

УДК 574.5

**И.В. Анциферова, Е.Н. Макарова**

**I.V. Antsiferova, E.N. Makarova**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
Perm National Research Polytechnic University

## **МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ**

## **PRODUCTION METHODS OF NANOMATERIALS AND THE POTENTIAL ENVIRONMENTAL RISKS**

Рассмотрены основные методы производства наноматериалов. Произведена оценка экологических рисков при производстве наноматериалов и потенциального воздействия наночастиц на здоровье человека и окружающую среду.

**Ключевые слова:** наноматериалы, экологические риски, токсичность, газофазный синтез, плазмохимический синтез.

The basic production methods of nanomaterials were considered. Were evaluated environmental risks in the production of nanomaterials and the potential impact of nanoparticles on human health and on the environment.

**Keywords:** nanomaterials, environmental risks, toxicity, gas-phase synthesis, plasma-chemical synthesis.

Развитие и применение новых нанотехнологий может значительно улучшить качество в таких областях жизнедеятельности, как медицина, очистка воды, защита окружающей среды и добыча энергетических ресурсов. Однако некоторые ученые предсказывают, что нанотехнологии следующего поколения могут стать и разрушительной силой из-за предполагаемой возможности воздействия на многие сферы человеческой деятельности.

В наномасштабе физические, химические и биологические особенности материалов значительно отличаются от качественных параметров атомов, молекул или сыпучих веществ. Разрабатываемые в настоящее время наноматериалы разнообразны по своему химическому составу и потенциальному применению. Из-за небольшого размера частицам в наномасштабе присущи такие уникальные качества, как, например, необычайно высокая химическая активность. Поскольку половина атомов в частице размером 5 нм находится

снаружи, то высокоповерхностные энергии неизбежно обеспечивают возникновение новых химических реакций, разительно отличающихся от реакций с аналогичным более объемным материалом [1].

Наноматериалы можно классифицировать в соответствии с их химическим составом. Они могут включать такие классы материалов, как окисы, металлы, полупроводники, квантовые точки, углеродные нанотрубки и фуллерены [2].

В настоящее время уже производится более 300 видов продукции, предполагающей содержание наноматериалов. Из этого следует, что потенциально новые типы наноматериалов и области их применения ограничиваются только творческим воображением ученых, экспериментирующих в данной области [1].

Рассмотрим наиболее распространенные методы производства наноматериалов. Производство нанопорошков металлов и их соединений растет с каждым годом. Этому способствуют различные технологии. В целом методы получения можно разделить:

- на химические (плазмохимический синтез, лазерный синтез, механохимический синтез, криохимический синтез);
- физические (испарение и конденсация в инертном или реакционном газе, электрический взрыв проводников, механическое измельчение, детонационная обработка).

Один из перспективных химических методов получения наноматериалов – это газозольный синтез, производительность при нем достигает десятков килограмм в час. В таком производстве осуществляют испарение твердого материала (металла, сплава, полупроводника) при контролируемой температуре в атмосфере различных газов ( $Ar$ ,  $He$ ,  $N_2$ ,  $He_2$ , воздух) с последующим интенсивным охлаждением паров получаемого вещества. При этом образуется полидисперсный порошок (размер частиц 10–500 нм). Этим способом получают оксиды металлов ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CuO$ ), некоторые металлы ( $Ni$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Mo$ ) и полупроводниковые материалы с уникальными свойствами. К преимуществам метода относятся низкие энергозатраты, непрерывность, одностадийность и высокая производительность. Чистота нанопорошков зависит только от чистоты исходного сырья. Традиционно газозольный синтез осуществляют в закрытом объеме при высокой температуре, поэтому риск попадания наночастиц в рабочую зону может быть обусловлен лишь чрезвычайной ситуацией или непрофессионализмом операторов [3].

Плазмохимический синтез применяется для получения нанопорошков нитридов, карбидов, оксидов металлов, многокомпонентных смесей с размером частиц 10–200 нм. При синтезе используется низкотемпературная (105 К) аргонная, углеводородная, аммиачная или азотная плазма различных по ти-

пу разрядов (дугового, тлеющего, высокочастотного и сверхвысокочастотного). В такой плазме все вещества разлагаются до атомов, при дальнейшем быстром охлаждении из них образуются простые и сложные вещества, состав, строение и состояние которых сильно зависит от скорости охлаждения. Преимущества метода – высокие скорости образования и конденсации соединений и большая производительность. Специфика данного метода требует проведения процессов в замкнутом объеме, поэтому после охлаждения нанопорошки могут попасть в атмосферу рабочей зоны лишь при неправильной распаковке и транспортировке [2].

