

Лекция 8. Нanomатериалы

Факультет наук о материалах,
химический факультет МГУ
им.М.В.Ломоносова

Научно-образовательный
центр
по нанотехнологиям МГУ

www.nanometer.ru
www.fnm.msu.ru



ГЕРБЕРТ
УЭЛЛС

избранные

научно-

фантастические

произведения

L

Ленинград. 1959

“Кейворит”

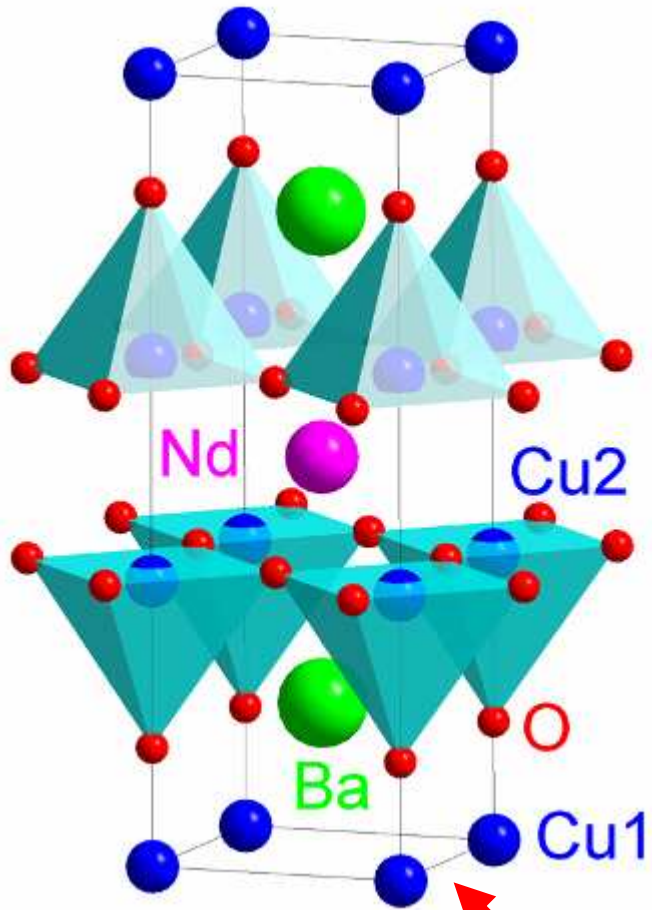
Шар
антигравитации



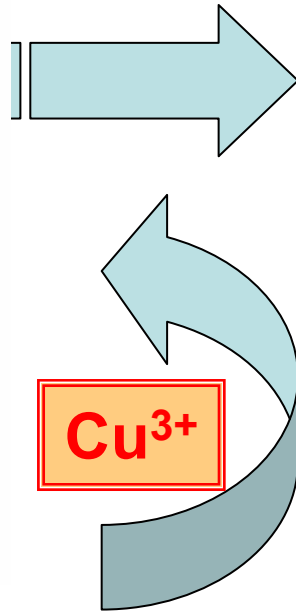
«Первые люди
На Луне»



R3Э-бариевые купраты



O₂



Магнитная левитация (ISTEC)

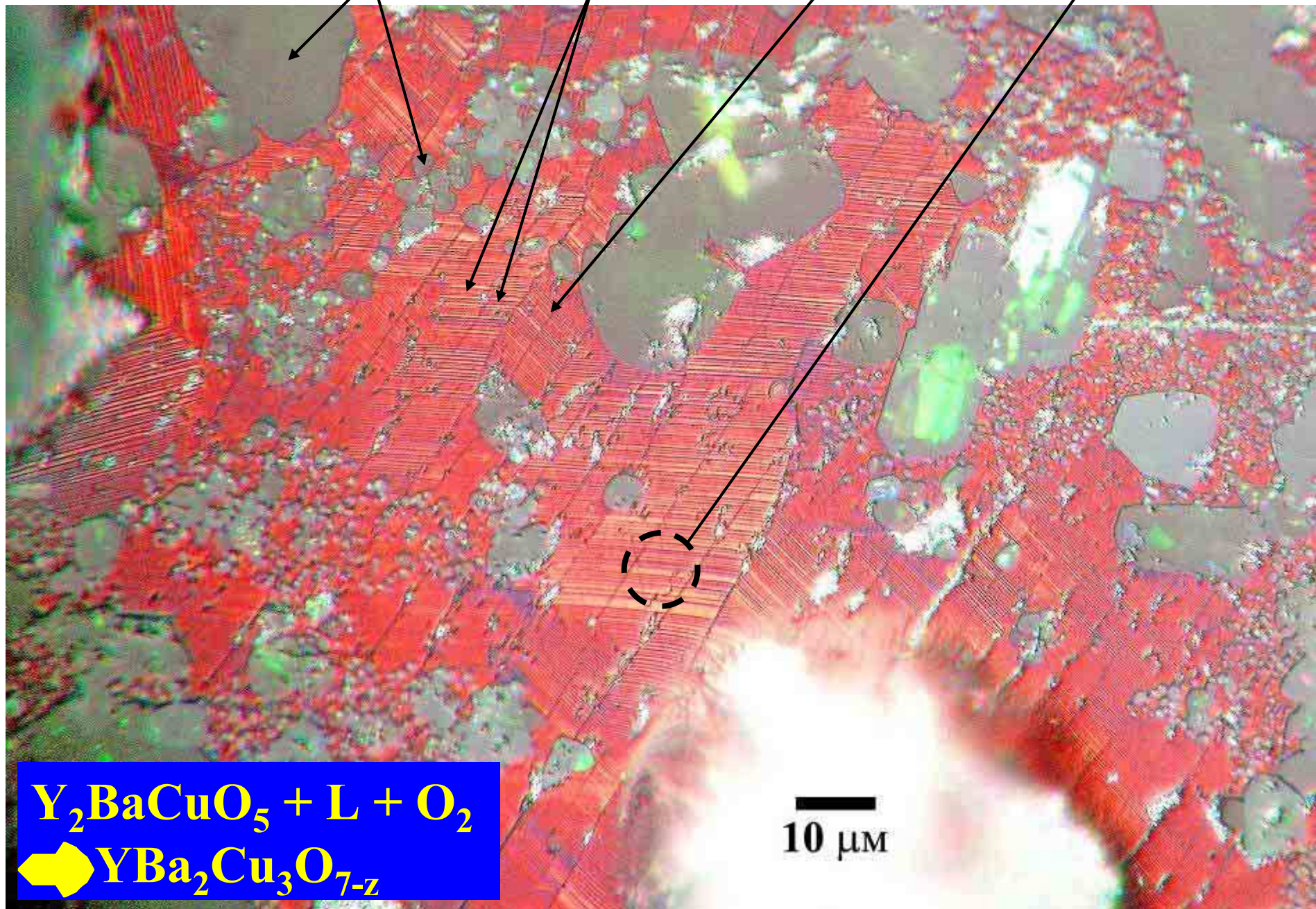


включения

ламели

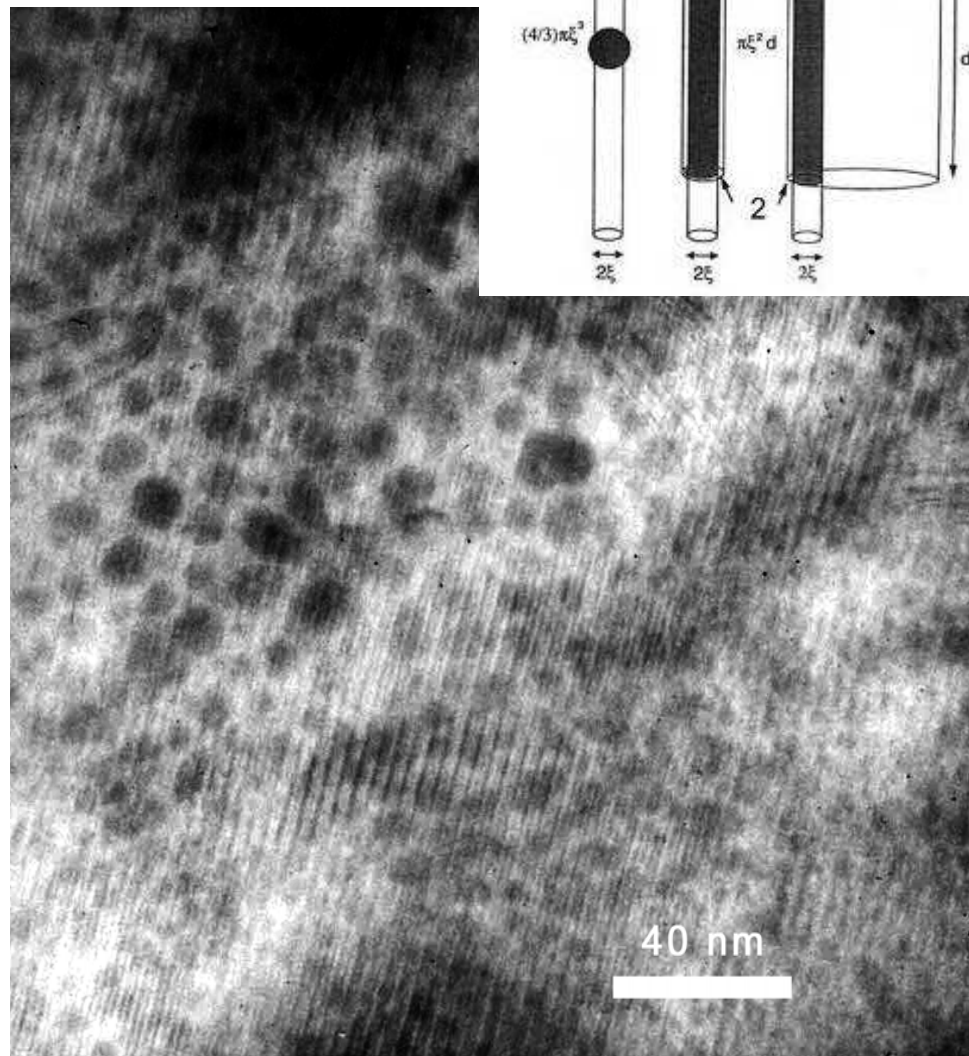
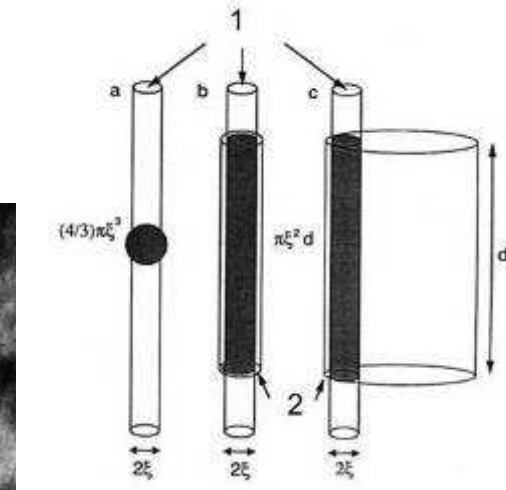
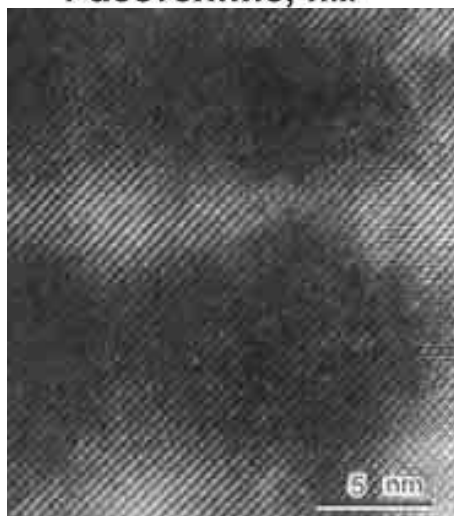
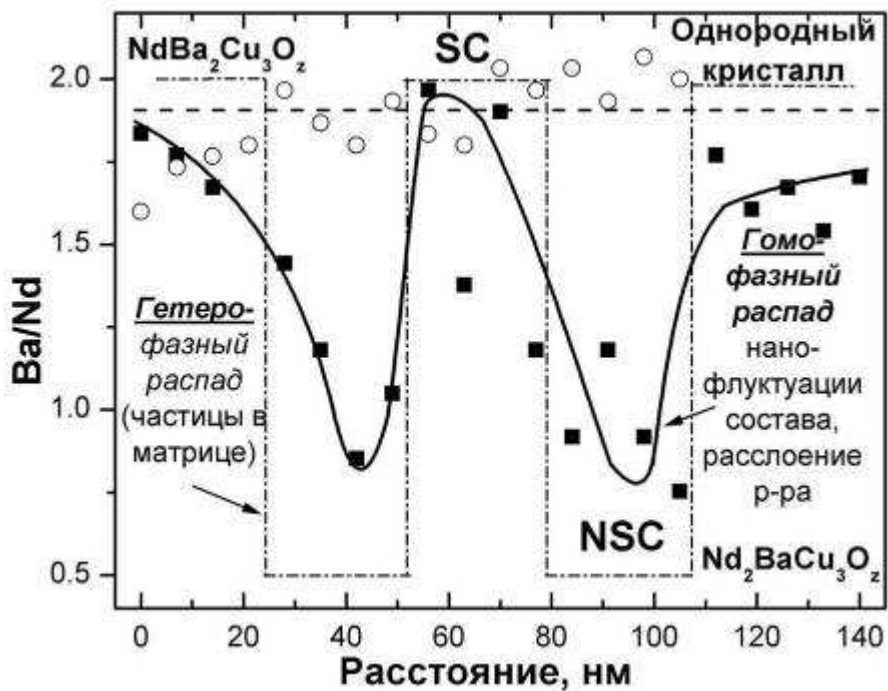
границы зерен

двойники



10 μm

Пиннинг



Сравнение определений

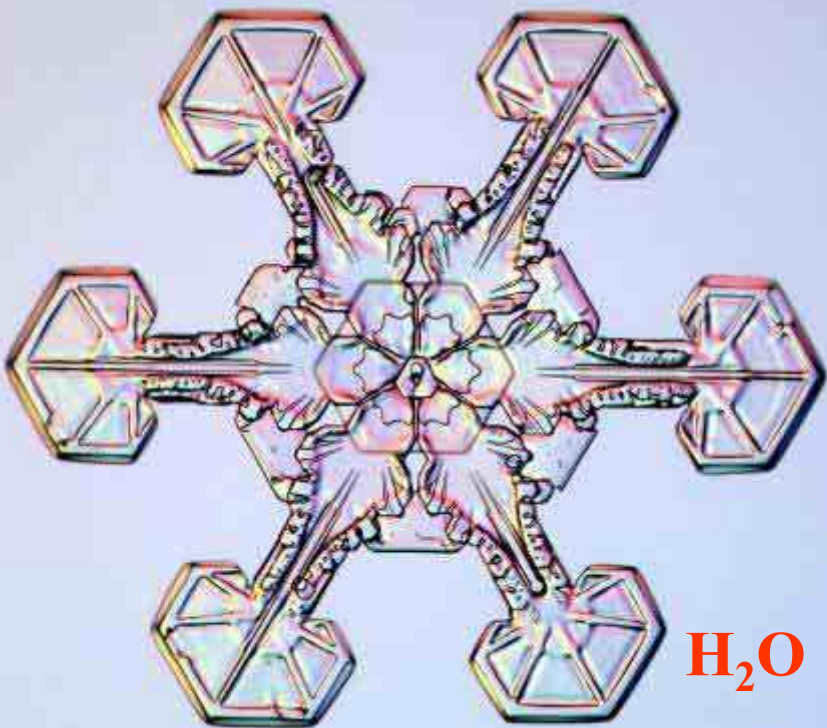
Элемент – совокупность атомов

Вещество – соединение химических элементов
определенного состава

Фаза - совокупности всех *гомогенных* частей *гетерогенной* системы с постоянным составом и свойствами, отделенной от других частей системы межфазными границами.

Материал – вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение.
(акад. И.В.Тананаев)

Композит – материал, содержащий одну и более фаз, участвующих в формировании его основных практически-значимы характеристик

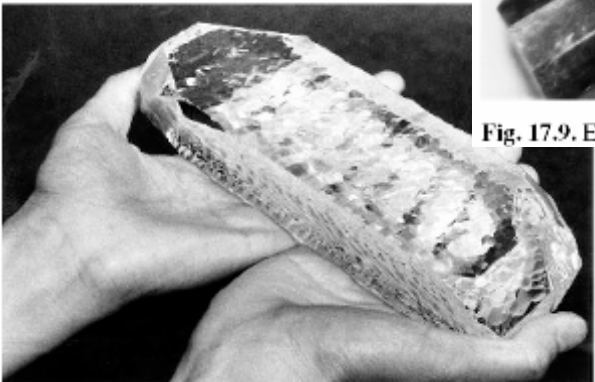


H₂O

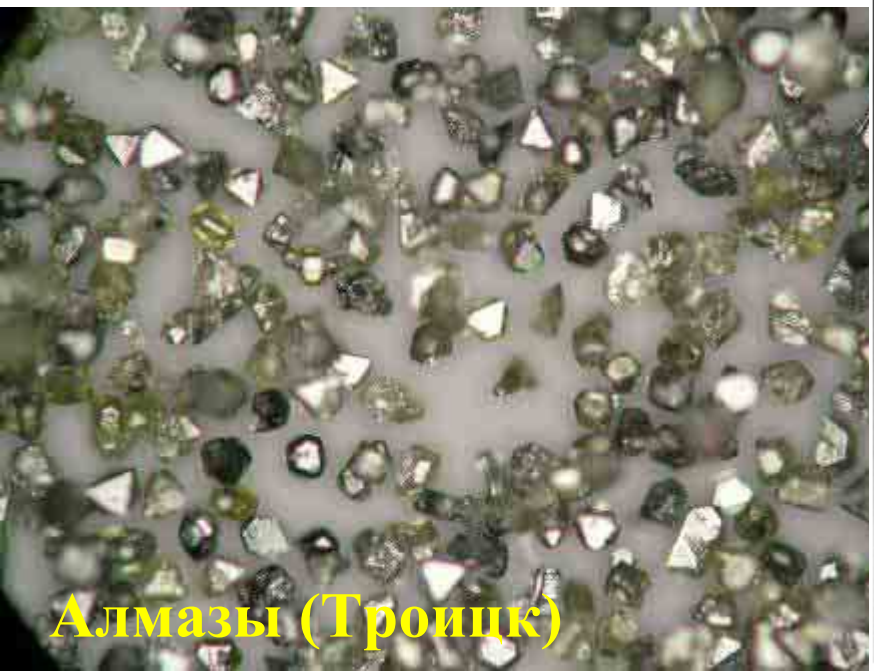
Изумруды



Fig. 17.9. Emerald crystals grown from Li₂O-MoO₃ flux



Кварц

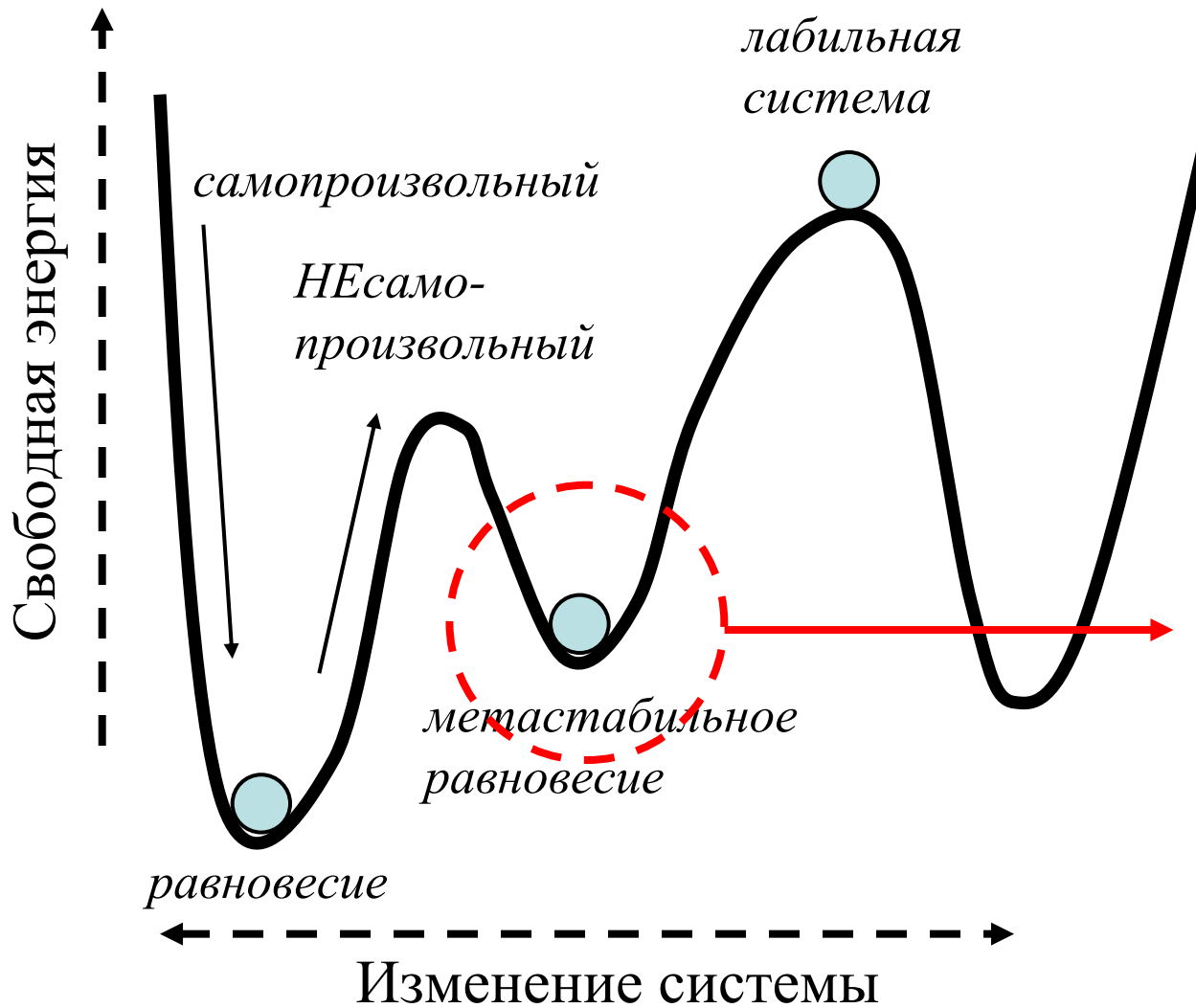


Алмазы (Троицк)



Дигидрофосфат калия

Т/д т/ф процессов

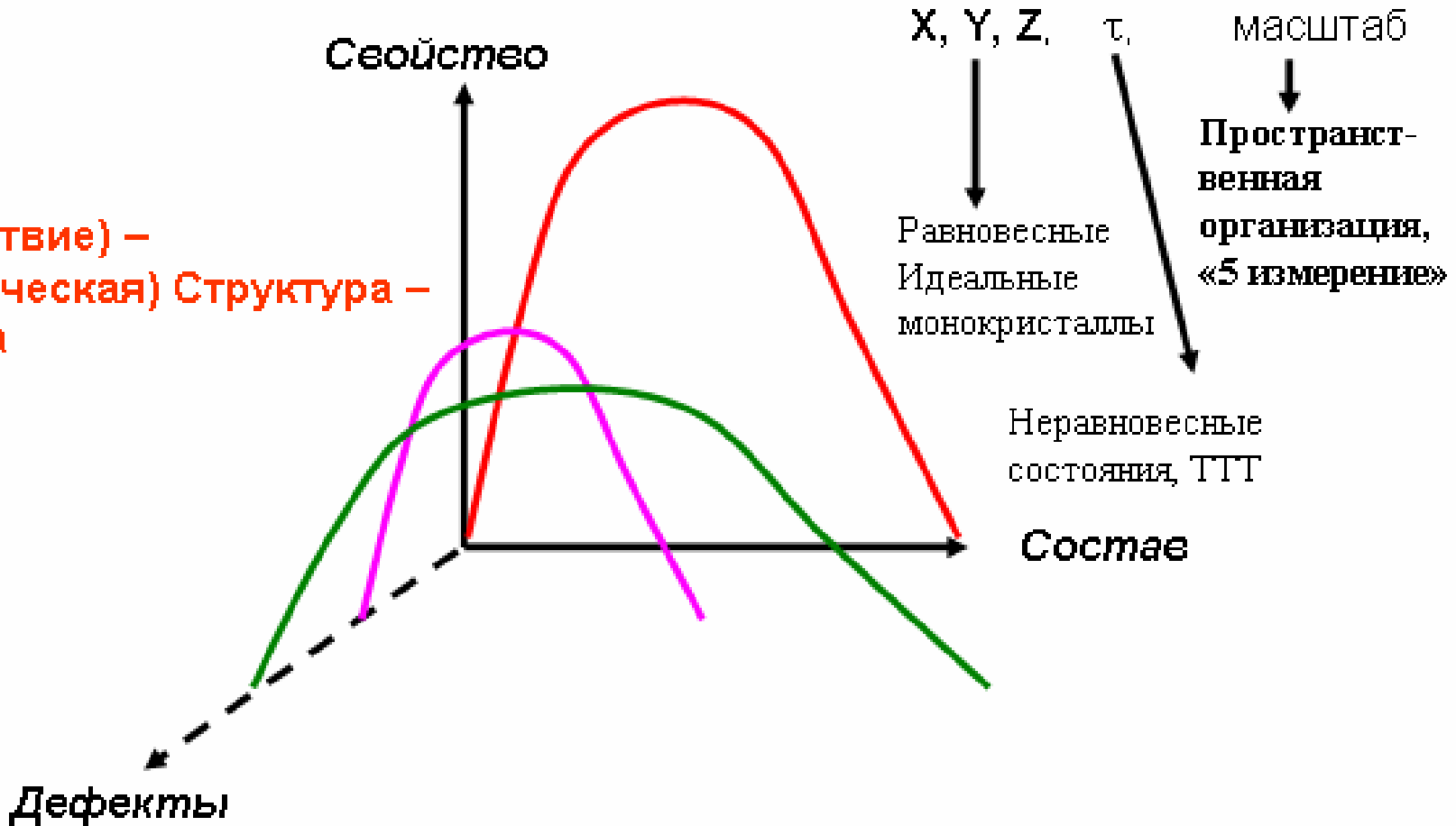


- Фактор времени
- Зависимость от пути перехода
- Дефекты, «состав-структура-свойства»



