

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 54.486.7184.59

МЕХАНИЗМ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАНОАКТЮАТОРОВ*Воробьев А.Е., Атырауский университет нефти и газа, Казахстан**e-mail: fogel_al@mail.ru**Воробьев К.А., Российский университет дружбы народов, РФ*

Аннотация: Раскрыты принципы работы химических наноактюаторов (наноракет, наномоторов, нанопропеллеров и наноавтомобилей), которые могут содержать в себе необходимое для движение топливо, либо могут вступать каталическую реакцию с веществом окружающей среды (перекись водорода и др.). Даны количественные параметры таких наноактюаторов: скорость движения, продолжительность движения, геометрические характеристики (длина, диаметр), рН и температура окружающей среды. Представлены практические механизмы управления химическими наноактюаторами.

Ключевые слова: химически наноактюаторы, наноракеты, наномоторы, нанопропеллеры, наноавтомобили, принципы и механизмы движения, химические реакции, катализаторы.

MECHANISM OF FUNCTIONING OF CHEMICAL NANOACTUATORS*Vorobev A.E., Atyrau University of oil and gas, Kazakhstan, e-mail: fogel_al@mail.ru**Vorobiev K.A., Peoples' Friendship University of Russia, Russian Federation*

Abstract. The principles of work of chemical nanoaktyuator (nanorockets, nanomotors, nanopropellers and nanocars) are opened which may contain fuel, necessary for the movement, or can enter a reaktion with substance of environment (hydrogen peroxide, etc.). Quantitative parameters of such nanoaktyuator are given: movement speed, movement duration, geometrical characteristics (length, diameter), pH and ambient temperature. Practical mechanisms of management of chemical nanoaktyuator are presented.

Keywords: chemically nanoaktyuator, nanorockets, nanomotors, nanopropellers, nanocars, principles and mechanisms of the movement, chemical reactions, catalysts.

Введение. Наноактюаторы представляют собой довольно миниатюрные наномоторы, предназначенные для перемещения полезных грузов по мелким порам или капиллярам, а также их очистки. Первоначально были разработаны биомоторы (по аналогии с объектами живой природы) и биомеханические биомоторы.

Основная часть. В настоящее время разработан целый ряд наноактюаторов, в том числе - химических [1]. Химическое управление такими наноактюаторами (рис. 1) обычно осуществляется как за счет проявления различных обратимых химических реакций, происходящих в активном веществе движителя, так и путем изменения состава окружающей среды (ее вязкости, кислотности, электропроводности и некоторых других факторов).

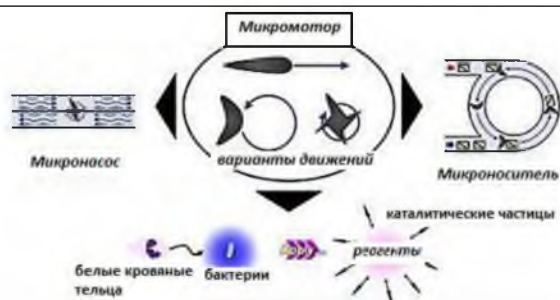


Рис. 1. Виды химических наноактюаторов [7]

Так, например, команда исследователей из Калифорнийского университета в Сан-Диего (США) разработала принципиально новый вид нанодвигателя, который выполнили из сплава алюминия и галлия. Химическая реакция (в которой участвуют алюминий и вода) приводит к бурному выделению из этого устройства газообразного водорода (рис. 2), который создает необходимую реактивную тягу, толкающую такую наноракету вперед. Наноракета с новым двигателем имеет диаметр около 20 микрометров, ее скорость передвижения в воде составляет около 3-х миллиметров в секунду.

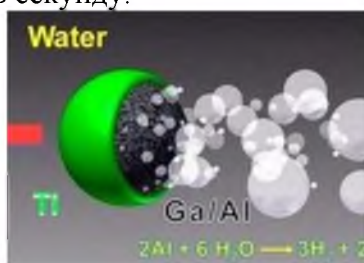


Рис. 2. Механизм движения наноракеты

Ученые из университета Дошиша (Doshisha University), Киото, Япония, изучающие поведение платиновых наночастиц, выявили новый способ приведения их в действие, когда при их помещении в раствор перекиси водорода [1,7] они получают импульсы движения, которые регистрируются с помощью специального микроскопа.

Одним из важных видов источников такой энергии является реакция расщепления перекиси водорода под воздействием платинового катализатора, проходящая на поверхности частей подобных наноустройств [7].

