

МИКРОСТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 1.

Наноструктурированные материалы



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

Москва

2006



Немного о химии «усов»

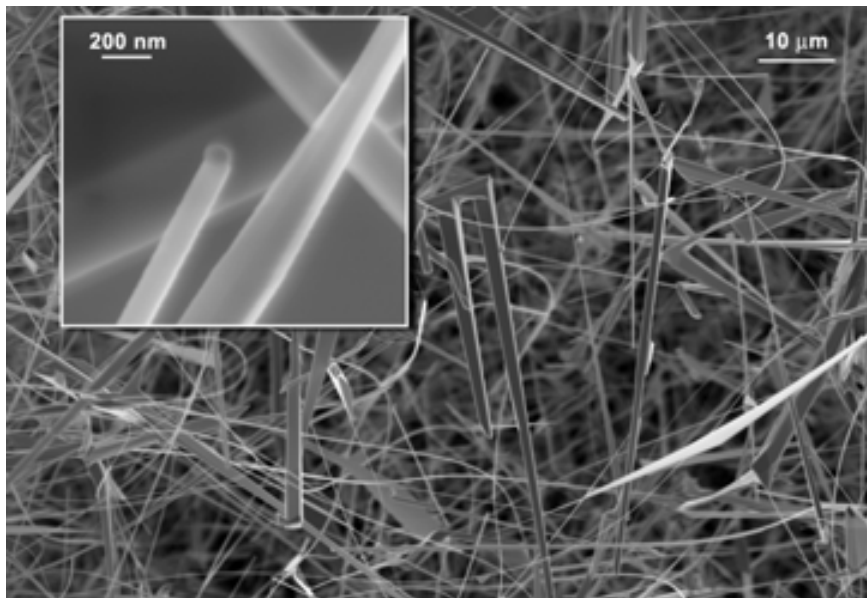
Висеры (от англ. whisker – волос, шерсть; «усы», неорганические волокна) – это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000. С точки зрения как фундаментальной науки, так и практики висеры являются одним из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Они, как правило, имеют совершенное, почти идеальное бездислокационное строение, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближает их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Висеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, они обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. Получение «усов» сверхчистых металлов и алмаза, нитевидных кристаллов кремния или сверхпроводящих висеров $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ стало классикой современной химии функциональных материалов. Подобная необычная форма кристаллов интересна не только с точки зрения исследования механизма ее образования, но и из-за своих специфических физико-химических характеристик, что делает весьма актуальными любые новые исследования в этой области. Представляя собой одномерную кристаллическую систему, висеры могут найти широкий диапазон применений – от упрочняющих волокон до устройств нанoeлектроники.

Несмотря на то, что нитевидные кристаллы известны более полувека, висеры технически используются достаточно однобоко – в основном, как армирующие волокна. Подавляющее большинство из них применяется исключительно для создания конструкционных композитных материалов с улучшенными механическими свойствами (углеродные волокна, SiC , Al_2O_3), при этом объемы производства достигают значительных величин. В последнее время развивается направление, связанное с практическим использованием классических кремниевых висеров в качестве острей для атомно – силовой, магнито – силовой микроскопии и АСМ для биологических применений. Во всем мире наблюдается бум в создании одно и двухкомпонентных висеров

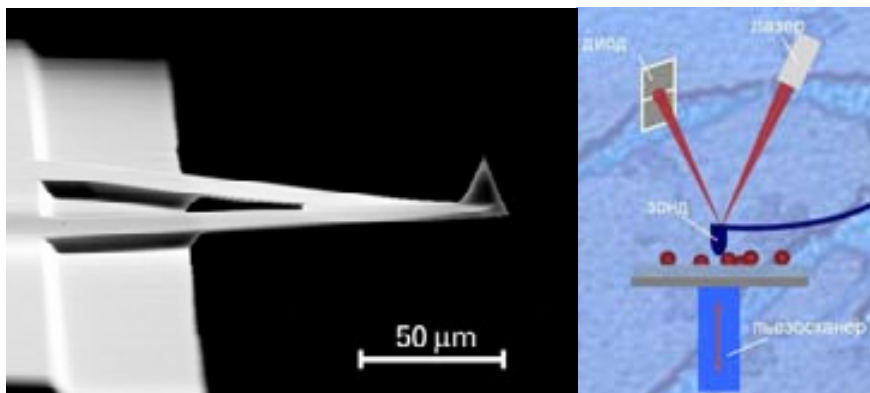
$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ с полупроводниковыми свойствами (GaN , ZnO , InSb). Несомненная перспективность этого направления связана с развитием химии и физики наносистем, поскольку упорядоченный ансамбль таких нановисеров может рассматриваться в качестве системы с уникальными оптическими свойствами, в которых проявляются квантовые эффекты («квантовые точки», «квантовые нити», в ряде случаев такие системы рассматриваются в контексте дизайна «фотонных кристаллов»).

В то же время до сих пор не существовало воспроизводимых и относительно дешевых способов получения висеров с желаемыми функциональными характеристиками – нелинейными магнитными и / или электрическими свойствами, а также суперионной проводимостью, что, вообще говоря, явилось бы чрезвычайно важным шагом в области создания принципиально новых типов кристаллических материалов. В большинстве случаев это связано с тем, что на данный момент не существует универсальной методики выращивания «усов» химически сложного состава.

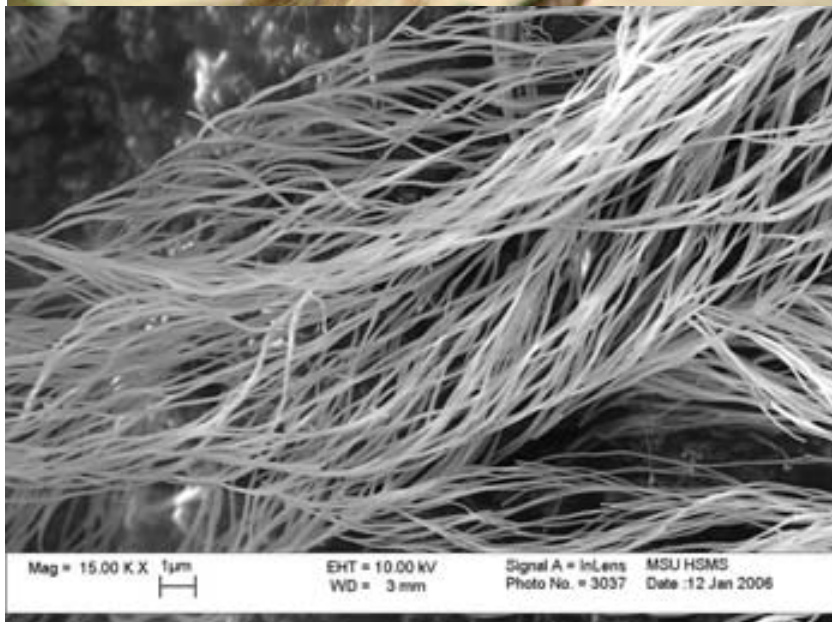
Прогресс в микроелектронике, медицине и экологии во многом определяется уровнем разработок в области суперионных проводников. Висеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних открытых полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникального сочетания выдающихся механических свойств и суперионной проводимости. К достоинствам потенциальных электродов из нитевидных кристаллов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна. В целом, совокупности указанных требований удовлетворяют гибкие тканевые электроды, полученные из неорганических волокон с туннельной или слоистой структурой, состоящие из элементов, легко изменяющих свою степень окисления (в частности, оксидов d-элементов).



