

УДК 006.1:006.74

Т.М. Павлиго
СИСТЕМИ КЛАСИФІКАЦІЇ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У статті розглянуто приклади сучасних методів класифікації наноматеріалів. Методологія класифікації запропонована у ISO/TR 11360:2010 є найбільш інформативною. Класифікаційна система «нанодерево» відображає сучасне розуміння будови наноматеріалів.

*Ключові слова: нанотехнології, наноматеріали, класифікація, стандартизація
Табл. 5, рис. 6, Літ. 11.*

Т.М. Павлыго
СИСТЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ.

В статье рассмотрены примеры современных методов классификации наноматериалов. Методология классификации предложенная в ISO/TR 11360:2010 является наиболее информативной. Классификационная система «нанодерево» отражает современное понимание строения наноматериалов.

Ключевые слова: нанотехнологии, наноматериалы, классификация, стандартизация

T.M. Pavlygo
CLASSIFICATION SYSTEMS OF NANOMATERIALS

In article examples of modern methods of classification of nanomaterials are considered. Methodology for classification offered in ISO/TR 11360:2010 is most informative. The classification system of «nano-tree» is a depiction of the modern understanding of the structure of nanomaterials.

Keywords: nanotechnologies, nanomaterials, classification, standardization

Постановка проблеми. Згідно аналітичних даних Американського національного наукового фонду (NSF), уряд і промислові кола розвинених країн очікують в найближчі 10-15 років бурхливе зростання об'ємів ринку нанотехнологічних матеріалів, приладів і іншої продукції нанотехнологій. Хвиля підвищеного інтересу до нанотехнологій спостерігається і в Україні. У Національній академії наук України протягом багатьох років виконуються фундаментальні і прикладні дослідження, що мають безпосереднє відношення до сьогоденних розробок в галузі нанотехнологій.

За таких обставин набуло актуальності питання про стандартизацію в цій галузі науки й техніки. Спеціалісти оцінюють темпи розроблення нанотехнологічних стандартів, як своєрідну гонку, учасники якої прямо признають їх здатність впливати на майбутнє нової галузі. Створені в США, країнах Європейського Союзу, Китаї, Росії технічні комітети та спеціалізовані організації вже розробили цілу низку стандартів щодо термінології, властивостей і метрології деяких наноматеріалів. Такі стандарти створили фундамент, на якому буде базуватись комерціалізація нової продукції.

Однак аналіз чинних стандартів засвідчив, що для усунення розходжень, які існують у національних системах стандартизації, для підвищення якості нормативних документів доконечне потрібна координація дій зацікавлених країн, особливо з огляду на те, що більшість із них є членами Світової організації торгівлі та беруть безпосередню участь у становленні світової економіки.

У 2005 року в Міжнародній організації стандартизації (ISO) було створено технічний комітет ISO/TC 229 «Нанотехнології». Провідні спеціалісти світу об'єднались у робочі групи та прикладають зусилля до розроблення нанотехнологічних стандартів, кожен з яких створено у результаті певного консенсусу експериментів. Користь від реалізації нанопродукції і глобалізація світової торгівлі активує зусилля з розроблення саме міжнародних стандартів, оскільки їх застосування забезпечить споживачу неоціненну допомогу і незаперечну конкурентну спроможність.

Роботу ISO/TC 229 було розпочато з розроблення нормативних документів щодо термінології та класифікації наноматеріалів, оскільки, як відомо, саме загальна термінологія та класифікація як процес групування об'єктів дослідження або спостереження відповідно до їхніх загальних ознак є вельми важливими для спілкування вчених, що провадять дослідження у споріднених галузях науки.

У 2010 році було опубліковано Технічний звіт ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials [6], в якому запропоновано методологію класифікації наноматеріалів.

Опис систем класифікації. Звіт ISO/TR 11360:2010 ґрунтується на ілюстративному підході до проблеми класифікації наноматеріалів й не претендує на вичерпний перелік всіх можливих способів такої класифікації. Це не виключає в майбутньому можливості використання інших методів класифікації.

У звіті сформульовано такі завдання:

- розробити базисну систему класифікації для різних типів наноматеріалів;
- зазначити необхідні нормативні методи встановлення характеристик наноматеріалів;
- полегшити ідентифікацію важливих характеристик/властивостей певного наноматеріалу через наукові журнали та патенти;
- полегшити розроблення «номенклатурного кістяка», потрібного для формування логічної й системної термінології наноматеріалів.

