Функциональные наноматериалы – от теории к практике

В. В. Родченкова

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья является одним из подразделений Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Основные направления научной работы лаборатории связаны с получением различных функциональных материалов, в частности нанодисперсных порошков простых и сложных оксидов, одномерных наноструктур, нанокомпозитов, люминесцентных материалов, фотокатализаторов, биоматериалов и др., с использованием методов «мягкой химии», включая гидротермальный, гидротермально-ультразвуковой и гидротермально-микроволновой методы.

Заведующий лабораторией, кандидат химических наук Александр Евгеньевич Баранчиков рассказал нам о научных исследованиях и проектах, над которыми сегодня работают сотрудники лаборатории, о разработках новых материалов, технологии их получения, о современном оборудовании для изучения их свойств, а также перспективах применения.

Александр Евгеньевич, как давно была создана ваша лаборатория?

Наша лаборатория организована в 1994 году по инициативе академика Ю. Д. Третьякова, создателя и первого декана Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова (с 1991 года), заведующего кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ (с 1988 года). Кадровый состав с самого начала формировался в основном из выпускников

этих факультетов МГУ. Длительное время лабораторию возглавлял директор нашего института – член-корреспондент РАН Владимир Константинович Иванов, который также окончил МГУ. Давние и прочные связи постоянно поддерживаются и подпитываются тем, что у нас работают многочисленные студенты и аспиранты Факультета наук о материалах МГУ. Конечно, мы работаем с учащимися и других вузов. Сейчас в лаборатории трудятся 14 студентов, в этом году подгото-

вили выпускные работы пять бакалавров и магистров, три аспиранта вскоре представят к защите кандидатские диссертации.

Сотрудники лаборатории – квалифицированные специалисты: доктора и кандидаты химических и технических наук.

Расскажите, пожалуйста, подробнее о научных направлениях работы лаборатории.

Первоначальное название нашего подразделения – лаборатория химической синергетики – за четверть века по разным причинам несколько раз менялось. В 2013 году произошло укрупнение за счет присоединения двух технологических лабораторий, которые

Александр Евгеньевич Баранчиков

занимались габбро-базальтовыми минералами и солевыми системами. Поэтому название сменилось на Лабораторию синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Сегодня коллектив лаборатории состоит из нескольких групп, каждая проводит фундаментальные исследования в определенной области материаловедения.

Две группы занимаются новыми технологиями.

Первая разрабатывает экологически безопасные и ресурсосберегающие химико-технологические процессы переработки минерального сырья. Создан метод расчета минерального состава магматических горных пород по данным их химического анализа. Разработан экономичный способ получения каменной керамики со связующим компонентом из различных видов магматических пород. Предложены варианты нанесения базальтокерамических защитных покрытий на металлические изделия. Проводятся эксперименты по модификации минерального состава простыми способами, например, магнитной сепарацией.

Вторая группа изучает равновесия в водно-солевых системах методами классического физико-химического анализа, который был впервые предложен основателем нашего Института Н. С. Курнаковым. Группа разрабатывает противогололедные составы, например, для аэродромов и др.: изучены фазовые равновесия и стеклообразование в водно-солевых системах и предложен ряд новых противогололедных реагентов. Разработан и успешно испытан технологический процесс очистки внутренних поверхностей труб аппаратов воздушного охлаждения природного газа от газоконденсатных отложений.

Третья группа ведет исследования сразу по нескольким направлениям, связанным с разработкой методов получения и созданием новых материалов на основе оксидных систем. При этом наибольший интерес представляют оксиды переходных и редкоземельных металлов. Для синтеза в основном используются растворные методы – «мягкая химия» и обработка в гидротермальных условиях при относительно невысоких температурах (до 250 °C). В таких условиях растворитель обладает более высокой химической активностью из-за частичного разрушения водородных связей между молекулами. Это позволяет увеличить растворимость неорганических соединений, скорость кристаллизации различных фаз и т. д.

Какие объекты вы исследуете?

