Функциональные неорганические материалы XXI века

межфакультетский учебный курс

КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

ВВОДНАЯ ЛЕКЦИЯ

Морозов Игорь Викторович

д.х.н., внс кафедры неорганической химии
Химического факультета МГУ

Москва, 2021

Материалы

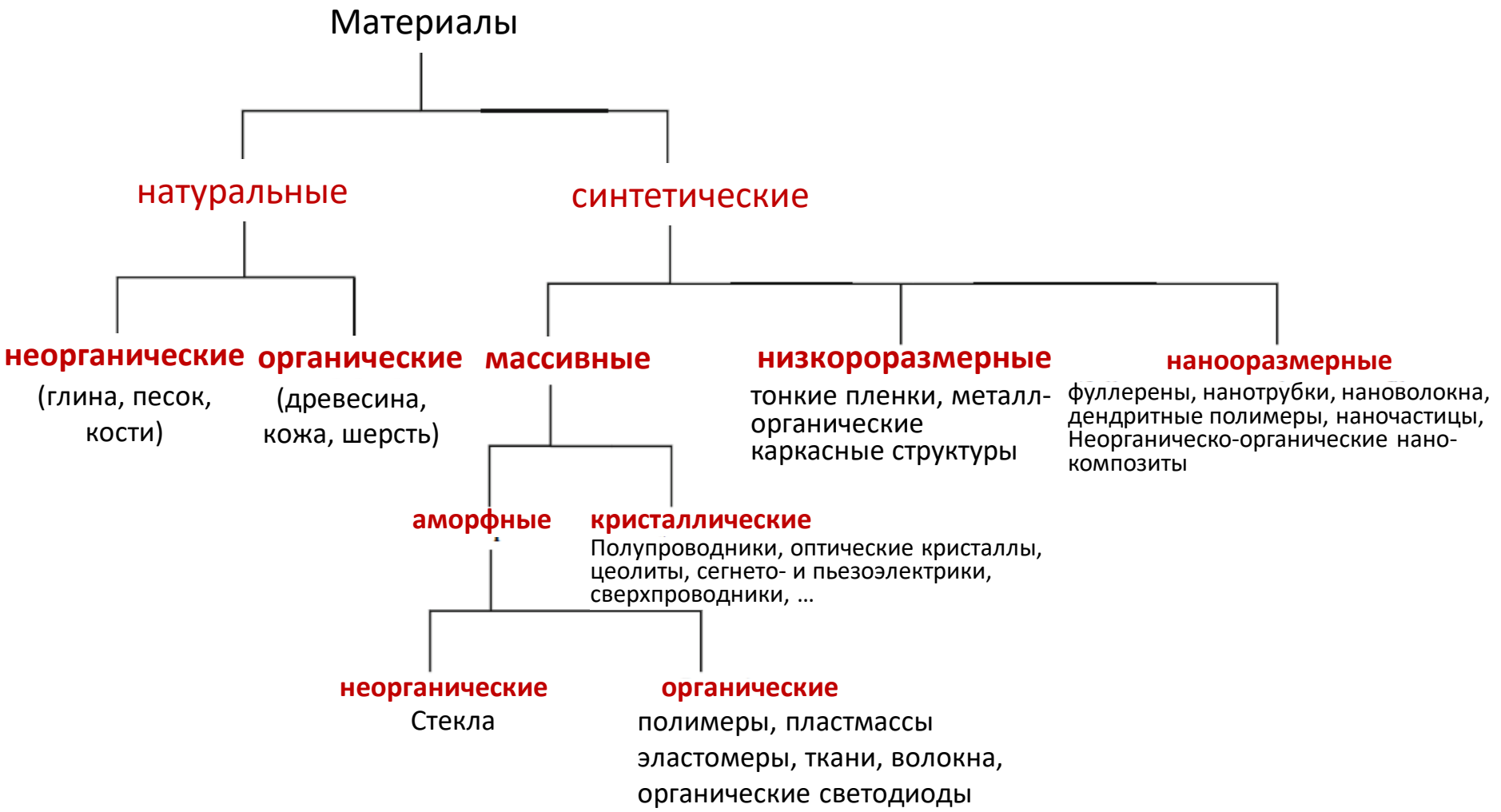
Материалы – твердые вещества или их смеси, служащие удовлетворению текущих или будущих потребностей общества.
[B. D. Fahlman. Materials Chemistry. Dordrecht: Springer, 2007.]

Вспомогательные или *расходные* материалы – обеспечивают протекание какого-либо процесса, работу устройства, при этом они сохраняются достаточно длительное время. (например, смазка, чистящие средства)

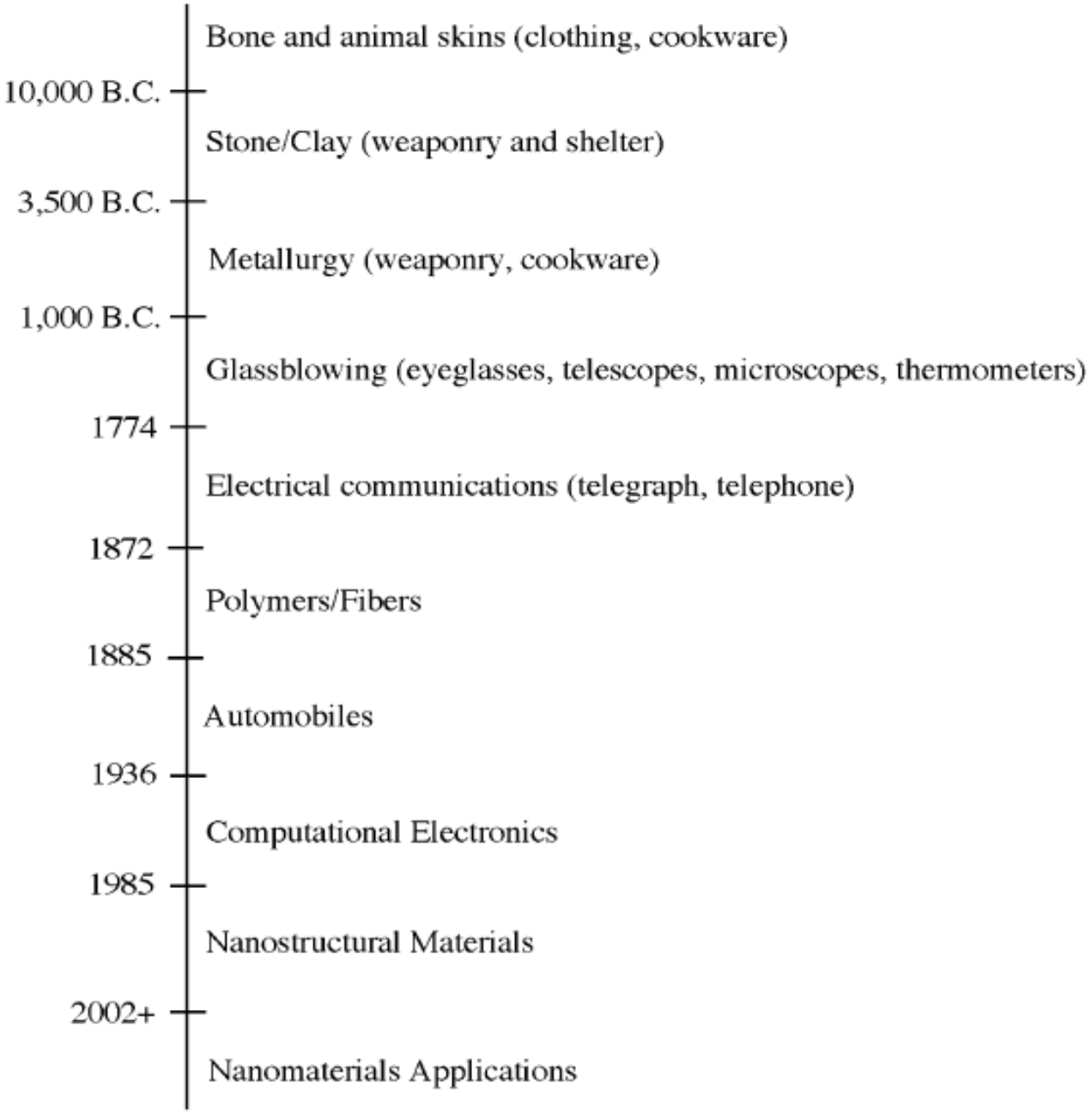
Материалом не является пища, топливо и лекарства, так как в процессе использования они претерпевают необратимые изменения и исчезают.

При создании новых материалов приоритет отдается веществам и материалам, призванным удовлетворить потребности современного общества в энергетике, быту, медицине, космических исследованиях, экологии, катализе и микроэлектронике. Необходимое сочетание функциональных свойств достигается за счет усложнения состава и строения материалов. Одновременно идет борьба за уменьшение размеров носителей функциональных свойств, вплоть до естественного предела – размера отдельных молекул (наноматериалы и нанотехнологии).

Классификация материалов



Временная шкала развития материалов



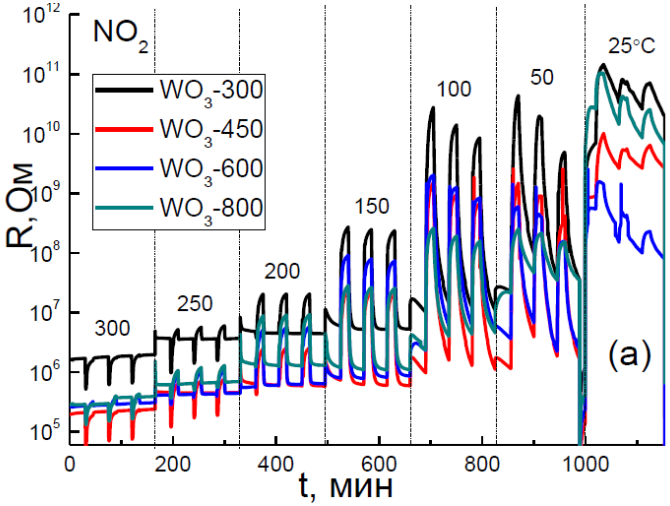
МФК «Функциональные неорганические материалы XXI века»

