

Лекція 4. НАНОМАТЕРІАЛИ

4.1. Нанокристалічні тверді тіла

Досягнуті до теперішнього часу великі успіхи фізичного матеріалознавства значною мірою обумовлені багаторічним і детальним вивченням структури й властивостей складних по складу монокристалічних і полікристалічних матеріалів *макроскопічного обсягу* — утримуючих у зразках до 10²¹-10²⁵ атомів. Полікристалічні матеріали, як відомо, також складаються з макроскопічних (5-50 мкм) зерен-кристалітів. Тому не тільки моно-, але й полікристали мають *далекій порядок* розташування атомів: у випадку полікристалів *неупорядковані* границі зерен займають зовсім незначну частку від загального обсягу матеріалу.

Електричні, механічні, теплові, а також магнітні, надпровідної, напівпровідникової, корозійної й іншої необхідні для техніки властивості об'ємних матеріалів у цей час уже близькі до своїм максимально досяжним значенням. Очевидно, навряд чи можна домогтися істотного поліпшення якихось їхніх характеристик тільки за рахунок більше ретельної технології або шляхом зміни концентрації складових елементів.

Передбачається, що подальший прогрес в одержанні матеріалів з новими властивостями повинен бути пов'язаний з такими змінами в структурі речовини, які впливають на його *фундаментальні властивості*, певні в цей час, в основному, для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається науковий напрямок в області фізичного матеріалознавства, пов'язане зі створенням і вивченням структури й властивостей матеріалів, які сконденсовані з малих кристаликів, кластерів, фрагментів, що мають обсяг усього 10³-10⁶ атомів. Матеріал з такою структурою іноді називають *наноструктурним композитом*.

Вже давно було виявлено, що зменшення розмірів блоків-кристаликів у речовині (у першу чергу, у металах і в сегнетоелектриках) може приводити до істотної зміни їхніх властивостей. Такі зміни з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш помітні при розмірі зерен менше 10 нм. Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 40 до 150 нм іноді називають субмікроструктурними; а якщо середній розмір зерна менше 40 нм, — не нанокристалічними. У цих випадках термін «далекій порядок» уже не застосуємо. Нові матеріали мають *ближній порядок* розташування атомів. До них ставляться добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). У таких речовинах технічні характеристики змінені досить значно, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, які в принципі не можуть бути отримані в матеріалах з далеким порядком розташування атомів. Слід зазначити, що наноструктурні неорганічні органічні й біологічні речовини існують у природі із часу еволюції життя на Землі. Очевидними свідченнями їх є мікроорганізми, чітко гранульовані мінерали в скелях, наночастки в бактеріях. Так, наприклад, подвійна спіраль

у ДНК має діаметр близько 2 нм, а рибосоми мають діаметр 25 нм. Як відомо, розміри атомів становлять від 1 до 4 ангстремів, так що наноструктурний матеріал може містити від десятків до тисяч атомів.

Однак тільки в останні 10-15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології й знаходять застосування в багатьох областях техніки.

Нанотехнологія (основні визначення)

1. Нанокристаличні матеріали являють собою *особливий вид конденсованого стану речовини*, у якому незвичайні властивості обумовлені як особливими властивостями складових цієї речовини малих кластерів-кристаликів, так і їхнім колективним поведінням, що залежить від характеру взаємодії між наночастицями.

2. *Нанотехнологія* являє собою науково-технічне на правління по створенню матеріалів, функціональних структур і приладів у нанометрових розмірів. У науковій термінології «нано» означає 10^{-9} : один нанометр (нм) дорівнює одного тисячної мікрометра («мікрона»), або одного мільйонної міліметра, або одного мільярдної метра. Надтонка мікроструктура, що має середній розмір фаз або гранул, шарів або ниток (кластерів) порядку або нижче 100 нм вважається наноструктурованою (або наноструктуровуваною). Саме завдяки малим розмірам блоків (часток, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні, електричні й магнітні властивості.

3. Дослідження й застосування *наноструктуровуваних матеріалів* являє собою одну з найбільш динамічних і швидко розвиваючих областей досліджень в одержання матеріалів і пристроїв, призначених для досить важливих застосувань в області техніки й медицини. Наноструктурні (НС) матеріали проявляють унікальні властивості в порівнянні з їхніми двійниками - звичайними об'ємними матеріалами. Наноструктурні матеріали містять у собі сучасні й майбутні технології одержання напівпровідників, каталізаторів, одержання матеріалів для очищення навколишнього середовища, біологічних матеріалів. Це - майбутнє електротехніки, техніки надміцних матеріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти харчування й фармацевтики.

4. У вихідних матеріалах, де є далекий порядок розташування атомів, *наноструктурний стан* із ближнім упорядкуванням може бути створено різними способами, основними з яких є:

- створення структури, де розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм;
- створення аморфних багатошарових структур з товщиною не більше 10 нм (у шарах реалізується структура ближнього порядку);
- утворення фрактальних структур.

5. Властивості НС речовин залежать від декількох їхніх характерних рис, наявність яких і пояснює унікальні властивості цих речовин:

- від високодисперсності зерен-гранул (< 100 нм) і розподілу їхніх розмірів;

- від хімічного складу складових фаз;

- від присутності на границях зерен гетерофазної структури, або ж від «вільної поверхні» зерен;

- від взаємодії між складовими частинами. Розмаїтість ефектів, обумовлених розмірами гранул у нанофазових матеріалах, використовується для керування їхніми властивостями. Наприклад, металеві малі частки служать високоефективними каталізаторами. Звичайна кераміка є досить тендітною, але із зернами нанометрового розміру нанокераміка стає пластичною, і її можна розкотити в тонкі стрічки.

6. При синтезі НС матеріалів з атомних або молекулярних вихідних речовин необхідно забезпечувати контроль різноманітних «наномасштабних особливостей», бажаних для кінцевого продукту. Загалом, всі використовувані фізичні й хімічні методи синтезу можна розділити на чотири групи:

I. Перша технологія містить у собі виробництво ізольованих надтонких кристалітів, що мають *стерильні вільні поверхні*. Після цієї стадії треба процес консолідації (укрупнення) при кімнатній або при підвищеній температурі. Особливістю процесу є використання «ізоляції» НС матеріалу, наприклад, конденсацією його в інертному газі, або декомпозиція (розчленовування) початкових хімічних матеріалів (або прекурсорів) або випадання опадів з розчинів.

II. Хімічне нанесення у вакуумі (Chemical Vapor deposition = CVD), фізичний випар у вакуумі (Physical Vapor Deposition = PVD) і деякі *електрохімічні методи* використовуються для нанесення атомів або молекул матеріалу на підходящі підложки. Нанокompозити можна одержувати нанесенням хімічно різних молекул як одночасно, так і по черзі.

III. Нові класи НС матеріалів можуть бути отримані шляхом *введення дефектів* у раніше зроблені кристали, наприклад, утворенням дислокацій або границь зерен. Настільки сильні деформації можуть бути внесені в кристал, якщо підкрутити його впливу високих енергій, наприклад, розмелюванню його в кульовому млині, при екструзії (пресуванні видавлюванням), при розколюванні або опроміненні високими енергіями.

IV. Остання група методів готування НС матеріалів ґрунтується на *кристалізації* або на випаданні в осад з *нестабільних станів* речовини (кристалізації з газової фази осадженні з пересичених твердих або рідких розчинів).

Нанofізика (основні напрямки)

Чому ж з'явився настільки великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані? Справа в тому, що фундаментальні фізичні, хімічні й біологічні властивості речовин дивним образом змінюються, коли складові їхньої гранули зменшуються до нанометрових розмірів - саме завдяки їхній формі, хімічним властивостям поверхні й топології.

Наприклад, 6-нанометрові гранули міді мають в 5 разів вище твердість, чим звичайна мідь. Інший приклад — напівпровідник селенід кадмію Cd — може здобувати будь-яке фарбування спектра залежно від керованих по розмірах складових його гранул. Очевидно, що в Cd змінюється при цьому *величина забороненої зони* в спектрі електронних станів. Із цих двох прикладів видно, що властивості малих часток речовини в значній мірі відрізняються від властивостей масивного матеріалу.

Із цих причин до наноматеріалів виявився великий науковий і технічний інтерес, і ця область стала ареною досить активних досліджень. З'явилось нове подання про молекулярні технології, і очікуються подальші більші «прориви» у технології матеріалів, що дозволяють у майбутньому створювати їх «по-атомно» - атом за атомом.

Нанofізика охоплює велику галузь науки, де стикаються різноманітні розділи фізики, хімії й навіть біології. Ця «модна» дисципліна має більші перспективи застосування у військових, космічних а також у комерційних інформаційних і біологічних технологіях.

Яка ж головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних?

Легко помітити, що в таких речовинах *дуже великий коефіцієнт відносини поверхні до обсягу*. І чим менше розмір кластера, - тим більшою мірою превалює вплив властивостей поверхні над об'ємними властивостями. Грубо говорячи, можна навіть уявити собі, що наноструктури дозволяють «трансформувати» властивості поверхні в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення «поверхні до обсягу» кластерів, властивості тої або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різноманітними. Управляючи розмірами й формою кластерів, цими властивостями можна цілеспрямовано управляти.

Давно відомо, що властивості поверхні твердого тіла істотно відрізняються від об'ємних властивостей. Справа в тім, на поверхні кристала звичайні електронні зв'язки розірвані, і рівноважна структура на поверхні облаштовується по іншому, чим в обсязі. На поверхні кристала з'являється *інша симетрія*, змінюються частоти коливання кристалічних ґрат (*частоти фононів*), на поверхні змінюється *температура Дебая* кристала й навіть *температури його плавлення*.

Описаний «розмірний» ефект найефективнішим образом впливає не тільки на фононний спектр, але й на *спектр стану електронів* (змінюється ширина забороненої зони напівпровідників і ін.)- Таким чином, з'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностана напівпровідника.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів, на поверхні кристалів істотно змінюються й магнітні властивості речовин, особливо тих, які є феро-, антиферо- і феромагнітними. У компактованих з «кластерів ближнього порядку» магнітних матеріалах з'являються нові, часто корисні для технічного застосування, властивості.

Таким чином, зменшення розмірів кластерів-зерен розглядається як ефективний метод керування багатьма властивостями твердих тел. Для таких прогнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна приводить до більших змін структури твердого тіла. Якщо вважати в грубому наближенні форму зерна сферичною з діаметром d і товщиною границі роздгнула h , то частка міжзерених границь роздгнула в загальному обсязі зерна дорівнює

$$\Delta V/V = [\pi d^{3/6} - \pi/6(d - 2h)^3](\pi d^{3/6})^{-1} \approx 6h/d.$$

При товщині границі h , рівної 3-4 атомним моношарам (0,5-1,5 нм), на поверхневий шар доводиться до 50% усього речовини. Крім того, істотно змінюється й структурний стан самого зерна-кластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (більше 1-10 мкм) кристаликів полікристалів, такі як дислокації (які звичайно мають щільність $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$), а також вакансії й дефекти впакування ($10^6-10^{10} \text{ см}^{-3}$), у наноматеріалах часто не можуть удержатися усередині зерна й виходять на поверхню, перетворюючи структуру зерна в практично бездефектну.

З іншого боку, межзернева границя відрізняється нестабільністю структури, і тому нанокристалічні матеріали мають високу дифузійну рухливість атомів, що на 5-6 порядків вище, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Підростання дифузії в нанокристалічних матеріалах може бути обумовлено наступними причинами:

- більше низькою концентрацією домішок у міжкристалевих із границях у порівнянні із границями звичайного типу, характерними для полікристалів;

- можливістю більше прискореної дифузії уздовж міжкристалевих границь, які зв'язані між собою й утворюють майже безперервну сітку;

- цілком припустимо, що структура міжкристалевих границь у нано- і звичайних полікристалах досить сильно розрізняється через наявність множинних пор у нанокристалевих матеріалах, що також прискорює дифузію.

Проведені дослідження різного роду наноматеріалів (Ag, Ti, Mg, WO₃, Zn, а також композитів Ag-Mg, Ag-WO₃) показали, що компактований нанокристалевий матеріал у всіх випадках має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігалися когерентні двійникові границі. Області зерен були вузькими, а атомна структура періодичною. Більша

частина границь відповідає ґратам співпадаючих вузлів з параметром a від 3 до 11, де a - період співпадаючих вузлів, виражений у періоді ґрат. Спостерігалось багато порожнеч у границях стиків трьох і більше зерен. Питання про усунення «рихлості» границь зерен вирішується приготовленому безпористих наноматеріалах шляхом твердофазних реакцій і конденсацією у вакуумі.

Якщо говорити про теоретичні аспекти нанофізики, то необхідно відзначити, що структурний стан твердотілих конденсованих середовищ останнім часом поповнилося новим поняттям — *фрактальна структура*, що формується в результаті протікання нерівноважних термодинамічних процесів при дисипації енергії. Ця структура ще перебуває в стадії вивчення, однак особливості формування фрактальних структур уже зараз використовуються для синтезу ультрадисперсних матеріалів і створення середовищ, що поглинають електромагнітне випромінювання.

4.2. Сучасні наноматеріали

У останнє десятиліття ХХ позову увагу фахівців з нових просунутих матеріалів з підвищеним рівнем властивостей ("Novel Advanced Materials") привернули ультрадисперсні матеріали (УДМ), звані також ультрадисперсними системами (УДС), а також наноматеріалами - наномасштабними матеріалами (МММ, "Nanoscale Materials") і наноструктурними матеріалами (НСМ, "Nanostructured Materials").

У будь-якому випадку до цього класу матеріалів відносять системи з розміром структурних одиниць менше 100 нм, а нижня межа розмірів визначається розміром атомів. По геометричних ознаках ці матеріали умовно ділять на ноль-мірні (атомні частинки і кластери), одновимірні (волокна, нитки і дроту), двовимірні (мультислої, покриття і ламінарні структури), а також тривимірні нанофазні матеріали.

До останньої групи (тривимірні матеріали) відносять ультрадисперсні порошки (УДП) з розміром частинок менше 100 нм, а також компактні об'ємні матеріали з кристалічною зернистою структурою з розміром зерен менше 100 нм.

Комплекс технологічних процесів, пов'язаних з отриманням і використанням УДМ, називається нанотехнологіями. Круг питань, що входять в комплекс нанотехнологій, надзвичайно широкий. За оцінками фахівців, саме нанотехнології вже з 90-х років ХХ століття стали визначати науково-технічний прогрес людства і виконуватимуть цю роль в ХХІ столітті. Очікується, що саме наноматеріали і нанотехнології будуть ключем до прийдешньої чергової промислової і технічної революції в найрізноманітніших областях: електроніці, інформаційних технологіях, медицині і фармакології, хімії, енергетиці, транспорті і т.д.

Різно збільшений інтерес до УДМ викликаний їх фундаментальним значенням як новий науковий напрям, що виник на стику фізики, матеріалознавства, хімія, біологія, медицина, сільське господарство, а також

оборонна і спеціальна техніка. Природно, що країни, першими що освоїли комплекс нанотехнологій, опиняться в XXI столітті лідерами прогресу в цивільних і військових областях. Не випадкова та серйозна увага, яка приділяється в світі розробкам в даній області.

У США розроблені і прийняті Сумісна національна концепція і президентська програма розвитку нанотехнологій. Міністерство оборони США сумісне з центрами національного наукового фонду, Міністерством енергетики і приватними фірмами розробило програми робіт по наноматеріалах, наноелектроніці і електронній оптиці. У Європейському Союзі прийнята Рамкова програма досліджень на 2002-2006 рр., в якій нанотехнології віднесені до пріоритетних напрямів. У Японії і Китаї прийняті урядові програми по нанотехнологіях.

При використуванні наноматеріалів передбачається застосування технологій самозбірки менших структур в крупніші, застосування органічних композитів з нановолокнами, вогнестійких композитів з наноглинами для надводних і підводних кораблів, мультиспектральних (в межах видимого, інфрачервоного, міліметрового, мікрохвильового, акустичного діапазонів) важковловимих матеріалів, виготовлених упродовження квантових крапок і нанокристалічних сіток.

Передбачається також застосування інтелектуальних матеріалів, що детектують оточення і відгукуються на нього (визначення і придушення сигналів сонарів, радарів). Планується зниження витрат на поточний ремонт за рахунок наноструктурних покриттів, підвищення ефективності перетворення енергії і т.д.