Что касается физических методов получения нанопорошков, то на сегодняшний день они в большей степени реализованы на полупромышленном уровне. Широко распространен способ измельчения материалов механическим путем, в котором используют шаровые, планетарные, центробежные, вибрационные мельницы, а также гироскопические устройства (аттриторы). Данная технология позволяет обеспечить производительности от 10 кг/ч до 1 т/ч, характеризуется низкой себестоимостью и высокой чистотой продукта, контролируемыми свойствами частиц. К недостаткам технологии относят широкое распределение частиц по размеру, а также загрязнение продукта материалами истирающих частей механизмов. При измельчении материалов механическим путем возникает вероятность попадания в воздух рабочей зоны мелкодисперсных частиц, что возможно при неправильной эксплуатации мелющего оборудования, а также вследствие его износа (возможная разгерметизация оборудования) и человеческого фактора.

Также существует метод, при котором фазовые переходы «пар – жидкость – твердое тело» или «пар – твердое тело» происходят в объеме реактора или на охлаждаемой подложке или стенках. Исходное вещество испаряется посредством интенсивного нагрева, пар с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где подвергается быстрому охлаждению. Метод позволяет получать порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al с размером частиц менее 100 нм [2, 3].

Одним из самых эффективных методов получения нанопорошков с уникальными свойствами является метод электрического взрыва проводников (ЭВП). Данный метод является практически безотходным и экологически чистым. С помощью этой технологии получают нанопорошки разного состава: металлов (Al, Cu, Ti, Co, W, Fe, Mo), сплавов (Fe–Ni, Pb–Sn, Cu–Ni, Cu–Fe, Cu–Zn и др.), интерметаллидов (систем Cu–Al, W–Al, Fe–Al, Cu–Ni), оксидов (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>), нитридов (AlN) и карбидов различных металлов (W<sub>4</sub>C<sub>3</sub>), а также сложных композитов (AlN–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al). ЭВП-производство все же следует рассматривать как активный источник порошковых частиц, попадающих в окружающую среду, несмотря на то что нанопорошки производят

в закрытых помещениях, без использования вредных химических веществ и при очень малом расходе инертных газов. На каждой стадии реализации технологической цепочки «взрыв – охлаждение – пассивация» есть потери при распылении. Также этот метод предполагает слив наноматериалов в канализацию после очистки применяемых устройств, а в случае ручной чистки частей этого оборудования персонал находится в непосредственном контакте с наночастицами [2]. ЭВП характеризуется целым рядом рисков: попаданием наночастиц и аэрозолей газов в воздух, шумовым загрязнением и взрывоопасностью.

Наиболее эффективным способом получения углеродных наноматериалов, в частности фуллеренов, является термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. К недостаткам метода относятся сложность выделения, очистки и разделения различных фуллеренов из углеродной сажи, низкий выход фуллеренов и, как следствие, их высокая стоимость [2].

При лазерной абляции происходит испарение графитовой мишени в высокотемпературном реакторе с последующей конденсацией, при этом выход продукта достигает 70 %. Эту технологию можно масштабировать на промышленный уровень, несмотря на высокую стоимость получаемого материала, поэтому важно продумать, как исключить риск попадания нанотрубок в атмосферу рабочей зоны. Последнее возможно при полной автоматизации процессов и исключении ручного труда на этапе упаковки продуктов. Химическое осаждение из газовой фазы происходит на подложке со слоем катализатора из частиц металла (чаще всего никеля, кобальта, железа или их смеси) [3]. Этот метод наиболее перспективен в промышленных масштабах благодаря меньшей себестоимости, относительной простоте и контролируемости роста нанотрубок с помощью катализатора.

Детальный анализ продуктов, полученных методом химического осаждения в газовой фазе, показал наличие как минимум 15 ароматических углеводородов, в том числе были обнаружены 4 токсичных полициклических углеродных соединения. Наиболее вредным в составе побочных продуктов производства был признан полициклический бензапирен – широко известный канцероген. Другие примеси представляют собой угрозу озоновому слою планеты [3].

Многие появляющиеся нанотехнологии включают разработку новых материалов с частицами в масштабе нанометра. Как и при внедрении любого малоизвестного продукта в торговый оборот, не исключается возможность как достижения положительных результатов для социума, так и причинения вреда людям и окружающей среде на этапе производства, эксплуатации и утилизации подобной продукции [1].