Звіт базується на численних друкованих виданнях стосовно цих питань. Справді, практично кожна монографія чи навчальний посібник у сфері наноматеріалів містить спроби їх класифікації. Однак здебільшого ці спроби, що становлять безсумнівний інтерес, обмежуються одним або двома критеріями.

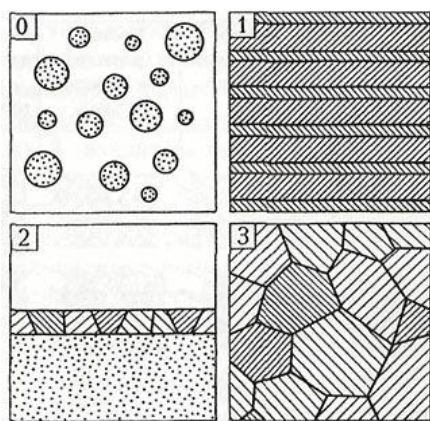
Сьогодні існує кілька підходів до класифікації наноматеріалів: за геометричними параметрами їхньої структури; за складом, розподілом і формою структурних складових; за фізичним принципом; за походженням й топологією і т.д. Одним з найпоширеніших є геометричний принцип. Даний підхід важливий не тільки з формальної сторони, але також пов'язаний з тим, що геометричні параметри наноматеріалів суттєво впливають на їхні властивості. Згідно з геометричним принципом, наноб'єкти можна класифікувати з різних точок зору. Одні дослідники пропонують характеризувати мірність об'єкта кількістю вимірів, у яких об'єкт має макроскопічні розміри. Інші беруть за основу кількість наноскопічних вимірів. Класифікація наноматеріалів, що інтегрує обидва підходи, наведена в табл. 1.

Таблиця 1. Класифікація наноматеріалів за геометричним принципом

Характеристики об'єкта	Мірність матеріалу з позиції наноскопічних вимірювань	Мірність матеріалу з позиції макроскопічних вимірювань	Приклади матеріалів
Усі три розміри менше ніж 100 нм	3-мірний	0-мірний	Атомні кластери і частинки, фулерени, нанопорошки, квантові точки
Два розміри менше ніж 100 нм	2-мірний	1-мірний	Нанотрубки, нановолокна, квантові дроти
Один розмір менше ніж 100 нм	1-мірний	2-мірний	Наночарові покриття, квантові ями
Усі три розміри більші ніж 100 нм	0-мірний	3-мірний	Нанокристалічні покриття, об'ємні матеріали з розміром зерна манометрового діапазону, нанокompозити

Класифікація за Зігелем [2] є найбільш загальною з наявних у літературі класифікацій наноструктур (рис. 1).

Віднесені до 0D наноструктури являють собою системи ізольованих одна від одної наночастинок. Для 1D характерна наявність контактів між наноблоками в одному виділеному напрямку. При цьому не має значення розмір блоків у двох інших вимірах – це можуть бути «нескінченні» шари нанометрової товщини (багатошарові монокристалічні наноплівки), або частинки нанометрових розмірів (однак не контактуючі одна з одною у цих напрямках). Наноструктури 2D, навпаки, характеризуються наявністю наноконтактів у двох вимірах (приклад: одношарові плівки, побудовані з розорієнтованих наноблоків). Нарешті, 3D – це тривимірні наноструктури, у яких наночастинки стикаються одна з одною у всіх трьох вимірах. Ця класифікація є досить корисною для того, щоб ясніше уявити собі завдання структурного аналізу нанокристалічних матеріалів (установлення атомної структури окремих наночастинок (наноблоків), характеру їх стикування, взаємних орієнтаційних співвідношень, типу й структури міжблочних границь).



- 0 – атомні кластери і наночастинки;
- 1 – багатошаровий матеріал;
- 2 – наноструктурне покриття;
- 3 – об’ємні наноструктурні матеріали

Рис. 1. Класифікація наноматеріалів за Р.Зігелем [2]

Однією з найпоширеніших класифікацій для наноматеріалів є відома класифікація Г.Глейтера (табл. 2, [1]).