Кінець кінцем, в центрі концепції знаходиться воїн, його захист від супротивника і його можливості вражати цього супротивника з мінімальною небезпекою для себе. Таким чином, нанотехнології слід розглядати як один з провідних комплексів високих технологій сучасності.

Найважливішим перспективним напрямом, на якому в XXI столітті в світі зосередяться наукові зусилля, є ідея створення "наноасемблерів" (складальників атомів), які за заданою програмою, укладеною в одній полімерній молекулі, збиратимуть з окремих атомів задані речовини і продукти. При цьому можлива збірка як вже відомих, так і невідомих в природі речовин, що володіють заданими властивостями.

Наступним етапом, за прогнозами, повинні стати самовідтворюються наноасемблери, що є базами для нанороботів і нанофабрик по виробленню потрібної продукції. Нанотехнологія дозволяє створити тривимірні елементи електронних мікросхем, різко підвищивши їх швидкодію при різкій мініатюризації. Області додатку наноматеріалів і нанотехнологій надзвичайно широкі.

У медицині - це раннє виявлення і лікування захворювань. Передбачає створення нанодатчиків ("інтелектуальних бляшок"), що імплантуються, для моніторингу пацієнтів, вдосконалених імплантантов з "біоактивними" нанопокриттями, ліків швидкого засвоєння і дії для використання в екстремальних умовах (поранення в катастрофах, бойових діях і т.п.). Вже

використовується захист персоналу від рентгенівського випромінювання виробами з гуми (рукавички, фартухи) з УДП - свинцевим наповнювачем, що в 4 рази знижує вагу виробів.

У *екології* УДМ використовуватимуться для очищення повітря і води шляхом створення аерозоттєних і колоїдних структур, що уловлюють шкідливі домішки завдяки розвиненій питомій поверхні УДМ. Нанокристали можна використовувати як фот про катави і затори для фотодетоксикації токсичних вод і повітря.

У *перетворенні енергії* очікується подвоєння ефективності перетворювачів сонячної енергії і паливних елементів. Напівпровідникові панокристали і наноструктури передбачається використовувати для фотолітичного розщеплювання води з отриманням водню, фотовідновлення діоксиду вуглецю до спиртних і вуглеводневих палив, фотореактивного отримання аміаку для добрив з азоту і водню.

УДМ передбачається також використовувати для створення екологічно чистих твердотільних термоелектричних пристроїв по перетворенню енергії і в існуючих типах генераторів - для підвищення їх КПД. У термоядерній техніці мішені для лазерно-термоядерного синтезу виготовляють з УДП берилія. У атомній енергетиці начинка твелів вже давно виготовляється з пігулок, спресованих з ультрадисперсних порошків (УДП) UO_2 .

При *передачі енергії* перспективні вуглецеві нанотрубки з металевим наповнювачем як надпровідники в мікроелектроніці, а також наноструктурні надпровідники типа нестехіометричного Ta_6N_5 , що доручається реактивним синтезом, і металопоного типу $C_{60}(Rb)$. Для підвищенні коефіцієнта теплопередачі в теплообмінниках використовуватимуться "нанорідини"

- суспензії наночасток, що мають підвищені показники теплопереносу,

У *зберіганні енергії* вуглецеві нанотрубки здатні бути хранителями водню, "супергубками" з високою густиною зберігання на одиницю маси.

У *тріботехніці* використовуватимуться УДМ і нанопокриття для зниження терті і наошарах, що самозбираються. Вже використовуються УДМ добавки до моторних масел, поновлюючі поверхні деталей, що труться.

У *космічній техніці* роботи у області наноматеріалів пов'язані із створенням нового покоління малих космічних літальних апаратів великої тривалості служби (десятиліття) для польотів усередині сонячної системи і за її межами. Тут потрібні легкі і міцні конструкційні матеріали, наноелектротехніка, здібна до саморемонту, з низьким енергоспоживанням, стійка до зовнішніх дій, а також біоімітичні, тобто системи, що самокопіюються.

У *транспорті* наноматеріали використовуватимуться в конструкціях легших і економічніших транспортних засобів (автомобілі і т.д.), довговічних мостів, для будівництва дорогий, управління транспортом, моніторингу викидів і їх уловлювання, створення "водневих" двигунів з "супергубками для водню" з вуглецевих нанотрубок.

У *механообробці* металеві УДП, зокрема композитні УДП металів з включеннями карбідів (наприклад, TiC) використовують як шліфуючий і

поліруючий матеріали при "фінішинзі" (кінцевій обробці) виробів електронної техніки. Останнім часом в Інституті фізики високого тиску (ІФД) РАН спільно з Польським центром високого тиску (ПЦД) ПАН розроблений композит для високотвердих інструментів з матрицею з карбїду кремнію і армірующей фази з наноалмазів, одержуваних динамічним синтезом (вибухом). У цьому композиті в камері типу тороїд при тиску 8 ГПа і температурі 1500-2000 °С з суміші порошків SiC і наноалмазів виходить матеріал, в якому наноалмази зв'язані нанопрошарками SiC. Твердість нанокомпозиту - 80 ГПа, у монокристала алмазу вона залежно від грані буває від 70 до 100 ГПа.

У військовій справі УДМ застосовуються як радіопоглинаюче покриття (фарба з металевим УДМ) літаків і кораблів - невидимок "Стеле", в нових видах вибухової зброї ("графітна бомба" - контейнер, начинений високопровідними нановолокнами графіту, що виводять з ладу енергосистеми супротивника). Трубочасті графітні нановолокна перспективні для армування композиційної "суперброні", а також як захисні покриття від лазерного випромінювання.

Для отримання металевих УДП в даний час використовують ряд способів, до основних з них відносяться:

- механічне подрібнення крупніших порошків;
- плазмохімічне розкладання газоподібних металоз'єднань;
- газофазний спосіб "випаровування-конденсація";
- хімічне осадження з розчинів.

У будь-якому випадку собівартість отриманні УДП металів ще досить висока і є одним із стримуючих чинників їх широкого застосування. Крім того, не її методи забезпечують отримання заданих розмірів наночасток в достатньо вузькому інтервалі.

Механічне подрібнення. Суть процесу - в подрібненні крупніших порошків у високоенергетичних кульових млинах із стаціонарними корпусами: аттріторах (вертикальний барабан) і симолойерах (горизонтальний барабан). Приклад таких порошків (Mechanomade ball milled Nanophased materials) приведений на рис.4.1.



Рис. 4.1. Механічно подрібнені нанопорошки.
Середній розмір – 15 нм

Достоїнства способу: малий середній розмір частинок (10-20 нм) і вузький інтервал їх розмірів; широкий спектр одержуваних матеріалів (чисті метали, інтерметаліди, механічно леговані сплави, кераміка і кермети, а також композити, дисперснозміцнення наноксидами, нанокарбідами і т.п.); достатньо висока продуктивність.

Сучасні симолойери мають барабани об'ємом до 400 л, тобто місткістю до 2 т порошків по масі. Повністю однорідний порошок інтерметаллідного сплаву системи Ti-Al-Nb виходить за 10 ч. Процес легування періодично контролюється рентгенівським мікроаналізатором. Поверхня частинок вільна від оксидних плівок.

Плазмохімічні методи. У цих методах дуговий СВЧ-розряд використовують для розкладання в стовпі Пульсуючої аргонної плазми або газоподібних карбонілов Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, або газоподібних галогенідів TiCl₄, ZrCl₄ і т.п. Суть процесу - у наявності умов, при яких у фазі горіння дуги відбувається процес розкладання газоподібного з'єднання з утворенням металевих кластерів, а у фазі відсутності розряду при охолодженні плазми частинки, охолоджуючись, не встигають вирости і виносяться із зони стовпа плазми потоком несучого газу. Залежно від складу початкових газоподібних продуктів можна одержувати УДП як чистих металів, так і сплавів і композитів, дисперсноупрочнених карбідами, наприклад карбідом TiC.

Годними вважаються і спеціально збираються тільки тонкодисперсні порошки (0,6-2 мкм), а УДП (~ 50 нм) як відходи виносяться до рукавного фільтру.

Газофазний спосіб "випаровування конденсація". Цим способом одержують УДП і тонкодисперсні (100 нм -10 мкм) порошки легкоплавких і легколетучих металів і сплавів - Zn, Cd, бронза і т.п. Середній розмір і тип порошку залежать від умов процесу. Недолік способу - широкий інтервал розмірний одержуваних частинок: від 10 нм до 3-15 мкм. Для отримання УДП використовують гомофазний процес з виділенням частинок порошку в газовій фазі.

Суть процесу полягає в створенні парової хмари насиченої пари металу (або декількох металів) з подальшим його охолодженням потоком газу. Якщо температура газу вища 0,7 від температури плавлення металу, процес йде по "градовій" схемі пар-рідина-тверде (ПРТ). При меншій температурі має місце "сніжна" схема пар-тверде (ПТ). Для сплавів склад і властивості УДП багато в чому пов'язані з діаграмою стану. Для евтектичних сплавів характерне утворення суміші частинок з окремих компонентів. При діаграмі типу "сигара" метали конденсуються на загальних зародках, і порошок складається з частинок сплаву.

УДП вольфраму великого порядку 30 нм одержують випаровуванням його летючих хлоридів в атмосфері газу (N₂, H₂, NH₃, C₂H₂) при нагріві лазерним променем або ВЧ-індуктором.

Твердофазне відновлення. Метод використовується для отримання тонкодисперсних порошків нікелю з розмірами, близькими до розмірів УДП:

0,1-0,3 мкм. Форміати (солі мурашиної кислоти) нікелю відновлюють при цьому воднем при 200-300 °С.

Хімічне осадження з розчинів. Процес є окислювально-відновною реакцією як у водній, так і *a* неподной середовищу. На жаль, у багатьох випадках термодинамічно можливі процеси тут лімітуються своєю дуже малою швидкістю. Для отримання високодисперсних продуктів в даному випадку необхідно мати максимальну різницю окислювально-відновних потенціалів відновника і відновлюваного металу.

В ході процесу утворюються металеві колоїди - золи. Для зменшення розмірів частинок вводять в розчин комплектуючі реагенти і ПАВ, енергійно перемішують розчин, знижують його температуру. У принципі можливе отримання порошків всіх металів, що не реагують з водою.

Форма і особливості будови УДП. З використанням, атомно-силової мікроскопії (ЛСМ) встановлено, що УДП нікелю і алюмінію, одержані, відповідно, осадженням з розчину і плазмовим методом, мають форму полієдричеських пірамід. У проекції на осі X і Коні найчастіше мають форму правильних і неправильних гексагонов. Їх розміри ПО висоті осі Z в 3-8 разів менше розмірів по осях X і У. Гексагональна форма, як механічно найміцніша, формується при цьому в результаті конкурентного впливу сил поверхневої енергії і енергії деформації кристалічних ґрат.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) встановлено, що частинки є монокристалами з 4 типами структур УДП: 1 - частинки, одно- або багатократні з подвійними прямолінійними двійниками, що розтинають їх по діаметру; 2 - частинки, багатократні з подвійними прямолінійними двійниками, утворюючими потрійні стики; 3 - частинки ковані гвинтовими двійниками; 4 - частинки, що не містять дефектів - двійників.

Встановлено також, що при визначенні середніх розмірів частинок методом електронної мікроскопії (ПЕМ), що просвічує, а також методом вимірювання питомої поверхні результати в 2-4 рази перевищують дані вимірів по методиці РСА і АСМ. Ця обставина зв'язана з коалесценцією частинок при їх опромінюванні електронним променем в ПЕМ. Найефективнішим і достовірнішим методом визначення форми, розмірів частинок і їх розподілу за розмірами є метод АСМ.

Перспективним є застосування металевих УДП при отриманні компактних виробів методами порошкової металургії. В цьому випадку УДП Fe, Ni, С, Мо і їх сплавів одержують відновленням воднем з УДП їх хімічних з'єднань (оксалатів, оксидів, гідроксидів). Вироби в даному випадку одержують або цілком з УДП металів, або УДП підмішуються до традиційних порошків.

При використуванні 100 % УДП для отримання сталей і сплавів властивості матеріалу готових виробів істотно перевищують рівень властивостей виробів із звичних порошків. Так, магнітна проникність пермалою 50 Н підвищується в 2,5 рази, фізико-хімічні властивості сталей системи Fe-Ni-Cu підвищуються в 2 рази.

При підшихтовці 0,1-0,5 % УДП Ni до звичних порошоків заліза і нікелю пористість порошкових виробів знижується на 4-7 % при одночасному зниженні температури спікання на 150-200 °С. При заміні карбонільного нікелю на УДП оксалату Ni в шихті для отримання никель-молібденової сталі міцність виробів зростає в 1,5 рази, а пластичні властивості в 4 рази.

Добавка 0,5-2,0 % УДП Fe і C до мідного порошку усуває "водневу хворобу" міді, дозволяючи одержувати вироби з підвищеною твердістю, міцністю і пластичністю. Підшихтовка УДП системи Cu-Ni-Mo-ZrO₃ до звичного залізного порошку підвищує фізико-механічні властивості компакт-диску в 2-3 рази.

Добавки суміші до порошку ПХ17Н2 дозволила одержати порошкову сталь з ударною в'язкістю 1,1-1,15 МДж/м, що наближається до уронію литої сталі і в 1,5 рази перевищує рівень KCU для кованої звичної порошкової сталі ХІ7Н2. Твердість сталі підвищується при цьому в 1,5 рази, досягаючи 1,2- 1,6 ГПа, пористість знижується на 4-5 % (до 5-6 %).

Нанодроти. Металеві нанодроти для електронних мікросхем, а також нанодріт з точених наночасток ("мушок") вирощують методом конденсації з парової фази на ступінчастих підкладках. При цьому вимагається, щоб поверхнева енергія матеріалу підкладки (субстрата) перевищувала поверхневу енергію абсорбата.

Обложені дроти. На вольфрамі, що має вищу поверхневу енергію, формуються ланцюжки нано-"мушек" (рис.4.2).

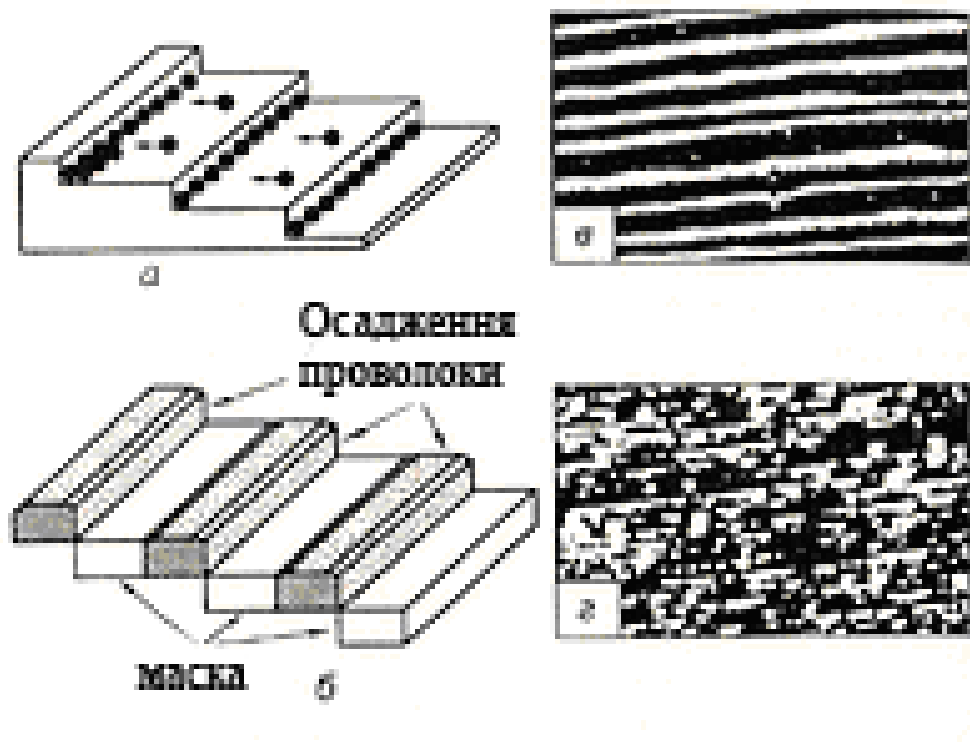


Рис. 4.2. Формування нанодроту:
 а –рост за схемою «ступінь-потік»; б – «універсальний метод»;
 в – мідні нанодроти на підкладці із молібдену – 10^6 ;
 г – мідні «ланцюжки» на підкладці з вольфраму – 10^6

"Сходинок" одержують або тим, що спеціальним трукать, або для отримання "сходинок" на поверхню підкладки наноситься захисна "маска" і ввиді смужок, а потім незахищені ділянки протравлюються і на них конденсацією з парової фази формуються нанодроту. У першому випадку процес називають "Step-Flow Growth" (вирощування по схемі "ступінь-потік"), в другому - "Universal Growth Metocl" ("універсальний").

