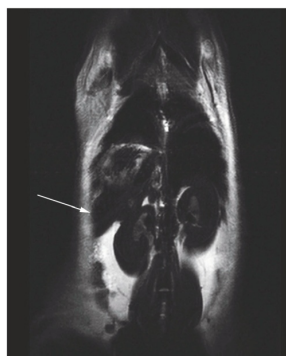
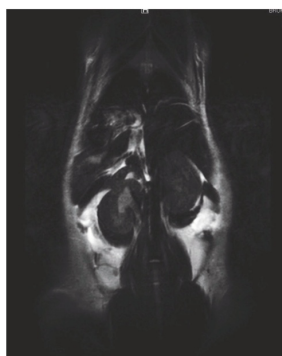
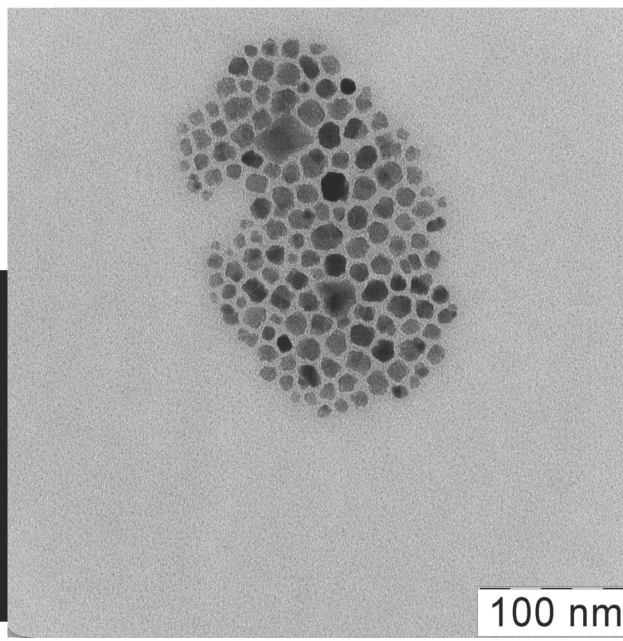
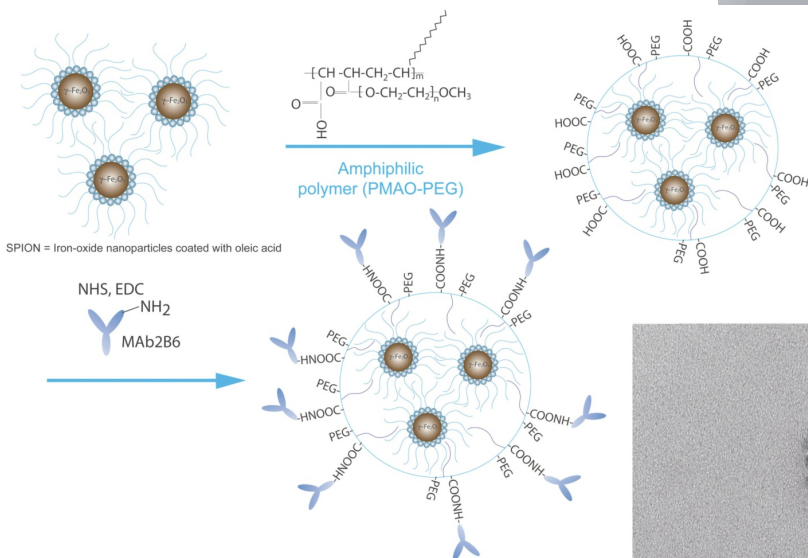
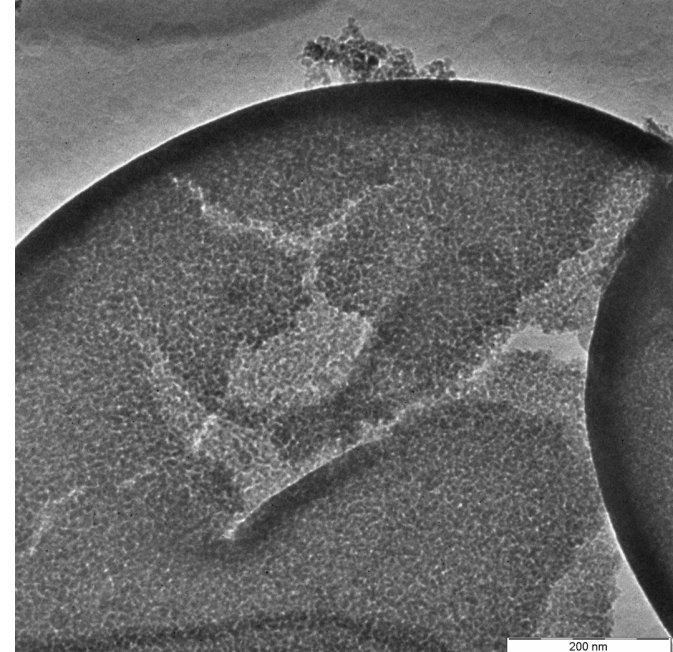
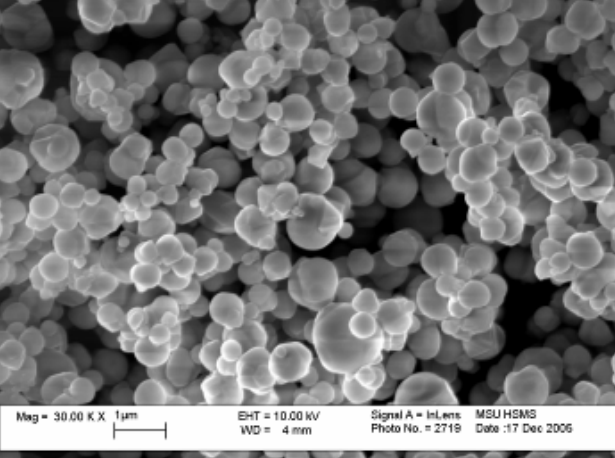
**Mn, Fe, Ni, Cu**

- спинтроника
- магнитная запись
- тераностика
- сверхпроводники



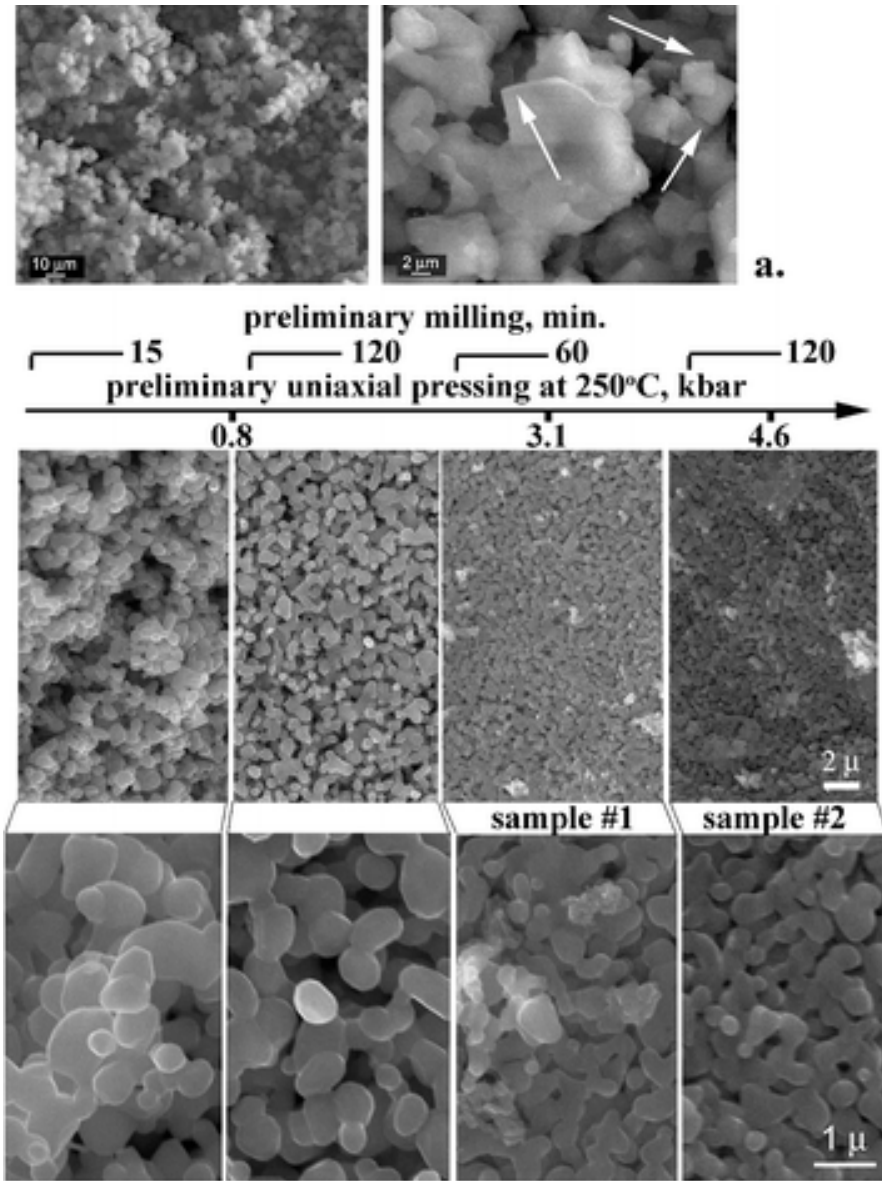
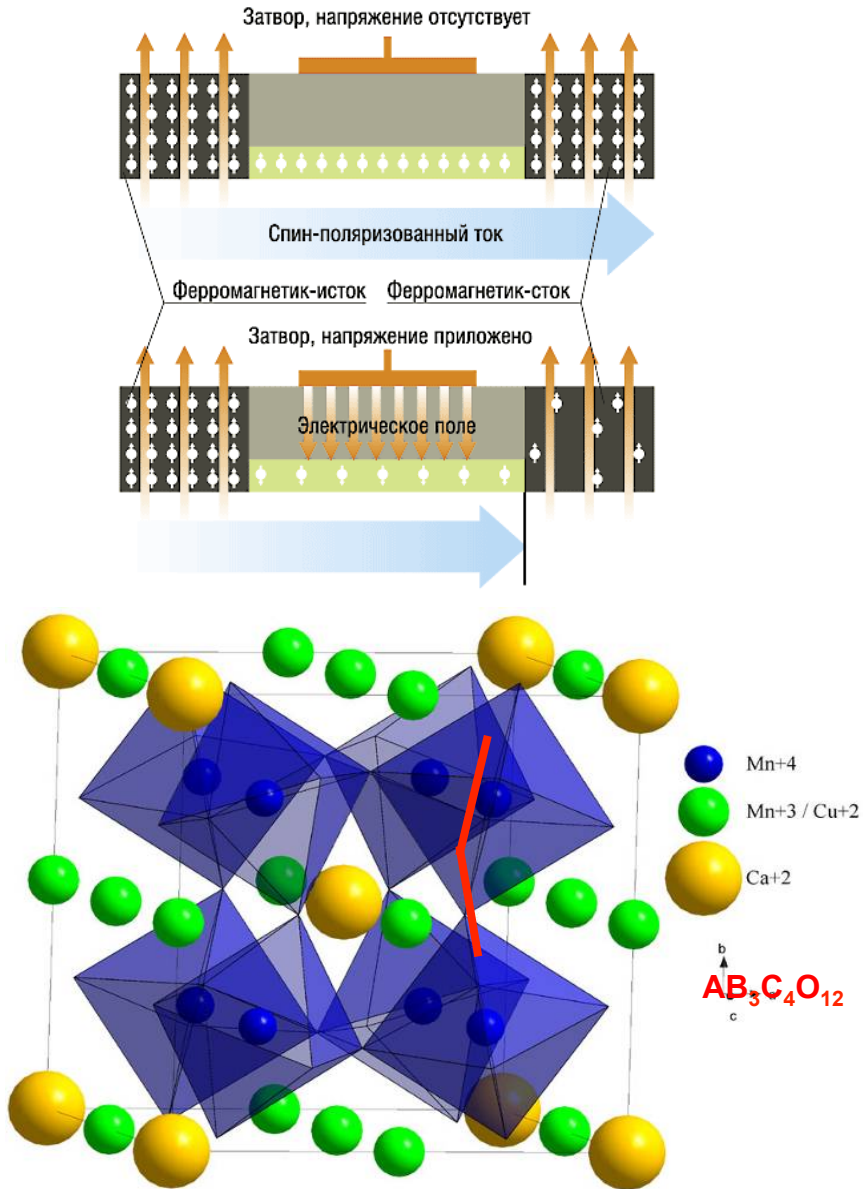