Наноматериалы относятся к абсолютно новому классу продукции, и характеристика их потенциальной опасности для здоровья человека и состояния среды обитания во всех случаях является обязательной. Наночастицы и наноматериалы обладают комплексом физических, химических свойств и биологическим действием (в том числе токсическим), которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий. Опишем эти особенности.

Физико-химические особенности поведения нановеществ	Изменение физико-химических свойств и биологического (в том числе токсического) действия
Небольшие размеры и разнообразие форм наночастиц	Возможно связывание с нуклеиновыми кислотами, белками, встраивание в мембраны, проникновение в клеточные структуры и, как результат, изменение функций биоструктур. Процессы переноса наночастиц в окружающей среде с воздушными и водными потоками, их накопления в почве, донных отложениях могут также значительно отличаться от поведения частиц более крупного размера
Высокая адсорбционная активность	Возможна адсорбция на наночастицы различных контаминантов и облегчение их транспорта внутрь клетки, что резко увеличивает токсичность последних. Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает процессы адсорбции на них различных токсикантов и способность последних проникать через барьеры организма
Высокая способность к аккумуляции	Возможно, что из-за малого размера наночастицы могут не распознаваться защитными системами организма, не подвергаться биотрансформации и не выводиться из организма, что ведет к накоплению наноматериалов в растительных, животных организмах, а также в микроорганизмах, к передаче по пищевой цепи и в результате – к увеличению их поступления в организм человека

Эксперты указывают, что область нанотехнологий могут счесть рискованной, опасной и сомнительной для инвестиций, если при проведении исследований не будет учтена безопасность людей [4].

В связи с уникальностью наноматериалов используемые в настоящее время методологии для проведения оценок риска токсикологических параметров, а также анализа жизненного цикла продукции, содержащей наноматериалы, могут оказаться неэффективными [5].

Вообще, в настоящее время нет стандартных испытательных методик для измерения воздействия наночастиц на человека. Для успешной оценки будущего адекватного применения наноматериалов помимо разработки мно-

гих других стандартов потребуется нахождение новых методов измерения и проведения испытаний для определения риска для здоровья, который может возникнуть при применении подобных веществ.

Еще неизвестно, все ли наноматериалы несут риск для здоровья человека. Необходимы дополнительные исследования, чтобы в полной мере оценить особенности токсичности наночастиц, включая и физические показатели наноматериалов, призванные соответствовать определенным токсикологическим характеристикам. Результаты таких экспериментов способствуют идентификации всевозможных физических и химических особенностей, указывающих на конкретную токсичность. Ее оперативное определение также позволит исследователям вовремя изменить параметры разрабатываемого наноматериала, чтобы уменьшить его токсичность до начала производства, а следовательно, до проникновения в окружающую среду [6]. В этих условиях крайне важно уже на начальных этапах разработки нанотехнологий и наноматериалов уделять серьезное внимание созданию системы методического обеспечения оценки рисков, связанных с создаваемой нанопродукцией, и комплекса средств, предотвращающих отрицательные последствия [3].

К сожалению, традиционные приемы обнаружения, анализа и измерения микрононразмерных материалов представляются неэффективными при измерении наночастиц.

Необходимы новые аналитические категории в следующих областях:

- 1) при возможном использовании метрологической техники для измерения физико-химических свойств наноматериалов;
- 2) при осуществлении испытаний наноматериалов как в естественных условиях, так и в пробирке;
- 3) при проведении скрининг-теста токсичности для определения воздействия частиц в наномасштабе на клеточные мембраны и экологические системы;
- 4) для дифференциации показателей наночастиц от соответствующих ПДК показателей прочих частиц, также присутствующих в атмосфере [6].

Производство и обработка наноматериалов предполагает неизбежное проникновение наноматериалов в окружающую среду. Представляется необходимым понять основу маршрутов подобных выбросов, механизм их распределения и трансформации в атмосфере для предупреждения возможного негативного воздействия на нее.

Аналитические методы и стандарты необходимы для определения предполагаемых биопреобразований созданных наночастиц при их выделении в окружающую среду или биоаккумуляции там со временем. Для исключения любого негативного воздействия необходимо определить и установить нормы и методы управления окружающей средой применительно к наноматериалам [7].

Традиционные технологии, обеспечивающие контроль над промышленной пылью, могут оказаться вполне достаточными для предотвращения выделения наночастиц в окружающую среду. Однако для предотвращения выбросов наноматериалов в результате производственных процессов потребуются проведение дополнительных испытаний для верификации допускаемых приемов управления [1].

