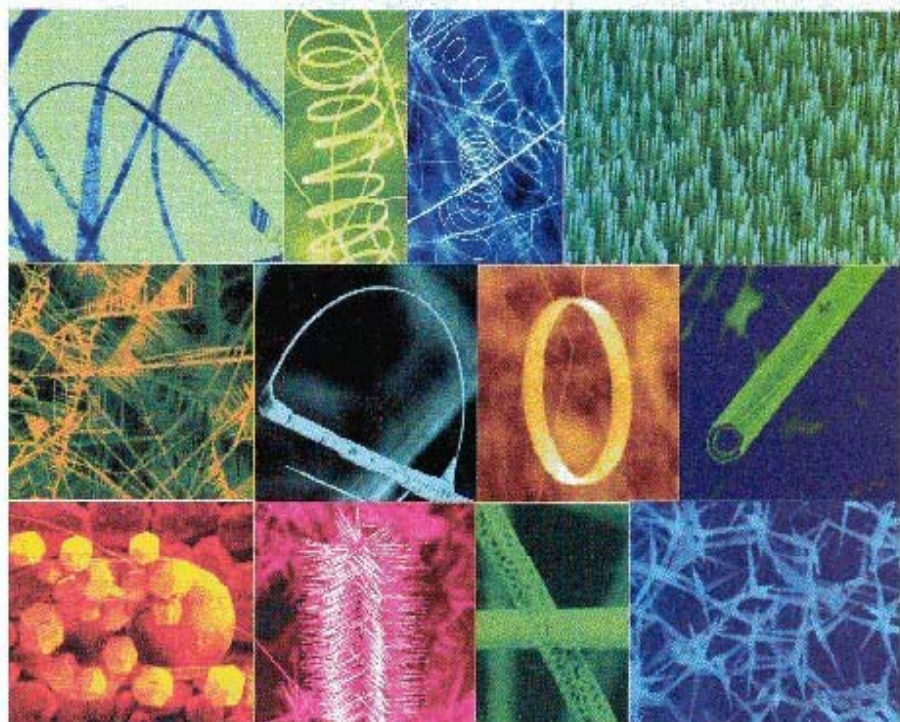


**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ
И ИХ ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

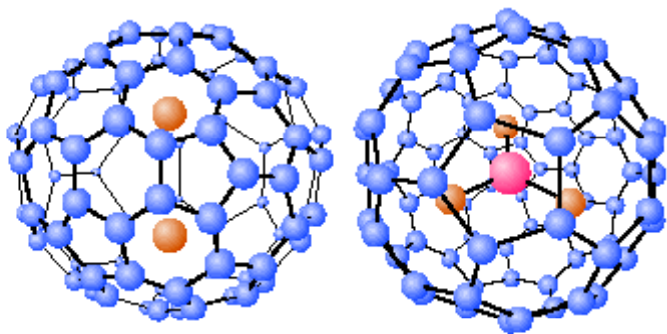
Зверева Ирина Алексеевна

Санкт-Петербургский государственный университета,

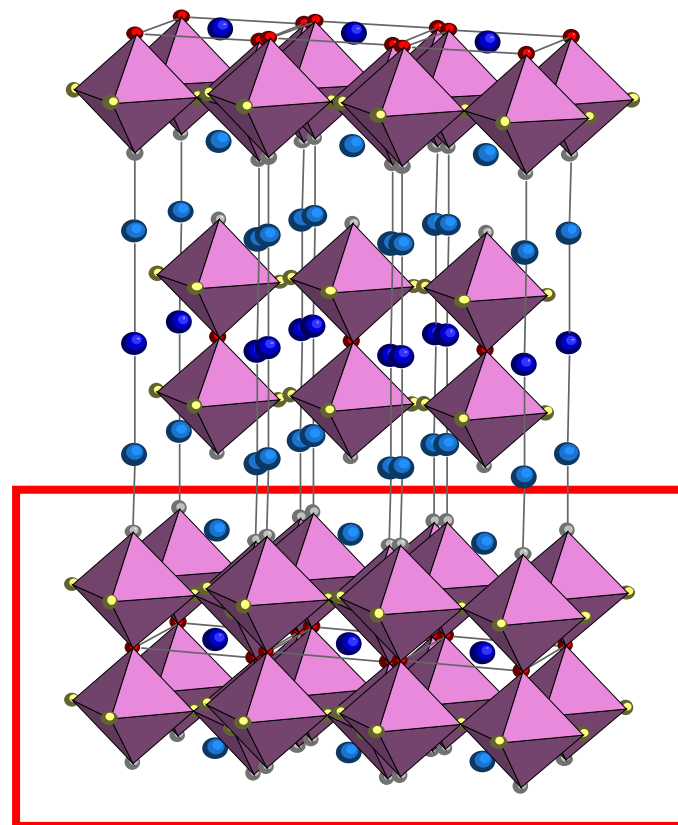
Широкий спектр наноразмерных объектов



A collage of various nanoscale structures, including nanowires, nanotubes, and nanodots, illustrating the wide spectrum of nanoscale objects.



Наноструктурированные системы на основе слоистых структур



**IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry,
Международный союз чистой и прикладной химии):**

**«Наносистема» – объект, размер которого хотя бы по
одному измерению меньше 100 нм (0,1 мкм)**

**Наноэффект - изменение физических
свойств веществ, связанных с
переходом к указанным масштабам**

Микромир Наномир

Диаметр спирали ДНК человека – 2 нм

Длина одного витка ДНК – 3.4 нм

Молекула гемоглобина – 6.4 нм

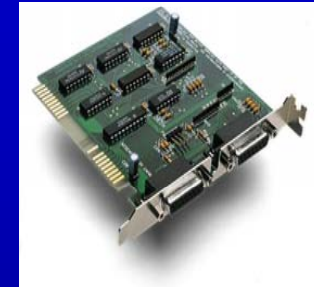
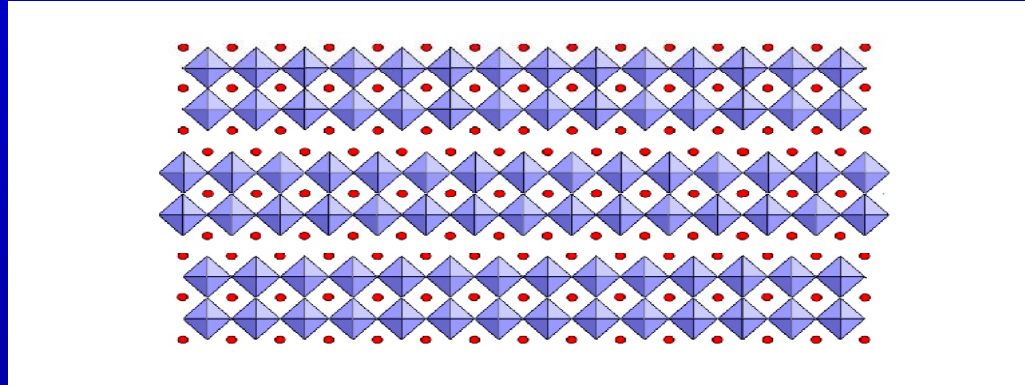
Длины волн видимого света - от 400 до 700 нм

Атом кремния - 0.24 нм

Фуллерен C60 – 0.75 нм

Материалы на основе слоистых оксидов

Для электроники и энергетики



Высокотемпературные сверхпроводники

Соединения с колоссальным магнетосопротивлением

Сегнетоэлектрики

Мультиферроики

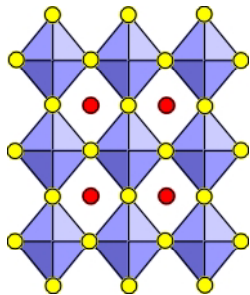
Суперионные проводники

Катализаторы

Фотокатализаторы

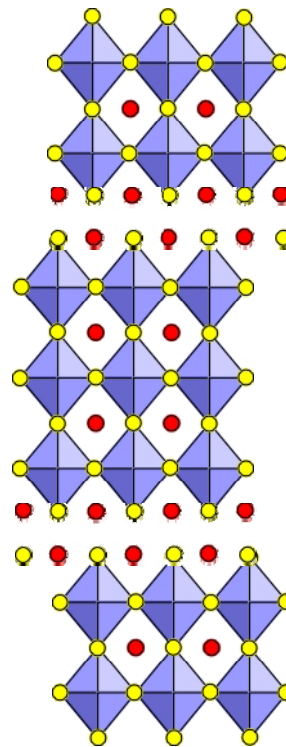
Слоистые структуры (перовскитоподобные)