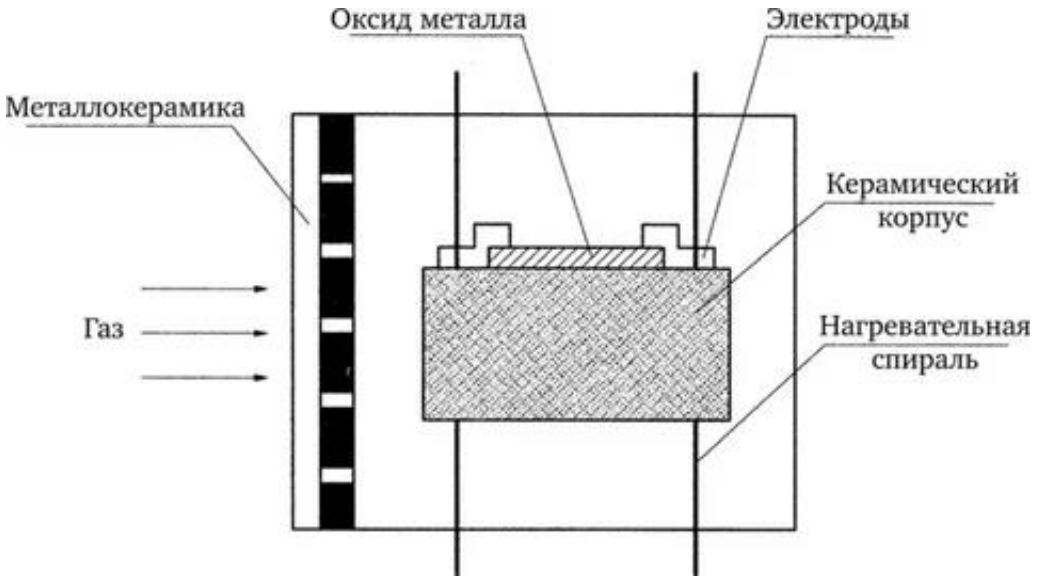
2021/22 уч. год., **среда**: 15:10 – 16:40

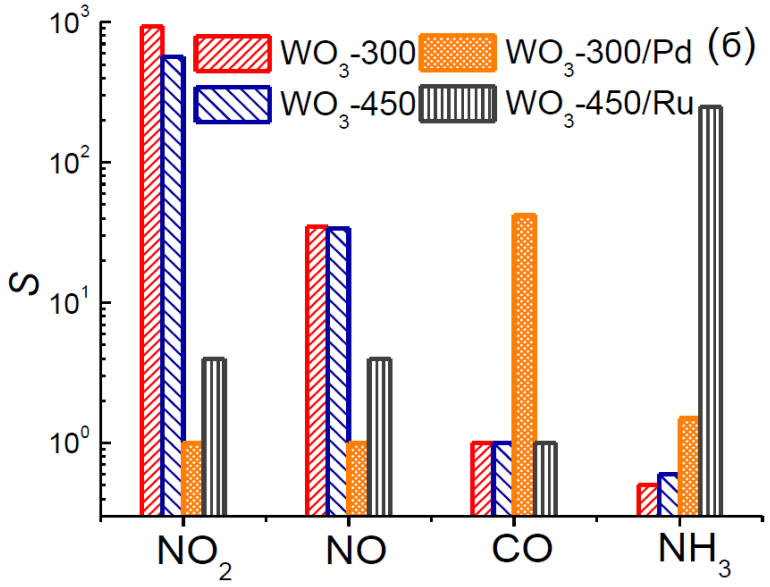
1.	**06.10**	Классификация материалов	Морозов Игорь Викторович
2.	**13.10**	Материалы для химических сенсоров	Румянцева Марина Николаевна
3.	**20.10**	Нанокристаллические полупроводники для оптоэлектроники	Васильев Роман Борисович
4.	**27.10**	Термоэлектрические материалы	Шевельков Андрей Владимирович
5.	**03.11**	Магнитные материалы	Казин Павел Евгеньевич
6.	**10.11**	Пьезоэффект в науке и технике	Стефанович Сергей Юрьевич
7.	**17.11**	Современные подходы к поиску, синтезу и применению пьезоэлектрических и родственных материалов.	Долгих Валерий Афанасьевич
8.	**24.11**	Сверхпроводники - материалы	Кауль Андрей Рафаилович
9.	**01.12**	Сверхпроводники - устройства	
10.	**08.12**	Наноматериалы для энергетики. Литий-ионные аккумуляторы	Антипов Евгений Викторович
11.	**15.12**	Наноматериалы для энергетики. Топливные элементы.	
12.	**22.12**	Неорганические биосовместимые материалы	Путляев Валерий Иванович
13.	**29.12**	Биоактивные материалы на основе фосфатов кальция. Зачётное занятие	

Л. 2 Материалы для химических сенсоров

Румянцева Марина Николаевна
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор кафедры неорганической химии





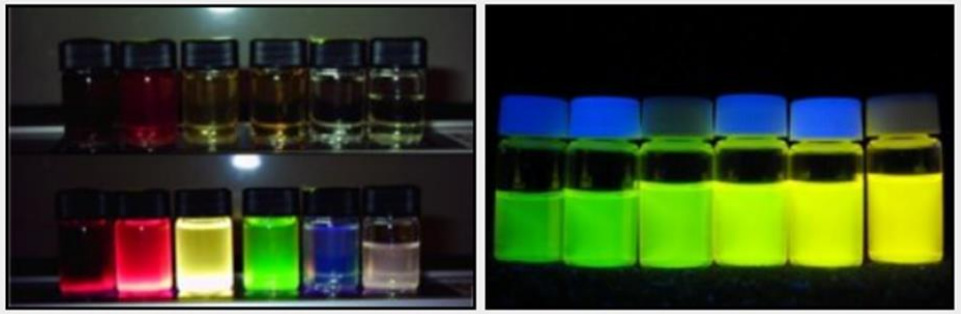


Нанокристаллические полупроводники для оптоэлектроники

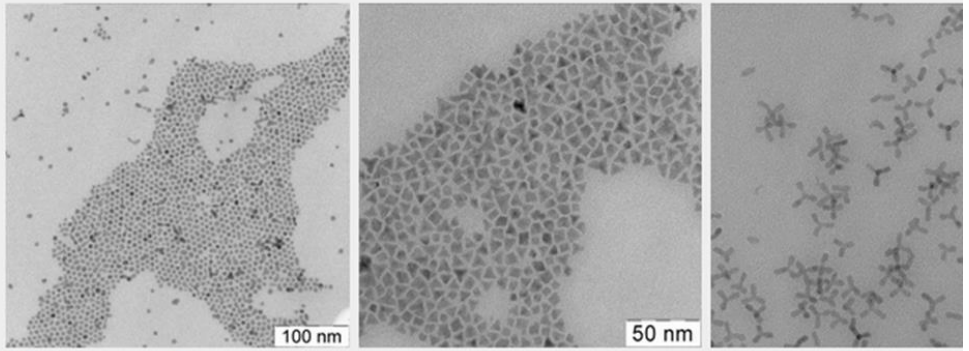
Васильев Роман Борисович

Химический факультет МГУ

к.х.н., доцент кафедры неорганической химии, и.о. заведующего лабораторией химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов



Люминесценция коллоидных квантовых точек



Контроль формы коллоидных нанокристаллов

Термоэлектрические материалы

Шевельков Андрей Владимирович
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии

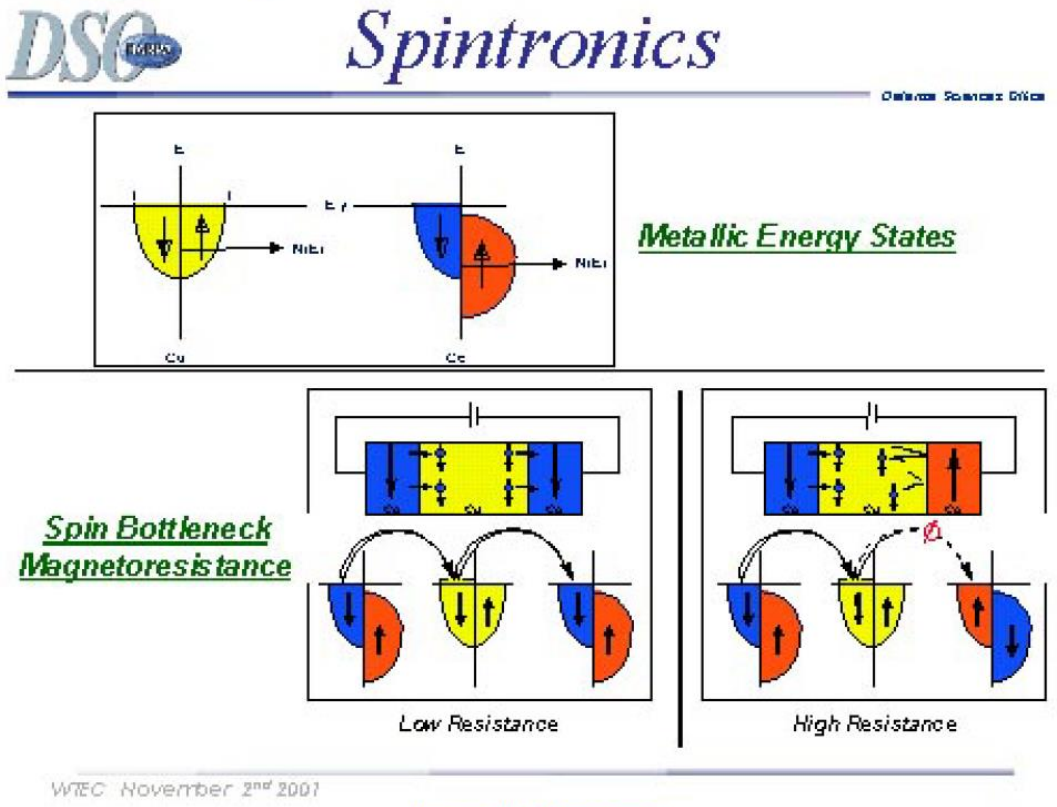
Современные термоэлектрические материалы

- Используются для:
  – охлаждения ИК-детекторов,
  – в PC-процессорах,
  – в холодильных сумках
- Ожидаемое применение при ZT>2:
  – холодильники, не имеющие компрессора и фреона,
  – быстрые охладители, зеркальные аналоги микроволновых печей
  – сверхпроводниковая электроника

