

---

**СВОБОДНАЯ ТРИБУНА**

---

УДК 620.22(082):629.78.546.74

DOI: 10.15372/KhUR2019128

**Физико-химический наноробот в нанотехнологии**Р. А. БУЯНОВ<sup>1</sup>, И. В. МИШАКОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: buyanov@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск (Россия)

(Поступила 14.11.18; после доработки 02.04.19)

**Аннотация**

В рамках методологии познания устройства и закономерностей функционирования наноразмерного мира предложен феномен, получивший название “физико-химический наноразмерный робот” (ФХНР). Его предназначение состоит в изучении и организации нанотехнологий производства новых веществ и материалов. Предложена, научно обоснована и реализована в виде действующей модели система, которая обладает набором функций, способных выполнять работу ФХНР. Такой моделью стала нанодисперсная поликристаллическая частица Ni, одного из металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni). Изучены условия, при которых эти частицы обладают множеством активных функций разной природы, способных управлять нанотехнологиями производства новых веществ и материалов. Расшифрован многостадийный механизм действия ФХНР в нанотехнологиях синтеза материалов разного назначения. Сформулированы научные основы организации новых ФХНР и дан краткий обзор уже охарактеризованных нанотехнологий с участием ФХНР. Разработана базовая модель наносистемы ФХНР, позволяющая управлять технологией и ассортиментом нанопродуктов.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, синтез, физика, химия, металлы, твердые растворы, нанороботы, механизмы, карбиды, термодинамика

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В конце XX века наука претерпела в своем развитии подобие бифуркации. Перед ней открылась обширная область знаний – наноразмерный мир. Его специфика и многообразие пока не оформились в адекватные программы НИР по приоритетным направлениям. Но уже возникла специфическая проблема. Оказалось, что традиционные методы и методология познания законов бытия макромира, сама философия

их восприятия в ряде случаев не адаптировались к процессам познания наномира.

Между этими мирами проходит граница, на которой терминология и понятия не всегда идентичны. Здесь отметим замечательную книгу “Нанотехнология. Азбука для всех” [1]. В ней исчерпывающе и профессионально дан обзор всего спектра идей и тенденций развития этой молодой области науки.

В данной статье обсуждаются результаты изучения нового объекта, возникшего в среде

науки о наноразмерном мире. Этот объект был назван “нанороботом” [1, с. 204].

## 2. КОРОТКО О НАНОРОБОТАХ СЕГОДНЯ

Понятие “нанороботы” вошло в науку вместе с приставкой “нано”. Ему немногим более тридцати лет и оно еще находится в зачаточном состоянии. Поэтому здесь мы лишь коротко опишем наши оценки и ожидания в этом разделе науки.

Изначально такая “машина” представляла собой почти фантастическое творение рук человеческих. Предполагалось, что эта машина-робот с функциональной структурой будет создаваться путем молекулярной сборки и обладать способностью по специальной программе производить из атомов новые поколения функциональных материалов. Такие наноразмерные машины-роботы получили название “молекулярные роботы” (МР).

Сама идея создания МР завораживает. Но ее реализация наталкивается на огромные трудности и затраты. Предполагается, что МР будет создан человеком. Однако на уровне развития современной цивилизации суммарные затраты на создание таких машин окажутся на много порядков выше, чем ценность произведенной ими продукции. Как известно, подковать блоху удалось лишь сказочному умельцу – Левше.

Трудности в создании МР побудили нас искать альтернативный вариант решения проблемы. И он был найден. Мы предположили, что природа в своем бесконечном многообразии сама создаст функциональные структуры, управляющие нанотехнологиями. При этом особо отметим, что в своих творениях она стремится находить самые простые решения. Отсюда и выражение: “Вся гениальность – в простоте”.

К этому времени мы располагали достаточной информацией, которая позволяла нам сформулировать в общих чертах содержание такого робота. Мы представили его в виде системы природного происхождения, обладающей физическими и химическими свойствами (функциями, определяющими тип их взаимодействия со средой). Такую систему мы назвали “физико-химическим нанороботом” (ФХНР).

Из самого замысла и назначения ФХНР следует, что диапазон его производственных возможностей определяется когерентным набором функций, вовлекаемых в управление нанотехнологиями. Особо отметим принципиальное отличие ФХНР от МР в природе их функций.

Однако все эти рассуждения правомерны при одном условии: лучше начинать поисковую

работу, ориентируясь на ошибочную гипотезу, чем пытаться искать истину методом тыка без какой-либо ориентации.