Структура
перовскита



P

Слоистая
структура



P

P

RS

P

P

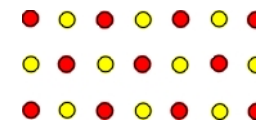
P

RS

P

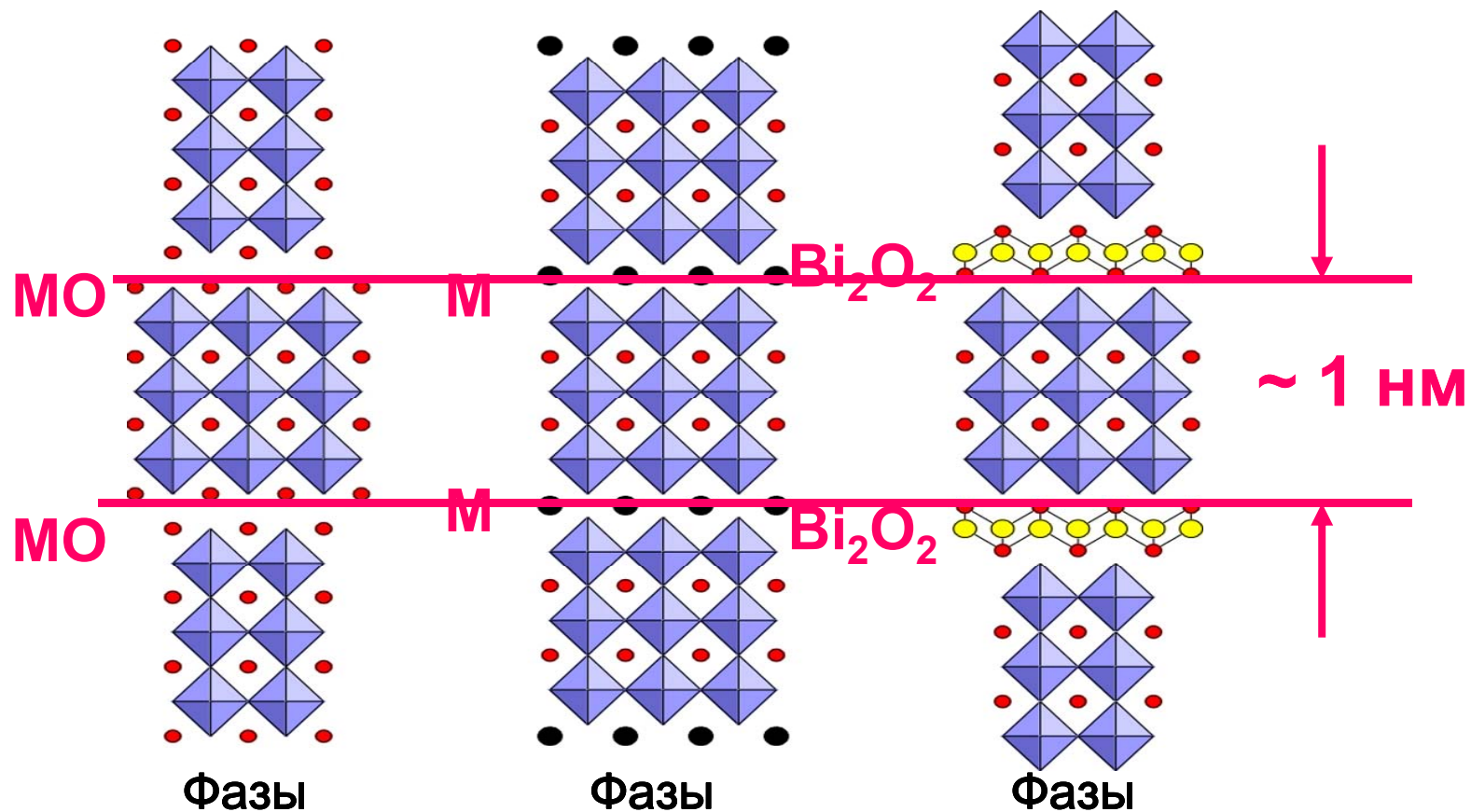
P

Структура
NaCl



RS

Перовскитоподобные слоистые структуры



Фазы
Раддлесдена-
Поппера
 $A_n A' B_n O_{3n+1}$

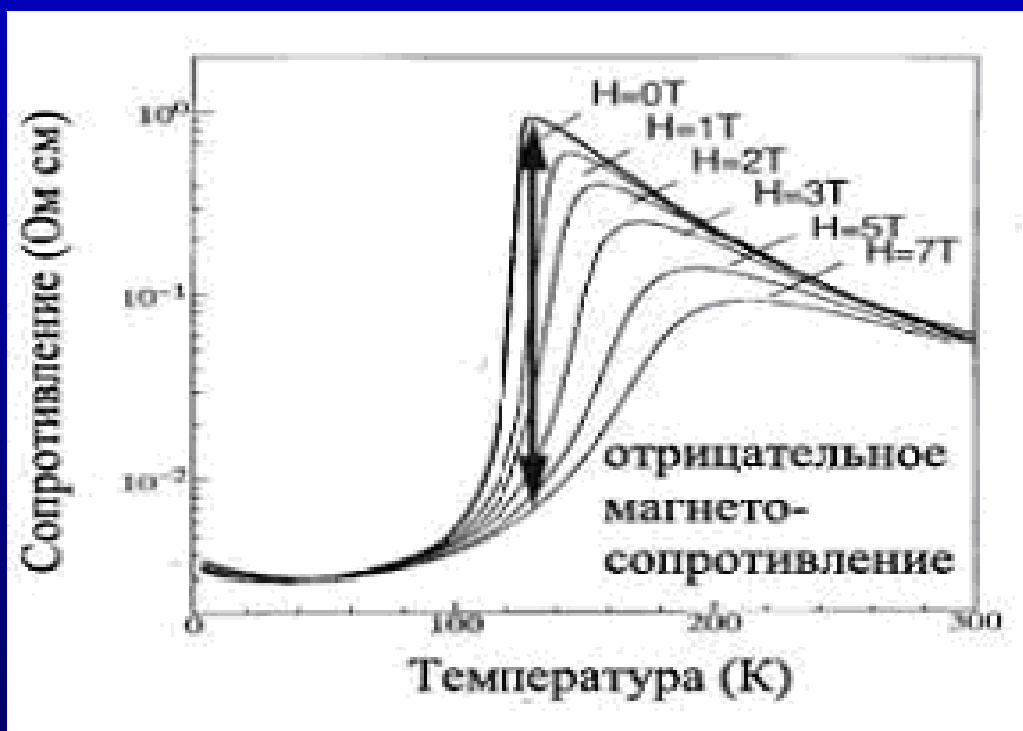
Фазы
Диона-
Яacobсона
 $A' A_{n-1} B_n O_{3n+1}$

Фазы
Ауривиллиуса
 $(Bi_2O_2)_{n-1} B_n O_{3n+1}$

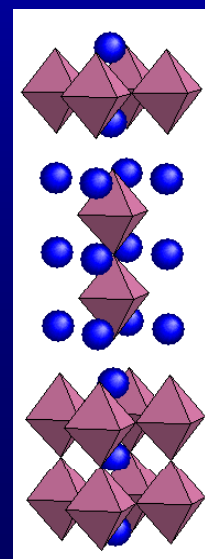
Устойчивость Механизм формирования История

Эффект колоссального магнетосопротивления

Применение в датчиках магнитного поля различного назначения, считывающих головках магнитной записи высокой плотности, устройствах хранения больших объемов информации, металлодетекторах



Обнаружен в 1993
на 3D $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$



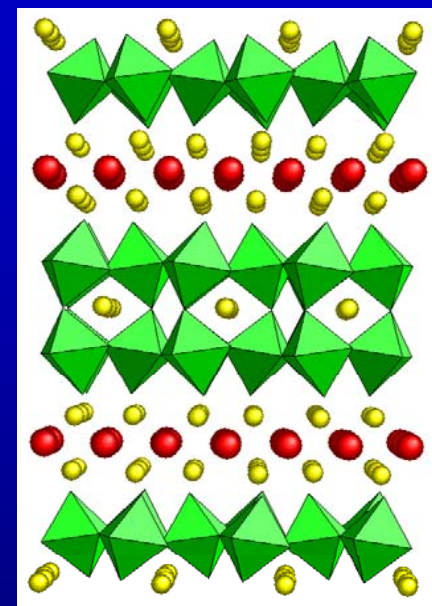
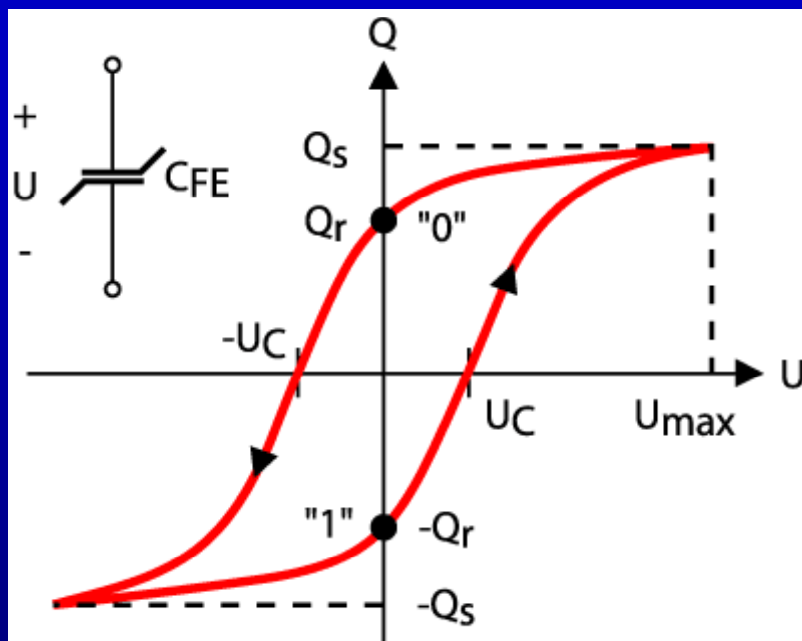
В слоистых
 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ КМС
проявляется в
значительно
большей степени

**Нобелевская премия по физике 2007 г.
за гигантское магнетосопротивление!**



**Альберт Ферт (справа) и
Петер Грюнберг (слева)**

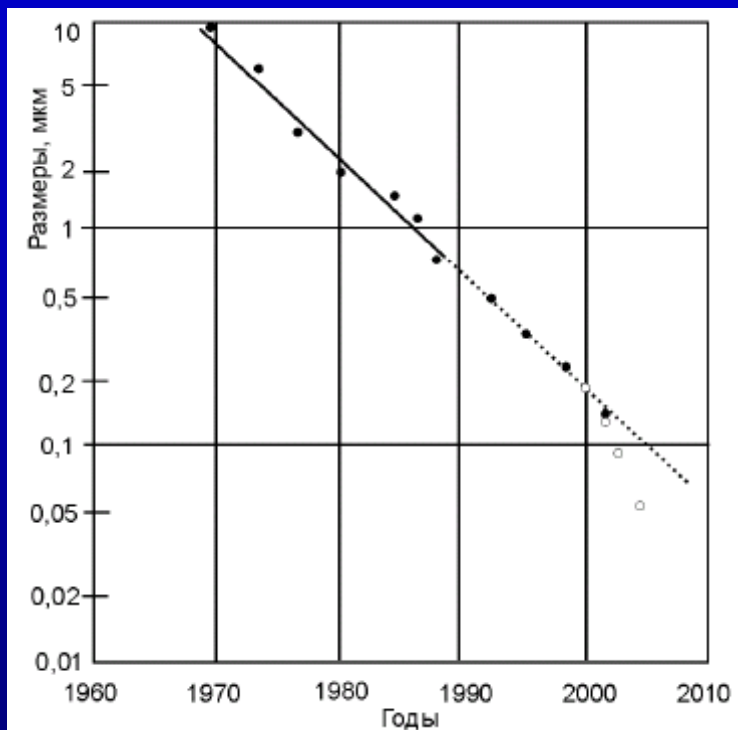
Сегнетоэлектрики



Также как и в **3D сегнетоэлектриках** $\text{PbTiO}_3, \text{LiNbO}_3$
В слоистых титанатах и ниобатах большая
возможность варьирования формы петли

“Закон Мура” (Гордон Мур, 1965 г)

Принцип уменьшения размеров транзисторов и
повышения степени их интеграции на одной пластине



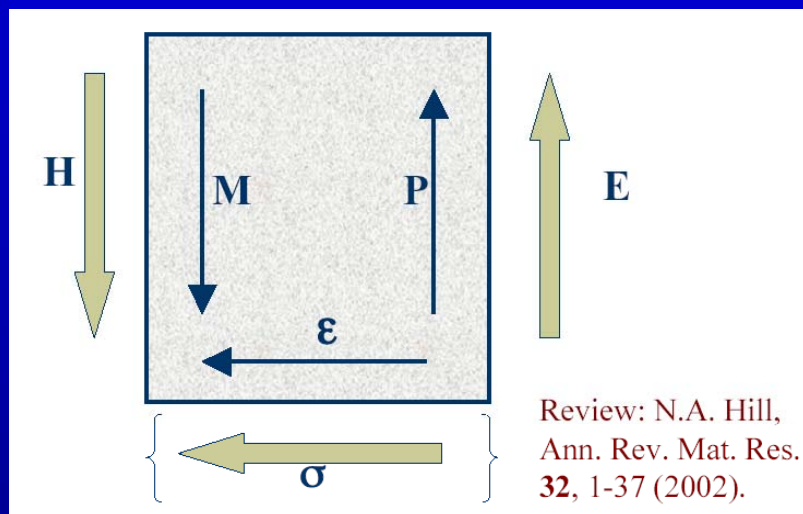
В 1988 г. был точно предсказан
размер транзисторов в 2000 г.