Суть процесу полягає у тому, що парова частинка, що осіла на площині "сходинок", під впливом поверхневих сил дифундує по площині сходинок в її кут, де діють сили ДВУ* площин. Процес дозволяє одержувати нанодроту як а вигляді "прутков" діаметром порядки 3 нм, так і і ввиді "смужок" такої ж товщини з шириною 20-60 нм.

Для отримання нановолокон і гарматних структур з деяких неметалічних з'єднань, наприклад CaF_2 , використовують підкладки з кремнію. Для отримання сходинок пластину кремнію нагрівають вище 1250 і швидко охолоджують; потім слідує тривалий відпал при 850 °C і повільне охолодження. Ступінчаста підкладка з кремнію і "мушки" показані на Рис. 4.3

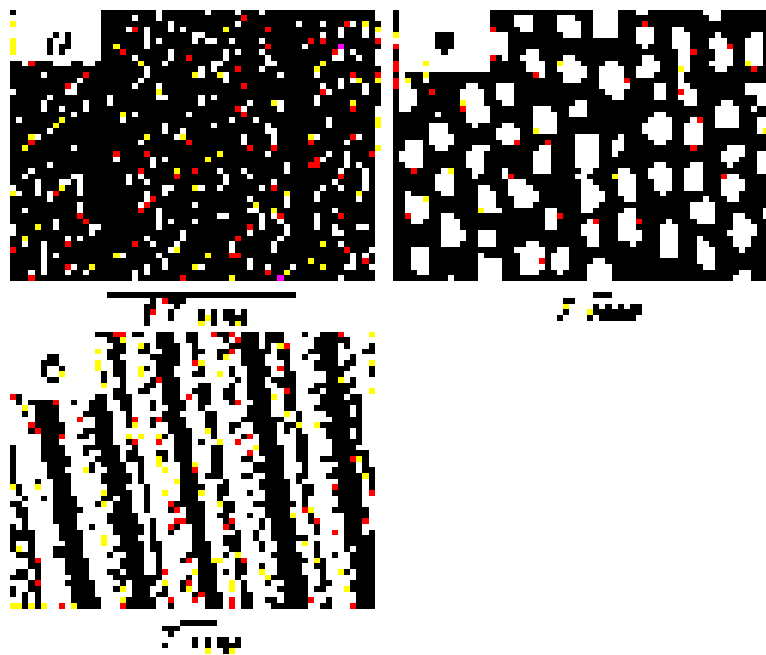


Рис. 4.3. Нановолокна і наночастки із CaF_2 :
 а – ступінчаста підкладка з кремнію $\cdot 10^6$, б – волокна $\cdot 10^6$,
 в – наночастки $\cdot 3 \cdot 10^6$

Для отримання нанопроволок з напівпровідників, наприклад із сплаву InGaAs, використовуються методи селективної епітаксії. Проволока формується на "гребінці" підкладки між двома епітаксціальними шарами. Можливе отримання як прутків, так і проволікав типа прутков-"мушка"-пруток ("Wire-Dot-Wire") (рис.4.4).

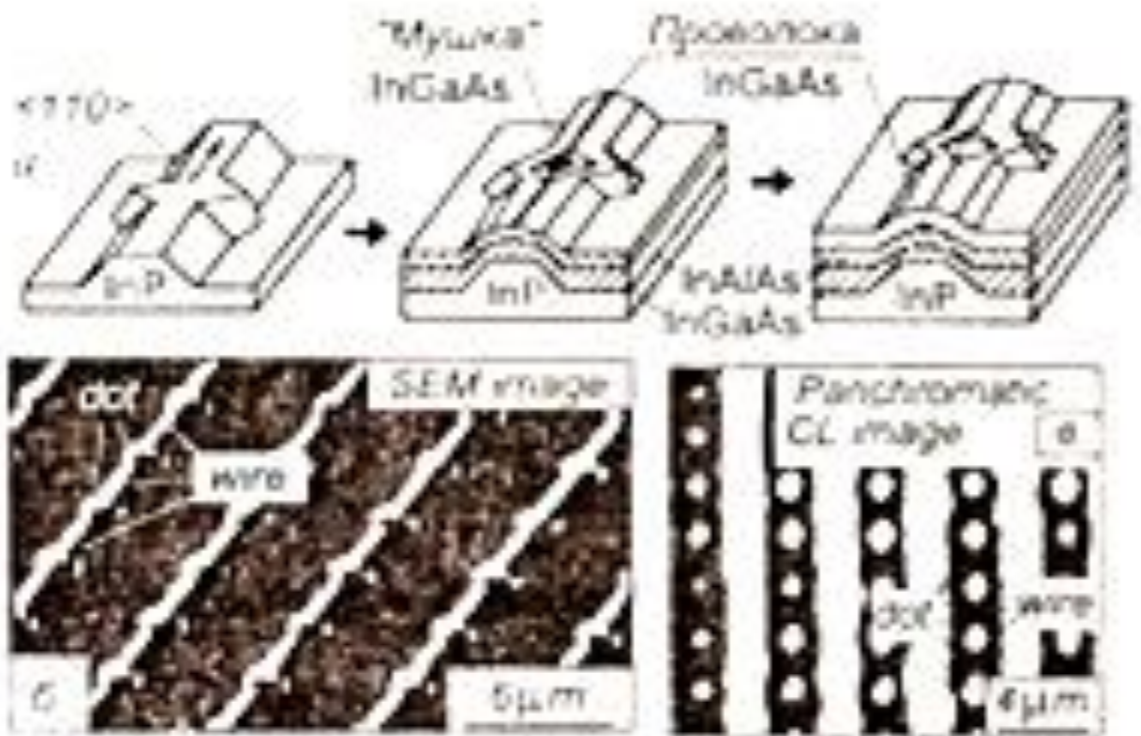


Рис. 4.4 Формування нанопроволоки

Нановолокна на основі кремнію і германію. Нановолокна (нанодроту) кремнію в ізоляційній оболонці з SiO_2 , а також нановолокна германію привертають останніми роками увагу як матеріал для електронних наноприладів. Для їх отримання були опробовані різні способи, включаючи фотолітографію, техніку трукції і т.п. Найперспективнішим виявився метод лазерного опромінювання мішеней з сумішшю $\text{Si} + \text{SiO}_2$, $\text{Si} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ge} + \text{SiO}_2$, $\text{Ge} + \text{GeO}$, по відомій схемі ПЖТ.

У зоні опромінювання йдуть реакції з утворенням летючих монооксидів SiO і GeO : $\text{Si} + \text{SiO}_2 = 2\text{SiO}$, $\text{Si} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{SiO} + 2\text{FeO}$, $\text{Ge} + \text{SiO}_2 = \text{SiO} + \text{GeO}$, $\text{Ge} + \text{GeO}_2 = 2\text{GeO}$. Струмом аргону монооксиди переносяться в холодну зону, де на холодних підкладках розкладаються по реакціях $2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}_2$ і $2\text{GeO} = \text{Ge} + \text{GeO}$. Схема установки і процесу показані на рис.4.5, поз *a*, надріт кремнію про оболонку з SiO_2 .

Діаметр волокон кремнію складає стабільно близько 10 нм, а у волокон германію - коливається від 16 до 370 нм.

Цим же методом лазерного опромінювання одержані також нанотрубки з Si_3N_4 . Повідомляється і про можливість отримання нановолокон з кремнію і SiC при високотемпературному карботермічному відновленні ксерогелей SiO_2 . Незвичайні тривимірні наноутворення у вигляді сіток з SiO_3 , "копер" з "наноквіток", були одержані нагрівом суміші $\text{SiC} + \text{Co}$ при 1500°C в атмосфері $\text{Ar} + \text{C}$ протягом 30 хв. (рис. 4.6, поз. *a*) і за тих же умов в атмосфері чистого C .

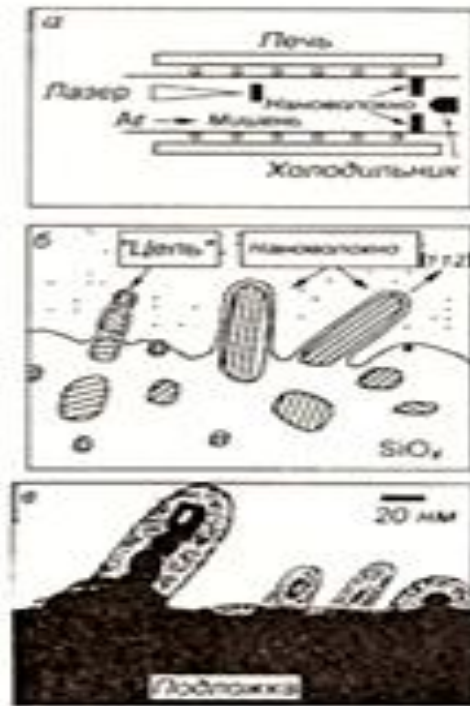


Рис. 4.5 Отримання нанодроту кремнію в оболонці з SiO_2 :
 а – схема установки; б – схема початку росту нанодроту;
 в – фотографія (скануючий електронний мікроскоп) початку
 росту волокну $\times 1,5 \cdot 10^5$

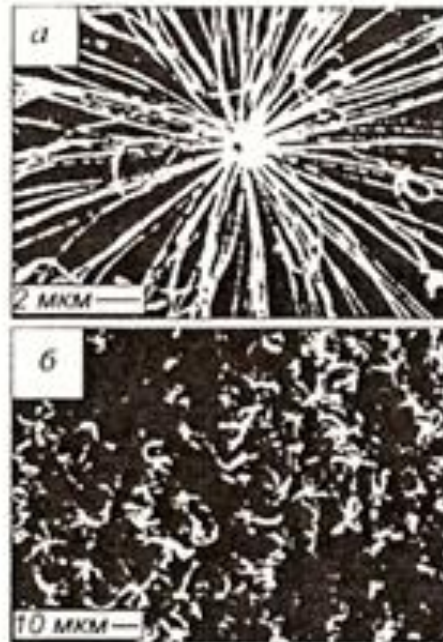


Рис. 4.6. Тривимірні утворення із нановолокон SiO_2 :
 а – волокна SiO_2 ростуть із часток, багатих кобальтом;
 б – плівка – «килим» із «наноквіток»

Також при 1500 °C в атмосфері Ar + C при нагріванні суміші SiC + Fe були одержані нановолокна SiC в оболонці з SiOx (рис.4.7).



Рис. 4.7 Нановолокна SiC:
а – в оболонці із SiC, $\times 2500$; б – будова волокна SiC, $\times 2 \cdot 10^6$

Відмічено, що при використуванні якості підкладок таких матеріалів, як MoS₂, WS₂, BN, C/BN/C і CN, стає можливим одержувати порожнисті (фуллеренодобні) комірчасті матеріали, а також нанотрубки, в т.ч. заповнені металами і іншими речовинами. В цілому для нанопрутків на кремнемістячий основі термічні процеси з участю металевих каталізаторів і технологій ПЖТ розглядаються як якнайкращі з погляду контролю процесу і управління їм.

4.3. Застосування наноматеріалів

В останнє десятиліття відзначаються дуже більші успіхи у вивченні *напівпровідникових наноматеріалів* — об'єктів і пристроїв, що мають розміри ~ 10 нм. Уже створені так звані одноелектронні транзистори. Активні області напівпровідника, які використовуються в таких приладах, складаються із кластерів з розмірами 1-2 нм або являють собою металеві колоїдні системи із двовимірним газом електронів.

На рис.4.8 приводиться схема, що ілюструє велике значення наноструктурованих напівпровідників для сучасної й перспективної техніки. Крім перетворювачів частоти ($\nu > \nu'$), наноструктурні тонкі плівки підвищують ефективність сонячних батарей, використовуються у

фотокаталізі, у тому числі перспективні в пристроях очищення води й повітря.

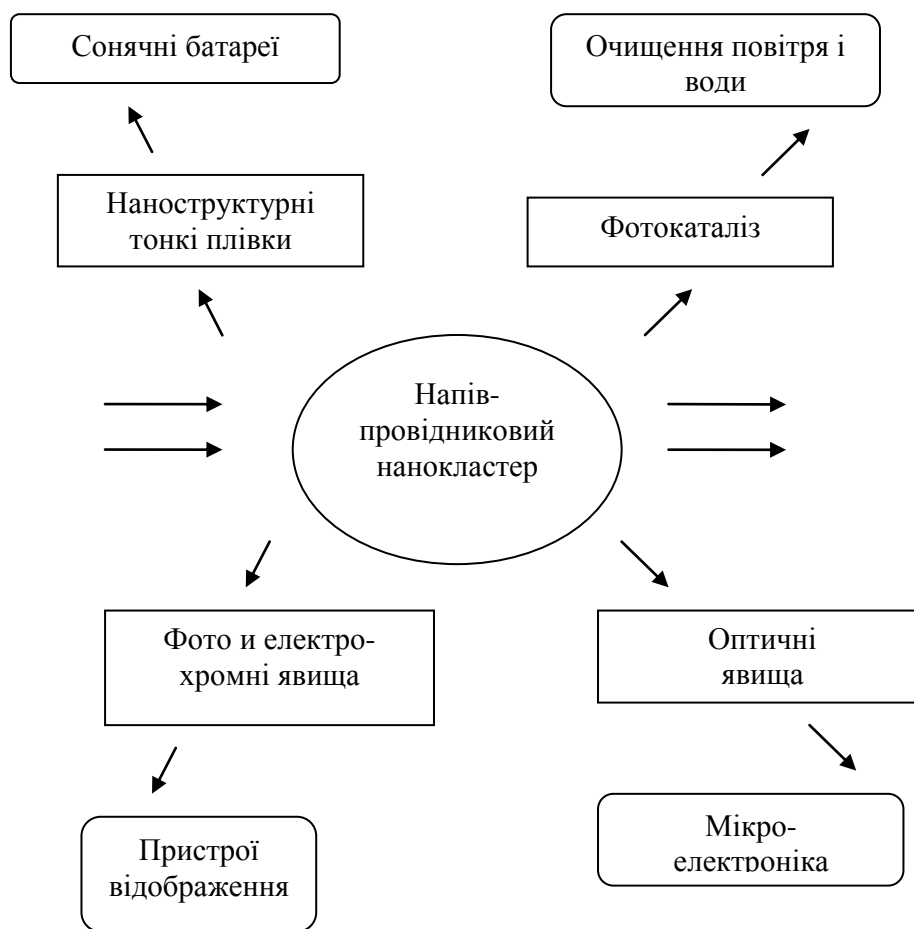


Рис. 4.8. Основні напрямки досліджень і застосувань нанотехнологій в області напівпровідників

Однак найбільш розроблені застосування наноструктурних напівпровідників в оптоелектроніці й приладобудуванні. Це середовища, що реєструють, із цифровою обробкою інформації й різні пристрої відображення інформації. Оптичні явища в наноструктурах унікальні, і хоча фізичним властивостям і застосуванню цих матеріалів буде присвячений спеціальний випуск даного навчального посібника, тут же приводяться деякі найбільш вражаючі результати дослідження таких структур.

На рис.4.9 пояснюється, яким образом змінюється квантовий стан електронів при зменшенні розмірів напівпровідника. Як відомо, електрон може бути представлений хвилею, описуваною відповідною хвильовою функцією. Поширення цієї хвилі в нанорозмірних структурах визначається ефектами, пов'язаними із квантовим обмеженням, інтерференцією й можливістю тунелювання через потенційні бар'єри. Якщо електрон попадає в кристал, розмір якого L обмежений принаймні в одному напрямку й по своїй величині зрівняємо з довжиною електронної хвилі λ_e , те в цьому

напрямку можливе поширення тільки хвиль із довжиною, кратної геометричним розмірам структури. Дозволені значення хвильового вектора k для цього напрямку задаються співвідношенням $k = 2\pi/\lambda_3 = n\pi/\lambda_3$ ($n = 1, 2, 3\dots$). Т. е. на довжині L повинне укладатися ціле число напівхвиль електронної хвилі $L = n\lambda_3/2$. Для відповідних електронів це означає, що вони можуть мати тільки певні фіксовані значення енергії, тобто має місце додаткове квантування енергетичного спектра електронів.