## 3. ОТ ГИПОТЕЗЫ И ДЕДУКТИВНОГО ОБРАЗА К РЕАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ФХНР

В этом разделе обсуждаются результаты НИР, доказывающие, что гипотеза о природе и структуре ФХНР подтвердилась и стала реальным объектом для более глубокого изучения.

Само понятие “наноробот” могло возникнуть лишь после того, как приставка “нано” обрела в науке право гражданства. А до такого события с начала 1960-х годов в планах НИР Института катализа СО АН СССР появилась углеродная тематика.

Это объясняется открытием неизвестных ранее форм углерода со многими полезными свойствами и разными кристаллографическими и морфологическими характеристиками.

Основная цель работ ряда зарубежных коллективов ученых была направлена на эмпирический подбор способов получения углеродных продуктов. Велись и работы по созданию технологий производства и модельных установок по получению таких продуктов.

Отличительной особенностью работ в Институте катализа была их нацеленность на изучение механизма каталитического синтеза углеродных материалов и способов управления такими технологиями.

В 1952 г. были опубликованы результаты изучения процесса образования и свойств углерода с неизвестной до того морфологией [2]. Такой углерод образовывался при термическом разложении (600 °С) оксида углерода (II) на железном контакте. Углеродный продукт состоял из “червеобразных” частиц с внутренним пустотелым каналом и постоянным диаметром по всей длине. Диаметр углеродных частиц был в пределах 0.2–0.5 мкм, а их длина доходила до 7 мкм.

Содержание статьи позволило нам сформулировать особо значимые результаты.

– Каталитическое образование углерода обнаружено лишь на трех “контактах” – на железе, кобальте и никеле.

– Углерод образовывал упорядоченную структуру, подобную той, которую сегодня называют “трубчатой” наноструктурой.

– Каждая такая “трубка” имела на торце (конце) частицу активного металла, а в фазе образующегося углерода обнаруживались карбиды.

Сегодня трудно объяснить, почему авторы этой работы, получив такие результаты, не продолжили изучение механизма этого явления. По-видимому, по этой причине их публикация была недооценена и забыта на два десятилетия.

Историческая справедливость побудила нас вспомнить, что именно в этой статье впервые появилось сообщение об образовании углеродных материалов микронных размеров с неизвестной морфологией. Для нас эта публикация была вдохновляющим событием. Казалось, что природа подарила нам упрощенную модель той функциональной структуры, которую мы вообразили себе как рабочую гипотезу. Сработал дедуктивный метод.

Эти результаты позволили в общих чертах представить схему многостадийной нанотехнологии синтеза углеродных наноматериалов. Согласно этой схеме, газообразный углеводород при температуре 600–900 К хемосорбируется на поверхности дисперсных частиц (1–100 нм) переходных металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и разлагается с выделением атомарного углерода. Последний мигрирует к участкам поверхности частиц, где происходит формирование углеродного наноразмерного материала (УНМ).

Таким образом, ФХНР – это полифункциональная наноразмерная структура (ПНС), имеющая вид кристаллической частицы (1–100 нм) металла. При определенных условиях она может включать свои функции в управление отдельными стадиями нанотехнологии. С переходом от воображаемой модели ФХНР к реальной определилась цель работы – создание демонстрационной модели нанотехнологии под управлением ФХНР. В выбранной нами модели нанотехнологии взаимодействуют два участника – ФХНР и углерод. Рассмотрим их.

Из всех элементов Периодической системы Д. И. Менделеева, пожалуй, самым удивительным является углерод. Его уникальные свойства и их разнообразие обусловлены электронной конфигурацией (структурой) атомов  ${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$ , в которой все химическое разнообразие определяется электронами второго ряда ( $2s^2 2p^2$ ).

Такая электронная конфигурация предопределила существование трех аллотропных форм углерода:

1. Пространственный полимер с  $sp^3$ -гибридизацией электронов (алмаз).
2. Плоскостной полимер с  $sp^2$ -гибридизацией электронов (графит).
3. Регулярные полимерные карбины с большим разнообразием форм углерода и аллотроп-

ных модификаций со смешанными типами связей, возникающими при  $sp^1$ -гибридизации электронов.

Для более глубокого понимания механизма синтеза УНМ была привлечена информация о свойствах функций ФХНР, вовлекаемых в нанотехнологиях. Начнем с металлов.

Все металлы можно разделить на три группы:

а) металлы III–VII групп Периодической таблицы элементов, образующие с углеродом термодинамически устойчивые карбиды;

б) металлы подгруппы первого переходного ряда (Fe, Co, Ni) VIII группы, образующие термодинамически неустойчивые карбиды;

в) все остальные металлы VIII группы и не образующие карбиды вообще.