Основной интерес для нас представляют материалы, взаимодействующие с электромагнитным излучением

Сорбтометр-М

видимого и УФ-диапазонов. Например, оксиды титана, вольфрама и цинка обладают фотокаталитическими свойствами – они являются широкозонными полупроводниками, которые при облучении светом способны окислять различные органические соединения в воде или воздухе. Фотокаталитические материалы применяют для дезинфекции кондиционеров, очистки сточных вод и т. д. Оксид титана широко используют не только в составе фотокатализаторов – его добавляют в солнцезащитные препараты, так как он поглощает УФ-излучение. Но находясь на коже, он может окислять органические компоненты солнцезащитных кремов. В результате образуются реакционно-способные радикалы, которые способны оказывать вредное воздействие на кожу и приводить к ее заболеваниям. Поэтому хотелось бы заменить оксид титана на другой солнцезащитный компонент. Требования к кандидату – это должен быть широкозонный полупроводник, который поглощает УФ-излучение, но обладает фотопротекторными свойствами, то есть не инициирует окислительные реакции. Работа над получением и изучением свойств материалов на основе такого фотопротектора – оксида церия – флагманская тема нашей группы. Мы в числе первых около 10 лет назад начали изучать этот материал, его свойства и методы получения с заданным размером частиц. Интересно, что физические и химические свойства оксида церия зависят от размера частиц и при переходе в нанодисперсное состояние очень сильно меняются. Мы продемонстрировали на ряде примеров, что оксид церия обладает прекрасными фотопротекторными и антиоксидантными свойствами. Кроме того, в отличие от других известных антиоксидантов, он способен быстро восстанавливать свою антиоксидантную активность для повторного использования. Нанокристаллический диоксид церия участвует в метаболизме и способен имитировать

активность многих энзимов – белков, которые в человеческом организме являются катализаторами окислительно-восстановительных процессов (обеспечивают дыхание клеток) и процессов переноса остатков фосфорной кислоты (обеспечивают питание клеток). Нас интересует биологическая активность оксида церия и как индивидуального материала, и в составе композитов. В этой работе мы сотрудничаем с биологами из Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Института микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного НАН Украины и др. Проведены серии экспериментов на клеточных культурах и *in vivo*, по результатам работ представлены статьи для публикации в высокорейтинговых международных научных журналах. Например, нами показано, что нанокристаллический оксид церия способен активировать процесс регенерации *in vivo* – на целом организме на примере планарий. Таких исследований до сих пор не было.

Какие темы вас еще интересуют?

Отмечу еще одну интересную тему – люминесцентные материалы на основе соединений редкоземельных металлов. Здесь нами разрабатывается новое направление, связанное с необычным классом соединений – слоистыми гидроксидами редкоземельных элементов. Эти соединения, наряду с известными двойными гидроксидами магния-алюминия, пока являются единственными представителями неорганических анионообменных материалов. Их наиболее важной особенностью является возможность варьирования состава металлгидроксидных слоев и находящихся в межслоевом пространстве анионов, сохраняя при этом структуру соединения. Получается своеобразный неорганический конструктор, который можно заставить, например, люминесцировать разными цветами. Если в структуру слоистых гидроксидов

редкоземельных элементов поместить крупные анионы, можно существенно уменьшить взаимодействие между отдельными слоями и затем отделить их друг от друга, получив отдельные двумерные кристаллы, которые фактически можно считать гидроксидными аналогами графена.

Расскажу еще об одной интересной теме: шесть лет назад мы начали работы по получению и изучению свойств аэрогелей. Аэрогели – это гели, из которых удалили жидкость без разрушения структуры. Такие материалы очень хрупкие, обладают большой сорбционной способностью и уникальны тем, что на 99% состоят из воздуха, а остальное (1%) – твердая фаза, которая удерживает его в компактном виде. Сегодня аэрогели рассматривают в первую очередь, как конструкционные материалы, они находят применение для звуко- и теплоизоляции, поскольку проводят тепло даже хуже, чем воздух.

Перспективы применения аэрогелей очень широкие: у них огромная удельная площадь поверхности, что делает их прекрасными катализаторами и носителями катализаторов, сорбентами, фильтрами. Можно сделать аэрогель гидрофильным или гидрофобным. Если взять гидрофобный аэрогель, он будет плавать по поверхности воды, впитывая в себя нефть или масло, что обеспечит очистку поверхности водоемов от масляных загрязнений. В связи с этим, нас интересуют способы химического модифицирования поверхности аэрогелей, чтобы придать им желаемые химические и физические свойства. В частности, мы предложили метод химической модификации аэрогелей через газовую фазу. Например, если взять аэрогель из оксида алюминия и выдержать его в парах 8-оксихинолина, то полученный аэрогель будет обладать одновременно супергидрофобными и люминесцентными свойствами.

В вашей работе одна тема дополняет другую...