Разные формы материалов

**Состав –
(Воздействие) –
(Иерархическая) Структура –
Свойства**

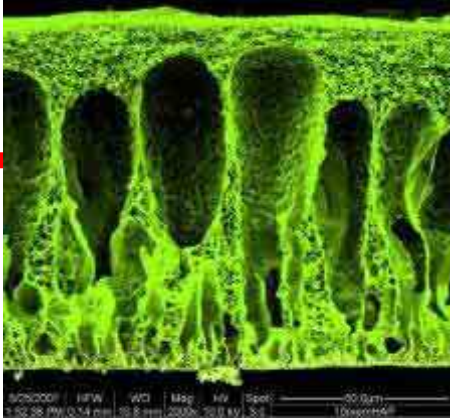


Вещество (состав) – Фаза (состав, структура, фундаментальные свойства) – МАТЕРИАЛ (состав, структура, дефекты, фундаментальные и структурно-чувствительные свойства)

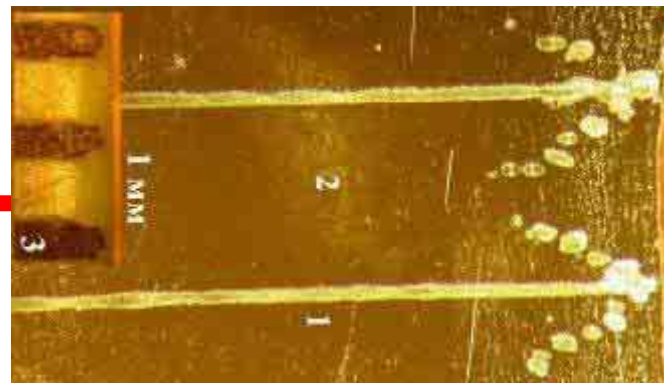
Создание материалов



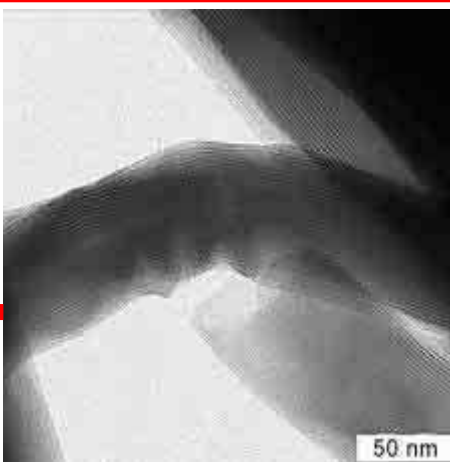
- Объемные (3D) наноструктурированные материалы Ж: металлы и сплавы с ультрамикроструктурой, нанокерамика



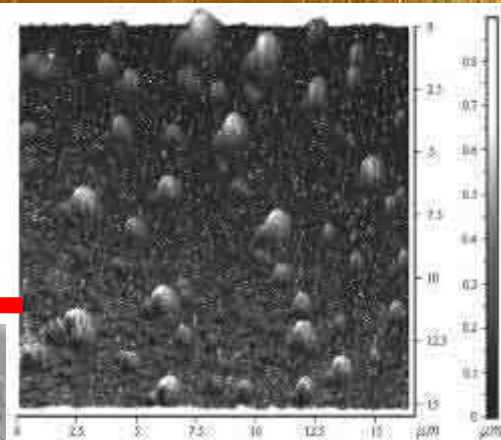
- Наноструктурированные планарные материалы 2D: пленки и покрытия, нанопечатная и литография, самособирающиеся монослои



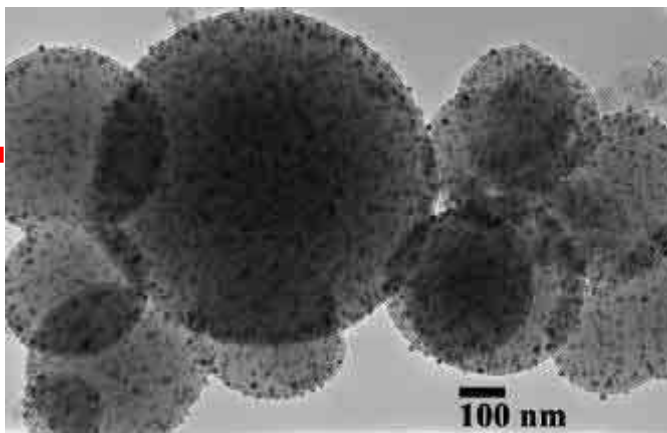
- Наноструктурированные (1D) материалы: нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки



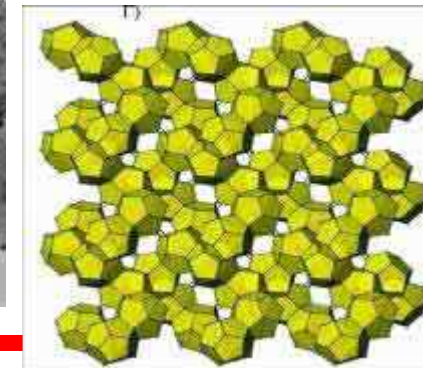
- Нанодисперсные (0D) материалы: нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки



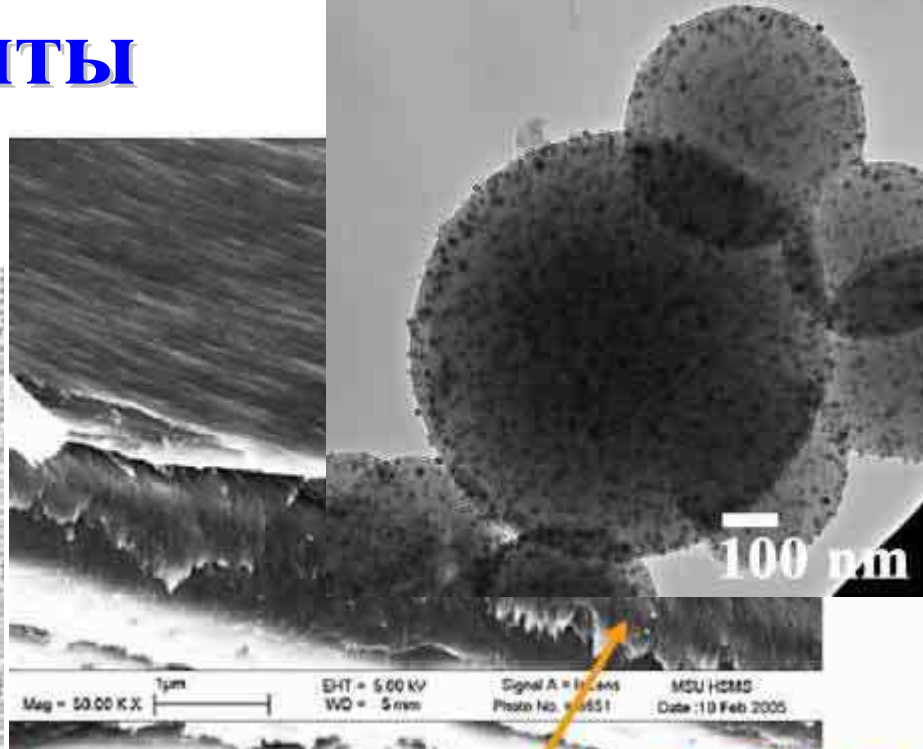
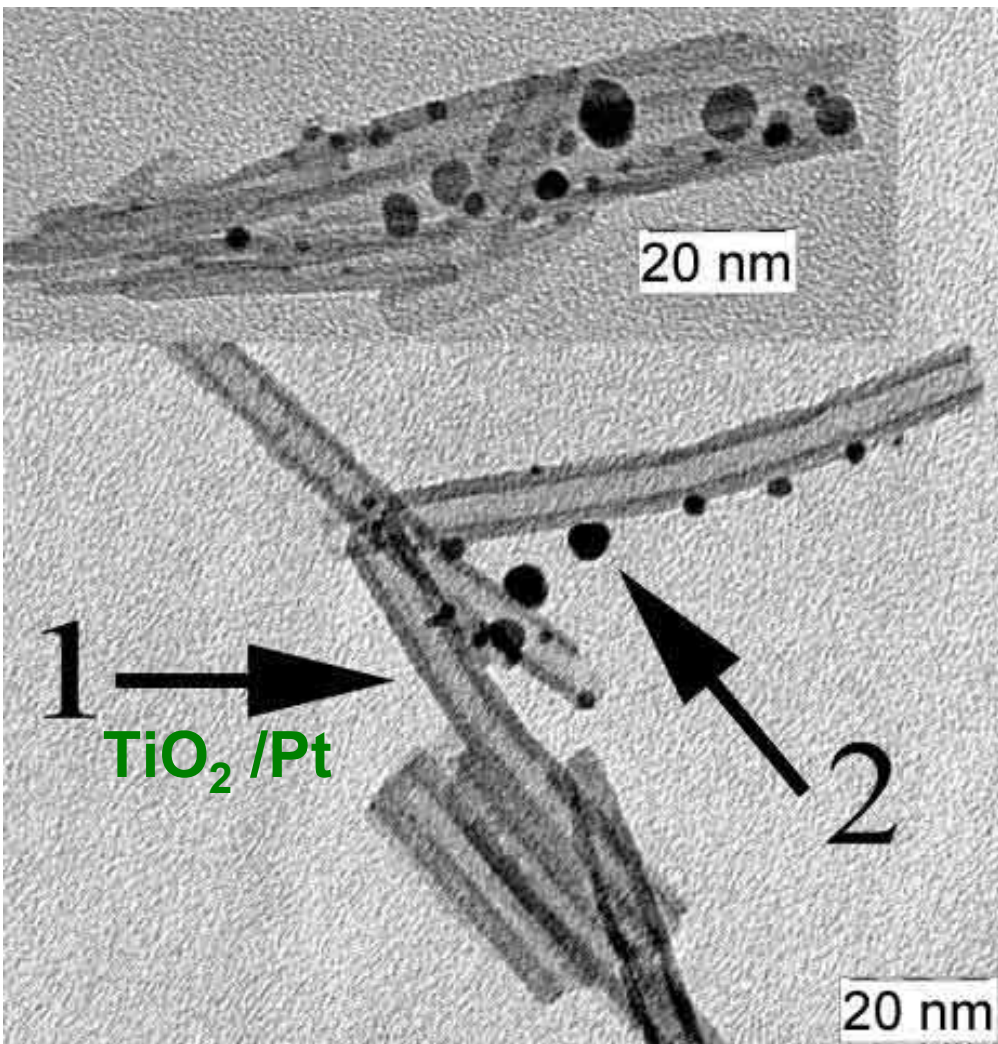
- Нанокompозиты: наноструктурированные матрицы, наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице



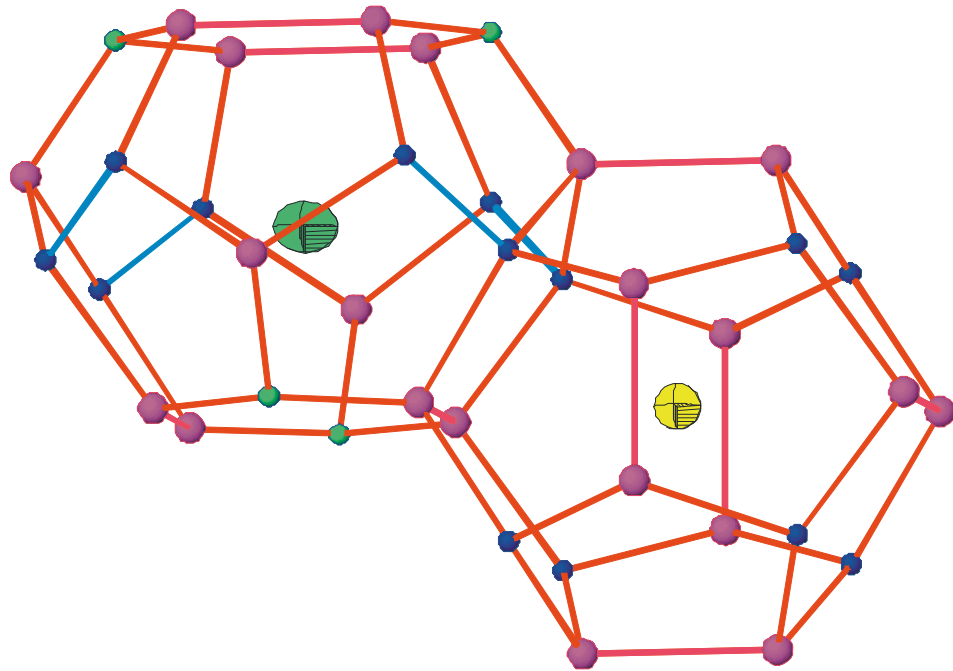
- Супрамолекулярные материалы



Нанокompозиты



Клатрат – фононное стекло



Термоэлектрический материал с клатратной структурой: холодильник без фреона

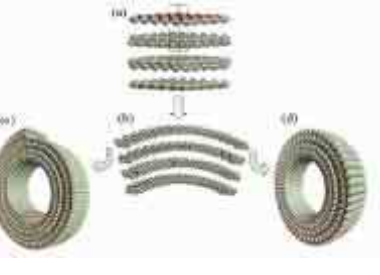
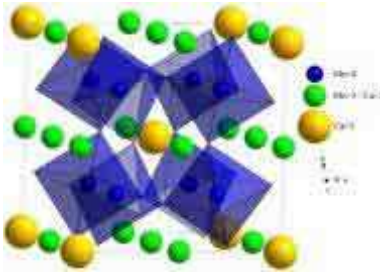
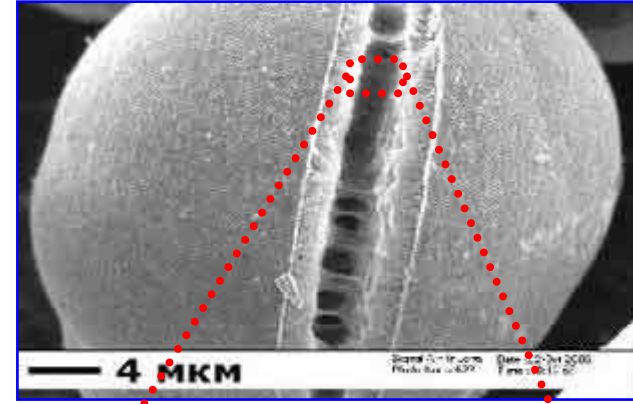
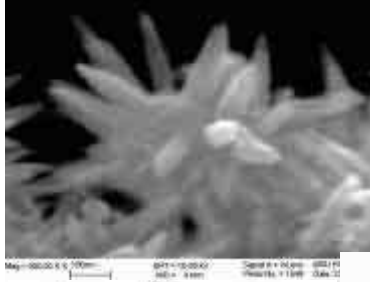
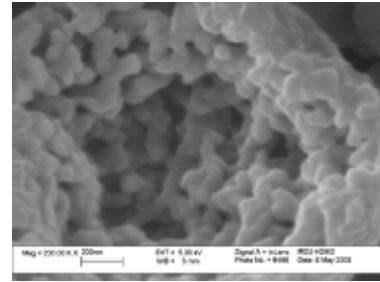
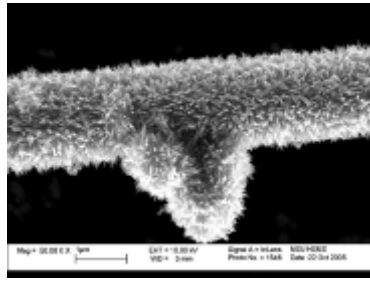
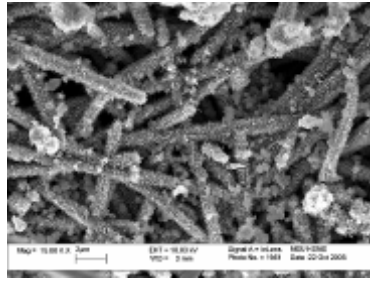
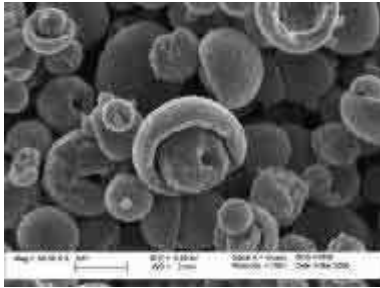
Вещества, которые могут проводить электричество хорошо, как кристаллический проводник, а тепло – плохо, как стекло (Слэк, 1995)

Слабосвязанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема, используются для снижения теплопроводности за счет эффективного рассеяния фононов, что не оказывает существенного влияния на

электропроводность, определяемую ковалентно-связанным каркасом

Независимая оптимизация электропроводности и теплопроводности

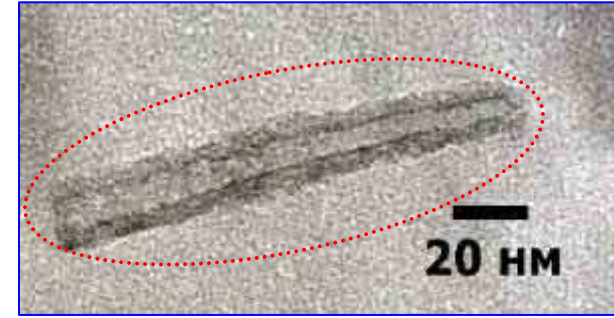
Иерархия структурных уровней материалов



КМС- манганиты

Каркасные манганиты

Нанотрубки VO_x



SEM

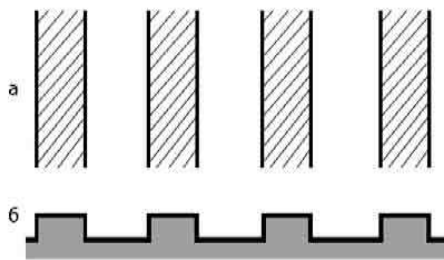
TEM



Темплат – часть системы, способствующая формированию структур с заданным типом упорядочения составляющих их элементов

Эффект Топохимической Памяти

Микро



Геометрический темплат

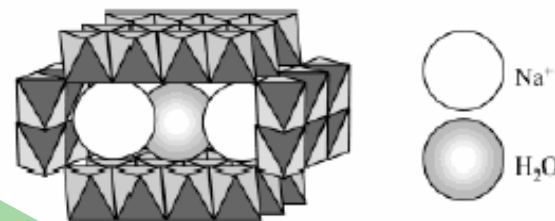
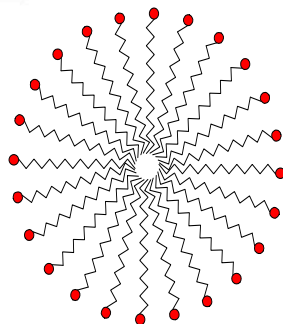
2D и 3D текстуры
0.1-100 мкм

Мицеллярный темплат

поры 1-30 нм

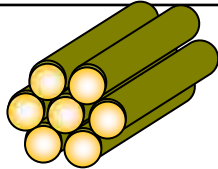

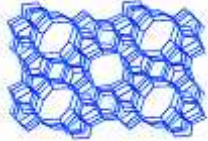
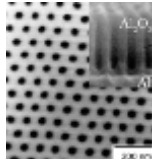
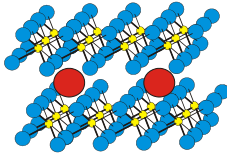

Молекулярный темплат

туннели и слои 3-30 Å

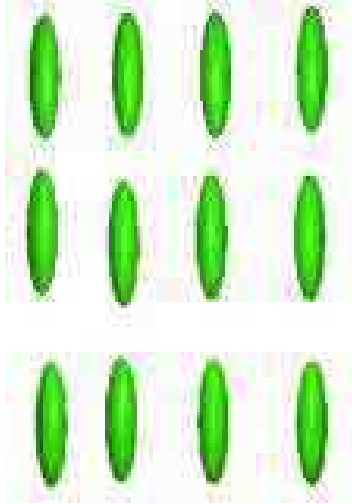


Нано

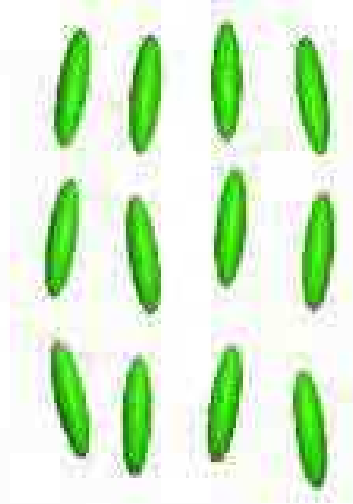
(Мезо)пористые системы

Матрица	Размер пор, нм	
SiO_2 (MCM-41)		2-8
Мезопористые алюмосиликаты		2-8
MFI-цеолиты (ZSM-5)		~0,5
Анодный Al_2O_3		20-80
Слоистые двойные гидроксиды		1-10
FAU-цеолиты (Y)		~1

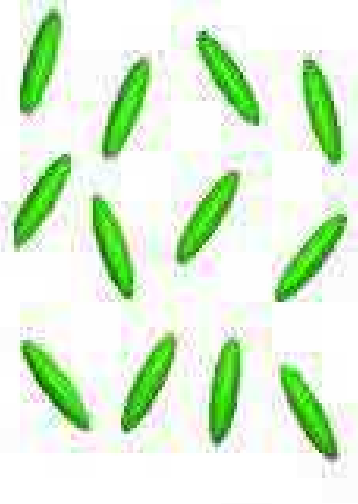
Мезофаза



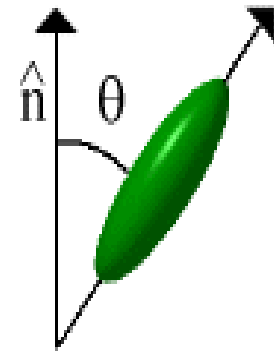
Solid



Liquid Crystal



Liquid

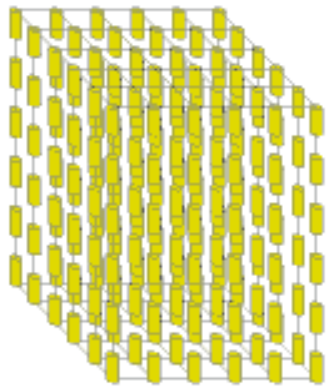


$$S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

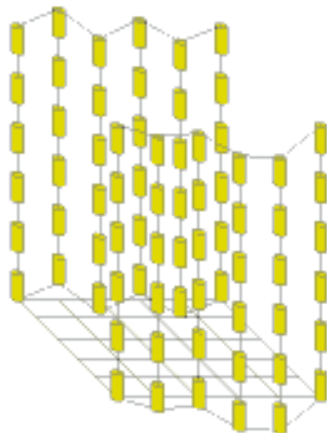
Ж. кристалл – анизотропная жидкость, (двумерным) упорядоченным расположением молекул.

Параметр порядка
(позиционного, ориентационного)
= анизотропия

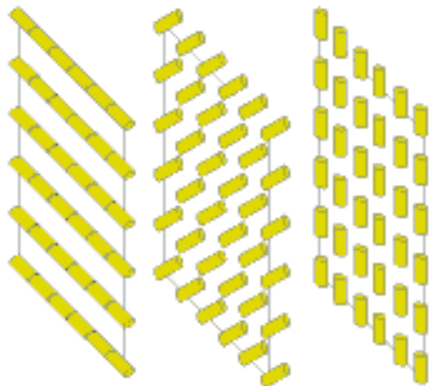
Типы ЖК



а - смекатические



б - нематические



в - холестерические

Нематические - наличие ориентационного и отсутствие позиционного порядка; **смектические** - наличие как ориентационного, так и позиционного порядка; **холестерические** - состоят из слоев, в каждом из которых молекулы упорядочены как в нематическом кристалле, но их директоры поворачиваются при переходе от слоя к слою.