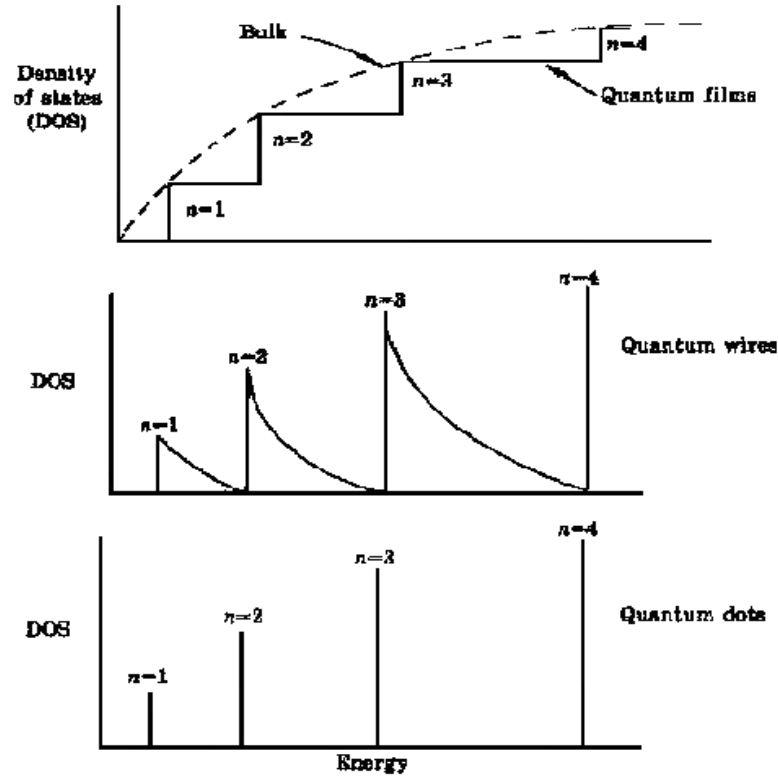


Рис. 4.9. Вплив розмірності на квантування n станів електронної щільності: *пунктирна* крива — (bulk), об'ємний матеріал, 3D (тривимірний); *східчаста* крива — (quantum film) квантові площини, 2D (двомірний); *пиків* — квантові проведення — (quantum wire), 1D (одномірні); *лінії* — квантові крапки — (quantum dots), 0D (нульмірні).

Запірання електрону з ефективною масою m приводить, відповідно до принципу невизначеності, до збільшення його імпульсу на величину $\hbar\pi/L$. Відповідно збільшується й кінетична енергія електрона. Таким чином, квантове обмеження приводить до збільшення мінімальної енергії замкненого електрону й додатковому квантуванню енергетичних рівнів, що відповідають його збудженому стану. Це приводить до того, що електронні властивості нанорозмірних структур істотно відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів, з якого вони зроблені.

Щільність станів в енергетичній зоні електронів в об'ємному (тривимірному, 3 D-напівпровіднику) змінюється при зростанні енергії квазибезперервно. Однак у тонких шарах (у двомірному 2 D-напівпровіднику) по одному з розмірів виникає обмеження й відбувається квантування, що

істотно впливає на розподіл щільності — воно стає «східчастим». Ці властивості давно знаходять широке застосування у СВЧ приладах, тому що дозволяють значно підвищити рухливість носіїв заряду в напівпровідниках.

У квазиодномірних наноструктурах (1 D-напівпровідник) квантування відбувається по двох розмірах, що вже дуже істотно змінює енергетичний спектр. Одномірні наноструктури («квантові проведення» або «квантові нитки») також є основою ряду сучасних напівпровідникових приладів. Найбільше «катастрофічне» зміна енергетичного спектра досягається при обмеженні розмірів напівпровідника у всіх трьох вимірах - у так званих «квантових крапках». У результаті, наприклад, кремній здатний стати основою новітніх лазерних приладів, на ньому також реалізовані досвідчені макети одноелектронного транзистору або одноелектронної пам'яті ЕОМ (рис.4.10). Важливою квантовою властивістю електронів є їхня здатність проникати через перешкоду навіть у випадках, коли їхня енергія нижче потенційного бар'єра, що відповідає даній перешкоді. Квантове обмеження, проявляючись у нанорозмірних структурах, впливає й на тунелювання через потенційні бар'єри. Одним із проявів квантового обмеження є одноелектронне тунелювання.

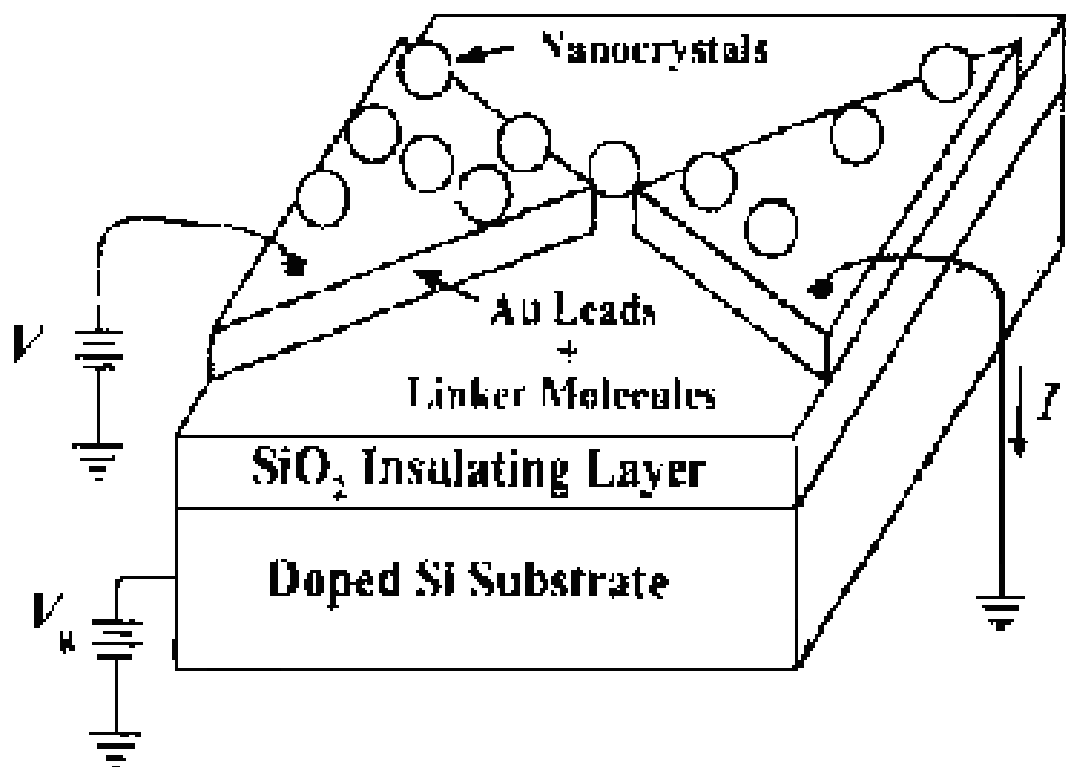


Рис. 4.10. Діаграма одноелектронного тунельного пристрою.

Додаючи потенціал V_g на затвор, можна управляти тунелюванням електронів по черзі. Nanocrystals - нанокристали; Au leads - золотий провідник; (initiating layer - ізолюючий шар; doped Si substrate - легована кремнієва підложка).

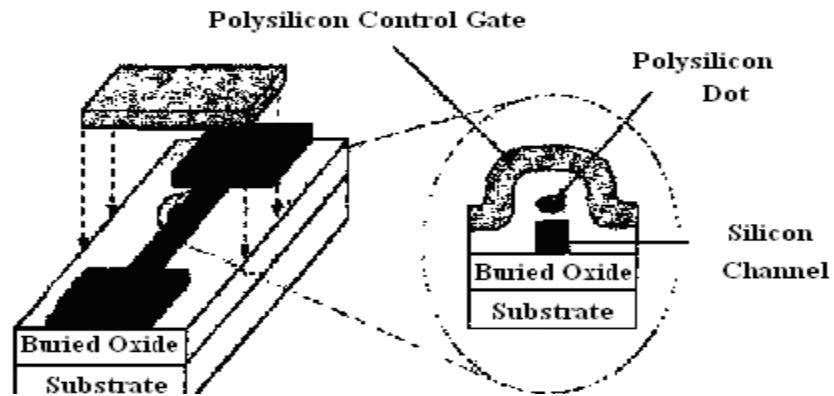


Рис. 4.11. Схематичне зображення пристрою одноелектронної пам'яті на полікремнієвому намочуванні (Dot) при перемиканні порога затвора (polysilicon - полікремній; substrate - підложка; buried oxide - схований оксид кремнію; silicon channel - кремнієвий канал).

1. У тунельній структурі, наприклад, типу метал-діелектрик-метал, при додатку напруги на границі метал-діелектрик накопичується заряд, і при певній його величині відбувається відрив і тунелювання через діелектрик одного електрона. Після акту тунелювання система вертається в первісний стан. При збереженні зовнішнього прикладеної напруги все повторюється знову. Таким чином, перенос заряду в такій структурі відбувається порціями, рівними заряду одного електрона.

2. Склоподібні *аморфні металеві сплави*, у тому числі магнітні, відомі порівняно давно. У цей час більше детально вивчаються фізичні основи формування в них аморфного й нанокристалевого станів. Нанокристалеві феромагнітні сплави є чудовими магнітно-м'якими матеріалами з низькими значеннями коерцитивної сили й з надвисокою магнітною проникністю. Перспективи застосування магнітних наноматеріалів зростають: недавно було відкрите явище «гігантського» *магнітоопіру* в різних твердотілих середовищах. На їхній основі очікується створення «довільне» (*random*) розподіленої пам'яті на жорстких дисках із щільністю запису порядку 10^{11} - 10^{12} біт/см².

3. Компактований макроскопічний об'ємний матеріал, що має свержмілкозернову або нанокристалеву структуру, здобуває цілий ряд властивостей, які важко одержати в матеріалах зі звичайною полікристалічною структурою. Прикладом можуть служити матеріали, які використовуються при виготовленні лопаток газових турбін. Використання жароміцних нанокристалевих сплавів дозволяє підвищити зносостійкість і ударну в'язкість виготовлених деталей. Тому керамічні наноматеріали широко застосовуються для виготовлення деталей, що працюють в умовах високих температур, циклічних термічних навантажень і агресивних середовищ.

4. Нанокераміка на основі гідроксиапатиту є біосумісною і використовується для штучних суглобів у медицині, а також у стоматології.

У цей час ведуться широкі дослідження в області застосування фуллеренів. Відкриті в результаті чисто фізичних досліджень, вони стали привертати увагу не тільки фізиків, але й хіміків, енергетиків, матеріалознавців, медиків і біологів. Очікується, що дослідження в цій області приведуть до якісно нових результатів глобального масштабу, так само як це було на початку 50-х років, коли почалося широке використання напівпровідників, що стали основою розвитку інформаційних технологій.

6. Значний інтерес для практики представляють замкнуті (ендоедральні) комплекси рідкоземельних елементів, таких як тербій, гадоліній, диспрозій, що володіють більшими магнітними моментами (7-10 μ_B). Фуллерен, усередині якого розташований такий атом, повинен мати властивості магнітного диполя, орієнтацією якого можна управляти зовнішнім магнітним полем. Такі комплекси можуть бути основою для створення запам'ятовувального середовища з надвисокою інформаційною щільністю. У цей час досліджуються також можливості використання фуллеренів в електроніці. Найбільша міжнародна промислова корпорація «Мицубісі» початку використовувати фуллерени як основу для виробництва акумуляторних батарей, принцип дії яких заснований на реакції приєднання водню, подібно тому, як це відбувається в металогідридних нікелевих акумуляторах. Відмінність полягає в тому, що акумулятори на основі фуллеренів здатні запасати приблизно в 5 разів більша кількість водню й їхня ємність в 5 разів більше. Крім того, батареї на фуллерено-подібних матеріалах характеризуються малою питомою вагою, а також високою екологічною й санітарною безпекою. Планується широке використання таких акумуляторів для харчування персональних комп'ютерів, слухових апаратів і пристроїв стимулювання роботи серця.

7. Ведуться також роботи із проблеми використання фуллеренів у біології, медицині й фармакології. Одні із труднощів — створення водорозчинних нетоксичних з'єднань фуллеренів, які могли б уводитися в організм людини й доставлятися кров'ю в орган, що підлягає терапевтичному впливу. Одне з перших з'єднань такого роду синтезовано на основі дифенетиламіносакцинїта й активно використовується в медико-біологічних експериментах з фуллеренами. За допомогою ультразвуку створені молекулярно-колоїдні суспензії води й молекул C_{60} , де фуллерени перебувають у вигляді кластерів, що містять 30 і більше молекул фуллеренів, або у вигляді кристаликів фуллерїта розміром 2-3 нм. Така водокластерна суміш стійка й може існувати тривалий час (більше року). Обговорюються проблеми створення протиракових медичних препаратів на основі водорозчинних ендоедральних з'єднань фуллеренів з радіоактивними ізотопами.

8. В 1991 р. науковий світ довідався про можливість синтезу вуглецю [нанотрубок — тонких протяжних ниток, що володіють незвичайними електричними й механічними властивостями]. Міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. Внутрішня поверхня нанотрубок настільки велика, що з'явилася можливість створення структур з питомою поверхнею $500 \text{ м}^2/\text{м}$. Макет вуглецевої нанотрубки показаний на рис.4.12.

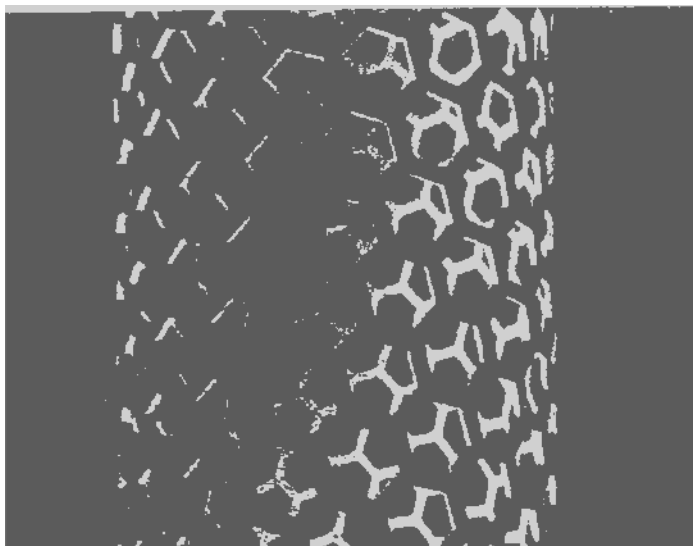


Рис. 4.12. Схематичне подання одношарової вуглецевої нанотрубки циліндричної структури.

9. До матеріалів, що представляють інтерес для вивчення фізичних основ матеріалознавства ставляться також *з'єднання зі змінною валентністю й з'єднання з важкими електронами*. У них спостерігаються цікаві (незвичайні) фізичні явища, вивчення яких повинне сприяти з'ясуванню механізмів переносу заряду, високотемпературної надпровідності, уточненню границь застосовності зонної теорії твердого тіла й ін. Фізика цих явищ вивчається.

10. Система безладно розподілених тонкодисперсних металевих часток у діелектричній матриці може служити як поглинач електромагнітних хвиль. В оптику рентгенівського або ультрафіолетового діапазону використовуються спеціальні дзеркала з багатшаровими покриттями, які складаються із шарів, що чергуються, елементів з великою й малою щільністю, наприклад, вольфраму й вуглецю. Шари являють собою гладкі на атомному рівні поверхні й загальна товщина двох шарів менше 1 мкм.

11. Діелектричні (у тому числі - сегнетоелектричні) наноструктури вже знаходять широке застосування в пристроях пам'яті ЕОМ і в різного роду сенсорах. Застосовуючи нанотехнології реалізовані, наприклад, матричні піроелектричні сенсори, які мають високу чутливість і не вимагають охолодження (рис. 4.13). На квадратному дюймі кремнієвої

підложки іноді розміщують більше ста тисяч сегнетоелектричних елементів таких сенсорів.

