

МИКРОСТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 1.

Наноструктурированные материалы



**МГУ им.М.В.Ломоносова
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
Москва
2006**



ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Аэрогели

Размеры блоков	20*20*3см
Диаметр сферических гранул	3-5 мм
Плотность	0,03 - 0,30г/см ³
Пористость	80 - 99%
Объем пор	4 – 14 см ³ /г
Удельная поверхность	400 - 900м ² /г
Средний размер частиц	4 - 6нм

Оптические характеристики

Показатели преломления	от 1,006 до 1,060
Длина рассеяния при $\lambda = 400$ нм	от 40 до 60мм
Длина поглощения при $\lambda = 400$ нм	более 400см

Области применения и назначения

Теплоизоляторы, газовые фильтры, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза, носителей катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон



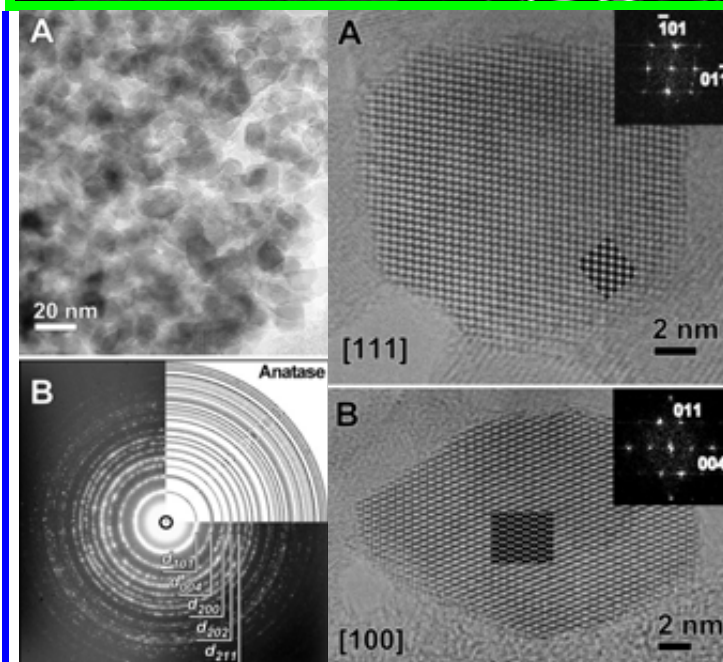
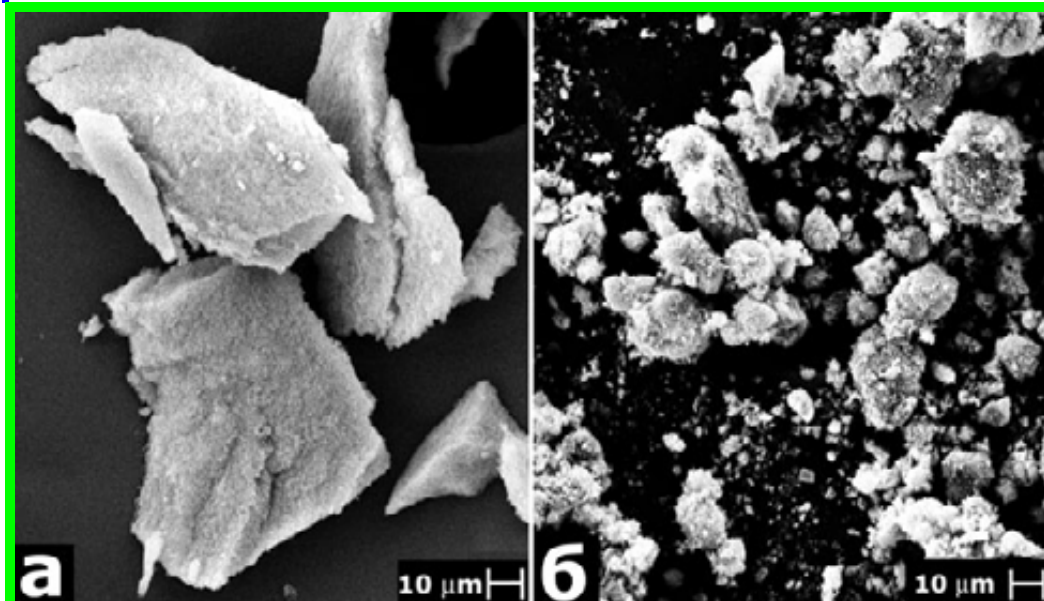
Гель – аморфный, некристаллический материал, состоящий из трехмерной сетки атомов и достаточно прочных ковалентных (обычно полярных) связей между ними, а также молекул растворителя, «застывших» в пустотах геля. Если такой гель поместить в автоклав и подобрать условия (температуру и давление) так, чтобы была достигнута на фазовой диаграмме так называемая критическая точка растворителя, содержащегося в геле, то растворитель не сможет больше быть ни жидкостью, ни газом, а точнее, будет как бы и тем, и другим. В таком состоянии он легко покидает пустоты геля и оставляет, соответственно, прочный каркас геля пустым. В геле теперь структурные пустоты не содержат растворителя и он на 98-99% состоит из пор и только на 1 - 2% - из материальной субстанции. Этот оригинальный прием, называемый сверхкритической сушкой, нередко совмещают с заменой растворителя в геле. Например, углекислый газ при очень мягких условиях можно перевести в жидкое состояние, в котором он замещает в структуре геля воду, а после перевода CO₂ в сверхкритическое состояние (опять-таки, при гораздо более мягких условиях по сравнению с критической точкой воды) происходит его удаление из объема геля. При этом практически сохраняется объем и форма исходного «мокрого» геля, и поэтому такой материал (аэрогель) является рекордсменом среди самых легких материалов. Его плотность достигает всего 0.3-0.03 г/см³, он во много раз легче пуха и при этом характеризуется вполне приличными