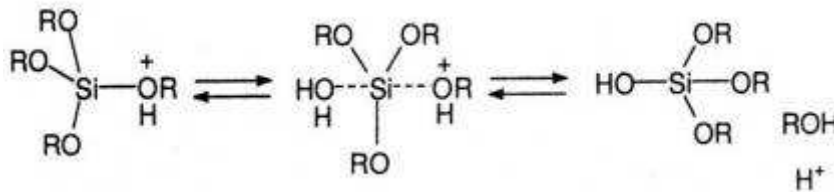
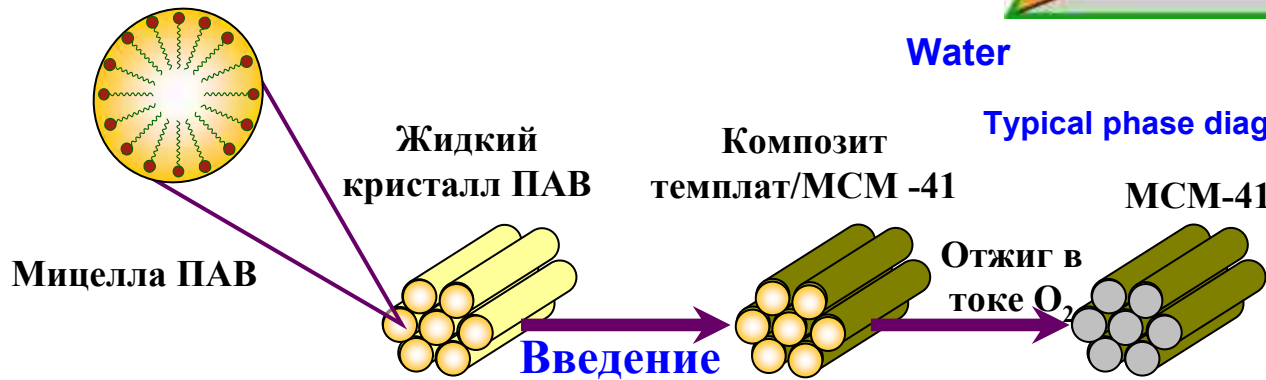
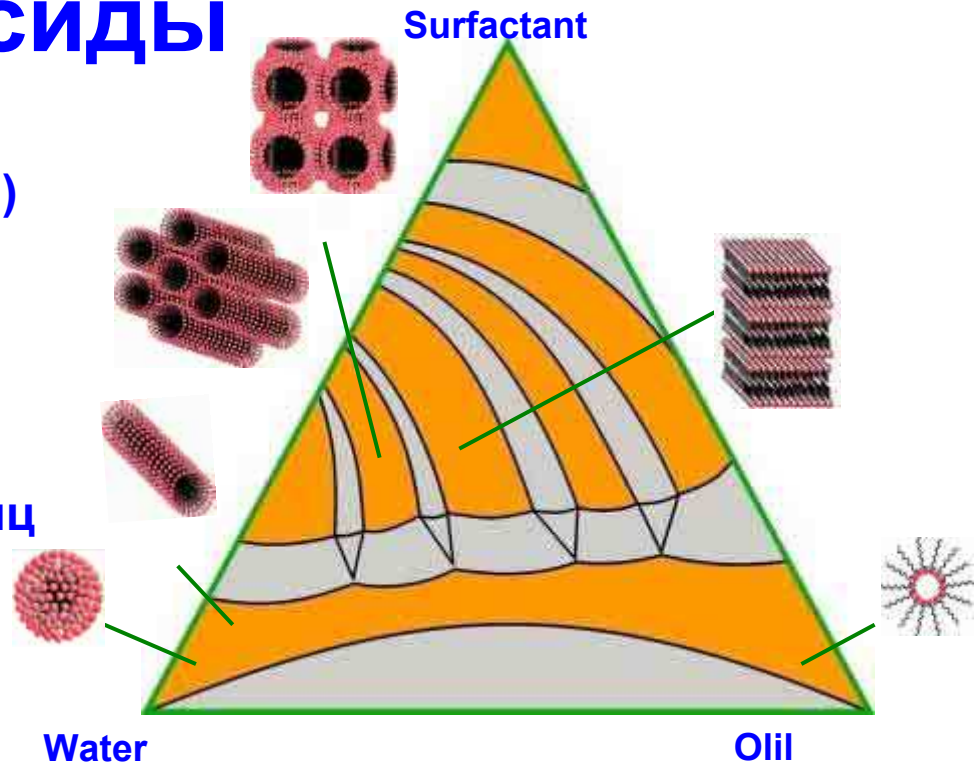
в 1922 году английский физик Фридель ввел понятия «мезофаза», «мезоморфное вещество» и «мезоморфное состояние», употребив слово «мезоморфный» в значении, эквивалентном «жидкокристаллический», а также предложил классификацию ЖК соединений в зависимости от характера расположения молекул в ЖК-фазе, разделив их на смектики, нематики и холестерики.

Термотропные – нагревание твердого кристалла или охлаждение изотропной жидкости.

Лиотропные – растворение твердых кристаллов в определенных растворителях.

Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц



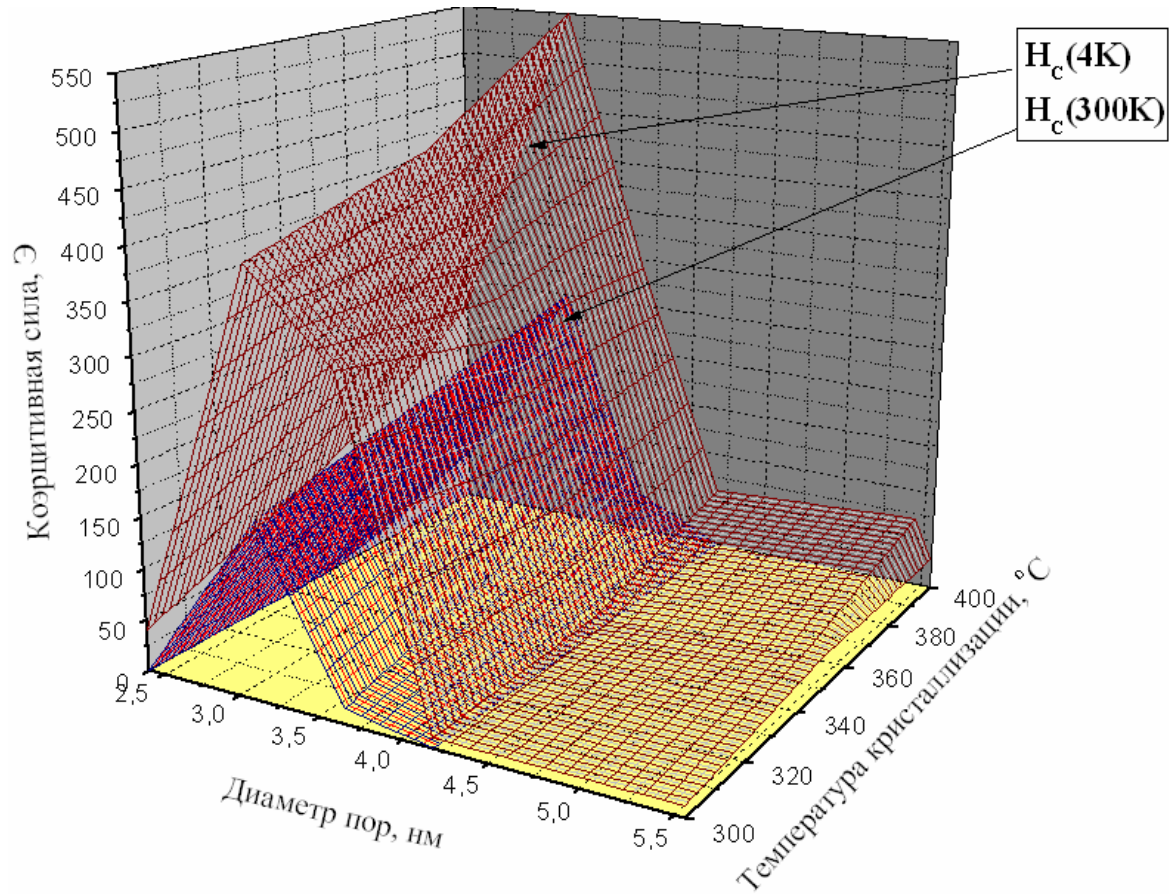
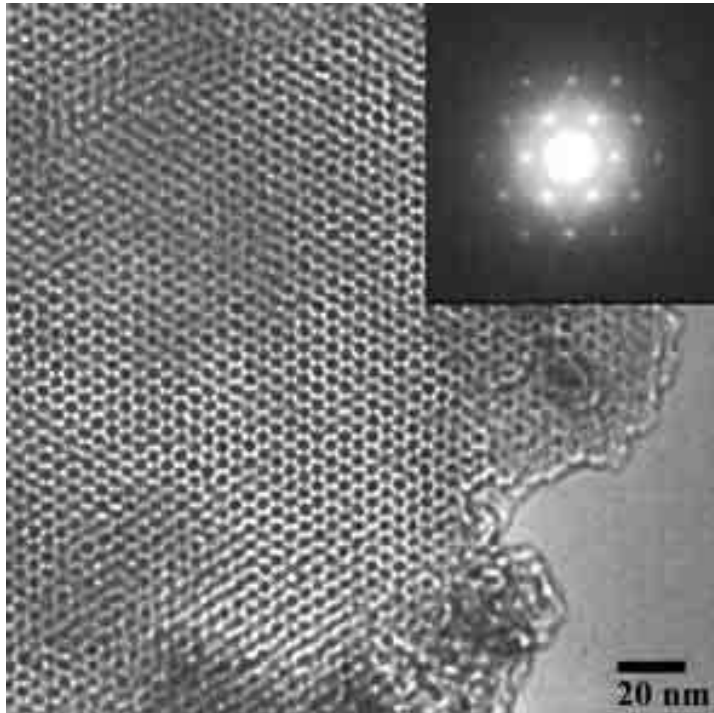
Одномерные реакторы

↓ карбонил железа, ...

Магнитный нанокompозит

Магнитные наноконпозиты SiO₂-Fe

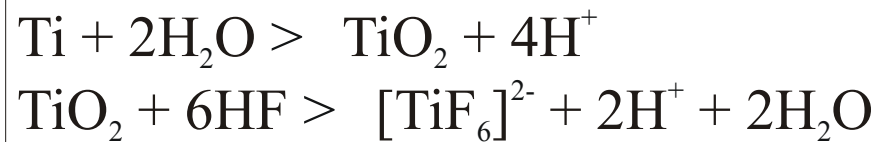
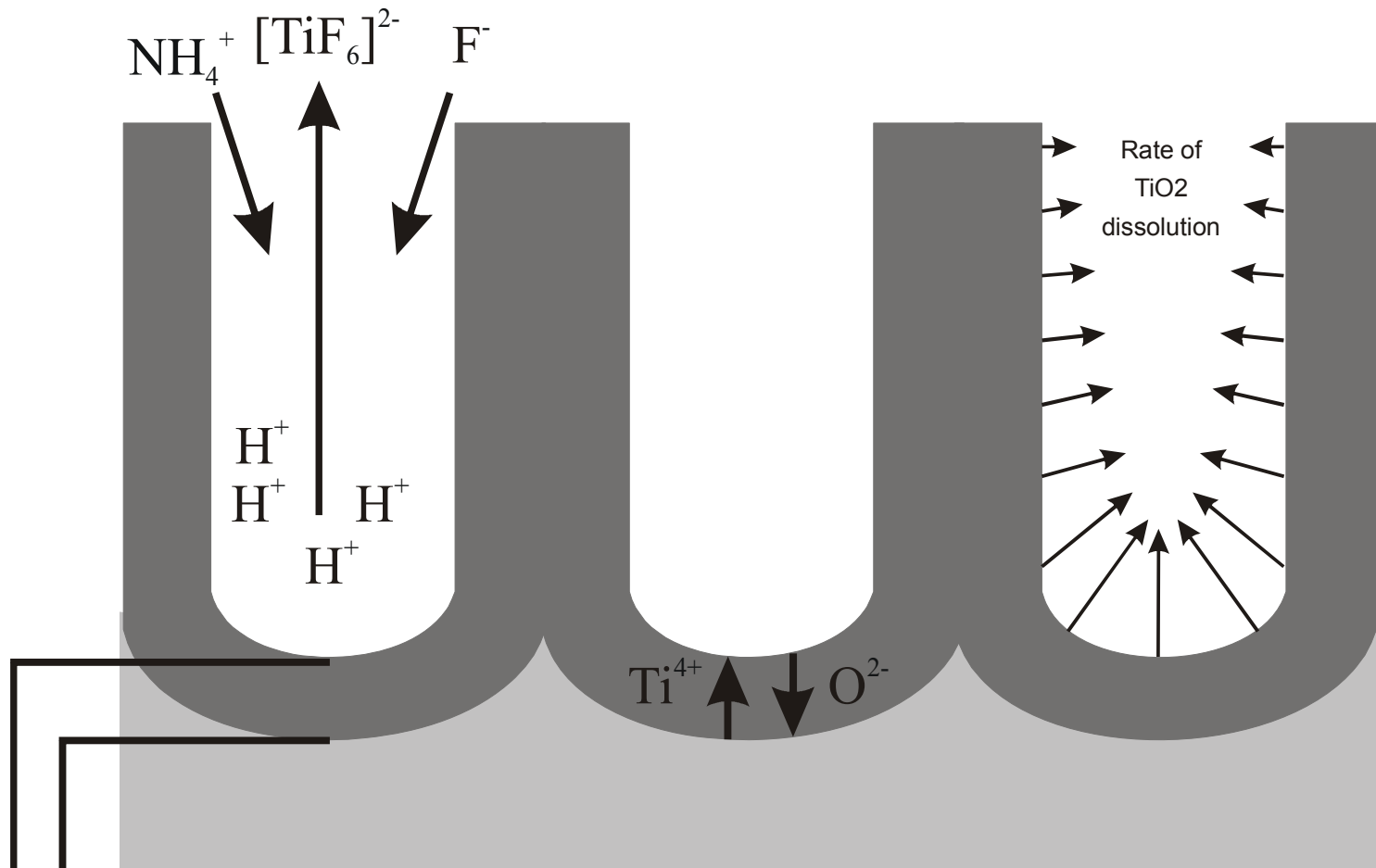
Сверхвысокая плотность
записи информации
(1-10 Тбит/кв.дюйм)

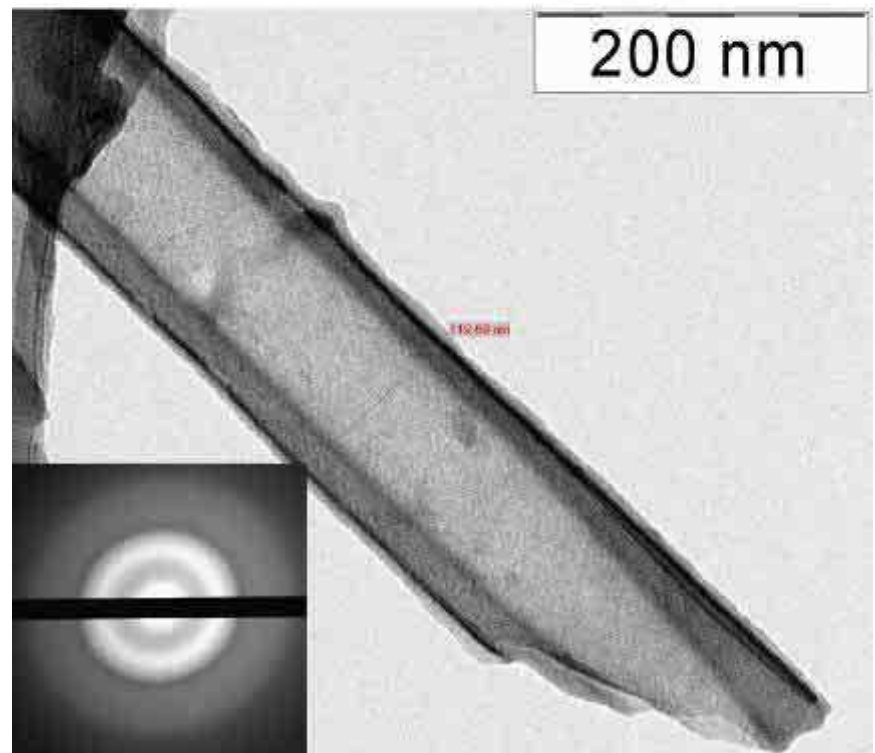
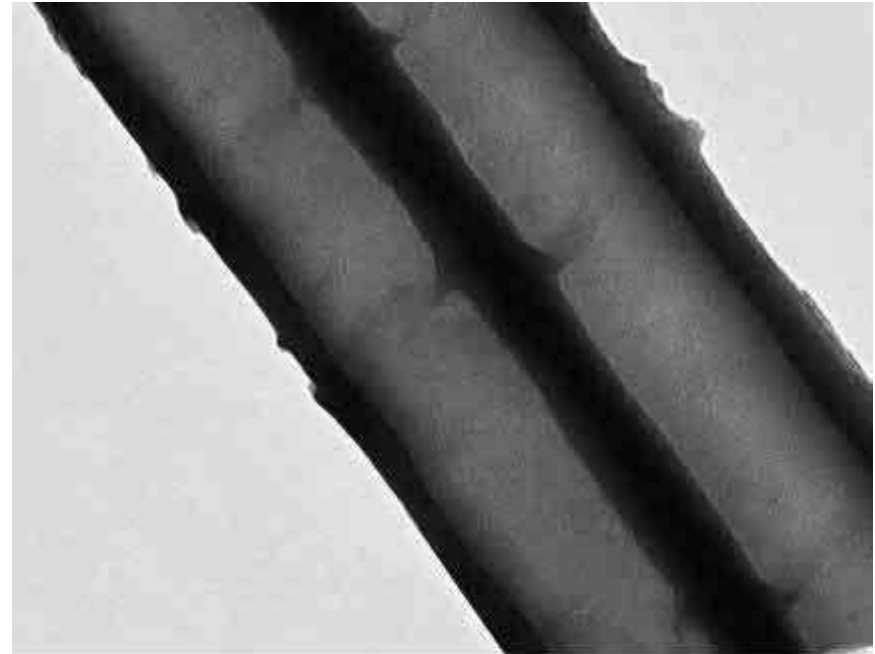
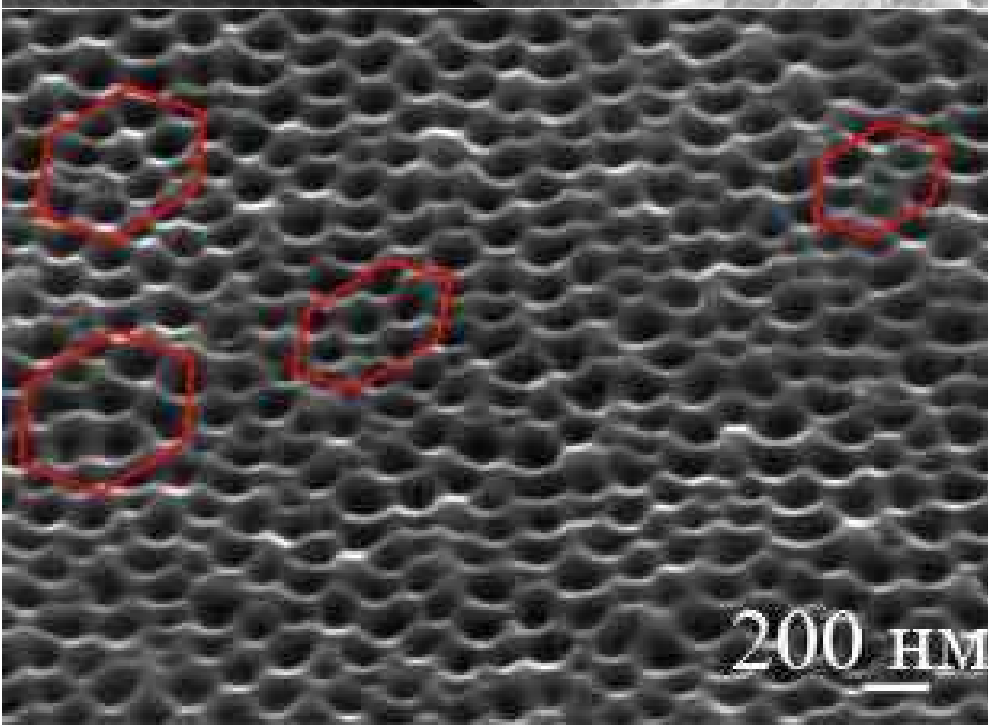
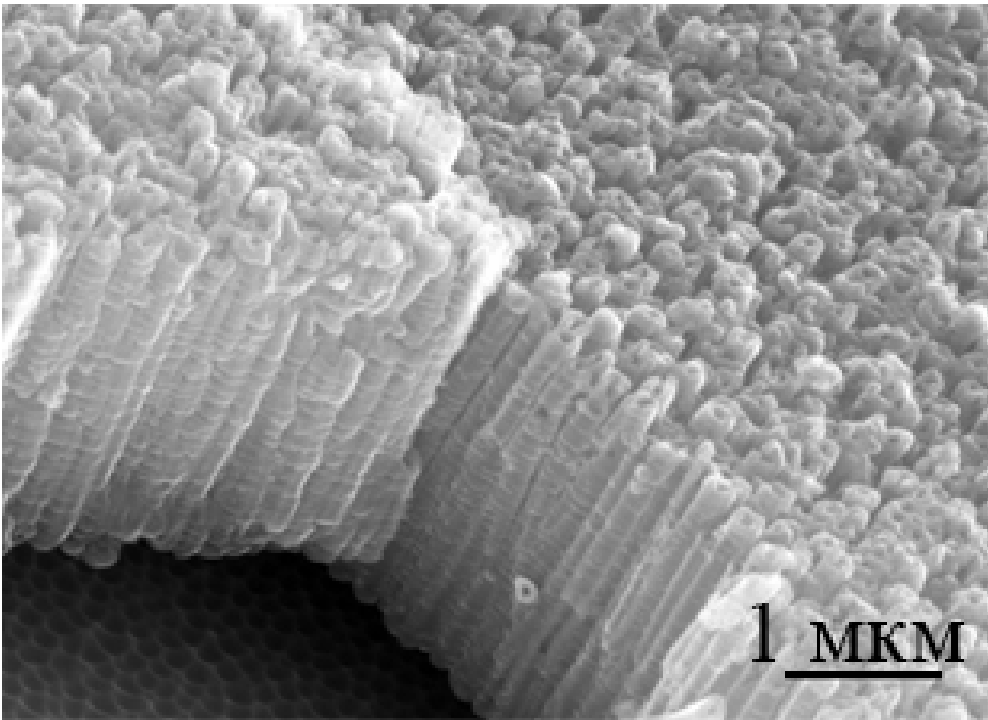


Нано-
провода
Fe в
мезо-
пористом
SiO₂

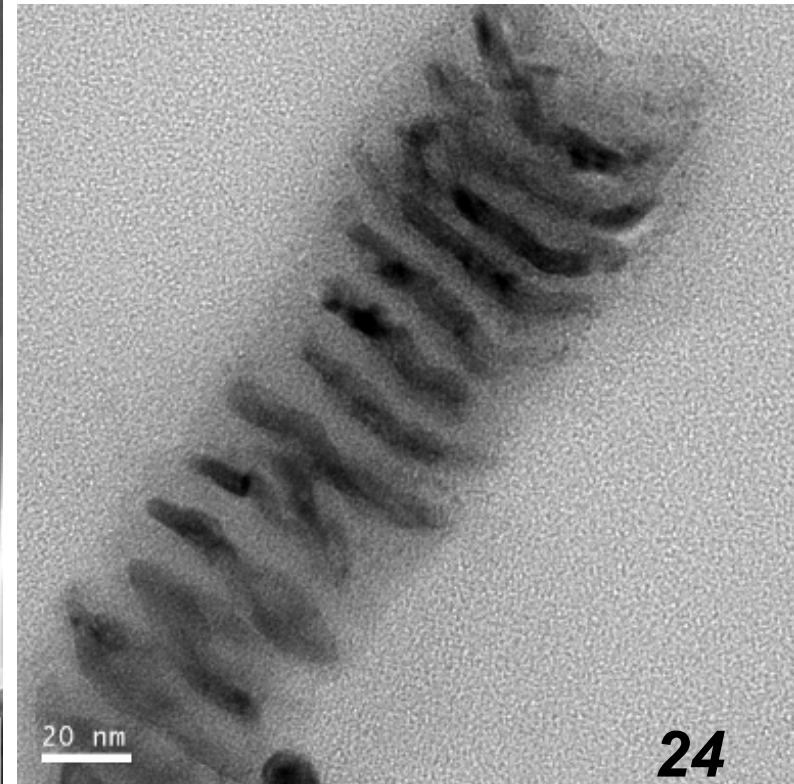
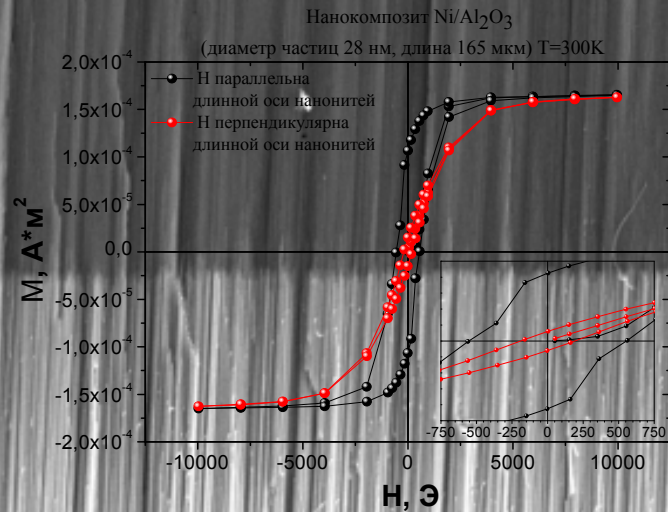
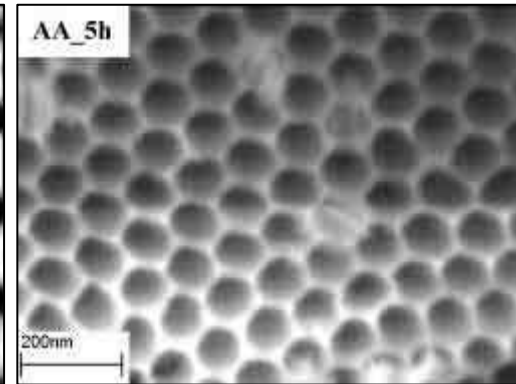
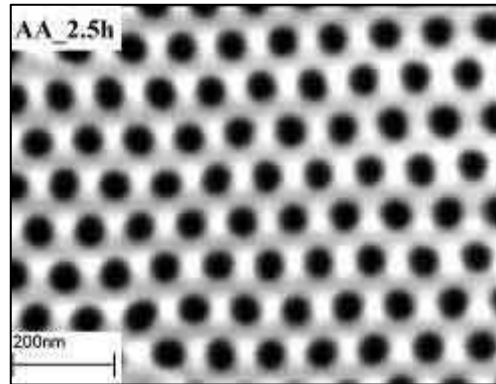
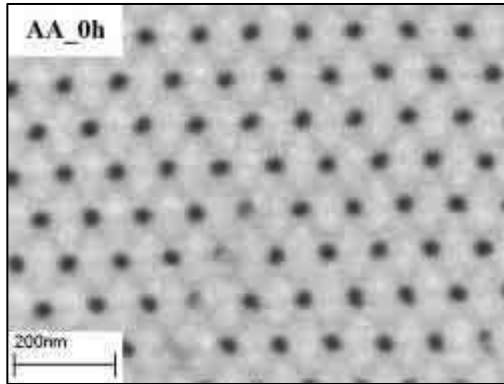
T _{крист} , °C	T _{блок} , К	Анизотропия	Коэрцитивная сила, Э		Намагн.-насыщ., 300К, э.м.е./Г
			4К	300К	
350	260	32	46	201	0,53
375	>300	>40	53	222	0,61
400	280	35	53	185	0,76