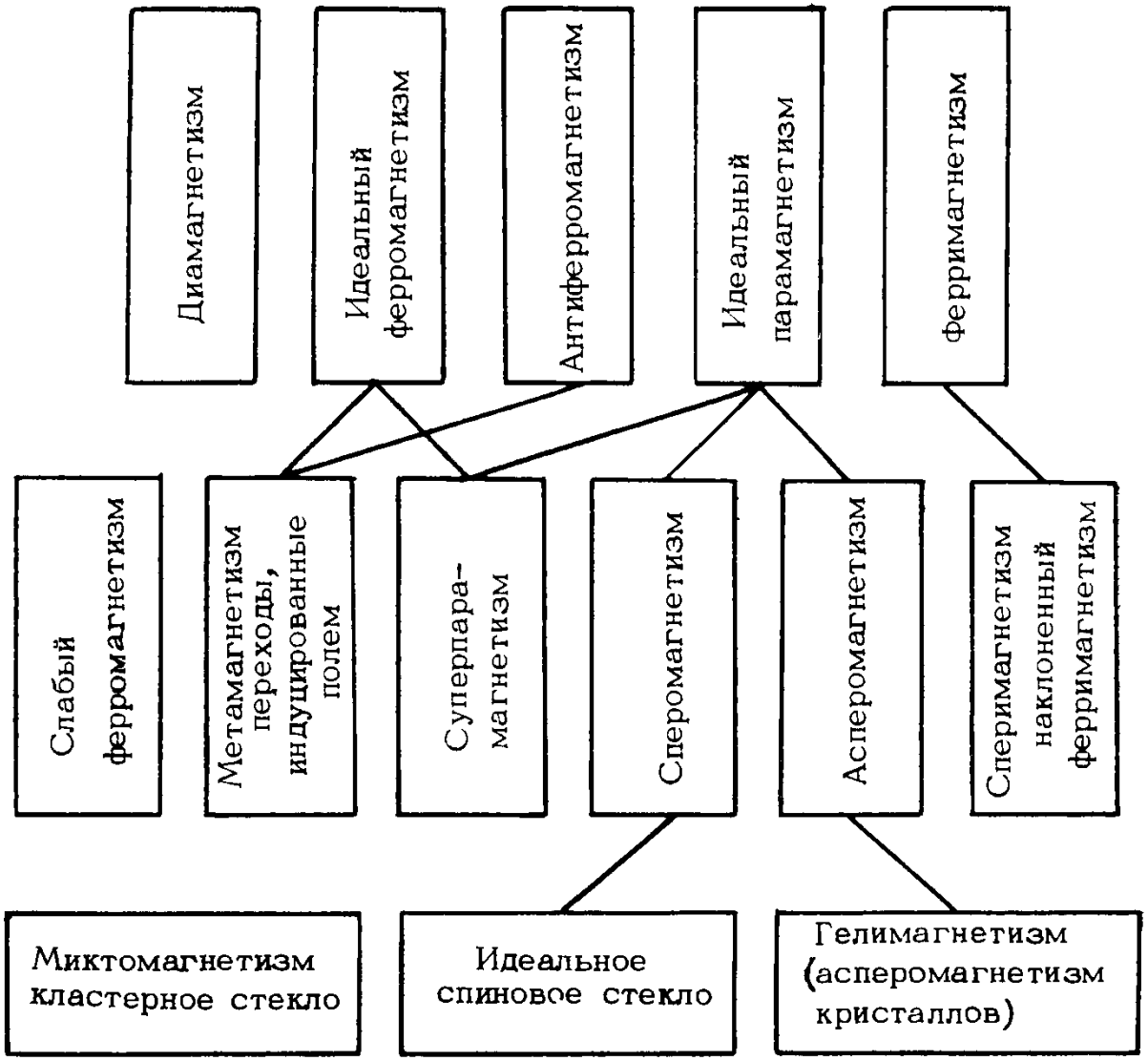
Магнитные материалы

Казин Павел Евгеньевич
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор, руководитель группы
магнитных и электрофизических измерений
кафедрой неорганической химии

Спинтроника (возможные механизмы)

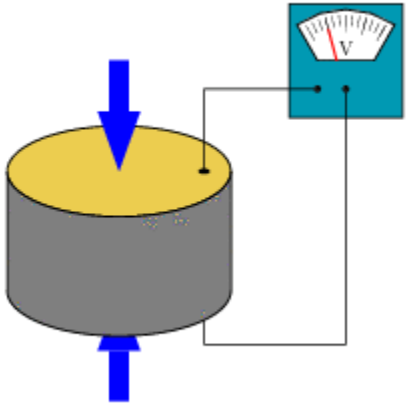


Магнитное поведение твердых тел



Пьезоэффект в науке и технике

Стефанович Сергей Юрьевич
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор кафедры Химической технологии и новых материалов, руководитель группы физико-химических исследований материалов



Пьезоэлектри́ческий эффе́кт (от греч. *πιέζω* (*piézō*) — давлю, сжимаю) — эффект возникновения поляризации диэлектрика под действием механических напряжений (*прямой пьезоэлектрический эффект*).
Существует и *обратный пьезоэлектрический эффект* — возникновение механических деформаций под действием электрического поля.
При прямом пьезоэффекте деформация пьезоэлектрического образца приводит к возникновению электрического напряжения между поверхностями деформируемого твердого тела, при обратном пьезоэффекте приложение напряжения к телу вызывает его деформацию.

https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%8C%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D1%8D%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D1%8D%D1%84%D1%84%D0%B5%D0%BA%D1%82

Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах без центра симметрии!

Современные подходы к поиску, синтезу и применению пьезоэлектрических и родственных материалов

Долгих Валерий Афанасиевич
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор, руководитель группы
Направленный неорганический синтез соединений с особыми электрофизическими и оптическими свойствами

Примеры практически важных сегнетоэлектриков: $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiTiO_3$

Ниобат лития - активно используется на телекоммуникационном рынке, например в мобильных телефонах и оптических модуляторах. Проявляет свойства сегнетоэлектрика, а после специальной обработки и пьезоэлектрика

Получение монокристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$)

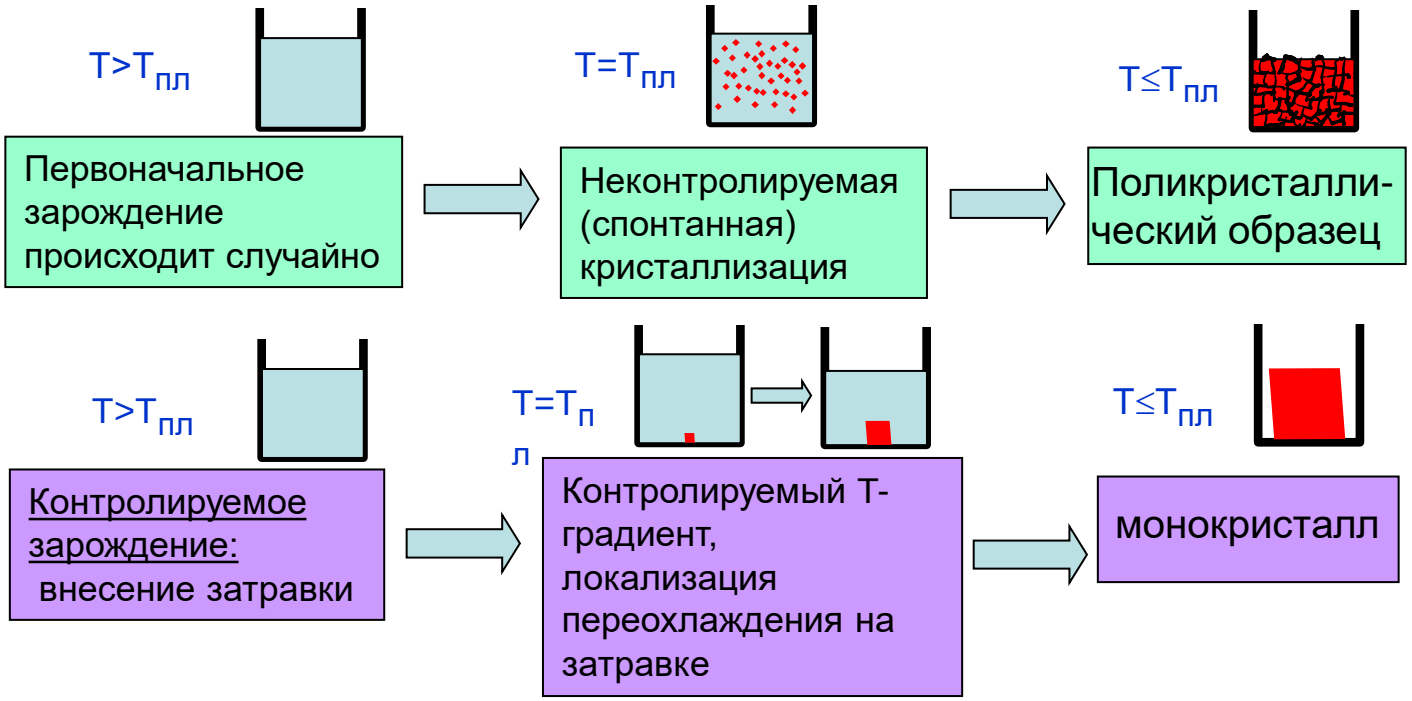
Конгруэнтная кристаллизация из расплава

ПРЕИМУЩЕСТВА

1) Рост кристаллов с довольно высокими скоростями, т.к. диффузия не лимитирует скорости кристаллизации.

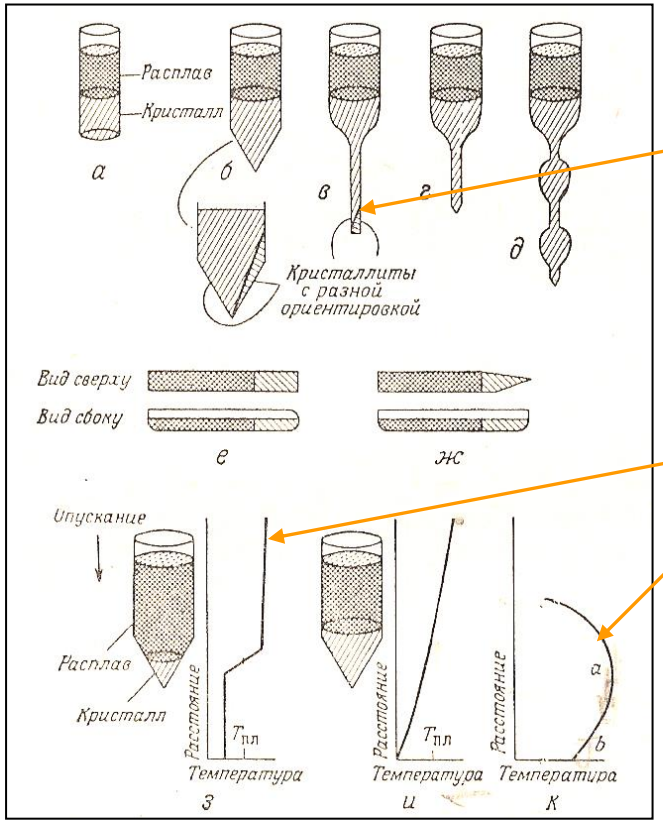
2) Относительно высокая чистота, т.к. отсутствуют дополнительные компоненты.