Таблиця 2. Класифікація наноматеріалів за структурою і хімічним складом [1]

Форма кристалів	Склад кристалітів різний	Склад границь і кристалітів різний	Кристаліти дисперговані у матрицю різного складу
Шарувата			
Волокниста			
Рівновісна			

Глейтер запропонував розділити наноматеріали на три категорії. Перша категорія включає матеріали у вигляді нанорозмірних частинок, тонких волокон і плівок, які ізольовані, нанесені на підложку або впроваджені в матрицю. Друга категорія включає матеріали, у яких наноструктура обмежується тонким поверхневим шаром масивного матеріалу. Третя категорія включає масивні матеріали з наноструктурою, які можна розділити, у свою чергу, на два класи. У перший входять матеріали, атомна структура й/або хімічний склад яких міняються у об’ємі матеріалу на атомному рівні. Наноматеріали другого класу складаються з нанорозмірних блоків (кристалітів), які можуть різнитися атомною структурою, кристалографічною орієнтацією, хімічним складом, і областей між сусідніми блоками (границі зерен). Таким чином, ці матеріали є структурно-неоднорідними на відміну від матеріалів першого класу – структурно-однорідних.

За хімічним складом, атомною структурою, формою й розмірам кристаліти, як і границі розділу, можуть різнитися, і ця відмінність значно впливає на властивості наноструктурних матеріалів у цілому. За формою кристалітів наноструктурні матеріали діляться на шаруваті, волокнисті й рівновісні, для яких товщина шару, діаметр волокна або зерна менше деякого значення, наприклад, 100 нм. За хімічним складом кристалітів можна виділити чотири групи наноструктурних матеріалів. До найбільш простого випадку з однаковим хімічним складом кристалітів і границь розділу відносяться, наприклад, шаруваті полікристалічні полімери або чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою першої групи. Другу групу представляють

наноструктурні матеріали із кристалітами, що мають різний хімічний склад, наприклад багат шарові структури. У матеріалах третьої групи різняться хімічний склад зерен і границь розділу. Матеріали, у яких нанорозмірні виділення (шари, волокна або рівновісні кристаліти) дисперговані в матрицю іншого хімічного складу, утворюють четверту групу. У цю групу входять дисперсно-зміцнені сплави.

Автори роботи [3] запропонували двобазисну класифікацію нанорозмірних структур (НРС) (рис. 2).

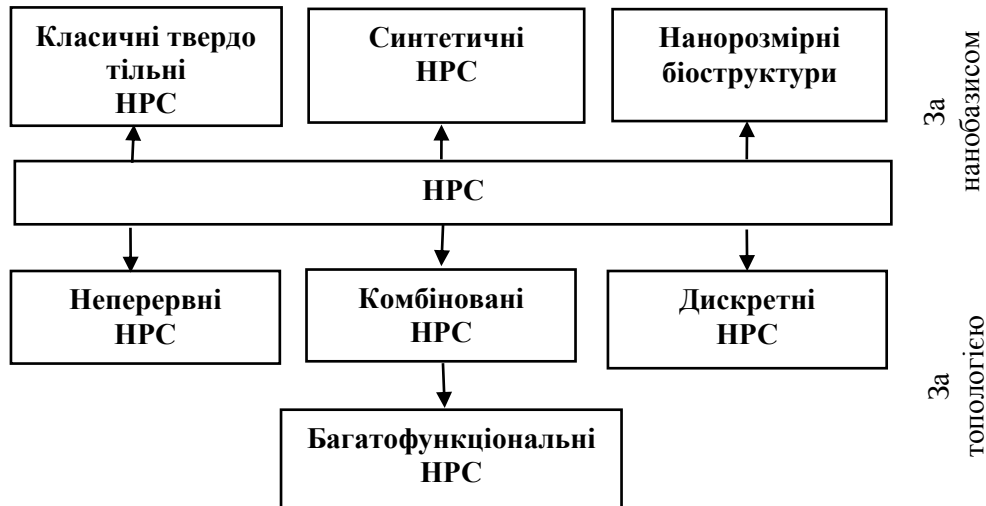


Рис. 2. Схема класифікації нанорозмірних структур [3]

Один напрям класифікації (за нанобазисом) відображає відмінність походження наноструктур, інший (за топологією) ділить наноструктури за неперервністю. Докладніше ці напрями показано в табл. 3 і табл. 4.

