НАНОКАЛОРИМЕТРИЯ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ И ЕЕ СОЧЕТАНИЕ С МИКРО- И НАНОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

HIGH TEMPORAL RESOLUTION NANOCALORIMETRY AND ITS COMBINATION WITH MICRO- AND NANOFOCUS X-RAY DIFFRACTION FOR STUDY OF FUNCTIONAL NANOSTRUCTURED MATERIALS

УДК 536.6, УДК 539.26, ВАК 05.11.13, DOI:10.22184/1993-8578.2016.70.8.60.66

А.Мельников^{1,2}, А.Родыгин^{1,2}, К.Графская², Д.Анохин^{1,2,3}, Д.Иванов^{1,2,4} / dimitri.ivanov.2014@gmail.com
A.Melnikov^{1,2}, A.Rodygin^{1,2}, K.Grafskaya², D.Anokhin^{1,2,3}, D.Ivanov^{1,2,4}

Нанокалориметрия высокого временного разрешения в последние годы набирает популярность как один из перспективных методов термического анализа. Ее сочетание с микро- и нанофокусной рентгеновской дифракцией позволяет изучать сложные процессы структурообразования в функциональных наноструктурированных материалах различной природы. Данный метод может быть востребован в академических и промышленных лабораториях, работающих в различных областях материаловедения.

High temporal resolution nanocalorimetry gaining popularity as one of the promising methods of thermal analysis. Its combination with micro- and nanofocus x-ray diffraction allows to study complex structure formation processes in nanostructured functional materials of different nature. This method can be useful in academic and industrial laboratories working in various fields of materials science.

Нанокалориметрия, или сверхбыстрая калориметрия на чипе, в последние годы набирает популярность как один из перспективных методов термического анализа. Быстрое развитие этого метода связано с тем, что все большее количество материалов создается или используется в состояниях, далеких от термодинамического равновесия. Высокие скорости нагрева/охлаждения и высокая чувствительность метода делают его чрезвычайно полезным при изучении органических и неорганических материалов, включая полимеры, композитные материалы, наноструктурированные кристаллические и жидкокристаллические системы. Кроме того, возможность использования образцов

сверхмалой массы (от 1 нг) открывает совершенно новые перспективы для применения нанокалориметрии, например, в фармацевтике и для изучения современных энергоемких взрывчатых веществ, где увеличение массы участвующего в эксперименте материала нежелательно с точки зрения экономики или безопасности.

Первые работы, посвященные методу нанокалориметрии, были опубликованы в 1994–1998 годах [1–3]. С помощью созданных приборов были проведены количественные термические измерения на образцах ультратонких органических и неорганических пленок, а также на одиночных полимерных монокристаллах [4–6]. Развитию нанокалориметрии

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

² Московский физико-технический институт / Moscow institute of physics and technology.

³ Институт проблем химической физики РАН / Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

⁴ Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse.

значительно способствовало появление новых МЭМС-сенсоров, главной частью которых является нитрид-кремниевая мембрана с низкой теплопроводностью и толщиной менее 1 мкм. На подобной мембране располагается активная область сенсора, ограниченная двумя парами нагревательных элементов из алюминия и последовательно соединенными шестью термопарами. Нагрев образца, помещенного в центр активной области, происходит при пропускании электрического тока через нагревательные элементы, а измерение температуры образца производится с помощью термопар. Сенсоры данного типа имеют низкую термическую инерцию и, как следствие, скорости нагрева и охлаждения образца могут достигать 10^6 °C/с [7–10].

Уникальный прибор "Нанокалориметр", разработанный на базе лаборатории инженерного материаловедения МГУ им. М.В.Ломоносова, использует возможности МЭМС-сенсоров последнего поколения и обеспечивает ряд преимуществ перед аналогами:

- широкий диапазон рабочих температур: от -100 до 500 °C;
- высокая чувствительность нанокалориметрического сенсора к электрическому сигналу;
- широкий диапазон модуляции температуры – от 1,0 Гц до 40 кГц (так называемый АС режим);

- точность измерения фазового смещения температурного отклика образца – выше 0,05°;
- максимальная частота выборки (разрешение по времени) – 5 мкс;
- температурное разрешение 1°С.