- 0,18 мкм !

В 2010 г. число транзисторов в
процессоре достигнет 1,8 млрд.
и выделение энергии на
единицу объема такого ЧИПа
соответствует активной зоне
ядерного реактора.

Выход – **новые материалы на основе
наноструктурированных систем и мультиферроики**

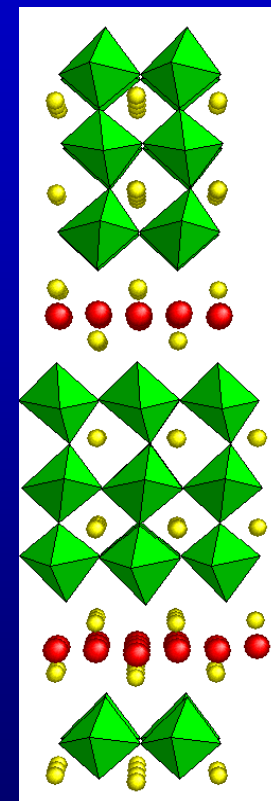
Мультиферроики - multifunctional materials:



RMnO_3 (гексаг)

$T_N \sim 100 \text{ K}$

$T_{\text{FE}} \sim 1000 \text{ K}$

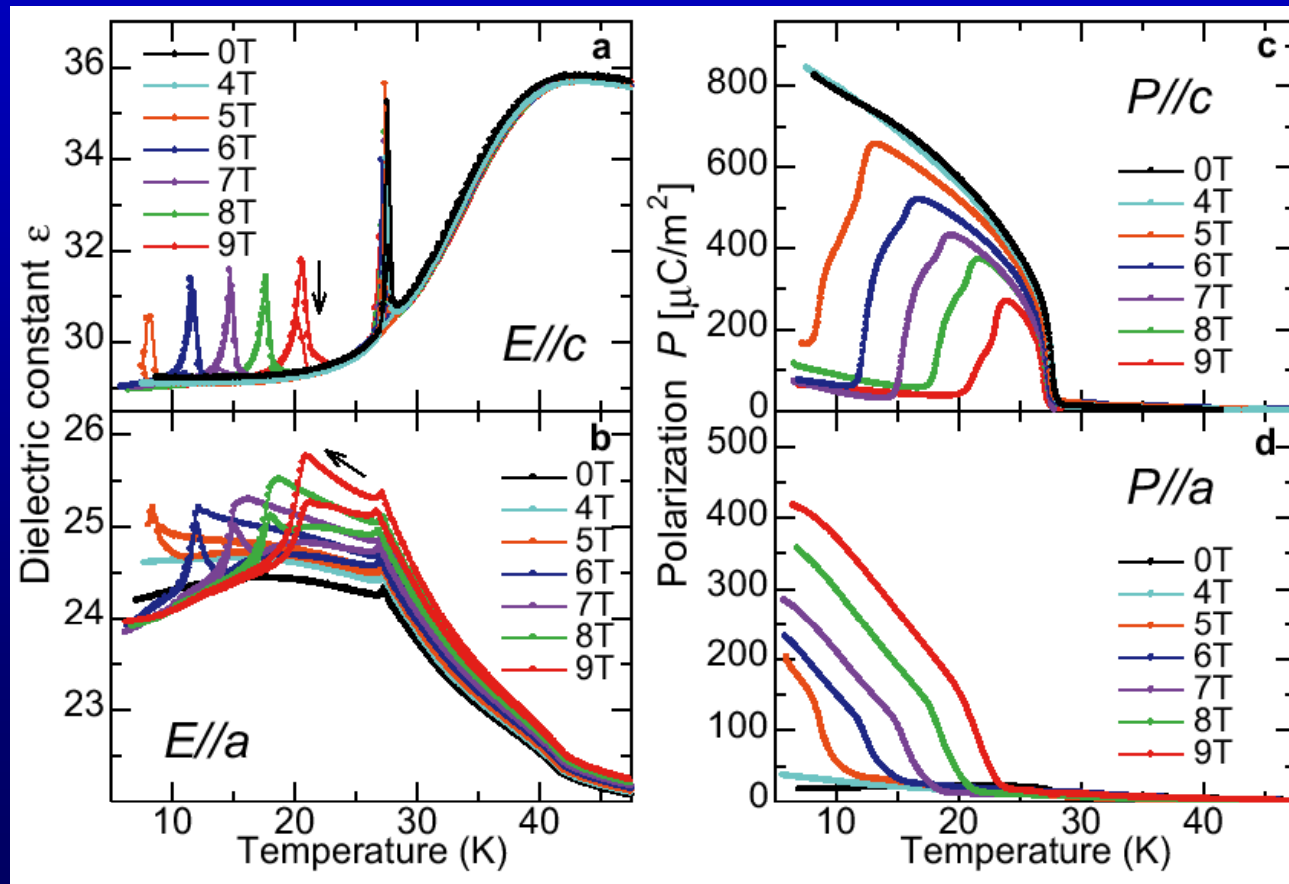


Why Are There So Few Magnetic Ferroelectrics?

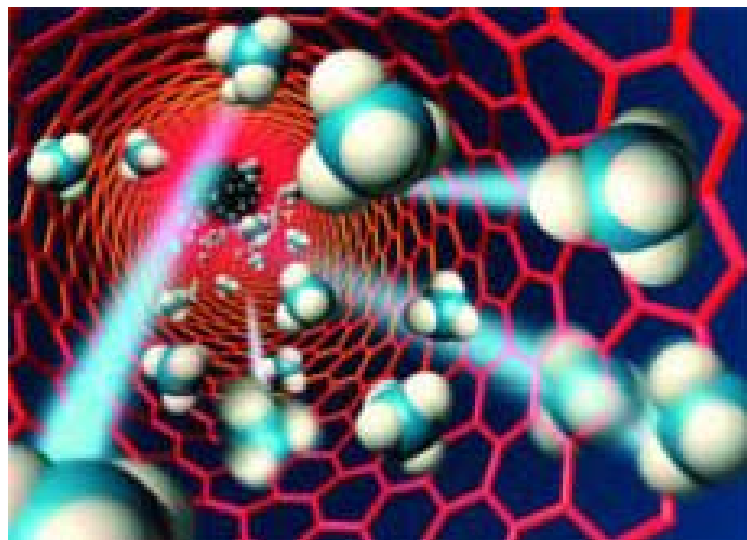
Why Are There ANY magnetic ferroelectrics?

Мультиферроики

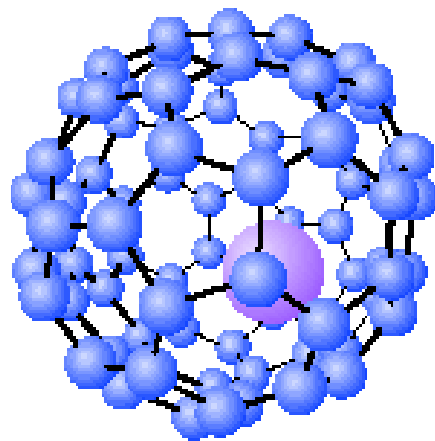
Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость
в зависимости от температуры и магнитного поля



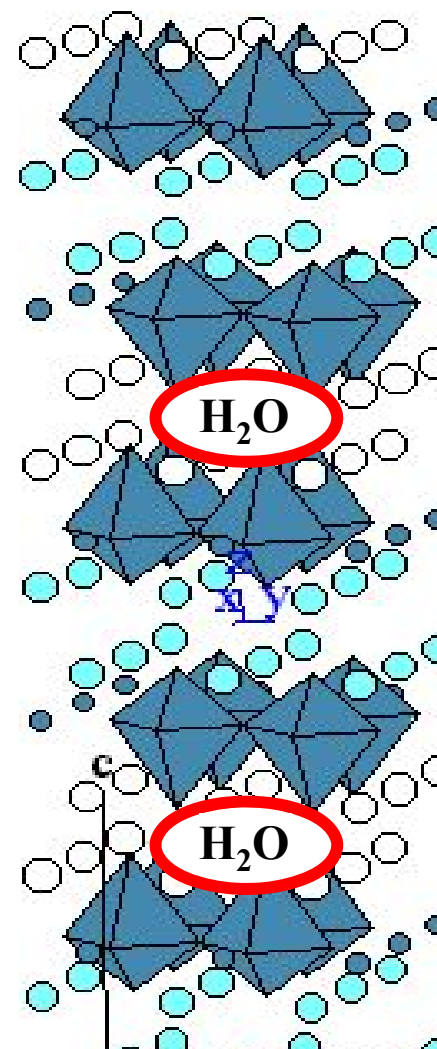
Процессы диффузии и внедрения в наноструктуры



Диффузия в нанотрубки



Внедрение в фуллерены



Интеркаляция в слоистые структуры

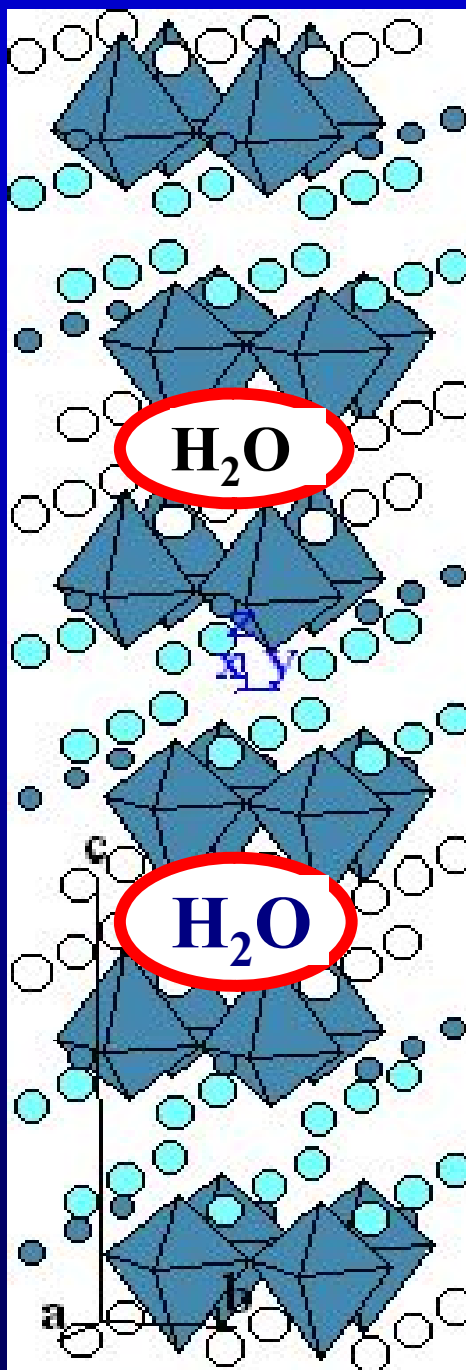
Новые каталитические системы

Для целей водородной энергетики –
фотоиндуцируемое разложение воды
для получения водорода.