# «Нанобио»



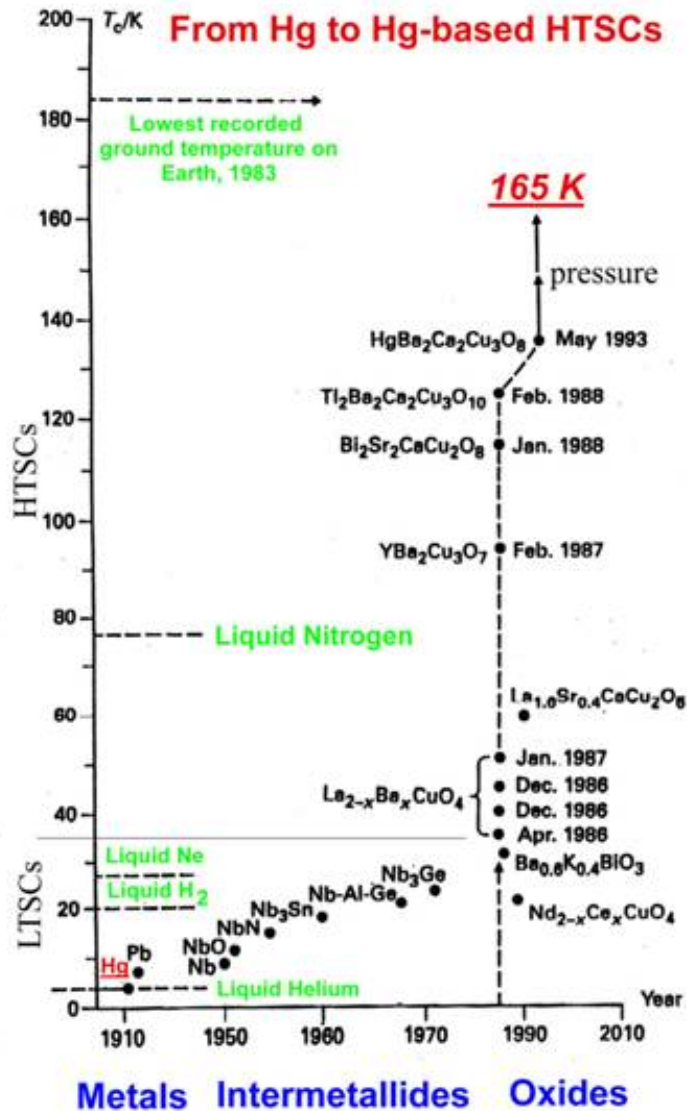
- Малый размер  
⇒ могут проникать в капилляры, ткани и клетки
- Развитая поверхность  
⇒ «контейнеры» для биологически активных в-в  
⇒ частицы неорганических материалов можно сделать нетоксичными  
⇒ свойства частиц зависят от состояния поверхности
- Необычные для свойства – магнитные и оптические

# Купроманганиты для спинтроники



b.

# Открытие ВТСП



E.V. Antipov, S.N. Putulin и др.:

Hg-ВТСП

$T_c \sim 4 + 130 \text{ K}$

“химическая”



J.G. Bednorz, K.A. Muller  
Nobel Prize 1987

ЭВОЛЮЦИЯ

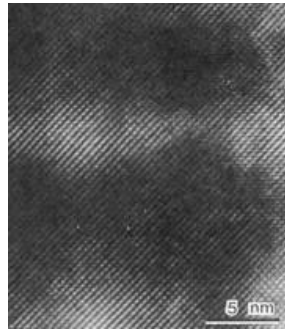
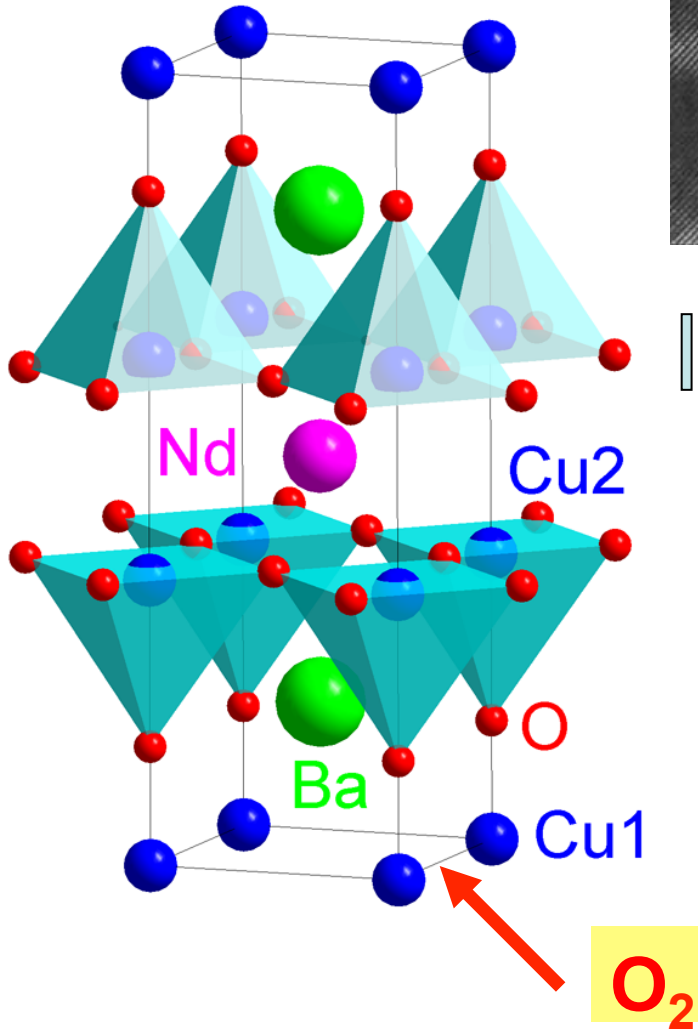


Kamerling Onnes:

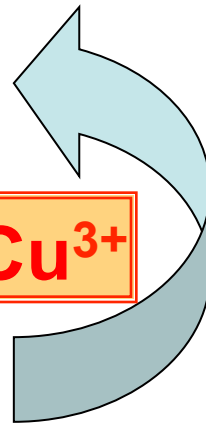
Жидкий He, “плохой металл” Hg

$T_c \sim 4 \text{ K}$

# РЗЭ-бариевые купраты



Cu<sup>3+</sup>



Магнитная левитация (ISTEC)