Часто случается, что разные направления работы пересекаются, давая необычные результаты. Например, мы синтезировали два ранее неизвестных фосфата четырехвалентного церия, установили их состав и структуру. На подходе еще как минимум один новый фосфат церия. В процессе поиска новых фосфатов церия мы получили аэрогель, оказавшийся рекордсменом среди неорганических аэрогелей по геометрической плотности – всего 2 мг/см³. Мы опубликовали метод синтеза этого необычного материала, сейчас готовим еще одну статью на эту тему.

Кратко расскажу еще о двух направлениях работы лаборатории.

Спектрометр Photocor Complex, «Фотокор»

Группа наших сотрудников занимается синтезом гибридных соединений, так называемых галовисмутатов – солей, состоящих из органического азотсодержащего катиона и неорганического аниона на основе висмута или галогена (брома или иода). Соединения окрашены, проявляют полупроводниковые свойства, их можно рассматривать в качестве кандидатов для светопоглощающих покрытий в твердотельных солнечных батареях нового поколения. В настоящее время в составе таких солнечных элементов чаще всего используют гибридные галогениды свинца, одним из недостатков которых является высокая токсичность. Поэтому поиск альтернативных материалов очень важен для практических применений.

Группа сотрудников лаборатории работает со сложными оксидами висмута и редкоземельных элементов. За счет варьирования их состава можно направленно изменять их структуру и свойства. Мы научились получать новые люминесцентные, сцинтилляционные, магнитные материалы, а также эффективные катализаторы дожигания угарного газа и конверсии метана. Многие из полученных материалов являются также фотокатализаторами, активными при облучении не только ультрафиолетовым (как традиционный оксид титана), но и видимым светом.

Александр Евгеньевич, у вас такой широкий круг интересов. С кем сотрудничает ваша лаборатория?

Мы сотрудничаем с большим числом научных и исследовательских организаций, как в России, так и за рубежом.

Конечно, в первую очередь это Факультет наук о материалах и Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова (по сенсорным материалам, солнечным батареям).

Давняя и плодотворная работа связывает нашу лабораторию с Петербургским институтом ядерной физики им. Б. П. Константинова. Мы вместе многие годы занимаемся анализом структуры аморфных веществ методом малоуглового рассеяния нейтронов.

С коллегами из Черногловки из Института физиологически активных веществ РАН мы вместе учились делать функционализированные аэрогели, там работают очень квалифицированные химики-органики.

Очень хорошие связи с Институтом микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного Национальной академии наук Украины. Мы регулярно публикуем совместные работы, посвященные свойствам нанокристаллического оксида церия.

Благодаря сотрудничеству с Институтом теоретической и экспериментальной биофизики РАН мы смогли проанализировать биологическую активность многих наноматериалов. В частности, упоминавшийся анализ процесса регенерации планарий был выполнен там.

В Томском государственном университете создается совместная установка для изучения сенсорных свойств материалов.

С Институтом общей физики им. А. М. Прохорова РАН нас связывает совместный интерес к созданию люминесцентных материалов, а также к фундаментальным проблемам роста кристаллов.

Нужно обязательно упомянуть и Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, с которым мы получаем новые электрореологические материалы, необходимые для создания электроуправляемых клапанов и даже искусственных мышц. Пока это фундаментальные исследования, но с хорошими перспективами практического применения.

Вы сотрудничаете только с научными организациями? Как решаются вопросы внедрения ваших разработок?

В наше время в значительной степени разрушена связь между фундаментальной наукой и производством, поскольку практически не осталось отраслевых институтов, которые могли бы играть роль связующего звена. Напрямую мы не внедряем наши разработки, однако многие созданные нами новые материалы запатентованы. Мы активно ищем возможности их практического применения – это отражается в широкой сети нашего научного сотрудничества.

Для решения отдельных задач мы заключаем разовые хозяйственные договоры с различными предприятиями.

Пикнометр Pycnomatic, Thermo Scientific

Какое оборудование помогает вам решать такие сложные и интересные задачи?

Когда я пришел в 1997 году делать диплом, в лаборатории было две единицы оборудования – высокотемпературный микроскоп и муфельная печь на 950 °С. Сейчас в лаборатории представлено самое разнообразное синтетическое и аналитическое оборудование, расскажу о некоторых экземплярах, самых интересных на мой взгляд.

Очень помогают в работе два анализатора текстурных характеристик АТХ-06 производства отечественной компании «Катакон» (Новосибирск), в которых реализован метод низкотемпературной адсорбции азота для определения удельной площади поверхности – важнейшей характеристики катализаторов и сорбентов. Метод позволяет определить размер пор в материале и их удельный объем, что важно для установления сорбционной емкости. На одном из двух приборов можно реализовать измерения методом термопрограммируемой десорбции газов для изучения химических свойств поверхности материала.