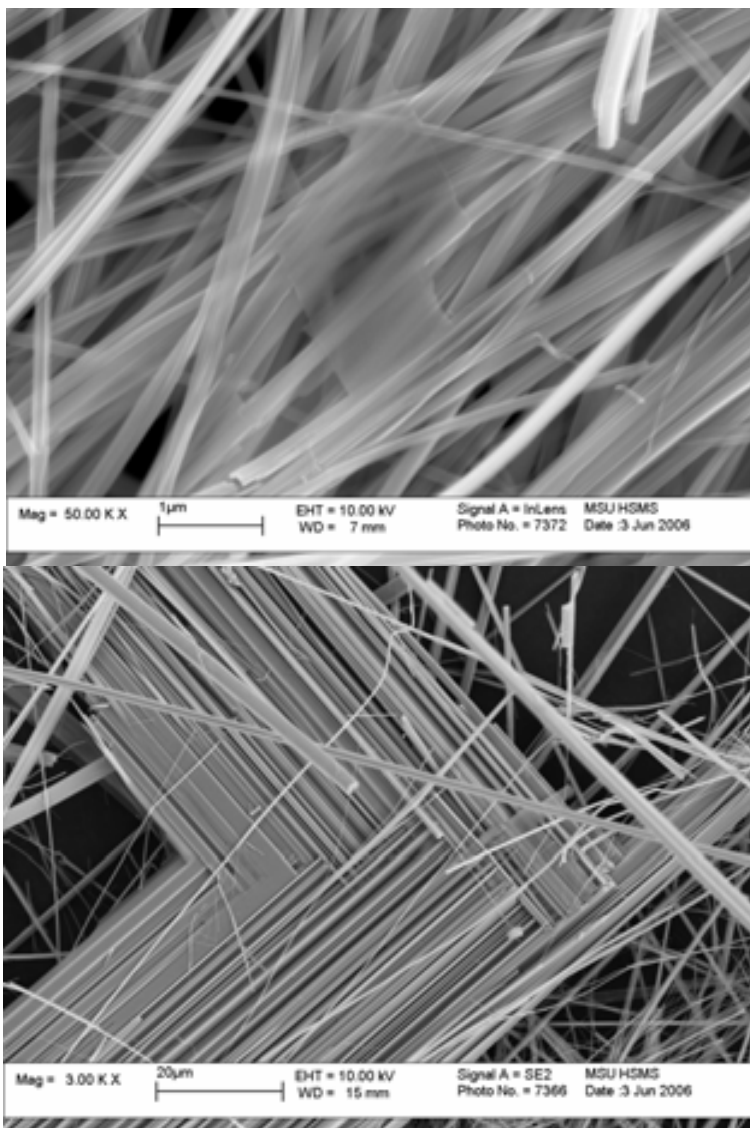
Вискеры SnO_2 , растущие по механизму ПЖК $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ (ФНМ МГУ)



Внешний вид кантилевера для Атомно-Силовой-Микроскопии (литературные данные)



«Перьевидные» вискеры SiO_2 , растущие по механизму ПЖК за счет реакции $2\text{SiO} = \text{SiO}_2 + \text{Si}$ (лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, оптическая (вверху) и электронная микроскопия (внизу))



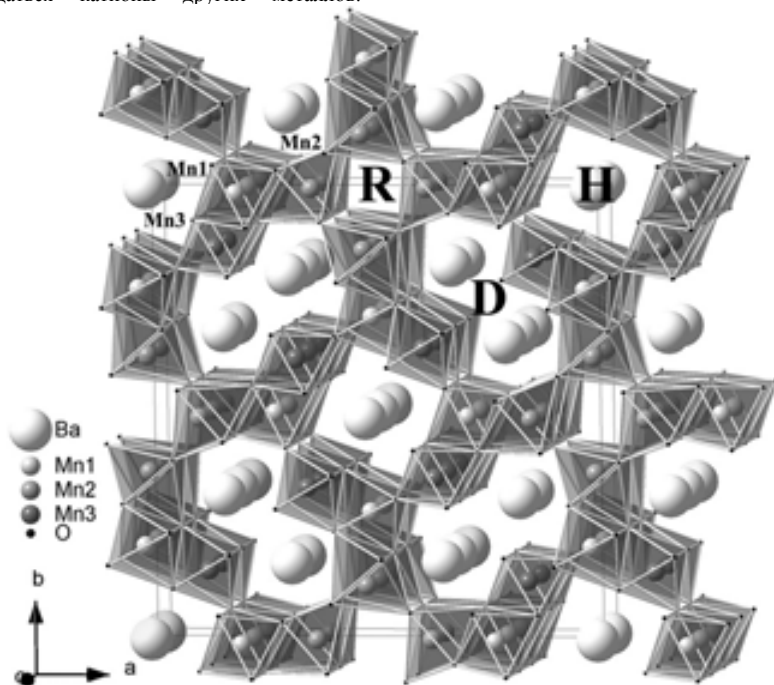
«Ленточные» вискеры $\text{BaV}_9\text{O}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученные при гидротермальной обработке барий-замещенного ксерогеля пентоксида ванадия (ФНМ МГУ). Новый сложный оксид ванадия $\text{Ba}_{0.4}\text{V}_3\text{O}_8(\text{VO})_{0.4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 0.6$) с туннельной голландитоподобной структурой был синтезирован в литературе гидротермальным методом из раствора VOCl_2 и BaCl_2 . Образующиеся при этом темно-зеленые вытянутые тонкие пластинки состоят из слоев V_3O_8 , между которыми расположены катионы бария и молекулы воды. Слои стыкуются между собой с образованием туннелей, что роднит получающуюся структуру с известным семейством голландитов.

Манганитные висцереры

Уникальной формой, которую можно сравнить с ватой, мехом или войлоком, обладают кристаллы каркасных фаз голландита $Ba_{2-x}Mn_{8-y}O_{16}$ и $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученные изотермическим испарением расплава хлоридного флюса (KCl, NaCl).

Оригинальная кристаллическая структура выращенных висцереров манганитов сама по себе заслуживает внимания. Каркас, состоящий из сочлененных различным образом структурных блоков – октаэдров MnO_6 , образует туннели, в которых могут размещаться катионы других металлов.

$Ba_6Mn_{24}O_{48}$ характеризуется наличием трех типов туннелей. Первый – квадратные голландитоподобные туннели с Ba^{2+} , второй – свободные рутилоподобные туннели, третий – туннели сложной формы, размещающие два ряда катионов бария. Бариевая подрешетка частично разупорядочена и при переходе от туннеля к туннелю положение катионов бария может изменяться. Потенциал возможностей, скрытых в такой кристаллической структуре и в таких кристаллах огромен.



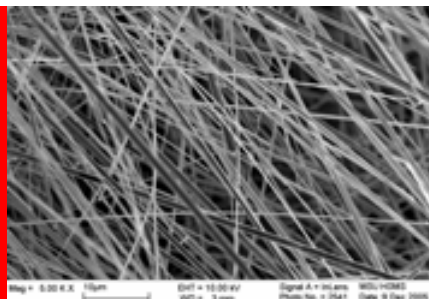
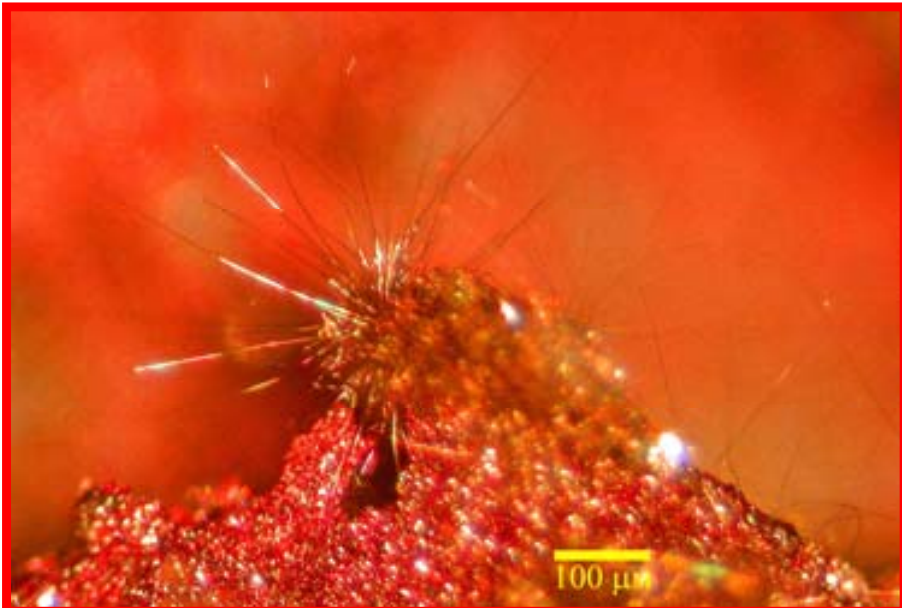
Кристаллическая структура фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

Ионный проводник, катализатор, шуп в атомно-силовой микроскопии, неорганический сорбент, матрица для захоронения радиоактивных отходов – это только часть того, на что могут быть способны полученные волокна.