Становится понятным, что для функционирования ФХНР пригодны лишь неустойчивые реакционноактивные карбиды. Это их свойство связано с незаполненностью электронной  $3d$ -оболочки. При увеличении в ней числа электронов выше пяти кристаллохимическое сродство этих металлов к углероду и их способность образовывать с ним соединения с близкими структурными мотивами резко снижаются от Fe к Co и Ni.

Особую роль играют стадии растворения и диффузия углерода в металлическом никеле, а также в Fe и Co. Эти переходные металлы, имеющие небольшие атомные радиусы (0.124–0.125 нм), могут образовывать твердые растворы с атомами равного или меньшего размера. Атомы углерода радиусом всего 0.077 нм образуют с никелем твердые растворы внедрения. В таких условиях диффузия атомов углерода происходит путем последовательных переходов атомов из одного междоузлия в другое без обмена мест с ионами металла. Для этого атомы углерода должны обладать энергией активации, достаточной для преодоления энергетического барьера по пути перехода атомов углерода из одного междоузлия в другое. От этой энергии зависит частота переходов и коэффициент диффузии. Электронная структура атома углерода позволяет ему выступать как в роли донора, так и в роли акцептора электронов. При взаимодействии с  $3d$ -оболочкой электронов металлов переходного периода (Fe, Co, Ni) углерод проявляет донорные свойства, отдавая часть своих электронов в незаполненную  $3d$ -оболочку металлов. Таким образом, атомы углерода в карбидах переходных металлов выступают в роли катионов [5].

Здесь также напомним, что газы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), растворенные в металлах, находятся в атомарном состоянии с повышенной реакционной способностью. Водород, растворенный в металлах,

находится в виде протона с радиусом в  $10^5$  раз меньше и коэффициентом диффузии в  $10^{12}$  раз больше, чем у атомов углерода или азота [7].

В роли функций ФХНР могут выступать и экзотические свойства, например различие свойств граней кристаллических металлических частиц ПНС. В таком случае каждая грань играет роль самостоятельной функции [12, 13]. Другой, достойный упоминания, особый пример: нам удалось создать условия для возникновения сверхпересыщенных растворов углерода в металлах. Оказалось, что такое состояние вещества может играть роль самостоятельной функции [14].

С целью выявления роли карбидов в процессе образования углеродных материалов изучена кинетика реакции образования и распада карбидов металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) в атмосфере бутадиена [8–11]. Была обнаружена критическая температура  $T_{кр}$ . В случае  $T < T_{кр}$  скорость образования карбида была выше скорости его распада. Поэтому лимитирующей стадией образования углеродных отложений является реакция распада карбида. В результате металлическая частица превращается в карбид. В случае  $T > T_{кр}$  скорость распада карбида выше скорости его образования. Устойчивой становится фаза металла. Доказано, что общей лимитирующей стадией для обоих случаев ( $T < T_{кр}$  и  $T > T_{кр}$ ) является стадия образования промежуточного поверхностного карбидного соединения типа [Fe–C]. Эти результаты представлены на рис. 1. В этой схеме в зависимости от условий могут быть как фаза карбида, так и фаза металла.

В ней описывается механизм каталитического гомолитического разрыва связей молекул угле-

водородов с выделением атомов углерода. В момент его образования в приповерхностном слое массивной металлической частицы он обладает повышенной реакционной способностью и может или рекомбинировать с образованием аморфной фазы углерода, или поглотиться в процессе атомной сборки УНМ.

В дополнение к рассмотренной информации в конце 1970-х годов нам удалось расшифровать многостадийный процесс синтеза УНМ путем атомарной сборки, который реализуется по механизму карбидного цикла (МКЦ). Подробная информация о нем опубликована в работах [15, 16, 18].

Конечная цель работы по этой тематике состояла в том, чтобы наша гипотеза о воображаемом природном феномене ФХНР обрела все его натуральные свойства. В качестве объекта сосредоточения была принята гипотеза воображаемого робота, которого предстояло “оживить” эликсиром научного познания о его природе и закономерностях функционирования. Источником таких познаний была физика и химия функций воображаемого робота. Всю необходимую информацию для такого “оживления” мы собрали. Но прежде чем приступить к этой процедуре, отметим своеобразие такого старта.