прочностными характеристиками. Аэрогели, будучи внешне похожи на «лунный камень» из-за рассеяния света на микроскопических неоднородностях, являются одним из самых удивительных примеров неупорядоченных пористых материалов, размер пор в которых сопоставим с размером структурных полостей в гелях. Аэрогели (например, из SiO₂ или TiO₂) являются отличными теплоизоляторами, поскольку они не только могут выдерживать нагрев до 800-900⁰С, но и проводят тепло так же плохо, как и воздух, из которого в основном и состоят (лишь немного лучше вакуума - пустоты). На картинке сверху показано, как нежный цветок – роза – спасается от жара газовой горелки за счет достаточно тонкой прослойки аэрогеля, расположенной между лепестками и пламенем. Кроме того, аэрогели можно использовать в качестве фильтров, сорбентов, носителей катализаторов, из них можно сделать особые сорта стекла и оптическое стекловолокно.

Проф. Б.Р.Чурагулов,
группа гидротермального синтеза

Yu.V. Kolen'ko, A.V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. J.Photochem.Photobiol. A: Chemistry, 2005, V. 172, P. 19-26.

«Застывший воздух». Микрофотографии образца аэрогелей TiO_2 (анатаза), синтезированных золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой. (а)- сразу после получения, без отжига; (б) – после отжига при 550°C на воздухе (сканирующая электронная микроскопия).



Слева - микрофотография композитного аэрогеля $5\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (просвечивающая электронная микроскопия), на вставке представлено дифракционное изображение, полученное расчетным методом. Справа – изображение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения вдоль плоскостей $[111]$