Выставка ФНМ на Фестивале Науки в МГУ:  
сверхпроводящий поезд

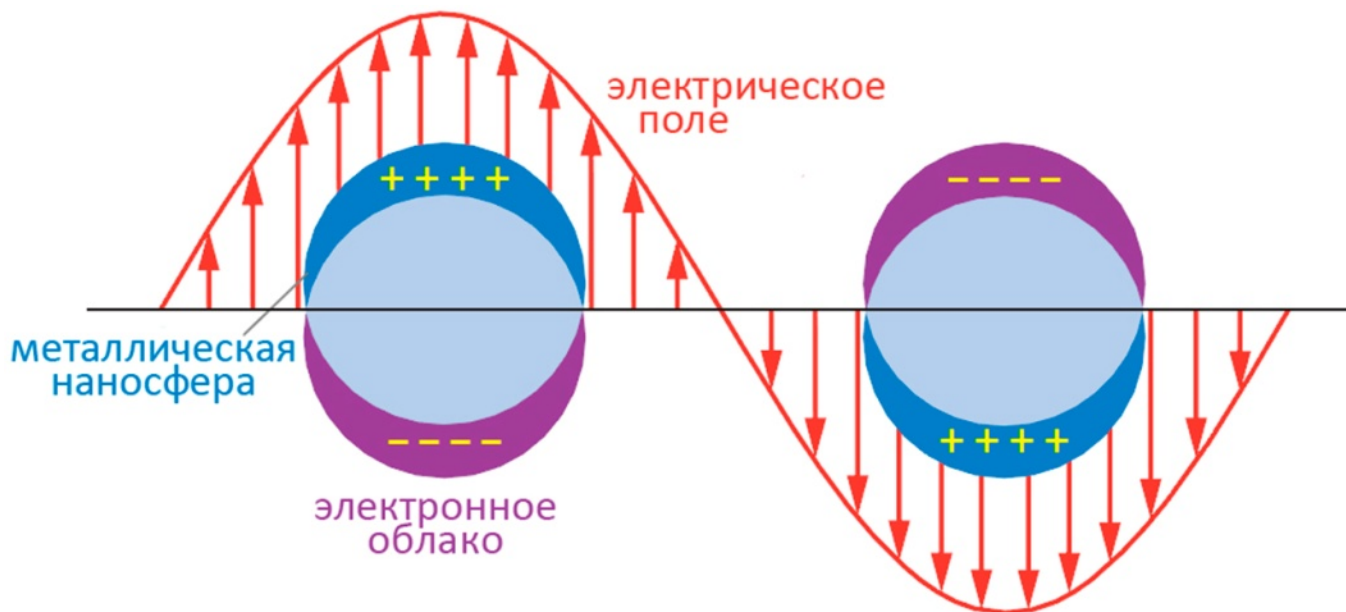
# Элементы плазмоники

**Ag, Au**

-ГКР

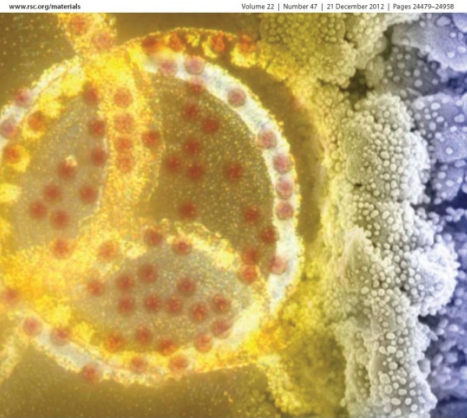
-плазмон – катализируемые реакции

-сенсоры



# Плазмонные наночастицы

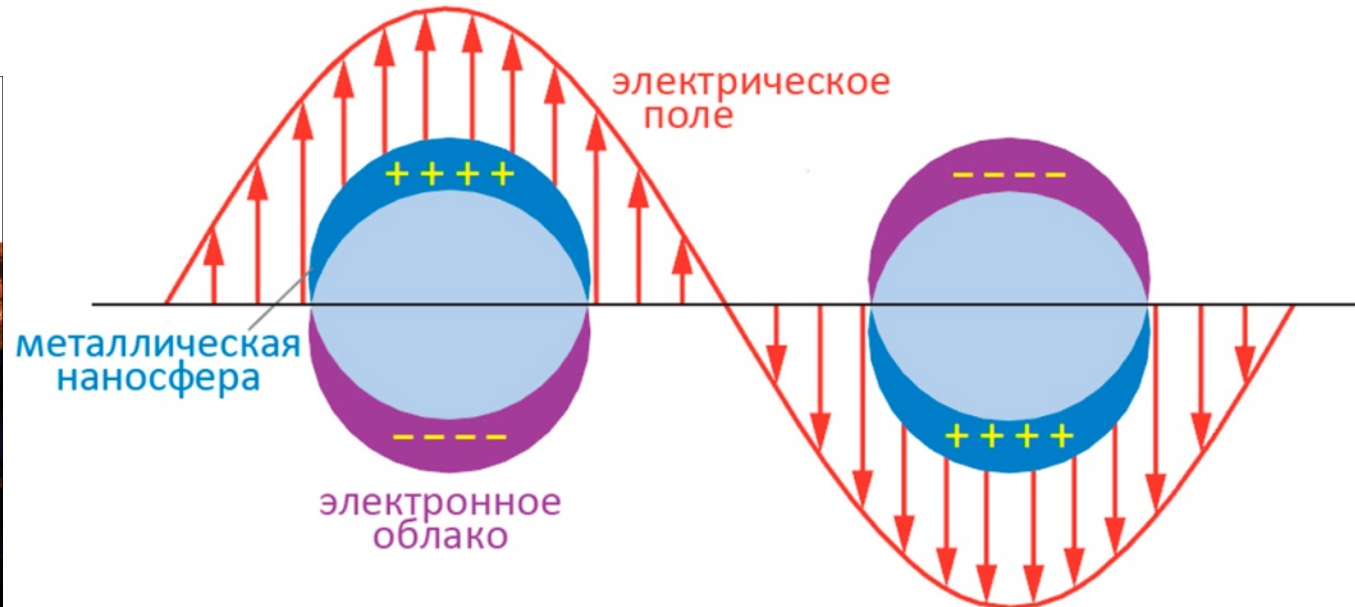
Journal of  
Materials Chemistry



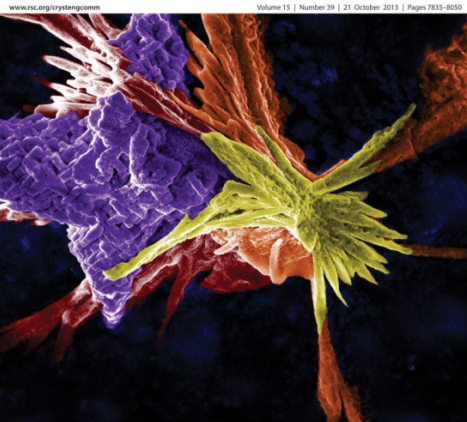
www.rsc.org/materials  
Volume 22 | Number 47 | 21 December 2012 | Pages 2479-2498

RSC Publishing  
PAPER  
Eugene A. Cooldin et al.  
Plasmonic nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor  
doi:10.1039/c2jm31224g

IA																	VIIIA
H																	He
	IIA											IIIA	IVA	VA	VI	VIIA	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIII			IB	IIIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



CrystEngComm

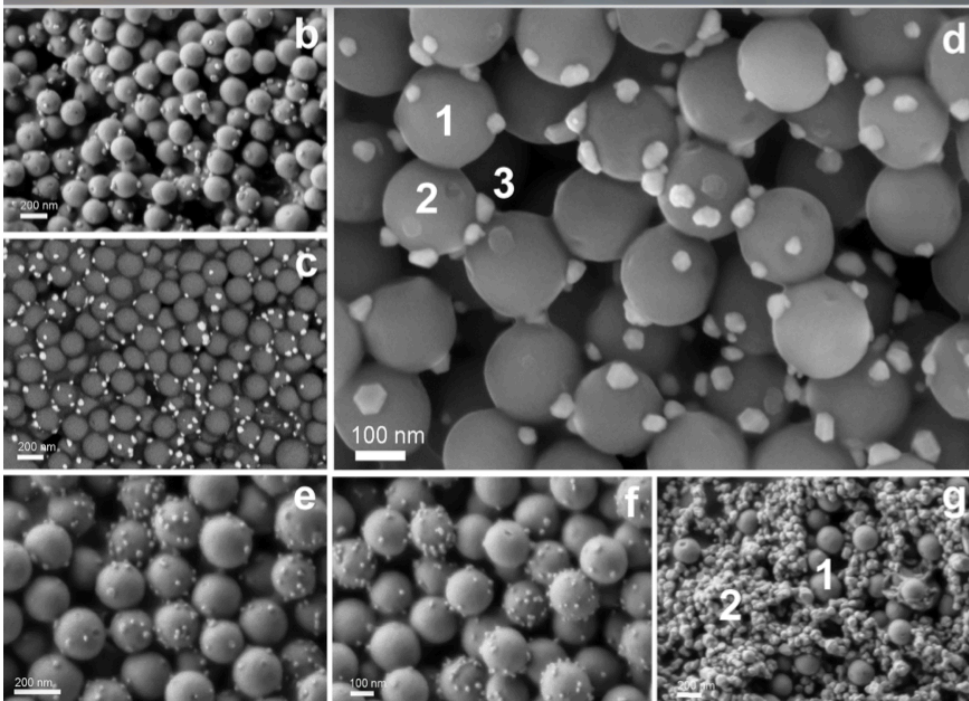
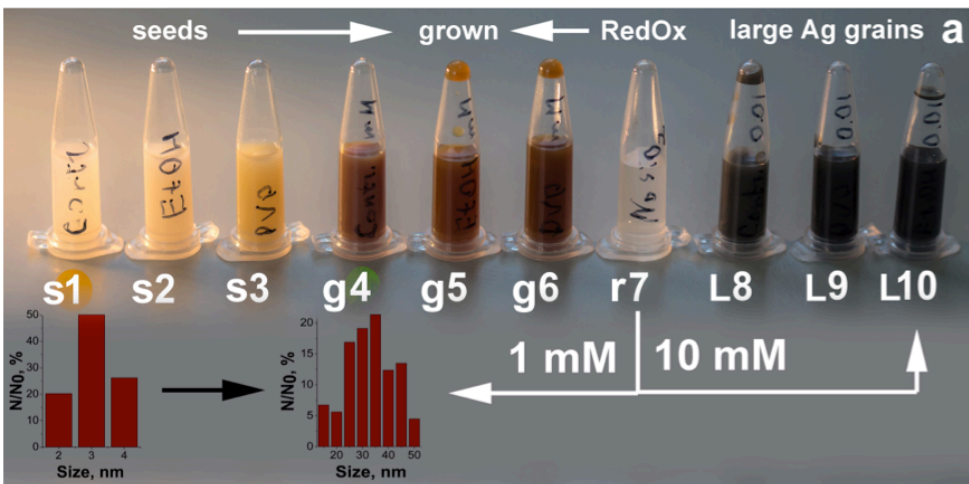


www.rsc.org/crystengcomm  
Volume 15 | Number 39 | 21 October 2013 | Pages 7835-8050

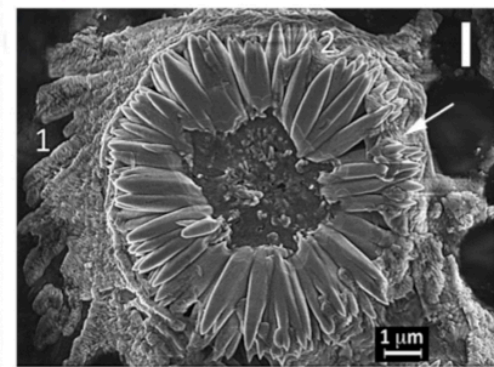
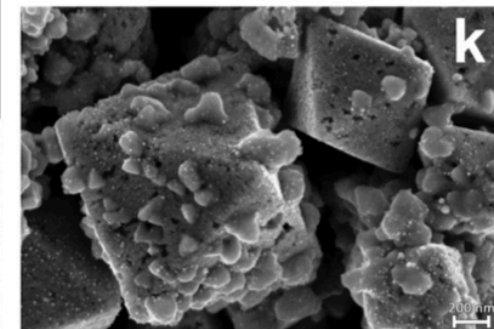
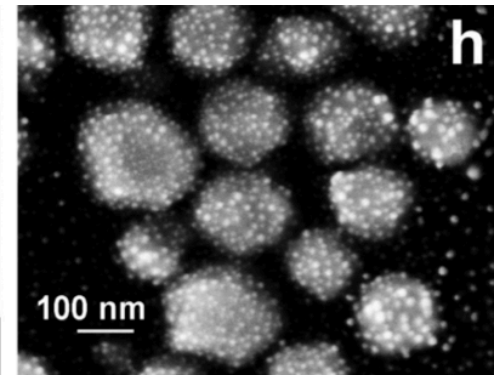
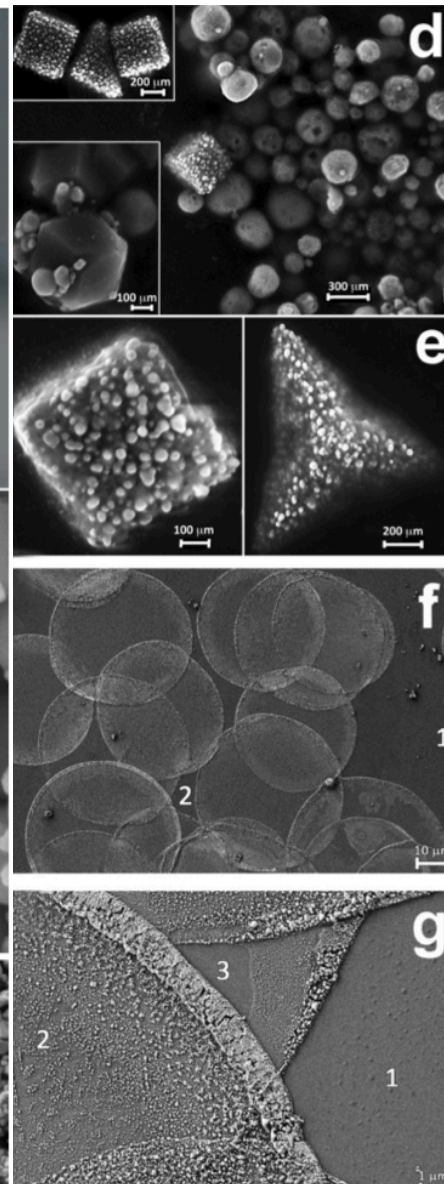
RSC Publishing  
COVER ARTICLE  
Semenova et al.  
Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis

