

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Малыгин А.А.

Д-р хим. Наук, профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Поверхность – одна из главных характеристик любого твердого тела. Состояние атомов, из которых состоит твердофазная система, существенно различается в зависимости от того, где они находятся: в объеме или на поверхности твердого тела. Главное отличие поверхностных атомов в том, что они имеют ненасыщенные связи, которые могут способствовать, например, присоединению других атомов из окружающей среды. Учитывая, что, практически, любое внешнее воздействие (химическое, тепловое, механическое, радиационное и др.) на твердофазный материал происходит через его поверхность, состояние последней оказывает существенное влияние на свойства данного объекта. Особенно важное значение приобретает состояние поверхности в наноразмерных материалах (частицы, волокна, пленки). Поэтому не удивительно, что многие десятилетия, вплоть до последних лет, такое внимание уделяют ученые разработке методов исследования поверхности, а также различных приемов ее модифицирования. Роль поверхности во многих физико-химических процессах отмечали в своих работах такие великие ученые, как Д.И. Менделеев, Ленгмюр (пленки Ленгмюра-Блоджет), Н.Д. Зелинский (создатель противогаса), А.А. Баландин (известный ученый в области катализа), Н.А. Шилов (известные поверхностные соединения Шилова), М.М. Дубинин (создал классификацию пористых материалов – сорбентов), В.Ф. Киселев (специалист в области физики поверхности), В.Б. Алесковский (создатель нового направления в химии твердого тела, методов химической сборки поверхности), А.И. Русанов (термодинамика наноразмерных систем) и многие другие. Данному вопросу с точки зрения истории развития работ о твердых телах, путях их превращений, роли поверхности в создании новых видов материалов и изделий на основе проведенных исследований постоянно уделял в своих работах В.Б. Алесковский [1, 2].

Перспективность и важность результатов исследований, связанных с созданием новых приемов синтеза структур на поверхности твердого тела, с разработкой методов идентификации поверхности, в том числе, на атомно-молекулярном уровне, подтверждается и полученными Нобелевскими премиями по химии и другим отраслям: 1985 г., Р. Меррифилд – за твердофазный синтез пептидов, за методологию химического органического синтеза на твердых матрицах; 2007 г., Герхард Эртл – за новаторские исследования в области химии поверхности; 1986 г, Биннинг и Рорер – Нобелевская премия по физике за создание сканирующего туннельного микроскопа, позволяющего исследовать поверхность твердого тела на атомарном уровне. Безусловно, к указанной категории работ можно отнести и Нобелевскую премию 2010 года по физике, врученную британским ученым русского происхождения, выпускникам МФТИ А. Гейму и К. Новоселову за открытие двумерной формы углерода – графена. Графен – это состояние углерода в виде пленки, толщиной в один атом, т.е., фактически, поверхность в ее самостоятельном, индивидуальном виде.

Результаты фундаментальных и прикладных исследований в области химии и технологии поверхности твердых тел не могли не найти и широкого использования в создании твердофазных материалов и изделий различного функционального назначения.

Ярким примером крупномасштабного промышленного применения поверхностных структур в электронной отрасли является создание интегральных схем по планарной технологии, в химической промышленности – это гетерогенные катализаторы, сорбенты, защитные, декоративные покрытия и др. Еще большие достижения ожидают ученые от практической реализации графена.

В настоящем сообщении рассмотрены перспективы применения нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания при создании широкого спектра твердофазных материалов за счет целенаправленного формирования состава и строения их поверхности.

Основные виды поверхностных наноструктур и их влияние на свойства конкретных материалов рассмотрены на примере титансодержащих и некоторых других типов функциональных групп на поверхности различных видов кремнийсодержащих носителей (силикагели, стекла, кварцевые волокна, белая сажа), полимерных матриц (полиэтилен, поливинилхлорид, фенолоформальдегидные и другие материалы), углеродных подложек.