Мезопористые материалы

Жидкокристаллические матрицы-темплаты

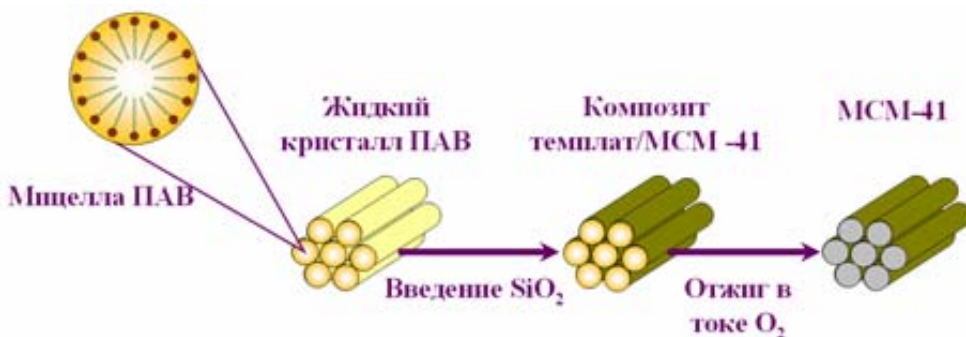
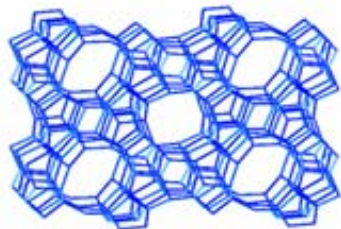


Схема получения мезопористого диоксида кремния с использованием жидкокристаллического темплата

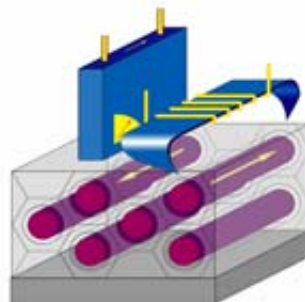
Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Интерес к наночастицам и наноструктурам прежде всего связан с тем, что они обладают характеристиками, которые не присущи объемным материалам, например, специфическими оптическими или магнитными свойствами, высокой каталитической активностью.



Две стратегии получения пористых систем – путем создания структур с туннелями в кристаллической решетке (цеолит, вверху, каналы 5-50 Å) и создание пор за счет темплатного синтеза (мезопористые оксиды, внизу, поры 5-50 нм).

Использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу.

Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации, получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Этот подход позволяет синтезировать наночастицы самых различных химических соединений: металлов и сплавов, оксидов и халькогенидов.



Система перпендикулярной записи информации

С точки зрения уникальных физических свойств, особенно привлекательны наночастицы, обладающие анизотропной формой. Использование нанореакторов

открывает широкие возможности для их синтеза и контроля морфологии: в слоистых матрицах можно получать двумерные наночастицы, а в матрицах с вытянутыми порами – одномерные. При этом можно также достичь ряда практически - важных характеристик:

- варьируемый размер пор (1-100 нм),
- однородность распределения пор по размеру,
- упорядоченность пор,
- создание анизотропных систем,
- изолированность каналов-пор,
- решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц.

Преимущества использования жидкокристаллических темплатов, формирующихся в системе ПАВ-вода в определенном диапазоне температур и концентраций, связаны с формированием упорядоченной системы однородных по размеру пор с контролируемым диаметром. Гидролиз алкоголятов с последующим отжигом приводит к формированию реплики жидкого кристалла в оксидной матрице, которая тем самым становится мезопористой. Мезопористый диоксид кремния, обладающий упорядоченной гексагональной структурой открытых цилиндрических пор, диаметр которых можно варьировать от 2 до 50 нм, является одной из перспективных матриц для получения одномерных наночастиц. Мезопористый диоксид кремния с диаметром пор от 2,1 до 3,7 нм был