# Плазмонные наноструктуры

## Коллойдосомы

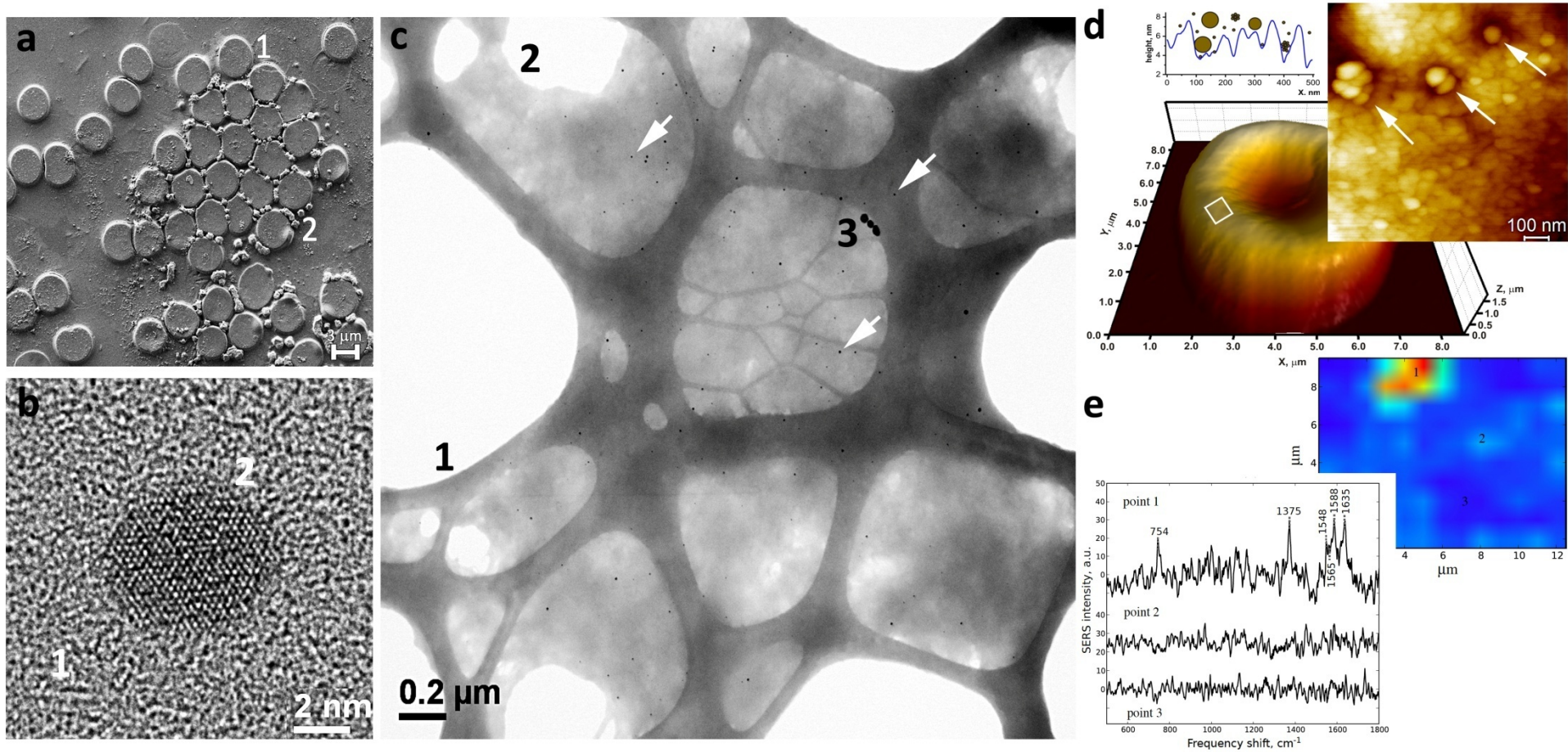


## USSR (ultrasonic silver rain)

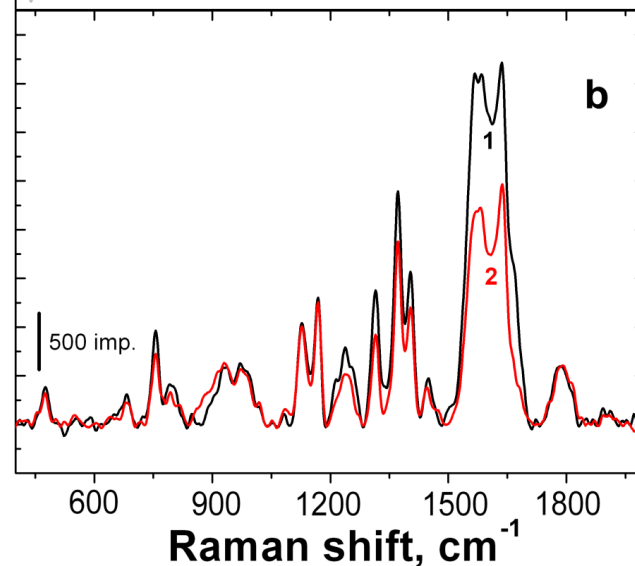
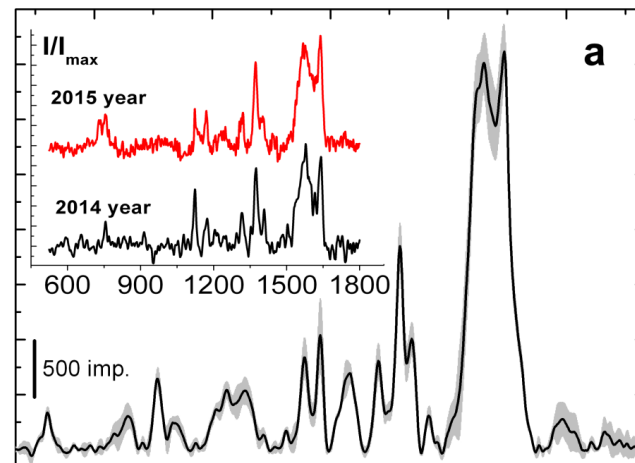
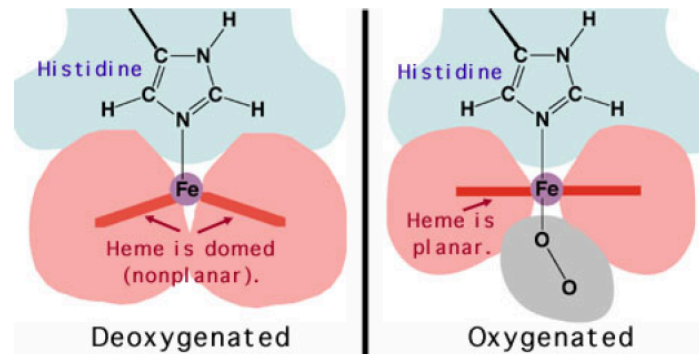
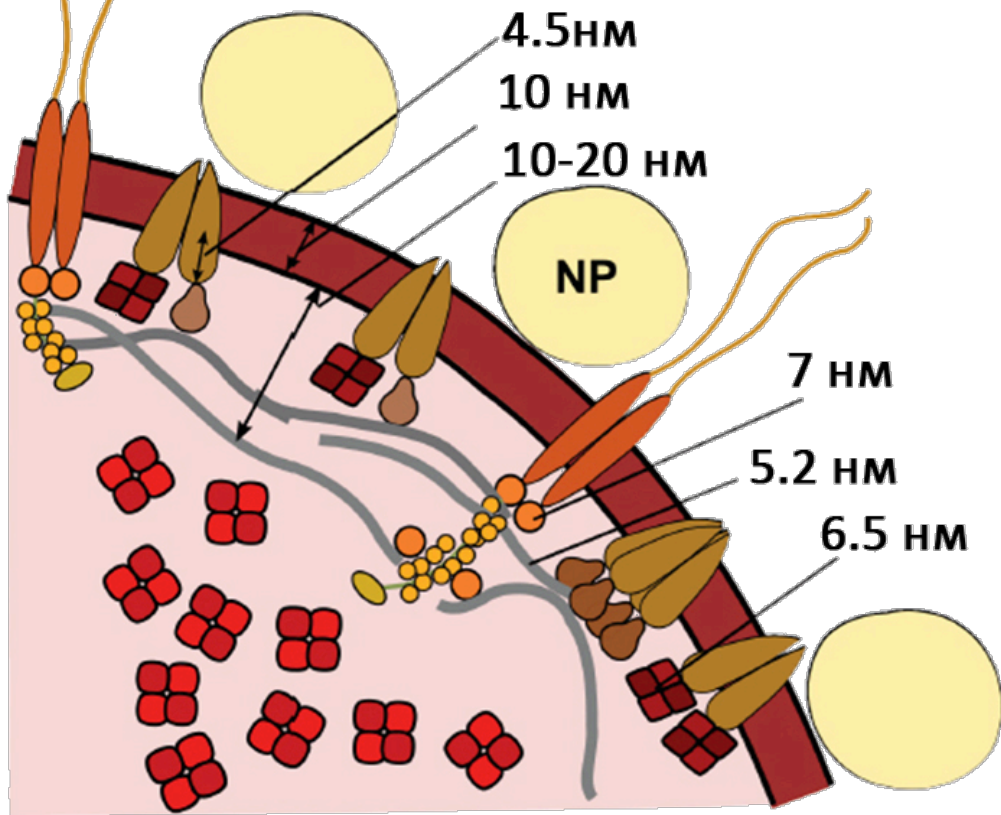