Таблиця 3. Класифікація наноструктур за нанобазисом [3]

«Класичні» твердотільні НРС	Синтетичні НРС	Нанорозмірні біо структури
Наночастинки Нанотрубки Металеві, напівпровідникові, діелектричні тонкі плівки Квазіодновимірні провідники Квазінульвимірні металеві, напівпровідникові, діелектричні об'єкти Нанокристали тощо	Нанополімери Синтетичні нановолокна Синтетичні тонкі плівки Наноколоїди Нанокристали (каучук, кевлар, тефлон і т. ін.)	Біомолекулярні комплекси Модифіковані віруси Органічні наноструктури

Таблиця 4. Класифікація наноструктур за топологією [3]

Неперервні, квазінеперервні НРС	Дискретні, квазінульмірні НРС	Комбіновані НРС
Квазітривимірні Квазідвовимірні Квазіодновимірні	Наночастинки Квантові точки Квантові ями Нанорозмірні точкові дефекти Елементи періодичних структур	Гетерогенні структури Періодичні багатокомпонентні структури Багатооб'єктні складні структури (фрактальні)

У звіті ISO/TR 11360:2010 для класифікації обрано систему «класифікаційне дерево», яка найчастіше використовується в науці й техніці. У цьому окремому випадку автори звіту дали їй назву «нанодерево». Здійснені за такою системою класифікація (систематизація) та створення узагальнювальних понять (категорій) забезпечують логічну ієрархію між різними секторами

номінальних показників розглянутого продукту. У результаті класифікації наноматеріалів можна чекати такого розміщення наявних у нанотехнології понять за відповідними категоріями, яке, по-перше, ідентифікувало б ці поняття й, по-друге, виразно показало б співвідношення між ними. Запропонована методологія класифікації наноматеріалів сумісна зі структурою словників серії ISO/TS 80004 [4, 7 – 11].

Для створення системи класифікації наноматеріалів потрібно було вибрати базові критерії оцінювання таких матеріалів. Першою гілкою у системі класифікації «нанодерево» було обрано розмір наноматеріалів, оскільки саме цей критерій є першою ознакою наноматеріалу і впливає на формування різних його властивостей (рис. 3). Класифікація у другій гілці здійснюється за будовою (внутрішньою та поверхневою структурою) наноматеріалів. Третя гілка бере до уваги хімічну природу наноматеріалів, що є важливим кроком на шляху їх ідентифікації. Завершує нанодерево гілка властивостей наноматеріалів.

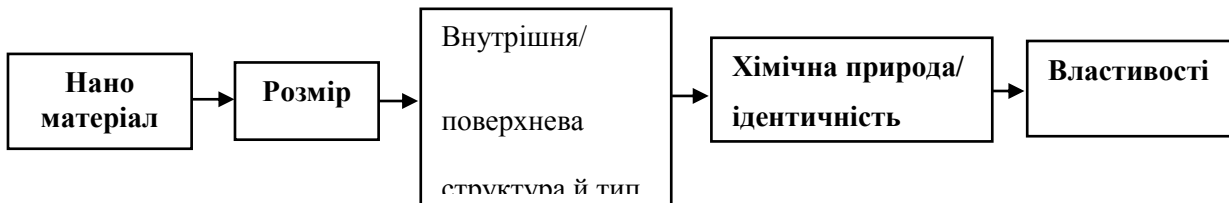


Рис. 3. Спрощена схема будови нанодерева [6]

На рис. 4 наведено схему, у якій окремі фрагменти класифікації задля наочності об'єднано.