Исследование свойств продуктов, полученных методом МН, позволили обнаружить ряд фундаментальных закономерностей, отличающих новую технологию от традиционных приемов синтеза подобных структур: 1) **эффект монослоя**, т.е. резкое, скачкообразное изменение свойств матрицы после нанесения 1 - 4 монослоев новых структурных единиц; 2) **эффект перекрывания подложки**, когда образуется слой, толщиной свыше 4-6 монослоев, физически экранирующий поверхность; 3) **эффект взаимного согласования** структуры поверхности подложки и наращиваемого слоя; 4) **эффект многокомпонентной системы**.

Весьма эффективным представляется применение **эффекта монослоя** в объектах, где требуется на достаточно развитой поверхности (от единиц до сотен метров квадратных на грамм) равномерно распределить и прочно закрепить малые количества - от долей монослоя до нескольких монослоев - легирующих добавок различного целевого назначения (активирующие или ингибирующие физико-химические превращения матрицы, защитные, упрочняющие и др.). К таким материалам, в первую очередь, относятся катализаторы, сорбенты, высокодисперсные наполнители композиционных материалов, порошки для синтеза керамических материалов, пигменты и ряд других.

Использование свойств неорганических соединений и их сочетаний иметь различную окраску может быть положено в основу регулирования цветовых характеристик, например, ювелирных изделий. Поверхностная модификация методом МН была применена для регулирования декоративных характеристик искусственных ювелирных камней - синтетического благородного опала, а также при получении изумруда из природного берилла.

Эффект монослоя может играть существенную роль для улучшения объемных характеристик объектов, внешние воздействия на которые во многих ситуациях осуществляются именно через поверхность (термоокисление и горение, химические и механические воздействия, различные виды коррозии и др.). Используя принципы метода МН, можно химически блокировать ответственные за процессы окисления активные центры на поверхности полимеров.

Например, на поверхности фенолоформальдегидных микросфер такими активными центрами при контакте с кислородом воздуха в процессе нагревания или горения являются гидроксильные группы. Если их заменить на фосфорсодержащие группировки (соединения фосфора прекрасно замедляют горение), то удастся увеличить температуру начала

разложения материала с 260 до 370°C. Скорость окисления фенолоформальдегидных микросфер снижается в 2.8 раза, а горючесть - в 8 - 10 раз. Таким образом, в рассмотренном случае важно не столько получить сплошной монослой поверхностных фосфорсодержащих групп, сколько закрепить их на тех центрах, которые необходимо блокировать.

Важно отметить, что применение нанотехнологии МН позволяет обрабатывать не только исходные материалы, но и готовые полимерные изделия, т. к. при этом воздействие осуществляют на поверхность объекта. Т. е. не требуется изменение технологии переработки полимера, как это необходимо в случае традиционного способа введения огнегасящих добавок.

Говоря об **эффекте перекрытия подложки**, необходимо отметить, что он может найти применение во всех рассмотренных выше примерах. При этом нанотехнология МН позволяет формировать оптимальные по толщине покрытия с точностью до одного монослоя, что было реализовано при получении фосфорсодержащего сорбента на пары воды, аммиака, органических паров; создании нанопокровов с пониженным электросопротивлением на поверхности баллонов рентгеновских трубок и др.

Однако наиболее привлекательным представляется использование указанного эффекта при создании оболочковых (кernовых) пигментов и наполнителей. Используя в качестве ядра частицы дешевого материала (например, отходы производства в металлургии, в горнодобывающей отрасли), возможно методом МН формировать на его поверхности оболочку из оптически активного продукта (титан-, цинк-оксидные нанослои при получении белого пигмента; хром-, железо-оксидные нанослои при создании цветных пигментов).

Образцы белой сажи БС-30 с титаноксидной оболочкой были испытаны в качестве белых пигментов. Для сравнения использовали механическую смесь SiO_2 и TiO_2 аналогичного состава. Как показали эксперименты, при соотношении $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ - 9:1 (расчетная толщина титаноксидной оболочки, полученной методом МН, при этом ~2.0 нм) количество белого пигмента для покраски одного квадратного метра поверхности (кроющая способность) составила ~78 г/м². А механическая смесь указанных оксидов при том же соотношении компонентов имела аналогичную величину почти в два раза хуже (166 г/м²). Белизна и маслосмолкость синтезированного kernового пигмента близки к подобным характеристикам пигментного диоксида титана марки РО-2 рутильной модификации.