Пористые пленки диоксида титана

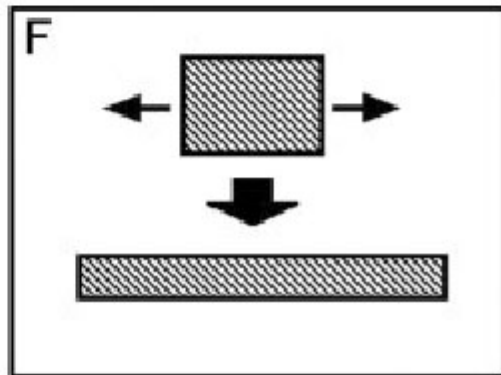
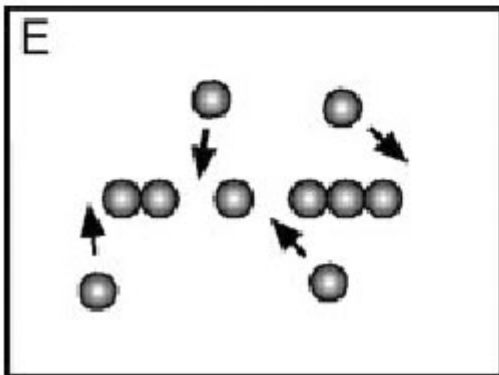
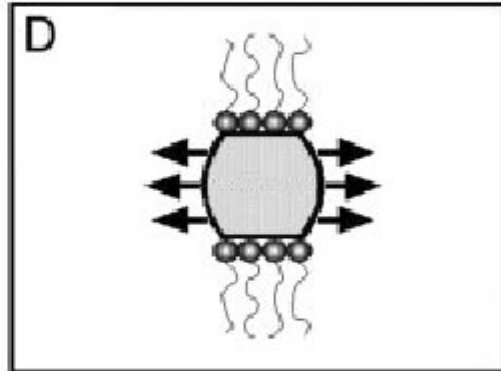
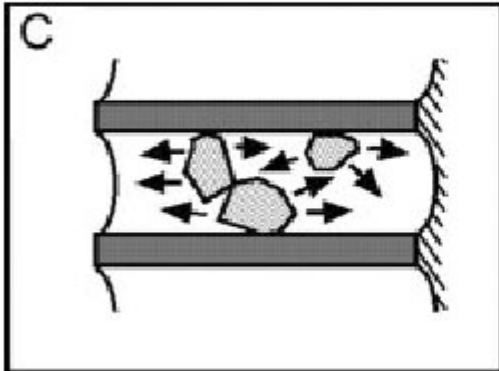
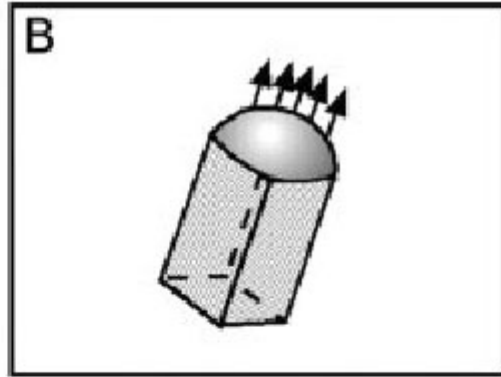
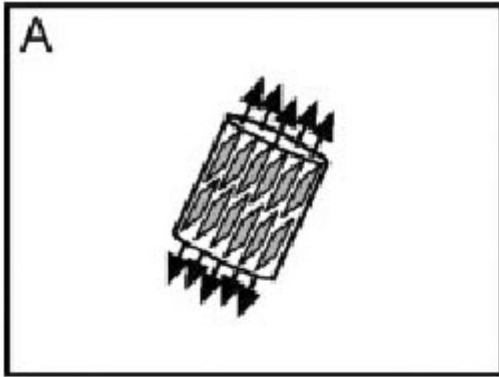




Пористый оксид алюминия



Одномерные структуры



A – влияние анизотропии кристаллической структуры твердого тела

B – капля жидкости («Пар-Жидкость-Кристалл»)

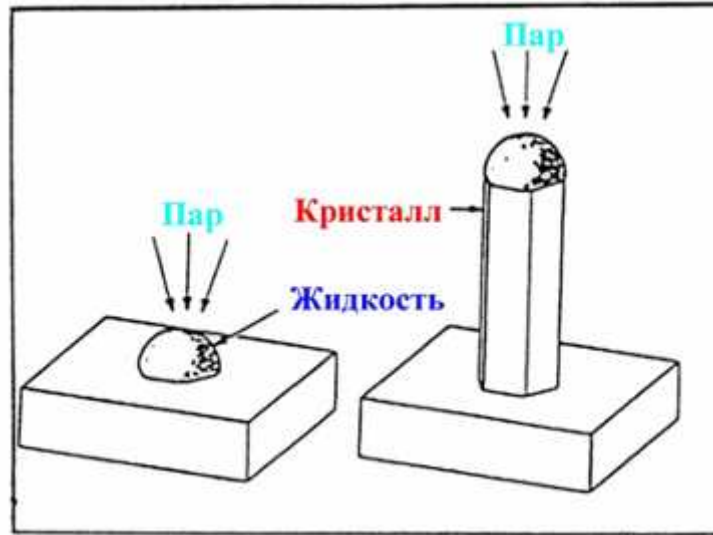
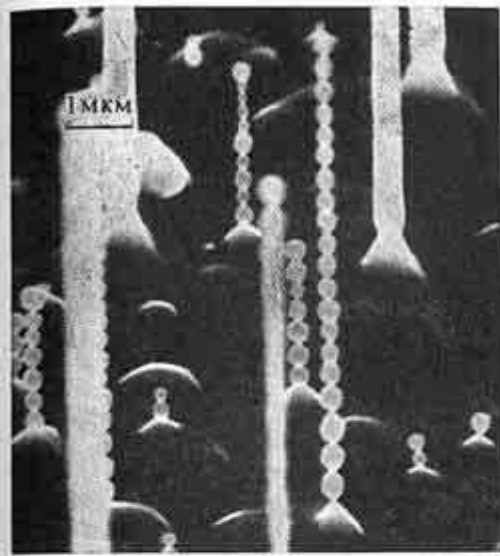
C – геометрические ограничения роста («шаблон»)

D – кинетический контроль (блокирование роста граней)

E – самоупорядочение 0D (и 2D!) структур

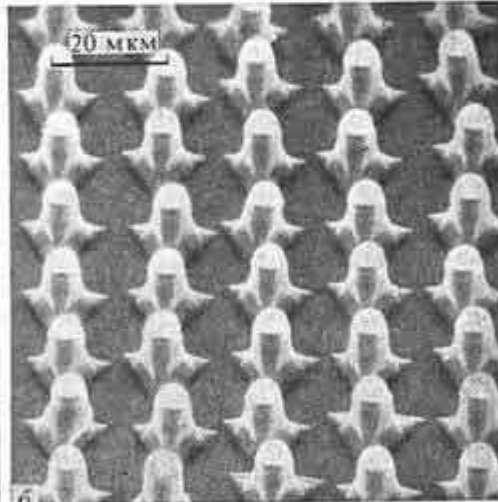
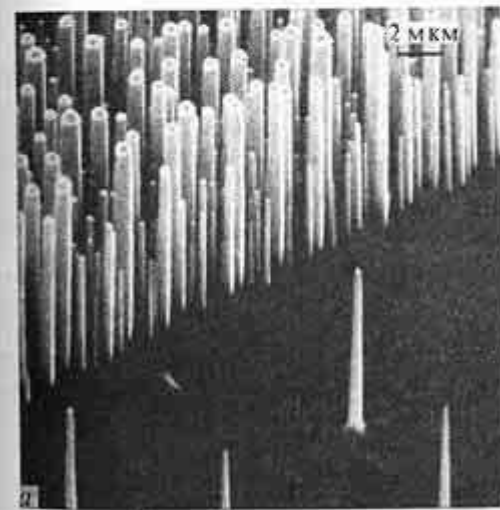
F – уменьшение размера 1D структур

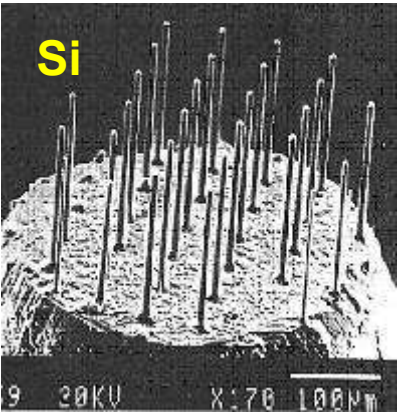
Рост вискеров (Si/Au, ...)



Механизм "Пар-Жидкость-Кристалл":

1. капля должна быть жидкой при данных T и $C_{р.в.}$
2. капля должна смачивать подложку
3. вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом
4. вещество не должно реагировать с газовой фазой, но должно растворять компоненты для роста кристалла

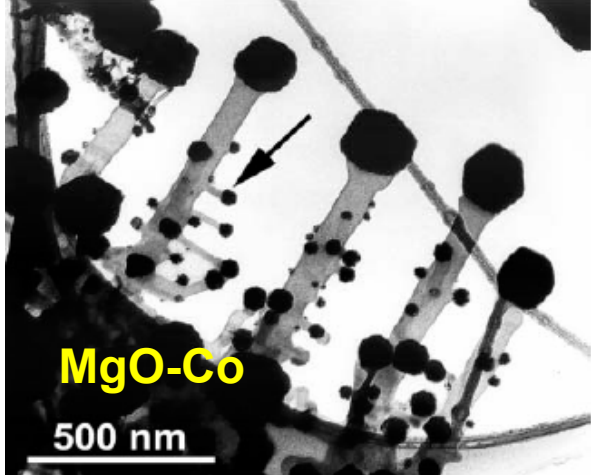




Si

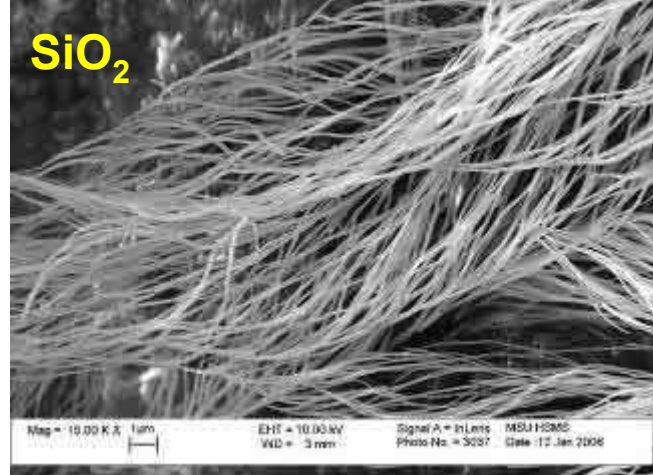
ACM

«КВАНТОВЫЕ
НИТИ»

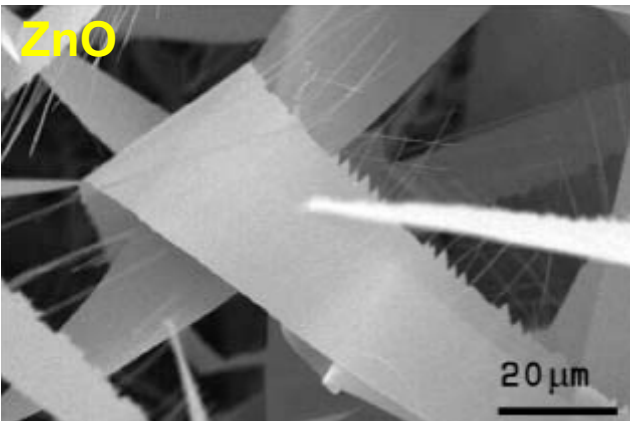


MgO-Co

500 nm



SiO₂



ZnO

20 μm

ПОЛУПРОВОДНИКИ

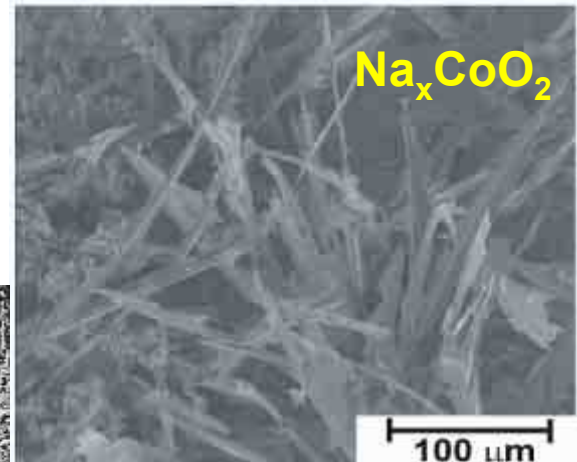
сенсоры



Вискеры

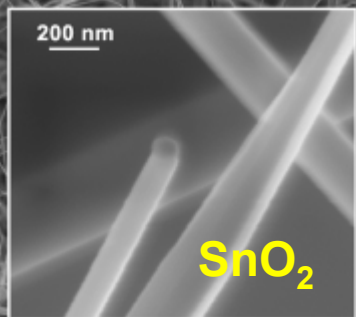
конструкционные материалы

сверхпроводники



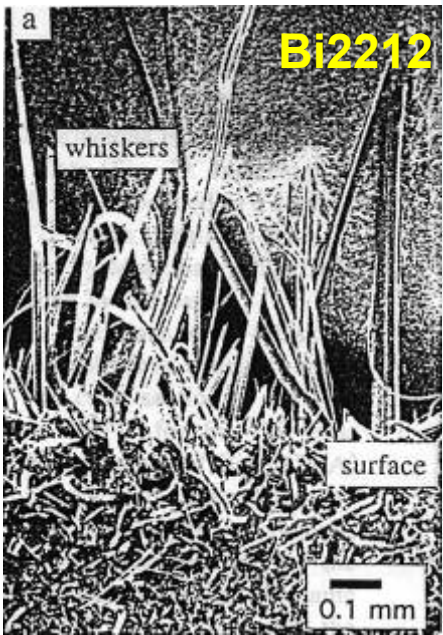
Na_xCoO₂

100 μm



SnO₂

10 μm

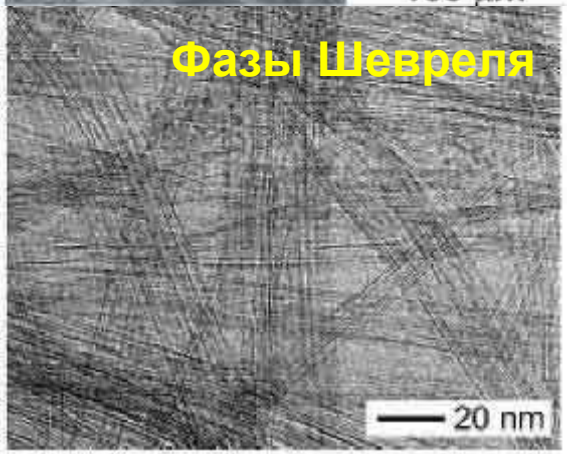


Bi2212

whiskers

surface

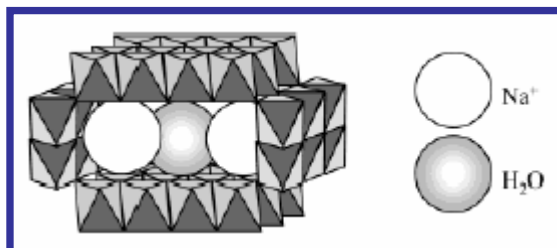
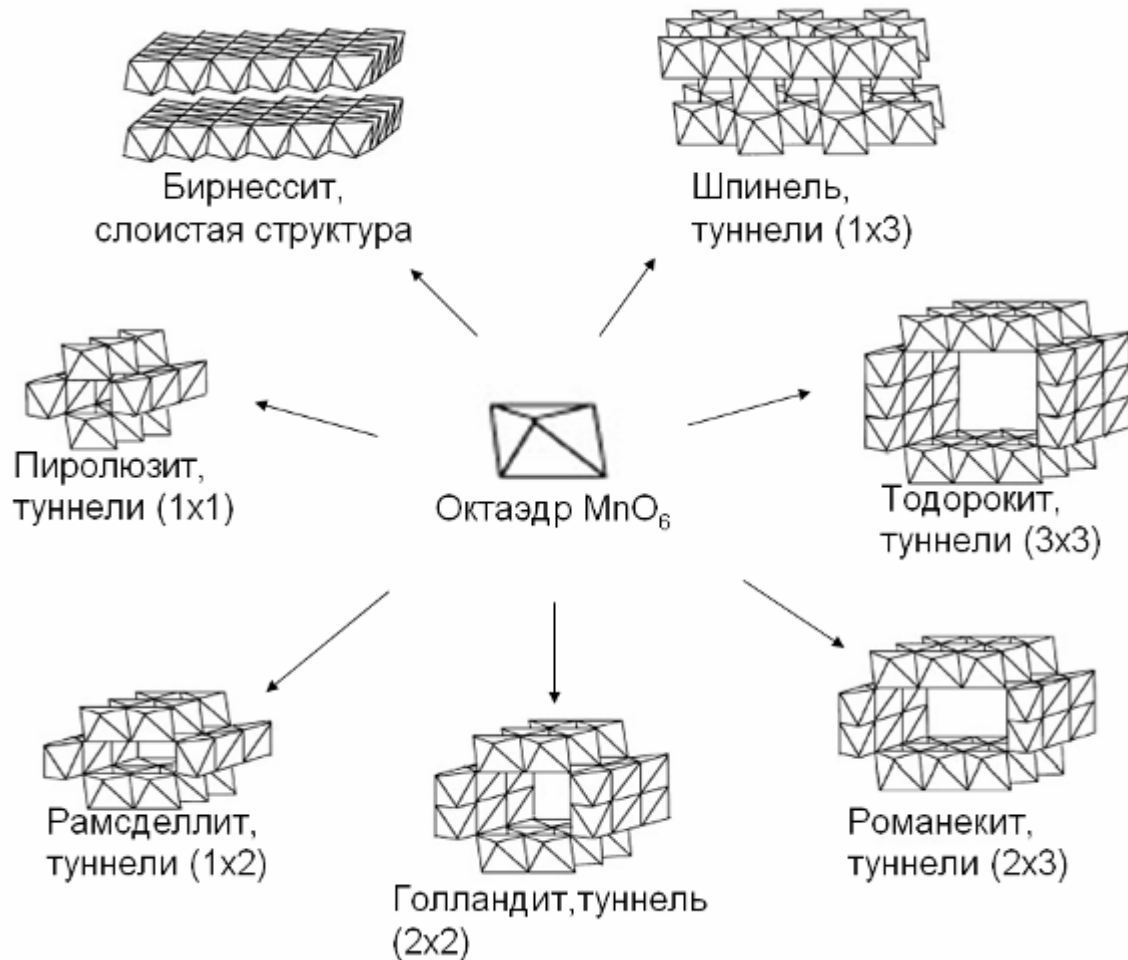
0.1 mm



Фазы Шевреля

20 nm

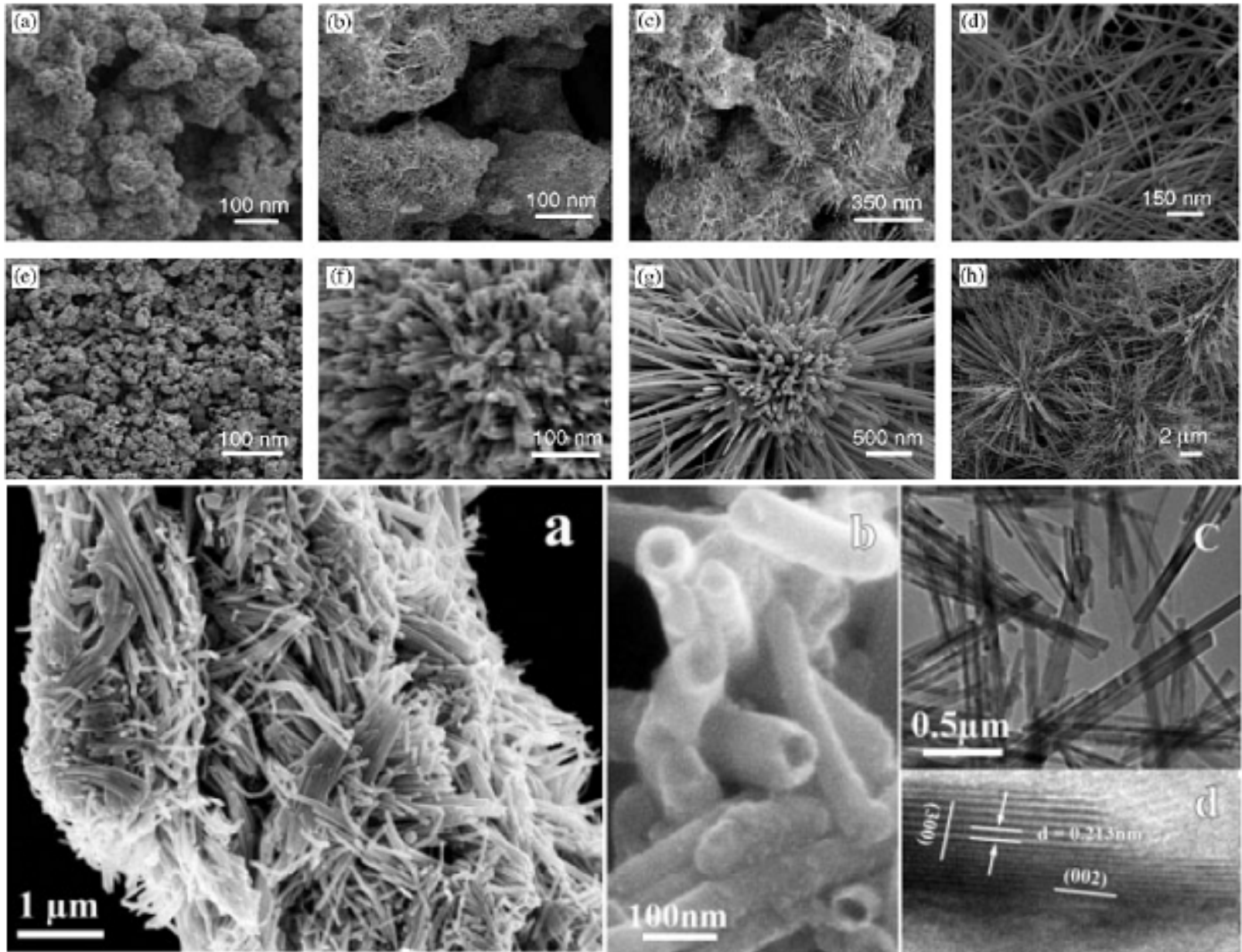
Туннельные оксиды марганца



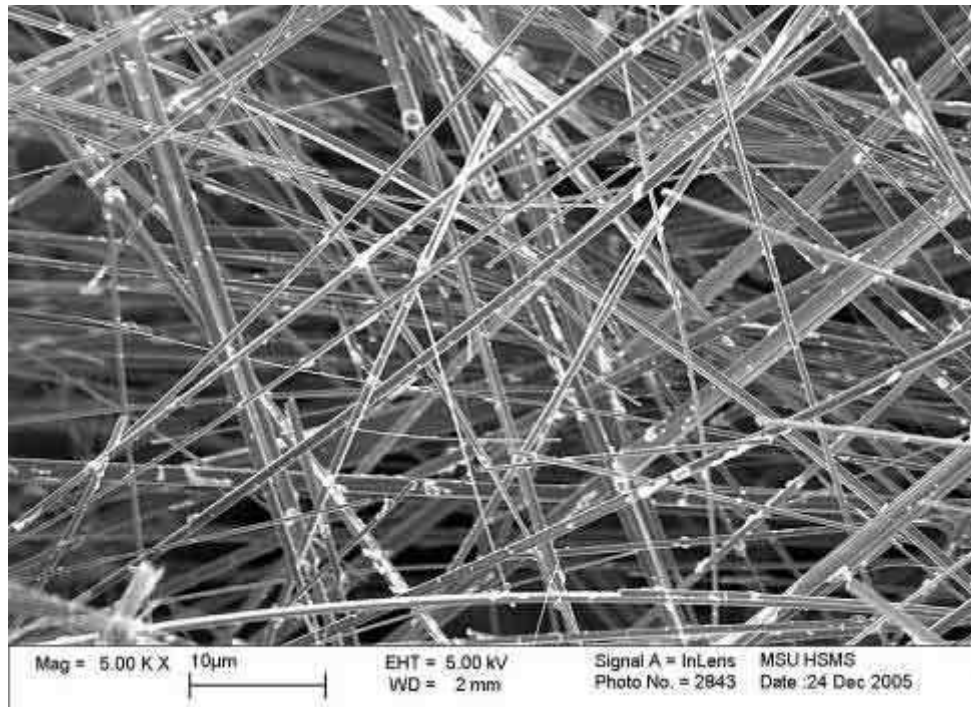
Катодные материалы
Сорбенты
Катализ



Новые материалы (MnO_2)