Необходимы международные стандарты для совершенствования процессов производства наноматериалов, регламентирующие область их применения, систему утилизации и критерии, устанавливающие контроль над окружающей средой [2]. Важность построения на современном этапе системы оценки соответствия нанотехнологий и нанопродукции, особенно в аспекте безопасности, понимают во всех странах, активно развивающих нанотехнологии. В частности, среди разрабатываемых в США стандартов, касающихся нанотехнологий, около 40 % посвящены вопросам безопасности, а около 23 % – вопросам метрологии. В Японии доля финансирования работ, связанных с метрологией, составляет 18 %, а доля финансирования работ в области нанотехнологий, изучающих риск отрицательного воздействия на здоровье и окружающую среду, составляет 30 %.

Международная стандартизация также уделяет метрологии и безопасности значительное внимание. Все три рабочие группы ТК ИСО 229 по существу напрямую связаны с метрологией и безопасностью. 70 % технических комитетов ИСО, с которыми взаимодействует ТК ИСО 229, решают вопросы стандартизации аспектов безопасности в сфере своей компетенции [7].

Информация о работах в России, направленных на обеспечение безопасности нанотехнологий и нанопродукции, отсутствует. В то же время в России функционирует достаточно разветвленная и многочисленная сеть испытательных и аналитических лабораторий, осуществляющих разностороннюю деятельность по обеспечению безопасности современной нанопродукции, потребляемой в стране.

Таким образом, можно утверждать, что проблемы, связанные с безопасностью нанотехнологий и нанопродукцией, в настоящее время обозначены достаточно отчетливо. Ввиду того, что молоды сами нанотехнологии, решение этих проблем находится лишь на начальном этапе [7]. Однако анализ имеющейся информации указывает на то, что работы по стандартизации, метрологическому обеспечению и оценке нанотехнологий уже начаты и по мере развития нанотехнологий будут продолжены.

Одной из важнейших проблем, связанных с развитием нанотехнологий, признается проблема безопасности, как нанотехнологий, так и самой нанопродукции. Решению этой проблемы в последние годы уделяется все больше внимания. При этом важная роль также отводится стандартизации и метроло-

гии, которые наиболее эффективно позволяют поддерживать условия безопасности нанотехнологий и нанопродукции путем формирования системы критериев безопасности и оценки соответствия этим критериям.

### Список литературы

1. Учебно-методический комплекс дисциплины «Экологические проблемы и риски получения и применения нанокompозитных материалов» для подготовки бакалавров по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Композитные наноматериалы» [Электронный ресурс]. – URL: <http://85.142.23.144/packages/mifi/7F1A160B-BD9D-482C-8EC0-EAC82E178D49/1.0.0.0./file.pdf>.

2. Luther Wolfgang. Industrial applications of nanomaterials: chances and risks – technological analysis / VDI Technologiezentrum GmbH. – Dusseldorf, 2005. – P. 112.

3. Анциферова И.В., Зенков А.И. Оценка потенциальных рисков воздействия нанодисперсных порошков металлических и неметаллических соединений на окружающую среду и персонал // Экологически безопасные нанотехнологии в промышленности (NANOTECH'2011): материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., 30 нояб. – 2 дек. – Казань, 2011. – С. 43–51.

4. Наночастицы в медицине и фармацевтике [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=222&d\\_no=24280#.UnvPGPmGGnI](http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=222&d_no=24280#.UnvPGPmGGnI).

5. Анциферова И.В. Использование техники экологического менеджмента для оценки потенциальных экологических рисков при получении и использовании защитных износостойких наноструктурированных пиролистических карбидохромовых покрытий // Естественные и технические науки. – 2012. – № 6. – С. 351–354.

6. Buzea C., Pacheco Blandino I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // Biointerphases. – 2007. – Vol. 2, № 4. – P. 17–172.

7. Анциферова И.В., Макарова Е.Н. Методологии оценки рисков наноматериалов и наночастиц // Передовые научные разработки-2012: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., 28 авг. – 5 сент. – Прага, 2012. – С. 8–11.

Получено 31.10.2013

**Анциферова Ирина Владимировна** – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: [iranciferoval@yandex.ru](mailto:iranciferoval@yandex.ru)).



**Макарова Екатерина Николаевна** – аспирант, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Проф. Поздеева, 6, e-mail: katimak59@gmail.com).

**Antsiferova Irina Vladimirovna** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: iranciferova@yandex.ru).

**Makarova Ekaterina Nikolaevna** – Graduate Student, Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Prof. Pozdeeva st., 6, e-mail: katimak59@gmail.com).