Межслоевое пространство легко
подвергается обратимой интеркаляции
молекул воды

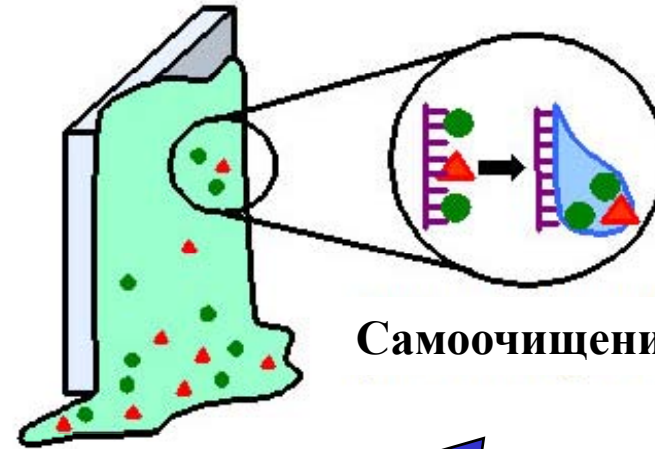
Квантовая эффективность слоистых оксидов
превышает в 3-10 раз 3D перовскиты



Области применения гетерогенного фотокатализа



Детоксификация

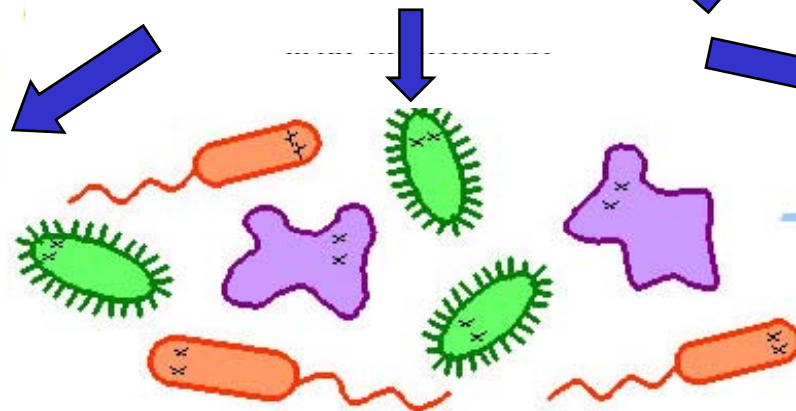


Самоочищение стекол и стен



Очистка воды

Фотокатализ



Обеззараживание



Очистка воздуха

История

Интенсивное изучение возможности использования полупроводниковых материалов в качестве фотокатализаторов в УФ-свете началось около 40 лет назад

1972 – **Fujishima and Honda** обнаружили фотоиндуцированное расщепление воды при использовании TiO_2

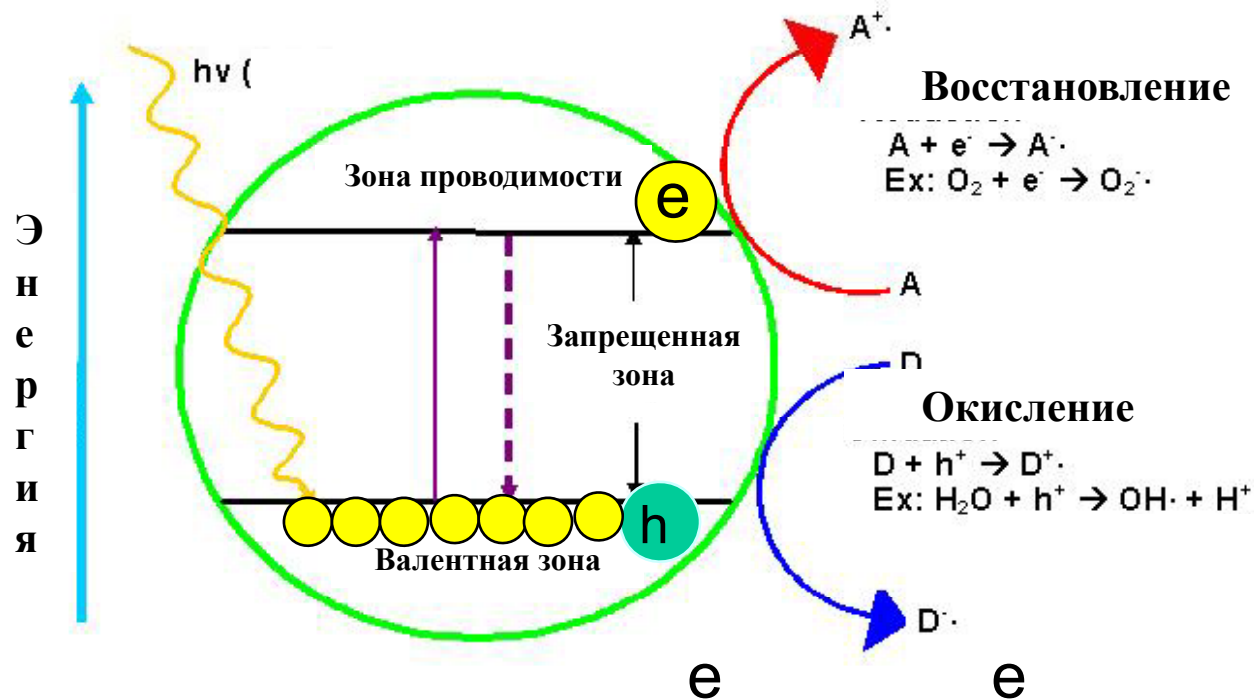
1997 – **Kudo et al.** Обнаружили фотокаталитические свойства у класса ATaO_3 со структурой перовскита

Допированный La композит $\text{NiO} / \text{NaTaO}_3$, показал наибольшую активность в УФ-свете

1997 – **K.Domen et al.** Продемонстрировали, что слоистые оксиды $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ и $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, имеют намного большую активность в реакциях расщепления воды, чем техмерные катализаторы, даже такие как Pt / TiO_2 .

Полупроводник обычно выбирают в качестве фотокатализатора

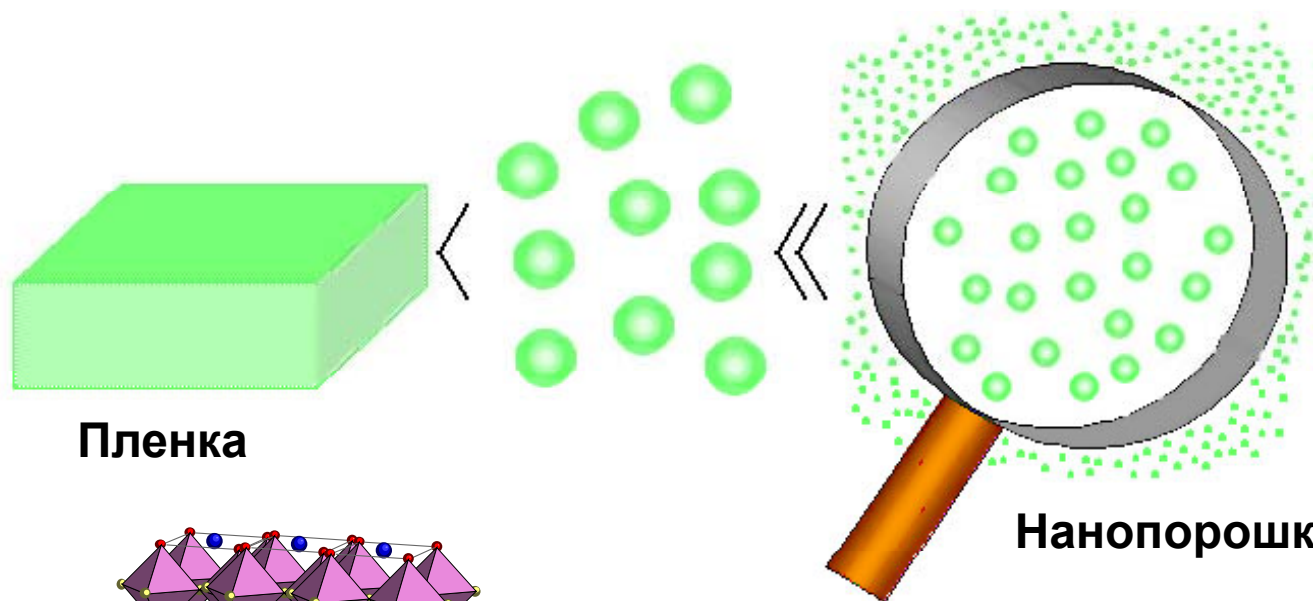
Полупроводники имеют узкую ширину запрещенной зоны



Образующиеся при поглощении света пары (e^-/h) участвуют в процессах окисления и восстановления