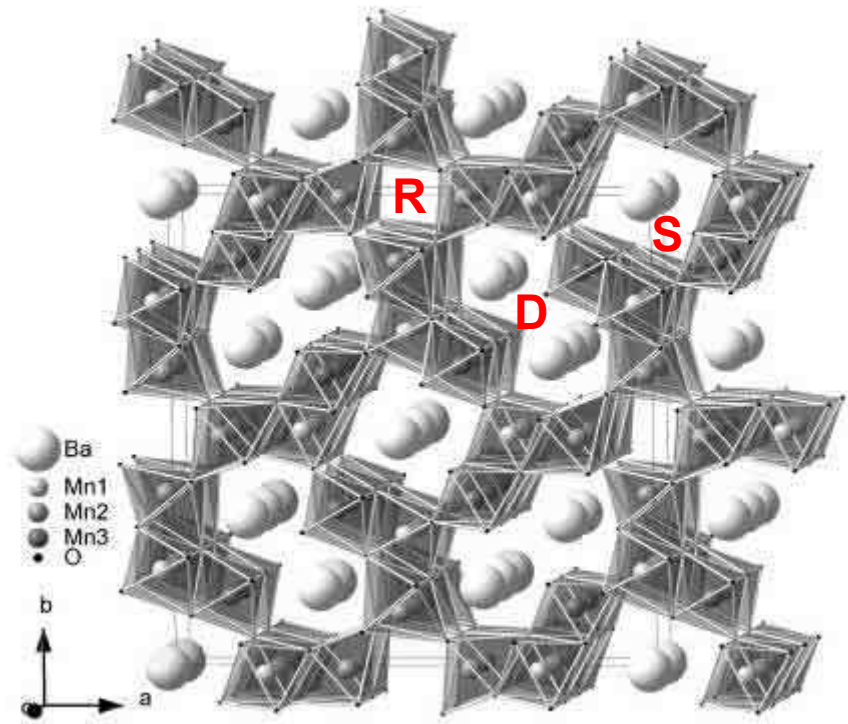


Композитная туннельная структура



вискеры $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$

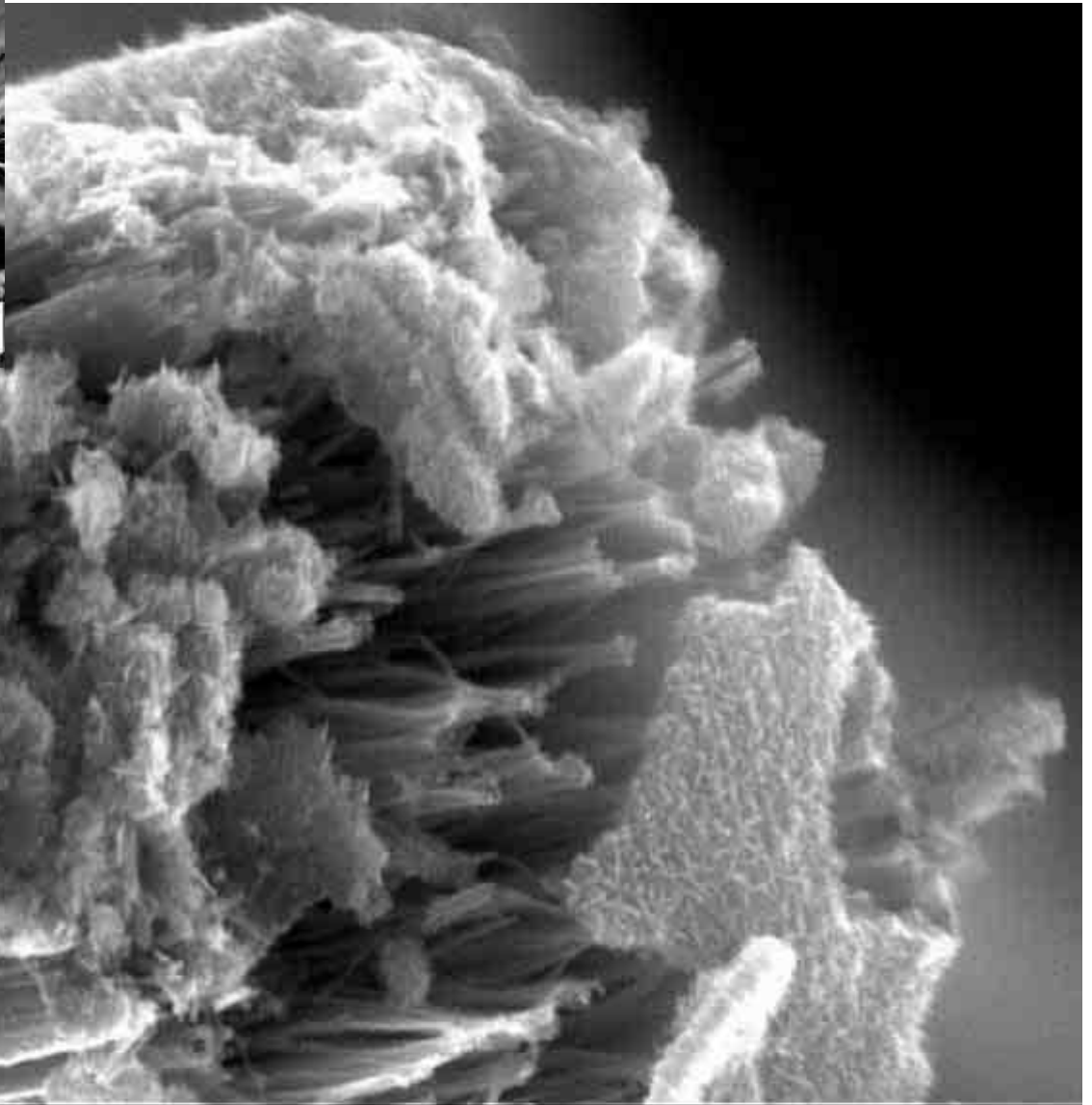
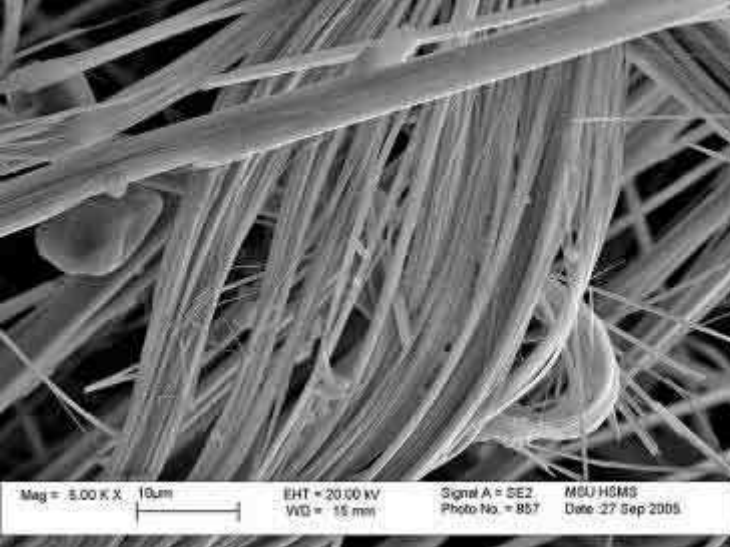
0.1-5 мкм * 0.1-5 мм



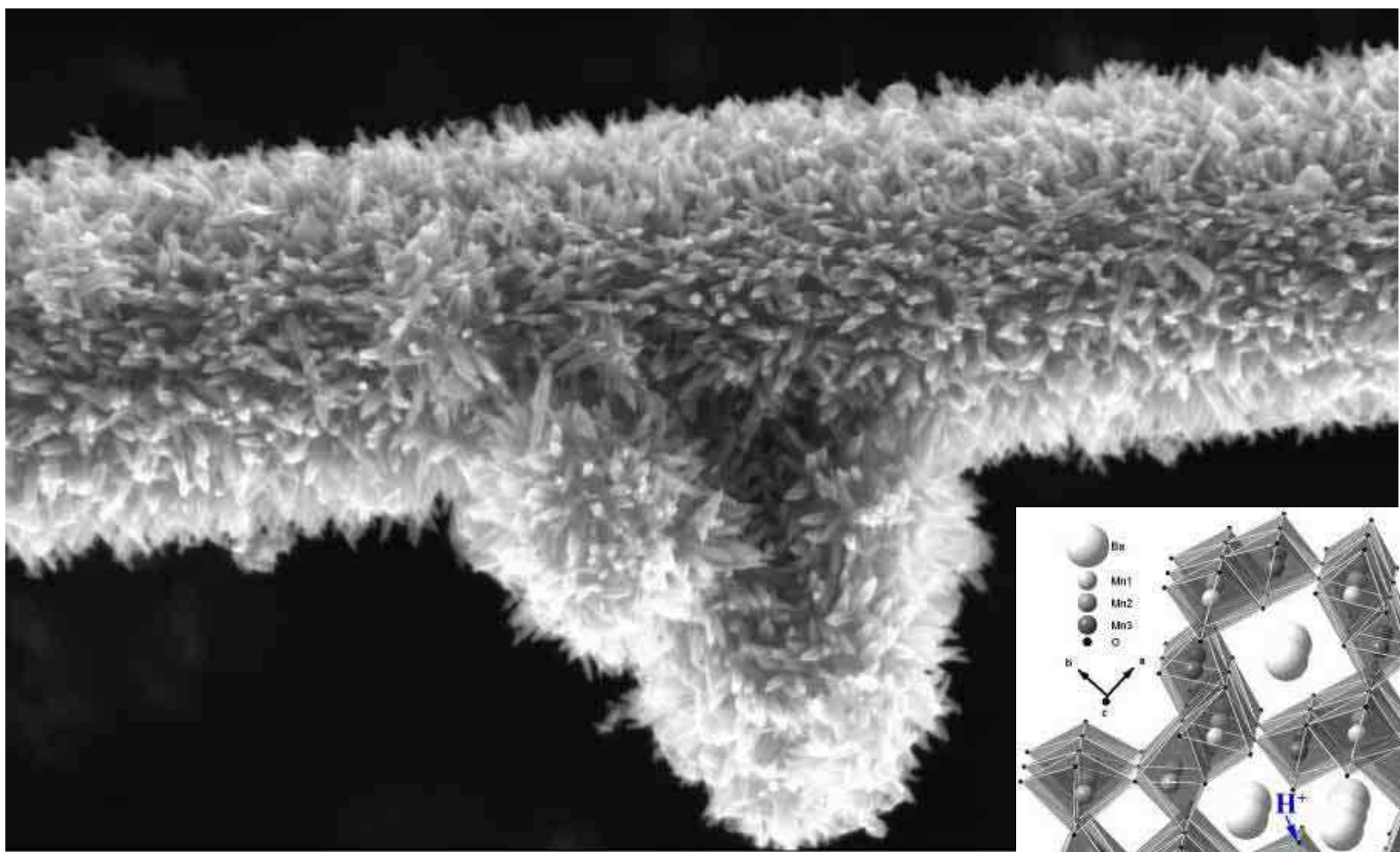
R – незаполненные каналы / рутил
S – «одиночные» каналы / голландит
D – «двойные» каналы

Уникальный объект исследования : сочетание уникальной структуры (срастание туннелей различного размера) и уникальной формы (вискеры)

Нановискеры



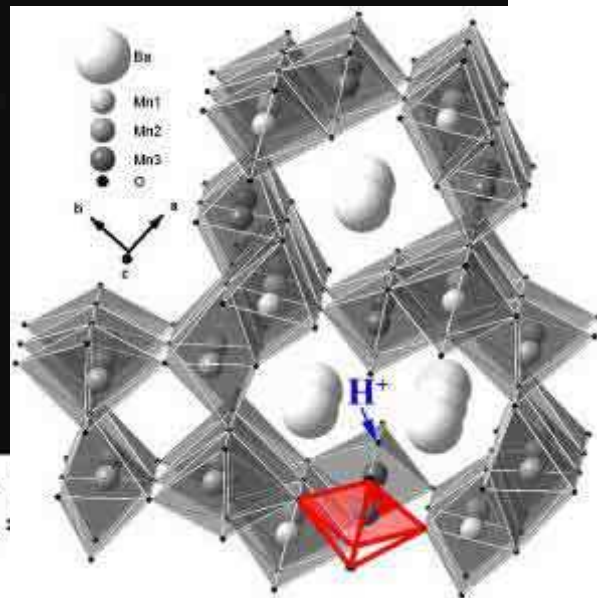
Слой нанокристаллов $MnO_2 \cdot xH_2O$



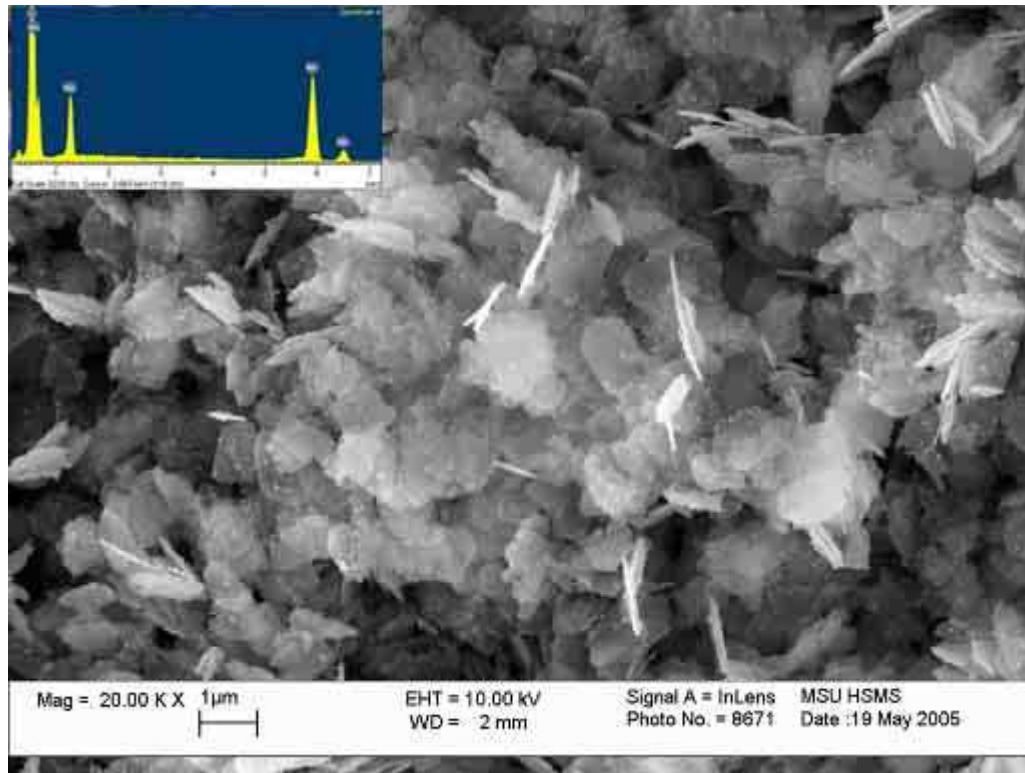
Mag = 50.00 K X 1 μ m

EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm

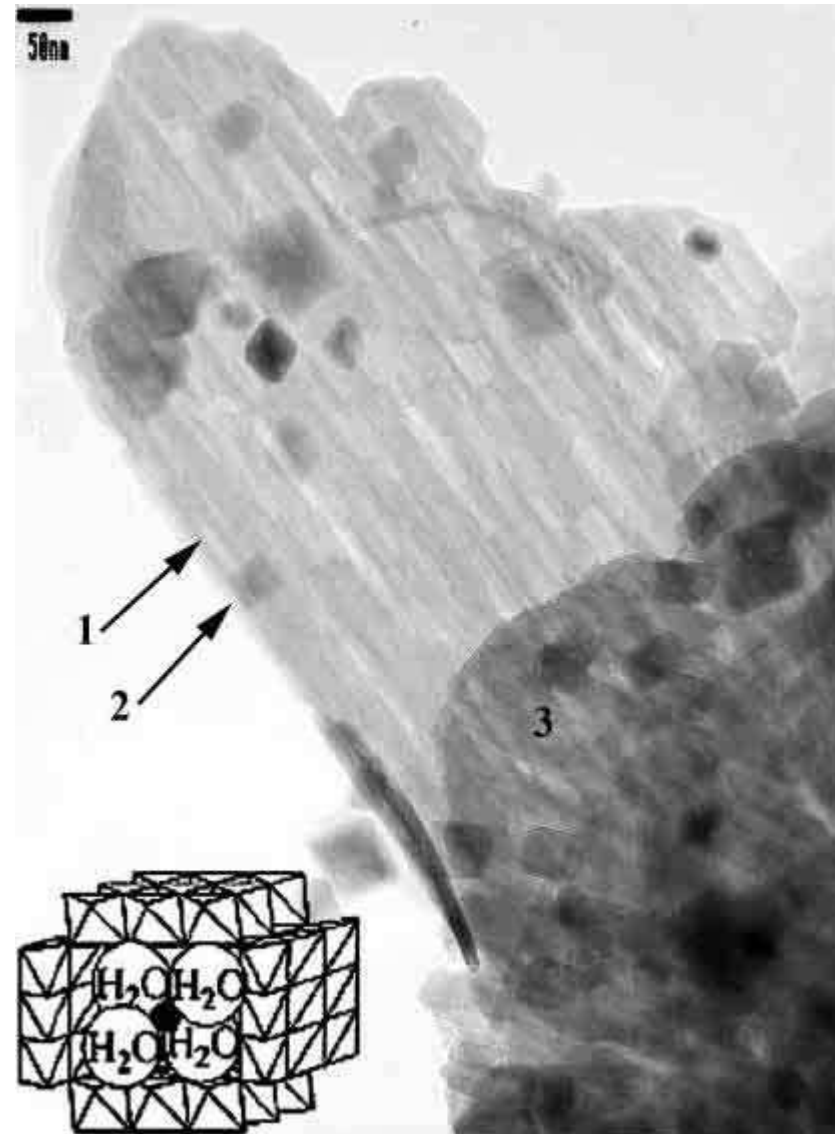
Signal A =
Photo No. :



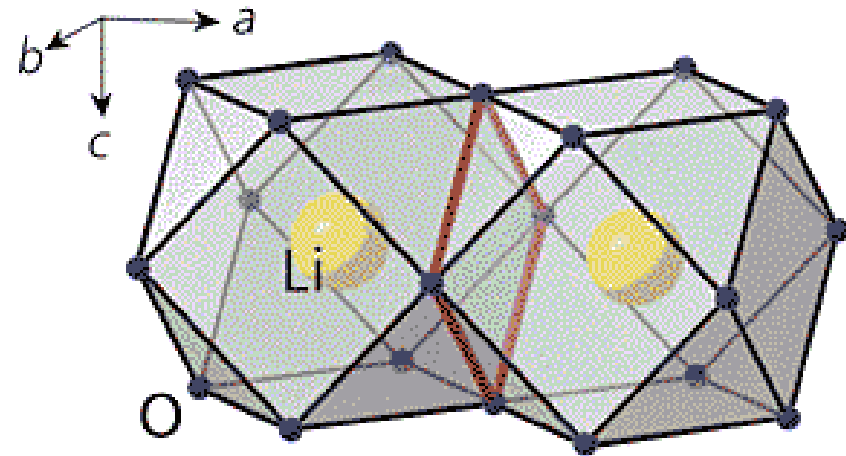
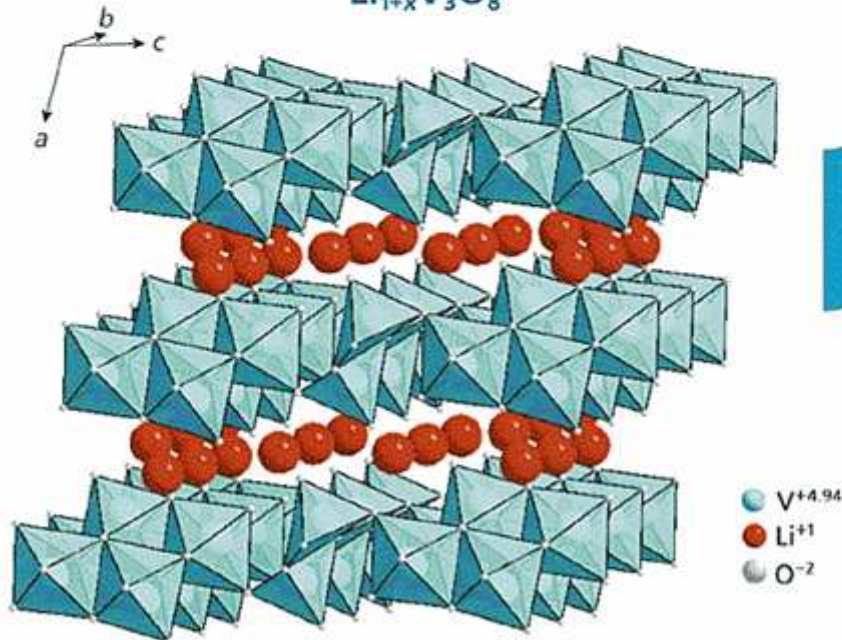
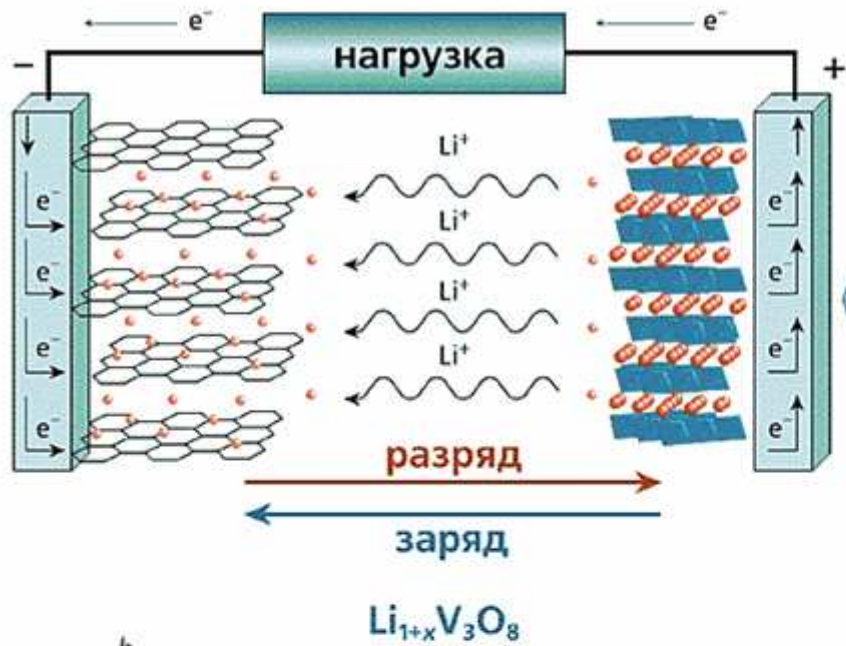
Тодорокит (10А-туннель)



Гидротермальный синтез из слоистых «предшественников» ($Mg_xMnO_2 \cdot yH_2O$), 160°C, 24 ч.