Исторически сложилось так, что изучение демонстрационного образца ФХНР продвигалось по двум, независимым друг от друга направлениям. Первое из них развивалось в программах традиционной углеродной тематики, возникшей еще до открытия для науки наноразмерного мира. И лишь с развитием работ в этой области и расшифровкой “механизма карбидного цикла” образования УНМ неожиданно

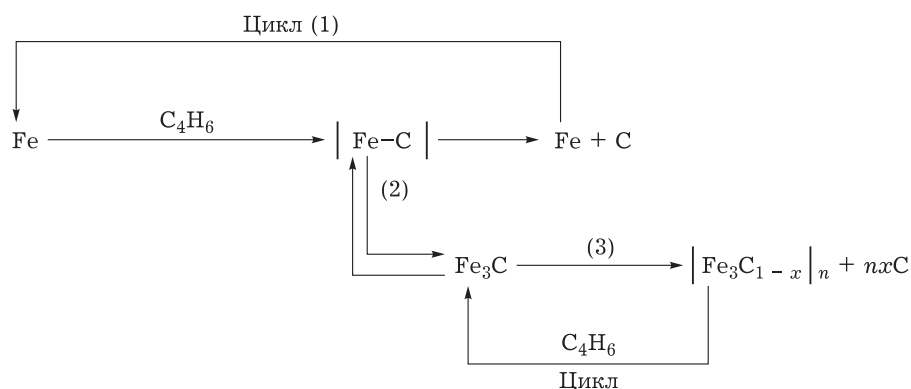


Рис. 1. Схема каталитического образования атомарного углерода в процессе разложения углеводородов через промежуточные карбидоподобные соединения. Цикл (1) – расщепление (диссоциация) молекул углеводорода на поверхности металлических частиц (Fe, Co, Ni); реакция (2) – воздействие реакционной среды и режимных условий на катализатор (фазовые и химические превращения); реакция (3) – образование углерода на фазе карбида ( $n$  – размеры участка поверхности карбида, теряющего один углеродный атом, т. е. средняя величина поверхности, отвечающей одному каталитическому центру,  $xn = 1$ , [Fe–C] – карбидоподобное промежуточное соединение,  $[\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}] \cdot n$  – состояние карбида с нарушенной стехиометрией).

оказалось, что исследования в этом направлении привели к рождению того самого демонстрационного экземпляра ФХНР.

Второе направление возникло и развивалось как новый объект для науки о наноразмерном мире. Так возникла мысль о целесообразности дополнить статью еще двумя завершающими разделами:

- О сканировании некоторых свойств материи, из которой состоят ФХНР и его функции.

- О возможности влиять на поведение и роль функций ФХНР в нанотехнологиях производства целевого материала.

#### 4. СКАНИРОВАНИЕ ФХНР

Слово “сканирование” в методологии познания наномира не “прописано”. Однако в данном конкретном случае оно адекватно выражает смысл и значение его участия в научном поиске. В нашем случае под сканированием мы понимаем сбор информации по всему спектру свойств и функций изучаемого объекта.

Процесс синтеза УНМ по регламенту нанотехнологии в конечном счете сводится к извлечению атомарного углерода из структуры углеводородов и его молекулярной сборки в структуру УНМ (синтез снизу).

В процессе сканирования возник вопрос о значимости и результативности методологического участия феномена ФХНР в научных экспериментах, а также об особой значимости его специфических функций и механизмов действия.

Мы провели сканирование и научный анализ всех состояний и процессов ФХНР по всем стадиям нанотехнологии и полифункциональной активности робота. В результате получены знания, обогатившие методологию поиска новых типов ФХНР. Рассмотрим наиболее значимые результаты сканирования.

Из вышеизложенного следует, что ФХНР – это полифункциональная наноразмерная (1–100 нм) структура (ПНС), имеющая вид кристаллических частиц металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni).

Результаты сканирования прокомментируем, соблюдая последовательность стадий ФХНР в нанотехнологии синтеза УНМ.

Для начала сканирования многостадийной нанотехнологии было необходимо уточнить, что мы примем за “начало”. Результаты сканирования не должны нарушать когерентность изучаемой структуры. В нашем случае “начало” связано с состоянием дисперсной частицы металла,

которая может исполнять роль ПНС и ФХНР и находиться в разных термодинамических отношениях с окружающей средой [20]. В равновесном состоянии молекулы и наночастицы ведут себя независимо друг от друга, каждая игнорирует всех остальных. Частицы в таком состоянии названы “сомнамбулами” (или “гипнонами”) [20].