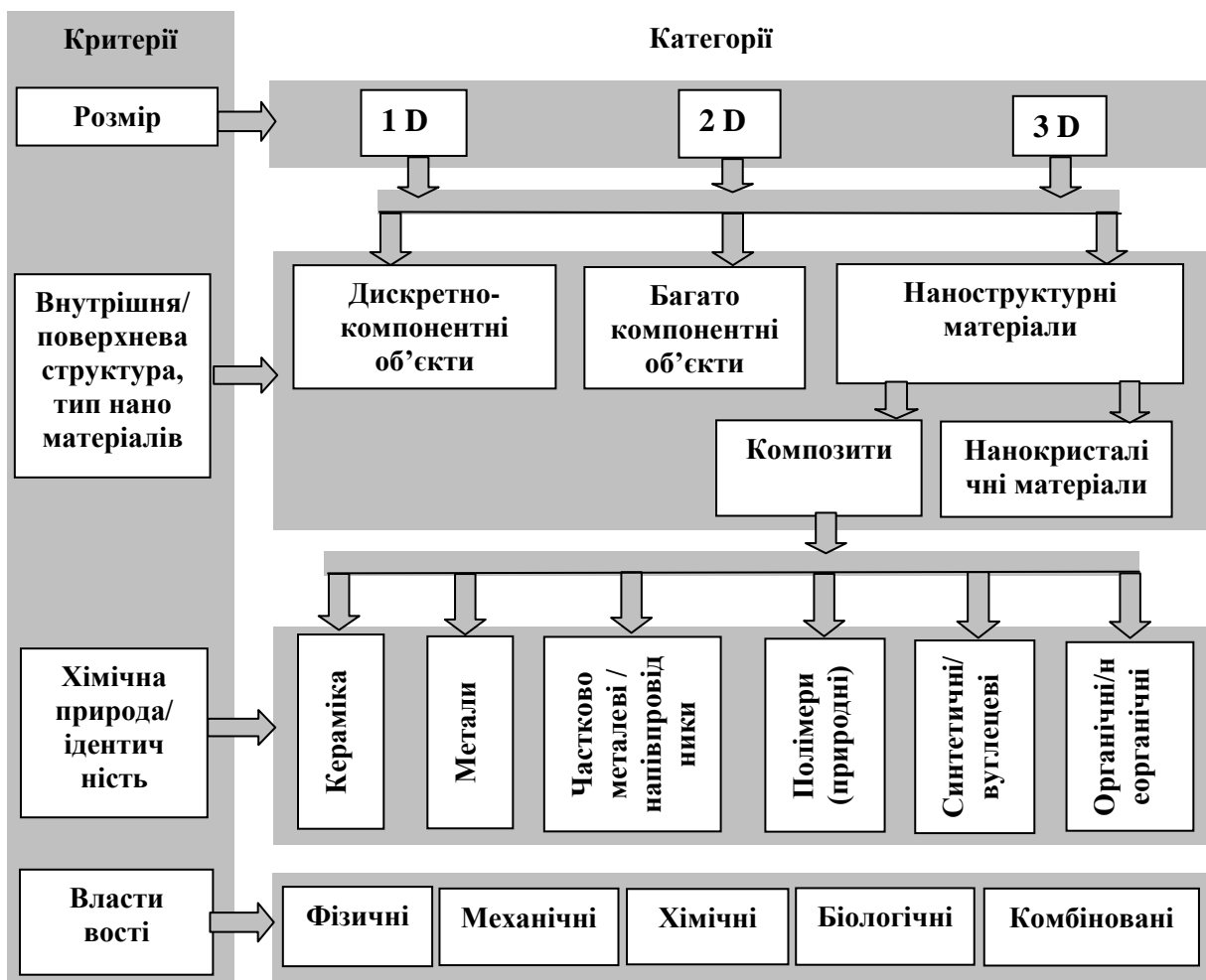


Рис. 4. Критерії та категорії наноматеріалів

У гілці з критерієм «розмір» (рис. 4) наноматеріали розбито на три категорії: за розмірністю 1D (тільки один розмір об'єкта відповідає наношкалі), 2D та 3D (відповідно два й три розміри за наношкалою).

У гілці з критерієм «внутрішня і поверхнева структура» наноматеріали поділено на об'єкти й наноструктурні матеріали. Усі вони можуть мати розміри з будь-якої категорії. Об'єкти й наноструктурні матеріали, які чітко належать до відповідних розмірних та структурних категорій (табл. 5), утворюють окрему гілку нанодерева.

Таблиця 5. Належність нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів до відповідних категорій

Категорії	Розмірність 1D	Розмірність 2D	Розмірність 3D
Дискретно-компонентні нанооб'єкти	Наношари й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижні, нанодріт	Наночастинки, нанокапсули, квантові точки, дендримери, фулерени, алмазоїди, нанооніони
Багатокомпонентні нанооб'єкти	Наношари й наноплівки, нанопластинки	Нановолокна, нанотрубки, нанострижні, нанодріт	Наночастинки, капсульовані наночастинки
Наноструктурні матеріали	Нанокompозити (наприклад наноглинисті композити)	Нанокompозити (наприклад композитні нанотрубки)	Масивні нанопористі матеріали, масивні нанокристалічні матеріали, масивні нанокompозити

Дискретно-компонентні об'єкти являють собою матеріальні тіла, що існують самостійно. Багатокомпонентні нанооб'єкти складено з окремих, іноді навіть не пов'язаних між собою однакових елементів або з поєднаних елементів, які відрізняються один від одного. Наноструктурним є матеріал, який містить структурні нанорозмірні елементи. До наноструктурних матеріалів, відповідно до роботи [5], належать прості випадкові композиції, нанооб'єктів, такі як агрегати й агломерати, або впорядковані композиції, такі як кристали фулеренів чи вуглецеві нанотрубки, а також нанокompозити з нанооб'єктами у вигляді включень у твердій матриці. Стандарт ISO/TS 80004-1:2010 [7] пропонує схему поділу наноматеріалів на нанооб'єкти й наноструктурні матеріали, яку наведено на рис. 5.