Возможная скорость нагрева активной области нанокалориметрического сенсора в DC-режимах составляет до 1 млн.°C/с, контролируемая скорость охлаждения – до 5 тыс.°C/с.

Разработанный прибор имеет конструкцию открытого типа, что позволяет совмещать теплофизический анализ с другими методами физико-химического анализа для выявления механизмов сложных переходов, происходящих во время термической обработки материалов, и более детального изучения функциональных наноструктурированных материалов. Так, для эксперимента по совмещению нанокалориметрии и микро- и нанофокусной рентгеновской дифракции были разработаны системы держателей, обеспечивающих точное позиционирование и пространственную устойчивость нанокалориметрического сенсора в фокусе пучка рентгеновских лучей, а также защиты аналогового сигнала от помех при его передаче от нанокалориметрического сенсора к электронному блоку "Нанокалориметра". Прибор был установлен на линию ID13 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле (Франция). В экспери-

Nanocalorimetry, or ultrafast chip calorimetry, in recent years, gaining popularity as one of the promising methods of thermal analysis. The rapid development of this method is caused by the fact that an increasing number of materials is created or used in states far from thermodynamic equilibrium. High speeds of heating/cooling and high sensitivity make it extremely useful in the study of organic and inorganic materials including polymers, composites, nanostructured crystalline and liquid crystalline system. In addition, the possibility of using samples of very small mass (from 1 ng) opens completely new perspectives for the application of

nanocalorimetry, for example, in the pharmaceutical industry and for the study of modern energy-intensive explosives, where the increase in mass of the material involved in the experiment is undesirable from the point of view of economy or security.

The first works devoted to the nanocalorimetry, was published in 1994–1998 [1–3]. Using the created instruments the quantitative thermal measurements on the samples of ultrathin organic and inorganic films, as well as on a polymer single crystals have been carried out [4–6]. The development of nanocalorimetry was promoted considerably by the emergence of new MEMS sensors, the main part of

which is nitride-silicon membrane with low thermal conductivity and a thickness of less than 1 μm. The active area of the sensor located on the membrane is bounded by two pairs of heating elements of aluminum and the six series-connected thermocouples. Heating of the sample placed in the center of the active area, occurs by passing an electric current through the heating elements, and temperature of the sample is measured using thermocouples. Sensors of this type have low thermal inertia and, as a consequence, the rate of heating and cooling of the sample can reach 10^6 °C/s [7–10].

The unique Nanocalorimeter device developed at the Laboratory of Material Science

Рис.1. Схематическое изображение (слева) и фотография (справа) установки по совмещению нанокалориметрии с нано- и микрофокусной синхротронной дифракцией рентгеновских лучей: 1 – электронный блок нанокалориметра; 2 – нанокалориметрический сенсор; 3 – держатель для нанокалориметрического сенсора; 4 – система высокоточного позиционирования сенсора; 5 – внешняя термопара; 6 – система апертур; 7 – направление рентгеновского луча; 8 – детектор Dectris Eiger X 4M

Fig.1. Schematic representation (left side) and photo (right side) of system for combination of nanocalorimetry with nano- and microfocus synchrotron x-ray diffraction: 1 – electronic unit of nanocalorimeter; 2 – nanocalorimetric sensor; 3 – holder for nanocalorimetric sensor; 4 – system for high-precision positioning of sensor; 5 – external thermocouple; 6 – system of apertures; 7 – direction of x-ray beam; 8 – Dectris Eiger X 4M detector

ментах использовался рентгеновский луч, сфокусированный до размеров порядка 100 нм с применением системы перекрестных линз Френеля, обеспечивающей фокусировку с наименьшей потерей интенсивности. Принципиальная схема и фотография установки по совмещению нанокалориметрии с нано- и микрофокусной синхротронной дифракцией рентгеновских лучей приведена на рис.1.