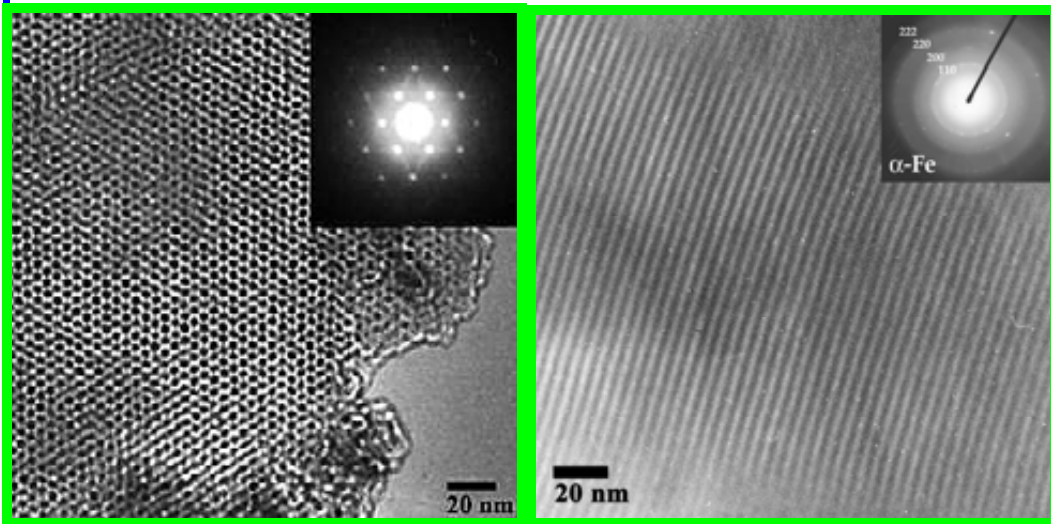
использован для получения нанонитей железа, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре.

Следует отметить, что при уменьшении размеров частиц ферромагнетика при достижении определенной критической точки происходит переход в суперпарамагнитное состояние, в котором магнитные моменты частиц разупорядочиваются из-за тепловых флуктуаций. Для сферических частиц железа этот размер составляет около 5 нм. Однако если наночастицы имеют нитевидную форму, происходит фиксация магнитного момента вдоль длинной оси частицы и магнитоупорядоченное состояние может сохраняться, если эти наночастицы закреплены в системе упорядоченных пор (система перпендикулярной записи информации).

**асп. И.В.Колесник,
к.х.н. А.А.Елисеев,
к.х.н. А.В.Лукашин,
группа наноматериалов**

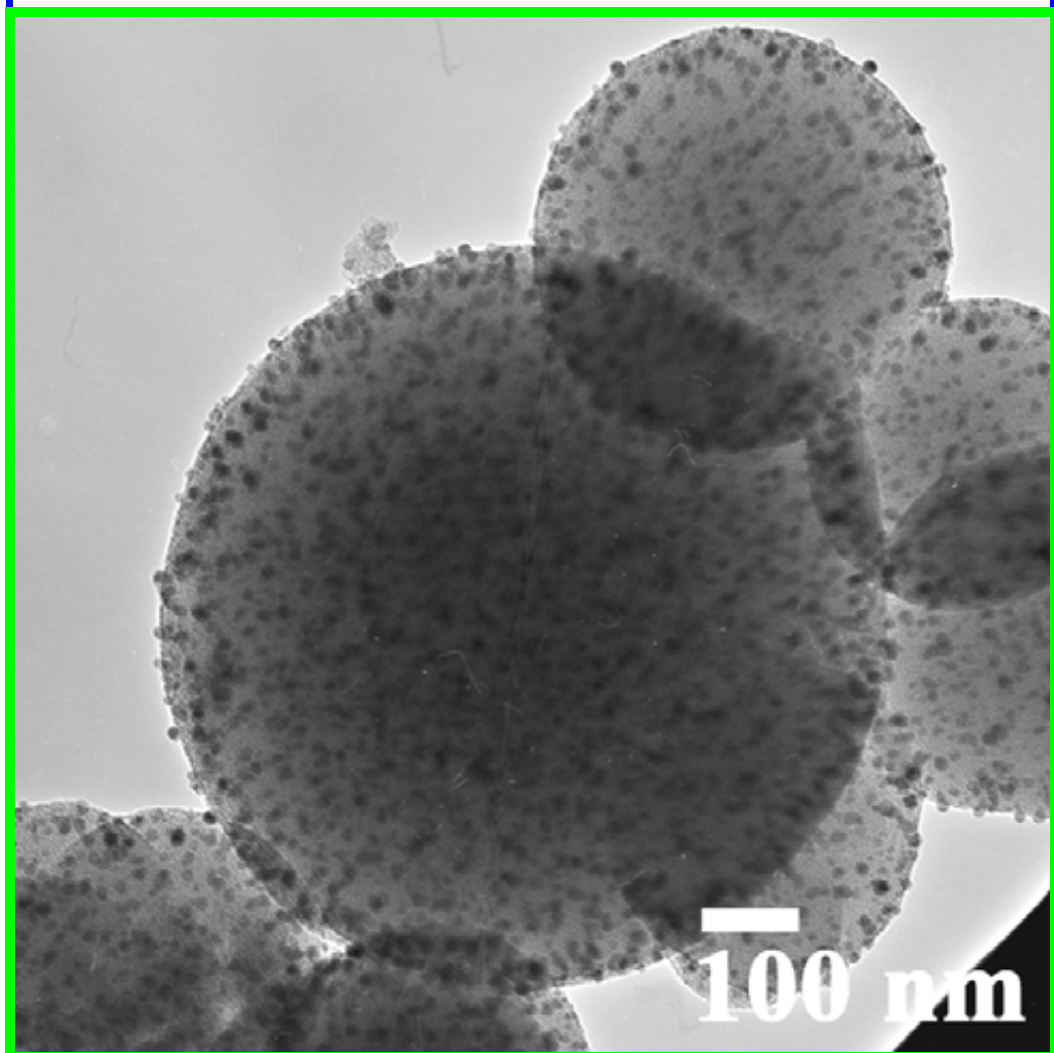
A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov. Mesoporous systems for the preparation of ordered magnetic nanowire arrays. Adv. Eng, Mater., 2005, v.7, N4, pp. 213-217.