Гипноны – это частицы металла, пребывающие в состоянии как бы летаргического сна. Их функциональные способности не ориентированы на какой-либо объект неравновесного мира. Переход в неравновесное состояние пробуждает гипноны и устанавливает в системе когерентность. Такой переход происходит при заполнении углеводородами реактора с насадкой из наночастиц никеля. При этом формируется система “ПНС – углеводород”, готовая к включению нанотехнологии производства УНМ. Ее активность обусловлена неравновесным состоянием. Включение в работу такой системы происходит путем ее активации, в результате повышения температуры в реакторе. После активации всей технологией управляют функции робота.

В разд. 3 мы собрали информацию о физических и химических свойствах участников нанотехнологического синтеза УНМ. Результаты сканирования получены в итоге обобщения многочисленных экспериментов на разных составах и режимах синтеза нанопродуктов.

При сканировании функций изучены особенности их физических и химических свойств.

В нашем случае синтез и его сканирование начинаются со стадии [X] хемосорбции углеводородов на гранях кристаллической наночастицы никеля (робота). Это стартовая химическая функция, вступающая в технологический процесс синтеза. Интенсивность хемосорбции углеводородов на разных гранях робота различается. Так, сообщается [7], что метан разлагается на гранях (100) и (110) кристалла никеля с выделением углерода, а на грани (111) метан не хемосорбируется и углерод не выделяется. Но все они работают синхронно на одну конечную цель.

На следующей стадии хемосорбированный углеводород разлагается через промежуточное неустойчивое карбидоподобное соединение [Ni–C], в котором атомы углерода (доноры электронов) выступают в роли катионов. Это соединение в приповерхностном слое никелевой частицы (робота) разлагается [X]. При этом атомы углерода должны занять свое место в новой структуре. В момент распада карбидоподобного соединения [Ni–C] выделяющиеся атомы углерода могли бы рекомбинировать в сажу, но оказываются

ся “захваченными” приповерхностным слоем никелевой частицы.

Мы уже отмечали, что элементы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) обладают кристаллохимическим сродством к углероду. В свою очередь углерод в отношении этих металлов ведет себя как донор электронов. Такое сочетание приводит к “захвату” атомов углерода массивным никелем. Образуется твердый раствор углерода в никеле [Ø].

В нашем случае мы сканируем непрерывную технологическую цепь вплоть до производства УНМ. Образование на полпути твердого раствора углерода представляется как “паралич” всей технологии. Выход из этого кажущегося тупика подсказывают физика и термодинамика.

Растворимость углерода в металлическом никеле зависит от величины химического потенциала  $\mu$  растворяемого углерода. Согласно термодинамике, “Прямым количественным аналогом температуры для процессов распределения вещества является величина химического потенциала растворяемого вещества. Иначе, движущей силой процесса изотермической диффузии является отрицательный градиент химического потенциала диффузирующего вещества” [6, 14].

Мы рассмотрели механизм образования, выделения и захвата атомов углерода приповерхностным слоем никелевой частицы (ФХНР). Этот механизм [Ø] действует до выравнивания химических потенциалов углерода в источнике углерода и в его растворителе (Fe, Co, Ni).

Химический потенциал атомарного углерода, растворяющегося в никеле, определяется его происхождением. Он образуется в результате разложения карбидоподобного соединения типа  $Ni_3C$  или  $[Ni-C]$ . В результате в приповерхностном слое никелевой частицы (ФХНР) возникает короткоживущая смесь атомов никеля и углерода, переходящая в пересыщенный раствор углерода в никеле. Концентрация углерода в таком растворе многократно превышает его равновесное содержание в кристалле никеля, находящемся в контакте с графитом. Их соотношение составляет 25 : 0.3.

По мере роста концентрации углерода в пересыщенном растворе его химический потенциал достигает критического значения, достаточного для преодоления потенциального барьера образования зародыша фазы графита (УНМ). На этом пределе устойчивости системы происходит бифуркация с полным разрушением исходной структуры и возникновением новой структуры – зародыша фазы графита. На этот зародыш происходит “сброс” углерода из его

пересыщенного раствора [Ø]. С этого момента устанавливается режим атомно-молекулярной сборки УНМ за счет диффузионного притока атомов углерода через массу никелевой частицы (ФХНР). [Ø] с появлением центра кристаллизации углерода исчезает возможность возникновения пересыщенных растворов. Устанавливается стационарный режим нанотехнологии с распределением граней никелевой частицы по функциональному назначению. Грани, генерирующие атомарный углерод, получили название “лобовые”, а те, на которых формируются УНМ, – “тыльные”. В таком детерминистическом режиме стабилизируется процесс атомно-молекулярной сборки УНМ.