соиск. Е.А.Померанцева,
д.х.н. Е.А.Гудилин,
ст. В.В.Кривецкий,
группа функциональных материалов

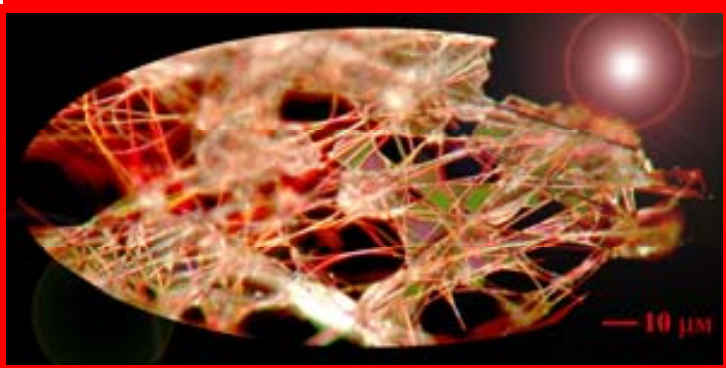
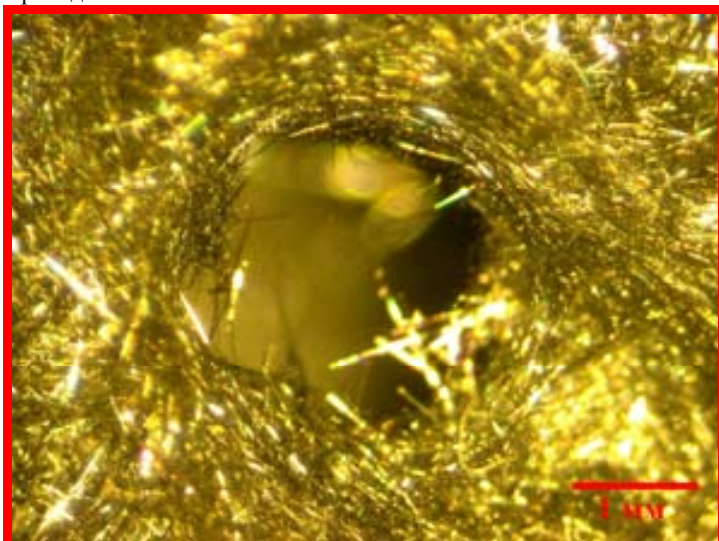
Ph.Boullay, M.Hervieu, B.Raveau, *J. Solid State Chem.* **132**, 1997, 239-248.
Е.А.Goodilin, Е.А.Pomerantseva,
V.V.Krivetsky, D.M.Itkis, J.Hester,
Yu.D.Tretyakov, A simple method of growth and
lithiation of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15.

«Беспозвоночное магматического периода». Друза нитевидных кристаллов - вискеро́в манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с необычной туннельной кристаллической структурой, образовавшихся на коричнево-красных кристаллитах гаусманита Mn_3O_4 при высокотемпературной обработке (950°C , воздух, расплав KCl-BaCl_2). Присутствие изогнутых вискеро́в говорит об их необычайной гибкости, недоступной объемным неорганическим кристаллам.



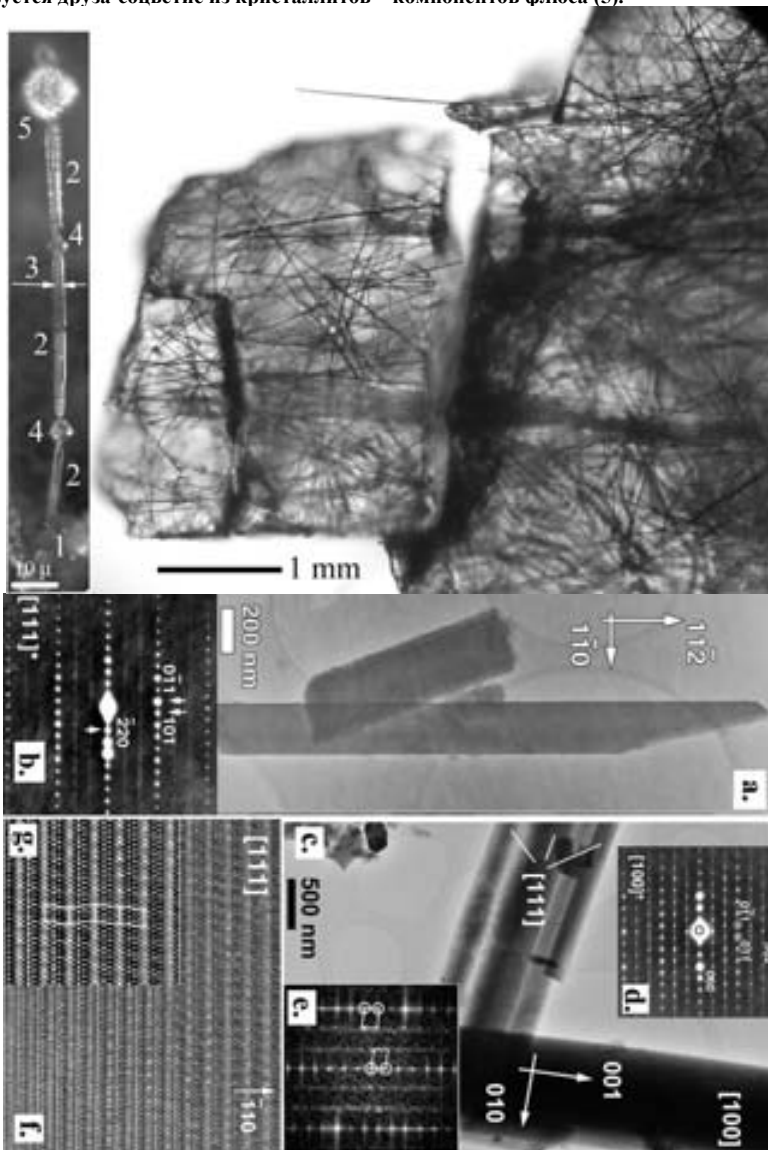
«Монокристаллическая ткань мироздания». Внешний вид «войлока» из манганитных вискеро́в $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которые потенциально рассматриваются в качестве одномерных (супер)ионных проводников. (оптическая микроскопия). Справа - данные растровой электронной микроскопии.

«Волокнистая турбулентность». Слой нитевидных кристаллов манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, образовавшихся на поверхности расплава КСІ при высокотемпературной обработке (950°C , воздух). (оптическая микроскопия). На фотографии изображена пора (канал), через которую происходило испарение хлорида калия. Фактически речь идет о самопроизвольном образовании ткани, состоящей из неорганических волокон, обладающих свойством одномерной ионной проводимости.



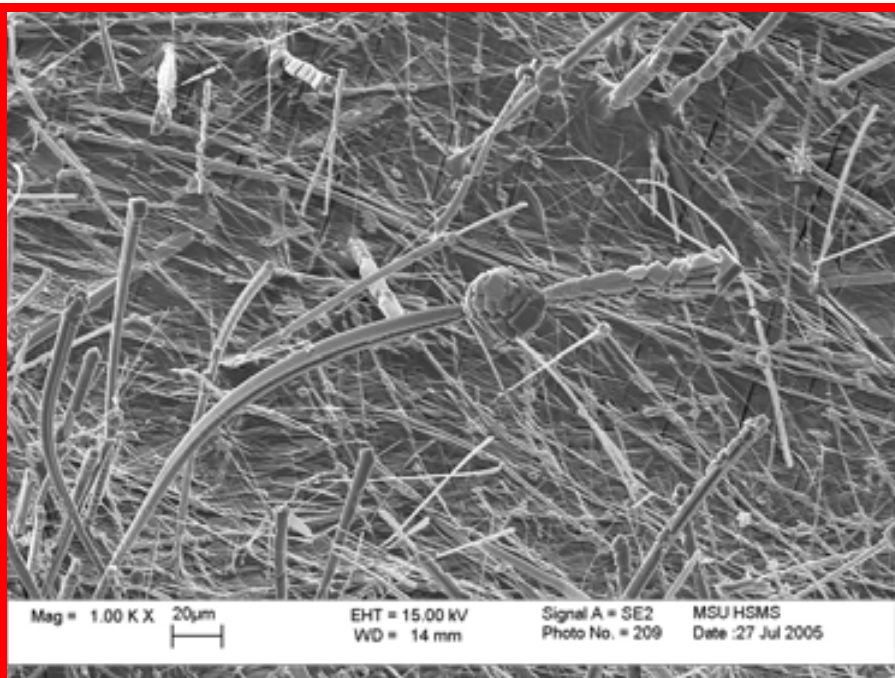
«Крыло фантастической стрекозы». Тонкие нитевидные кристаллы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, извлеченные из хлоридного флюса (воздух, 950°C , продолжительность эксперимента 25 часов). (оптическая микроскопия). «Прожилки» образованы манганитными вискерами, а разноцветные «перепонки» - тонкой пленкой затвердевшего хлоридного расплава, радужный цвет которого возникает из-за интерференции света (подобно окраске мыльного пузыря).

Рост колоний нитевидных кристаллов происходит внутри поверхностного слоя хлоридного расплава. После охлаждения и кристаллизации расплава марганцевые нитевидные кристаллы буквально пронизывают сформировавшиеся при охлаждении прозрачные кристаллы соли – хлорида. Часто образуются своеобразные «цветы», состоящие из вискера (1), покрытого слоем хлоридного флюса (2), у которого на вершине образуется друза-соцветие из кристаллитов – компонентов флюса (5).