Рис. 5. Схема розподілу наноматеріалів

У гілці з критерієм «хімічна природа/ідентичність» наноматеріали поділено на металеві, керамічні, полімери (синтетичні або природні), сполуки на основі металів (напівпровідники), вуглецеві та органічні/неорганічні.

Таким чином, наведені три гілки класифікації переконливо свідчать про те, що, на відміну від традиційних матеріалів, на властивості яких впливають два чинники – структурна й хімічна природа або тип сполуки, на загальні властивості наноструктурних матеріалів впливає ще й третій – розмірний чинник і в більшості випадків він є визначальним.

У гілці з критерієм «властивості» наноматеріали класифіковано за фізичними, механічними, хімічними, біологічними та комбінованими властивостями. Ці категорії поділяють на підкатегорії – типи показників властивостей. На рис. 6 наведено гілку показників фізичних властивостей. Таку класифікацію здійснено й для інших категорій властивостей.

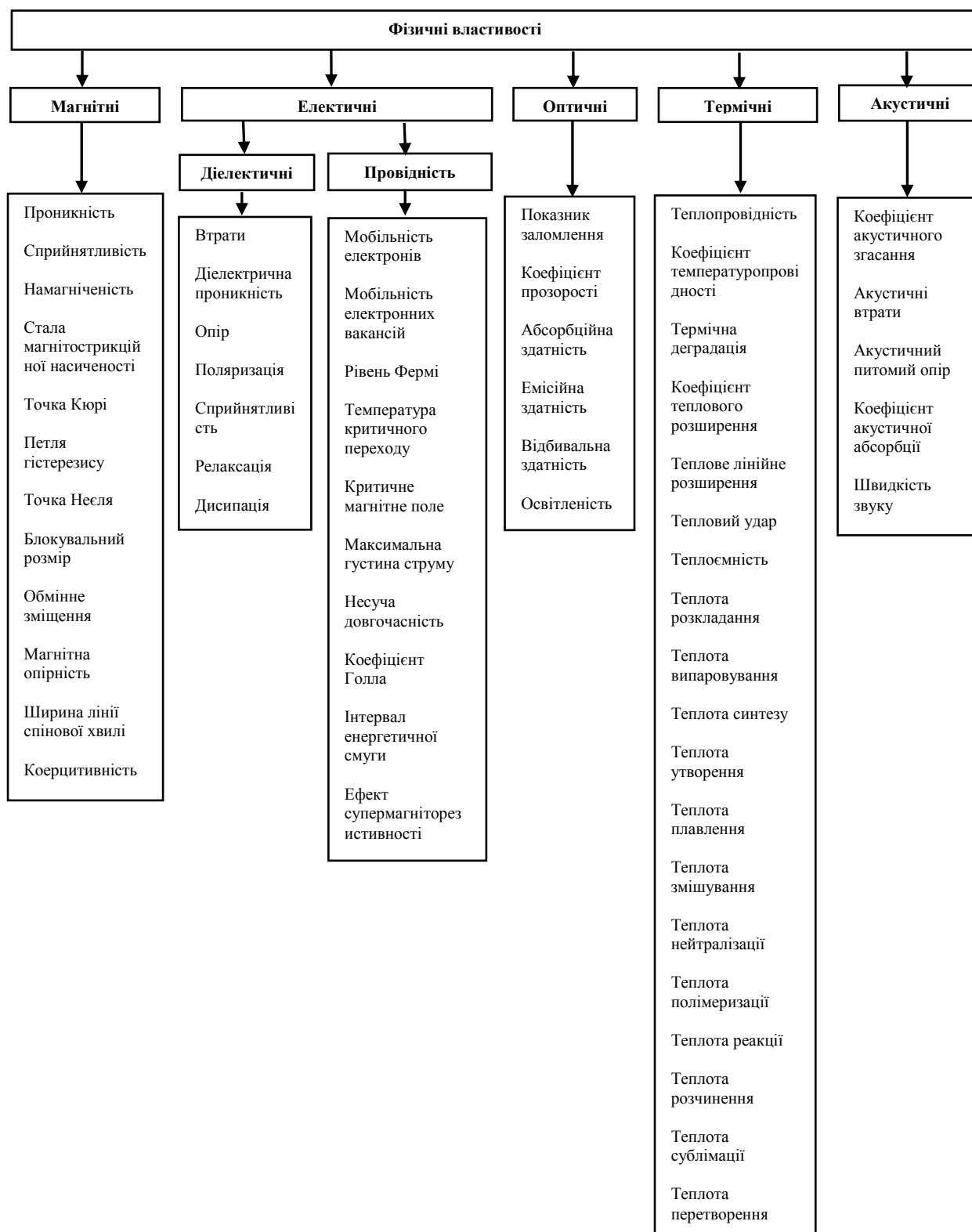


Рис.6. Схема утворення категорій фізичних властивостей наноматеріалів

Класифікація наноматеріалів, яку наведено в роботі [6], значною мірою відповідає правилам класифікування елементів (об'єктів) тієї чи іншої множини у природничих і технічних науках.

Традиційна класифікація передбачає: 1) застосування в одній і тій самій класифікації однієї основи; 2) рівність суми підмножин (класів) і множини, що класифікується; 3) взаємне виключення елементів класифікації у різних підмножинах (класах); 4) безперервну послідовність (включення всіх шаблів ієрархії без «перестрибування» через деякі з них).

Відхиленням у розглянутій класифікації треба зазначити перехід від критерію «внутрішня/зовнішня структура» до критерію «хімічна природа/ідентичність» лише стосовно

наноконпозиційних матеріалів. Властивості нанооб'єктів і наноструктурних матеріалів у класифікації не враховано. Ще однією її вадою є відсутність визначеності щодо співвідношення категорій, які відображають властивості наноматеріалів, із категоріями хімічної природи/ідентичності.