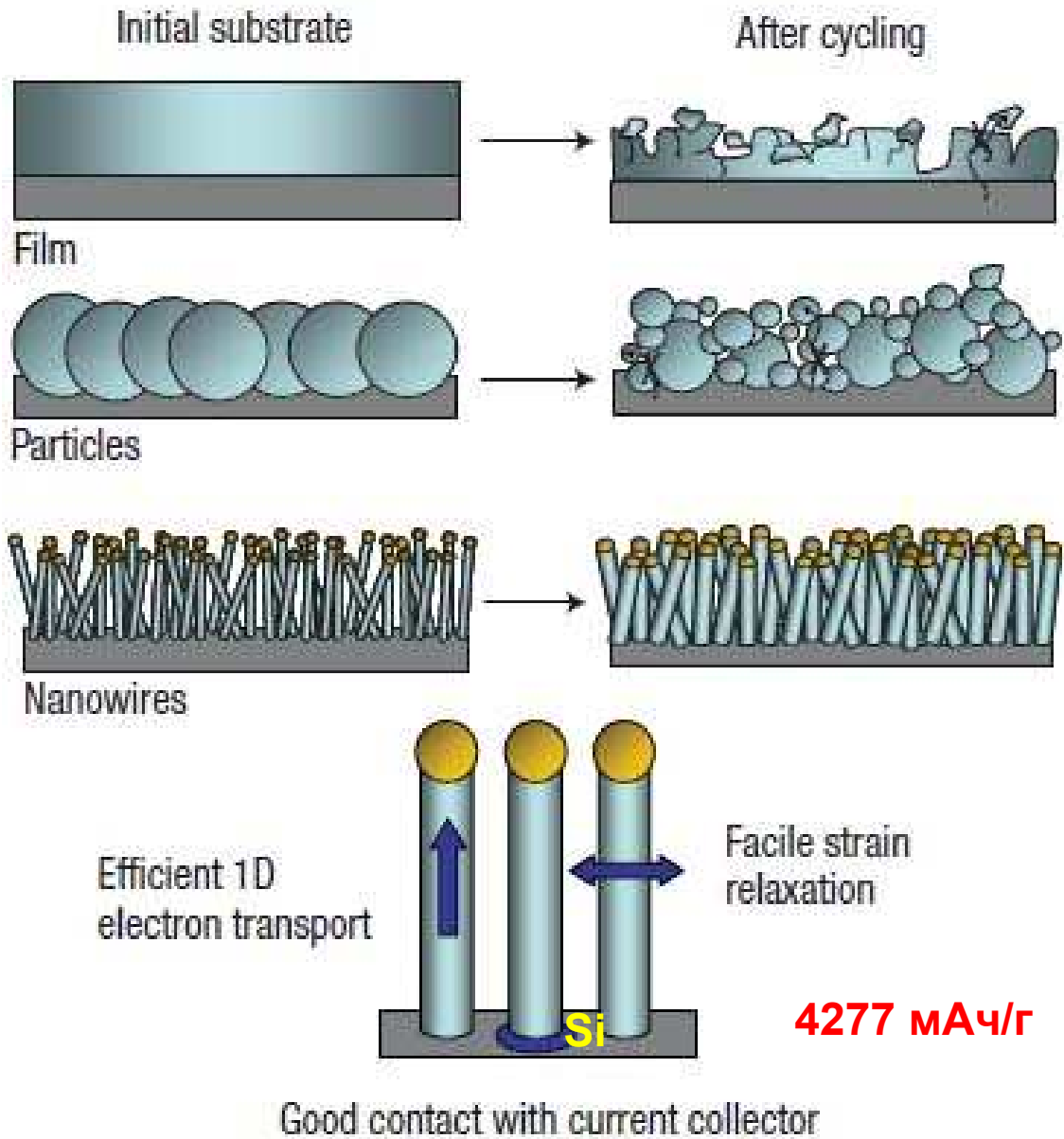
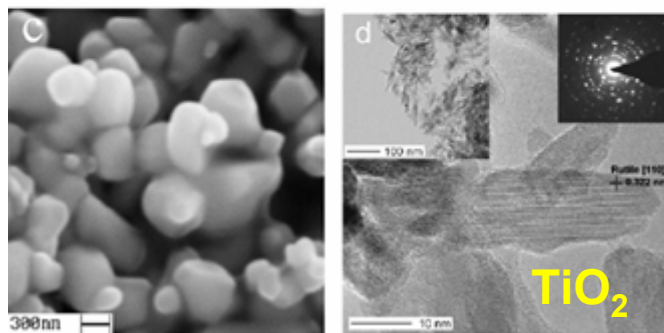
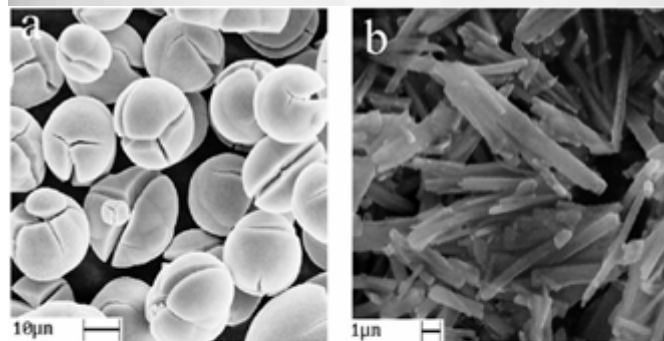


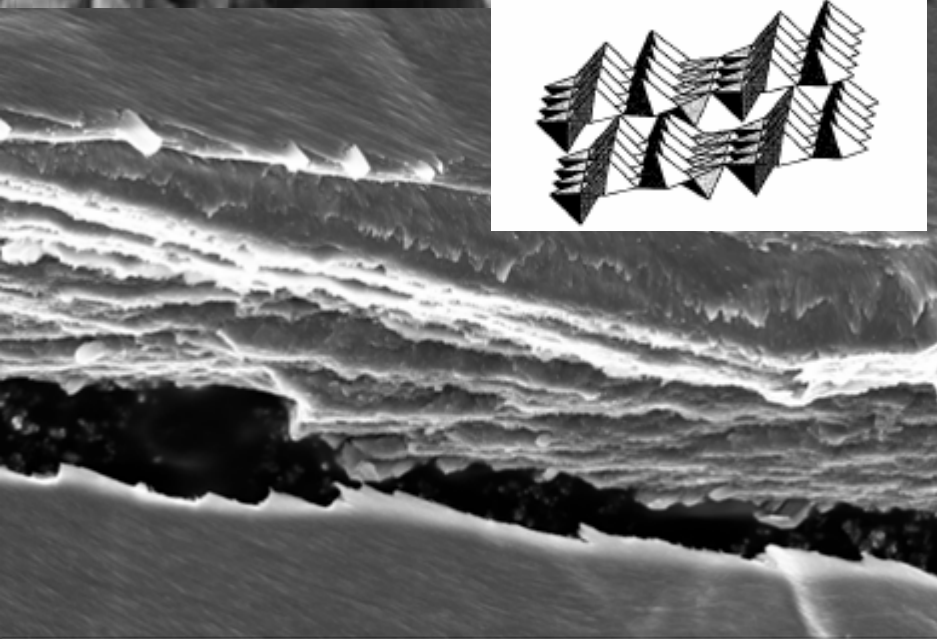
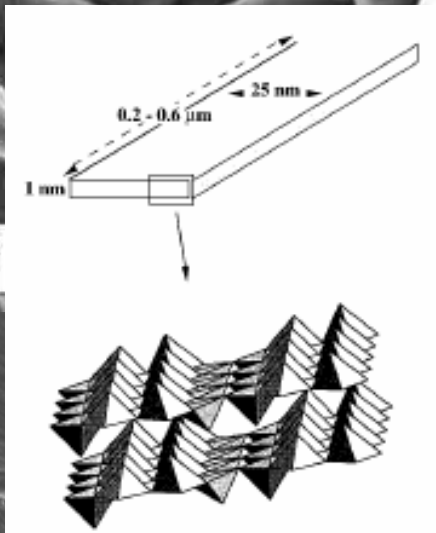
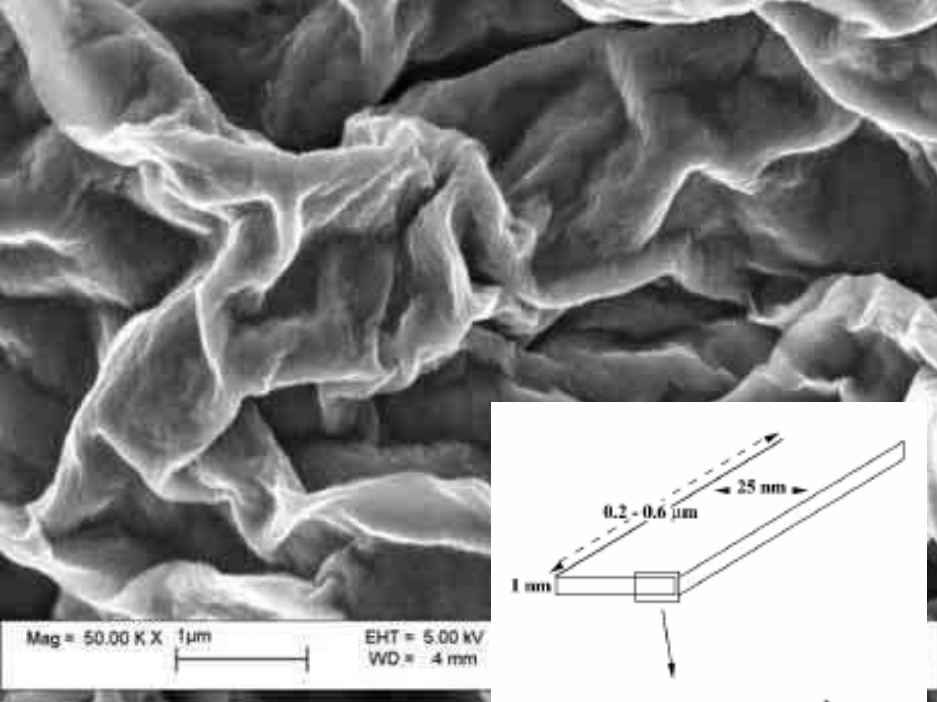
Аккумулятор



- Системы с высоким потенциалом полуреакции
- Высокая емкость
- Высокая площадь поверхности для быстрой перезарядки
- Сохранение свойств при циклировании
- Малая токсичность и невысокая стоимость
- Удобная морфология, позволяющая изготавливать электроды различной формы

Анодные материалы Li XИТ



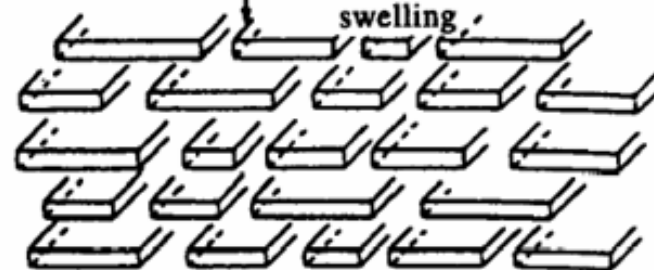


(a)

Hydrated powder



One dimensional swelling



(b)

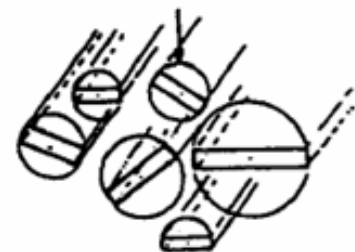
Inelastic paste



Cooperative rotation possible

(c)

Thixotropic elastic gel



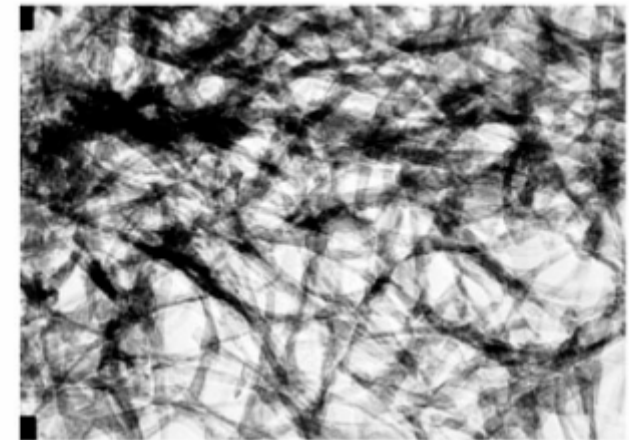
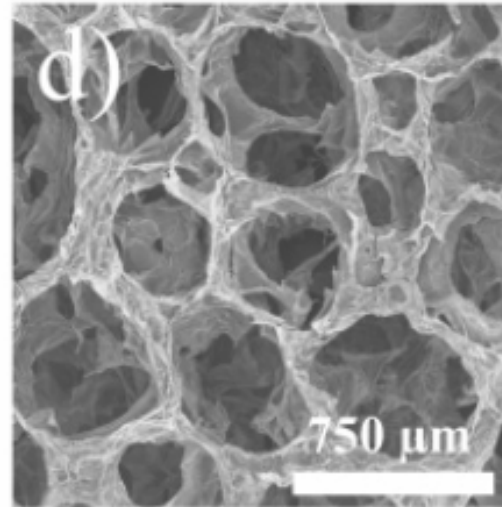
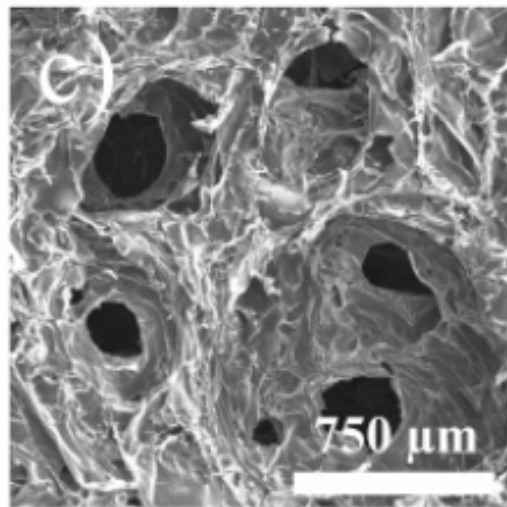
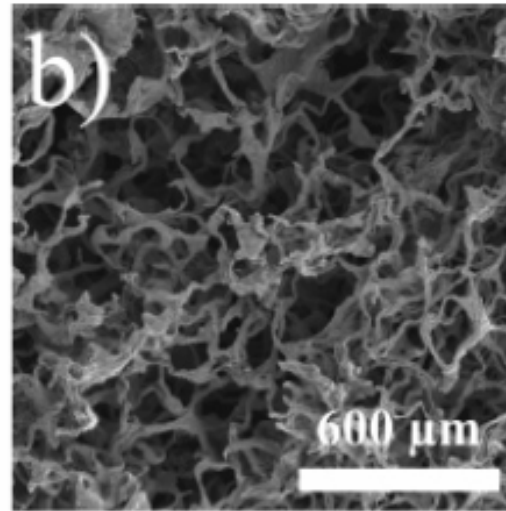
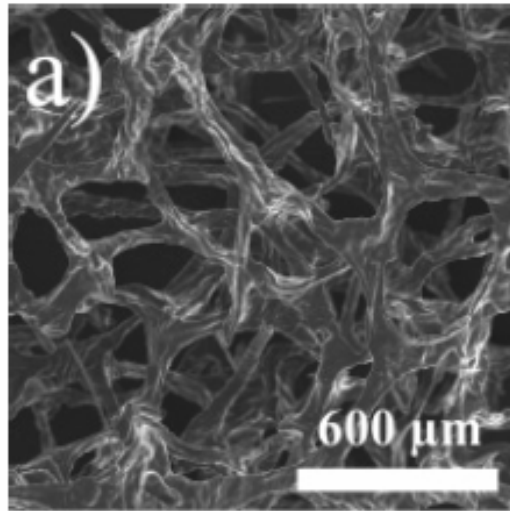
Free rotation possible

(d)

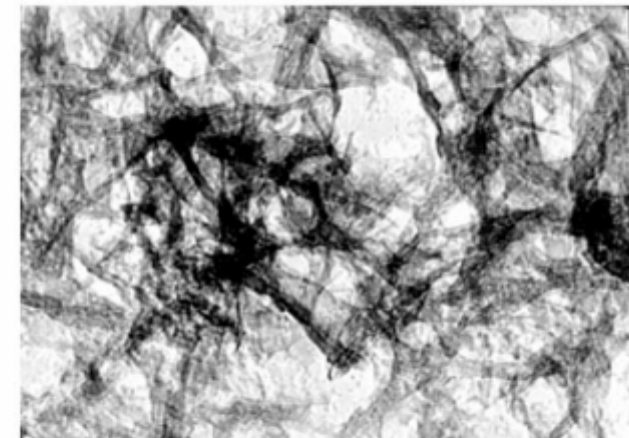
Viscous liquid

Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

Пена и аэрогель V_2O_5



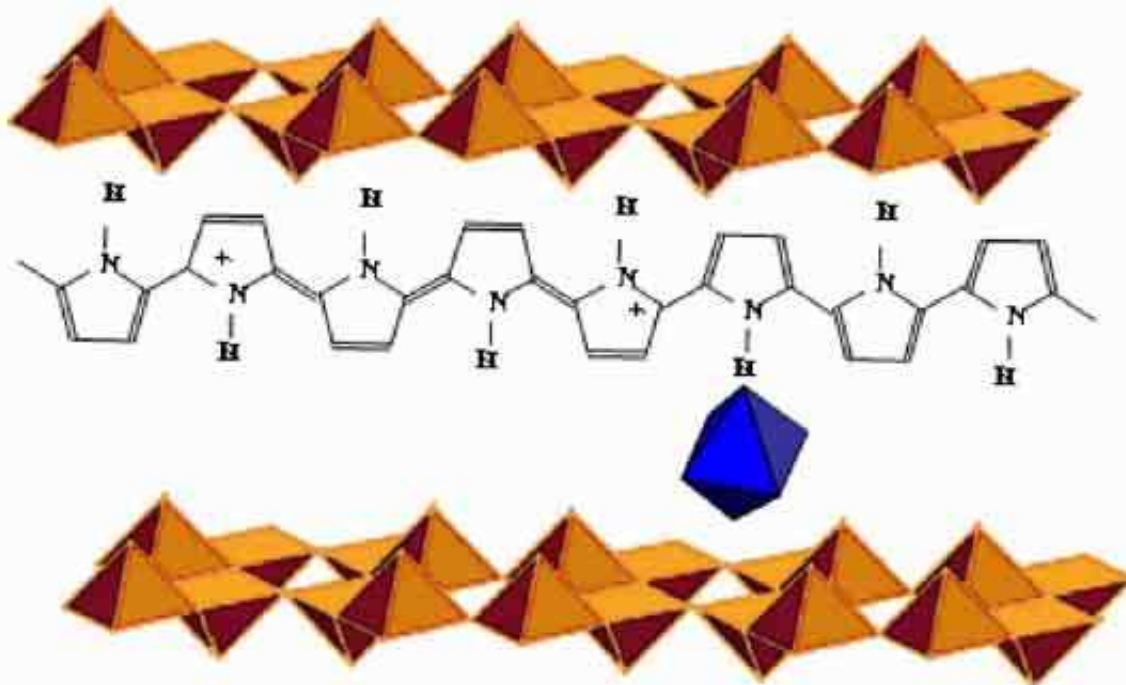
50 nm
|-----|
supercritically dried



50 nm
|-----|
ambiently dried

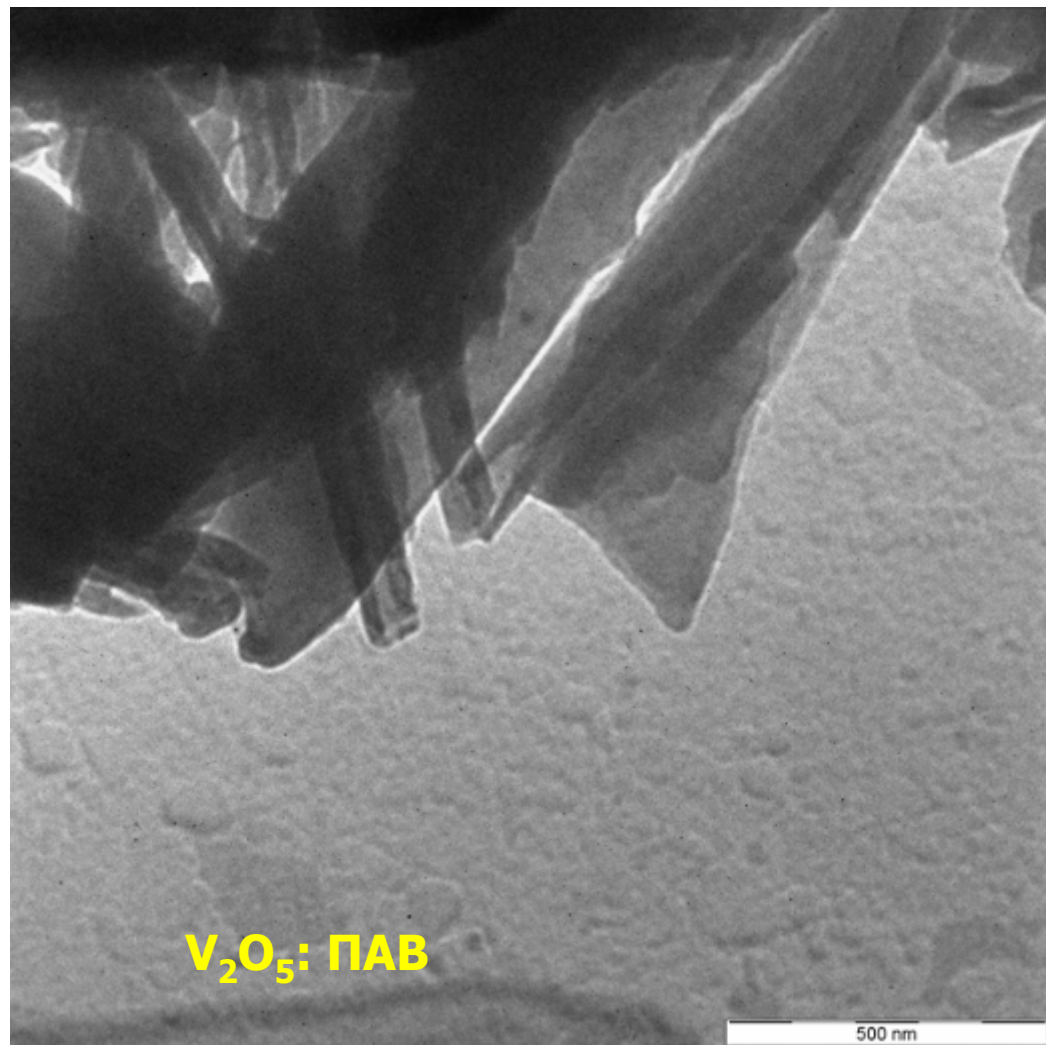
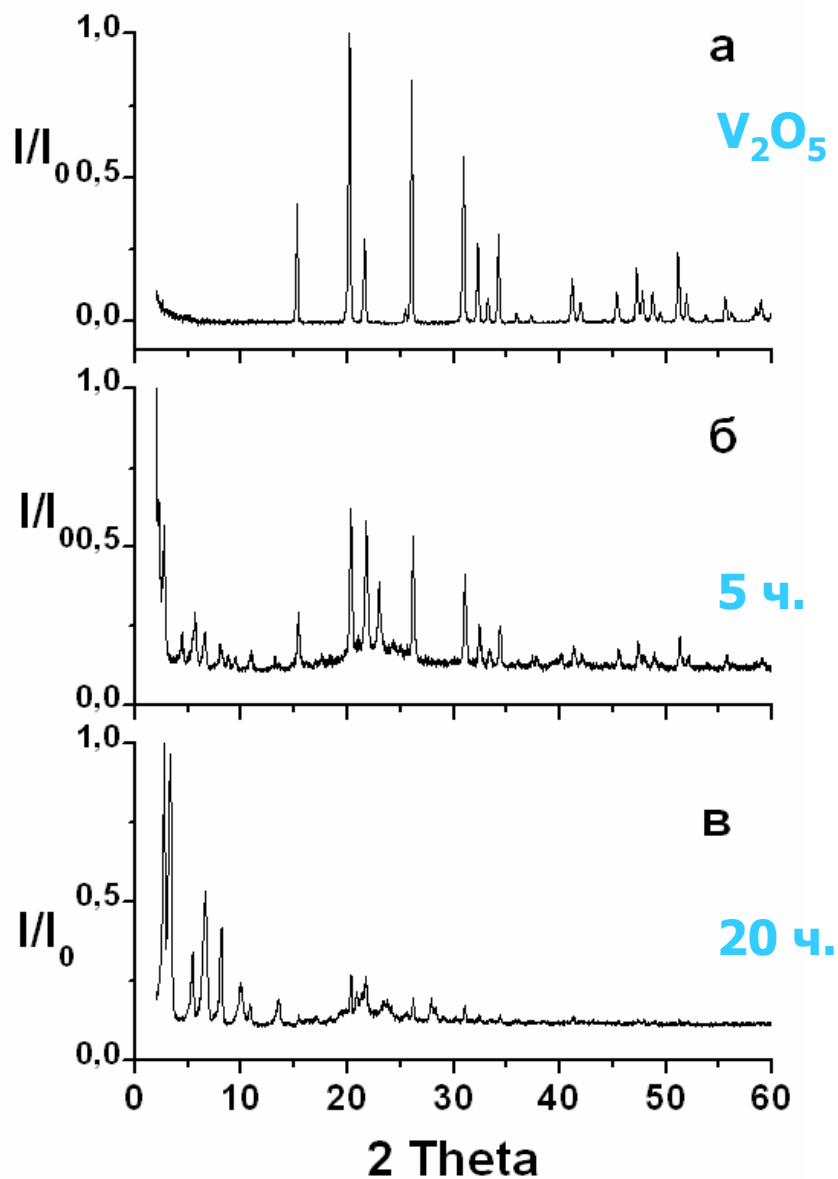
Fig. 7 Transmission electron micrographs comparing vanadium oxide gels dried by (top) supercritical drying from CO_2 to form an aerogel and (bottom) ambient-pressure evaporation of hexane to form an ambigel.