«Винчестер 22 века». Наноккомпозит «мезопористый диоксид кремния – железо». Ферромагнитные нанонити образуются внутри пор при пропитке матрицы карбонилем железа с последующей фотохимической, а затем и термической обработкой в атмосфере водорода (вид с «торцов» пор мезопористой матрицы SiO₂ - слева, вид вдоль продольного сечения мезопор - справа) (просвечивающая электронная микроскопия).



Нами был получен мезопористый диоксид кремния с квазиупорядоченной гексагональной решеткой пор варьируемого диаметра от 3 до 7 нм. В таком ансамбле одномерных нанореакторов достигнута высокая степень заполнения пор анизотропными наночастицами железа с температурой блокировки выше комнатной, то есть фактически ферромагнитной нанопроволокой. Систематический контроль условий получения привел к рекордным для данного класса материалов значениям коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, делающих полученные образцы носителем информации нового поколения со сверхвысокой плотностью записи.

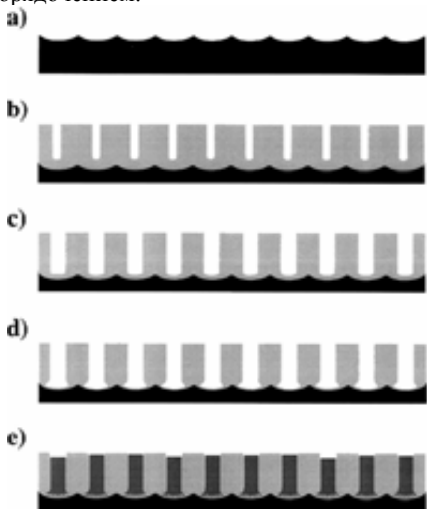
«Морской наноеж». Каталитически активный нанокompозит «алюмосиликат – серебро». Микрофотография нанокompозита «алюмосиликат-серебро». (просвечивающая электронная микроскопия)



Мезопористые алюмосиликаты, имеющие аналогичную мезопористую структуру, можно получить, если часть атомов кремния в аморфном SiO_2 , из которого состоят стенки пор, заместить на атомы алюминия. Получающаяся при этом матрица будет обладать отрицательным зарядом, скомпенсированным протонами, находящимися в порах, и аналогично цеолитам проявлять ионообменные свойства. Благодаря этому протоны можно заменить на катионы какого-либо металла, а затем после восстановления получить наночастицы этого металла. В чистой силикатной матрице и при низком содержании алюминия в матрице происходит формирование нитевидных частиц серебра в порах; при росте же соотношения $\text{Si}:\text{Al}$ наночастицы серебра образуются на поверхности алюмосиликата, по-видимому, из-за увеличения количества кислотных центров и миграции атомов серебра по ним.