Данная установка позволяет сканировать образцы наноразмерным рентгеновским пучком с шагом менее 1 мкм и получать структурные карты, составленные из двумерных дифрактограмм высокого разрешения [13–14].

В качестве примера на рис.2 и 3 представлены результаты изучения наноструктурированных образцов поли(триметилен терефталата) (ПТМТФ).

Engineering at Lomonosov Moscow State University uses MEMS sensors of the latest generation and offers a number of advantages in comparison with analogues:

- wide range of operating temperature from -100 to 500 °C;
- high sensitivity of nanocalorimetric sensor to an electric signal;
- wide range of temperature modulation from 1.0 Hz to 40 kHz (so-called AC mode);
- measurement accuracy of the phase shift of the temperature response of the sample is higher than 0.05° ;

- maximum sampling frequency (temporal resolution) of $5 \mu\text{s}$;
- temperature resolution of 1°C .

Possible rate of heating of the active area of nanocalorimetric sensor in the DC modes is up to 1 million $^\circ\text{C/s}$, controlled rate of cooling is up to $5,000$ $^\circ\text{C/s}$.

The developed device has the design of the open type, which allows combining thermal analysis with other methods of physicochemical analysis to identify the mechanisms of complex transitions that occur during the heat treatment of materials, and for a more detailed study of functional nanostructured materials.

In particular, for the experiment on the combination of nanocalorimetry with micro- and nanofocus x-ray diffraction the holders were developed, which provide accurate positioning and spatial stability of nanocalorimetric sensor in the focus of the x-ray beam and also protect the analog signal from interference while it is being transferred from nanocalorimetric sensor to electronic unit of Nanocalorimeter. The device was installed in the ID13 beamline of the European synchrotron radiation facility (ESRF) in Grenoble (France). In the experiments we used the x-ray beam

Частицы полимера плавят при 230 °C с последующим быстрым охлаждением (5000 °C/c) и изотермической кристаллизацией при 150 °C. В верхней части рис.2 представлена характерная нанокалориметрическая кривая, полученная при нагреве образца ПТМТФ со скоростью 1000 °C/c, которая демонстрирует множественное плавление закристаллизованного материала. Средняя кривая на рис.2 соответствует частичному плавлению образца при 192 °C, а нижняя кривая – повторному нагреву после частичного плавления и сверхбыстрой закалки. Как видно из приведенных графиков, при нагреве частично подплавленного образца первый пик плавления на термограмме отсутствует.

Частично подплавленный при 192 °C образец сканировался наноразмерным пучком рентгеновских лучей (область сканирования обозначена пунктирными линиями в левой части рис.3). Двумерные дифрактограммы малоуглового рассеяния, полученные в различных точках образца с шагом 1,33 мкм и временем экспозиции 10 с, показаны в виде композитного изображения (рис.3, справа). Также на рисунке выделены различные типы дифрактограмм малоуглового рассеяния, такие как ориентированные дифрактограммы и дифрактограммы типа "стрики", характерные для рассеяния от индивидуальных кристаллов. Проведенный эксперимент показывает, что в данных условиях происходят плавление кристаллов ПТМТФ наименьшей стабильности и рекристаллизация их в более стабильную форму [11], что отлично от классической модели плавления-рекристаллизации [12–15].

С появлением нового поколения быстродействующих рентгеновских детекторов Eiger 4M фирмы Dectris стало возможным проведение экспериментов по микрофокусному рентгеновскому рассеянию с одновременным получением нанокалориметрических термограмм [14–15]. Детектор работает на частоте 200 Гц с непрерывным считыванием сигнала интенсивности рентгеновских лучей, что позволяет получать рентгенограммы высокого качества с температурным разрешением, например, в 1 °C при скорости нагрева до 5 тыс. °C/c.