Гибридные материалы

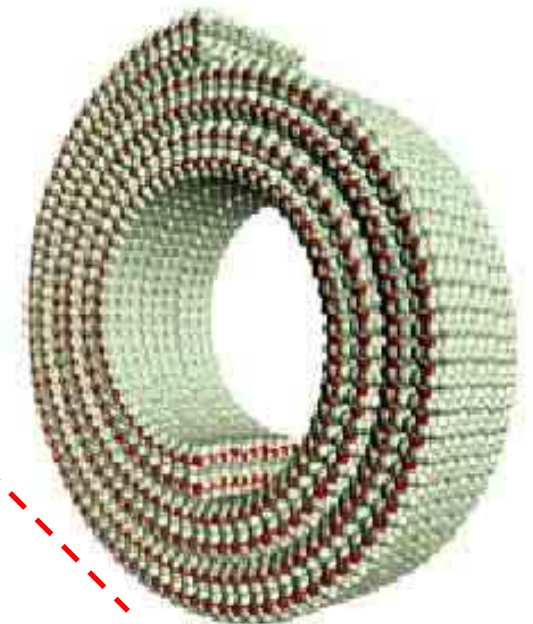
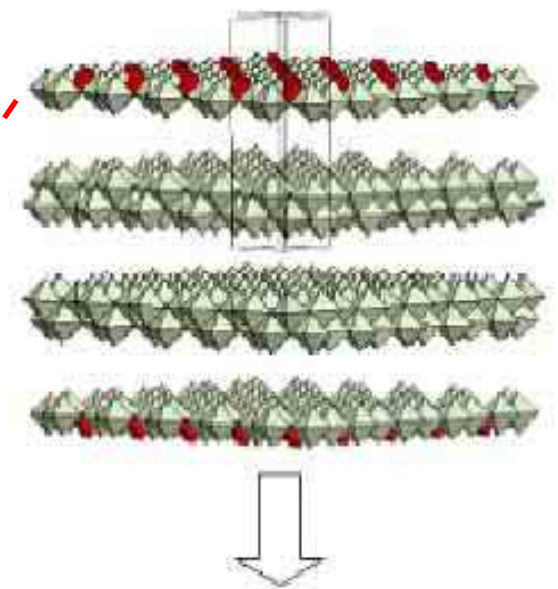
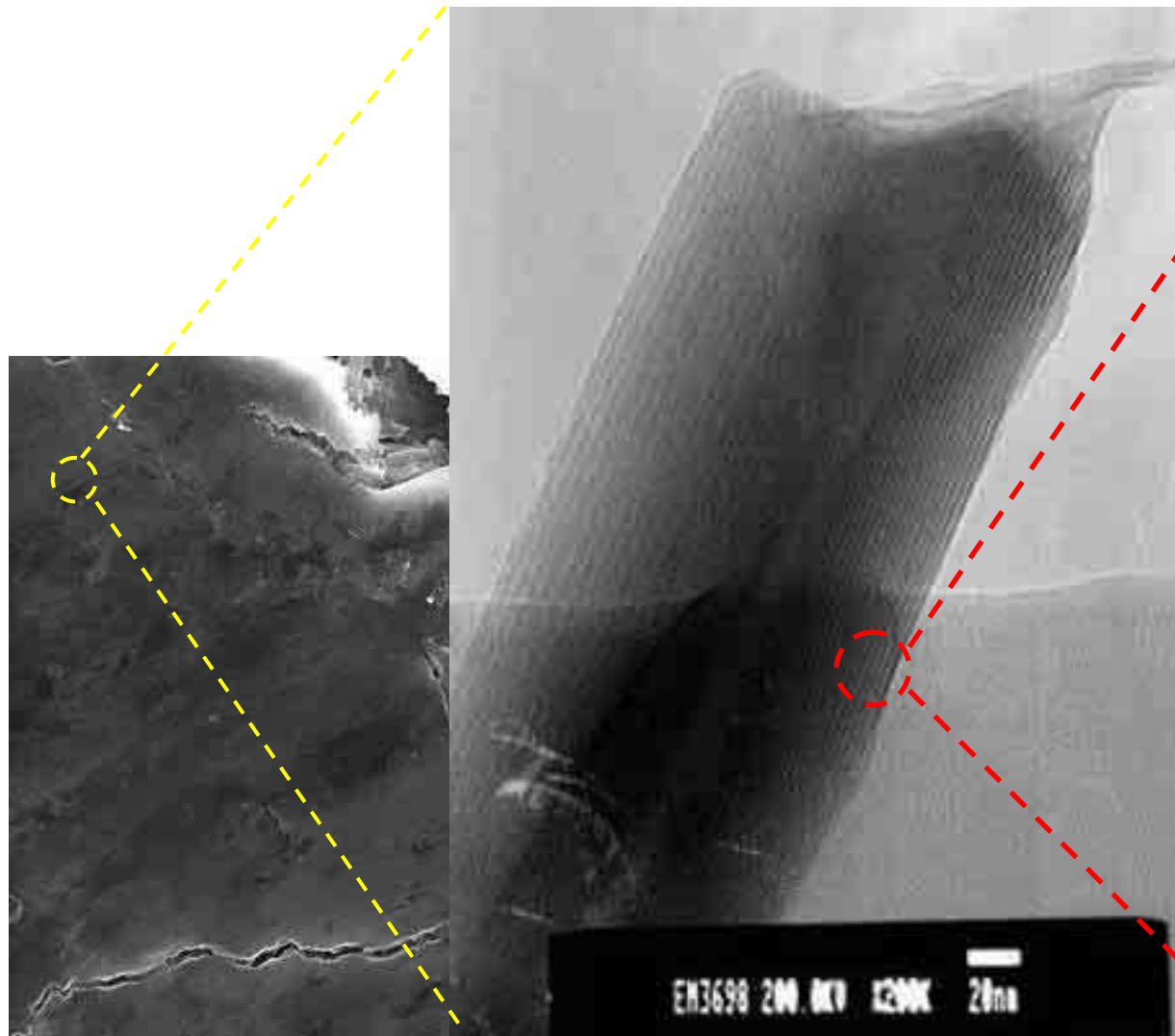


Повышение проводимости до 1000 раз, емкости в 1.5-3 раза, напряжения до 3.7 В, термической стабильности до 300-450°C

Прекурсоры нанотрубуленов



Нанотрубулены VO_x



«Оксидная» фольга из (VO_x)

Mag = 10.00 K X



EHT = 10.00 kV
WD = 9 mm

Signal A = InLens MSU HSMS
Photo No. = 7209 Date : 1 Jun 2006

3D XMT

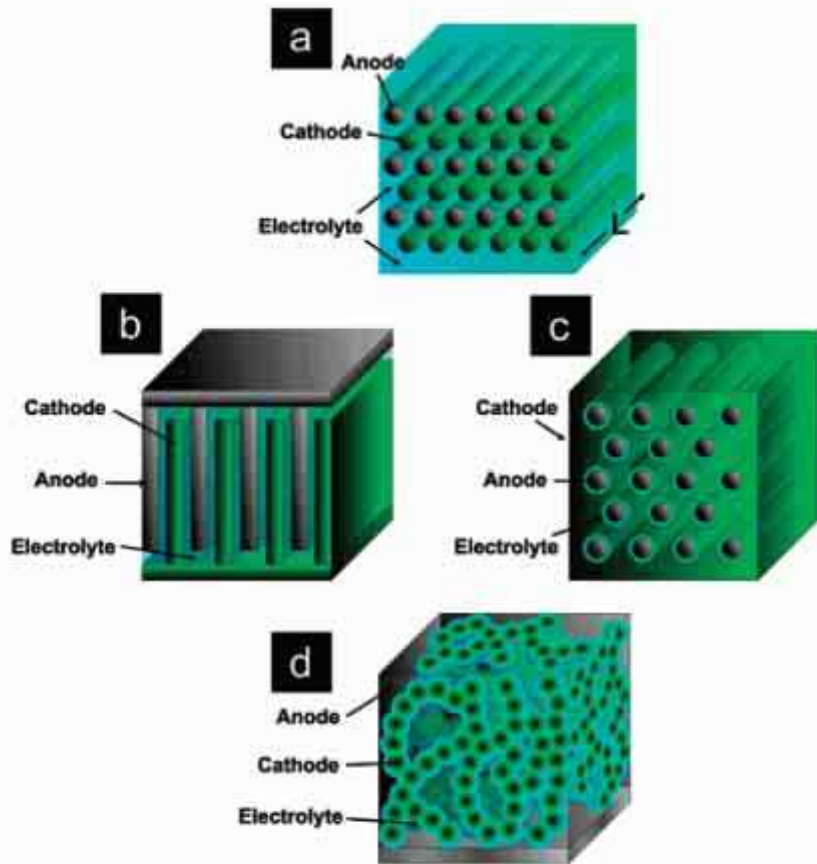


Figure 2. Examples of prospective 3-D architectures for charge-insertion batteries: (a) array of interdigitated cylindrical cathodes and anodes; (b) interdigitated plate array of cathodes and anodes; (c) rod array of cylindrical anodes coated with a thin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte) with the remaining free volume filled with the cathode material; (d) aperiodic "sponge" architectures in which the solid network of the sponge serves as the charge-insertion cathode, which is coated with an ultrathin layer of ion-conducting dielectric (electrolyte), and the remaining free volume is filled with an interpenetrating, continuous anode.

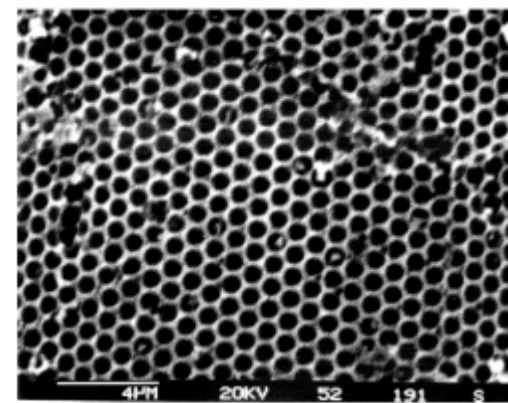


Figure 12. Inverse opal of vanadium oxide ambigels. The pores are formed by packing 1- μm styrene beads and infiltrating a vanadium sol. (Reproduced with permission from ref 100. Copyright 2002 The Royal Society of Chemistry.)

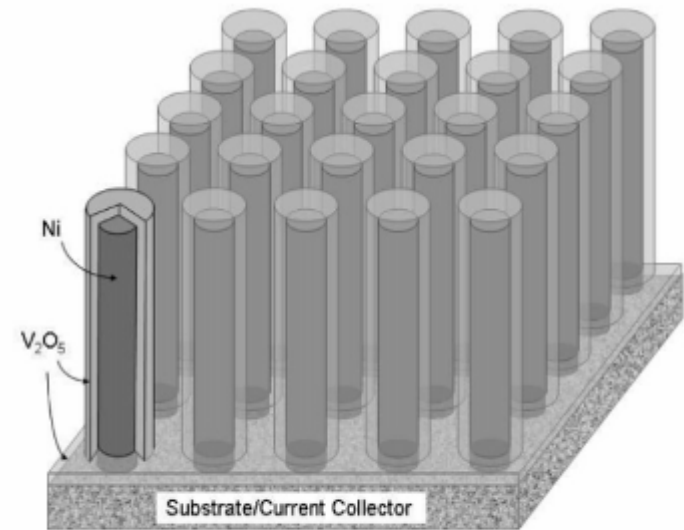
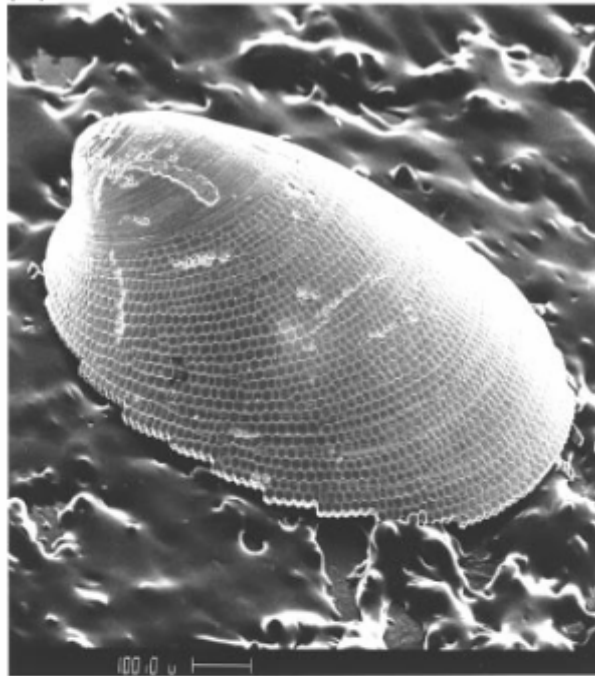


Figure 1. Schematic illustration of Ni- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ core shell structure as a capacitor electrode studied in the present investigation for improved

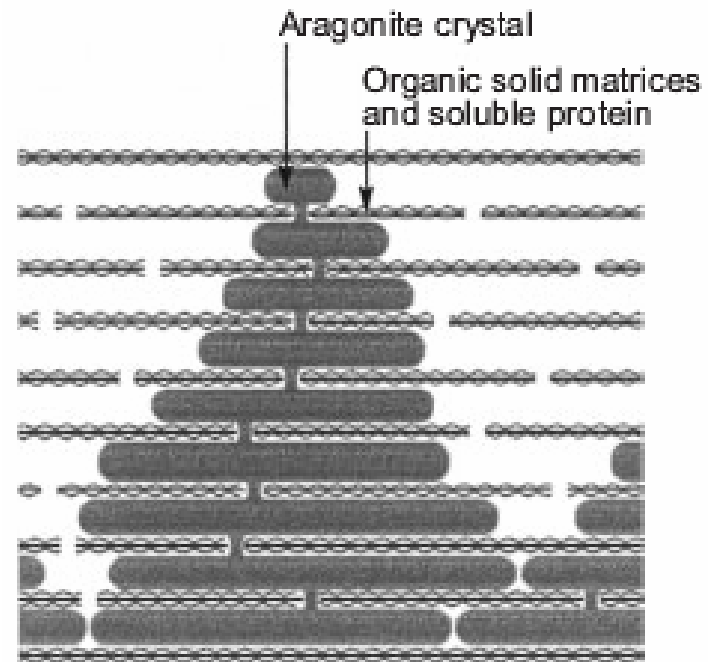
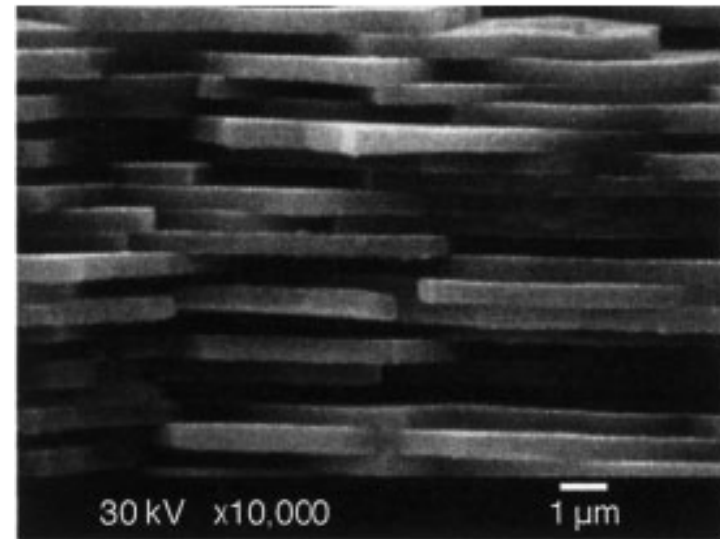
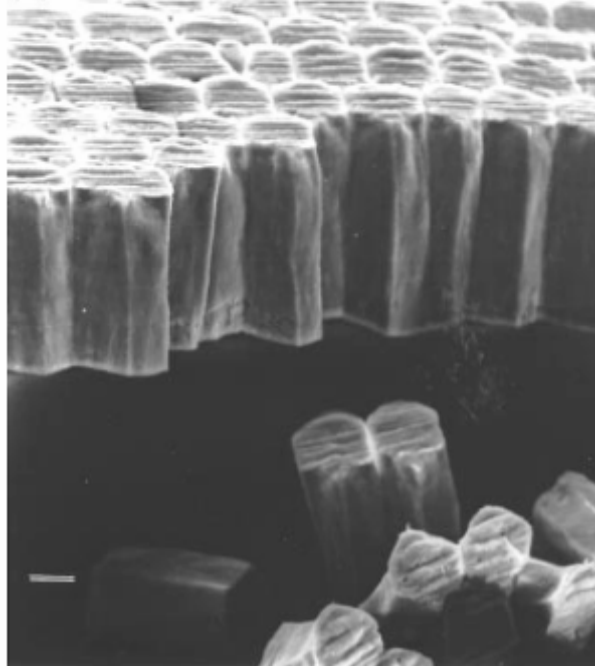
The maximum capacity of Ni- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ core shell nanocable array electrode is calculated as x in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ equal to 3.1 based on 40 nm thickness of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ layer. The capacity value with $x = 3.1$ (465 mAh/g) is higher than that of amorphous V_2O_5 /carbon composite (360 mAh/g).¹⁴ This high capacity might be explained by very short diffusion path in nanocomposite

Биомиметика

(a)

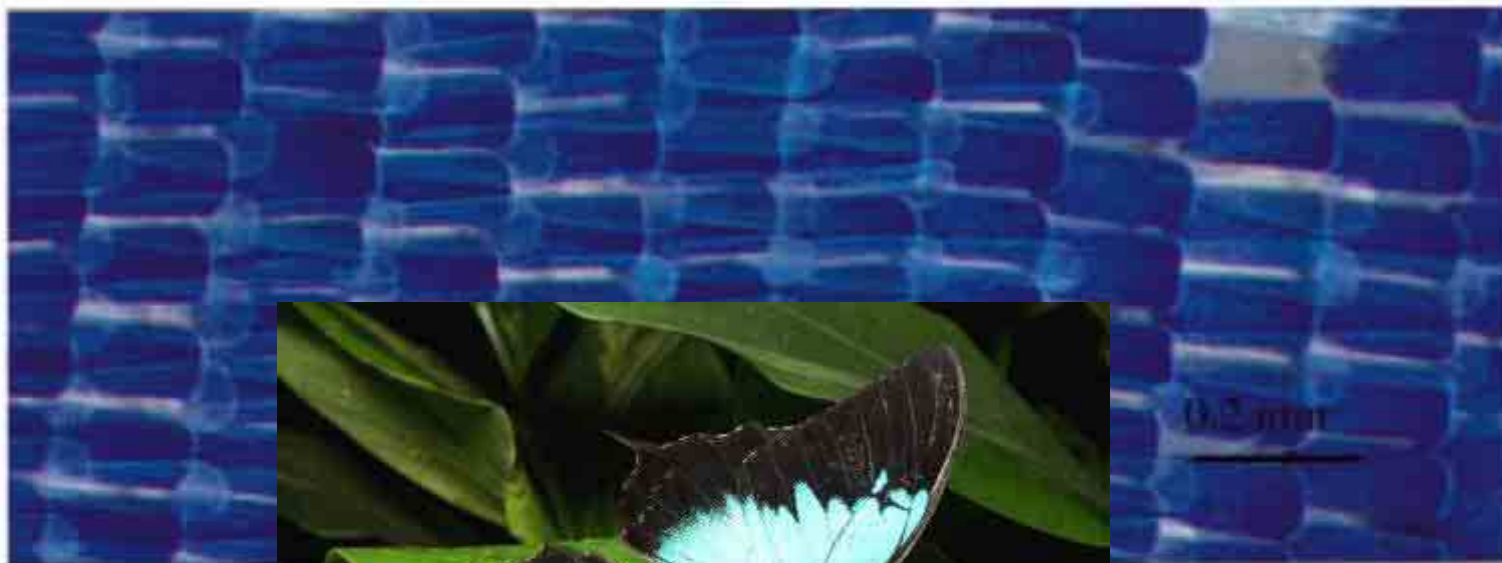


(b)

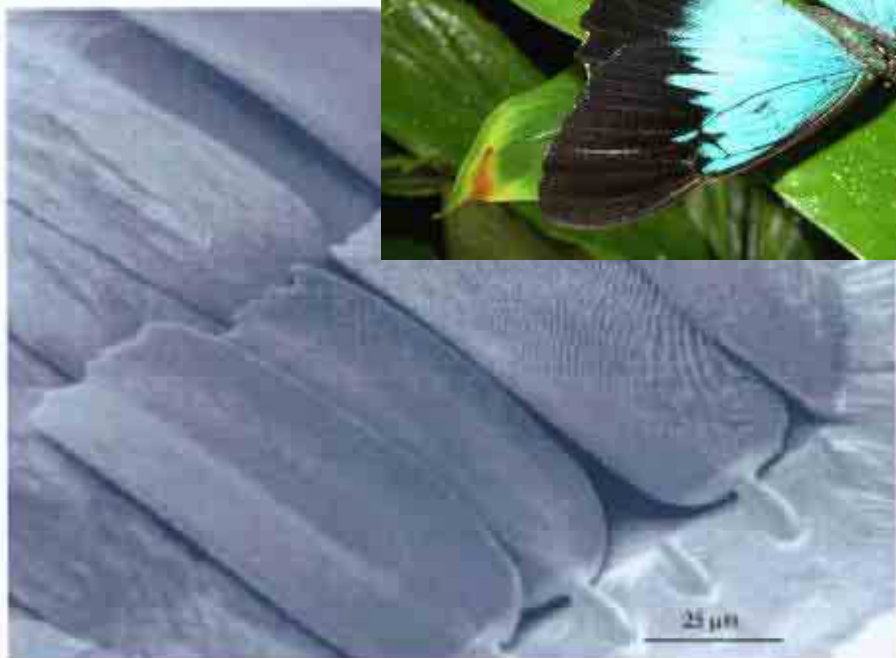


Окраска крыльев бабочек

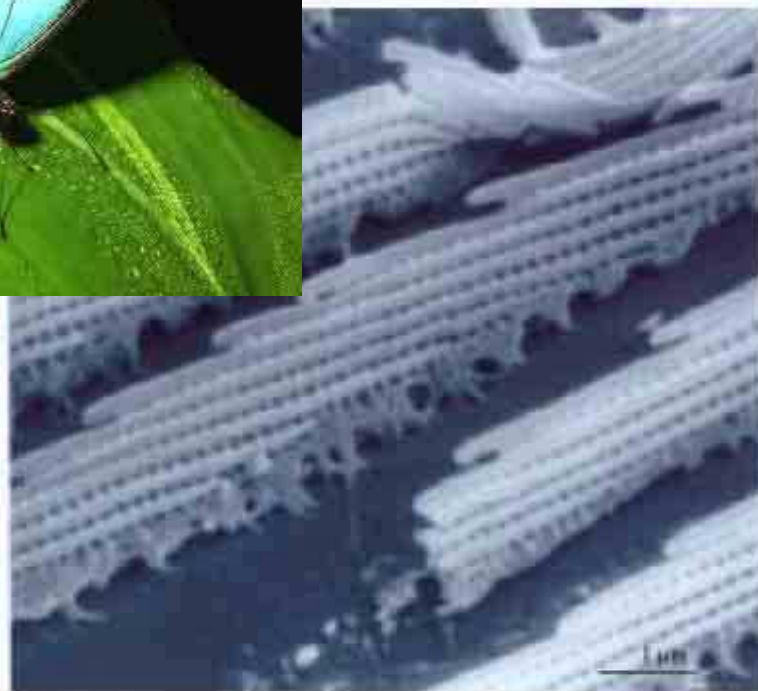
A



B



C



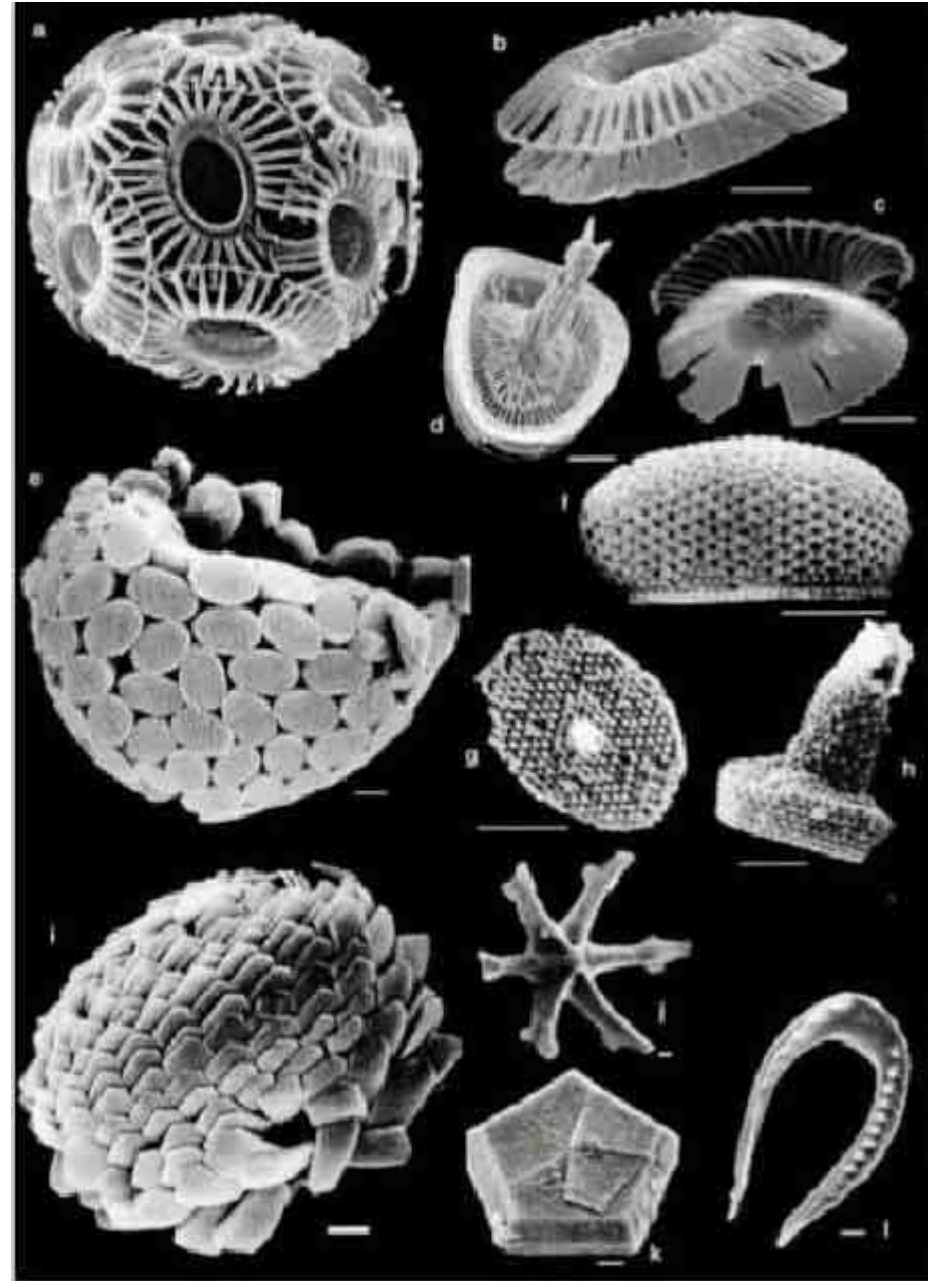
Биомиметика: изучение образования, структуры и функций биологически получаемых материалов, а также процессов и их механизмов, происходящих в биологических системах с целью искусственного синтеза материалов, имитирующих природные.

Биоматериалы:

1. *Биологические материалы:* природные материалы, образованные биологическими системами.
2. *Биомедицинские материалы:* искусственные материалы, используемые для восстановления и замены тканей организмов.

Типичные биологические материалы: биоминералы, а именно, раковины, зубы, кости.

Типичный процесс биоминерализации: самосборка.