# Серебро и клеточная мембрана



# Кровь людей

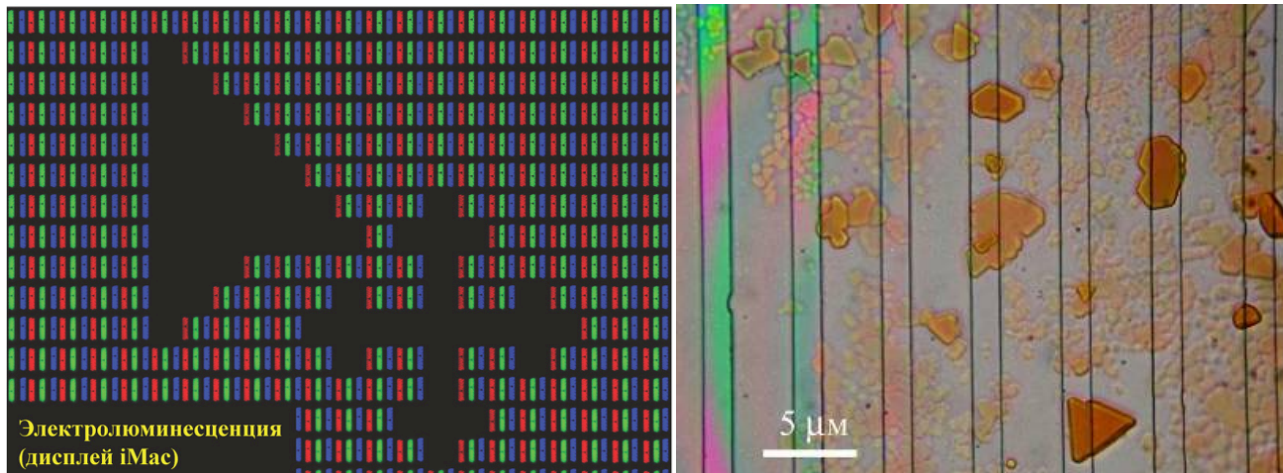


- NP Наночастица
- Гб<sub>мс</sub>
- Гб<sub>цит</sub>
- АЕ1 обменник (белок полосы 3)
- Анкирин
- Гликофорин
- Белок полосы 4.1 Актин, тропомиозин, тропомодулин
- Спектрин

# Элементы информационных технологий

**Fe, Ni, La (Zn, Se, Te, As...)**

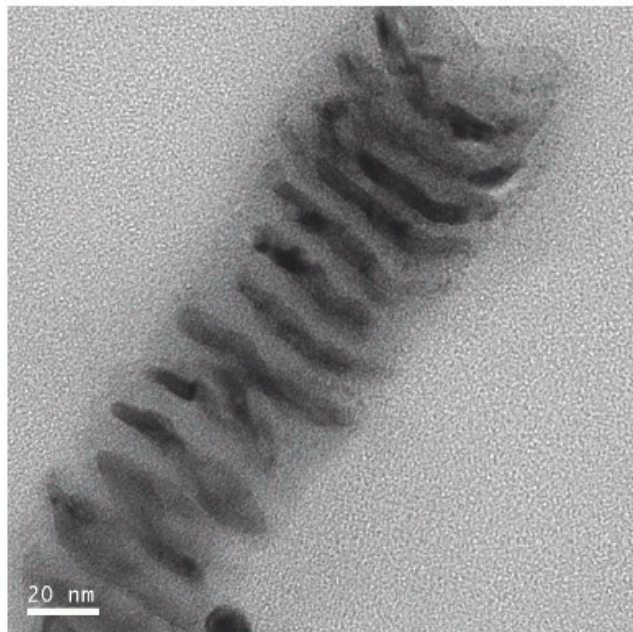
- запись информации
- обработка информации
- передача информации
- отображение информации



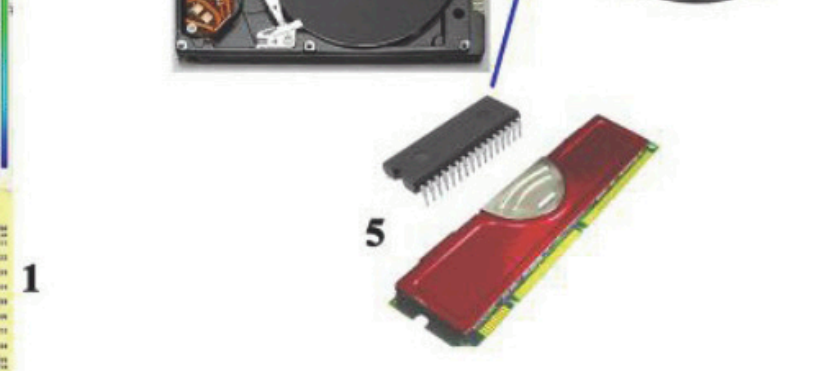
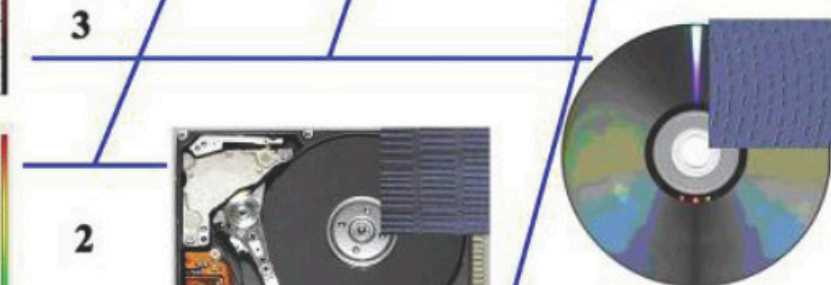
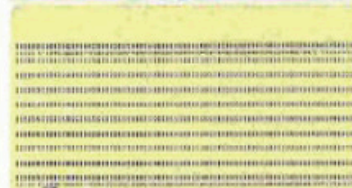
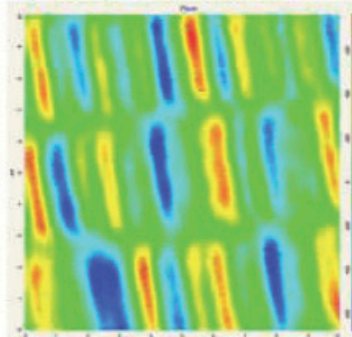
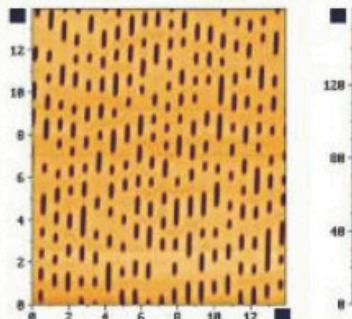
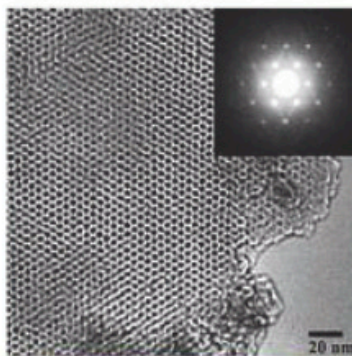
# Информационные технологии и наноэлектроника

Нанопроволока Fe в мезопористом SiO<sub>2</sub>

Сверхвысокая плотность записи информации (1-10 Тбит/кв.дюйм)



Композитная магнитная нанопроволока (электроосаждение в порах анодированного алюминия)



1

2

3

5

(импакт-фактор в 2016 г. – 38.9)

# Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics

Alexander A. Bessonov<sup>1\*</sup>, Marina N. Kirikova<sup>1</sup>, Dmitrii I. Petukhov<sup>1,2</sup>, Mark Allen<sup>3</sup>, Tapani Ryhänen<sup>3</sup> and Marc J. A. Bailey<sup>1</sup>

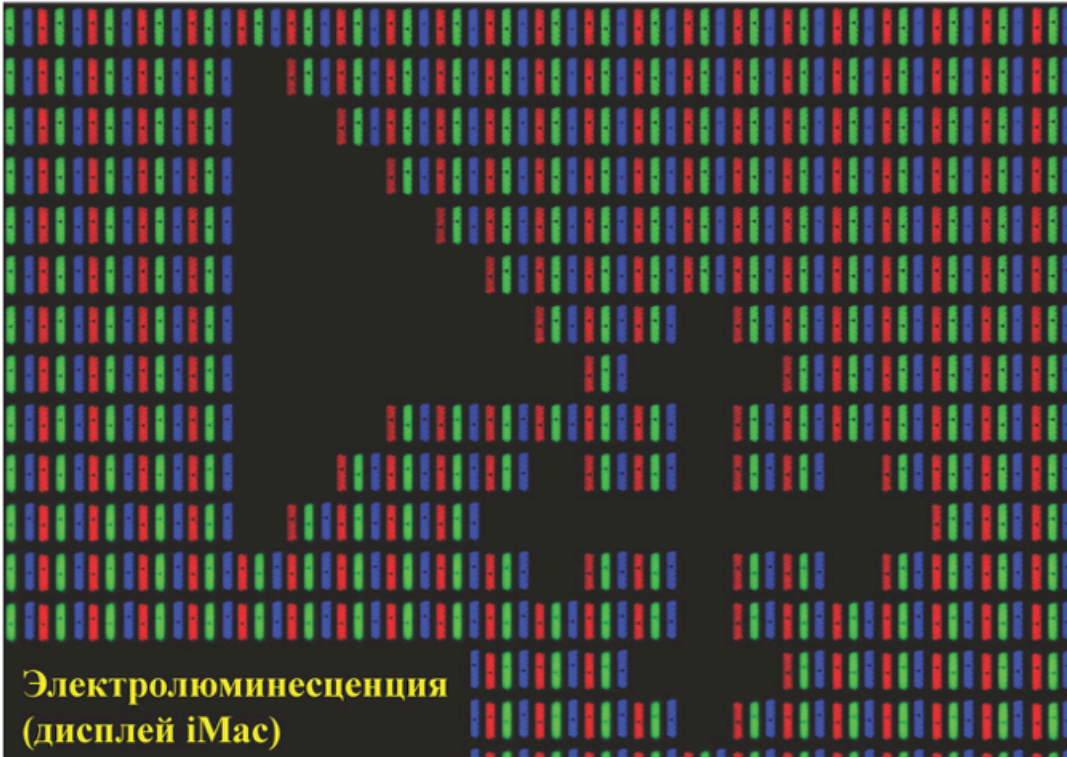
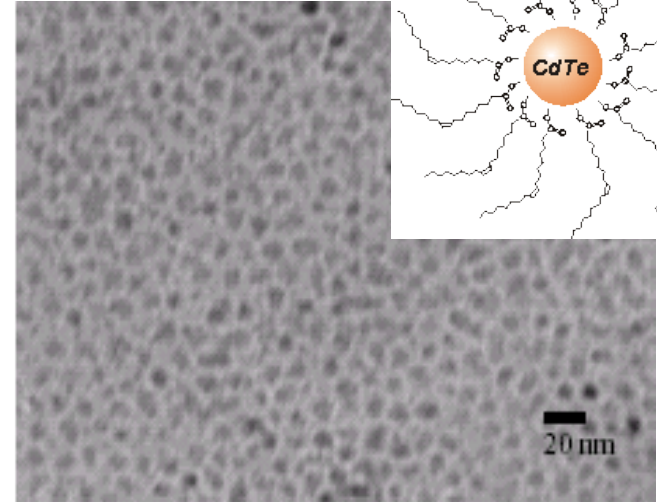
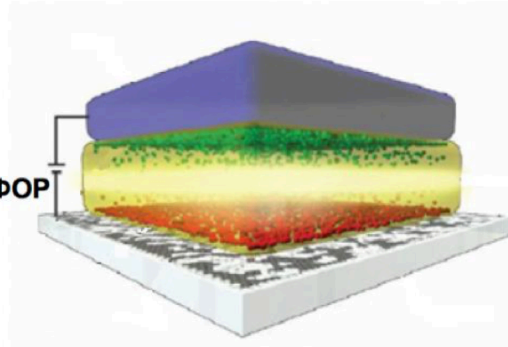
Впервые получены структуры со свойствами гибкого **мемристора** из материала на основе слоистого дисульфида молибдена и слоистого дисульфида вольфрама (**мемристор** — это особое устройство с эффектом памяти, способное хранить информацию о приложенном напряжении и протекающем через него токе, изменяя электрическое сопротивление).