Одними из наиболее интересных функциональных наноструктурированных материалов для изучения данным методом являются водные микрогели на полимерной основе. Микрогели могут находить широкое практическое применение после модификации реакционными группами [16, 17], полимерными цепями [18, 19], белками [20–22], благородными металлами и оксидами [23–27], а также биоминералами. При помощи модификации водных микрогелей амфифильными лигандами,

Рис.2. Нанокалориметрические кривые, полученные при нагреве со скоростью 1 000 °C/c образца ПТМТФ, изотермически закристаллизованного из расплава при 150 °C. Верхняя кривая соответствует полному плавлению образца. Средняя кривая показывает частичное плавление образца до 192 °C. Нижняя кривая – повторный нагрев образца после частичного плавления и сверхбыстрой закалки

Fig.2. Nanocalorimetry curves obtained during heating at rate of 1,000 °C/s of PTT sample, which was isothermally crystallized from melt at 150 °C. Upper curve corresponds to complete melting of sample. Middle curve – to partial melting of sample up to 192 °C. Lower curve – to re-heating of sample after partial melting and rapid hardening

обладающими клиноподобной формой (рис.4), разрабатываются новые адаптивные композиционные наноматериалы (АКНМ). Они могут быть использованы, например, для доставки лекарственных средств. Наличие амфифильных мезогенов в структуре образца позволяет контролировать термическое поведение этих материалов.

Для исследования структурных изменений АКНМ во время термического воздействия был проведен комплексный анализ исходных амфифильных лигандов при помощи сочетания нанокалориметрии и микрофокусного рентгеновского

Рис.3. Слева: микрофотография образца ПТМТФ, изотермически закристаллизованного из расплава при 150 °С, нанесенного на нанокалориметрический сенсор XEN-39392 и частично подплавленного при 192 °С. Пунктирными линиями показана область, исследованная наноразмерным пучком рентгеновских лучей. Справа: композитное изображение, составленное из двумерных дифрактограмм малоуглового рассеяния, полученных в каждой точке образца ПТМТФ с шагом 1,33 мкм и временем экспозиции 10 с. Белые стрелки показывают направление роста кристаллов в сферулите. На рисунке также показаны различные типы дифрактограмм малоуглового рассеяния, в частности, ориентированные дифрактограммы и дифрактограммы типа "стрики"

Fig.3. Left side: micrograph of PTT sample, which was isothermally crystallized from melt at 150 °C, applied to XEN-39392 nanocalorimetric sensor and partially melted at 192 °C. Dotted lines show area investigated by nanosized x-ray beams. Right side: composite image which is composed of two-dimensional SAXS diffraction patterns obtained at each point of PTT sample with pitch of 1.33 μm and exposure time of 10 s. White arrows show growth direction of crystals in spherulite. Figure also shows different types of SAXS diffraction patterns, in particular, oriented and streaky diffraction patterns

рассеяния. При нагреве клиноподобных амфифилов до 270 °С со скоростями 5 °С/мин и 1000 °С/мин и последующей сверхбыстрой закалке на комнат-

ную температуру наблюдались существенные отличия в фазовом составе образца. Так, формирование колончатой фазы возникало в ходе более медлен-

focused to sizes of about 100 nm with the use of Fresnel lenses, which provide the focus with the lowest loss of intensity. Schematic diagram and photo of the system for the combination of nanocalorimetry with micro- and nanofocus synchrotron x-ray diffraction is shown in Fig.1. This system allows to scan the samples using nanosized x-ray beam with pitch of less than 1 μm and to obtain structural maps based on two-dimensional high-resolution diffraction patterns [13-14].