В качестве альтернативы подобные катализаторы могут быть интегрированы во внутреннюю стенку нанотрубок и осуществлять свое перемещение путем выделения пузырьков газа. На этой основе инженеры из Калифорнийского университета в Сан-Диего разработали наноракеты (рис. 3) с химическим приводом, способные довольно быстро перемещаться в кислых средах [3].

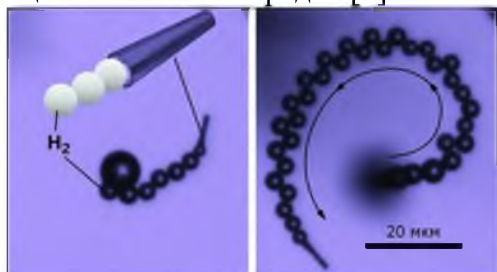


Рис. 3. Цилиндрическая наноракета, выбрасывающая струю пузырьков водорода [3]

Конструируя новые устройства, ученые во-многом ориентировались на уже известные образцы, использующие для движения в качестве топлива пероксид водорода (H₂O₂). Механизм их действия довольно прост [3]: H₂O₂ разлагается на катализаторе (платине), который находится на внутренней поверхности, помещённой в раствор наноразмерной цилиндрической трубки, происходящая химическая реакция создаёт струю пузырьков

кислорода, выбрасываемых назад, а сам снаряд перемещается вперёд. Однако, поскольку концентрация H_2O_2 в растворах должна быть значительной, а концентрированный пероксид водорода довольно опасное вещество, то такие разработки особого распространения не получили.

Длина подобных наноракет составляет около 10 мкм, а диаметр – 2–5 мкм [3]. Трубки наноракет были выполнены из обычного полианилина, а внутреннюю их поверхность покрыли тонким слоем метала-катализатора, например цинка. Когда такие цилиндры попадают в сильноокислый раствор, то на поверхности Zn проходит спонтанная окислительно-восстановительная реакция с выделением пузырьков водорода.

При этом параметры движения таких наноустройств во-многом зависят от значения pH раствора [3]. Наибольшую скорость, равную 1050 мкм/с, наноракета 5-микрометрового диаметра развивала при $pH = -0,2$; а если значение pH поднималось до 1,3, то ее скорость снижалась до ~10 мкм/с.

Кроме этого скорость наноракеты прямо пропорциональна величине температуре окружающей среды и значению концентрации пероксида водорода [11]: при соответственно 37 °C и 0,25 % наноракета может разогнаться до 0,14 мм/с. А если содержание активного вещества в растворе вырастает до 5 %, то максимальная скорость наноракеты (при той же температуре) достигает значения 10 мм/с.

Максимальная продолжительность действия подобного химического нанодвигателя также определяется и объёмом запасов цинка и варьируется от 10 секунд до 2-х минут.

Существует возможность и целенаправленного управления такими наноракетами [1,3].

Для этого химики из университета Радбуда впервые продемонстрировали возможность управления движением наноракет за счет установки чувствительных к температуре тормозов. Эти тормоза состоят из полимерных кисточек, прикрепленных к поверхности наноракет. Они контролируют подачу топлива (в данном случае H_2O_2) набухая или разрушаясь в ответ на изменения величины температуры окружающей среды [8]. Так, высокая чувствительность заставляет такие кисточки распадаться при температурах +35°C и выше. При этом активность катализаторов и форма наноракеты не меняется, что позволяет такому устройству двигаться в воде, даже при небольшой концентрации топлива.

В статье *Advanced Materials* команда Уилсон также описала, как слабые магнитные поля могут использоваться в качестве управления наноракетами. Возможность регулирования электромагнитными полями обеспечивает внедрение магнитного металлического никеля в ядро наноустройства [8]. Для этого на их внешнюю поверхность наносят такие металлы, как титан и никель. Эти дополнительные слои позволяют чётко контролировать движение таких нанотрубок, приспособленных для транспортировки небольшого количества полезного груза, с помощью магнитного поля. В ближайшей перспективе исследователи планируют разработать наномашины с системами, управляемыми светом (лазерным излучением).

Однако системным недостатком каталитического движения является необходимость потребления топлива, что приводит к постепенному замедлению активности наноустройства [13]. В этом отношении самоходные наноустройства, которые поглощают энергию из окружающей среды, имеют гораздо большее преимущество, т.к. они более долговечны и легко переключаются. Поэтому другой тип наноракет получает энергию для своего движения непосредственно от света или от внешних электрических и магнитных полей [1,6].