Сканирование стадий в их технологической последовательности мы рассматривали как один из приемов методологии познания. Не особенно надеясь на его потенциальные возможности, мы применили его, чтобы способствовать развитию научных основ синтеза ФХНР разного назначения. В предлагаемой работе при сканировании ФХНР в технологии производства УНМ использовали семь разных функций. Каждая из них сопровождала какую-то одну стадию в технологической последовательности производства УНМ. Из этих семи функций четыре исходили из ядра ФХНР, а три – от его поверхности.

Сканирование позволило уточнить структуру ФХНР. Она состояла из двух неразделяемых носителей функций: трехмерного в виде металлического ядра и двухмерного в виде его поверхности. Для наглядности такой робот представим в виде “ореха”, состоящего из металлического ядра (Fe, Co, Ni) в “скорлупе”, роль которой исполняет его поверхность. Двухмерный носитель функций (“скорлупа”) обеспечивает протекание химических, каталитических стадий нанотехнологий, генерирующих вещества в атомарном состоянии. Классический пример такой генерации атомарного углерода мы рассмотрели выше.

В общем плане двухмерный носитель (“скорлупа”) в системе ФХНР сопровождает каталитические стадии, которые могут возникнуть в новых модификациях ФХНР. В связи с этим приведем фрагмент из доклада Г. К. Борескова о современном представлении этого явления [21]: “Силы связи, обуславливающие образование поверхностных соединений, существенных для катализа, имеют ту же природу, что и силы связи в обычных химических соединениях. Однако проявление этих сил при поверхностном взаимодействии характеризуется рядом специфических особенностей, обусловленных тем,

что одним из участников взаимодействия является твердое тело со сложной электронной структурой.

Поверхностные соединения гораздо богаче по набору возможных энергий связи и, соответственно, менее дискретны по своим свойствам, чем обычные стехиометрические соединения с огромным числом атомов. В этом лежит причина и тех трудностей, с которыми связано построение теории гетерогенного катализа, и то особое место, которое он занимает в науке.

Гетерогенный катализ – одно из наиболее важных и распространенных проявлений поверхностного химического взаимодействия, которому присущи свои специфические закономерности. Выявление этих закономерностей, развитие химии поверхностных соединений являются необходимыми условиями создания теории гетерогенного катализа”.

Трехмерный носитель функций (ядро “ореха”) управляет процессом образования УНМ, т. е. трехмерных материалов путем атомно-молекулярной сборки (синтез снизу). Ядро представляет собой кристаллическую частицу одного из металлов подгруппы железа (в нашем случае – никеля). Отметим ее экзотическое строение. Это трехмерная решетка из положительных ионов, плавающая свободно в плотном электронном газе.

Внедрение атомарного углерода в междоузлия вызывает сильное электронное взаимодействие [7] и повышает реакционную способность.

Видно, что природа и закономерности действия двух- и трехмерных носителей функций ФХНР относятся к разным объектам науки. Двухмерные носители функционируют на химических стадиях и производят химические продукты. Трехмерные носители функционируют на физических стадиях и производят трехмерные материалы или специфические химические продукты.

Здесь следует заметить, что исследования механизмов катализа ведутся более 175 лет, но научные основы предвидения каталитической активности так до сих пор и не ясны. На таком фоне исследования объекта ФХНР и его прикладного значения только начинаются.

Уже сегодня можно предложить обширную программу НИР. Одним из ее направлений должно стать создание носителей (каркасов) для рационального (пространственного) закрепления ФХНР с заданными размерами и способы регулирования диаметров, составов ФХНР и т. п.

В заключение отметим, что разработана демонстрационная модель ФХНР и создан классический базовый образец с научным обоснованием всех стадий нанотехнологии производства УНМ.

Модель позволяет предлагать новые нанотехнологии, чему будет посвящен последний раздел этой статьи.

## **5. О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЯТЬ ФУНКЦИЯМИ ФХНР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА**

Мы изложили историю и результаты изучения механизма и закономерностей функционирования нового феномена – ФХНР. Так были обозначены контуры научных основ формирования нанотехнологий в сопровождении робота.

В этом разделе со ссылками на соответствующие научные публикации мы приводим в виде кратких аннотаций несколько примеров таких нанотехнологий. Во избежание разночтений сути аннотируемых статей заметим, что некоторые из них относятся к работам, выполненным до возникновения науки о нанотехнологиях, и здесь цитируются по первоисточникам.

Между тем более обстоятельное изучение этого вопроса сегодня указывает на необходимость переосмысления наших представлений о механизмах ряда технологий как о “каталитических”. Методология познания наномира подсказывает, что некоторые так называемые каталитические технологии в действительности по своей природе и механизму синтеза продукта соответствуют механизму нанотехнологии с участием ФХНР.