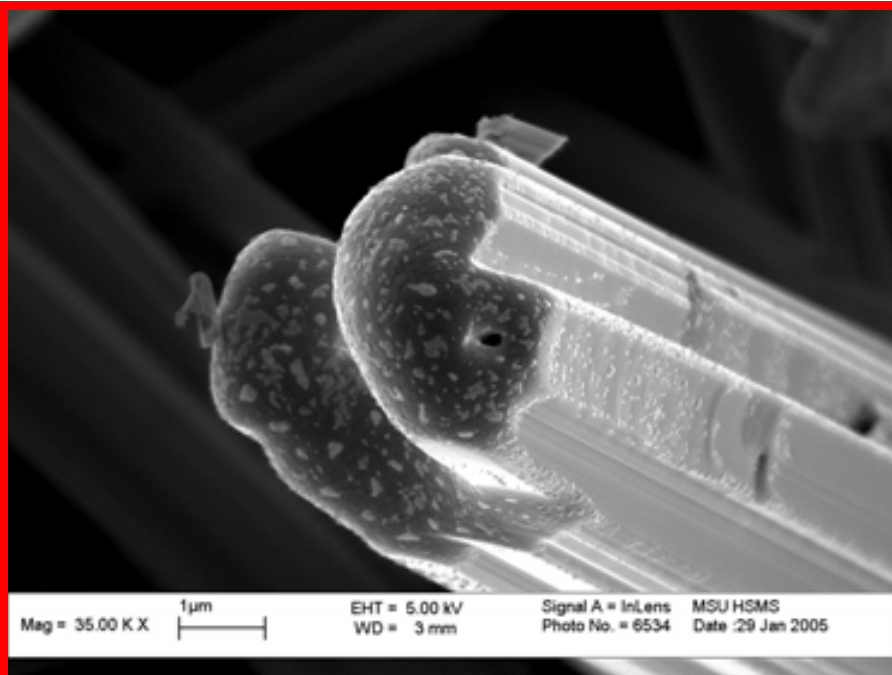
Данные просвечивающей электронной микроскопии, выявляющие преимущественное направление роста вискероов (O. Lebedev, G. Van Tendeloo, Бельгия).

«Указатели микрокосмоса». Минеральные волокна $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в капсуле из хлоридного флюса. (цифровая сканирующая электронная микроскопия) Фантазмагорические миниатюрные стрелки и остальные необычные фигуры роста обусловлены конденсацией хлорида калия из паровой фазы на нитевидные кристаллы манганита. Толщина вискеро – около микрона (внутри чехла из хлорида калия), толщина шубы – 3-5 микрон. Конденсация паров хлорида калия приводит к самопроизвольному формированию структуры, состоящей из поликристаллической оболочки и ансамбля более крупных ориентированно сросшихся кристаллитов KCl, рост которых происходит вдоль поверхностной диагонали вблизи вершин вискеро, что и обуславливает форму «стрелки».



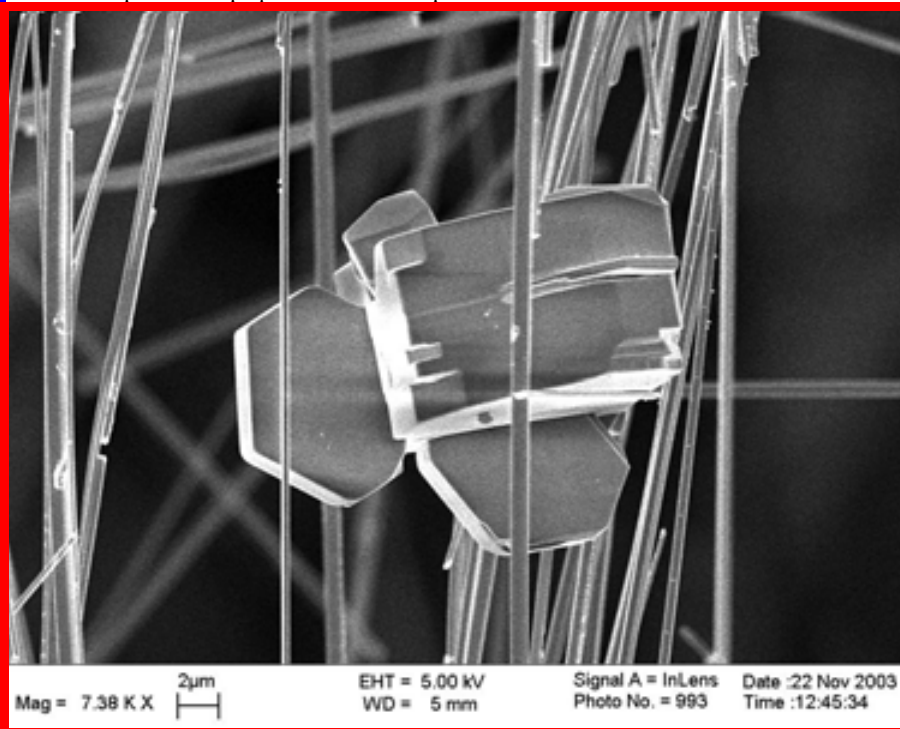
Предполагаемый механизм роста вискеро.

“Кристалл из капли”. Рост вискеро́в по механизму пар-жидкость кристалл (фаза $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$). (цифровая растровая электронная микроскопия) Показан торец кристалла, который выглядит оплавленным, но на самом деле является местом, где расположена капля расплава, в которой растворяется ростовой компонент, переносящийся через газовую фазу. В дальнейшем (уже в трансформированном виде) ростовой компонент осаждается из жидкого раствора-капли на растущий кристалл. Таким образом, капля расплава работает как своеобразный «катализатор» и ее диаметр предопределяет диаметр всего кристалла: вискер растет за счет «перекачки» ростового вещества из газовой фазы, «высасывая» его через узкое «окошко» жидкой капли, при этом капля работает как насос или «шлюз».



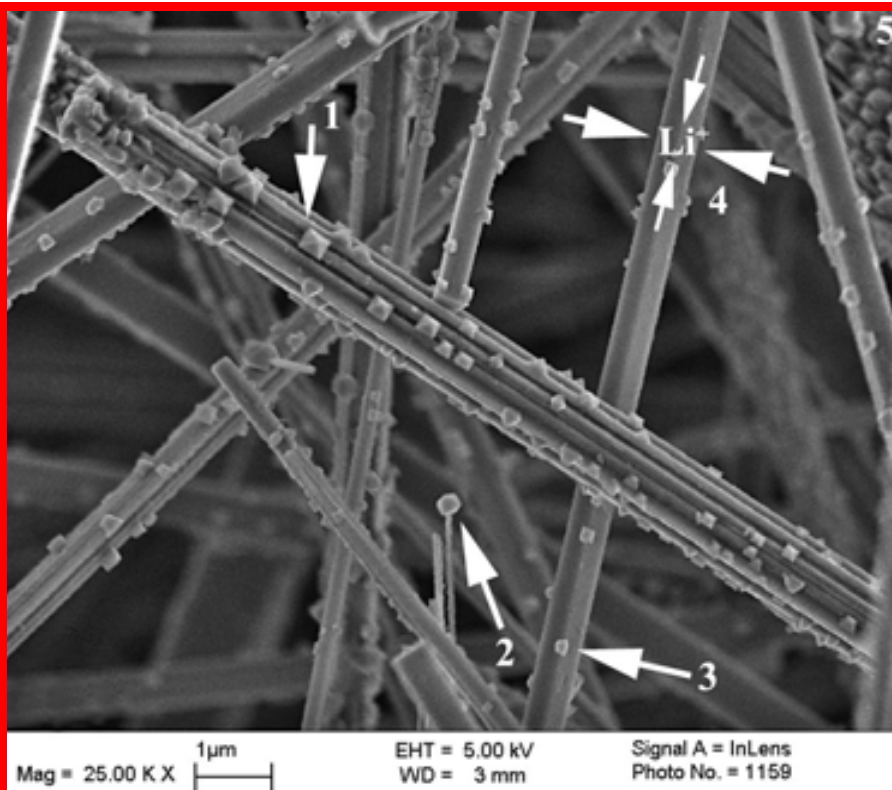
«Монокристаллическая трава». Мanganитные вискеры состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с пластинчатыми кристаллитами литий-содержащей шпинельной фазы, полученные методом изотермического испарения хлоридных флюсов. (цифровая растровая электронная микроскопия). В качестве флюса использовалась смесь хлорида калия и хлорида лития, которые выдерживались при температурах 900-950°C при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм. в течение недели до полного испарения хлоридов. В присутствии хлорида лития происходит конкурентное образование пластинчатых кристаллов шпинели и нитевидных кристаллов каркасного мanganита, при этом растущие нитевидные кристаллы выталкивают кристаллы шпинели вверх. Обе фазы – шпинельная и голландитная – обладают

суперионной проводимостью по литию, однако вискеры обладают существенно более высокими деформационно-прочностными характеристиками, а также высокой кристаллографической анизотропией.