Анодное окисление алюминия

Другой интересной матрицей для получения одномерных наночастиц является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов. Этот материал имеет систему цилиндрических пор, располагающихся параллельно друг другу перпендикулярно плоскости пленки, причем при соблюдении определенных условий массивы этих пор могут обладать гексагональным упорядочением.



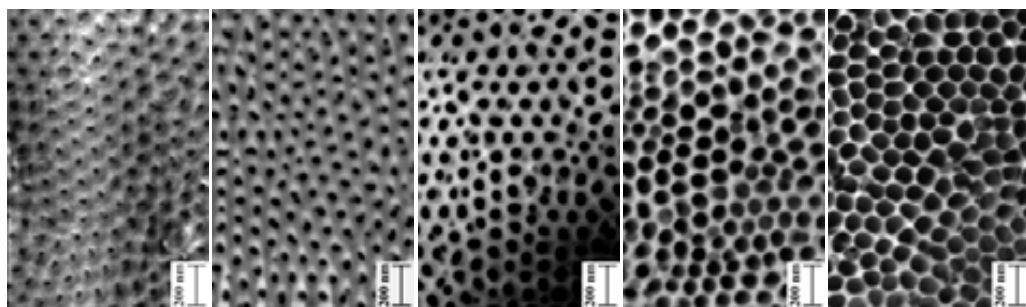
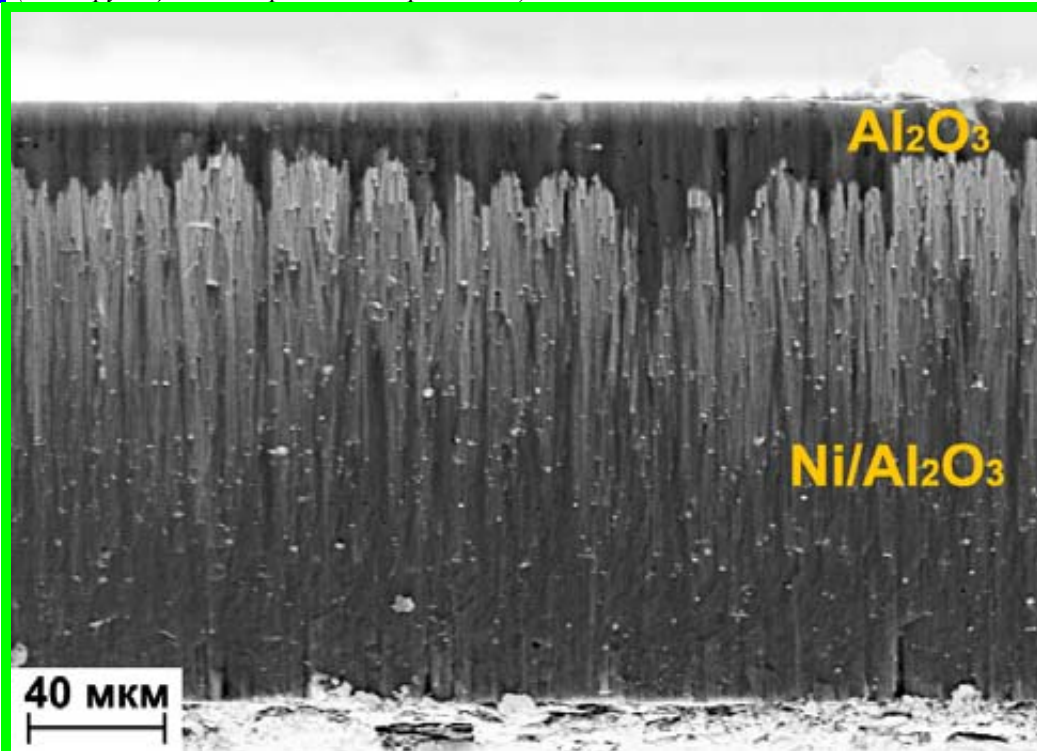
Основные стадии формирования магнитных нанокмппозитов на основе мезопористого оксида алюминия: (а) формирование «шероховатой» поверхности, (b) анодное окисление в жестких условиях, (c-d) варьирование условий, растравливание пор, (e) заполнение пор металлом / оксидом.