В результате, исследователи из Канады изготовили вращающийся ротор нанометровых размеров, который приводится в движение химическим топливом – перекисью водорода (H_2O_2).

К настоящему времени известны несколько видов таких "химических" нанодвигателей. К примеру, нанодвигатели Януса, которые представляют собой сферические наночастицы, покрытые с разных сторон материалами с различными свойствами [1,7]. Например, одна из сторон такой наночастицы покрывается нейтральным материалом, а вторая - катализатором (таким как, например, платина), который инициирует и ускоряет некоторые химические

реакции. В частности, платина способствует расщеплению перекиси водорода, в результате чего получаются вода и кислород. Причем пузырьки кислорода формируются более интенсивно с "платиновой" стороны, что приводит к неравномерности распределения воздействующих на подобную биметаллическую наночастицу сил, благодаря чему она и начинает перемещаться.

Экспериментально было установлено, что некоторые из таких наночастиц платины двигались совершенно хаотично, но когда определенная их часть организовалась в более крупные образования, то эти образования стали двигаться довольно упорядоченным образом [7]. В частности, образования наночастиц в форме капель двигались по некоей прямой; образования наночастиц, внешне напоминающие ветряные мельницы, начинали вращаться, а образования наночастиц, напоминающие бумеранг, двигались по круговой траектории.

Создав специальную математическую модель, исследователи изучили распределение возникающих сил в зависимости от формы наночастиц платины, которая показала, что наблюдаемые упорядоченные движения объясняются асимметричностью воздействующих сил, вследствие их довольно сложных форм по разному направленным.

С другой стороны, было продемонстрировано много примеров самофоретических наночастиц, в виде полярных Janus-структур, с неоднородным распределением катализаторов, которые способны продуцировать химические соединения и переносить свою массу вдоль локального градиента концентрации, приводящие к движению [13].

Так, наночастицы в форме стержней (рис. 4) диаметром 370 нм, состоящие из сегментов Au и Pt, длиной 1 мкм, автономно перемещаются в водных растворах пероксида водорода, катализируя образование кислорода на конце платины [14].

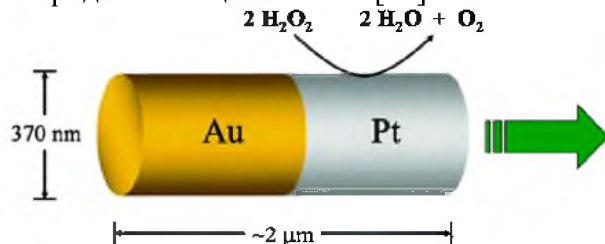


Рис. 4. Биметаллический наноактюатор [14]

В 2-3 % растворе перекиси водорода эти стержни движутся преимущественно вдоль своей оси в направлении конца платины, со скоростью до 10 длин тела в 1 секунду [14]. Такое направление движения означает, что поверхность золота в условиях эксперимента является гидрофобной.

Сила направленная вдоль оси такого наностержня, равная порядка 10^{-14} N, генерируется градиентом концентрации кислорода [14], который, в свою очередь, создает силу межфазного натяжения, которая уравнивает силу сопротивления в стационарном состоянии.

Решая уравнение конвекции-диффузии в каркасе движущегося наностержня, было обнаружено, что сила межфазного натяжения масштабируется примерно как [14]:

$$SR^2\gamma / \mu DL,$$

где: S - норма выделения кислорода, нормализованная по площади;

γ - межфазное натяжение паров жидкости;

R - радиус стержня;

μ - вязкость;

D - коэффициент диффузии кислорода;

L - длина цилиндра.

Эксперименты в растворах «этанол – вода» подтвердили, что величина скорости такого наностержня линейно зависит от продукта $S\gamma$, а эксперименты по скейлингу показали сильную зависимость значения скорости от R и L .

АСМ изображения наностержней в воде, насыщенной воздухом, показывают особенности, которые не всегда видны на обычных изображениях. Предполагается, что эти

особенности представляют собой нанопузырьки, которые, если они присутствуют в растворах пероксида водорода, будут учитывать наблюдаемое направление движения.