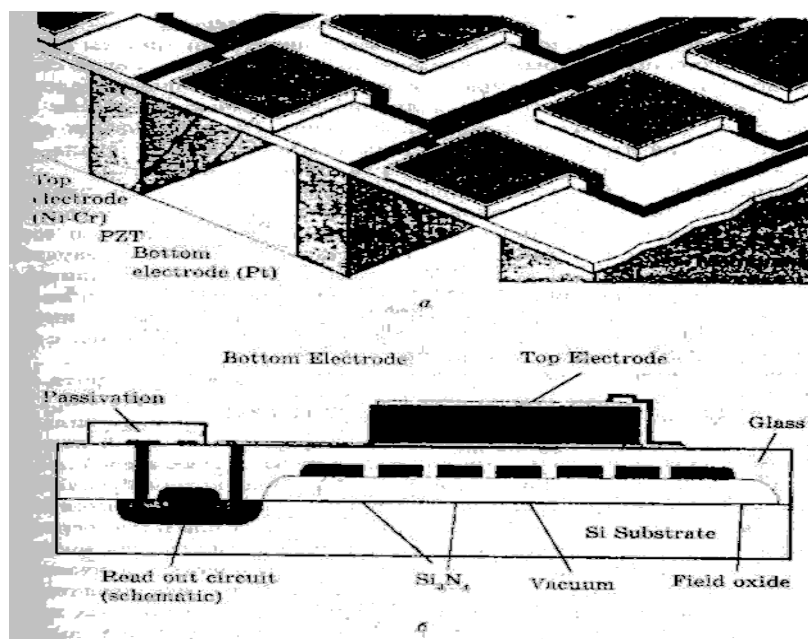


Рис. 4.13. Технологія реалізації матричного сенсора на самополяризованій піроелектричеської плівці: *a* — «мікромашинінг» на кремнієвій підложці (top electrode — верхній електрод, bottom electrode — нижній електрод; *б* — складання сенсора разом з електронною схемою аналізу сигів (passivation — пасивація, glass — стік, read out circuit — ланцюг, що зчитує, substrate - підложка)

4.4. Вплив умов на одержання нанокристалічних порошоків

Для створення біоімплантатів на основі ZrCb необхідні керамічні матеріали зі стабільною структурою й високими значеннями міцності при вигині й критичному коефіцієнті в'язкості руйнування. Відомо, що матеріали на основі ZrO_2 у системі ZrO_2 — Y_2O_3 , що характеризуються високими механічними властивостями, піддані низькотемпературному "старінню" у вологому середовищі. Це обмежує їхнє застосування для створення нових видів біоімплантатів. Стійкість до низькотемпературного "старіння" цих матеріалів підвищується при частковій заміні B_2O_3 на CeO_2 . Основну роль у досягненні необхідного комплексу властивостей грає ефект трансформаційного зміцнення. Головною вимогою технології одержання трансформаційно-зміцненої кераміки є формування безпористої дрібнозернистої структури, що складає із зерен діоксиду цирконію тетрагональної модифікації (Т-ZrCb), які здатні до фазового переходу під дією прикладеної напруги. При використанні нанокристалічних порошоків на основі ZrCb як вихідні матеріали для створення біоімплантатів виникають проблеми, які пов'язані із впливом розмірного ефекту й стійкістю мікроструктури

в процесі експлуатації. Зі зменшенням розміру структурних тридцятилітніх зростає кількість поверхонь розділу, властивості яких можуть бути іншими, чим у більше грубозернистих керамічних матеріалів .

Ціль сучасного дослідження — встановити особливості процесів консолідації нанокристалічного порошку складає $95 \text{ ZrO}_2\text{—}2\text{CeO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3$ залежно від умов обробки.

Синтез вихідного порошку гідротермальним методом детально описаний у роботі . Обробку суспензії після декантації проводили в ході операцій сушіння, розмелу в ізопропиловому спирті (ІПС), випалу в різній послідовності.

Порошки ущільнювали методами холодного одноосьового пресування (ХП) і холодного пресування з наступним холодним ізостатичним пресуванням (ХІП) .

Розмір первинних часток у порошку П1 майже вдвічі менше, ніж у порошках П2 -ПЗ-1. Розмір первинних часток цих порошоків практично однаковий. Порошки "м'яко" агломеровані, тобто агломерати утворилися під дією сил Ван дер Ваальса й можуть бути легко зруйновані під впливом зовнішнього навантаження. Фактор агломерації (відношення середнього розміру агрегатів до середнього розміру часток) змінюється від 1000 у порошку П1 до -360 у порошоків П2, П2-1 і 260 у ПЗ, ПЗ-1.

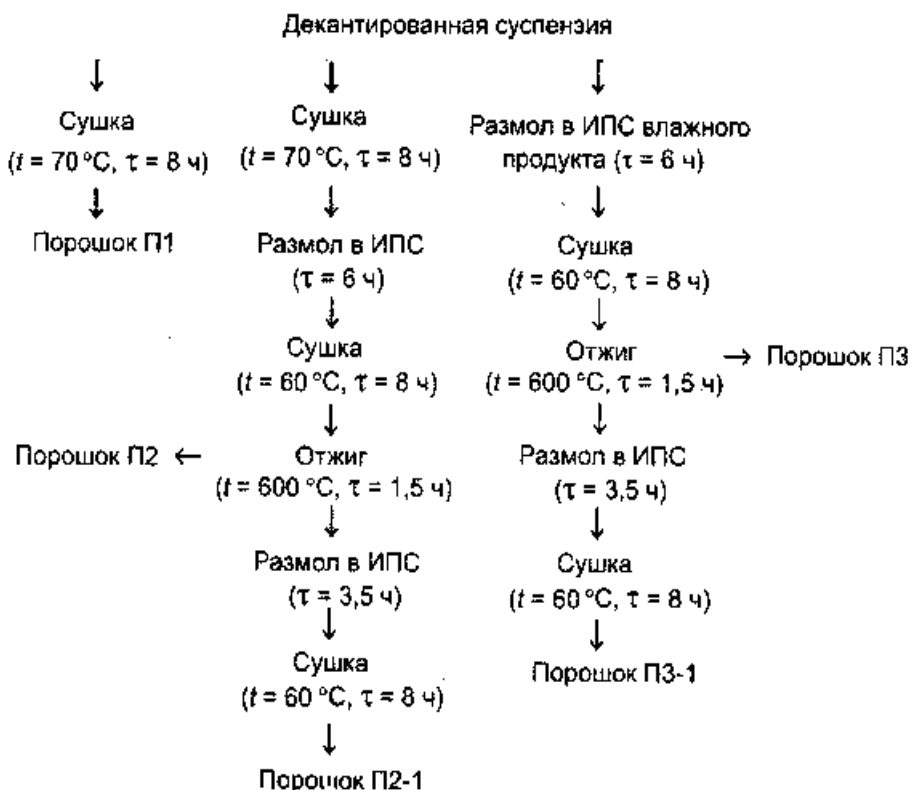


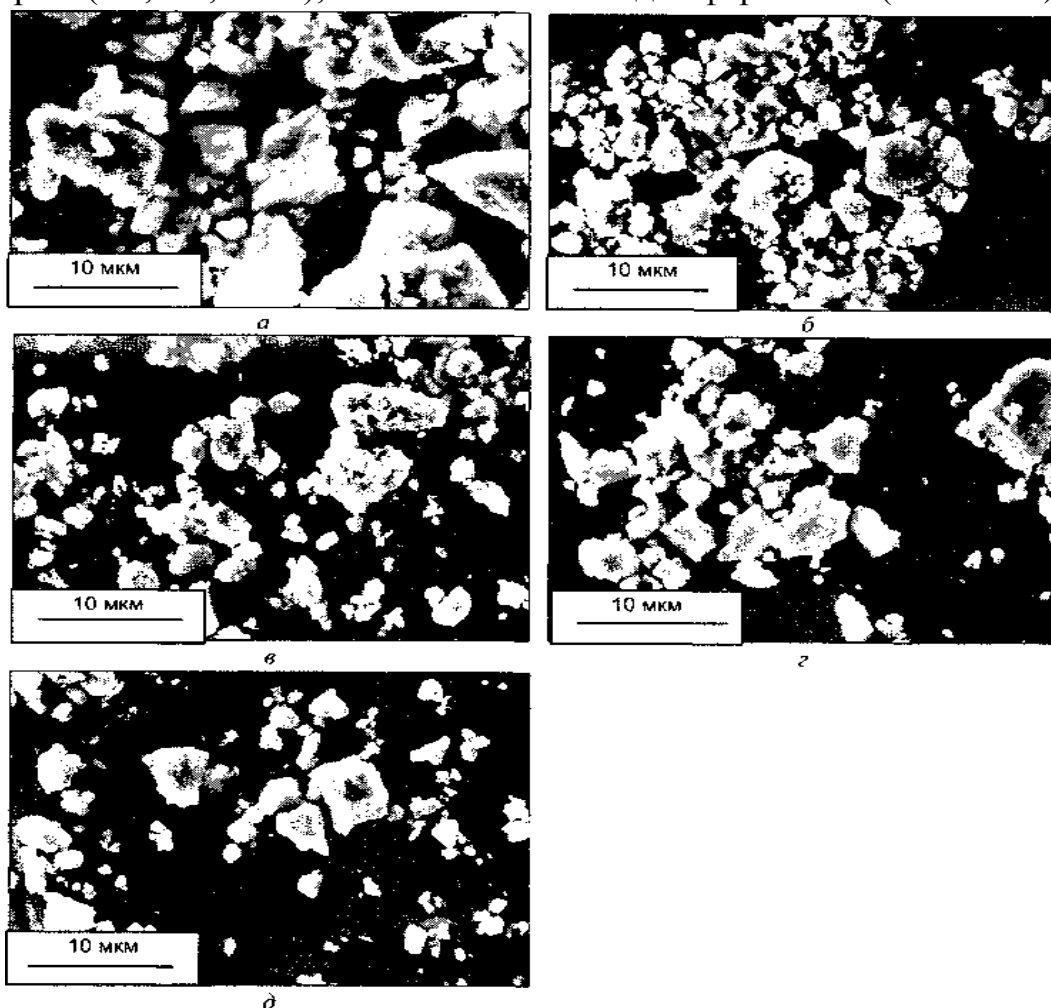
Рис. 4.14. Схема обробки декантированной суспензії, отриманої при гідротермальном розкладанні в процесі синтезу порошку $95 \text{ ZrO}_2\text{—}2 \text{ CeO}_2\text{—}3 \text{ Y}_2\text{O}_3$

У нанокристалічних порошках на основі ZrO_2 утвориться кілька типів агломератів. Агломерати першого порядку (розміром до 100 нм) формуються з первинних часток під час синтезу при прожарюванні, агломерати другого порядку - у ході наступної обробки попередніх агломератів (вони досягають розміру 20 напівтемних, середній розмір - 4,4 напівтемних).

У порошку П1 при сушінні утворилися досить великі (до 10 напівтемних) агломерати другого порядку неправильної, кутастої форми (рис. 4.15, а). Подібні агломерати, але меншого розміру (до 5 напівтемних, одиничні — до 10 напівтемних) утворилися в порошку П3 (рис. 4.15, з). Після додаткового розмелу в пропиловому спирті (ПРС) агломерати розміром більше 10 напівтемних не виявлені (рис. 4.15, д). У порошку П2 сформувалися агломерати округлої форми (рис. 4.15, б) розміром до 5 напівтемних. Після додаткового розмелу в ПРС розмір агломератів зменшився, хоча одиничні як і раніше досягали 7 напівтемних (рис. 4.15, в).

Аналіз зміни морфології порошоків П1-П3-1 показує, що порошки П3 і П3-1 "успадкували" агрегатний стан порошку П1, незважаючи на додаткову технологічну обробку.

Можна вважати, що перед пресуванням утворилися дві системи агломерованих порошоків: в одній утримувалися агломерати неправильної форми (П1, П3, П3-1), а в іншій - близькі до сферичного (П2 і П2-1).



Пр
ийнято,
що
теоретич
на
щільніст
ь
спеченог
о
матеріал
у на
основі
 ZrO_2
дорівнює
6,03
г/см³.
Після
ХП
відносна
щільніст
ь
пресовок

Рис. 4.15 Морфологія отриманих нанокристалічних порошоків $95 ZrO_2-2 PO_2-3 V_2O_3$ після різних режимів обробки суспензії

з порошків Ш, П2-1 і ПЗ-1 практично однакова (0,40—0,41), а відносна щільність пресовок з порошків П2 і ПЗ — трохи нижче (0,34 і 0,37 відповідно). Після видалення пластифікатора відносна щільність зразка з порошку Ш незначно підвищується («5%»), а відносна щільність зразків з П2 - ПЗ-1 зменшується, і її значення рівні 0,33—0,32. Після видалення пластифікатора всі зразки мали однаковий фазовий состав — F-ZrO₂.

Послу ХІІ при 60 МПа відносна щільність заготівель підвищується на 5% і досягає 0,39-0,49, а після ХІІІ при 120 МПа - на 6-8% і досягає 0,4-0,5, залежно від умов обробки вихідних порошків. Максимальної відносної щільності (0,49 і 0,5) досягають заготівлі з порошку Ш, що зберіг активність, закладену на стадії одержання. Очевидно, при ХІІ основні структурні зміни в зразках (перегрупування, заповнення порожнеч, руйнування окремих тридцятилітніх відбуваються на рівні агломератів другого порядку. Після ХІІІ структурні зміни в зразках переходять на рівень агломератів, що залишилися, першого порядку. Це визначає розвиток структури зразків при ХІІІ, видаленні пластифікатора й спіканні.

Утворені у порошку П1 після сушіння великі агломерати другого порядку являють собою, очевидно, однорідні блокові утворення з рівномірно розподіленою пористістю. При ХІІ ці утворення почасти деформуються й утворюють своєрідний каркас, вільні ділянки в якому заповнені більше дисперсними й активними частками порошку (агломерати першого порядку) (рис.4.16, а).

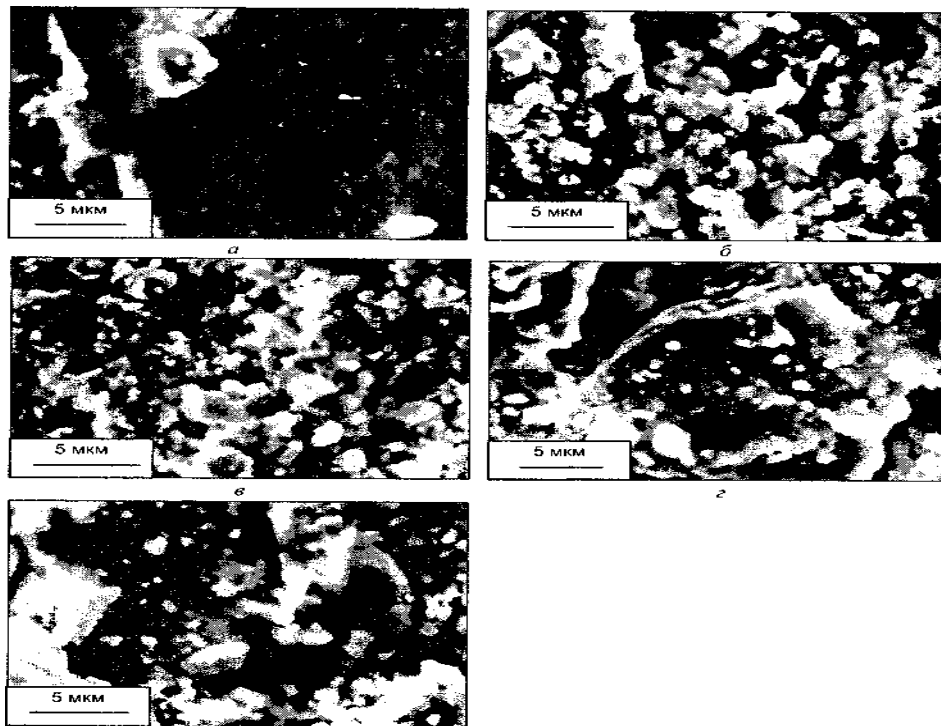


Рис. 4.16. Фрактограми зразків після ХІІ і видалу пластифікатора при 700⁰

Під час випалу при 1300 °С ці блоки спікаються до максимальної щільності, тому що не містять аномально більших пор, тріщин, дефектів, що перешкоджають спіканню. У той же час ділянки між цими блоками, заповнені менш щільними агломератами, які складаються з окремих, не зв'язаних між собою агрегатів, спікаються з утворенням пухкої й пористої, начебто спіненої, структури (рис. 4.17, *a*). Слід зазначити, що порошок Ш не піддавався додатковому технологічному переділу й найбільшою мірою зберіг активність, закладену при його одержанні. Тому процеси спікання в цьому зразку протікають найбільше інтенсивно, що приводить до зонального відокремлення. У результаті цього формуються ділянки зі спрямованою кристалізацією (рис. 4.17, *a*), а відносна щільність зразка залишається невисокою.