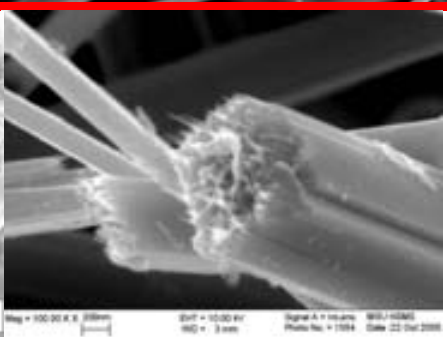
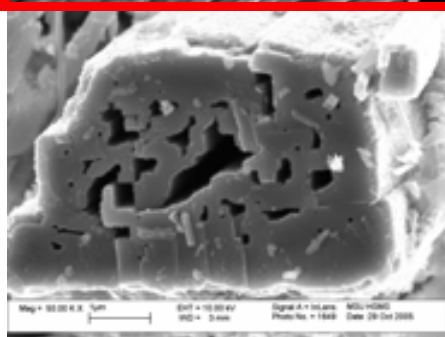
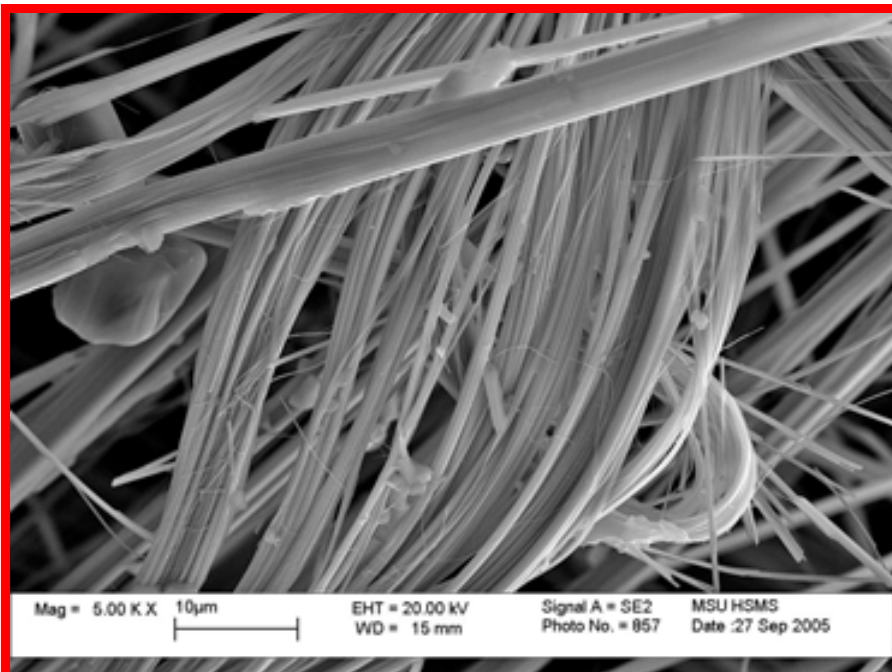


«Шпинельная тля». «Графоэпитаксия» литий-марганцевой шпинели (октаэдрические кристаллиты) на псевдомонокристаллических вискерах одномерных суперионных проводников с композитной туннельной структурой $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. (цифровая сканирующая электронная микроскопия) Нитевидные кристаллы мanganита выдерживались в «расплаве» нитрата лития при 300°C. При этом за счет ионного обмена часть ионов бария переходила в расплав, а вместо них в кристаллическую структуру вискеров входило эквивалентное количество ионов лития, обеспечивающих ионную проводимость по Li^+ . Одновременно протекала химическая реакция, связанная с частичным растворением вещества нитевидных кристаллов в расплаве. Это явление приводило к травлению поверхности вискеров и выявило их псевдомонокристаллическую структуру – каждый вискер представляет собой «пучок» параллельно сросшихся (наслоившихся друг на друга) тонких вискеров. Образование октаэдрических кристаллов шпинели на поверхности вискеров происходит из-за того, что диффузионные потоки максимальны на границе раздела «вискер – расплав», поэтому поверхность вискеров обогащена максимальным количеством ионов лития. Небольшой размер ионов лития и

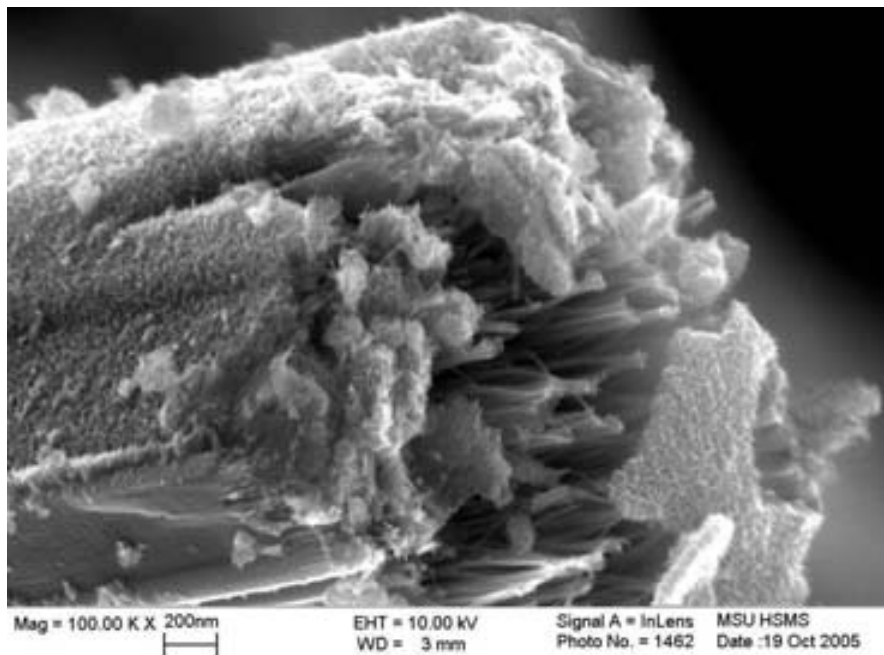
аномально высокое отношение заряд / радиус для Li^+ приводит к деформации окружающих полиэдров MnO_6 в фазе $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ таким образом, что «рыхлая» туннельная структура этой фазы с внедренными ионами лития становится нестабильной и, в конечном итоге, формируется фаза литий-содержащей шпинели с более «компактной» элементарной ячейкой («тля»). За счет гетерогенного зародышеобразования кристаллы шпинели образуются именно на поверхности нитевидных кристаллов, при этом они ориентированы вдоль канавок травления. Наблюдение «естественного» эффекта графоэпитаксии на микроуровне – упорядочение ансамбля кристаллитов на полосчатом рельефе поверхности нитевидных кристаллов, возникшем из-за травления расплавом закономерно сросшихся нитевидных псевдомонокристаллов, имеющих внутреннюю микрокристаллическую структуру. Название «тля» связано с тем, что шпинельные кристаллы – «паразиты» ведут себя как «живые», ориентируясь сами собой на поверхности вискеро́в, при этом они питаются материалом вискеро́в, высасывая из них все «соки» (компоненты для роста) и, в конечном итоге, разрушая их.



«Протонные суперструны». Нитевидные кристаллы состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с замещением части тяжелых катионов на протоны. (*цифровая растровая электронная микроскопия*) Впервые наблюдавшееся расщепление вискеров на очень тонкие нити и их изгиб, который просто невозможен для обычных, объемных кристаллов, обусловлены существенными изменениями параметров решетки и возникновением огромных внутренних напряжений при обмене больших катионов Ba^{2+} на маленькие протоны. Подобные расщепленные и гибкие вискеры в «протонированной форме» могут использоваться как каталитически-активные и ионно-обменные системы.



Расщепление отдельных кристаллов манганитов с туннельной структурой при кислотной обработке (показан торец кристалла).



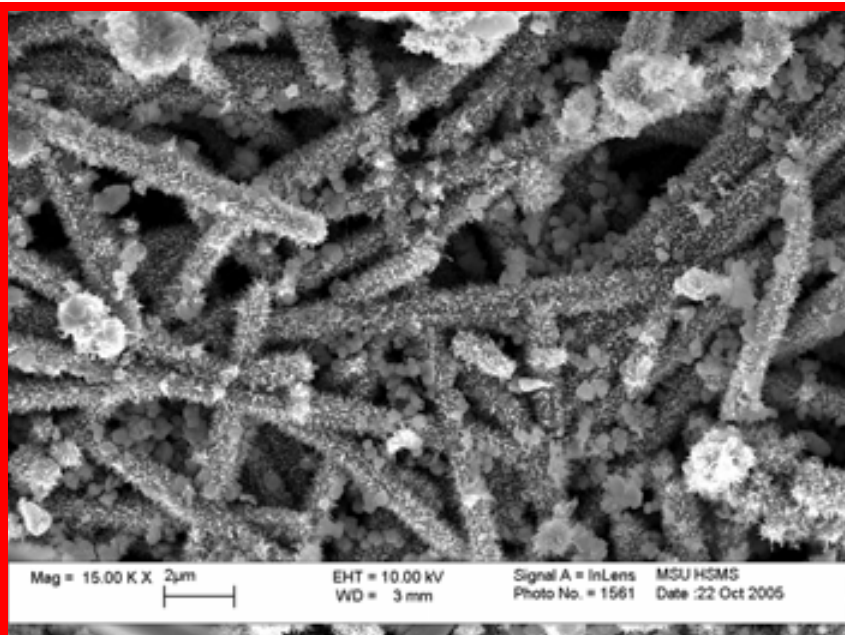
«Нанокactusы и гусеницы». Поверхностно – декорированные нитевидные кристаллы при различных увеличениях. (*цифровая растровая электронная микроскопия*) Вискеры являются редким представителем нитевидных кристаллов многокомпонентных фаз, обладающих уникальной туннельной структурой, интересной с точки зрения реализации одномерной суперионной проводимости и каталитических свойств. На поверхности вискером с толщиной 0.1-1.0 микрон выращен сплошной слой («шуба») из нанокристаллитов $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который позволяет значительно увеличить общую площадь поверхности, обеспечив тем самым самую большую каталитическую активность, а также механическое и химическое сопряжение вискером с компонентами электрохимических устройств.