As an example, Fig.2 and Fig.3 present the results of studying of the samples of nanostructured

poly(trimethylene terephthalate) (PTT). Particles of a polymer were melted at 230 °C followed by rapid cooling (5000 °C/s) and isothermal crystallization at 150 °C. The upper part of Fig.2 presents the characteristic nanocalorimetry curve obtained when heating the PTT sample at rate of 1000 °C/s, which shows multiple melting of the crystallized material. The middle curve in Fig.2 corresponds to partial melting of the sample at 192 °C, and the lower curve – to re-heating after partial melting and rapid hardening. As can be seen from the graphs, the first melting peak in the thermogram

is missing for heating of the partially-melted sample.

Partially melted at 192 °C, the sample was scanned with nanoscale x-ray beam (scan area is marked with dashed lines in the left part of Fig.3). Two-dimensional SAXS diffraction patterns obtained at different points of the sample with a pitch of 1.33 μm and an exposure time of 10 s are shown as a composite image (Fig.3, right side). Also the different types of SAXS diffraction patterns, such as oriented and streaky diffraction patterns that are typical for the scattering from individual

Рис.4. Химическая структура амфифильных лигандов (а), строение водного микрогеля на полимерной основе до постмодификации (б), дифрактограмма амфифильного лиганда при 25°C после прогрева до 270°C со скоростями 5°C/мин (с) и 1 000°C/мин (д) с последующей сверхбыстрой закалкой

Fig.4. Chemical structure of amphiphilic ligands (a), structure of polymer-based aqueous microgel before postmodification (b), diffraction pattern of amphiphilic ligand at 25°C after heating to 270°C at speeds of 5°C/min (c) and 1,000°C/min (d) with followed ultra-fast hardening

ного нагрева (рис.4с), а при повышении скорости нагрева в образце формировалась ламеллярная фаза (рис.4д). Как видно скорость нагрева оказывает огромное влияние на фазовое поведение наноструктурированного материала. Таким образом, регулируя скорость изменения температуры, можно стабилизировать ту или иную фазу.

В заключение можно сделать вывод о том, что разрабатываемая авторским коллективом нанокалориметрия высокого временного разрешения

и ее сочетание с микро- и нанофокусной рентгеновской дифракцией позволяют изучать сложные процессы структурообразования в функциональных наноструктурированных материалах различной природы. В представленном методе измерение термодинамических параметров с помощью нанокалориметрии дополняется одновременными рентгеноструктурными исследованиями, с использованием высокоскоростной детекции рентгеновских лучей. Можно прогнозировать,

crystals are highlighted in the figure. The experiment shows the melting of PTT crystals of the smallest stability and their recrystallization in a more stable form [11], which is different from the classical model of melting-recrystallization [12-15].

With a new generation of Dectris Eiger 4M high speed x-ray detectors it has become possible to conduct experiments on the microfocus x-ray scattering with simultaneous obtaining of nanocalorimetry thermograms [14-15]. The detector operates at a frequency of 200 Hz with a continuous reading of the signal

intensity of x-rays, which allows to obtain x-ray patterns of high quality with the temperature resolution, e.g., of 1°C at a heating rate of 5,000 °C/s.

Aqueous microgels on the polymer basis are one of the most interesting functional nanostructured materials for study by this method. The microgels can find wide practical application after modification by the reaction groups [16, 17], polymer chains [18, 19], proteins [20-22], noble metals and oxides [23-27], and also by biominerals. By modification of aqueous microgels using amphiphilic ligands,

having a V-like shape (Fig.4), the new adaptive composite nanomaterials (ACNM) are developed. They can be used, for example, for drug delivery. The amphiphilic mesogens in the structure of the sample allows to monitor the thermal behavior of these materials.

