

Исследование дефектов в фотонных кристаллах дифракционными методами¹

Абрамова В.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: abramova.vera@gmail.com

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с пространственно-периодической структурой, характеризующиеся изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн света видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Основным свойством ФК является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний *фотонных запрещенных зон*, благодаря чему ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников, а значит – как основа принципиально новых устройств оптической передачи и обработки информации. Различают *прямые опалы* – материалы, образованные плотноупакованными микросферами и *инвертированные опалы*, которые могут быть получены из прямых темплатным методом. Согласно теоретическим расчетам, перспективные свойства предсказаны для идеальных инвертированных опалов с ГЦК структурой. В связи с этим, важнейшей задачей является разработка методов контроля качества как инвертированных ФК, так и прямых опалов, используемых в качестве темплатных матриц.

Коллоидные кристаллы, получаемые методом самосборки микросфер, образованы плотными гексагональными слоями, однако чередование этих слоев может соответствовать как ГЦК, так и ГПУ или даже произвольной плотнейшей упаковке. При этом отклонение от ГЦК чередования слоев приводит к значительному ухудшению фотонно-кристаллических свойств. Стандартные методы исследования ФК – оптическая спектроскопия и электронная микроскопия не могут дать характеристики внутренней структуры образца. В данной работе для этого предложены дифракционные методы – лазерная и рентгеновская (синхротронная) дифракция.

В работе были исследованы ФК на основе полистирольных микросфер со средним диаметром 420, 705 и 1190 нм. Типичная дифракционная картина при нормальном падении состоит из 6 симметричных рефлексов. При этом ориентация дифракционной картины позволяет судить об ориентации реальной гексагональной упаковки микросфер в облучаемой точке образца, а зависимость положения рефлекса от угла падения позволяет определить период структуры. Наиболее интересные результаты наблюдались при изучении угловой зависимости интенсивности рефлексов. Как для лазерной, так и для рентгеновской дифракции на данных зависимостях видны ярко выраженные максимумы. Было показано, что эти максимумы соответствуют дифракции излучения на некоторых семействах кристаллографических плоскостей в решетке определенного типа и ориентации. На типичной зависимости были выявлены максимумы, соответствующие упаковкам типа ABCABC... и ACBACB..., причем по соотношению интенсивностей пиков и их уширению можно судить о преимущественном типе чередования слоев.

Кроме того, как было показано ранее, дифракционные методы (в частности лазерная дифракция) применимы и для характеристики качества структуры инвертированных опалов на макроуровне, например, методом построения т.н. доменных карт.

Таким образом, в работе было проведено комплексное исследование фотонных кристаллов дифракционными методами. Было показано, что лазерная и рентгеновская дифракция позволяют получать важнейшую структурную информацию об исследуемых образцах, недоступную при использовании традиционных методов.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-03-00938.

Масс-спектральное наблюдение углеродных нанотрубок.

Авдошенко С.М.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: s.avdoshenko@gmail.com

Уже много лет углеродные нанотрубки привлекают неубывающий интерес со стороны материаловедения и прикладной физики благодаря, например, возможности создания транзисторов на основе одной полупроводящей нанотрубки и уникальной плотности тока, достигаемой в нанотрубках металлического типа. Однако технологии синтеза и применения нанотрубок встречаются с определенными проблемами, среди которых центральной является неоднородность синтезируемых нанотрубок по диаметру, типу хиральности и, как следствие, электронным свойствам. Это дополнительно усугубляется трудностью выделения и исследования отдельных нанотрубок из образующихся при синтезе пучков, причем выделение нанотрубок нужного вида в макроколичествах становится неразрешимой задачей. Исследование химически модифицированных нанотрубок оказывается на этом фоне еще более запутанной задачей вследствие широкого ожидаемого распределения продуктов по числу присоединенных групп. Нами демонстрируется возможность определения степени функционализации нанотрубок методами современной масс-спектрометрии.