$L \rightarrow AB_{кр.}$, $x(AB) = x(L)$



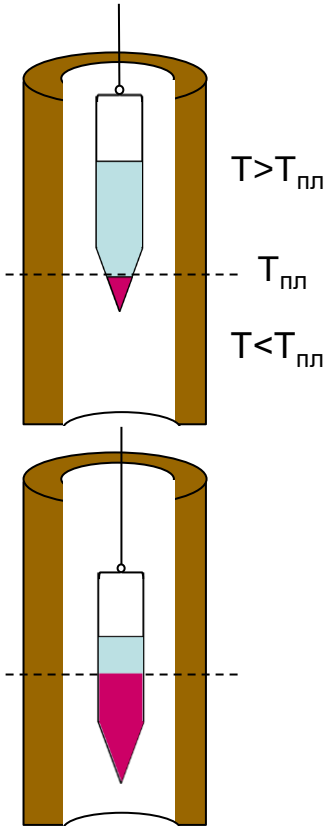
Метод Бриджмена-Стокбаргера

Граница кристалл-расплав перемещается перпендикулярно оси тигля за счет программируемого перемещения тигля в температурном градиенте печи



<u>Контролируемое зарождение:</u>
Первоначально переохлаждается малый объем расплава в конической вершине тигля или капилляре

<u>Температурный профиль печи</u>
- двухзонная печь
- обычная печь



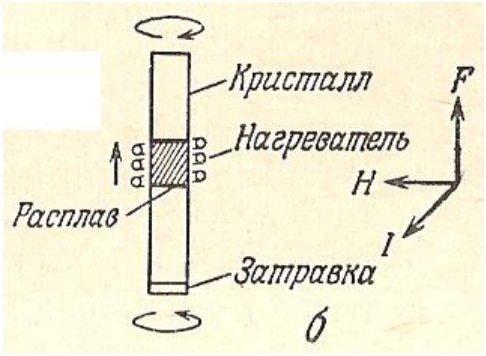
Другие методы выращивания из расплава

ЗОННАЯ ПЛАВКА

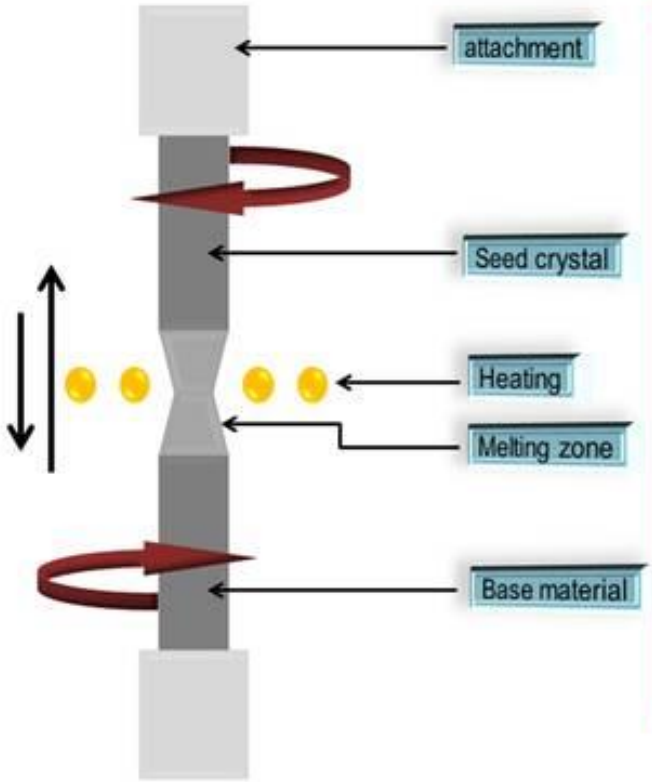
БЕСТИГЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Бесконтактный нагрев:
индукционный, электронно-лучевой, радиационный нагрев от нагревателей сопротивления, фокусирование источника лучистой энергии

1. МЕТОД ПЛАВАЮЩЕЙ ЗОНЫ

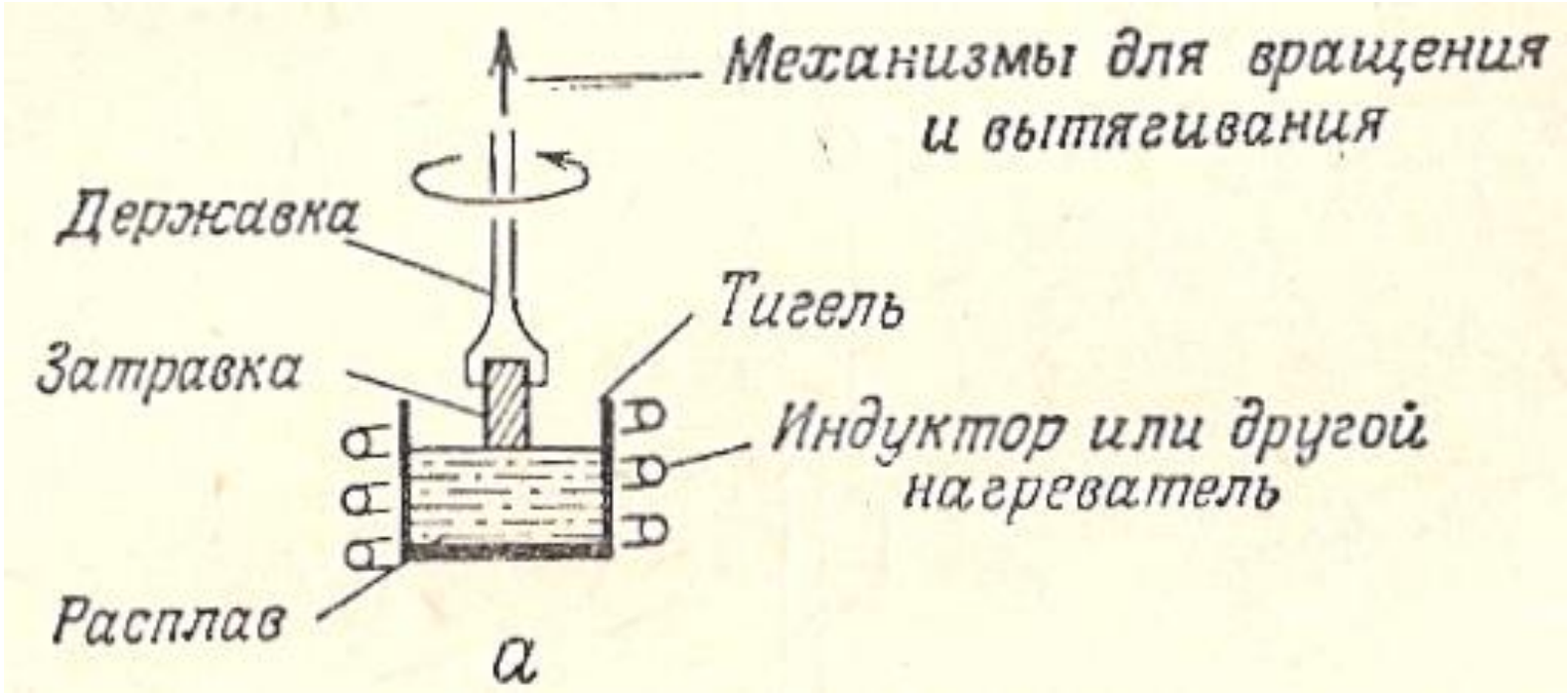


Метод плавающей зоны с дуговым источником света

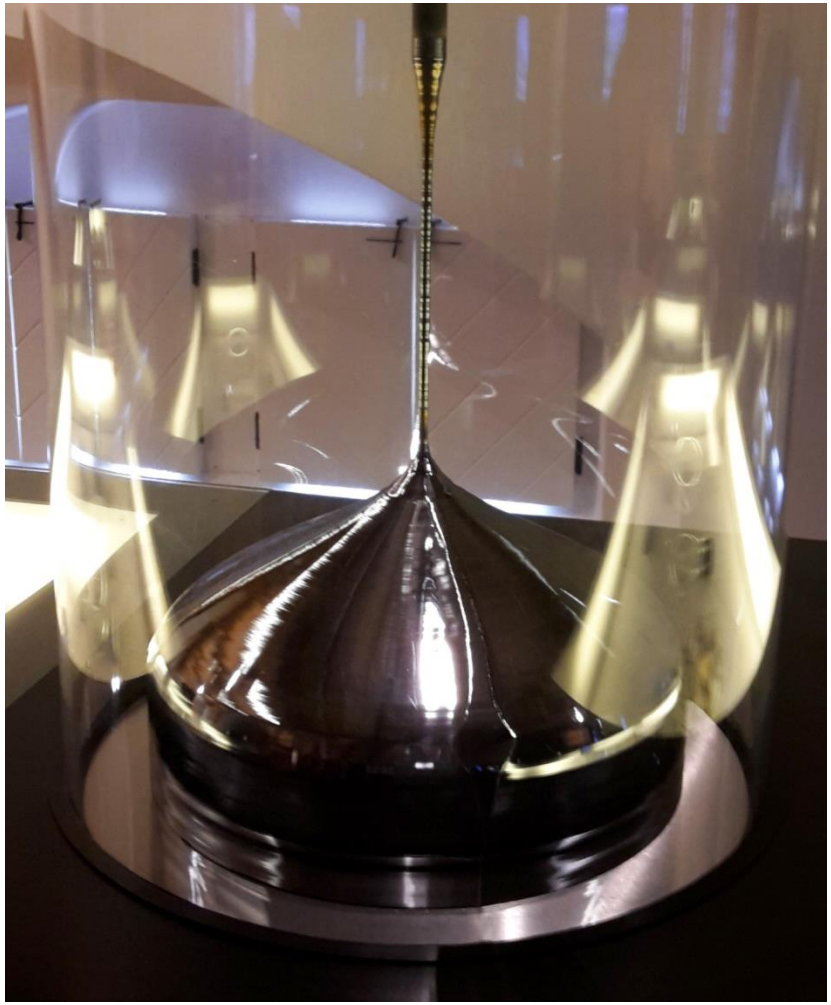


Выращивание монокристаллов методом Чохральского

Устраняет механическое влияние тигля на растущий кристалл.
Широко применяется для выращивания полупроводниковых материалов.
Возможность строгого контроля за условиями роста.