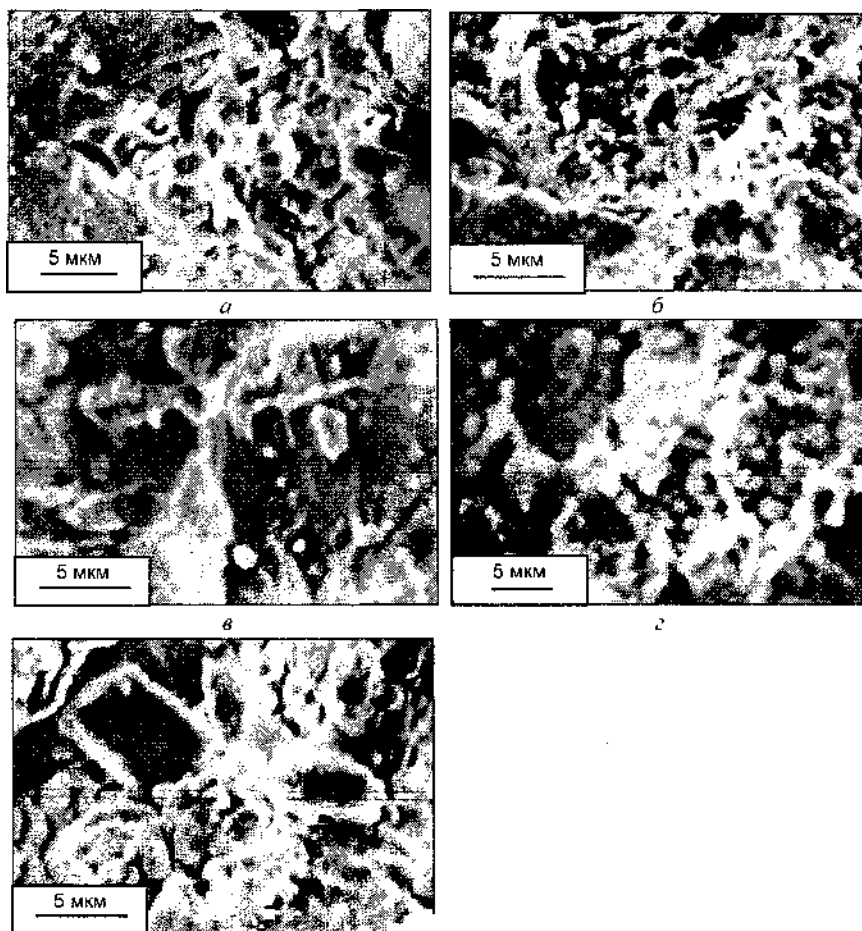


Рис. 4.17 Фрактограми зразків після ХП і спікання при 1300 °С

Петрографія підтверджує неоднозначність процесів, що відбуваються в цьому зразку. Зафіксовано безбарвні, оптично прозорі ділянки двох типів, що складаються з анізотропних зерен розміром менш 1—2 напівтемних і направлено закристалізованих зерен, розмір яких перебуває за межами розв'язної здатності оптичного мікроскопа (<1 напівтемних). Про це свідчить хвилясте вгасання цих ділянок. По даним РФА, після спікання в зразку сформувався тетрагональний твердий розчин на основі ZrO_2 (Т-ZrCb).

Порошок П2, отриманий з висушеної вихідної суспензії в процесі розмелу в ППС, усереднюється. Великі скупчення часток, що утворилися під час видалення води, легко руйнуються з утворенням більше однорідних і більше дрібних агломератів часток. Ці утворення, що втримуються, очевидно, слабкими силами зчеплення, формують агломерати з округлими згладженими краями, які зберігають свою морфологію після випалу при 600 °С и ХП із наступним видаленням пластифікатора при 700 °С, що є характерною рисою порошку П2 (рис. 4.16, б). Прикладене при ХП тиск (40 МПа) недостатньо для руйнування вже сформованих міцних агломератів. Спінання такої заготівлі приводить до формування пористої структури, що складає із зернистих сферолітів, розділених пухкими ділянками (рис. 4.17, б). Можна вважати, що в зразку з порошку П2 зміни структури відбуваються типологічно безупинно й супроводжуються фазовим переходом F-ZrO₂ - T-ZrCb.

Інтенсивний розмел порошку П2 в ППС послужив випалу при 600 °С руйнує спечені округлі агломерати. Отриманий порошок П2-1 після сушіння містить агломерати, подібні порошку П2 тільки за формою, але не по "прочносним" характеристиках. Мікроструктура заготівлі із цього порошку після ХП і видалення пластифікатора (рис. 4.16, в) подібна до структури заготівлі, отриманої з порошку П2 (рис. 4.16, б), а мікроструктура спеченого зразка з порошку П2-1 (рис. 4.17, в) дуже відрізняється від мікроструктури зразка з порошку П2 (рис. 4.17, б): утвориться спечений матеріал з ніздрюватим зламом, не утримуючих каркасних утворень, характерних для П2. У цьому випадку спінання також супроводжується фазовим переходом F-ZrCb -> T-ZrCb, але з'являються сліди й M-ZrCb.

На відміну від порошку П2 порошок П3 складається з добре усереднених (у результаті розмелу в ППС) часток, які в результаті адгезії утворять однорідні ділянки матеріалу, аналогічні отриманим у порошку Ш після сушіння (мал. 4.16, г). Відпалений при 600 °С порошок почасти спікається й, очевидно, більшою мірою, чим П2. Однак після ХП і спінання при 1300 °С у матеріалі із цього порошку виявлені ділянки із хвилястим вигасанням, структура яких подібна до ділянок у зразку з порошку П1.

Інтенсивним мливом порошку П3 в ППС отриманий порошок П3-1, що складається з осколків щільних блоків, які є, очевидно, центрами формування агломератів. Після ХП і спінання при 1300 °С формується гетерогенна мікроструктура, що складається з окремих спечених, очевидно, безпористих блоків і менш щільних утворень (рис. 4.16, д; 4.17, д). У цілому ця мікроструктура дуже нагадує структуру матеріалу з порошку Ш, але в той же час для неї характерні деякі особливості структури матеріалу з порошку П2-1. При спінанні в зразку з порошку П3 відбувається фазовий перехід F-ZrO₂ - T-ZrO₂, а в зразку з порошку П3-1 — перехід F-ZrO₂ —> T-ZrO₂ + сліди M-ZrO₂. Таким чином, встановлений подібний характер розвитку мікроструктури в зразках з порошків Ш, П3, П3-1 після холодного одноосьового пресування й спінання. Максимальної відносної щільності (0,87) досягає зразок з порошку Ш. Значення відносної щільності зразків з порошків П2 і П2-1 менше на 6-7%, а з порошків П3 і П3-1 — на 9% у

порівнянні зі зразком з порошку П1. Після спікання об'ємна усадка зразка з порошку П1 становить 52%, у зразків з порошків П2 -ПЗ-1 вона перебуває в межах 60%.

На рис. 4.17, *а* видно, що після ХП при 60 МПа зразок з порошку П1 складається з "дрібнозернистої" матриці, у якій розташовані великі, розміром до 50 напівтемних, утворення. Очевидно, при ХП у цьому зразку формуються щільні ділянки, по границях яких розташовуються більше дисперсні виділення. Петрографічні дослідження показали, що на окремих ділянках зразка спостерігається хвилясте вгасання, що йде в різних напрямках. Це свідчить про хаотичну кристалізацію в зразку й побічно - про його неоднорідність. Цікаво відзначити, що за результатами петрографії, у зразку встановлене утворення двох фаз - анізотропної й ізотропної. Анізотропна фаза - це може бути $T\text{-ZrO}_2$ або $M\text{-ZrO}_2$, ізотропна - $F\text{-ZrO}_2$. По даним РФА, у зразку ідентифікований тільки $F\text{-ZrO}_2$.

Можна припустити, що в зразку в умовах всебічного стиску при ХП утвориться невелика кількість $M\text{-ZrO}_2$ - фази, термодинамічної стабільної в умовах експерименту.

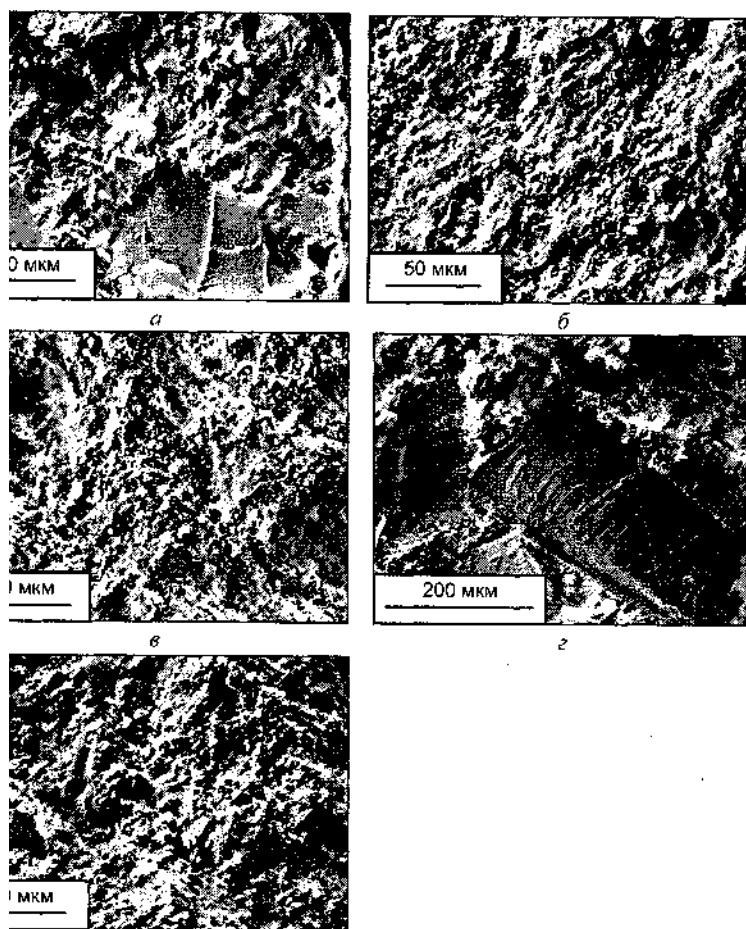


Рис. 4.18. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування

Після ХІІ при 120 МПа (рис. 4.18, *а*) у зразку з порошку П1 різко знижується кількість "дрібнозернистих" ділянок і росте кількість щільна пропресованих зон. Їхній розмір — 100 напівтемних і більше, але на рис. 4.18, *б* видно, що такі великі зони складені з окремих блоків неправильної форми розміром до 50 напівтемних. Петрографічні дослідження показують, що в цьому зразку формуються вже окремі ділянки витягнутої форми, що складаються з анізотропної фази. На окремих ділянках зразка відзначене хвилясте спрямоване вгасання, тобто тут відбулася спрямована кристалізація. За результатами РФА, у цьому зразку також ідентифікований тільки F-ZrO₂.

У зразках з порошків П2 і П2-1 після ХІІ характер зломів відрізняється від зразків з порошку Ш. Видно, що після ХІІ при 60 МПа в зразку з порошку П2 формується досить однорідна структура (рис. 4.17, *б*). За результатами петрографічних досліджень і РФА визначений фазовий состав зразка: F-ZrO₂. При підвищенні тиску ХІІ до 120 МПа в дрібнозернистій матриці утворюються більше щільні ділянки неправильної форми розміром до 50 напівтемних. Тобто в цьому випадку збільшення тиску приводить до порушення однорідності мікроструктури заготовлі з порошку П2 і утворенню невеликої кількості M-ZrO₂ (рис. 4.18, *б*). За результатами РФА, у зразку ідентифіковані F-ZrO₂ і сліди M-ZrO₂.

У зразках з порошку П2-1 після ХІІ при 60 і 120 МПа утвориться досить однорідна мікроструктура: у дрібнозернистій матриці втримуються в незначній кількості більше щільні утворення розміром до 10—15 напівтемних. На рис. 4.17, у видні одиничні утворення, а на рис. 4.18, у їхню кількість збільшується до 10%. В обох зразках у ході петрографічних досліджень в ізотропній матриці знайдена невелика кількість анізотропної, дуже дрібнозернистої фази, а за результатами РФА, ідентифікований тільки F-ZrO₂.

Цікаво відзначити, що розвиток мікроструктури при ХІІ зразків з порошку П3 аналогічно зразкам з порошку Ш (рис. 4.17, *а, г*; 4.18, *а, г*), а з порошків П3-1 — зразкам з П2-1 (рис. 4.16, *в, д*; 4.17, *в, д*). На рис. 4.17, *г* і 4.18, *г* видно, що в зразках з порошку П3 після ХІІ при 60 і 120 МПа утвориться неоднорідна мікроструктура. Аналогічно зразкам з порошку Ш (рис. 4.17, *а*; 4.18, *а*), у дисперсній матриці розташовуються великі (розміром до 400 напівтемних) щільні утворення витягнутої форми (рис. 4.17, *г*). Характер зломів таких щільних областей відрізняється від наведених на рис. 4.17, *а*. Петрографічні дослідження показують, що зразки двофазні: в ізотропній матриці розташовані анізотропні включення. За результатами РФА, ідентифікований тільки F-ZrO₂.

У зразках з порошку П3-1 (рис. 4.17, *д*; 4.18, *д*) утвориться досить однорідна дрібнозерниста мікроструктура, подібна показаній на рис. 4.17, *в*; 4.18, *в*. Основна відмінність полягає в тому, що після ХІІ зразки з порошку П3-1 у П2-1 двофазні: F-ZrO₂ і M-ZrO₂. Це підтверджено петрографічними даними й РФА.

Таким чином, по характері мікроструктури після холодного одноосьового пресування можна виділити дві групи зразків: з порошків Ш, П3 і П3-1; П2 і П2-

1. Процес консолідації усередині кожної групи характеризується подібними закономірностями. Після ХІП градація мікроструктури зразків ускладнюється. У зразках з порошку Ш, що у максимальному ступені зберігає активність, закладену при одержанні, у процесі ХІП утворюються щільно пропресовані ділянки, які за своєю формою нагадують агломерати, що утворилися в процесі сушіння вихідного порошку при 70 °С. Подібна мікроструктура формується й у зразках з порошку ПЗ, що, на відміну від Ш, пройшов стадії усереднюючого млива перед сушінням і випалу при температурі 600 °С. Подібність агрегатного стану вихідних порошків приводить до того, що в процесі ХІП при різних тисках зразки із цих порошків мають подібну структуру, що розвивається топологічно безупинно.

Після ХІП при 60 МПа в зразках з порошків П2, П2-1 і ПЗ-1 утворилася досить однорідна дрібнозерниста структура. Вихідні порошки П2 і П2-1 висушені й розмелені в ІПС, що дозволило уникнути утворення "твердих" агломератів при їх наступному випалі при 600 °С. Крім того, порошки П2-1 і ПЗ-1 після випалу піддали усереднюючому мливу в ІПС. Ця додаткова операція привела до того, що після ХІП при 120 МПа гомогенність мікроструктури зразків з порошків П2-1 і ПЗ-1 збереглася, а в зразку з порошку П2 вона порушилася.