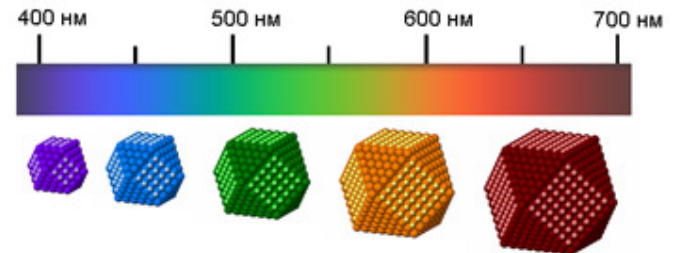
# Квантовые точки



Катод  
ETL  
ЛЮМИНОФОР  
HTL  
Анод



Электролюминесценция  
(дисплей iMac)



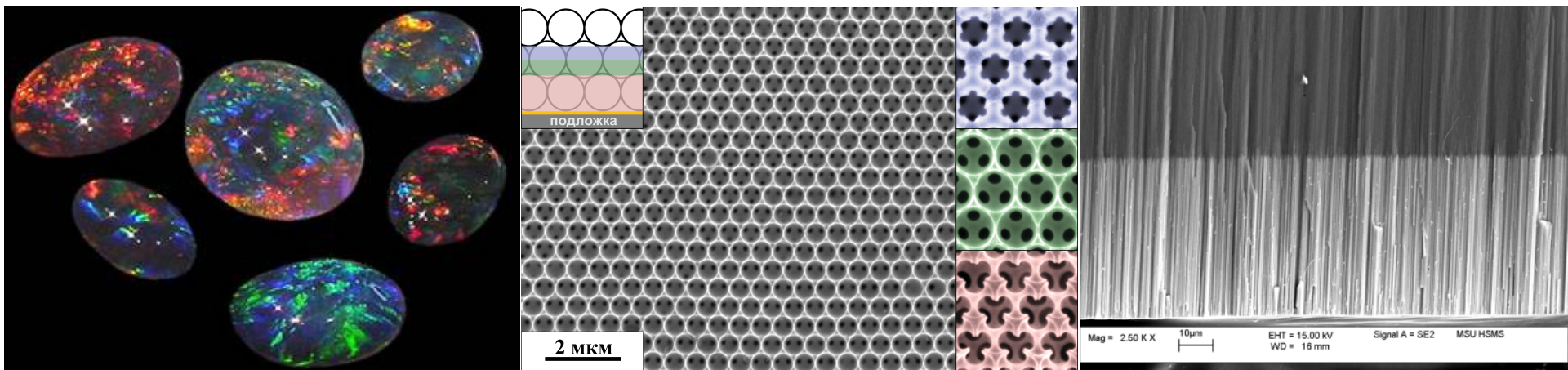


Выставка ФНМ на Фестивале Науки в МГУ:  
люминесцентная защита документов.

# Элементы для темплатного синтеза и самосборки

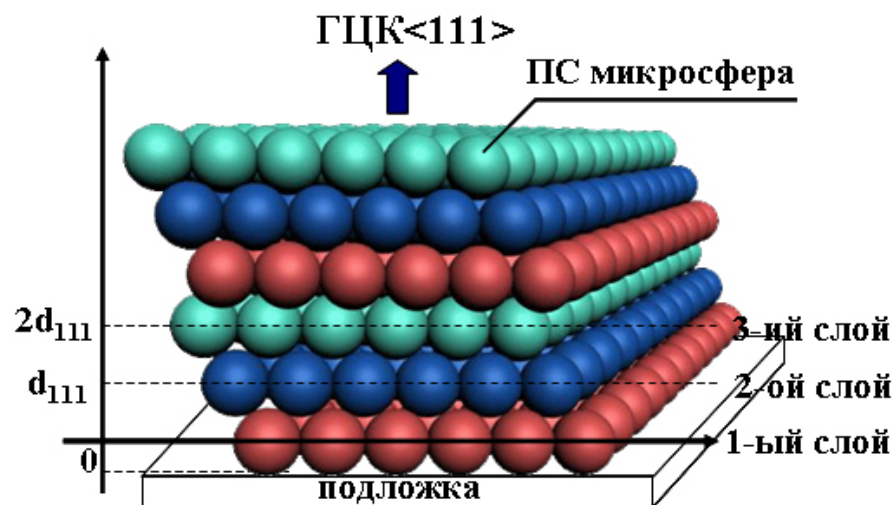
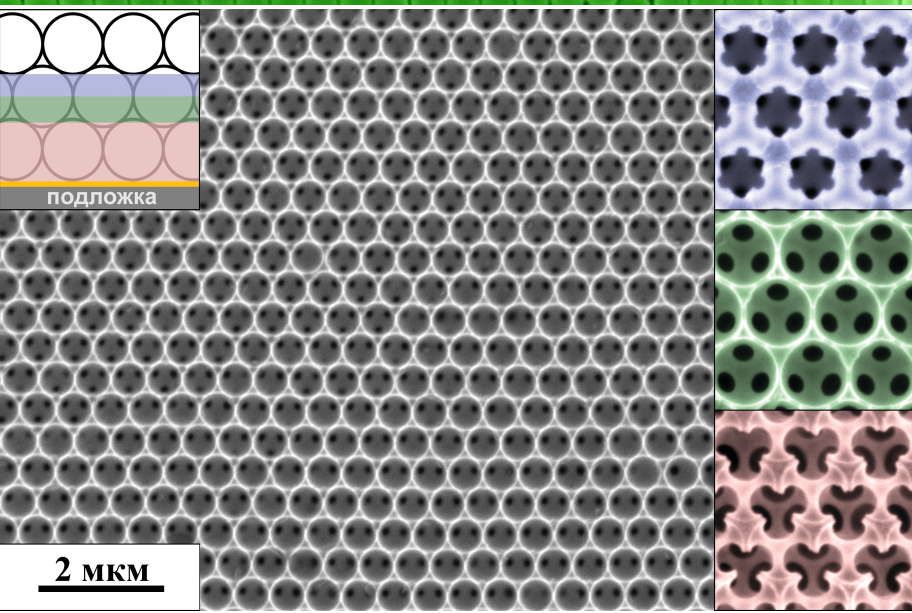
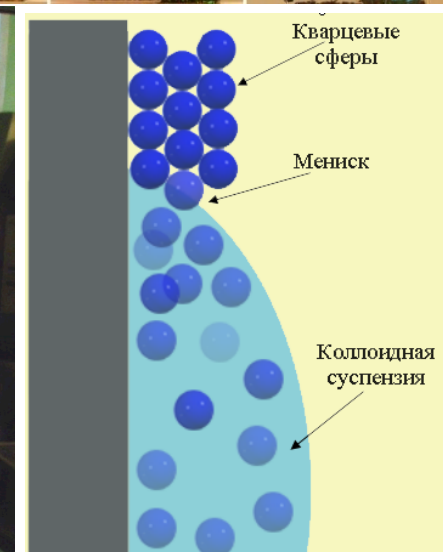
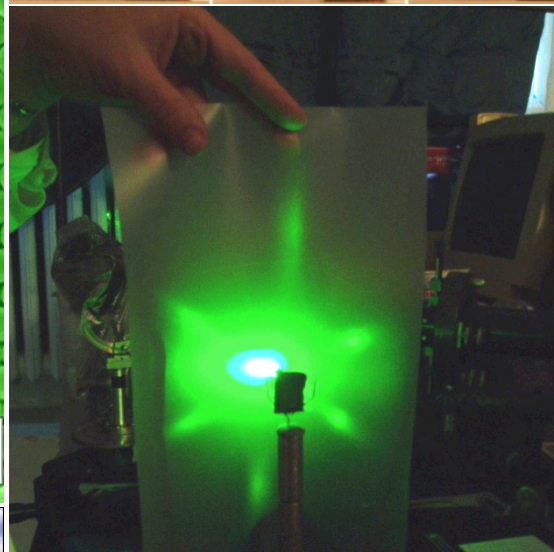
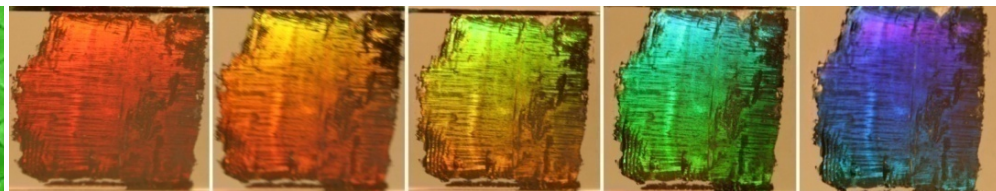
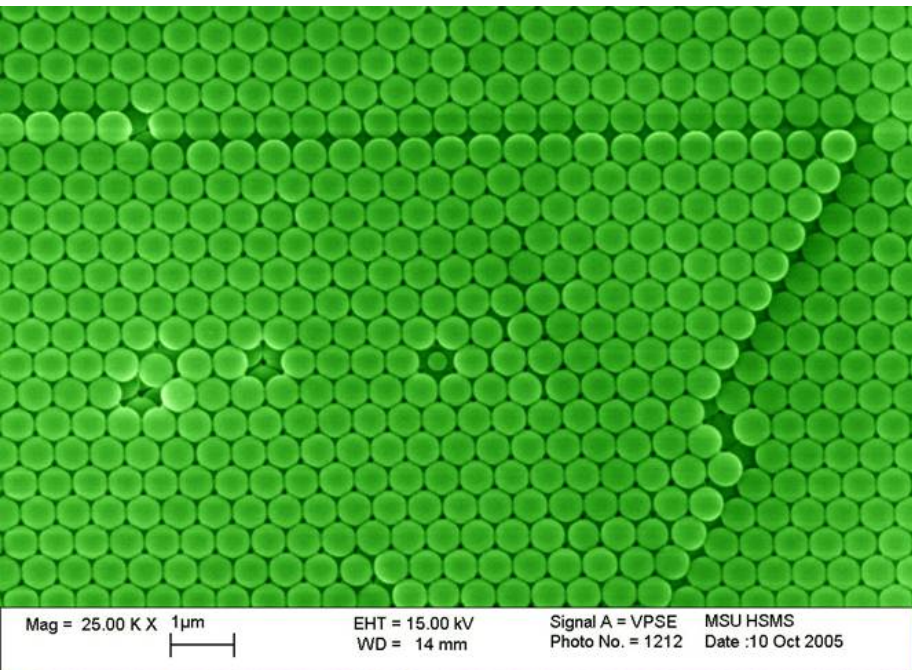
**Al, Si**

- дизайн микро – нано – композитов
- мезопористые материалы
- микропористые матрицы – темплаты
- фотоннокристаллические системы