Монокристалл кремния, выращенный методом Чохральского



Технологические параметры процесса выращивания крупногабаритных оптически однородных монокристаллов ниобата лития в зависимости от технологической оснастки, вида теплового узла и типа ростовой установки

Варианты технологической оснастки	Короткий тигель, цилиндрический экран		Сферический тигель, конический экран
Установка	«Кристалл 2»	«Гранат»	«Кристалл2»
Тип индуктора	1	3	2
Температурный градиент на границе «расплав-кристалл»	2 град/мм	1.4 град/мм	3.2 град/мм
Изотермическая зона	1208°С	1220°С	1228°С
Диаметр кристалла, мм	80	80	80
Вес кристалла, г	1800	2300	2300
Скорость перемещения, мм/час	1.5	1.2	3
Скорость роста, мм/час	2.77	2.42	3.78
Скорость вращения, об/мин	16	12	10
Доля расплава, пошедшего	55	77	43

Проверка качества полученных кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$)

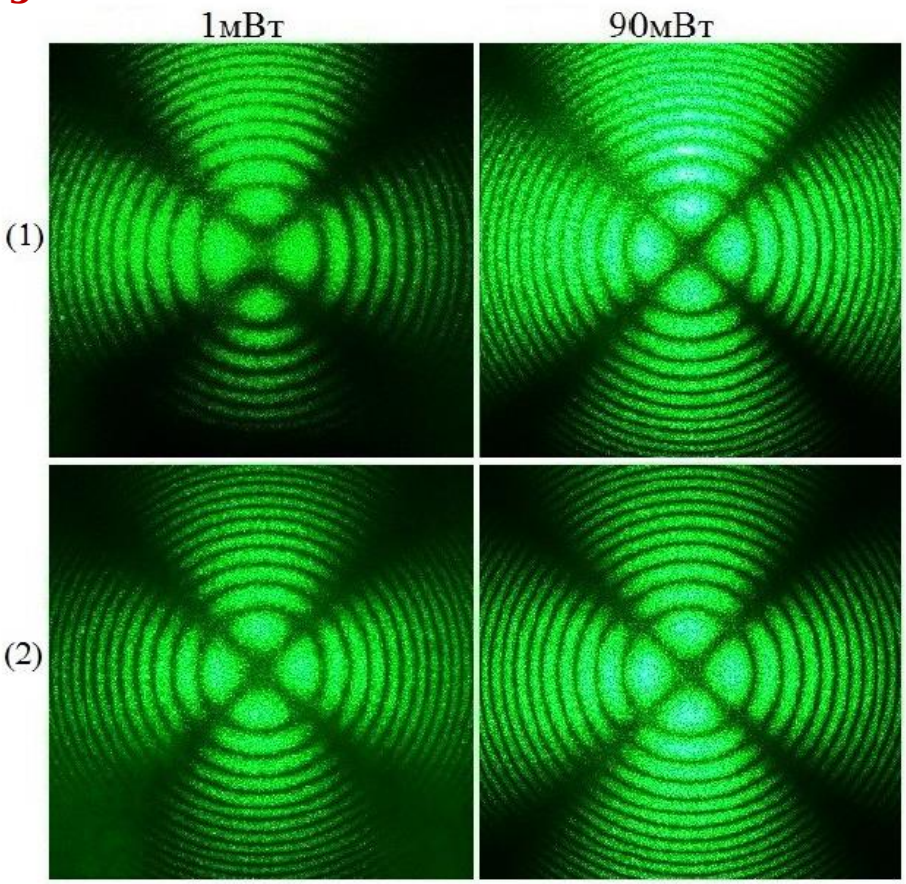


Рисунок 4. Коноскопические картины кристаллов $LiNbO_3$:Zn №1(*1*) и №3 (*2*). λ = 532 нм. P=1 и 90 мВт

Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова. — Апатиты: КНЦ РАН, 2017. — 241 с.

л. №8 Сверхпроводники – материалы
л. №9 Сверхпроводники - устройства

Кауль Андрей Рафаилович

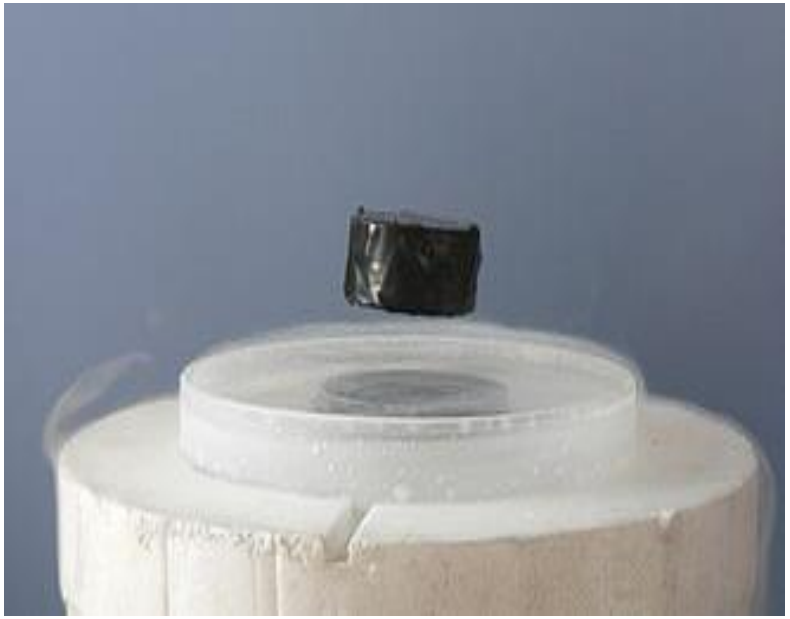
Химический факультет МГУ
д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии координационных соединений

Сверхпроводи́мость — способность некоторых веществ при охлаждении ниже определенной температуры, называемой критической (T_c), переходить в состояние с нулевым электрическим сопротивлением.

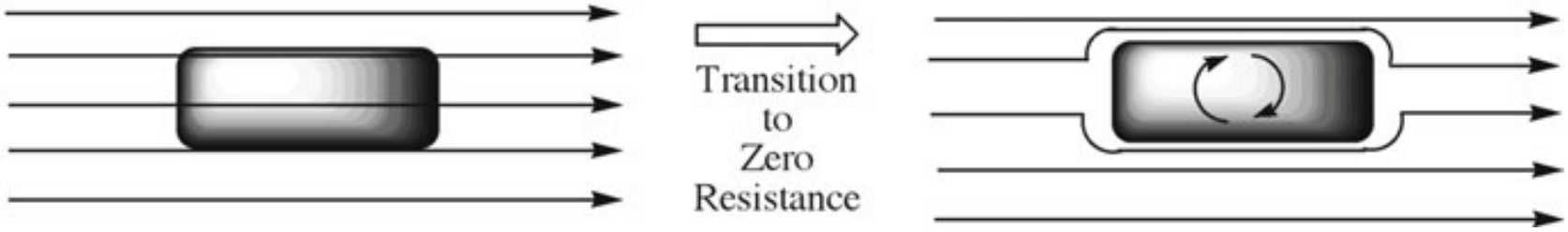
Эффект Мейснера

– выталкивание сверхпроводника из магнитного поля (левитация)

МАГНИТНАЯ ЛЕВИТАЦИЯ.
Диск из СП материала YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$*, T_C = 93K) находится на дне чашки Петри с жидким азотом ($T_{кипения}$ =77K) и отталкивает магнит в виде шайбы, что заставляет его парить над ним.*



Сверхпроводник (СП) обладает свойствами идеального диэлектрика: под действием постоянного магнитного поля СП создает свое собственное магнитное поле, направленное противоположно, полностью компенсирующее внешнее поле. Это состояние разрушается, если величина магнитного поля превышает критическое значение.



Новые сверхпроводники: ферропниктиды и феррохалькогениды

2006, Y. Kamihara *et al*, JACS 128, 10012, LaFePO, T_c=5 K

2007, T. Watanabe *et al*, Inorg. Chem 46, 7719, LaNiPO, T_c=3 K

2008, Y. Kamihara *et al*, JACS 130, 3297, **$LaFeAsO_{1-x}F_x$**, T_c=26 K

Группа проф. H. Hosono, Tokio Institute of Technology

$SmFeAsO_{1-x}F_x$, T_c=55 K

$La_{1-x}Sr_xFeAsO$, T_c=25K

$SmFeAsO_{1-x}$, T_c=55 K

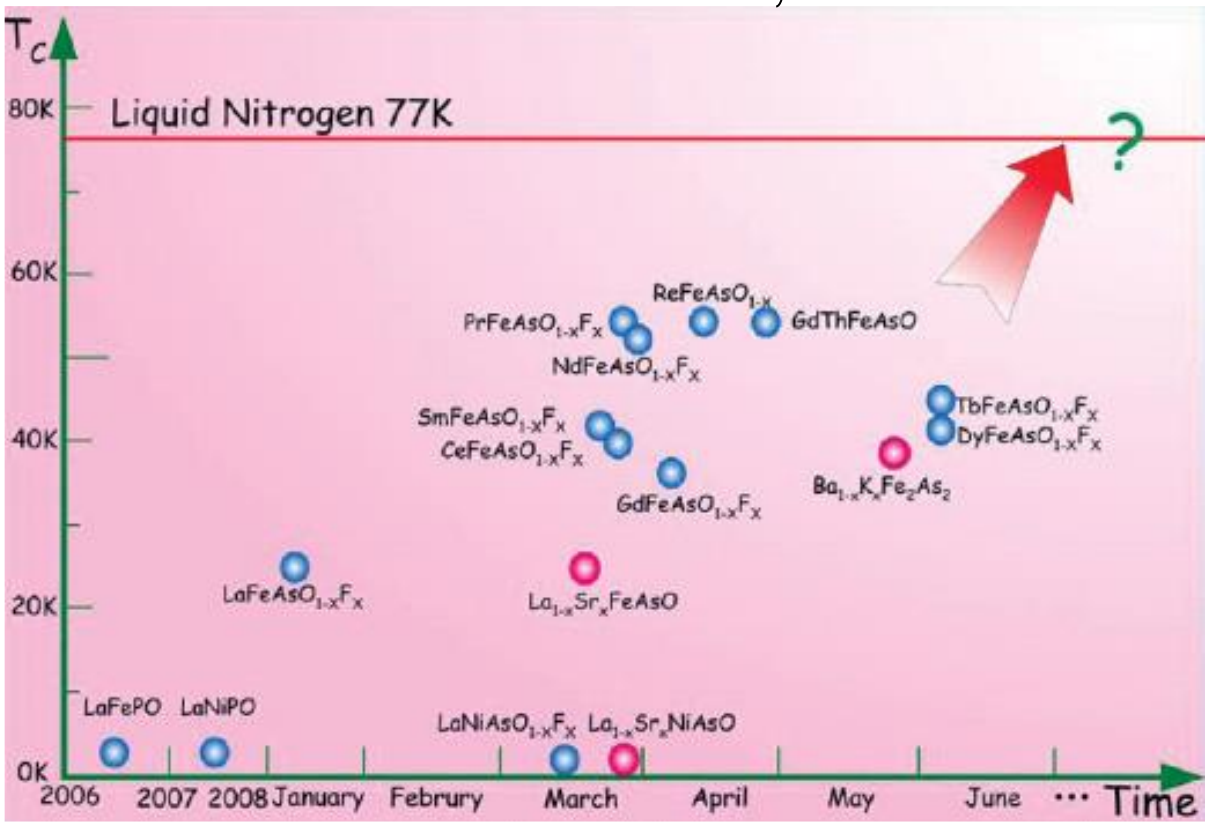
$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, T_c=38 K

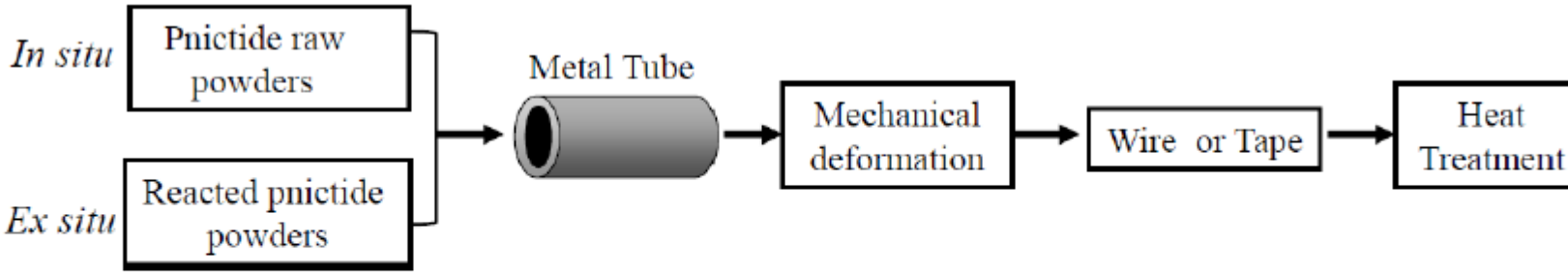
Li_xFeAs, T_c=18 K

$Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}$, T_c=14 K

$Sr_{1-x}La_xFFeAs$, T_c=36 K

$FeSe_{0.82}$, Tc= 8 K
(27 K при 1.48 GPa)





igure 3. Powder-in-tube (PIT) process used for fabricating iron pnictide wire. The main difference between *in situ* an sides in the initial powder mixture.