Ядро из диоксида кремния возможно также использовать и при создании цветных оболочковых пигментов и наполнителей. На поверхности белой сажи БС-30 методом МН осуществлен синтез пигментных трехкомпонентных Zn, Fe, Ti - оксидных структур путем последовательной обработки носителя заданное число раз парами ZnCl_2 и NH_3 , H_2O ; FeCl_3 и H_2O ; TiCl_4 и H_2O . Цветовые характеристики продукта удовлетворяют требованиям, предъявляемым к желтому пигменту.

Возможность на уровне мономолекулярного слоя контролировать процесс формирования наноструктур позволяет с высокой точностью оптимизировать толщину нанопокровов.

Эффект взаимного согласования структур синтезируемого нанослоя и матрицы может существенно влиять на фазовые превращения как матрицы, так и наращиваемого слоя, увеличивая скорость твердофазных реакций в системе. Исследование фазовых превращений в наноконпозиции «частицы оксида алюминия – кремнийоксидный нанослой» в сравнении с механической смесью аналогичного состава показали, что скорость образования муллита в наноструктурной конпозиции происходит полностью за

несколько минут. В продуктах аналогичного состава, полученных механическим смешением оксидов кремния и алюминия, степень превращения достигает лишь 0.4 при значительно большем времени.

Полученные результаты позволяют с достаточной уверенностью прогнозировать применение нанотехнологии МН и эффекта взаимного согласования структур синтезируемого слоя и матрицы в процессах компактирования высокодисперсных продуктов, широко использующихся в технологии керамических материалов и изделий. За счёт равномерного распределения добавки на поверхности каждой частицы и высокой степени сопряжения компонентов (химическая связь добавки с поверхностью матрицы) удаётся устранить одну из лимитирующих стадий спекания - диффузию легирующего вещества по поверхности частиц и межзерненным пространствам.

В настоящее время с применением нанотехнологии МН организовано малотоннажное производство модифицированной оксидной шихты для создания керамических изоляторов, использующихся в производстве рентгеновских трубок на ЗАО «Светлана-Рентген». Введение нанодобавок позволило снизить температуру спекания шихты, в соответствии с требованиями заказчика, на 100°C, предотвратив коррозию металлических компонентов изделия.

Можно полагать, что развиваемые подходы могут найти применение и для других видов керамических материалов как оксидных, так и бескислородных, с целью повышения их эксплуатационных характеристик

Различные марки SiC подвергали обработке по методу МН галогенидами и оксогалогенидами хрома, алюминия, железа, титана, фосфора, кремния, ванадия, бора.

Толщина нанопокровов, в зависимости от природы реагента и числа циклов МН, составляла от 0.15 до 0.9 нм.

Исследование влияния химической природы нанодобавки на коррозионную стойкость продуктов термогравиметрическим методом в условиях линейного нагрева до температур 1500 – 1700°C в воздушной среде свидетельствуют о существенной роли химического состава поверхности SiC на его термоокислительную устойчивость. Было установлено, что кремнийкислородный слой практически не изменяет устойчивости к окислению порошка SiC. При обработке парами оксохлорида ванадия и воды устойчивость SiC к окислению резко снижается, при этом изменяется и характер процесса, что хорошо согласуется с известными свойствами ванадиевых соединений как катализаторов процессов окисления. Введение хромоксидного слоя приводит к повышению стойкости к термоокислению. Окисляемость порошка при 1500°C после 4-кратной обработки его парами CrO₂Cl₂ и H₂ снизилась на ~23%.

Применение карбида кремния с алюминийоксидным нанопокровом, полученным методом МН, позволило значительно улучшить параметры горячего прессования порошка при получении спеченных изделий.