Потребу подальшого вдосконалення системи «нанодерево» з розвитком нанотехнологій зазначено у тексті звіту. Актуальність цього звіту полягає в досить повно поданій номенклатурі наноматеріалів, у визначенні способів ідентифікації їх, широкому ознайомленні суспільства з новими різновидами нанопродукції, обговоренні шляхів розвитку стандартизації в галузі нанотехнологій і наноматеріалів.

Висновок. Аналізуючи вище викладене, можна зробити такий висновок:

Впровадження в Україні запропонованої у ISO/TR 11360:2010 системи класифікації «нанодерево» забезпечить користувачів структурованим уявленням про нанотехнології, полегшить загальне розуміння понять, використовуваних у цій галузі. Досягнення міжнародного консенсусу з єдиного підходу до класифікації наноматеріалів є значним успіхом ISO/TC 229.

1. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta mater., 2000, Vol. 48. P. 1-29.
2. *Siegel R.W.* Nanostructured materials mind over matter. // Nanostruct. Mater. 1994. V.4, P. 121-138.
3. Наноразмерные структуры: классификация и исследования. Общие сведения о наноразмерных структурах. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.portalnano.ru/read/iInfrastructure/progn/nanostr>.
4. *ISO/TS 27687:2008* Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. Ed. 2008-08-15. ISO, 2008. 7 p.
5. *ISO/TR 12885:2008* Nanotechnologies. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. – Ed. 2008-10-01. – ISO, 2008. – 86 p.
6. *ISO/TR 11360:2010* Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials. – Ed. 2010-07-15. – ISO, 2010. – 32 p.
7. *ISO/TS 80004-1:2010* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms. Ed. 2010-10-15. ISO, 2010. 4 p.
8. *ISO/TS 80004-3:2010* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 3: Carbon nano-objects. Ed. 2011-12-01. ISO, 2011. 7 p.
9. *ISO/TS 80004-4:2011* Nanotechnologies – Vocabulary — Part 4: Nanostructured materials. Ed. 2011-12-01. ISO, 2011. 7 p.
10. *ISO/TS 80004-5:2011* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 5: Nano/bio interface. Ed. 2011-12-01. ISO, 2011. 5 p.
11. *ISO/TS 80004-7:2011* Nanotechnologies – Vocabulary – Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare. Ed. 2011-10-01. ISO, 2010. 8 p.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.