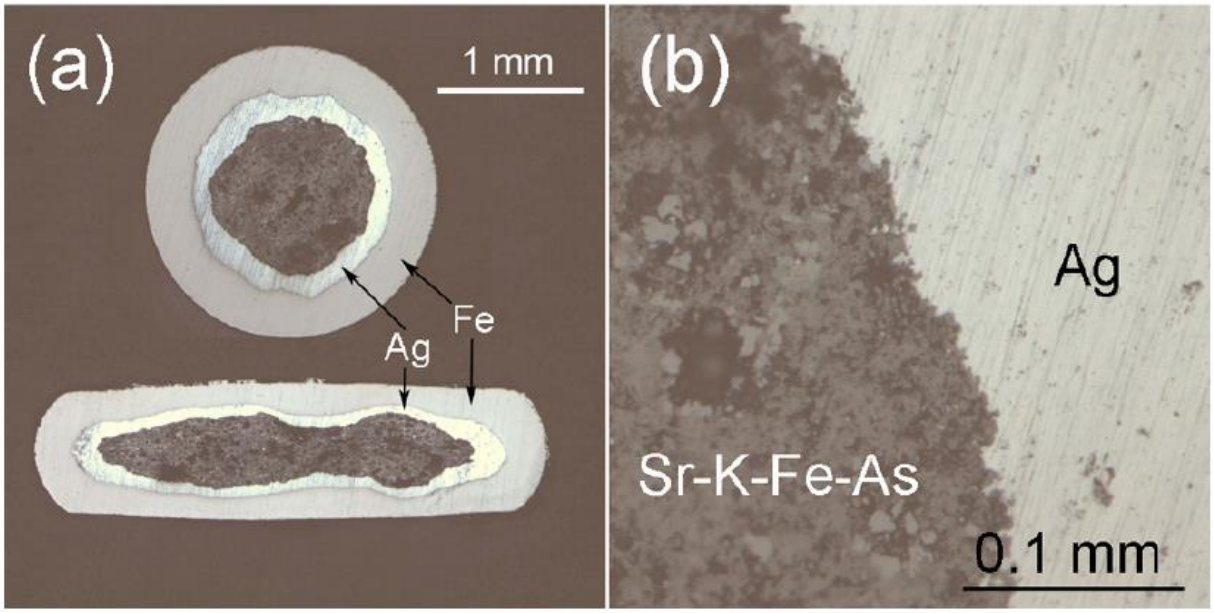


Figure 8. (a) Transverse cross-sections of the typical Fe/Ag/Sr-122 wire and tape taken after heat treatment. (b) Magnified optical image of the Ag/Sr-122 interface. Reprinted with permission from [44]. Copyright 2010 Elsevier.

Строение сверхпроводящего кабеля на основе Cu-ВТСП

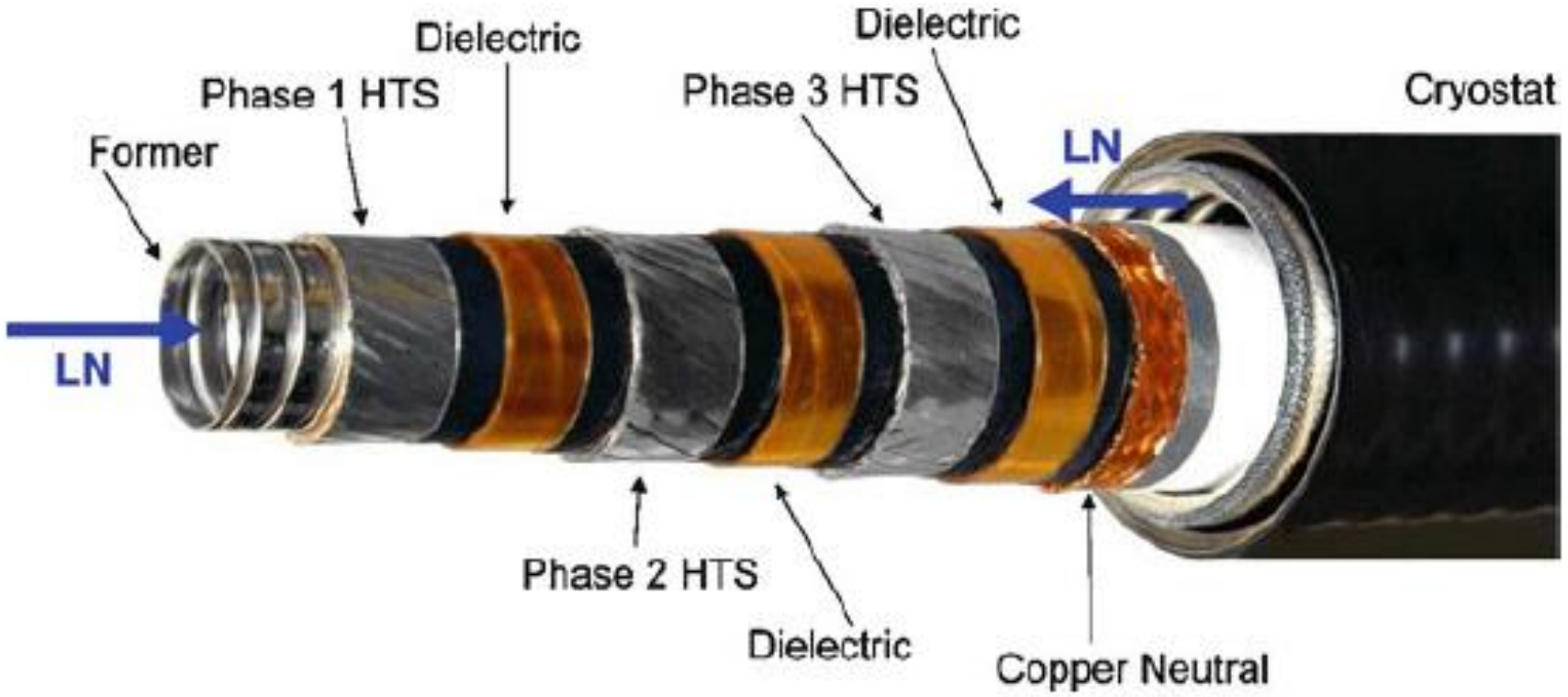


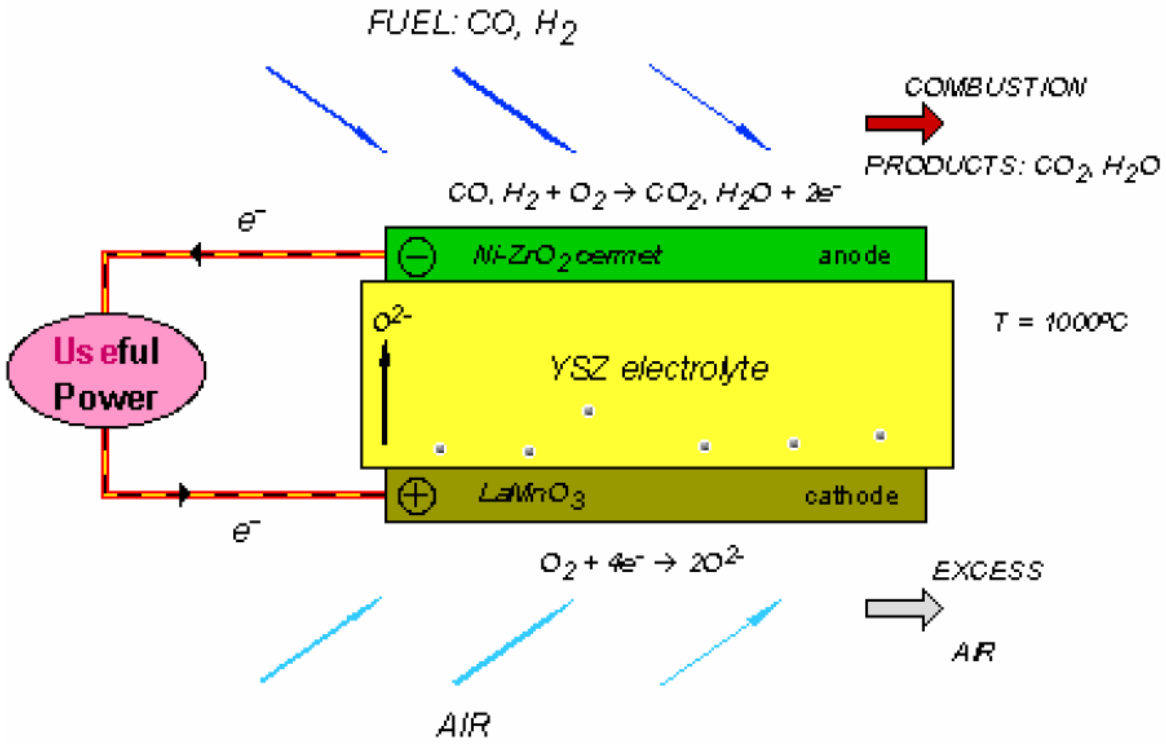
Figure 2.32. Photograph of a high-temperature superconductor (HTS) wire used for electrical power applications. LN refers to the flow direction of the liquid nitrogen cryogenic cooling fluid. Photograph courtesy of Southwire Company (http://www.southwire.com).