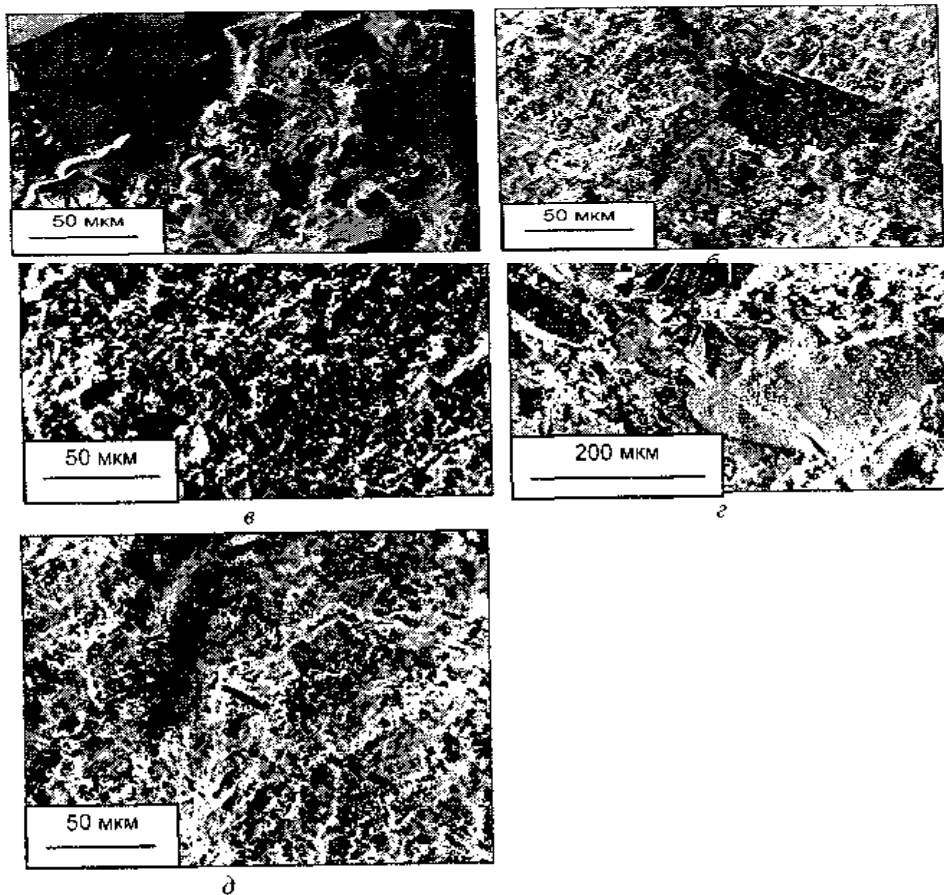


Рис. 4.19. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування й ХІП при 120 МПа

Таким чином, у процесі ХП при 60 і 120 МПа однорідна мікроструктура сформувалася в зразках з порошків П2-1 і ПЗ-1, на стадії одержання яких проведені два гомогенізуючих розмели.

Відомо, що основна вимога до спечених керамічних матеріалів на основі ZrO_2 з підвищеними фізико-технічними властивостями — це гомогенна дрібнозерниста мікроструктура. На рис. 4.19 видно, що після спікання зразків, отриманих ХП при різних тисках, матеріали мають різну мікроструктуру. Особливості мікроструктури, закладені при ХП, збереглися й розвилися в процесі спікання. Фазовий состав всіх зразків після спікання однаковий — Т- ZrO_2 .

Незалежно від тиску ХП з порошків П1 (рис. 4.18, а; 4.19, а), П2 (рис. 4.18, б; 4.19, б), ПЗ (рис. 4.18, г; 4.19, г) і ПЗ-1 (рис. 4.18, д; 4.19, д) не вдалося одержати кераміку з гомогенною мікроструктурою. У цих зразках яскраво виражені процеси зонального відокремлення, які порушують гомогенність мікроструктури й приводять до підвищеної пористості кераміки.

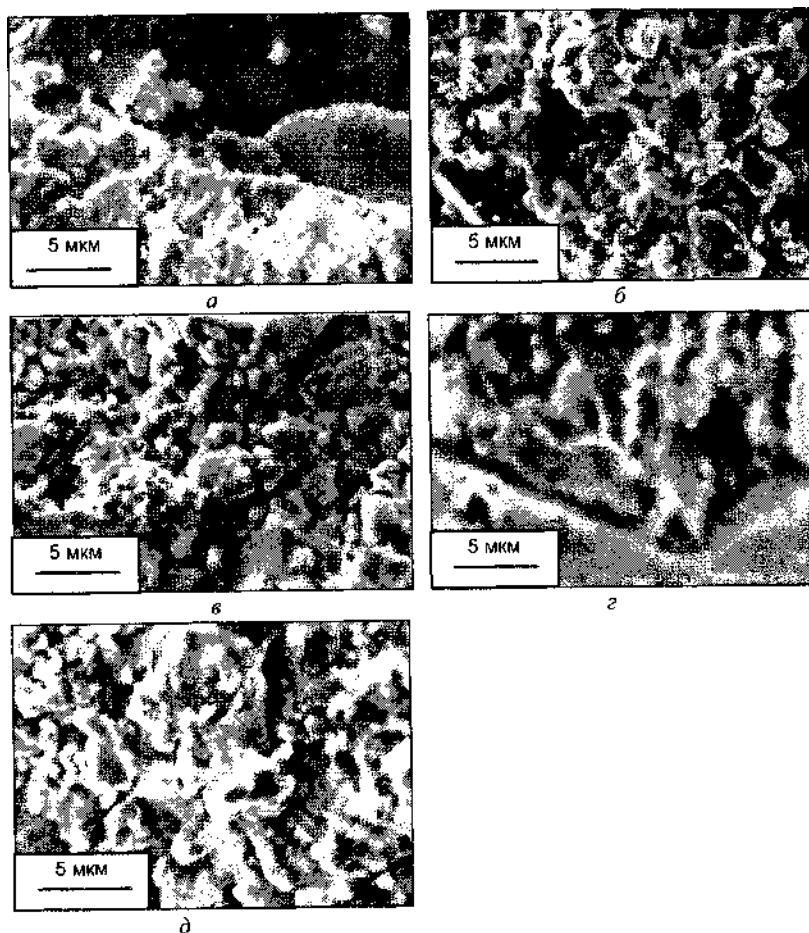


Рис. 4.20 Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування, ХП при 60 МПа й спікання при 1300 °С

На окремих ділянках зразків відзначена спрямована кристалізація. Після ХП при 60 МПа й спікання зразки з порошків П1, ПЗ, ПЗ-1 досягають відносної

щільності 0,95-0,96, а з порошку П2 - 0,9. Після ХП при 120 МПа відносна щільність спечених зразків незначно знижується .

Гомогенна мікроструктура сформувалася тільки в матеріалі з порошку П2-1 (рис. 4.19, в; 4.20, в). Зразки з порошку П2-1 після ХП при 60 і 120 МПа характеризуються однорідною мікроструктурою й після спікання досягають відносної щільності 0,96—0,94; міцність, обмірювана по методу чотирьохточкового вигину, складала $a_{III} = 600—660$ МПа.

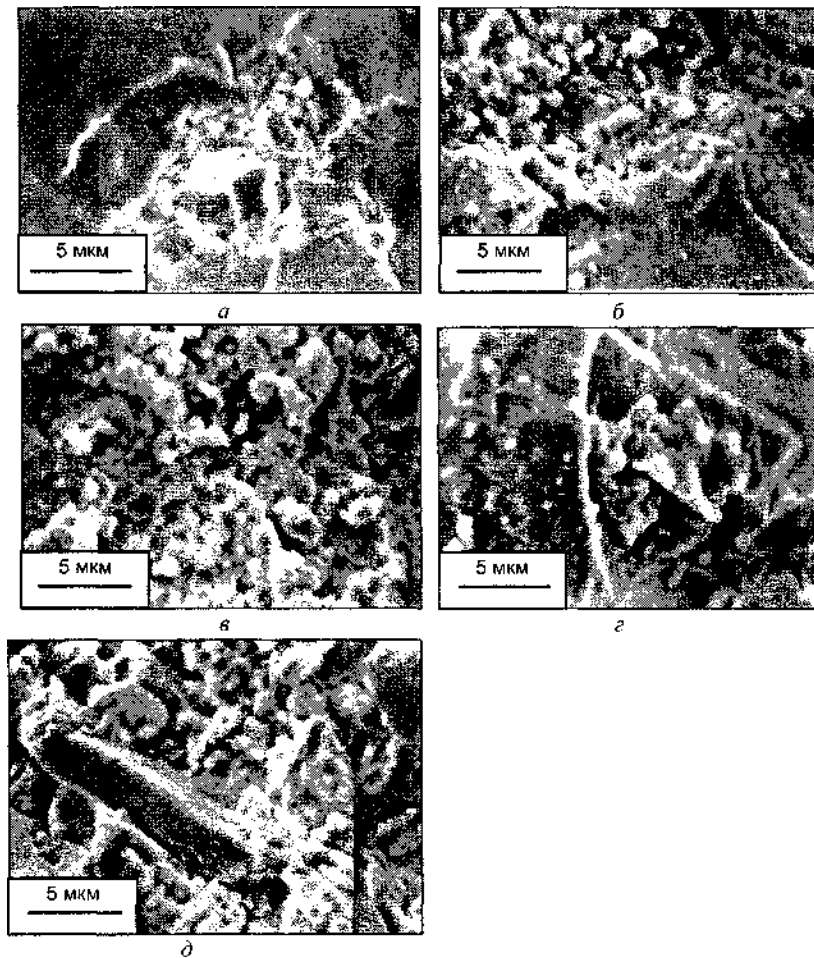


Рис. 4.21. Фрактограми зразків після холодного одноосьового пресування, ХП при 120 МПа й спікання при 1300 °

Дослідження процесів консолідації п'яти нанокристалічних порошків складу $95 \text{ ZrO}_2—2 \text{ CeO}_2—3 \text{ V}_2\text{O}_5$, отриманих при різних умовах обробки гідротермальної декантированої суспензії, показало, що збереження високої питомої поверхні, як одного з ознак підвищеної активності порошків у технологічному переділі, є необхідним, але недостатньою умовою формування однорідної мікроструктури спечених зразків. Активність, закладена при обробці в гідротермальних умовах, збережена в максимальному ступені в порошку Ш. Він має найбільшу питому поверхню (101,6 м/г) і мінімальним розміром

первинних часток (10 нм), містить агломерати неправильної форми. Однак після ХП у заготівлях із цього порошку однорідна мікроструктура не отримана, а після ХІП відзначене формування структури двох розмірних рівнів. Це приводить до «Зонального відокремлення» при спіканні, що практично нівелює перевагу збереження максимальної активності цього порошку. Порошки ПЗ і ПЗ-1, першою стадією одержання яких був розмел вологого продукту в ІПС, зберегли високу питому поверхню й "успадкували" від Ш агломерати неправильної форми, незважаючи на наступне сушіння, випал (ПЗ), повторний розмел в ІПС і сушіння (ПЗ-1). Процеси консолідації порошоків ПЗ і ПЗ-1 подібні порошку Ш.

Порошки П2 і П2-1 отримані з висушеної гідротермальної суспензії. Їхня питома поверхня нижче, ніж у ПЗ і ПЗ-1. Однак, незважаючи на те, що після ХІП мікроструктури заготівель із цих порошоків подібні, гомогенну мікроструктуру має тільки зразок, спечений з порошку П2-1. Аналіз розвитку мікроструктури зразків показує, що позитивний внесок у консолідацію вносить присутність у вихідних порошках "м'яких" агломератів сферичної форми (П2 і П2-1). Особливості мікроструктури, закладені при холодному одноосьовому пресуванні, деякою мірою зберігаються при наступному холодному з-статичному пресуванні й надалі визначають розвиток мікроструктури кераміки при спіканні.

Таким чином, у результаті досліджень встановлено, що для ефективної консолідації нанокристалічного порошку складу $95 \text{ ZrO}_2 - 2 \text{ CeO}_2 - 3 \text{ Y}_2\text{O}_3$ необхідна комплексна обробка висушеної суспензії, отриманої після гідротермального розкладання. Причому ця обробка повинна бути спрямована не тільки на збереження високої питомої поверхні вихідних порошоків, але й на формування їхніх морфологічних особливостей.

4.5. Суперпокриття

Поверхні, що проявляють *суперолеофобність* (superoleophobic в англійській літературі – властивість, аналогічно гідрофобності, тільки для масел, жирів і т.д.), мають невелику кількість корисних якостей і можуть знайти широке застосування в якості антикорозійних і не обростаючих живими організмами покриттів для суднобудування та ін., а також матеріалів, стійких до забруднень. На жаль, створення синтетичних матеріалів із суперолеофобними властивостями (контактний кут більш 150° і гістерезис контактного кута менш 10°) набагато більш складне завдання, ніж виробництво гідрофобних поверхонь зі схожими властивостями. Дотепер величина рівноважного контактного кута, що утворюється при контакті твердого тіла з органічною рідиною, не перевищувала 90° для всіх відомих матеріалів.

І ось з'явилися перші кандидати на роль суперолеофобних поверхонь. Американські вчені запропонували синтез матеріалу, що володіє слабкою взаємодією як з органікою, так і з водою.

Композит складається з полімерного каркасу, покритого нанокристалічним оксидом цинку. Полімерні вічка, в яких кристалізується ZnO, утворюються після нанесення на скляну підкладку суспензії компонентів в суміші води і ацетону з подальшим висушуванням на повітрі. Як показали проведені експерименти, разом з олеофобністю, даний композит проявляє також супергідрофобні властивості.

Для досягнення максимальної ефективності матеріалу склад розчинника експериментально підбирався в ході роботи. Було встановлено, що при зростанні вмісту ацетону контактний кут збільшується. Це пояснюється збільшенням шорсткості поверхні (появою мікро- і нанорельєфу) завдяки більшій швидкості випару розчинника. Співвідношення полімеру і оксиду цинку також є важливим. Варіюючи вміст полімеру у складі композиту, вченим вдалося визначити співвідношення компонентів вихідного розчину, при якому досягається максимальна "несприйнятливість" до води і масла (величини контактного кута 168° і 157° відповідно). Найменший гістерезис контактного кута, який удалося досягти в роботі, складає 4° і 6° градусів для «гідро-» і «олео-» відповідно.