Мезопористый оксид алюминия, полученный анодным окислением алюминия, уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать основные микроструктурные параметры: расстояние между центрами соседних пор зависит от электролита и напряженности тока на электродах в ходе окисления, протяженность пор (толщина слоя) зависит от времени травления, а диаметр пор можно увеличивать путем дополнительного растравливания.

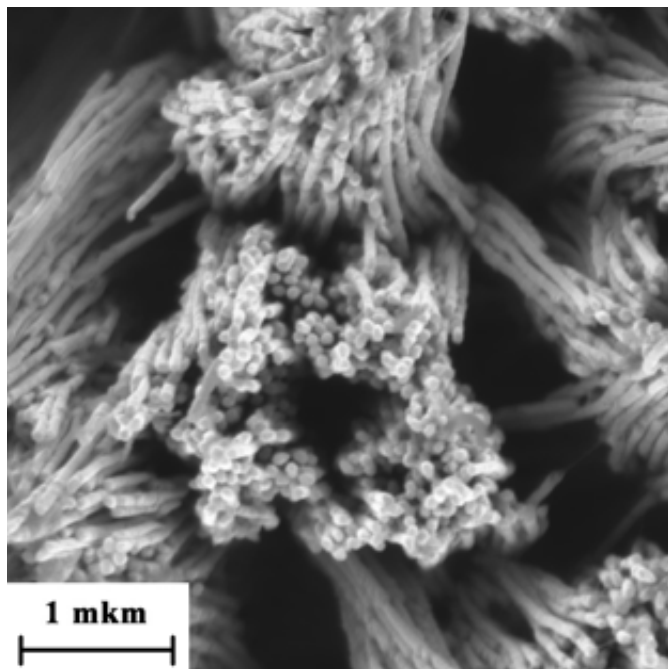
Одним из методов получения магнитных нанокмппозитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в поры магнитных металлов, например, никеля. При этом, в отличие от пленок мезопористого диоксида кремния, магнитные наночастицы располагаются в матрице не параллельно, а перпендикулярно поверхности подложки. Такой образом, становится возможным контролировать количество осажденного металла, варьировать длину получаемых частиц, а также их ориентацию относительно подложки.

**асп. К.В.Напольский,
к.х.н. А.А.Елисеев,
к.х.н. А.В.Лукашин,
группа наноматериалов**

«Металлический лес». Поперечное сечение магнитного нанокompозита «мезопоритый Al_2O_3 -Ni». В матрице анодированного алюминия (мезопористого оксида алюминия) электрохимическим осаждением выращены нанонити металлического никеля, практически полностью заполнившие поры (сканирующая электронная микроскопия).