Исследователь Джеффри Озин и его команда из Университета Торонто изготовили ряд наноцилиндров длиной 300 нм, одна половина которых состояла из золота, а другая – из никеля [10]. Далее исследователи скомпоновали из них наноротор, весьма похожий на пропеллер (рис. 5). Диаметр этого наноротора составил около 1 мкм. Полученное наноустройство поместили на кремниевую матрицу, где ротор закрепили на миниатюрном подшипнике скольжения. Всю полученную систему залили водой. Как только в воду был добавлен слабый раствор перекиси водорода, то этот нанопропеллер начал вращаться с постоянной скоростью.

Эффект вращения возник благодаря тому, что лопасти нанопропеллера состоят из металлов, различным образом взаимодействующим с перекисью водорода [10]. В частности, золото практически не взаимодействует с перекисью, а лопасти нанопропеллера присоединены к валу золотым концом. Никель же выступает в роли катализатора, помогая пероксиду распадаться на кислород и воду.

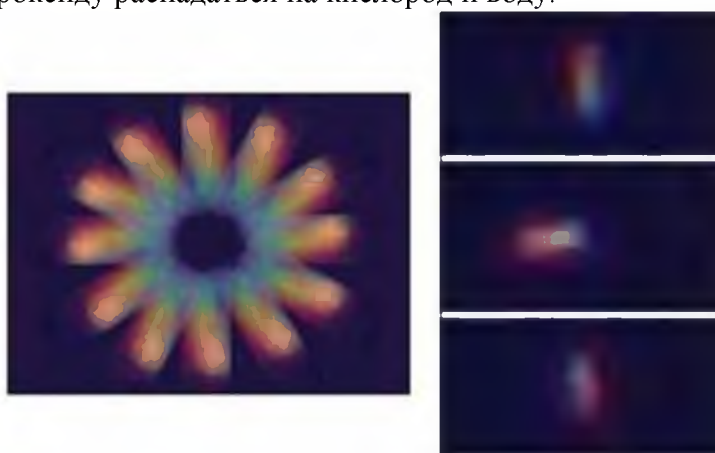


Рис. 5. Структура наномотора и положение лопастей в разные моменты времени [2]

Таким образом, на никелевых концах нанопропеллера с постоянной скоростью стали образовываться пузырьки кислорода, сразу же отрывающиеся от его лопастей [10]. Их движение, направленное от лопастей в окружающее пространство, вызывает силу, которая, воздействуя на лопасти, заставляет их вращаться.

При постоянной концентрации пероксида в растворе такой наноротор вращается с постоянной скоростью [10]. Исследователям даже удалось реверсировать направление движения такого наноротора.

Нанопропеллеры, полученные П. Кралом с сотрудниками из университета Иллинойса (Чикаго) [5], были выполнены из углеродных нанотрубок, играющих роль центрального вала, к которым в качестве лопастей пропеллера под определенным углом в диаметрально противоположном направлении были присоединены плоские гидрофобные ароматические углеводороды (антрацен, нафталин и фенантрен или другие высшие ароматические соединения).

При помещении такого нанопропеллера в водную или другую гидрофильную среду молекулы воды будут также отталкиваться от его гидрофобных лопастей, что создаст определенный крутящий момент, и такой нанопропеллер начнет вращаться, создавая момент движения или перекачивая жидкость [5].

Следовательно, такие роторные наномоторы могут служить в качестве эффективных насосов для увеличения скорости движения жидкости в тонкостенных капиллярах (рис. 6), где из-за высокой силы трения между жидкостью и стенками капилляра она течет с некоторым затруднением [5].

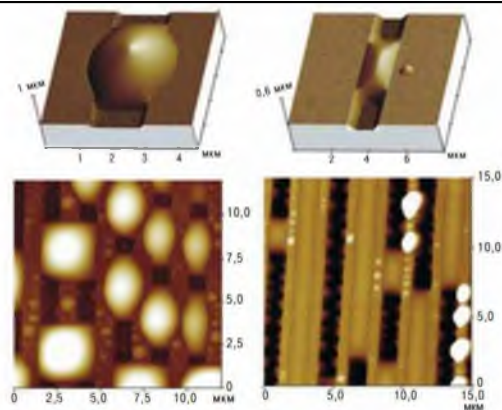


Рис. 6. Морфология протекания флюидов по порам и капиллярам

Еще один довольно перспективный подход к разработке химических наномоторов основывается на возможностях каталитического преобразования химической энергии в механическую [4]. Оказалось, что для такого преобразования с помощью световой энергии в механическую энергию (реакции фотокатализа), целесообразно использовать диоксид титана.