Мы уже рассматривали функциональные возможности ФХНР в образе “ореха”. Они обеспечивают генерацию атомарного состояния сырья с высокой реакционной способностью в процессе синтеза нанопродукта. В качестве сырья для этой цели пригодны вещества, способные в атомарном состоянии растворяться в кристаллической решетке одного из металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni).

В предлагаемом обзоре кратких аннотаций статей, посвященных изучению нанотехнологий, мы упомянем публикации, авторы которых в качестве сырья брали водород. По своим свойствам он идеально подходит для многих нанотехнологий синтеза разных продуктов и материалов. Растворенный в никелевом ядре ФХНР водород существует в виде протона. Его радиус в  $10^5$  раз меньше радиуса атома (или иона) углерода или

азота, а коэффициент диффузии в этих металлах в  $10^{12}$  раз больше, чем у С, N и O [7].

#### **КРАТКИЕ АННОТАЦИИ СТАТЕЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЯМ С УЧАСТИЕМ ФХНР**

##### **1. Закономерности разложения хлорпроизводных углеводородов на металлах подгруппы железа [22].**

В роли ФХНР, сопровождающего процесс нанотехнологии разложения хлорорганики, испытаны наноразмерные частицы металлов переходного ряда Fe, Co, Ni. Разлагались 1,2-дихлорэтан и хлорбензол в среде водорода. Обнаружено два маршрута реакции:

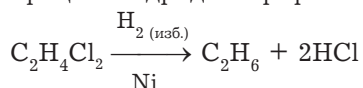
– в условиях недостатка водорода превалирует механизм карбидного цикла (МКЦ) по схеме

$$4\text{Ni} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow 2[\text{Ni}-\text{C}] + 2[\text{Ni}-\text{Cl}] + 2\text{H}_2$$

$$[\text{Ni}-\text{C}] \rightarrow \text{Ni} + \text{C}$$

$$2[\text{Ni}-\text{Cl}] + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{Ni}$$

– в условиях избытка водорода преобладает процесс гидродеchlorирования:



##### **2. Способ утилизации хлоруглеводородов на Ni- и Co-содержащих катализаторах [23].**

В роли ФХНР испытаны наночастицы металлов Ni, Ni-Pd, Co. Прослежено два способа утилизации хлорсодержащих углеводородов:

– разложением углеводородов разной природы и строения по механизму (МКЦ) на углерод и HCl при  $T \geq 500$  °C с общим содержанием водорода в смеси не менее, чем требуется по стехиометрии для связывания всех атомов Cl в HCl. Способ пригоден для утилизации как индивидуальных углеводородов, так и их сложных смесей;

– гидродеchlorирование хлорпроизводных углеводородов с получением ненасыщенных или насыщенных углеводородов.

##### **3. Условия получения структуры разупорядоченных графитовых нитей, образующихся при разложении хлорпроизводных углеводородов на Ni- и Co-содержащих катализаторах [24].**

Показано, что образование графитовых материалов с разными морфологическими и структурными характеристиками происходит по механизму МКЦ.

Рассмотрены способы управления технологией, позволяющие получить ассортимент материалов.

##### **4. Теоретическое обоснование условий работы физико-химического наноробота (ФХНР) в производстве наноалмазов и других углеродсодержащих нанокомпозитов [25].**

Введено новое понятие – “физико-химический наноробот” (ФХНР), управляющий нанотехнологией. Определены условия, при которых возможен синтез наноалмазов из углеводородов при атмосферном давлении и  $T < 1000$  К .

##### **5. Разработан способ допирования углеродных наноматериалов азотом [26].**

Получены углеродные нановолокна, допированные азотом до 8 мас. %. Это удалось благодаря одновременной активации атомов С и N в Ni-ядре ФХНР и их совместной конденсации в синтезируемую структуру волокон.

##### **6. Дисперсные никелевые частицы как полифункциональные наноразмерные структуры – химические нанороботы, синтезирующие углеродные материалы [27].**

Со ссылками на ряд более ранних публикаций рассмотрена способность наноразмерных частиц никеля выполнять набор разнообразных функций во взаимодействии со средой, инициировать протекание разных процессов и управлять ими. Такие полифункциональные наноразмерные структуры (ПНС) названы “нанороботами”.