Анализ наночастиц мы проводим с использованием спектрометра рассеяния света Photocor Complex отечественной компании «Фотокор», позволяющего измерять размер частиц, коэффициенты диффузии и величину молекулярной массы. Измерения можно проводить методами статического и динамического рассеяния света в широком диапазоне углов от 10° до 150° с погрешностью 0,01°, поэтому можно определять еще и форму частиц. Основные характеристики прибора: определяемый размер частиц от 0,5 нм до 10 мкм (диаметр), коэффициент диффузии от 10^{-5} до 10^{-10} см²/с, молекулярный вес от 1000 Да до 1000 МДа. Источник света – термостабилизированный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 638 нм и мощностью 25 мВт.

Удобен в применении газовый (гелиевый) пикнометр Руспоматик компании Thermo Scientific (Италия) для определения истинной (скелетной) плотности вещества порошков

или аэрогелей. Принцип действия прибора основан на вытеснении газа: в его составе находятся две соединенные между собой камеры – эталонная и измерительная, оснащенные датчиками температуры и давления. Первоначально гелием заполняется эталонная камера известного объема, затем газ перемещается в измерительную камеру известного объема, в которую помещен образец твердого материала, плотность которого требуется измерить.

Спектрометр компании Ocean Optics (США) имеет важную особенность и преимущество – это модульная система, снабженная двумя источниками – ксеноновой и дейтерий-галогеновой лампами. В состав прибора входит монохроматор, аттенуатор, термостатируемая измерительная ячейка. Спектры можно снимать в различных геометриях – и на пропускание, и на рассеяние. Для анализа растворов и золей используют стандартные кюветы с длиной оптического пути 1 см, есть ряд дополнительных возможностей – интегрирующая сфера для получения спектров диффузного отражения, специальный погружной щуп, позволяющий получать спектры растворов непосредственно в процессе синтеза. Этот прибор также очень нужен для измерения фотокаталитической или фотопротекторной активности материалов. Образец можно одновременно облучать ультрафиолетом и регистрировать спектры поглощения, изучая кинетику фотокаталитических процессов.

Самый ценный прибор, находящийся в нашем распоряжении – растровый электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40, который позволяет видеть поверхность материала с разрешением 1,1 нм (при 20 кВ), 2,5 нм (при 1 кВ) и увеличением до 900 000 крат, диапазон ускоряющих напряжений от 0,1 до 30 кВ. Для анализа наноматериалов такие параметры вполне подходят. Замечу, что в России аналогичные приборы можно пересчитать по пальцам одной руки. Главная особенность прибора – возможность работы при низких ускоряющих напряжениях, что

Растровый электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40

позволяет без дополнительной пробоподготовки напрямую анализировать такие объекты, как клетки, аэрогели, объемные диэлектрические материалы и биополимеры. Кроме фотографий объектов можно проводить их рентгеноспектральный микроанализ, определяя относительное содержание элементов. Для анализа катионного состава материалов этот метод один из самых удобных. Прибор снабжен четырьмя детекторами для получения изображений в различных режимах (топографический или композиционный контраст), что очень сильно расширяет его возможности. Он снабжен системой фокусированного ионного пучка, необходимой для пробоподготовки образцов для прецизионного анализа методом просвечивающей электронной микроскопии. Есть детектор для анализа поликристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов, необходимого для определения кристаллографической ориентации зерен. Он незаменим для материалов, физические свойства которых зависят от согласованной ориентации кристаллов.

Каковы ваши планы на будущее?

Моя задача, как руководителя – не только сохранение и развитие лаборатории как работоспособного организма, но и привлечение молодежи к научным исследованиям. Мы стремимся вести исследования на передовом научном

Нанокристаллический оксид марганца

уровне и получать результаты, интересные специалистам в разных областях химии и наук о материалах.

Спасибо, и успехов в ваших исследованиях!

Новосибирск, НГУ
5-9 августа, 2019 г

+7 (383) 330-53-52
graphene@niic.nsc.ru

ТРЕТЬЯ РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ГРАФЕН

МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ
5-9 августа 2019 года

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

- Химический и CVD синтезы графена и родственных материалов
- Химическая модификация графена и гибридные 2D материалы
- Топологические изоляторы и полуметаллы Вейля
- Диагностика графена и других 2D материалов
- Теория, строение и моделирование свойств графена и родственных низкоразмерных материалов
- Графеновая электроника
- Механические и электромеханические свойства и приложения

grapheneconf.nsu.ru