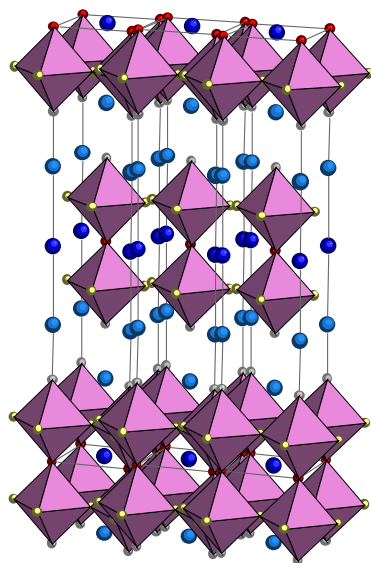


Уменьшение площади поверхности частицы катализатора

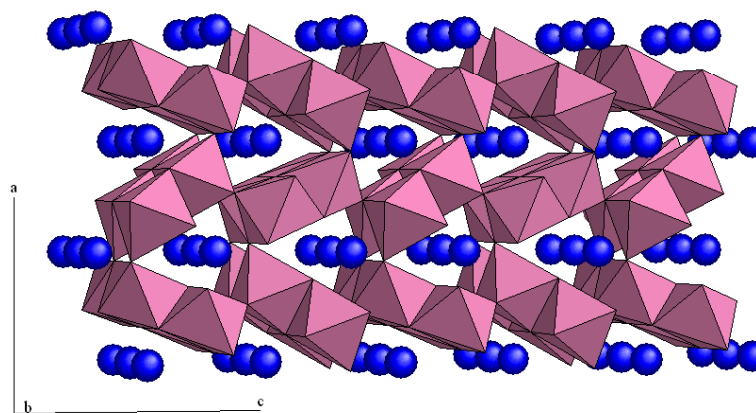


Пленка

Нанопорошки

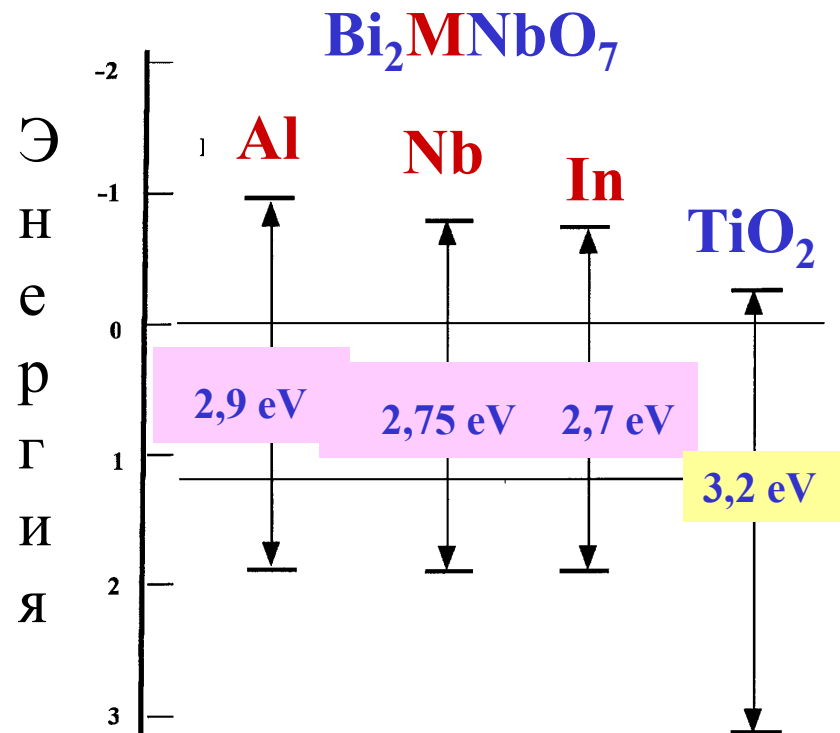


Слоистая структура

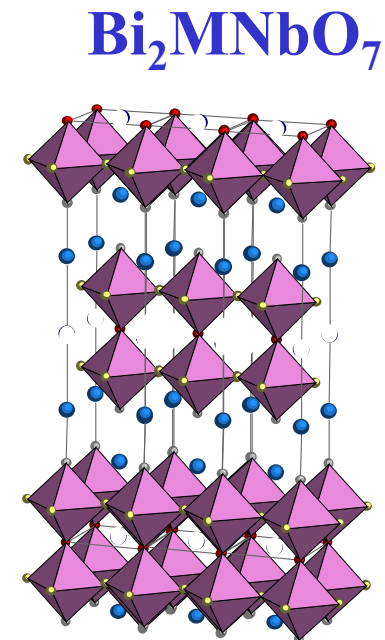
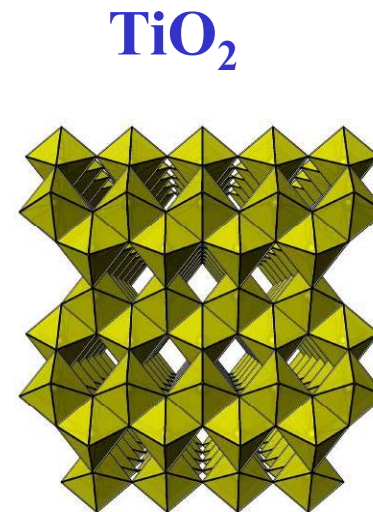


Туннельная структура

Уменьшение ширины запрещенной зоны



Z. Zou, J. Yeb, H. Arakawa, 2003



Bi_2MNbO_7 проявляет каталитическую активность в видимой области ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Выделение H_2 и O_2 в присутствии фотокатализатора



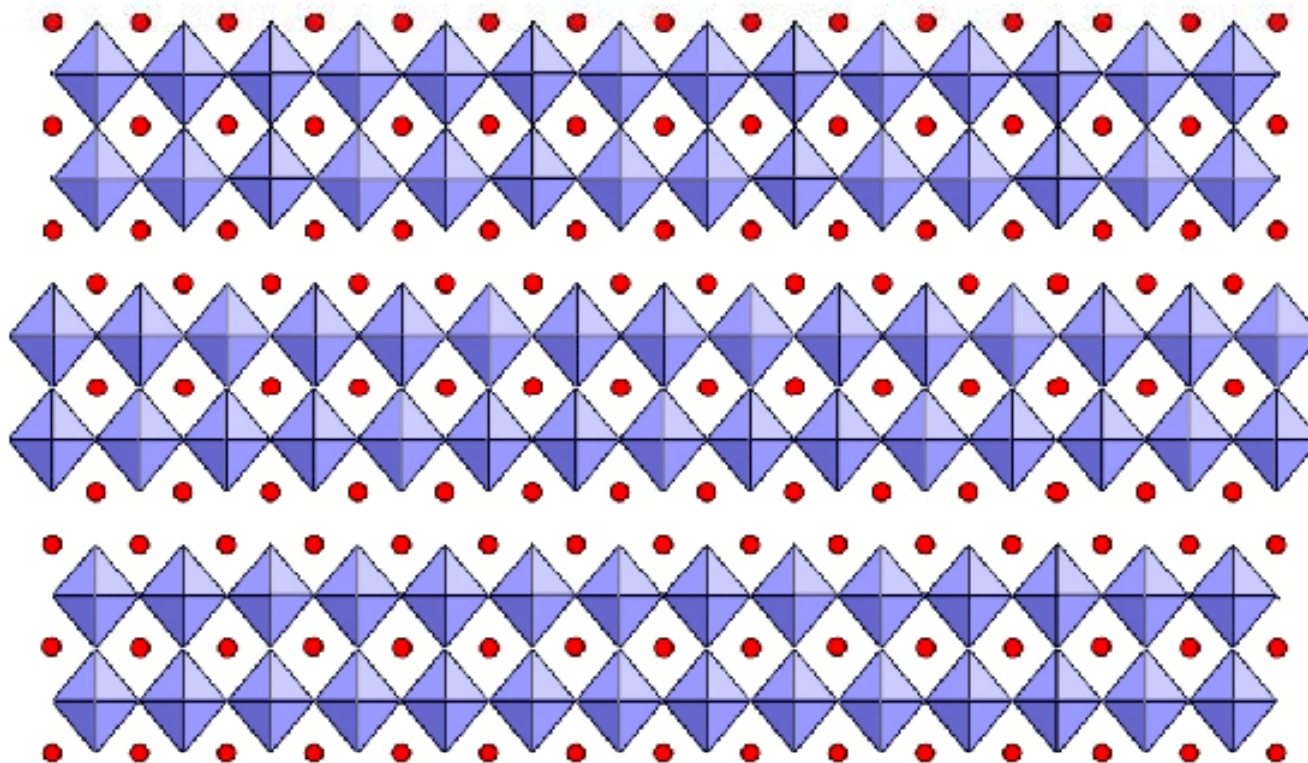
Фотокатализатор	Скорость выделения ($\mu\text{моль/час}$)	
	H_2	O_2
Ta_2O_5	0,7	<0.1
KTaO_3	24	13
$\text{RbNdTa}_2\text{O}_7$ слоистый	47	25

Выделение H_2 и O_2 в случае интеркаляции воды в структуру фотокатализатора

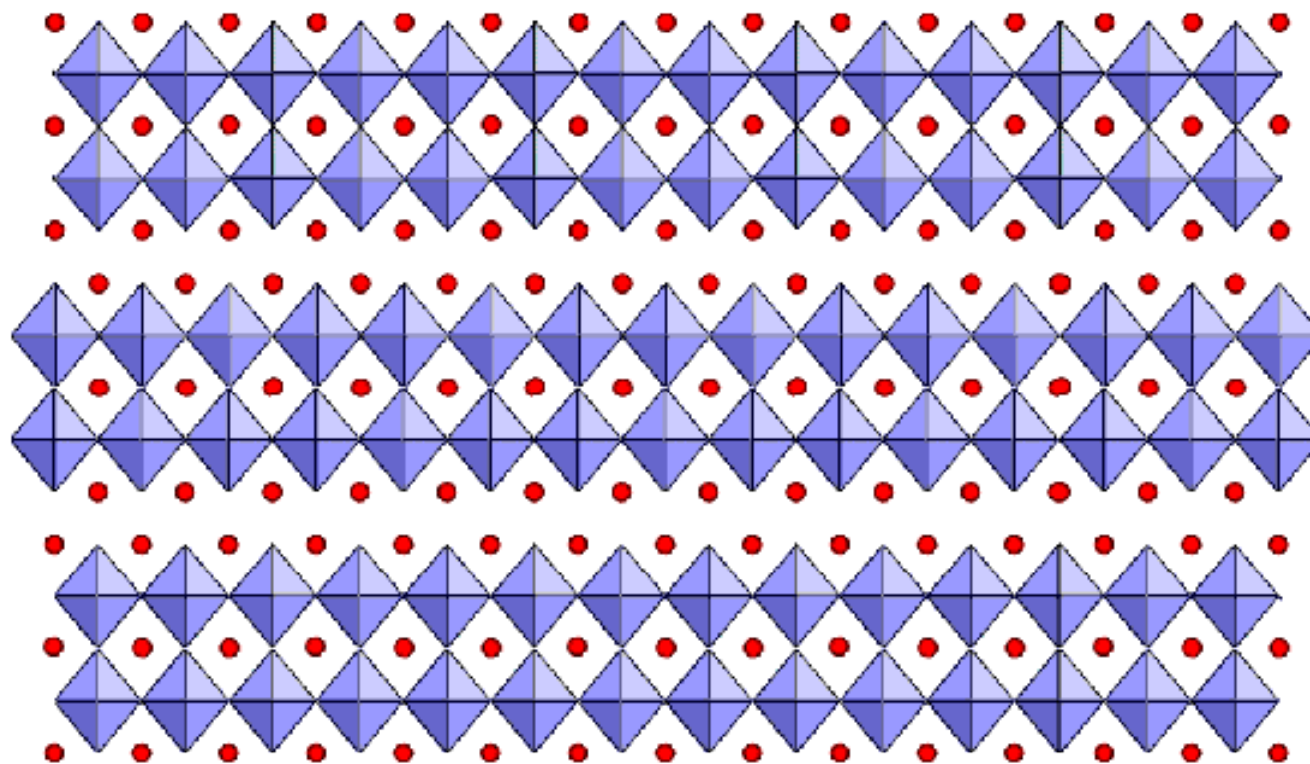
Фотокатализатор	Скорость выделения ($\mu\text{моль/час}$)	
	H_2	O_2
$\text{Li}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$	47.0	25.3
$\text{K}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	374	192