Левитирующий поезд «Маглев», Шанхай

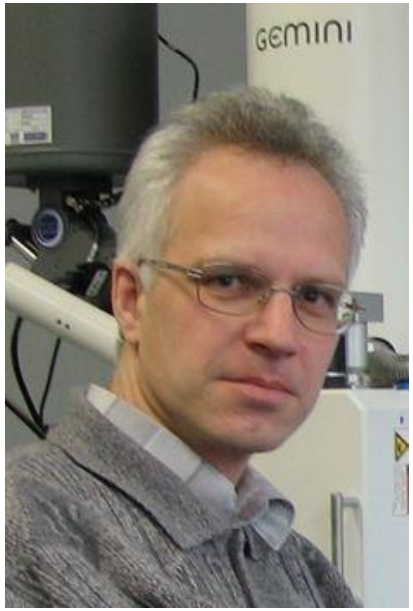
л. 10 Наноматериалы для энергетики. Литий-ионные аккумуляторы
л. 11 Наноматериалы для энергетики. Топливные элементы

Химический факультет МГУ
член- корр. РАН, д.х.н., профессор,
заведующий кафедрой электрохимии,
заведующий лабораторией неорганической
кристаллохимии кафедры неорг. химии

Схема топливной ячейки



Л. 12 Неорганические биосовместимые материалы
Л. 13 Биоактивные материалы на основе фосфатов кальция

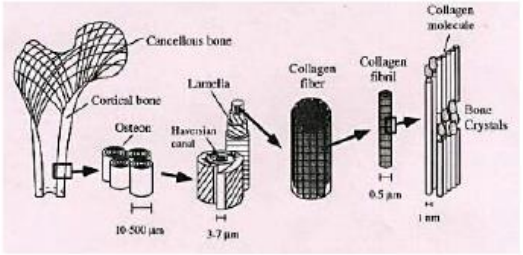


Путляев Валерий Иванович

Химический факультет МГУ

к.х.н., доцент кафедры неорганической химии лаборатории неорганического материаловедения

Рис.1. Строение трубчатой кости



Пути создания новых материалов

1. Разработка новых синтетических подходов (методы мягкой химии)

А) Золь-гель технологии: контролируемый гидролиз в водно-спиртовой среде

а) $Si(OEt)_4 \xrightarrow[-\ EtOH]{+\ H_2O,\ H^+} \underset{\textbf{золь}}{SiO_2 \cdot xH_2O} \longrightarrow \underset{\textbf{гель}}{SiO_2 \cdot yH_2O}\downarrow$

б) $SiO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow[\text{вакуум}]{120^oC} SiO_2$ - кремнезем с удельной поверхностью более 500 $м^2/г$

В) Криохимическая (сублимационная) сушка: распыление раствора смеси солей в жидкий азот с последующим удалением воды при нагревании в вакууме:

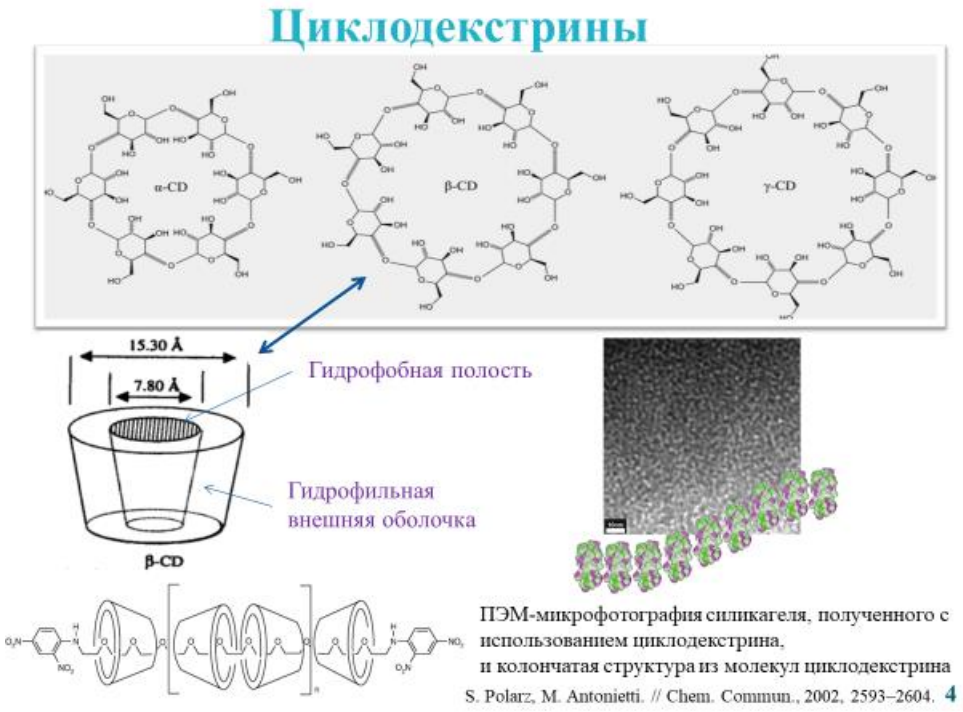
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O(р\text{-}р) + 2Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(р\text{-}р) \longrightarrow \{твердый\ продукт\} \xrightarrow[T < 0^oC,\ вакуум]{-\ H_2O}$ высокогомогенизированная смесь нитратов $\xrightarrow{200\text{-}300^oC}$ **$CuMn_2O_4$**

1. **Золь-гель технологии:** контролируемый гидролиз в водно-спиртовой среде

а) $Si(OEt)_4 \xrightarrow[-\ EtOH]{+\ H_2O,\ H^+} \underset{\textbf{золь}}{SiO_2 \cdot xH_2O} \longrightarrow \underset{\textbf{гель}}{SiO_2 \cdot yH_2O}\downarrow$

б) $SiO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow[\text{вакуум}]{120^oC} SiO_2$ - кремнезем с удельной поверхностью более 500 $м^2/г$

Пример темплатного синтеза

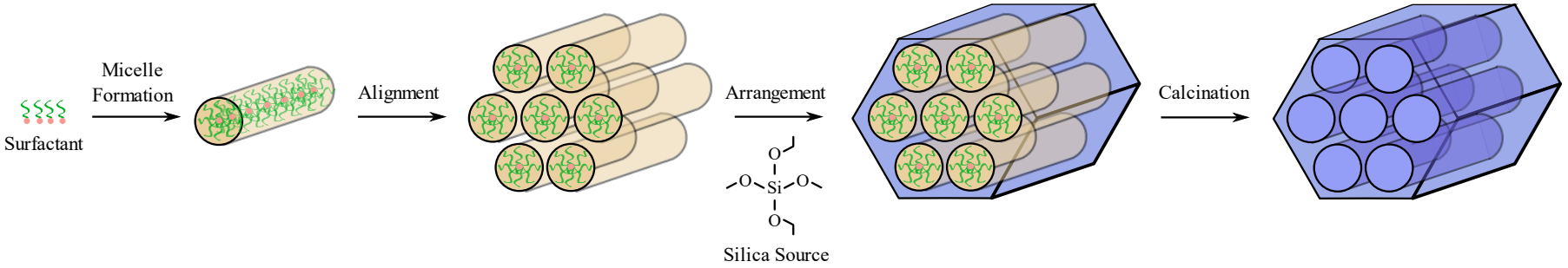


ПЭМ-микрофотография силикагеля, полученного с использованием циклодекстрина, и колончатая структура из молекул циклодекстрина

S. Polarz, M. Antonietti. // Chem. Commun., 2002, 2593–2604. 4

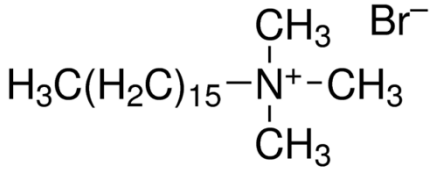
Пример темплатного синтеза

MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) - мезопористый материал с иерархической структурой из семейства силикатных и алюмосиликатных твердых веществ, которые были впервые разработаны исследователями из Mobil Oil Corporation и которые могут использоваться в качестве катализаторов или носителей катализаторов.



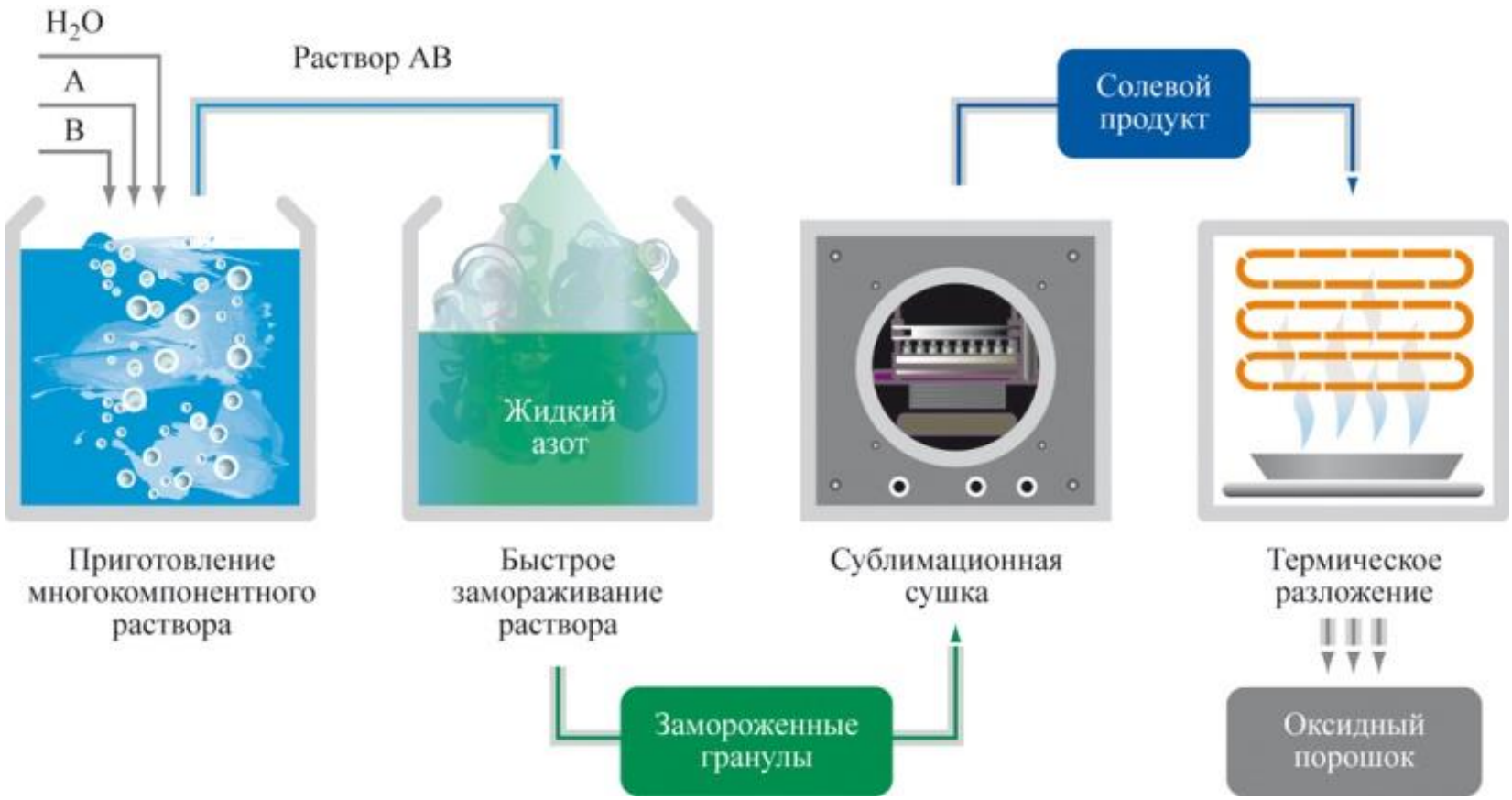
MCM-41 состоит из регулярно расположенных цилиндрических мезопор, формируемых мицеллами ПАВ. Мезопоры имеют диаметр от 2 нм до 6,5 нм, их размер задаётся длиной углеводородной цепи ПАВ.