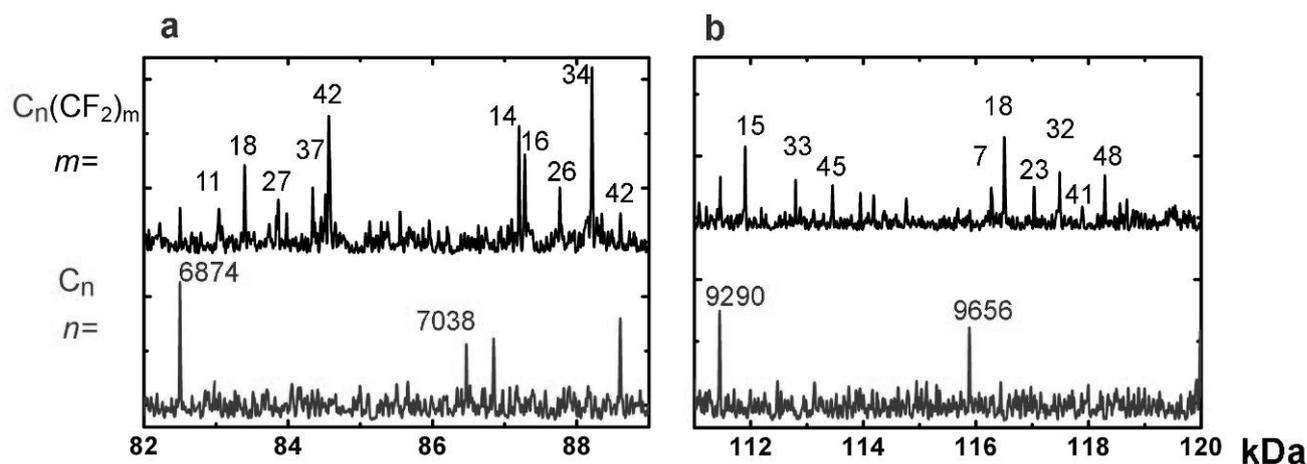


Рис. 1 Определение числа присоединяемых CF_2 групп из сравнения спектров исходных спектров и спектров функционализированных углеродных нанотрубок.

Тонкопленочные мультиферроики $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$: получение и анализ структуры¹

Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., Картавцева М.С.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: akbashev.fnm@mail.ru

В последние годы все большую популярность приобретают материалы со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические вещества, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и эластического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы находят широкое применение не только в микроэлектронике и сенсорных устройствах, но и в новом, бурно развивающемся направлении - спинтронике.

Нами получены тонкие пленки твердых растворов состава $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлорганических соединений (дипивалоилметанатов переходных металлов и трифенилвисмута). Исследована принципиальная возможность легирования перовскитной структуры BiFeO_3 кобальтом (III) и никелем (III), а проведен поиск $P(\text{O}_2)$ -T условий образования и стабилизации полученных фаз в тонкопленочном состоянии. До настоящих пор в литературе не было ни одного сообщения о частичном замещении иона железа в структуре перовскитного BiFeO_3 трехвалентным кобальтом, а перовскит состава BiCoO_3 не известен. Более того, при добавлении кобальта в стандартных условиях синтеза керамик и тонких пленок не образуется даже и BiFeO_3 (вероятно ввиду аномально сильного понижения перитектических температур в системе Bi-Co-Fe-O и ввиду высокой термодинамической устойчивости кобальтовой феррошпинели). Нами впервые показано, что при понижении температуры синтеза в тонких пленках на подложке (001) SrTiO_3 происходит образование эпитаксиальной перовскитной фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, при условии подавления образования кобальтовой феррошпинели. Предположительно, такое замещение может усилить спонтанную поляризацию P_s , аналогично $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, для которого установлены рекордные значения $P_s \sim 140 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$, уже нашедшие применение в электронике.

Известно, что в BiNiO_3 , вопреки ожиданиям, существует упорядочение ионов Bi^{+5} и Bi^{+3} при наличии в В-подрешетке Ni^{+2} и Ni^{+3} , что способствует увеличению проводимости. Мы предположили, что возможно существование фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ в тонкопленочном состоянии, а так же, аналогично кобальт(III)-замещенному BiFeO_3 . Однако нами было установлено, что после синтеза в оптимизированных $P(\text{O}_2)$ -T условиях легированная никелем перовскитная фаза $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ не является заметно проводящей, что говорит об отсутствии разновалентного никеля в кристаллической решетке перовскита. Смещение положения рентгеновских пиков относительно BiFeO_3 указывает на тривалентное состояние вводимых ионов кобальта и никеля. В дальнейшем предполагается детальное изучение степеней окисления Ni и Bi в пленке $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

¹ Настоящая работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-33070)

Влияние СВЧ излучения на свойства гудрона битума и асфальтобетона

Акимов А.Е.

аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,

Белгород, Россия

E-mail: helll@intbel.ru

Введение

Низкое качество строительных материалов является важнейшей проблемой дорожной отрасли. Одно из решений этой проблемы - внедрение новых технологий производства строительных материалов. Этому вопросу посвящена данная работа.

Методы

В работе рассмотрено влияние СВЧ-излучения на свойства гудрона и битума, а также изменение физико-механических характеристик асфальтобетона при применении обработанного битума. В качестве генератора СВЧ-поля применялась микроволновая печь с максимальной мощностью 850 Вт. В работе использовались традиционные и оригинальные методики исследований: ИК-спектроскопия, фотоколориметрия.

Выводы

Установлено положительное влияние СВЧ-обработки на качество битума и на свойства асфальтобетона: прочность во всём температурном интервале использования композита, водо- и теплоустойчивость.

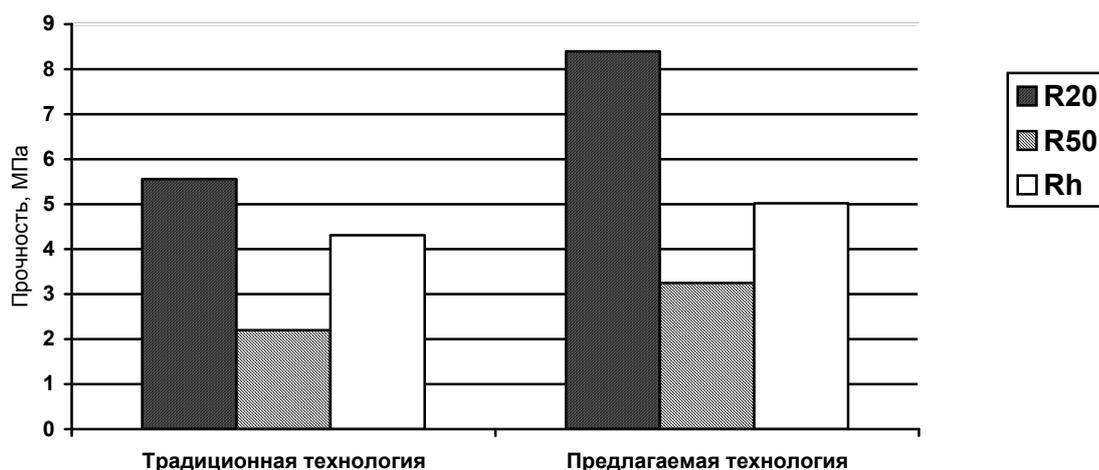


Рисунок. Прочность стандартных образцов асфальтобетона, приготовленного по традиционной и предлагаемой технологии

Результаты, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что СВЧ-обработка битума позволяет значительно увеличить физико-механические характеристики асфальтобетона, в частности прочность на 40-55 % и водостойкость на 20-30%.

Исследуемая технология является перспективной для получения асфальтобетона высокого качества.

Темплатный синтез мезопористого диоксида титана

Акуленко А.С.

студент

Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, Киев, Украина
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: aleksandr.akulenko@gmail.com

Мезопористый диоксид титана привлекает особое внимание исследователей, так как материалы на его основе интересны как адсорбенты, высокоактивные катализаторы, фотокатализаторы и др. Кроме того, оксид титана обладает уникальными химическими и физическими свойствами, такими как высокая химическая устойчивость, хорошая смачиваемость, оптическая активность, биологическая совместимость и т.д.

Мезопористый диоксид титана получен с помощью золь-гель синтеза. В качестве исходного вещества использовали тетрабутоксид титана, а в качестве темплата (структурно-направляющего агента) – комплексные соединения краун-эфиров, пальмитиновую и стеариновую кислоты. Изучено влияние условий синтеза (соотношение исходных реагентов, концентрации H_2O , кислотности среды, добавок ПАВ, режимов термообработки) на текстурные характеристики диоксида титана.

Полученные при комнатной температуре образцы являются аморфными и обладают высокой удельной поверхностью $S_{уд} > 600 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ, по изотермам адсорбции азота). В процессе гидротермальной обработки (при $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$) аморфных образцов мезопористого TiO_2 происходит кристаллизация с образованием значительного количества анатаза. Прокаливание на воздухе при температуре $350\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ аморфных образцов TiO_2 позволяет получить диоксид титана с содержанием анатаза до 70 %. Сочетание определенных режимов гидротермальной обработки и прокаливания дает возможность достичь полной кристаллизации образца TiO_2 . Такие образцы характеризуются высокой удельной площадью поверхности (может превышать $200 \text{ м}^2/\text{г}$) и диаметром пор от 5 до 20 нм. По данным трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеновской дифракции размер частиц диоксида титана составляет 5-10 нм.