Распад слоистой структуры

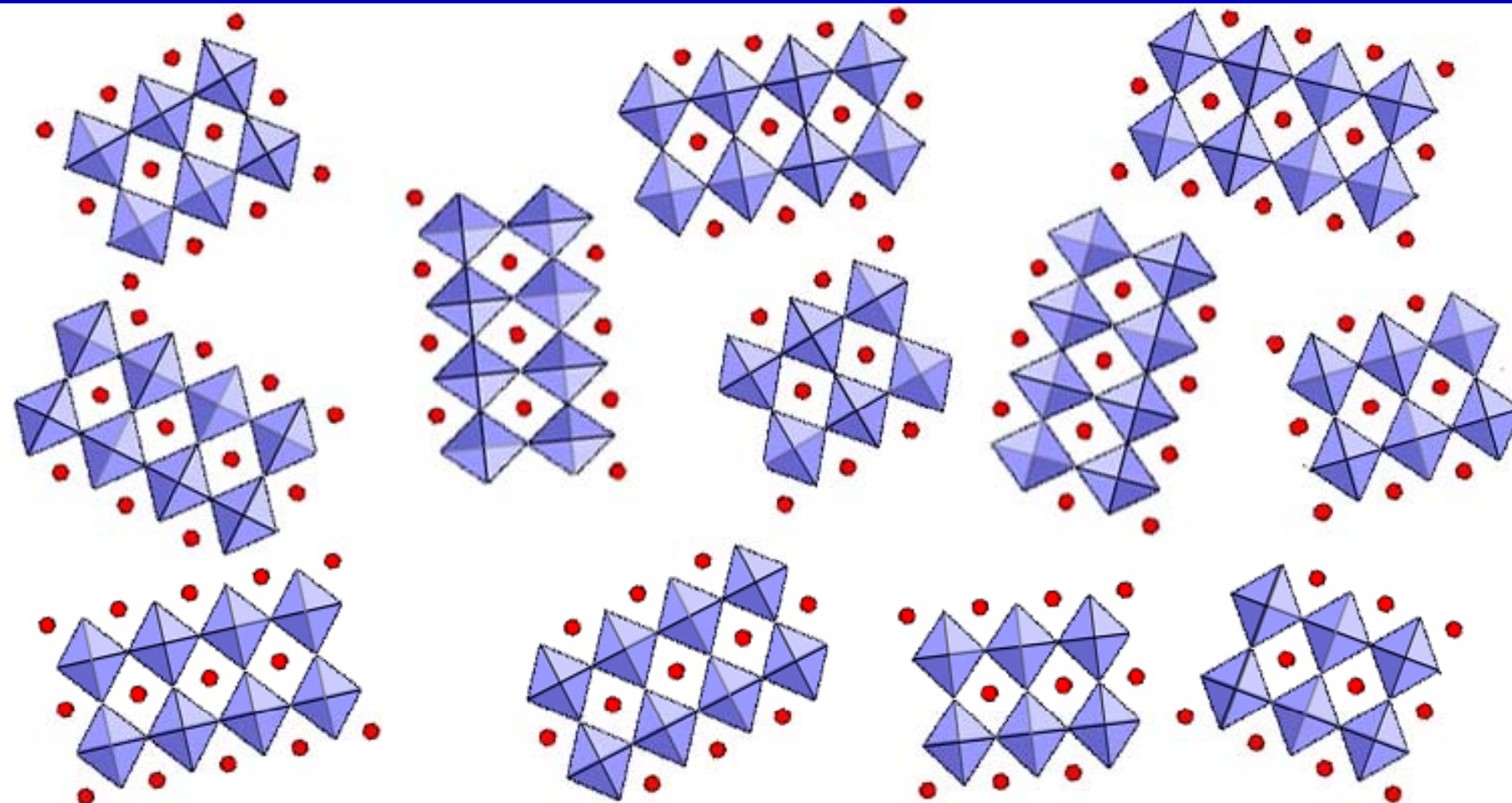
Являясь синтетическими, **некоторые** слоистые структуры **термически неустойчивы**. Это может быть использовано для производства наноразмерных и нанотабулярных частиц