“Тысячелетия тому назад открытие того, что огонь может превратить бесформенную глину в керамическую утварь, привело к возникновению земледельческой цивилизации и радикально улучшило качество и продолжительность жизни. Другая революция произошла уже в наши дни в области использования керамики в медицинских целях. Это инновационное применение специально спроектированных керамических материалов для замены и лечения больных или поврежденных частей тела” (Л. Хенч)

За последние **30 лет**

использовано более **40 различных материалов**
(керамика, металлы, полимеры)

(~2.5 млрд. \$)

для замены более **40 различных частей**
человеческого тела

Требования к биоматериалам

- *химические свойства*

- отсутствие нежелательных химических реакций с тканями и межтканевыми жидкостями
- отсутствие коррозии, или растворение с контролируемой скоростью

(Конструкционный) материал может быть назван биоматериалом, если выполняется ряд требований

- *механические свойства*

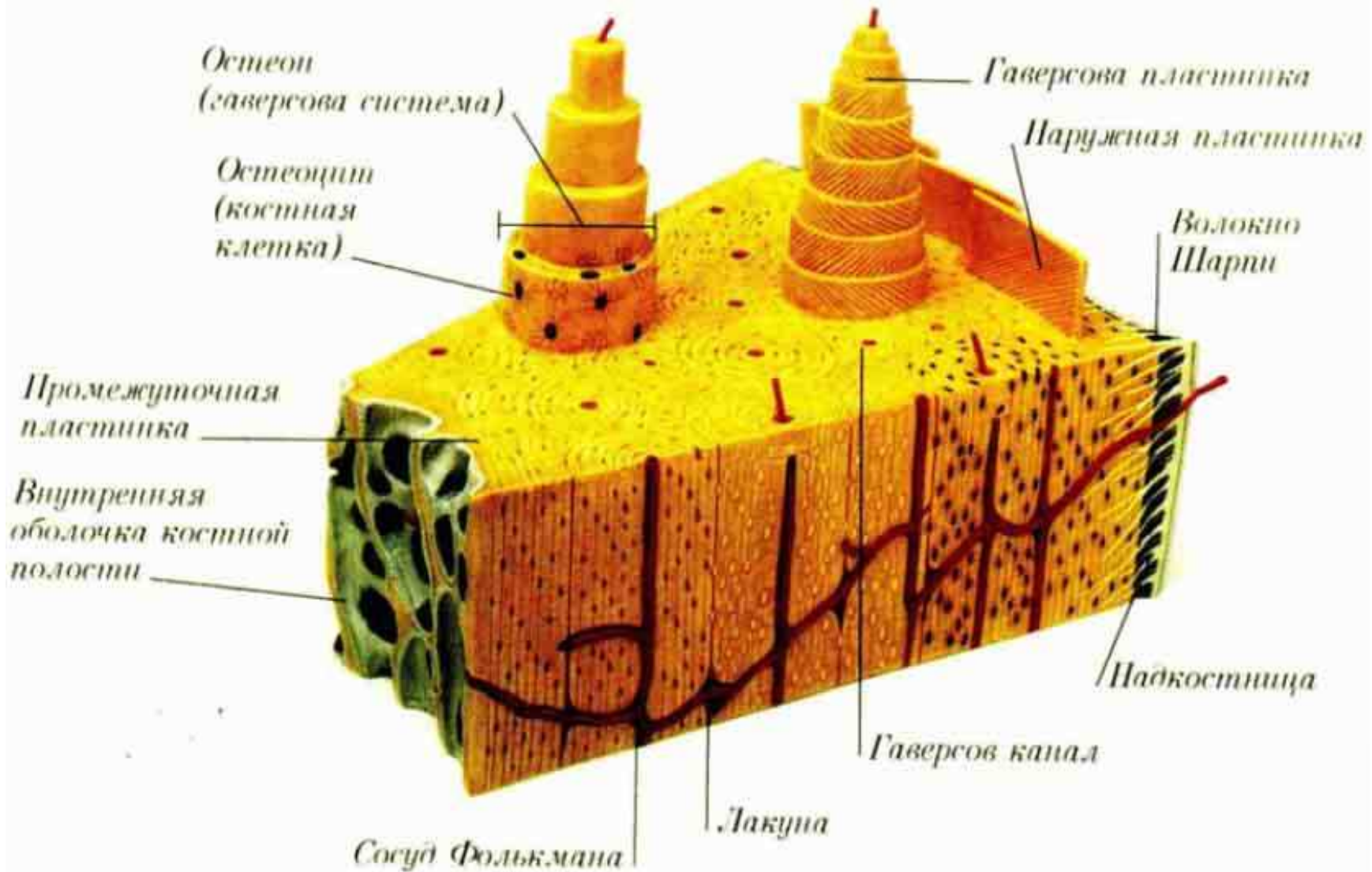
- прочность (σ_c)
- трещиностойкость (K_{Ic})
- сопротивление замедленному разрушению (усталости) (n в $\log(t/\tau) = -n\log(\sigma/\sigma_c)$)
- износостойкость

- *биологические свойства*

- отсутствие реакций со стороны иммунной системы (биосовместимость)
- срастание с костной тканью
- стимулирование остеосинтеза

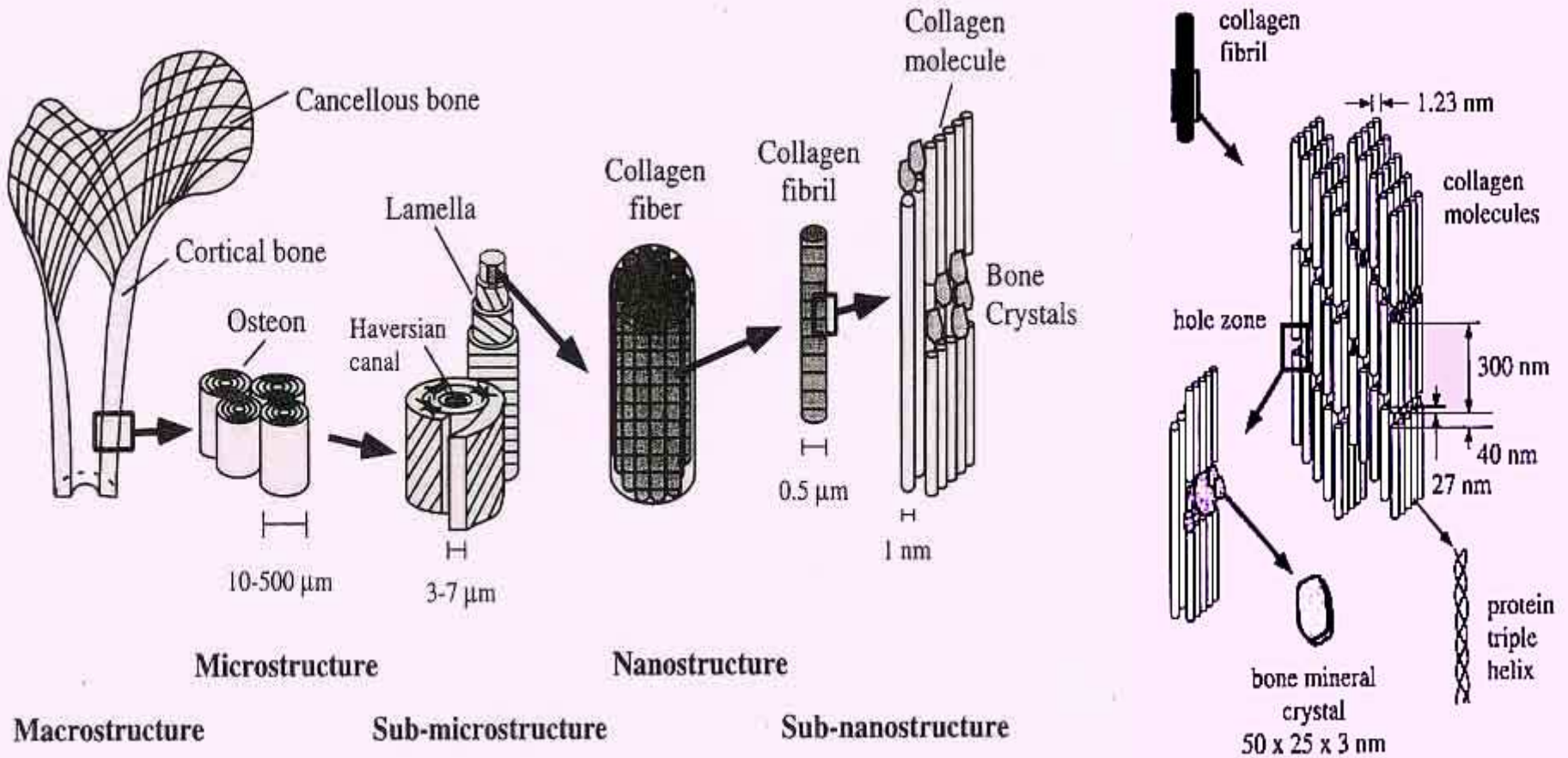
- **Любой другой (функциональный) материал, успешно используемый для медицинских целей.**

Строение кости



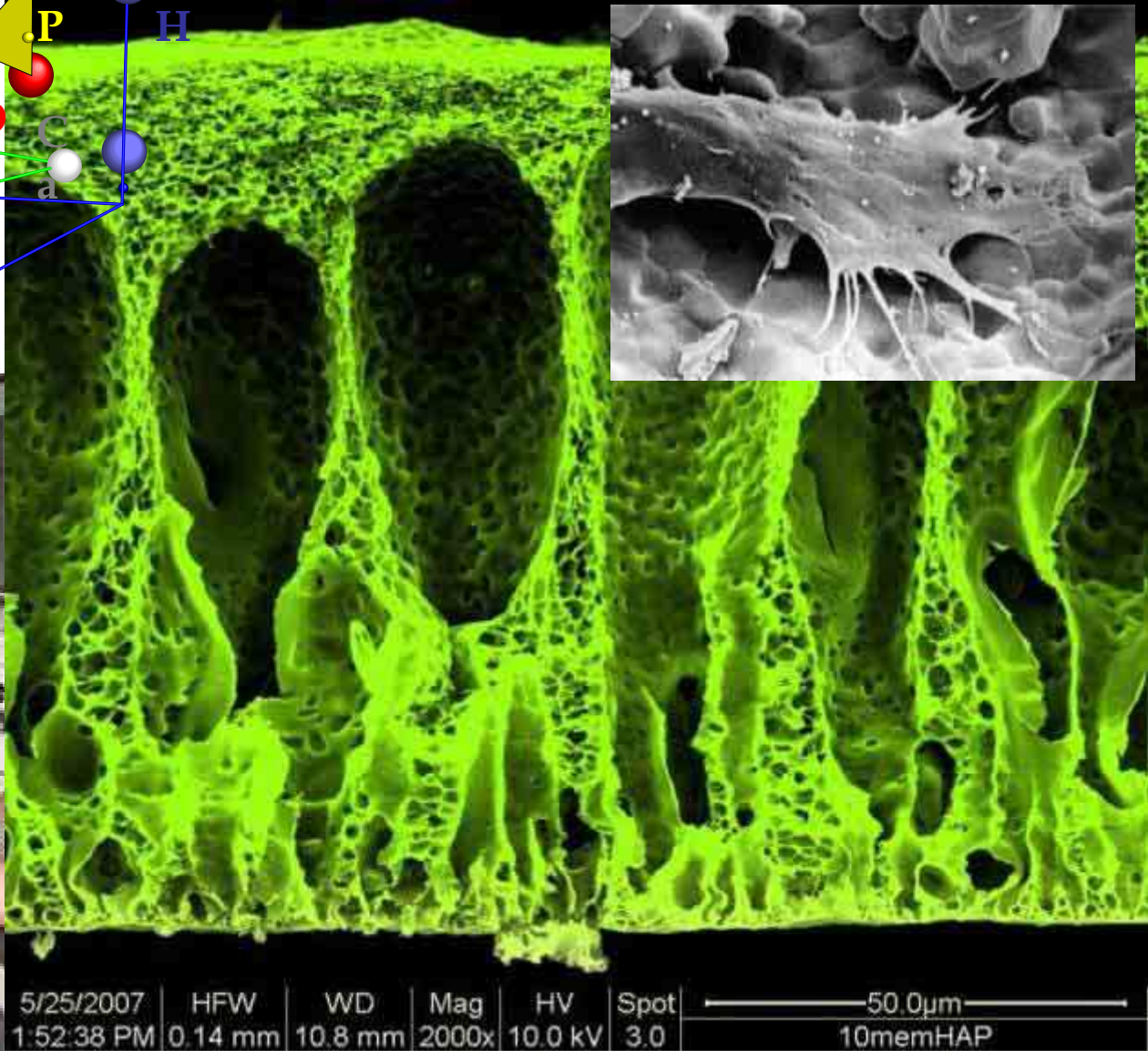
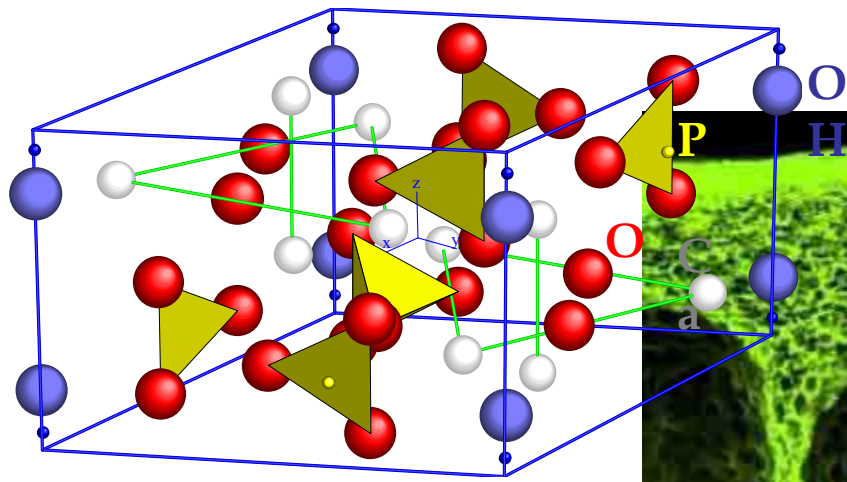
Коллаген (20 масс%), фосфаты кальция (69 масс%), вода (9 масс%) + белки, полисахариды, липиды

Кость как КОМПОЗИТ (иерархия строения)

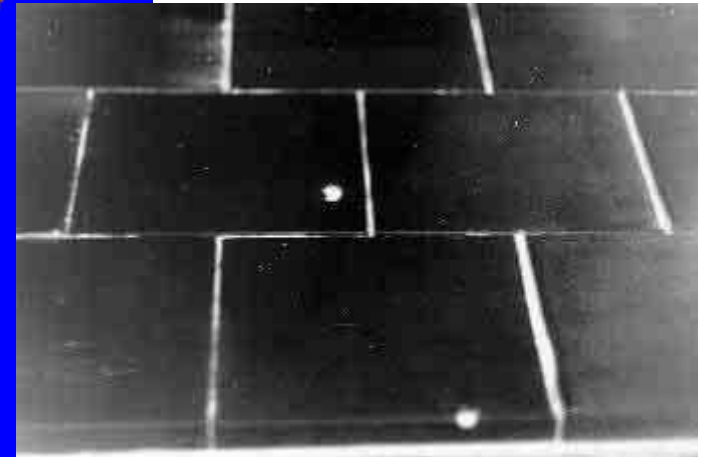
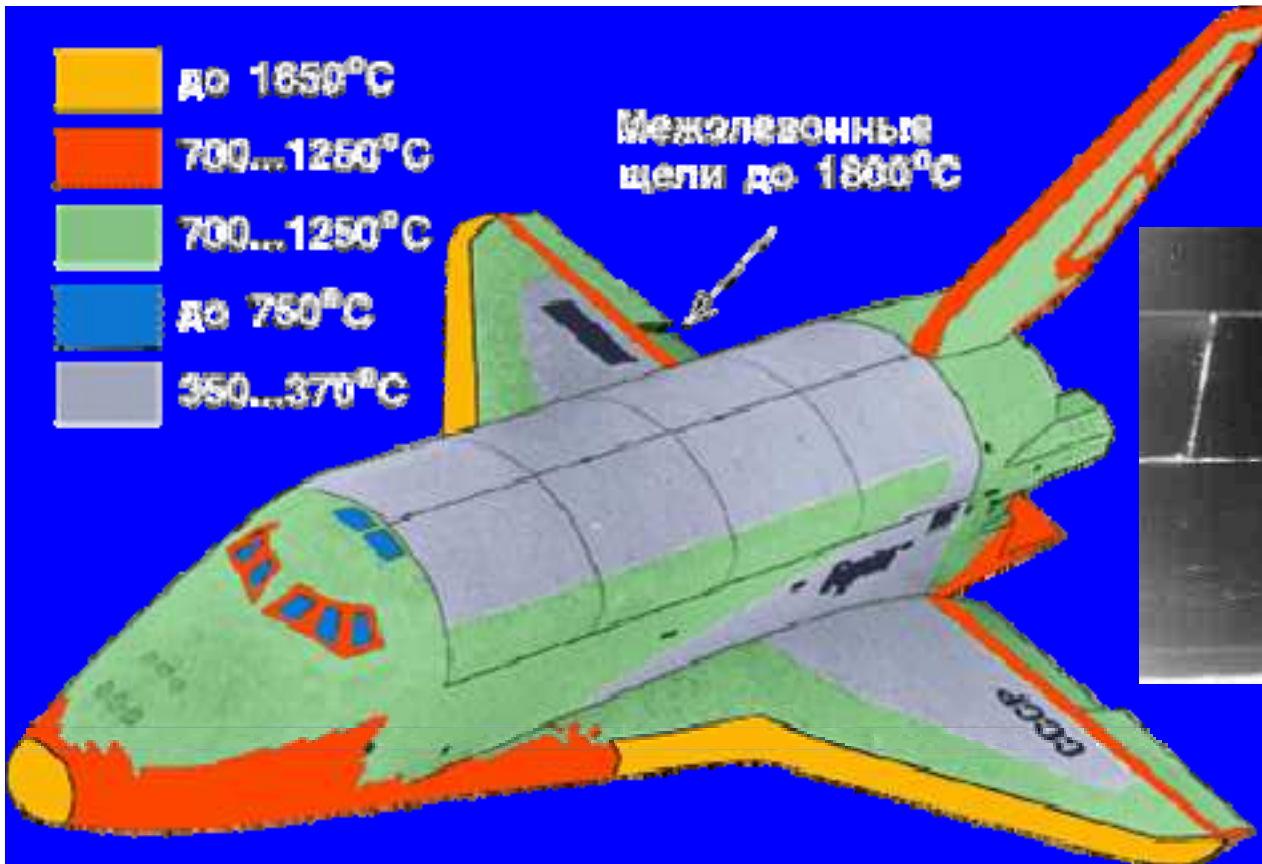


Tensile strength (MPa)	124-174	49
Compressive strength (MPa)	170-193	133
Bending strength (MPa)	160	-
Young`s modulus (GPa)	17-27	11.5
K_{ic} (MPa·m ^{1/2})	2-12	-

Биокерамика

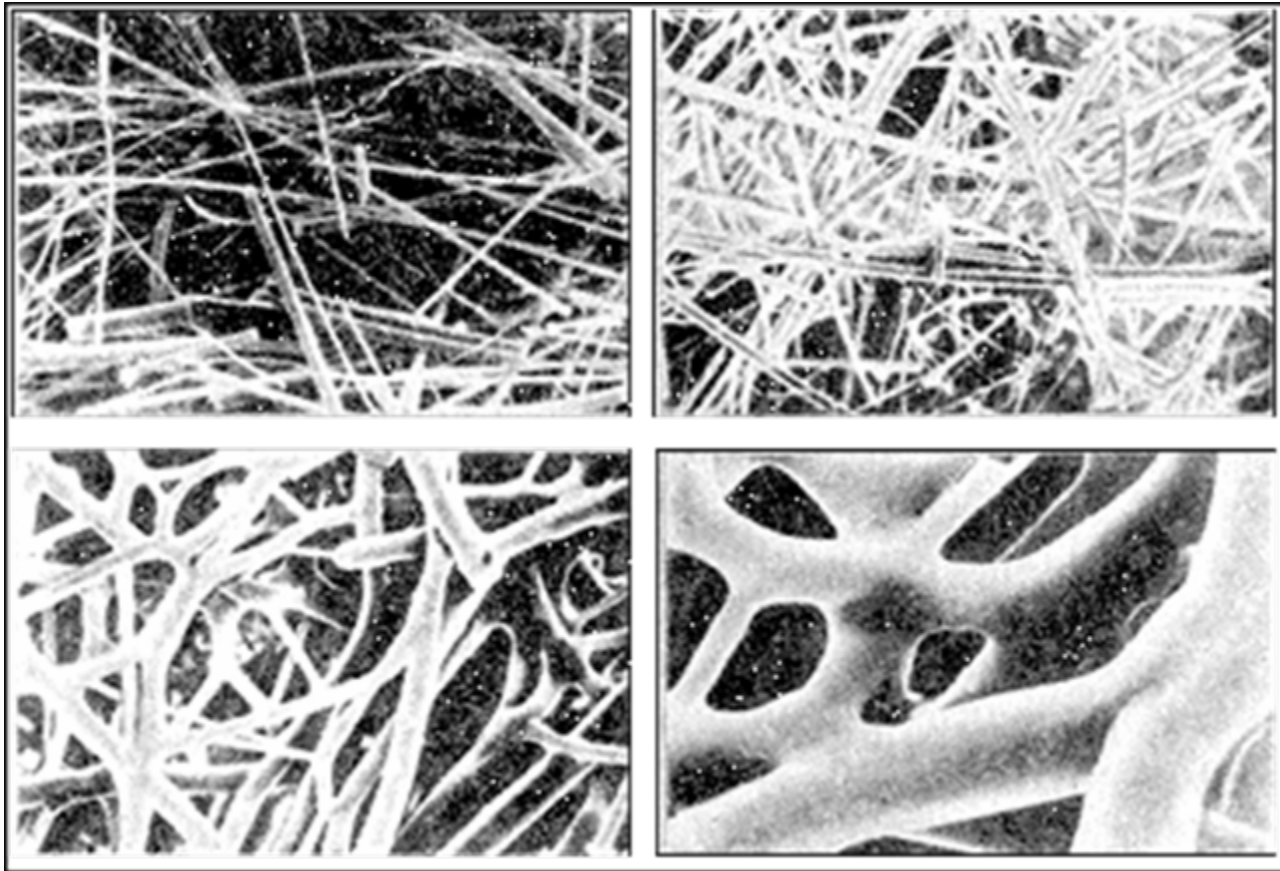


«Буран»



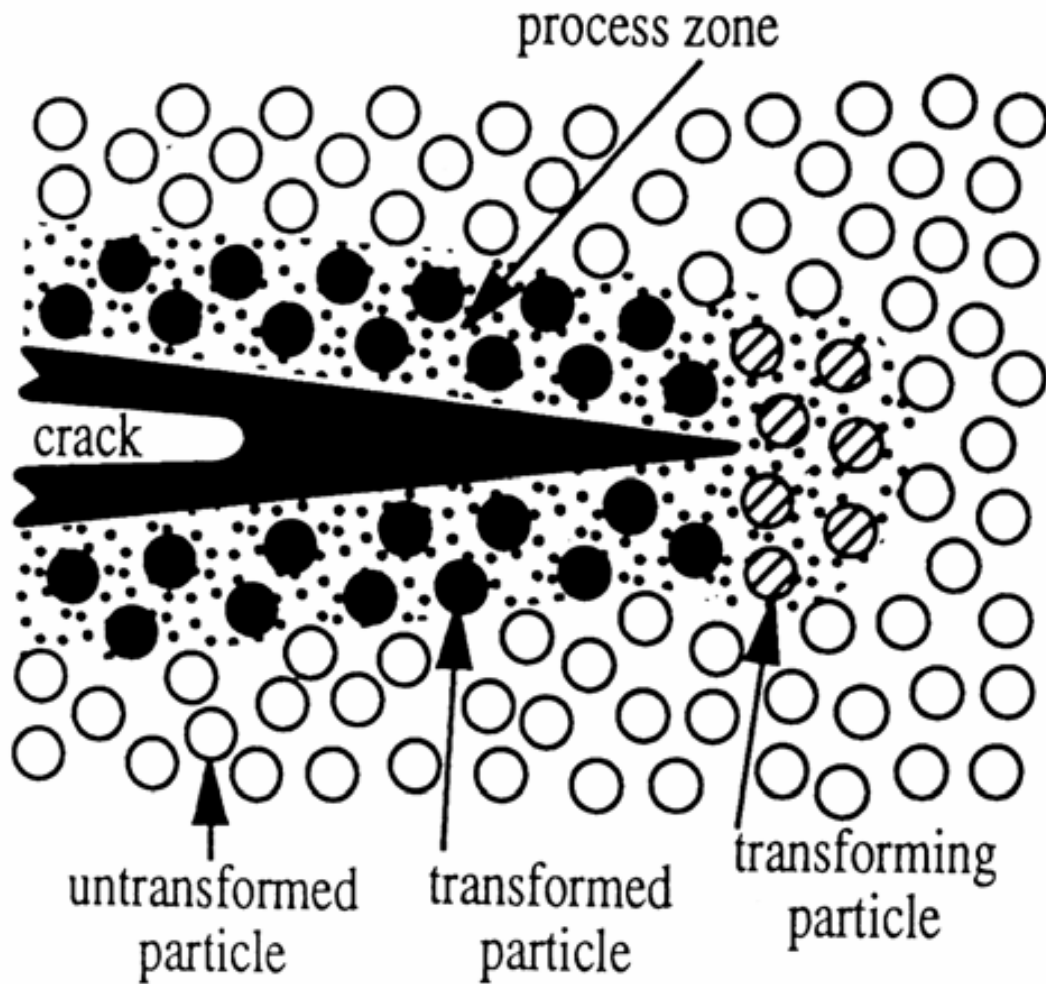
Сочетание прочности при малом удельном весе, термостойкости при наличии высоких градиентов температур, минимальной теплопроводности, высокой степени черноты поверхности (0,8...0,9), способности противостоять окислению – материал на основе кварцевых волокон.

Спеченные кварцевые волокна



Получение непрерывных структур из дискретных волокон: вверху слева - исходные волокна (x2000); вверху справа - после диспергирования и формования (x2000); внизу слева направо - после термообработки (x5000 и x15000), прочность материала увеличивается с 0,7 до 4 кгс/кв.см

Керамические ножницы



Создание новых материалов



Таинственный свет далекой идеи

Высокие технологии

Инновационные применения



Воспроизводимость
Конкурентоспособность

Функциональные свойства

Синтез

Фундаментальные свойства

Благодарности

В лекции использованы результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах и ФНМ МГУ (А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Р.Б.Васильев, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, А.Е.Чеканова, К.С.Напольский, Д.А.Семенов, С.В.Балахонов), Weizmann Institute (Проф. Р.Тенне, Израиль), Rice University (США, А.С.Синицкий) и др.