а. «Неорганические гусеницы» (общий вид, ув. 15 тыс. раз).

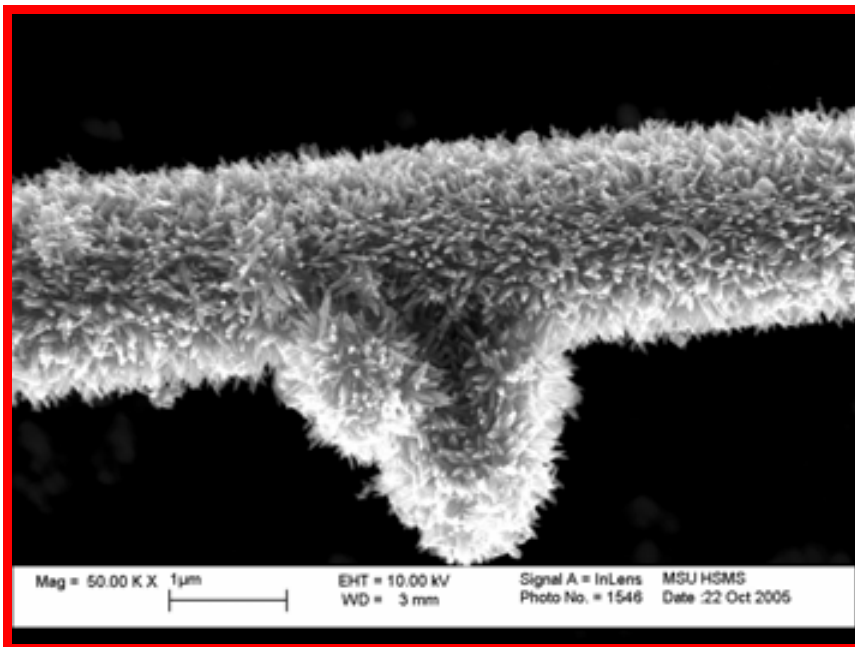
б. «Мохнатый вискер» (отдельный вискер с выростом, ув. 50 тыс. раз).

в. «Нанокристаллический кактус» (друза-«цветок» нанокристаллов на поверхности вискера, разрешение близко к максимально возможному для сканирующих микроскопов, ув. 350 тыс. раз!).

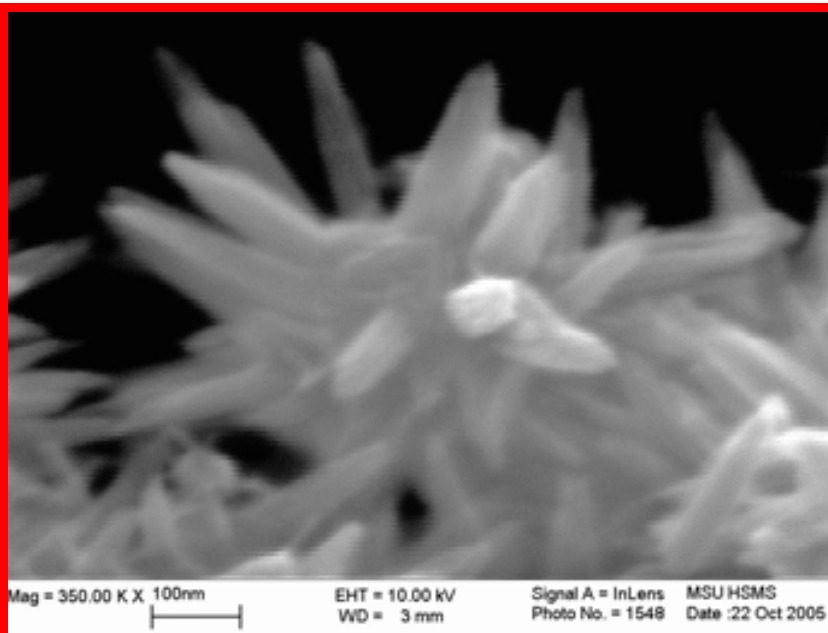
г. «Инопланетянин микромира» (другой вискер, видна структура сростка – псевдомоноткристаллического вискера, а также толщина поверхностного слоя нанокристаллитов).



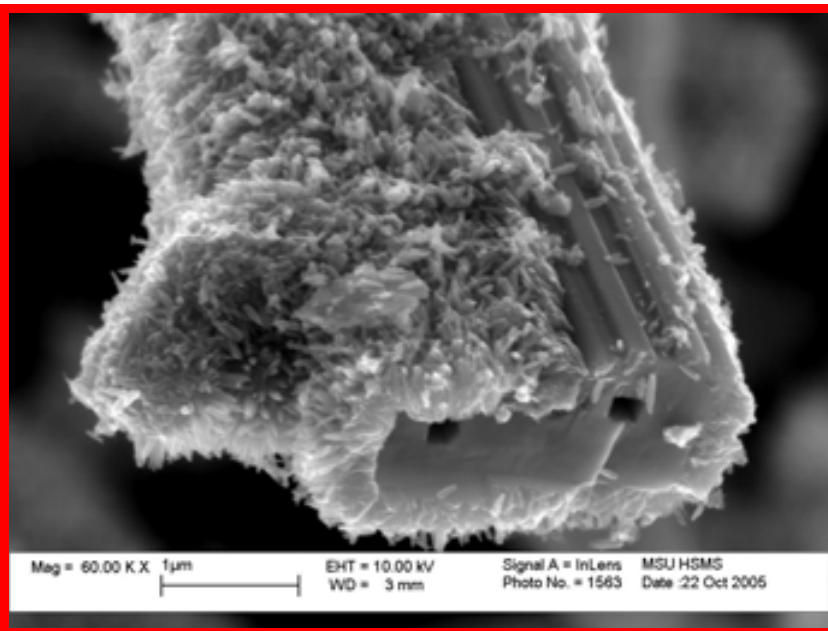
a.



b.



B.



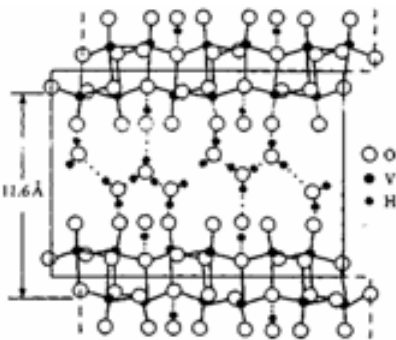
C.

Гибкие электроды



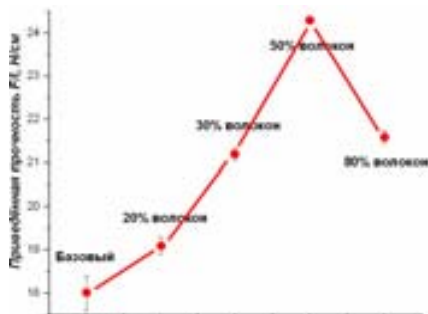
Гибкий электродный материал на основе композита $V_2O_5 - Ba_6Mn_{24}O_{48}$

Гидратированный пентоксид ванадия представляет собой редкий пример неорганических лиотропных жидких кристаллов. При высушивании в условиях естественной влажности геля пентоксида ванадия образуется ксерогель, который обладает слоистой структурой и проявляет прекрасные интеркаляционные и электрохимические характеристики, связанные с возможностью изменения степени окисления ванадия.



Структура ксерогеля V_2O_5

На основе такого ксерогеля нами впервые был создан гибкий катодный материал - композит для миниатюрных пленочных аккумуляторов, механические и электрохимические свойства которого были существенно улучшены за счет введения нанотрубок оксида ванадия и армирования ион-проводящими нитевидными кристаллами манганитов, не представляющими «электрохимического балласта».