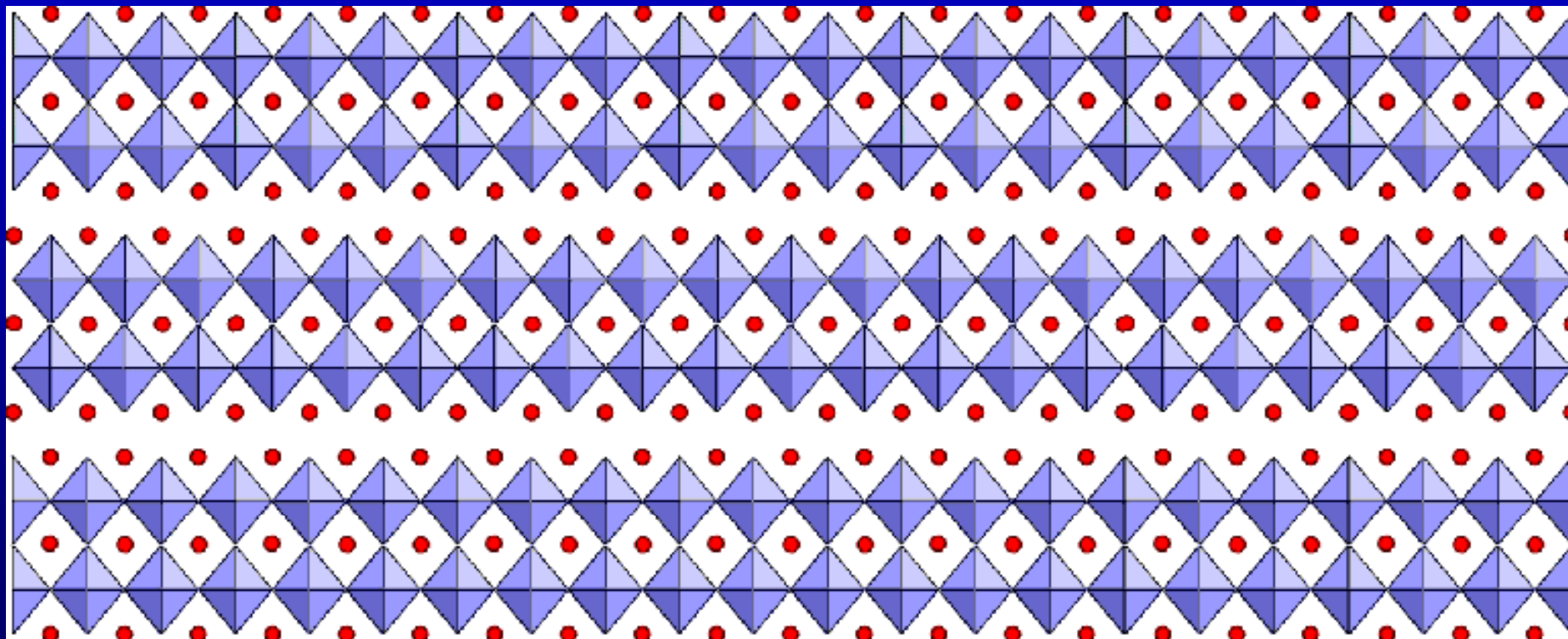
Распад слоистой структуры



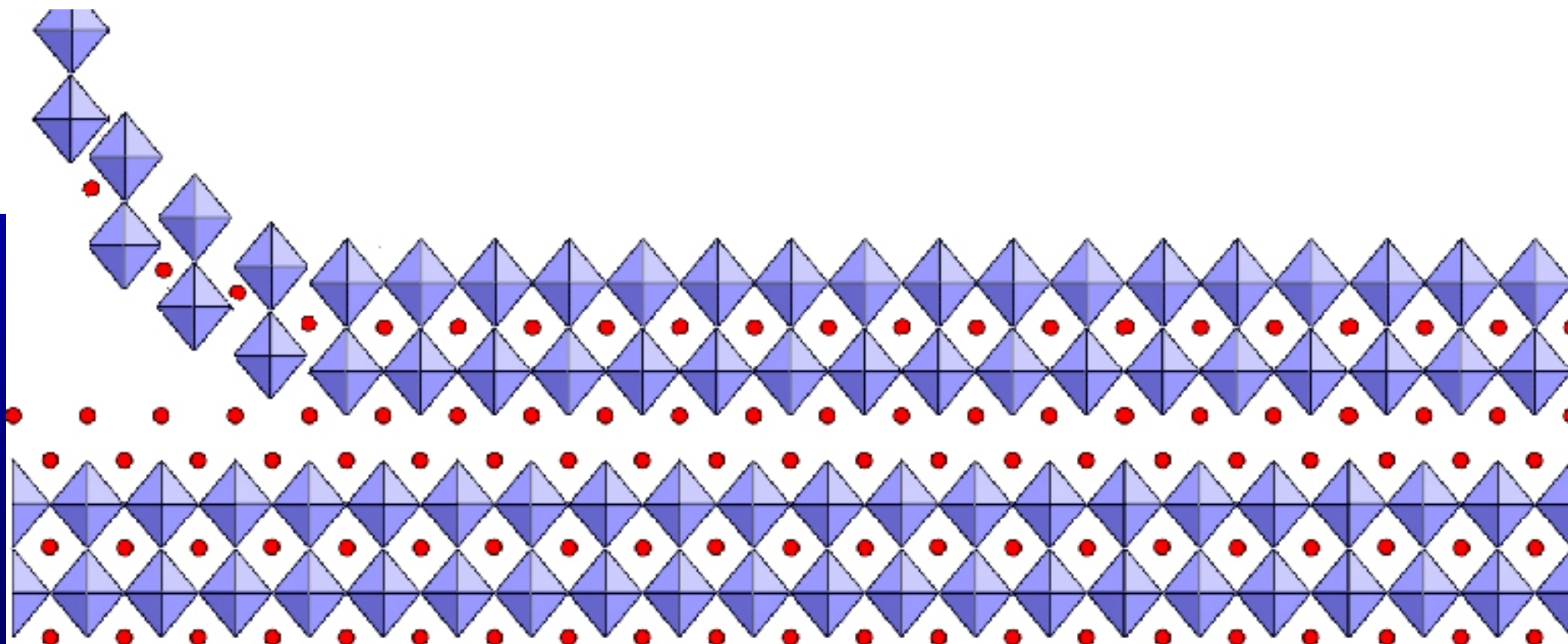
Распад слоистой структуры



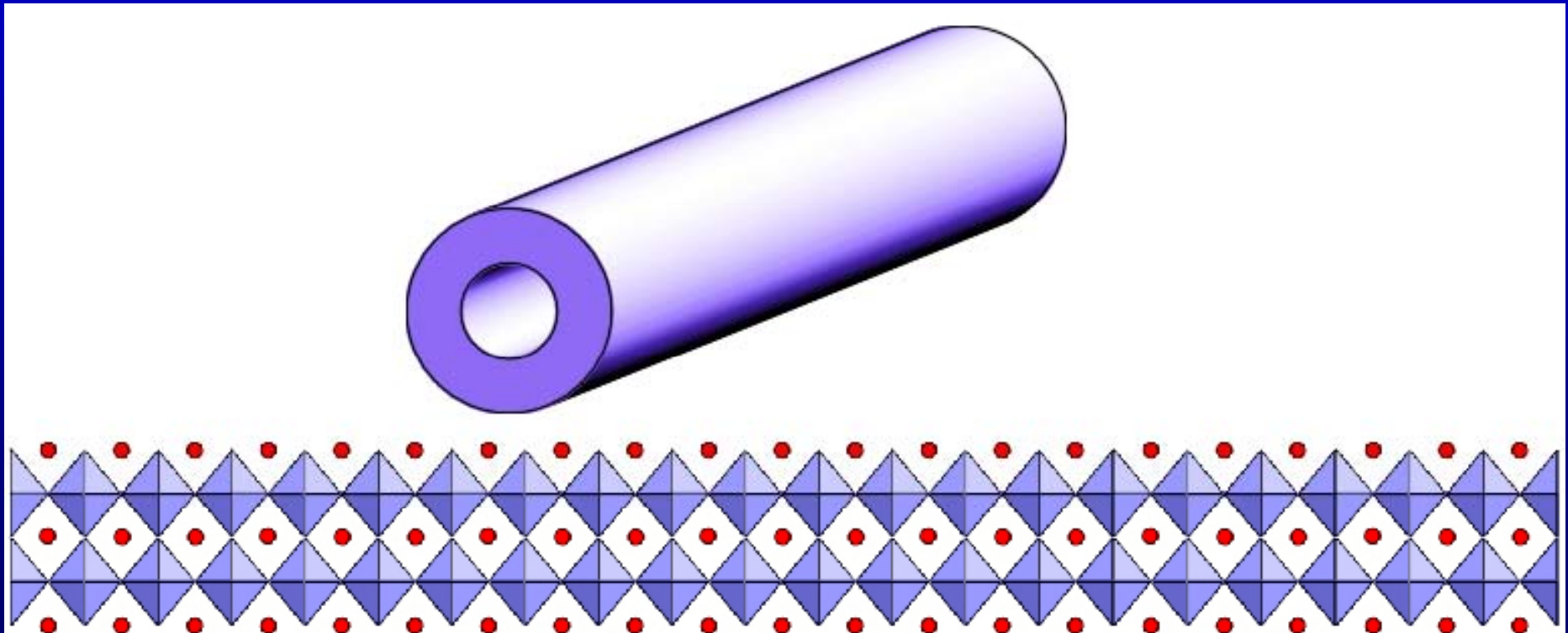
Распад слоистой структуры



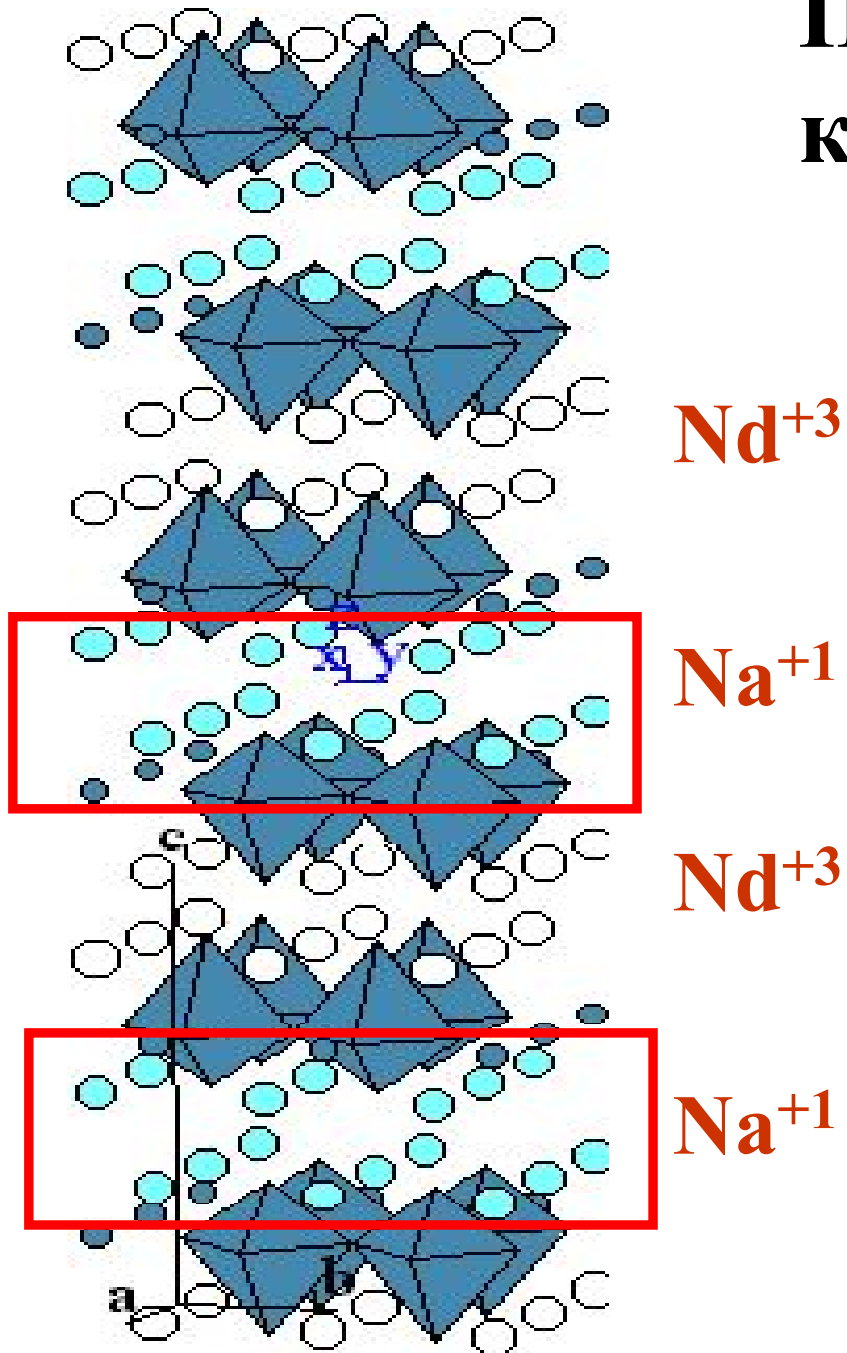
Распад слоистой структуры



Распад слоистой структуры



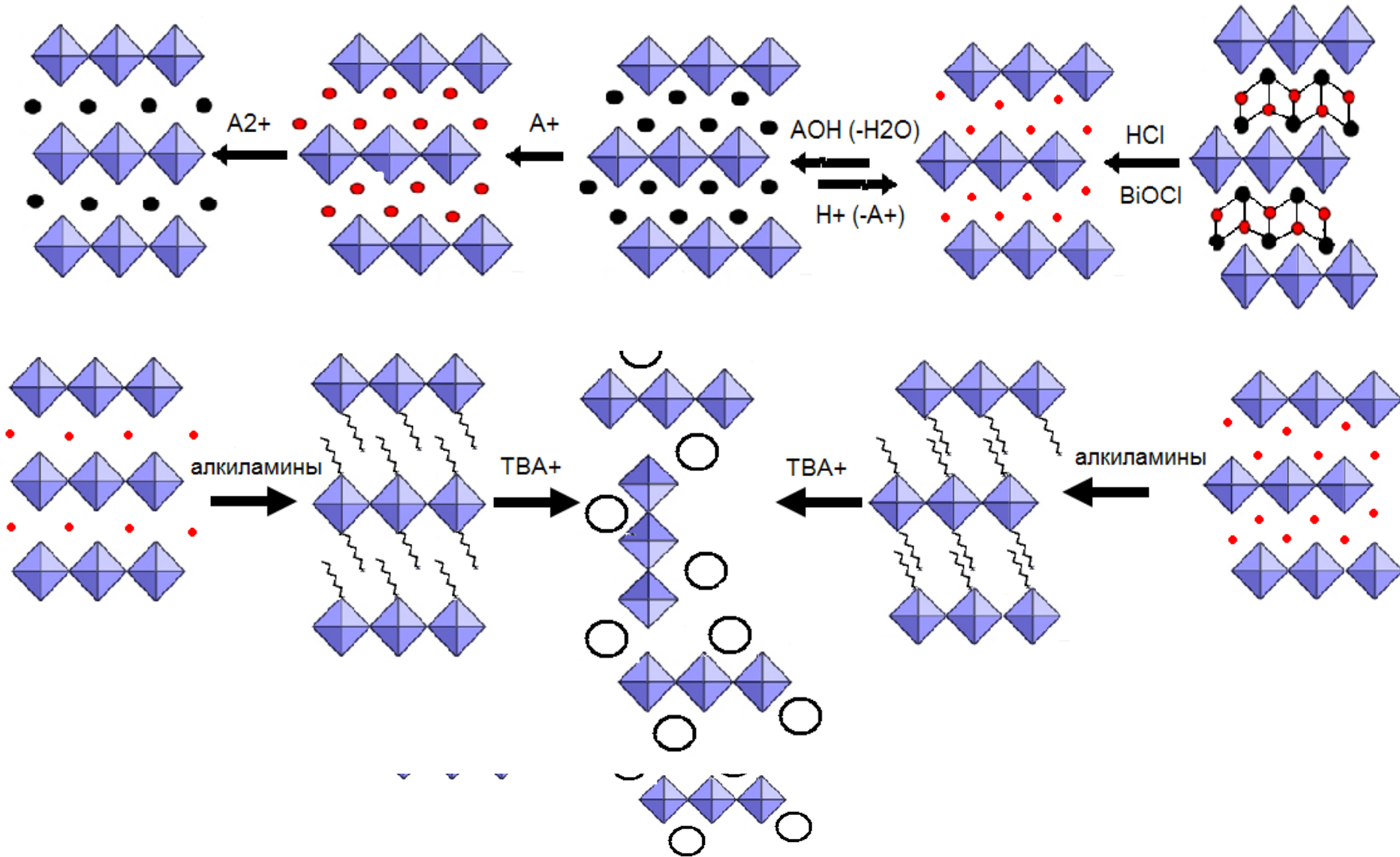
Полное упорядочение катионов в NaNdTiO_4