##### **7. Новые катализаторы типа металл-нитевидный углерод: от фундаментальных исследований к технологии [28].**

##### **8. Новые металл-углеродные катализаторы. I. Способы приготовления, область применения [29].**

##### **9. Новые металл-углеродные катализаторы. II. Причины селективного действия никелевых катализаторов в реакциях гидрирования [30].**

Обнаружены новые каталитические системы, состоящие из металла и нитевидного углерода, которые принципиально отличаются от всех известных катализаторов как по своему строению, так и по способу получения. Металл-углеродные катализаторы формируются при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа или на их сплавах с другими металлами и представляют собой частицы металла, закрепленные на торцах углеродных нитей. Варьируя условия разложения углеводородов, можно придавать металл-углеродным сис-



темам свойства, позволяющие использовать их в качестве катализаторов различных реакций.

**10. Изучен процесс и кинетика метанирования углерода и алмаза на массивном никеле, железе и платине в среде водорода [31].**

Углерод растворяется в никеле, переходит в атомарное состояние и реагирует с атомарным водородом.

**11. Изучен процесс растворения углерода на никелевых, железных и платиновых матрицах [32].**

Разработан процесс гравирования поверхностей алмазов путем селективного растворения (метанирования) поверхности алмаза в точках соприкосновения с объемным рисунком поверхности никеля. Активность металлов в отношении метанирования уменьшается в ряду Ni > Fe > Pt.

Этот обзор аннотаций некоторых работ может быть полезным для первичной оценки научной и прикладной значимости одного из направлений исследований в области нанотехнологий.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук и ФАНО России в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0014).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю. Я. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 308 с.
- 2 Радушкевич Л. В., Лукьянович В. М. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. С. 88–96.
- 3 Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов. М.: Metallurgia, 1991. С. 450.
- 4 Самсонов Г. В., Упадкая Г. Ш., Нешпор В. С. // Физическое металловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 207 с.
- 5 Федоров В. Б., Шаршоров М. Х., Хакитова Д. И. Углерод и его взаимодействия с металлами. М.: Metallurgia, 1978. 208 с.
- 6 Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 382 с.
- 7 Фаст Дж. Д. Взаимодействия металлов с газами. Кинетика и механизм реакций. М.: Metallurgia, 1975. 351 с.
- 8 Сладков А. М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. М.: Наука, 2003. 150 с.
- 9 Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 2. С. 477–489.
- 10 Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д., Плясова Л. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 5. С. 82–87.
- 11 Буянов Р. А., Чесноков В. В., Афанасьев А. Д. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 4. С. 28–33.
- 12 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 3. С. 410.
- 13 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 5. С. 701–710.
- 14 Буянов Р. А. // Химия уст. разв. 2000. Т. 8, № 3. С. 347–352.
- 15 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Катализ в пром-сти. 2000. № 2. С. 3.
- 16 Буянов Р. А., Пармон В. Н. // Росс. нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 3–4. С. 35–41.
- 17 Чесноков В. В., Буянов Р. А., Афанасьев А. Д., Плясова Л. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 5. С. 82–91.
- 18 Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 6. С. 178–185.
- 19 Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. М.: Наука, 1983. 207 с.
- 20 Пригожин И., Стегнер И. Синергетика. От прошлого к будущему. Порядок из хаоса (Новый диалог человека с природой). М.: УРСС, 2003. 310 с.
- 21 Всесоюзное совещание “Гетерогенный катализ в химической промышленности”. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
- 22 Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 598–604.
- 23 Мишаков И. В., Буянов Р. А., Чесноков В. В. // Катализ в пром-сти. 2002. № 4. С. 33–39.
- 24 Мишаков И. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А. // Докл. АН. 2002. Т. 386, № 1. С. 65–68.
- 25 Буянов Р. А., Пармон В. Н. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 6. С. 705–711.
- 26 Подьячева О. Ю., Исмагилов З. Р., Буянов Р. А. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 1. С. 57–60.
- 27 Буянов Р. А., Пармон В. Н. // Катализ в пром-сти. 2013. № 3. С. 11–15.
- 28 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 3. С. 407–415.
- 29 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И., Плясова Л. М., Бухтияров В. И., Просвирин И. П., Новгородов Б. Н. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 3. С. 416–421.
- 30 Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Зайцева Н. А., Зайковский В. И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 15. С. 701–710.
- 31 Гайдай Н. А., Киперман С. Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15, № 4. С. 954–962.
- 32 Григорьев А. П., Лифшиц С. Х., Шамаев Н. Н. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 4. С. 948–952.

Приложение

**ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ**

- ПНС – полифункциональная наноразмерная система;  
 УНМ – углеродный наноразмерный материал;  
 ФХНР – физико-химический наноразмерный робот;  
 МР – молекулярный робот;  
 МКЦ – механизм карбидного цикла;  
 [O] – физические функции;  
 [X] – химические функции.