For the study of structural changes in ACNM during heat exposure we carried out a comprehensive analysis of the source amphiphilic ligands using combination of nanocalorimetry and microfocus x-ray scattering. During heating of the V-like amphiphiles to 270 °C with speeds

что данный метод окажется чрезвычайно востребованным академическими и промышленными лабораториями, работающими в различных областях материаловедения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 14.575.21.0093 (RFMEFI57514X0093) от 21 октября 2014 года), Федеральная целевая программа "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы". Авторы выражают благодарность М.Розенталю (M.Rosenthal), М.Бурхаммеру (M.Burghammer) и другим сотрудникам линии ID13 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле (Франция) за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen L.H. et al. Applied Physics Letters. 1994. 64(4). P. 417.
2. Lai S.L. et al. Applied Physics Letters. 1995. 67(9). P. 1229.
3. Lai S.L. et al. Microscale Thermophysical Engineering. 1998. 2(1). P. 11.
4. Kwan A.T. et al. Journal of Polymer Science: Part B. 2001. 39(11). P. 1237.
5. Olson E.A. et al. Journal of Microelectromechanical Systems. 2003. 12(3). P. 355.
6. Efremov M.Y. et al. Thermochemica Acta. 2003. 403(1). P. 37.
7. Grapes M.D. et al. APL Materials. 2014. 11(2). P. 116102.
8. Gregoire J.M. et al. Applied Physics Letters. 2013.
9. Gregoire J.M. et al. Scripta Materialia. 2012. 66(3–4). P. 178.
10. van Drongelen M. et al. Thermochemica Acta. 2013. 563. P. 33.
11. Ivanov D.A. et al. Macromolecules. 2008. 41. P. 9224.
12. Melnikov A.P. et al. European Polymer Journal. 2016. 81. P. 598.
13. Melnikov A.P. et al. Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 788. P. 136.
14. Melnikov A.P. et al. Nanotechnologies in Russia. 2016. 11(5–6). P. 28.
15. Rosenthal M. et al. Springer International Publishing Switzerland. 2016. Vol. 9.
16. Pich A. et al. Macromolecules. 2006. 39. P. 7701.
17. Pich A. et al. Colloid Polym. Sci. 2009. 287. P. 269.
18. Pich A. et al. Polymer. 2004. 45. 1079.
19. Lu Y. et al. Polymer. 2008. 4. P. 5002.
20. Bysell H. et al. Langmuir. 2009. 25. P. 522.
21. Johansson C. et al. Phys. Chem. B. 2009. 113. P. 6183.
22. Scott E.A. et al. Biomaterials. 2008. 29. P. 4481.
23. Zhang J. et al. Adv. Mater. 2005. 17. P. 1191.
24. Pich A. et al. Macromol. Rapid Commun. 2006. 27. P. 344.
25. Pich A. et al. J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. 6. P. 3763.
26. Agrawal M. et al. J. Mater. Chem. 2008. 18. P. 2581.
27. Schachschal S. et al. Langmuir. 2008. 24. P. 5129.

of 5 °C/min and 1000 °C/min and subsequent ultra-fast hardening at room temperature the significant differences in the phase composition of the sample are observed. In particular, the formation of columnar phase was observed during slow heating (Fig.4c), and at increased rate of heating the lamellar phase (Fig.4d) was formed in the sample. As can be seen, the heating speed has a great influence on the phase behavior of nanostructured material. Therefore, adjusting the rate of temperature change, we can stabilize particular phase.

It can be concluded that developed by authors high temporal resolution nanocalorimetry and its combination with micro- and nanofocus x-ray diffraction allow to study complex structure formation processes in nanostructured functional materials of different nature. In the presented method, the measurement of thermodynamic parameters using nanocalorimetry is complemented by simultaneous x-ray diffraction studies using high-speed detection of x-rays. We can predict that this method would be popular in academic and industrial laboratories working

in various areas of materials science. ■

The project is executed at financial support of the Ministry of education and science of the Russian Federation (contract No. 14.575.21.0093 (RFMEFI57514X0093) from 21 Oct 2014), the Federal targeted programme for research and development in priority areas of development of the russian scientific and technological complex for 2014–2020. The authors are grateful to M. Rosenthal, M. Burghammer and other members of the ID13 beam-line of the European synchrotron radiation facility (ESRF) in Grenoble (France) for their help in conducting experiments.