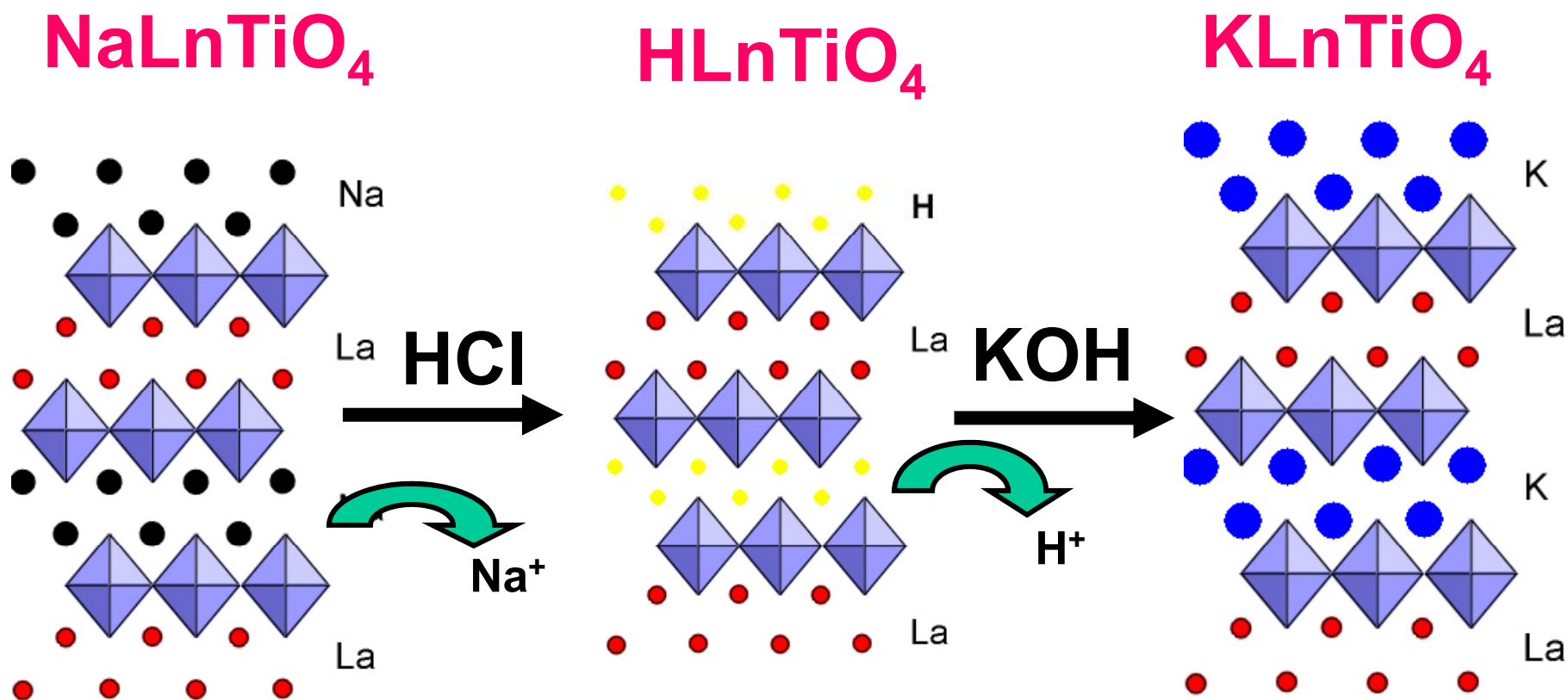
Ионная проводимость

Обмен катионами

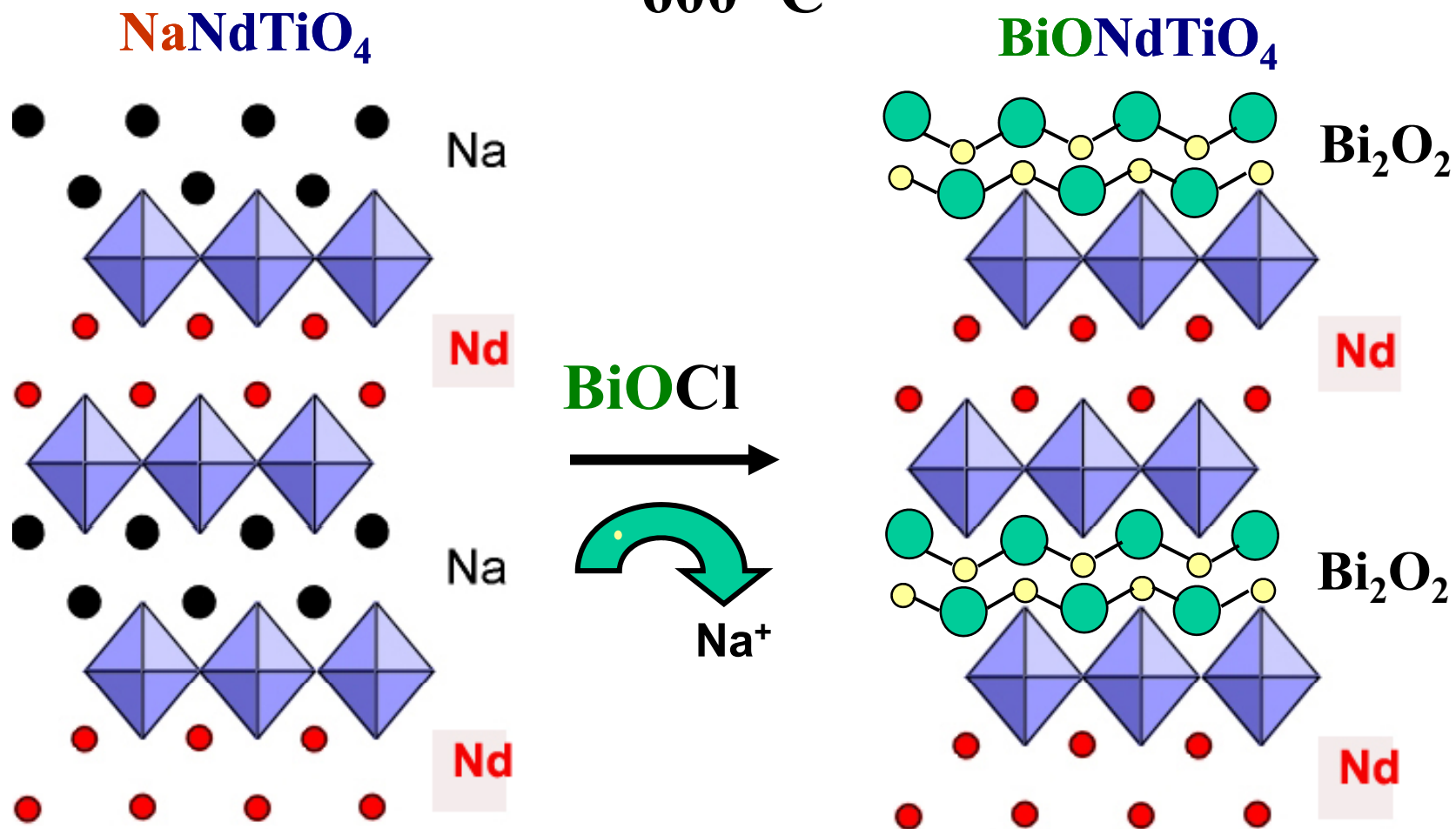
Реакции ионного обмена



Реакции катионного обмена в слоистых структурах

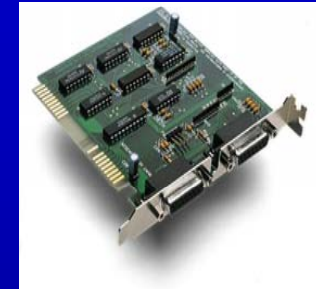
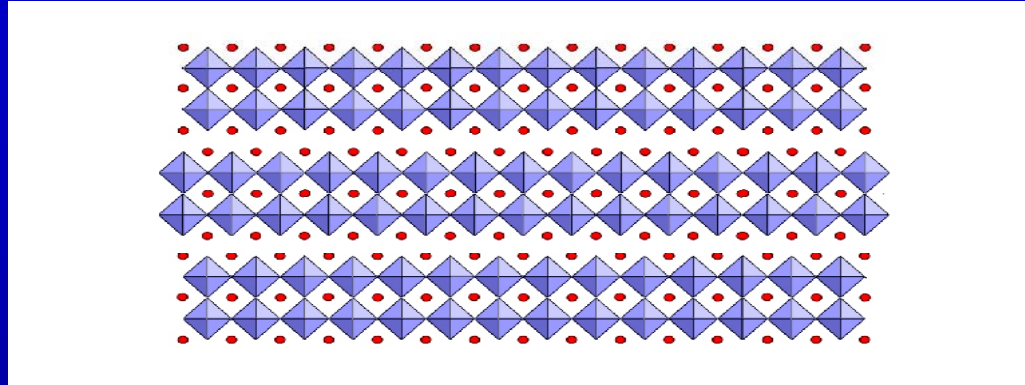


Реакции катионного обмена



Материалы на основе слоистых оксидов

Для электроники и энергетики



Высокотемпературные сверхпроводники
Соединения с колоссальным магнетосопротивлением
Сегнетоэлектрики
Мультиферроики
Суперионные проводники
Катализаторы Фотокатализаторы

**Большим потенциалом для получения новых соединений
в том числе и в наноразмерном состоянии**

*В рамках Национального проекта «Образование»
на химическом факультете СПбГУ
С 2007 г. ведется обучение по программе
«Химия, физика и механика материалов»*