# Фотоника



# Функциональные наноматериалы



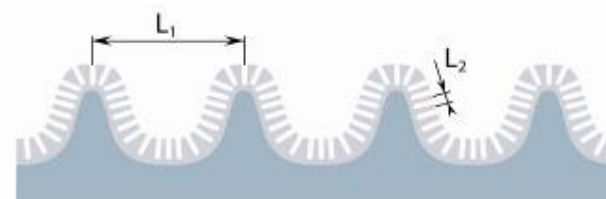
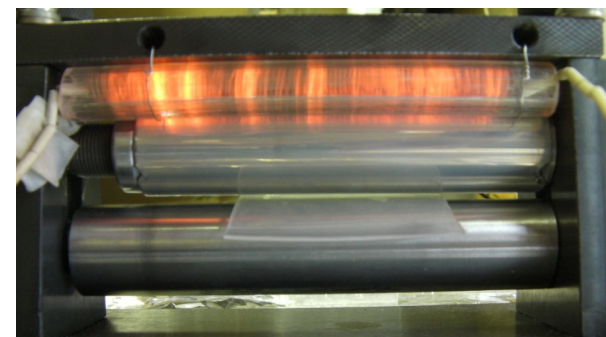
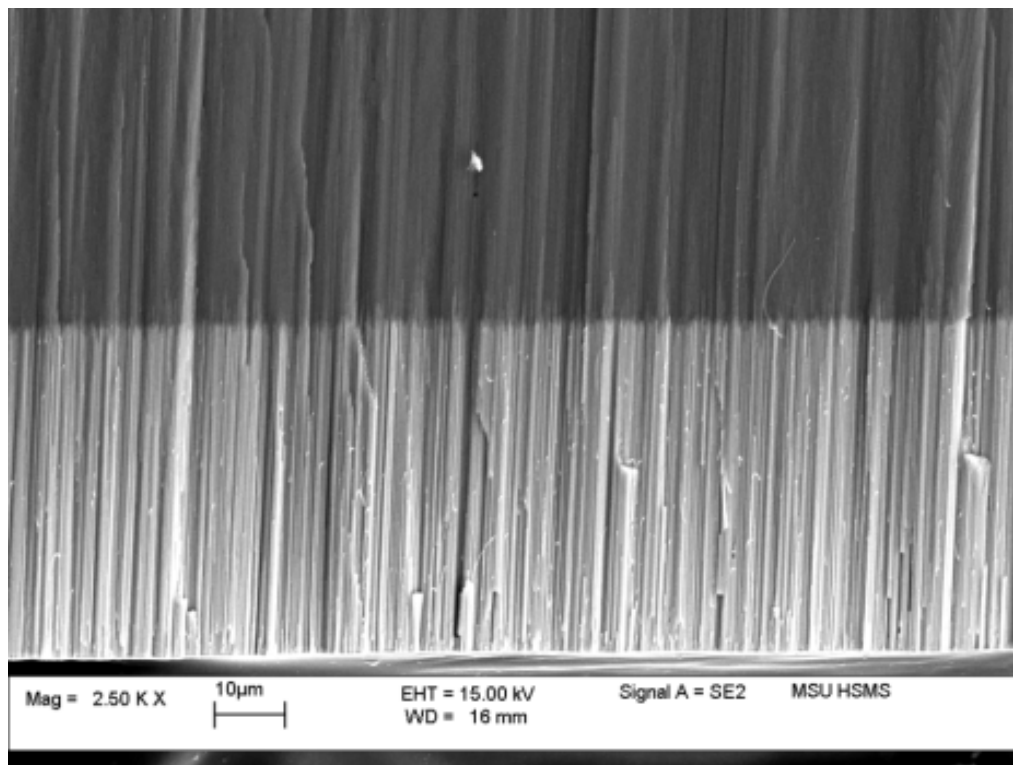
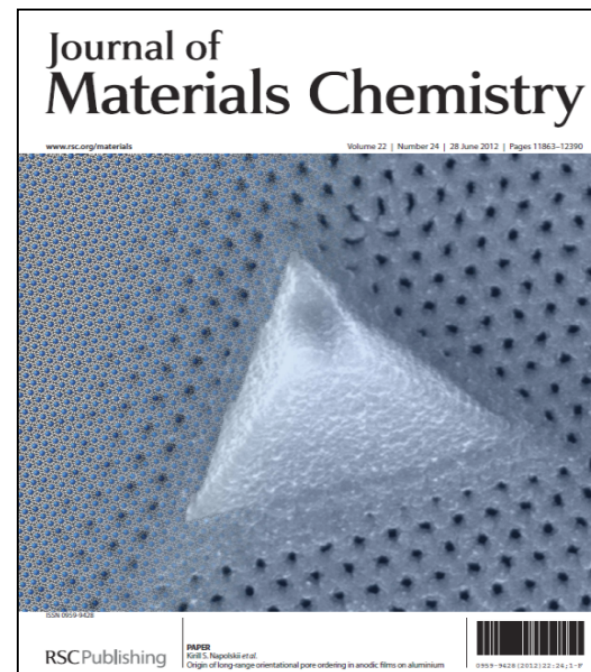
Член – корр.,  
д.х.н. А.В.Лукашин



Доц., к.х.н.  
А.А.Елисейев



В.н.с., к.х.н.  
К.С.Напольский





Выставка ФНМ на Фестивале Науки в МГУ:  
фильтрация кока – колы через микропористые  
керамические мембраны.

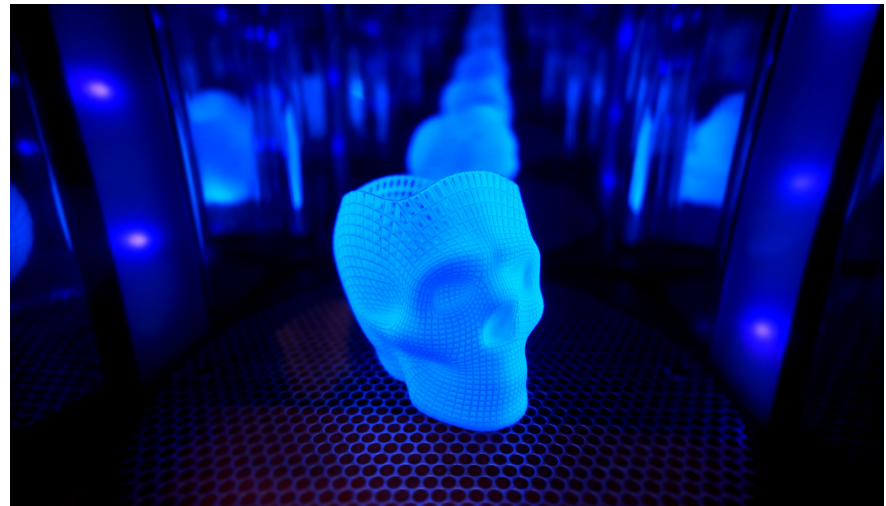
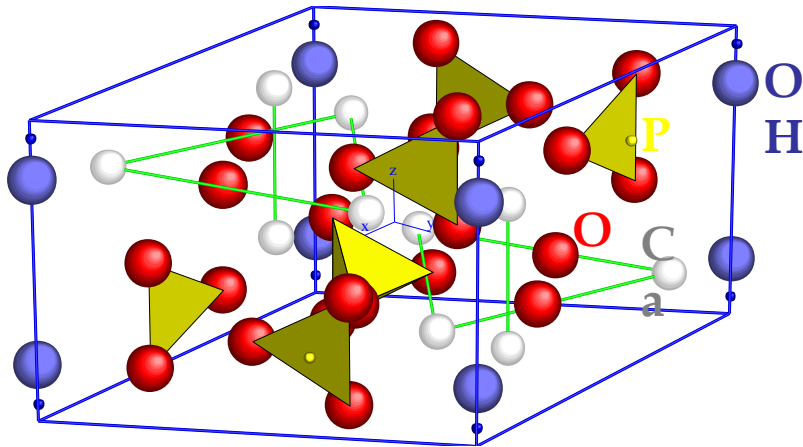
# Элементы здоровья

**Р**

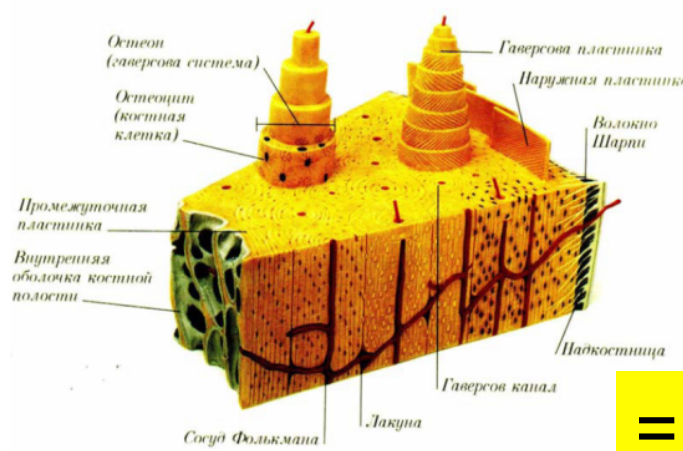
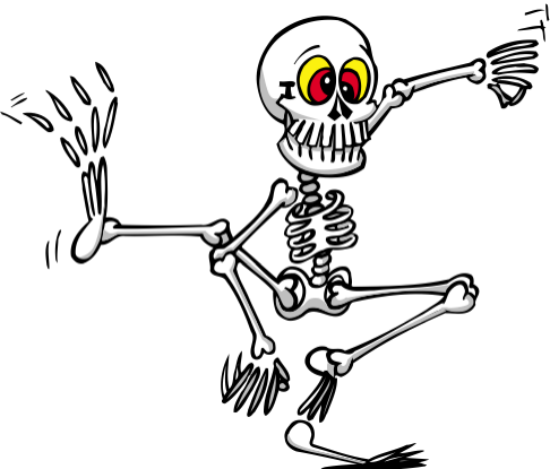
-биокерамика