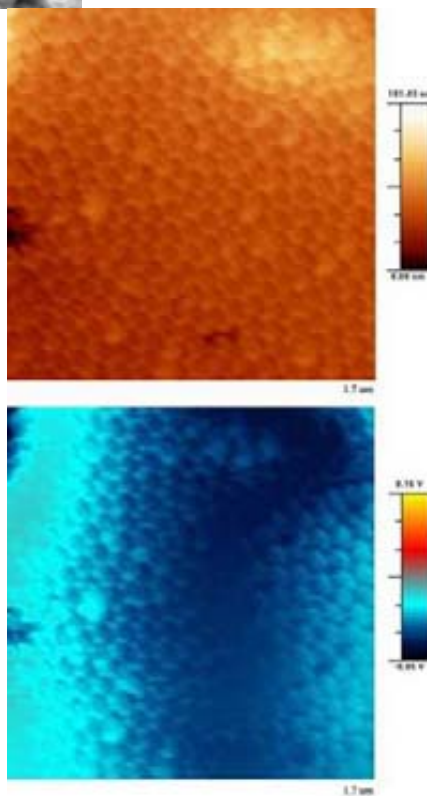


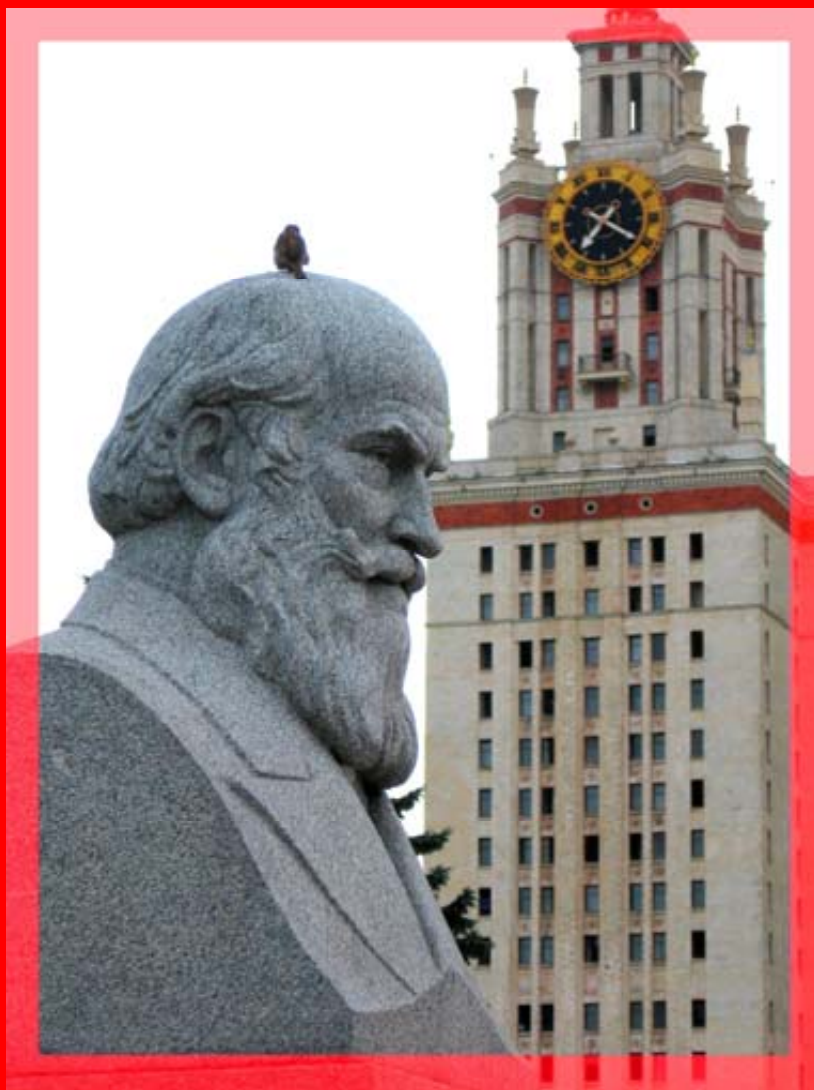
Вид «сверху» пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор, который определяется условиями анодного окисления (характером поверхности подложки, температурой, напряжением и током в цепи, концентрацией электролита и вспомогательных агентов, продолжительностью процесса, использованием процедуры химического травления и т.д.). В результате средний диаметр пор можно контролируемо варьировать с целью изменения характеристик конечного нанокompозита.



Нити
металлического
никеля после
химического
растворения
матрицы
мезопористого
алюминия.

Магнитные свойства нанокompозита
«мезопористый оксид алюминия -
никель» по данным магнитной
атомно-силовой микроскопии.





119992, Москва, Ленинские горы, ФНМ МГУ
fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru
тел. (495)-939-47-29 факс (495)-939-09-98
goodilin@inorg.chem.msu.ru

Издание осуществлено при поддержке
национальной программы «Образование»
и Российской Академии Наук