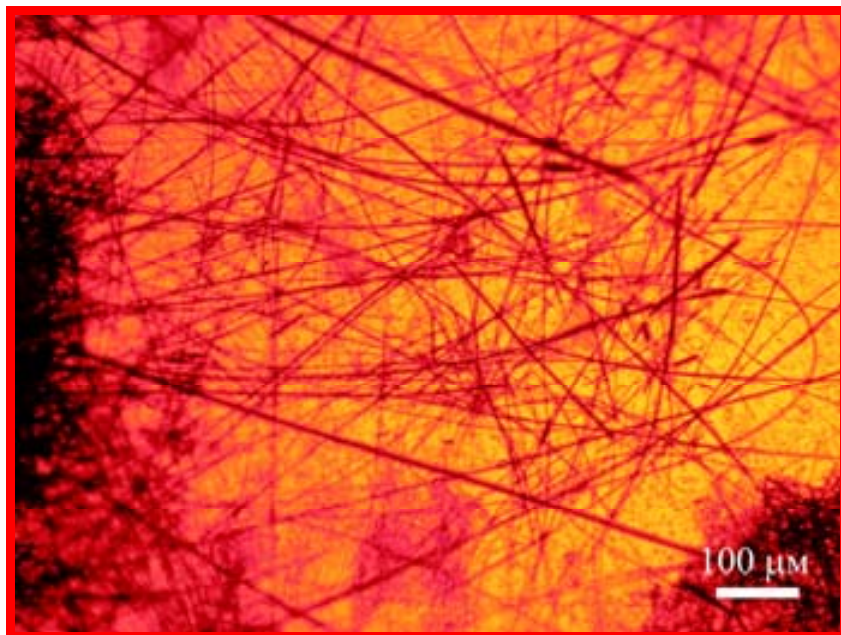


Механические свойства армированного ксерогеля V_2O_5

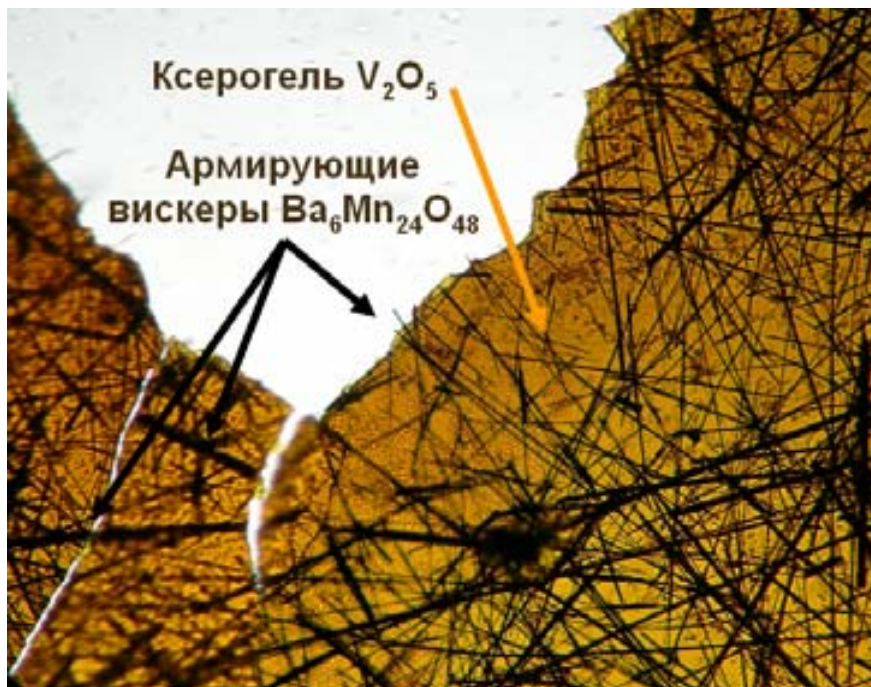
Создание гибких электродных материалов в рамках направления микропечатной электроники было бы невозможно без оригинальной методики получения путем изотермического испарения хлоридных флюсов уникальных нитевидных кристаллов манганитов со структурными туннелями сложной формы, обуславливающими ионную проводимость. Формирование такой необычной структуры происходит за счет темплатного эффекта ионов бария, обладающих большим ионным радиусом. При этом эта фаза впервые была получена в форме вискеров, обладающих рекордными механическими характеристиками и удобными для практического использования.

д.х.н. Е.А.Гудилин,
ст. Д.В.Семенко,
группа функциональных материалов

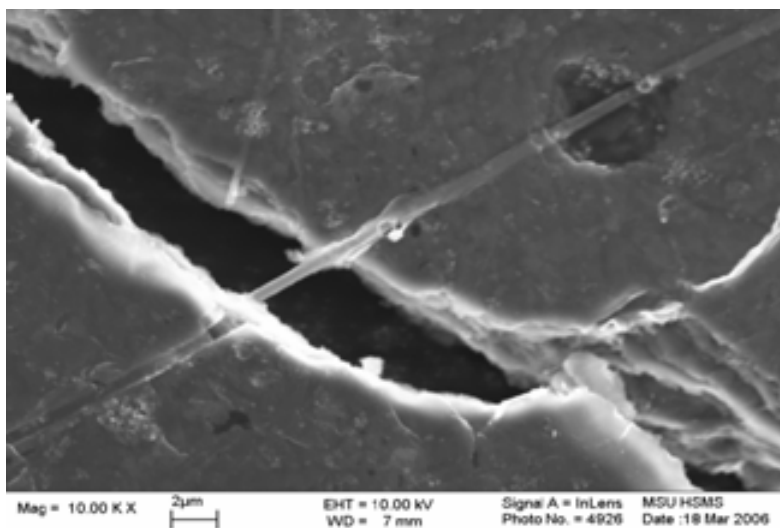
«Электропроводящий кисель». Электроактивные армирующие волокна вискеров фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в матрице из электропроводящего ксерогеля гидратированного оксида ванадия (V) как прототип нового поколения электродных материалов. (*оптическая микроскопия*). Возникновение ареола вокруг темных нитей манганита связано с рассеянием света на границе ксерогель (красно-желтый фон) - вискер. Впервые сделана попытка получить гибкий электродный материал для литий-ионных аккумуляторов путем использования ксерогеля гидратированного оксида ванадия (V) с частично упорядоченной (слоистой) структурой, механические свойства которого модифицированы за счет введения армирующих волокон манганита.



Композитная нить на основе полимера и нитевидных кристаллов.



Внешний вид катодного материала с небольшим содержанием вискеров.



Поведение вискеров при разрушении композитного материала.

Базальт

Штапельное и непрерывное волокно, получаемое плавлением базальтовых пород, можно без преувеличения назвать теплозвукоизоляционным материалом XXI века, годовая потребность России в котором оценивается в 1 млн. тонн. Мировое производство минерального волокна превышает 5 млн. тонн в год, в России сегодня производится менее 10 % от этой величины. Стеклообразные материалы на основе базальтовых волокон применяются как заменитель асбестосодержащих изделий, эксплуатация которых запрещена в странах ЕС в связи с высокой канцерогенностью асбеста и директивой Еврокомиссии 97/69/ЕС (от 1997 г.), основывающейся на более жестких экологических нормах в производстве и контроле искусственных минеральных волокон.

Интерес к базальтовым материалам обусловлен еще и их уникальными химическими (стойкость в агрессивных средах) и механическими (высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость) характеристиками. В настоящее время наиболее перспективными являются следующие области применения базальт содержащих материалов: базальтовые волокна как звукотеплоизоляторы, наполнитель в композитах (стекло-фибробементы), заменитель канцерогенных хризотил - асбестов, стеклокерамика с повышенной износостойкостью; массивные оболочки для инкапсуляции ядерных отходов.