ПАВ – бромид цетилтриметиламмония



By Hermann Luyken - Own work, CC0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=32258196

Схема криохимической сушки



Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O. A. «Cryochemical technology of advanced materials», — London: Chapman & Hall, 1997.

c) Создание новых материалов: экстремальные воздействия

Журнал **NATURE**, 2015 г

325 ссылок за 2.5 года !!!

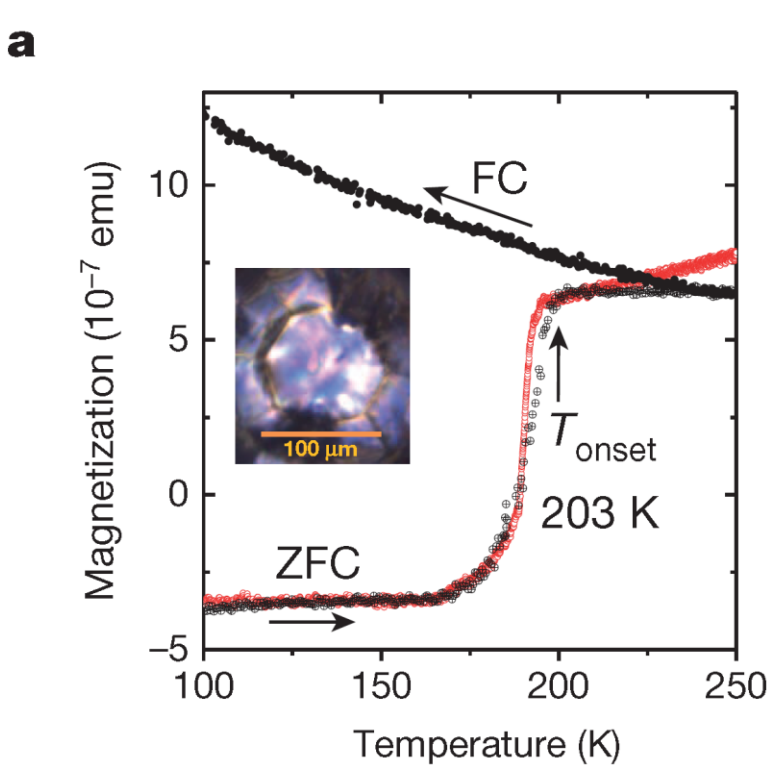
doi:10.1038/nature14964

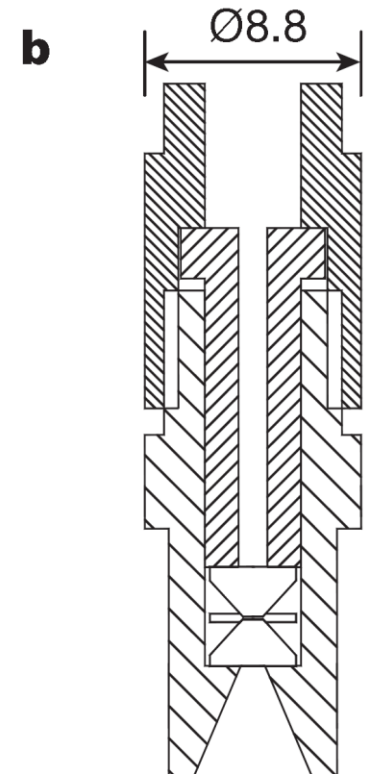
Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system

Drozdov, A. P.; Eremets, M. I.; Troyan, I. A.; V. Ksenofontov & S. I. Shylin

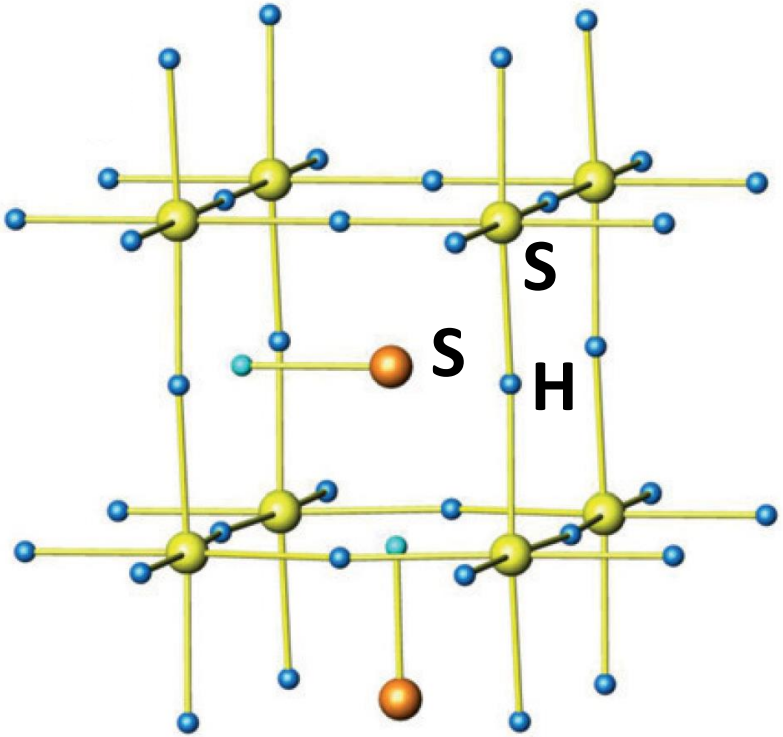
NATURE v. 525 Выпуск: 7567 p. 73- Опубликовано: SEP 3 2015

H_2S ----------> H_2S met. Условия: P=1,5 ·10^6 атм





$$2H_2S \longrightarrow (HS^-)(H_3S^+)$$



Под действием давления газообразный H_2S превращается в ионное соединение со структурным мотивом перовскита ABO_3: роль катионов A выполняет HS^-, кубическая сетка H_3S^+ формирует каркас, аналогично BO_3

[Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 3682 –3684]

Пути создания новых материалов

2. Синтез новых веществ, проявляющих необычное сочетание функциональных свойств

Ключевая задача современного материаловедения:

Направленный дизайн и создание новых материалов на основе выявления взаимосвязи состав – структура – свойство

Возрастание роли термодинамических и квантовохимических расчетов для предсказания направления и глубины протекания химических реакций и объяснения строения и свойств полученных веществ

Артем Ромаевич Оганов: кристаллограф-теоретик, минералог, химик, известный работами по созданию методов компьютерного дизайна новых материалов и предсказания кристаллических структур

https://elementy.ru/video/293/Predskazatelnaya_kristallografiya_novye_materialy_i_novye_khimicheskie_yavleniya

nature chemistry

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 6 FEBRUARY 2017 | DOI: 10.1038/NCHEM.2716

A stable compound of helium and sodium at high pressure

Xiao Dong[1,2,3], Artem R. Oganov[3,4,5,6]*, Alexander F. Goncharov[7,8], Elissaios Stavrou[7,9], Sergey Lobanov[7,10], Gabriele Saleh[5], Guang-Rui Qian[3], Qiang Zhu[3], Carlo Gatti[11], Volker L. Deringer[12], Richard Dronskowski[12], Xiang-Feng Zhou[1,3]*, Vitali B. Prakapenka[13], Zuzana Konôpková[14], Ivan A. Popov[15,16], Alexander I. Boldyrev[15] and Hui-Tian Wang[1,17]*

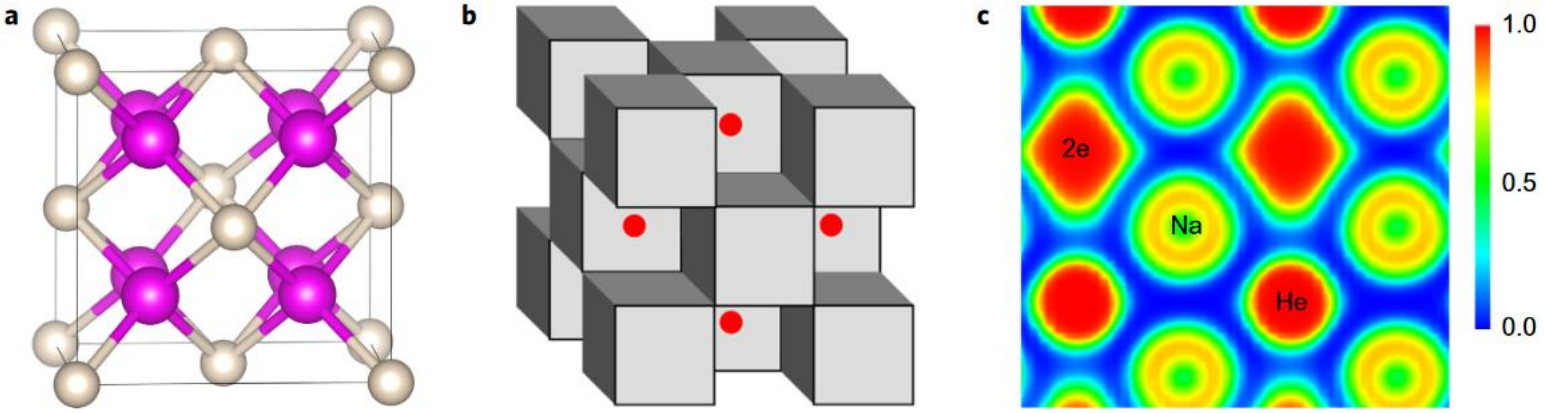


Figure 2 | Crystal structure of Na_2He at 300 GPa. a,**b**, Ball-and-stick representation (**a**, pink and grey atoms represent Na and He, respectively) and polyhedral representation (**b**), where half of the Na_8 cubes are occupied by He atoms (shown as polyhedra) and half by 2e (shown as red spheres). **c**, Electron localization function (ELF, which measures the spatial localization of electrons) plotted in the [110] plane at 300 GPa. This structure has space group *Fm-3m* with lattice parameter $a = 3.95$ Å at 300 GPa and Na atoms occupying the Wyckoff position 8*c* (0.25,0.25,0.25) and He atoms occupying the 4*a* (0,0,0) position.

Дизайн:
Т.Ю. Глазунова,
А.А. Воробьева
А.Д. Терещенко

Спонсоры:
Спектроскопические Системы,
Еврохим, СервисЛаб,
СокТрейд,
Alianta Group

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ XVIII

Звенигород, 2019
www.apinch.ru

СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!