Существуют 2-е категории автономного движения, связанные с диоксидом титана[4]: фото-индуцированная подвижность частиц TiO_2 (в диапазоне 0,2-2,5 мкм) и фото-индуцированное обратимое резкое движение (так называемое «microfireworks»), когда частицы SiO_2 , которые, как правило, собираются вокруг частиц диоксида титана, при воздействии ультрафиолетового света перемещаются в другую от них сторону, создавая тем самым зону, очищенную от частиц, вокруг каждой отдельной частицы TiO_2 . В частности, если источник ультрафиолета удаляется, то трассирующие частицы двигаются в сторону частиц TiO_2 и снова формируют агрегаты.

Весьма примечательной разработкой в области создания подобных наномашин является совместный исследовательский проект университета Гронингена в Нидерландах и Швейцарской научно-исследовательской лаборатории материаловедения и технологии, которые создали прототип наноразмерного «автомобиля», представляющего собой молекулу, с 4-мя симметричными элементами, которые играют роль колес [9].

Энергией такому наномобилю служит поступающий электрический заряд, взаимодействующий с химически активным веществом (химическими соединениями) двигателя.

Для чего наномашинка (размерами 4x2 нанометра) подзаряжается электрическим током от подсоединенного к ней электрода каждые пол-оборота «колес» [9]. Поступающие от электрода электроны вызывают структурные изменения химически активных молекул, представляющих моторные элементы (двигатели) и тем самым заставляют их вращаться. Однако, пока они вращаются только лишь в одну сторону, так что заднего хода у такого «наномобиля» пока еще нет.

Заключение. Технологии создания химических наноактюаторов развиваются довольно быстро: ускоренными темпами появились наноустройства, имеющие различный принцип действия. Дальнейшие исследования химических наноактюаторов должны быть направлены на их адаптацию к области недропользования (в виде нанодатчиков, очищающих поры и капилляры продуктивного нефтьсодержащего пласта наноустройств и т.д).

Список литературы:

1. Воробьев А.Е. Наночастицы, наноактюаторы и молекулярные моторы в освоении аквальных газогидратов. Lambert Academic Publishing. Mauritius. 2018. – 83 с.
2. Вращающийся нанопропеллер // <http://ebook.vetrov-denis.ru/main.php?id=87>.
3. В США сконструировали «микроракеты» с химическим приводом // http://strf.ru/material.aspx?CatalogId=221&d_no=44718#.XMGd6LczaUk.
4. Диоксид титана запускает фотоиндуцируемые микро- и наномоторы //

<http://medforce.ru/nanotexnologii-v-medicine/dioksid-titana-zapuskayet-fotoinduciruemie-mikro-i-nanomotori.html>.

5. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Дизайн и синтез молекулярных роторных моторов // Вестник Южного научного центра. Том 9, № 4. 2013. С. 37–49.

6. Зеттл А. Американские ученые создали самый маленький в мире мотор. <http://palm.newsru.com/world/29ju/2003/mini.html>.

7. Найден новый способ приведения в действие химических микро- и нанодвигателей // <https://dailytechinfo.org/nanotech/5279-nayden-novyy-sposob-privedeniya-v-deystvie-himicheskikh-mikro-i-nanodvigatelye.html>.

8. Наноракеты обзавелись рулем и тормозами // <http://rsute.ru/251829-nanorakety-obzavelis-rulem-i-tormozami.html>.

9. Нанотехнологии: главные достижения 2011 года // <http://madan.org.il/ru/news/nanotehnologii-glavnye-dostizheniya-2011-goda>.

10. Сверхточный детектор массы и силы на основе нанотрубки // <https://zdamsam.ru/b33888.html>.

11. Созданы «наноракеты» // <http://newzz.in.ua/science/1148873038-sozdany-nanorakety-dlya-dostavki-lekarstv-v-organizm.html>.

12. Химики создали реактивные микрочастицы // <https://texnomaniya.ru/technology/khimiki-sozdali-reaktivnie-mikrochastici.html>.

13. Dume B. New look for nanomotors // Physics Web. Appl. Phys. Lett. 2005. №86. P. 123119.

14. Walter F. Paxton, Kevin C. Kistler, Christine C. Olmeda, Ayusman Sen, Sarah K. St. Angelo, Yanyan Cao, Thomas E. Mallouk, Paul E. Lammert, and Vincent H. Crespi. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods // J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 41, 13424-1343.