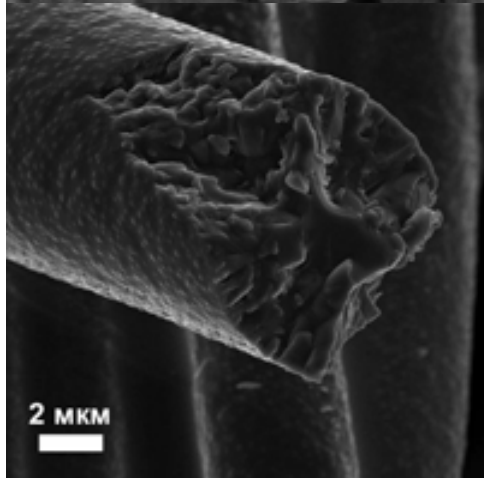
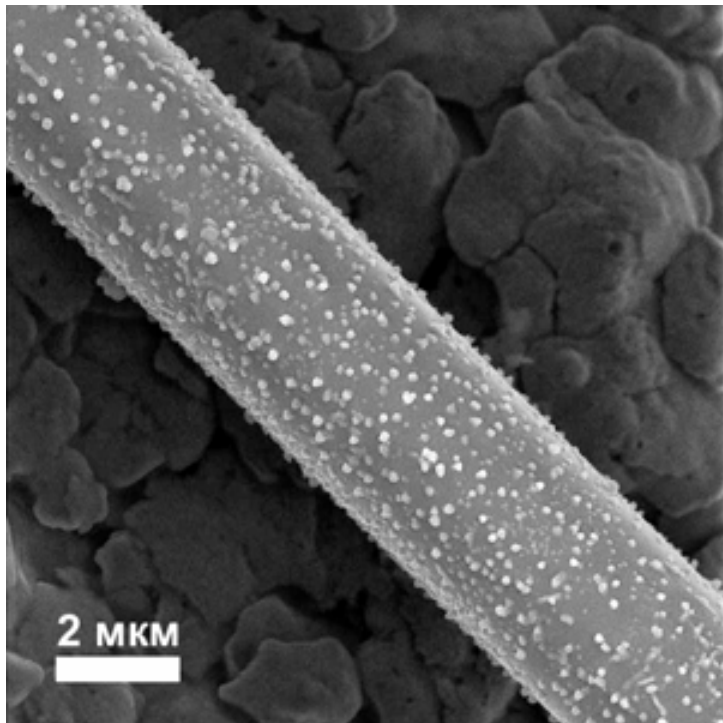
Применение базальтсодержащих материалов невозможно без их всестороннего исследования начиная с процессов получения и заканчивая коррозионной стойкостью материалов в различных средах. Теплоизолирующее назначение базальтоволокнистых материалов предполагает их работу в условиях теплосмен. Циклические термические напряжения приводят к распространению микротрещин и в конечном итоге к разрушению волокон - "осыпанию". Одна из причин этого явления - термоупругая деформация материала в градиенте температур, другая - в окислительной коррозии волокон, которая вызвана окислением ионов Fe^{2+} , входящих в состав базальтового стекла, до состояния Fe^{3+} , кислотная функция которого начинает

конкурировать с каркасообразующими элементами (кремний, алюминий). Это приводит к образованию выделений железосодержащих фаз и разрушению волокон. Очевидно, избежать окисления базальтовых стекол невозможно. Есть, однако, основания предполагать, что кинетика окислительной коррозии, т.е. скорость процесса и режим его протекания (внутри или на поверхности волокна), может существенным образом зависеть от характера распределения железа в стеклообразной матрице. В зависимости от состава исходного природного сырья (магматические породы группы габбро-базальта) и технологических параметров диспергирования базальтового расплава могут быть получены волокнистые материалы с различной микроморфологией и типом неоднородностей, вызванных распределением железа и его частичным окислением на стадии охлаждения расплава. Это, в свою очередь, предопределяет эксплуатационные характеристики волокна и, главным образом его долговечность. С этой точки зрения исследование коррозионной стойкости базальтоволокнистых материалов от различных производителей, а также полупродуктов производств, является исключительно важной задачей. В некоторых случаях эксплуатации важна еще и гидrolитическая стойкость материалов. Так присутствие базальтсодержащих материалов во влажной и горячей атмосфере может приводить к потере до 50% массы волокон в течение 3-5 месяцев эксплуатации. Применение материалов в таких условиях рентабельно только в случае использования специальных защитных покрытий.

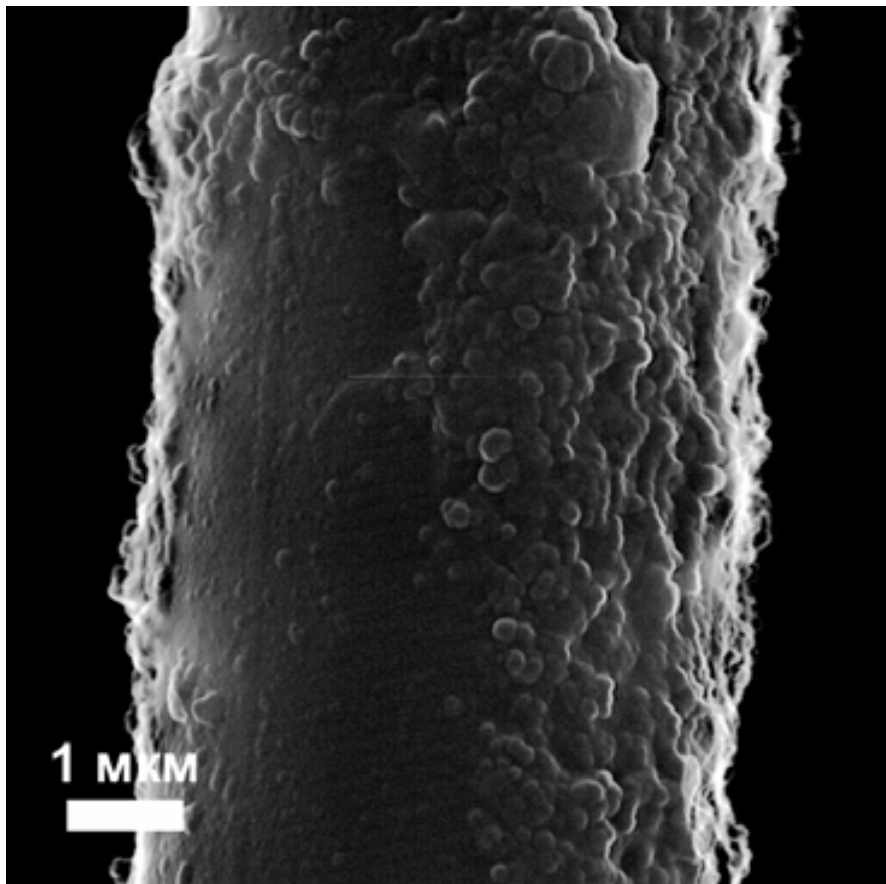
**к.х.н. А.В. Гаршев,
к.х.н. А.В. Кнотко,
доц.В.И. Путляев,
группа электронной микроскопии**

А.В. Гаршев, А.В. Кнотко, М.Н. Пулькин, А.Н. Земцов, Е.Н. Граменицкий, В.К. Иванов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков. Окислительная коррозия базальтового волокна. Коррозия: материалы, защита, 2005, N7, с.33-39

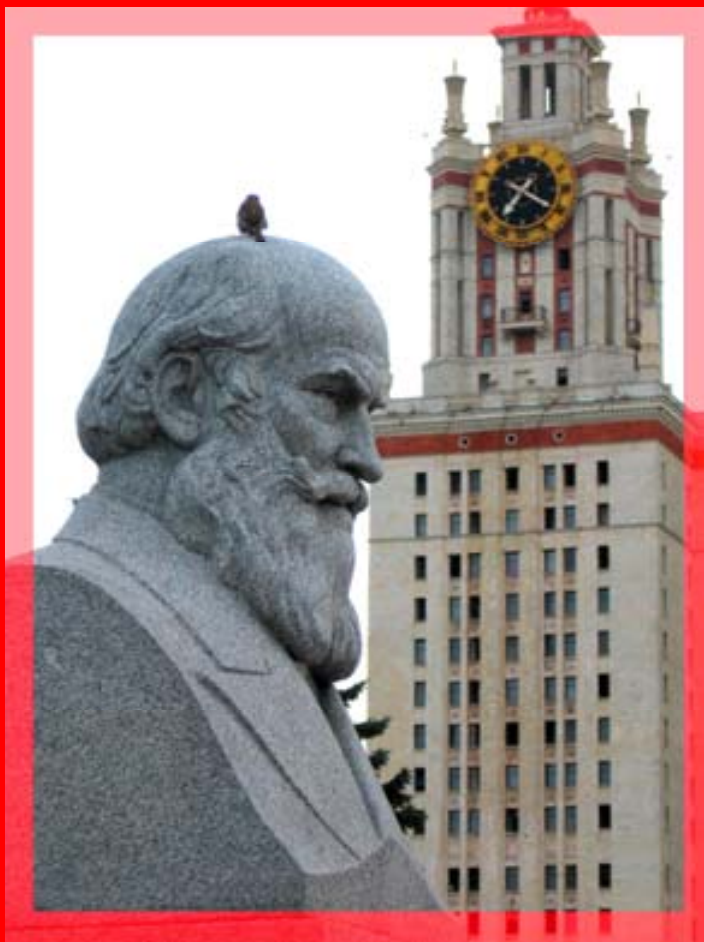
«Эрозия и деградация». Морфология стеклянных (базальтовых) волокон после агрессивного термического и химического воздействия. (цифровая сканирующая электронная микроскопия).



Микроморфология волокон, отожженных при 600 °С в течение 6 ч.



Волокна после гидролиза (3 ч), хорошо виден плотный слой кремниевого геля с характерной морфологией.



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