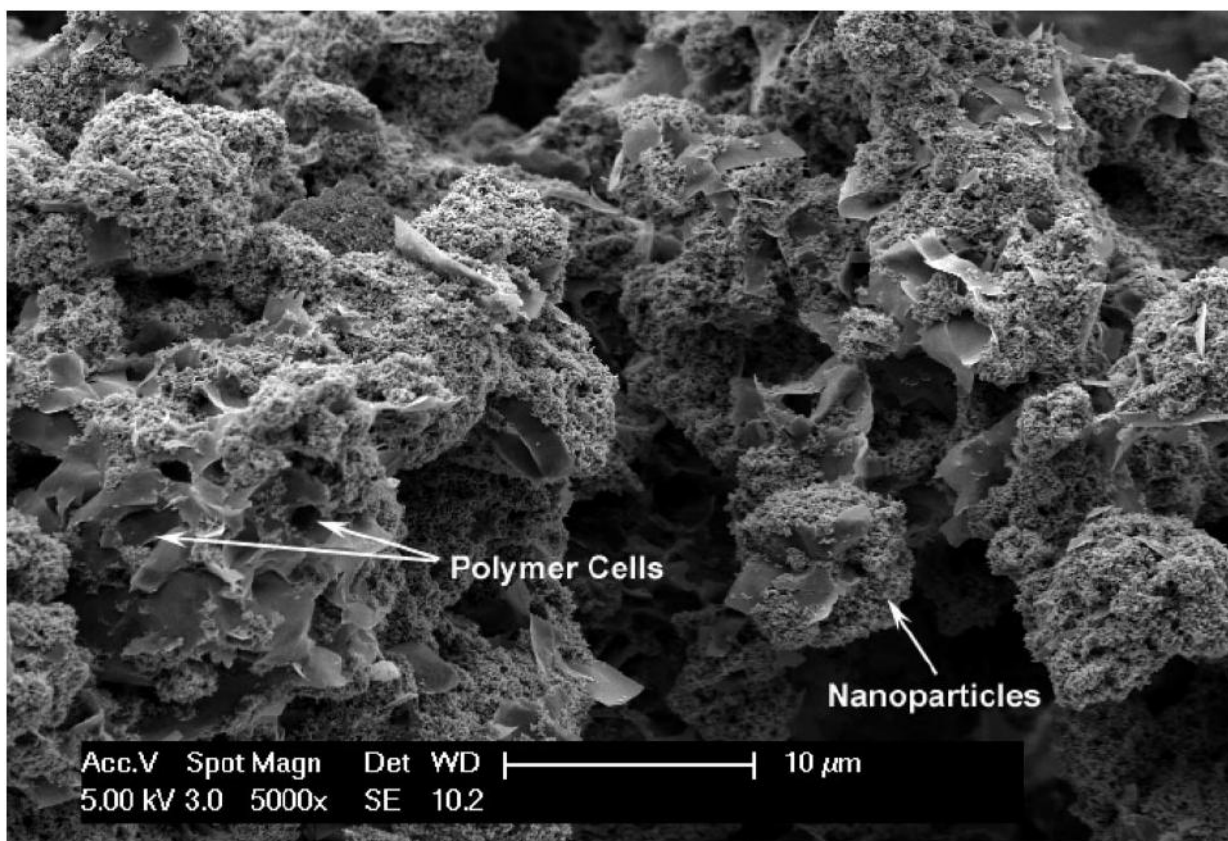


Рис. 4.22. Матеріал під електронним мікроскопом – полімерні вічка, які покриті нанокристаллами ZnO

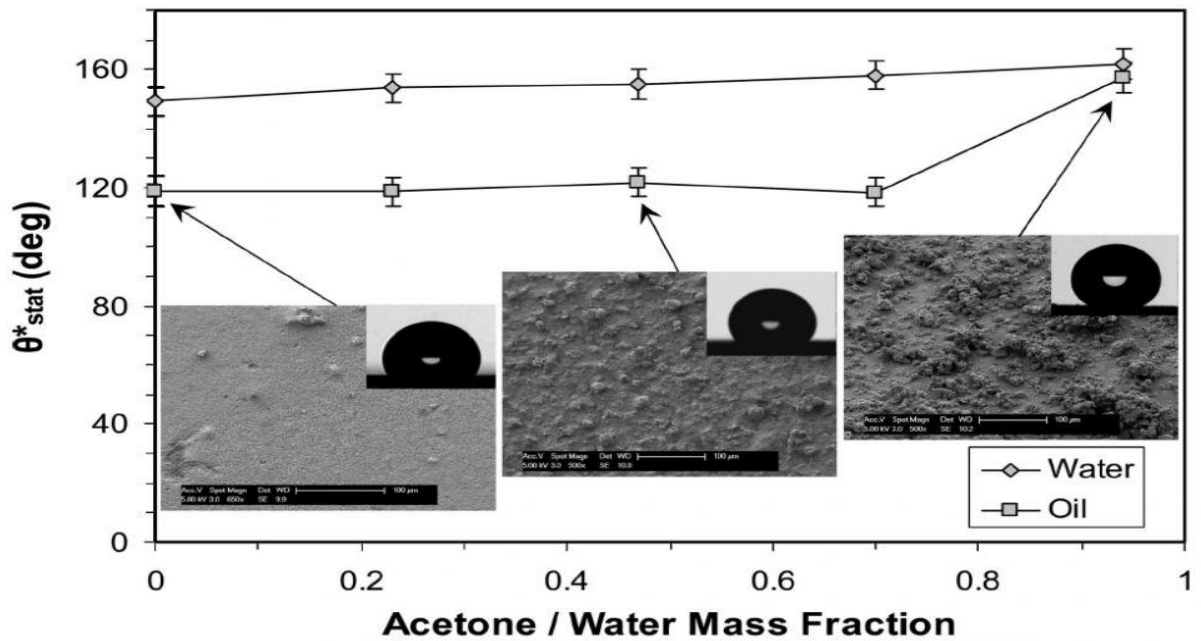


Рис. 4.23. Залежність морфології та властивостей матеріалу від складу вихідної суспензії (співвідношення ацетону та води)

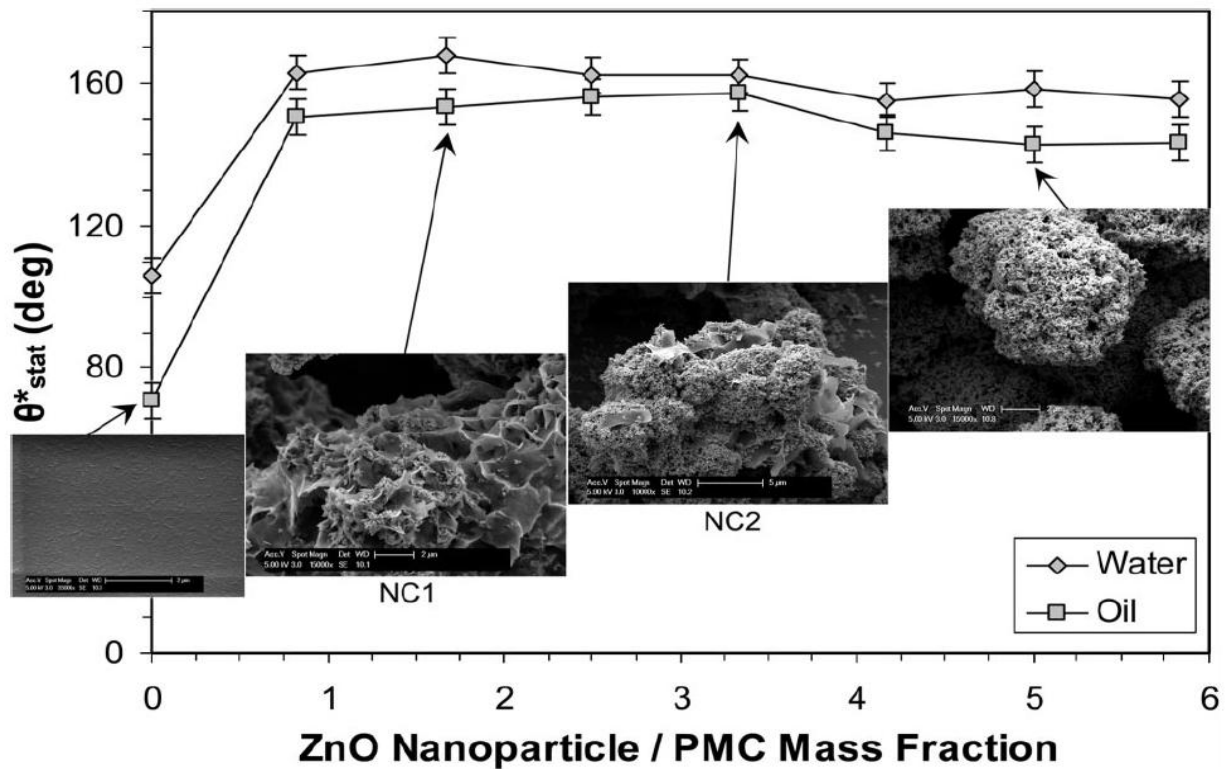


Рис. 4.24 Залежність морфології та властивостей матеріалу від складу вихідної суспензії (співвідношення оксиду цинку і полімеру). Гистерезис контактного кута для композитів різного складу

4.6. Нанопористий анодний матеріал з SnO_2 і графену

Зараз анодні матеріали для літій-іонних батарей в основному використовуються графіт, але учені не залишають спроб замінити його матеріалом з кращими характеристиками. Наприклад, можна

використовувати оксид олова SnO_2 , оскільки його теоретична ємкість набагато вища за ємкість графіту. На жаль, використання SnO_2 неможливо із-за сильної зміни об'єму оксиду (біля 300%) в процесі заряду/розряду батареї, що веде до руйнування електроду.

Японські учені вирішили цю проблему, створивши композитний матеріал з нанолістів графену і наночасток оксиду олова. Учені хотіли «Зібрати заново» нанолісти графену в присутності SnO_2 так, щоб жоден з компонентів не втратив своїх електрохімічних властивостей. «Перезбірка» полягає, по-перше, в просторовому обмеженні оксиду олова листами графену, що лімітує зміну об'єму оксиду, і, по-друге, в тому, що нанопори між SnO_2 і нанолістами можуть грати роль буферного простору в процесі заряду/розряду, що значно підвищує ефективність і ємкісні властивості такого матеріалу в порівнянні із звичайним SnO_2 .

Нанолісти графену були приготовані в процесі хімічного відновлення шаруватих графітних оксидних матеріалів. Наночастки SnO_2 були отримані гідролізом SnCl_4 у NaOH . Відновлені листи графену розділили в етилгліколі і потім їх переорганізували в присутності SnO_2 , як показано на рис. 4.25. Молярне відношення SnO_2 до графену дорівнювало 1,5.

Дані SEM і TEM підтверджують, що ученим вдалося отримати саме ту структуру, на яку вони розраховували. Наночастки SnO_2 рівномірно розташовані між листами графену таким чином, що утворюється нанопористий композит з великою кількістю порожнеч. Розмір часток вагається в межах 3,3 – 7,5 нм. Обмеження листами графену не дає цим часткам зростати.

Початкова ємкість отриманого композиту на основі SnO_2 і нанолістів графену склала 810 мач/г і зменшилася до 570 мач/г після 30 циклів (для порівняння – теоретична ємкість графіту складає 372 мач/г). Об'єм оксиду олова в процесі циклування, звичайно, змінюється, але завдяки своїй нанопористій рухливій 3-D структурі електрод не руйнується.

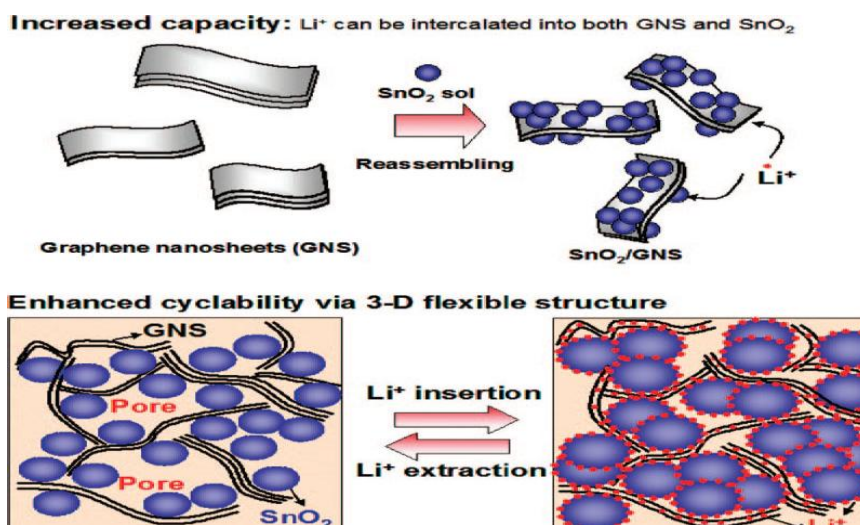


Рис. 4.25. Схема синтезу і структури композиту на основі SnO_2 і нанолістів графену

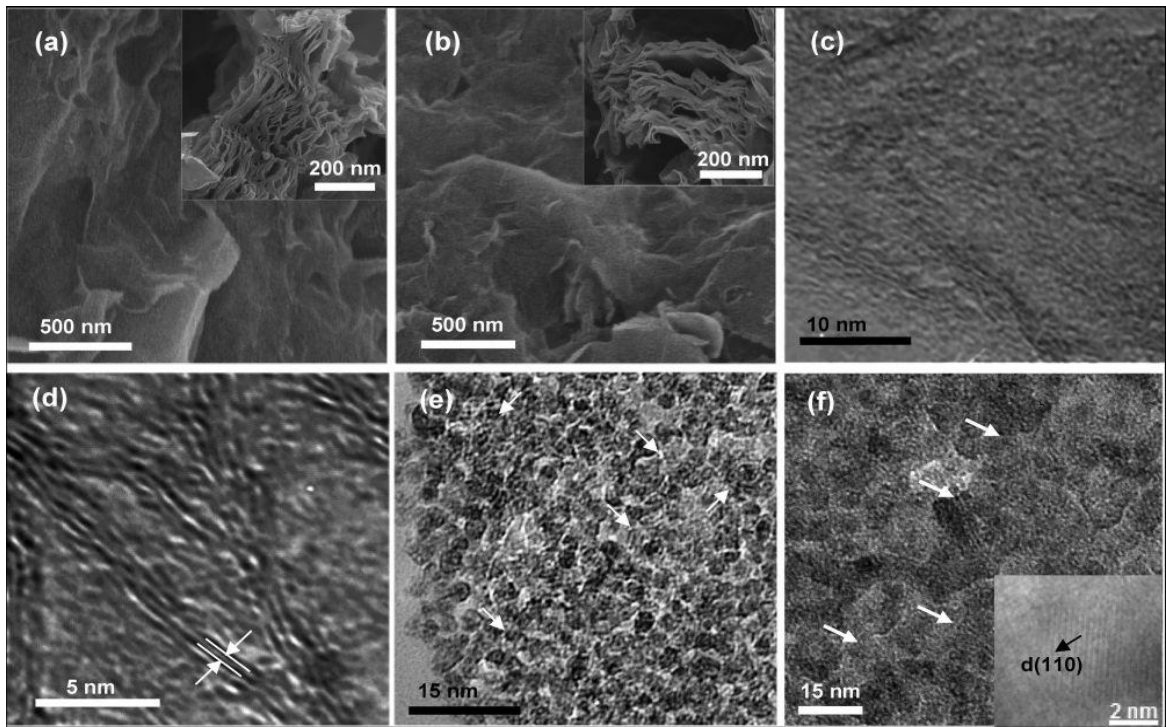


Рис. 4.26. Дані SEM і TEM: для нанолістів графену (а); SnO₂ і нанолістів графену (b). Дані ТИМ поперечних перетинів: нанолістів графену (c); нанолістів графену при великому збільшенні (d); тільки що приготованого композиту (e); композиту після термічної обробки (f).

Білі стрілки позначають листи графену.

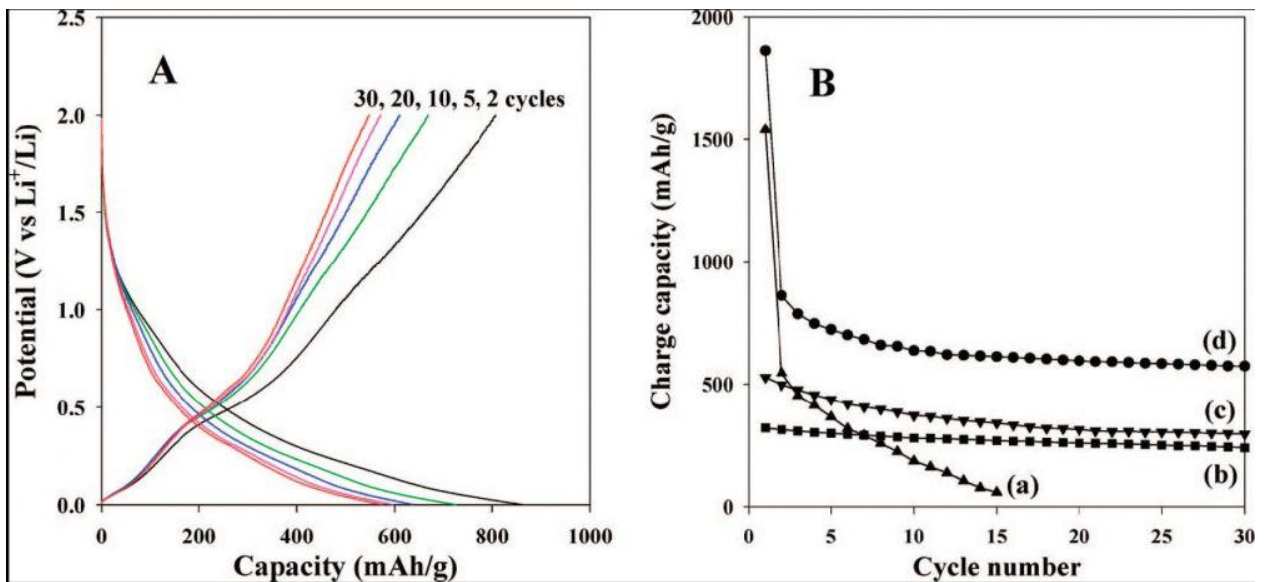


Рис. 4.27. (A) Дані експерименту по зарядці/розрядці для композиту. (B) Циклування для (a) наночасток SnO₂, (b) графіту, (c) нанолістов графену, (d) композиту на основі нанолістів графену і SnO₂.