Анализ полученных результатов свидетельствует о перспективности применения нанотехнологии МН как для оптимизации режимов термокомпактирования предкерамической шихты (в том числе, и нанопорошков), так и повышения эксплуатационных характеристик целевых продуктов.

Применение **эффекта многокомпонентной системы**, как и эффекта монослоя, представляет несомненный интерес при реализации нанотехнологии МН для создания гетерогенных катализаторов. В последние годы данное направление активно развивается в области мембранных технологий, в частности, мембранного катализа. Уже в настоящее время достаточно активно проводятся работы по нанесению активной компоненты в режиме

«in situ» на пористую поверхность мембранных каталитических реакторов. При этом удается решать две задачи: во-первых, наносимые нанодобавки обеспечивают протекание каталитической реакции, а во-вторых – за счет равномерного наращивания нанослоя удается повышать селективность процесса, регулируя размер пор мембраны.

Эффект многокомпонентной системы нашел применение при синтезе на поверхности полимеров синергических огнегасящих наноструктур, что позволяет существенно усилить ингибирующее действие фосфорсодержащих групп при их совместном присутствии с функциональными группами элементов-синергистов (ванадий, хром, сурьма, азот).

Особенно важен эффект многокомпонентной системы при создании полифункциональных нанопокровов в составе многофазных систем. Такие задачи часто приходится решать при конструировании композиционных материалов, когда необходимо получить объект с заданными свойствами при сочетании наполнителя со связующим.

Известно, что стеклянные микросферы (диаметр около 130 мкм) используют в качестве наполнителей в составе эпоксидных композиций – сферопластиков, эксплуатирующихся в различных климатических условиях, на больших глубинах, как отделочный материал и т.п. Основными требованиями к таким материалам являются сохранение прочности как наполнителя, так и всей композиции при воздействии давления воды на глубине до нескольких километров, низкая водопроницаемость, что в значительной степени зависит от адгезии полимера к поверхности частиц наполнителя, стойкость полимерного композита при воздействии повышенных температур.

Проведенные исследования показали, что стеклосферы с титаноксидными нанослоями обладают повышенной гидростатической прочностью по сравнению с исходными. При этом основной вклад вносит однократная обработка поверхности наполнителя парами галогенида и воды. Присутствие хромоксидных групп не влияет на прочностные параметры, а бороксидные наноструктуры, наоборот, снижают их. Исследование свойств сферопластика на основе композиции «эпоксидная смола – стеклосферы» показало, что присутствие титан- и хромсодержащих нанослоев приводит к повышению эксплуатационных характеристик композита: возрастает прочность на сжатие, снижается водопоглощение. При этом наилучшие характеристики наблюдаются при использовании стеклосфер с двухзонным титан-хром-оксидным нанослоем. Повидимому, химическая сборка титаноксидного нанослоя приводит к залечиванию субмикротрещин на поверхности стеклосфер, что предотвращает разрушение стеклянного наполнителя в случае попадания воды в микротрещины. Присутствие оксидного монослоя шестивалентного хрома улучшает адгезию эпоксидного полимера к поверхности стеклосфер.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что при создании поверхностных структур с заданными характеристиками можно в широких пределах регулировать различные свойства твердфазных материалов

В настоящее время уже имеются реально потребляемые промышленностью материалы, полученные методом МН: модифицированные сорбенты для авиационного приборостроения, нанолегированная шихта для керамических изоляторов в производстве рентгеновских трубок. На стадии опытно-промышленных испытаний находятся разработки по применению МН при создании волоконно-оптических датчиков, керамических конденсаторов[3].

Работы по направлению фундаментальных основ МН, а также ориентированным фундаментальным исследованиям частично поддерживаются РФФИ (гранты 11-03-12040, 10-03-00658)

Литература

- [1] Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Изд-во Наука, Ленингр. отд. – 1976 – 142 с.
- [2] Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд-во СПб ун-та. – 1996. – 253 с.
- [3] А.А. Малыгин. Нанотехнология молекулярного наслаивания (обзор). Российские нанотехнологии, 2007, том 2, №№ 3-4, с. 87 - 100.