-аддитивные технологии

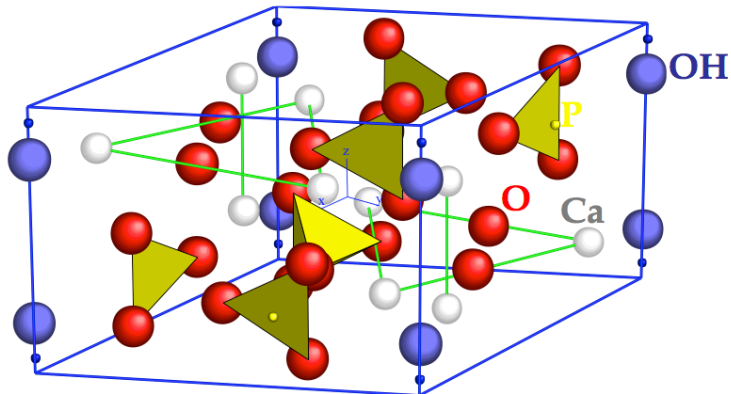
-медицина



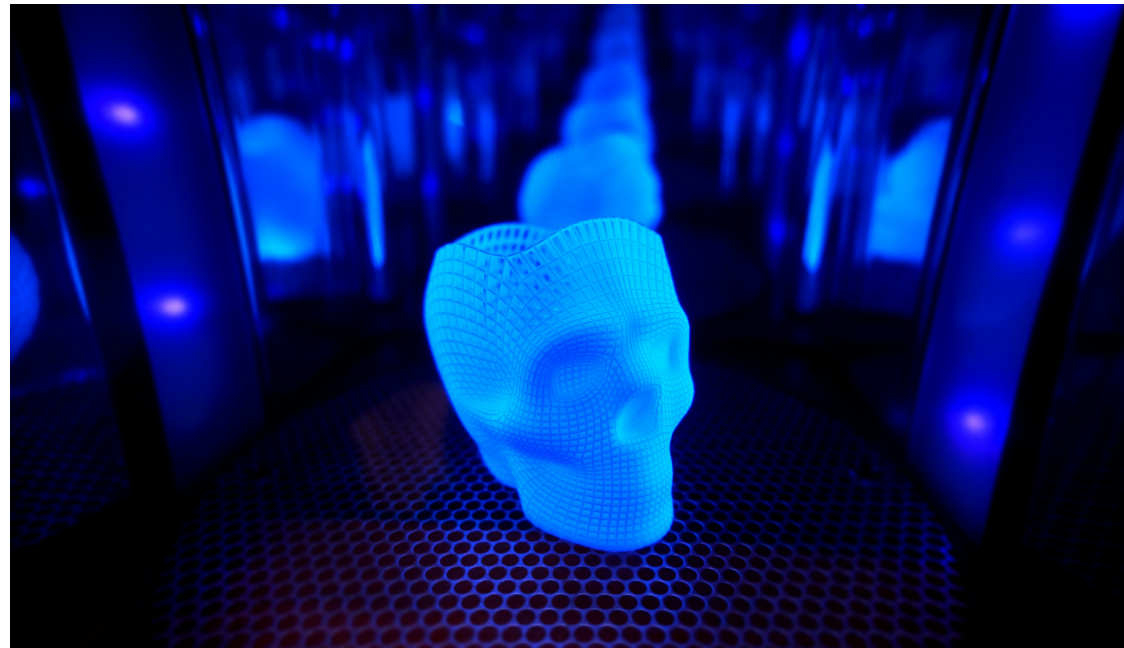
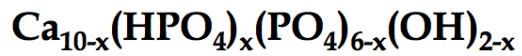
# «Мягкая химия» биоматериалов



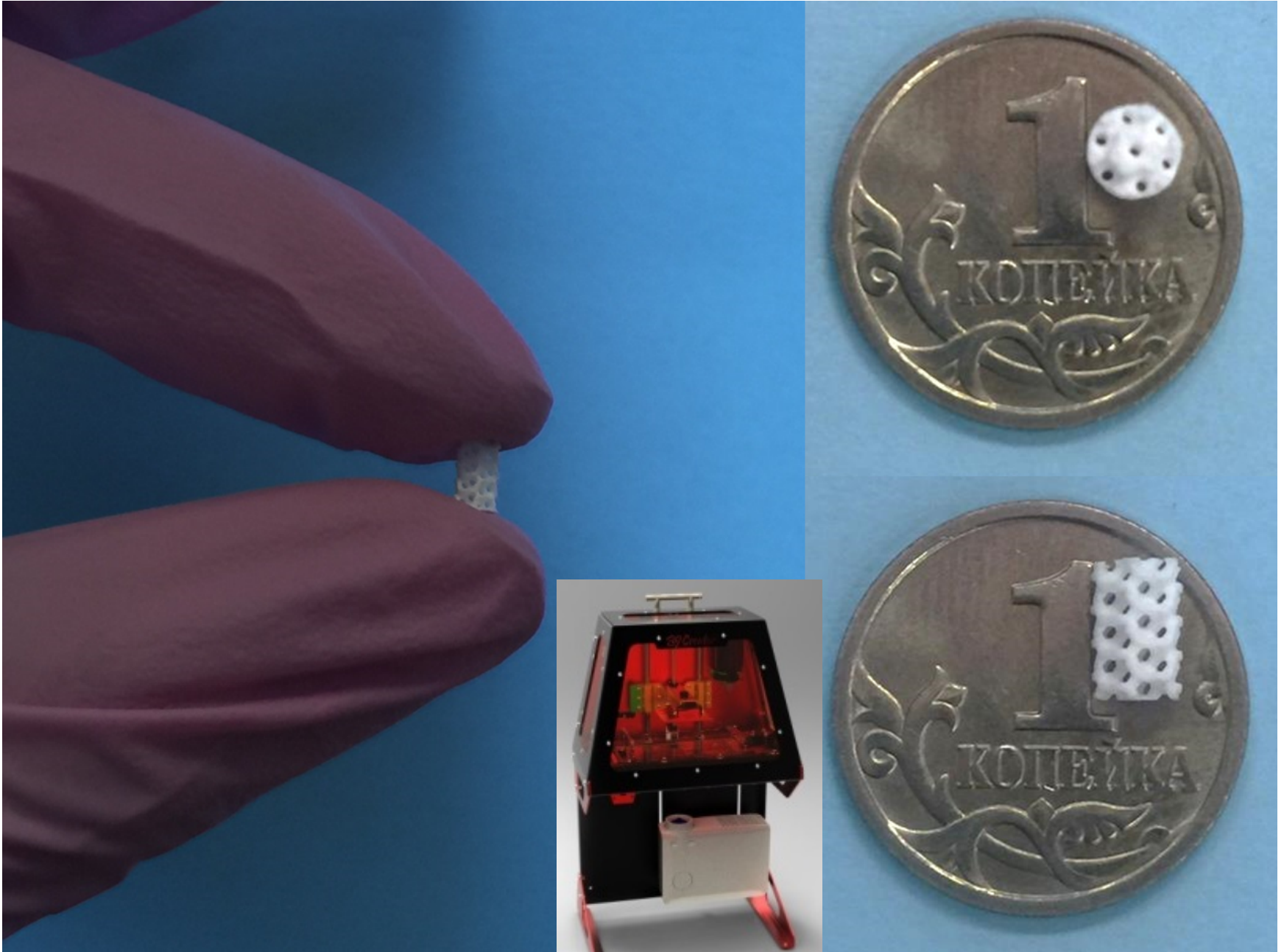
=10



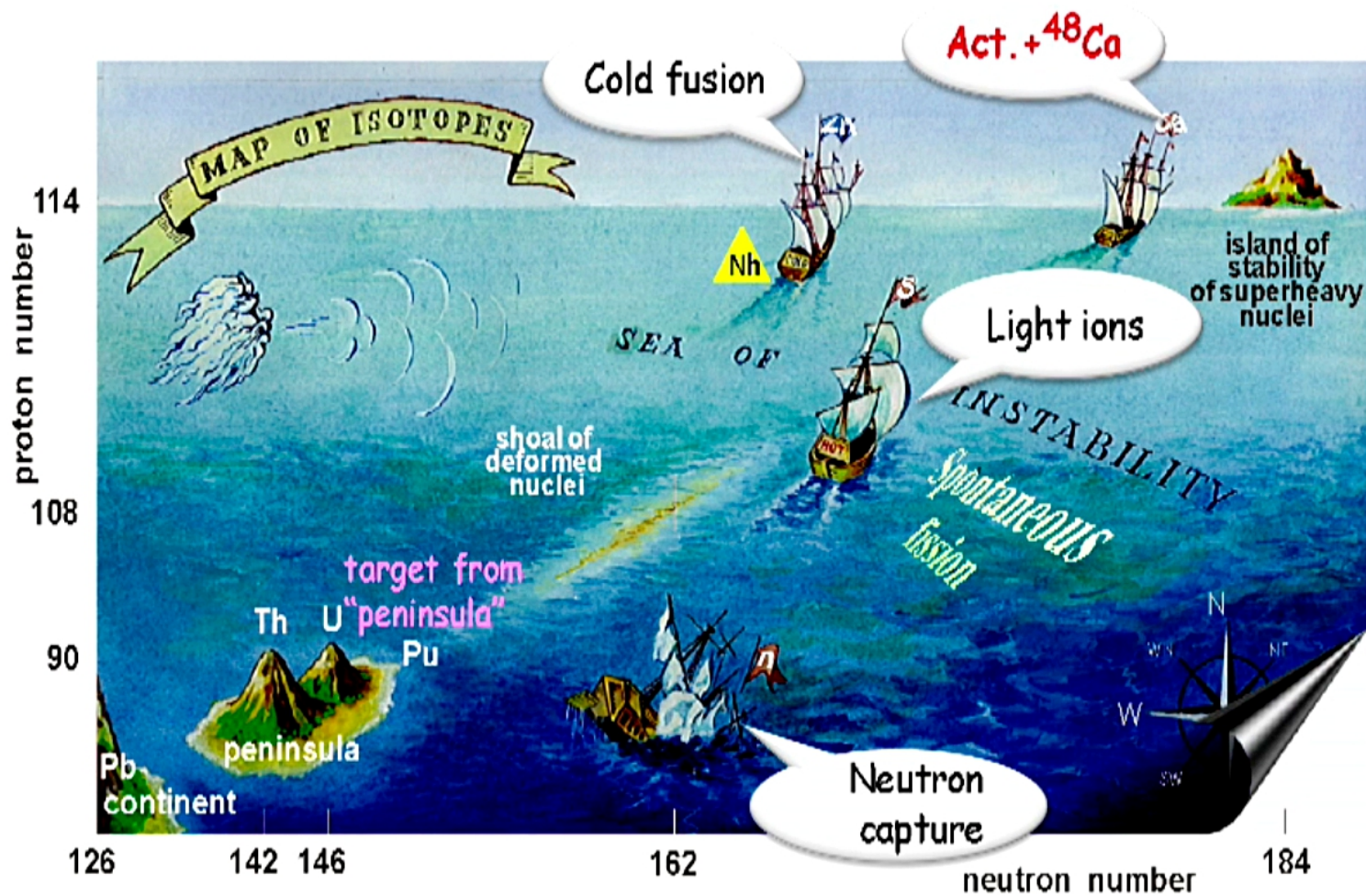
$P6_3/m$   $a = 9.422 \text{ \AA}$   
 $c = 6.880 \text{ \AA}$



# 3D-печать остеокондуктивной биокерамики



# Reactions of synthesis



Yuri Oganessian. IYPT Opening, Jan.29, 2019, UNESCO, Paris



# Материалы подготовлены:

- В.И. Путляев, Т.В. Сафронова, П.В. Евдокимов, Е.С. Климашина, Я.Ю Филиппов, А.В. Кнотько, А.В. Гаршев
- Е.А.Гудилин, А.А.Семенова, А.Б.Тарасов, А.Ю.Поляков, Н.П.Шленская
- Н.А.Браже, Г.В.Максимов
- Д.М.Иткис, А.В.Чертович
- А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, К.С.Напольский
- В.К.Иванов, А.Е.Баранчиков
- Р.Б.Васильев
- С.О.Климонский
  
- *Факультет наук о материалах, лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ*
- *Биологический факультет МГУ*
- *Физический факультет МГУ*
- *ИМЕТ РАН*
- *ИОНХ РАН*