Введение в реакционную смесь ионов редкоземельных металлов существенно повышает термическую устойчивость полученных мезопористых образцов TiO_2 .

Предложенный нами подход к темплатному синтезу мезопористого диоксида титана позволяет получать новые материалы, которые по своим текстурным характеристикам и свойствам не уступают, а в ряде случаев и превышают уже известные. Предлагаемые способы могут быть особенно перспективными для селективного синтеза наноразмерного анатаза и высокоэффективных (фото)катализаторов на его основе.

Литература

1. Y. Yue, Zi Gao (2000) Synthesis of Mesoporous TiO_2 With a Crystalline Framework // Chem. Commun., №18, 1755-1756.
2. S. Sato, S. Oimatsu, R. Takahashi, T. Sodesava, F. Nozaki (1997) Pore Size Regulation of TiO_2 by Use of a Complex of Titanium Tetraisopropoxide and Stearic Acid // Chem. Commun., №22, 2219-2200.
3. C.-C. Wang, J. Y. Ying (1999) Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals // Chem. Mater, 11, 3113-3120.
4. K. Cassiers, T. Linsen, V. Meynen, P. Van Der Voort et al (2003) A New Strategy Towards Ultra Stable Mesoporous Titania With Nanosized Anatase Walls // Chem. Commun., №10, 1178-1179.
5. Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов (2006) Химия и технология нанодисперсных оксидов // М.: Академкнига.

Токопроводящий силикатный композиционный материал с использованием графита и титаната бария

Алтынник Н.И., Фанина Е.А., Семейкин А.Ю.

студент

*Белгородский Государственный Технологический Университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: natalya-altynnik@yandex.ru

Интерес к этой работе обусловлен большими перспективами, которые откроются перед строительством, электроэнергетикой и другими отраслями техники в том случае, если будут получены композиционные токопроводящие материалы со стабильными свойствами (удельная электропроводность и термическая стойкость).

Одними из наиболее перспективных композиционных токопроводящих материалов являются материалы на основе цементного связующего и различных углеродных наполнителей. Токопроводящие бетоны относятся к числу дешевых и доступных материалов. Их стоимость лишь в некоторых случаях будет незначительно превышать стоимость обычных строительных бетонов. Это объясняется тем, что при изготовлении электропроводящих бетонов и конструкций на их основе используются распространенные составляющие – вяжущие, добавки, заполнители, а также в основном освоенные промышленностью технологические процессы.

Однако подобные материалы имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления, что ведет к нестабильности его основных электрофизических параметров в процессе эксплуатации в качестве нагревательного элемента для строительных конструкций. В связи с этим необходимо исследование возможности регулирования температурного коэффициента сопротивления с помощью различных добавок.

В работе показана возможность регулирования температурного коэффициента сопротивления композиционного токопроводящего материала с помощью добавок различных типов.

Для получения композиционного материала использовали в качестве токопроводящей добавки – графит, в качестве вяжущего компонента – портландцемент. Для регулирования электрофизических свойств материала использовали нанодисперсный титанат бария-стронция, формируемых методом химического осаждения из растворов алкоголятов соответствующих металлов.

Были проведены исследования зависимости температурного коэффициента сопротивления и удельной электропроводности композитов от концентрации и размера частиц титаната бария. Микроструктура композитов изучалась с помощью растровой электронной микроскопии, распределение частиц по размерам определялось методом лазерной гранулометрии.

При введении в состав композиционного материала частиц титаната бария наблюдали изменение температурного коэффициента сопротивления с отрицательного на положительный в области температур 120 К, что соответствует температуре Кюри для титаната бария. Увеличения сопротивления композита происходит вследствие снижения диэлектрической проницаемости до точки фазового перехода второго рода. Таким образом, создается возможность регулирования электрофизических свойств материала и получение эффективных токопроводящих композитов для использования в качестве нагревательных элементов в системах инфракрасного отопления.

Литература:

1. Коханчик Л.С. Условия кристаллизации и свойства пленок титаната бария-стронция, формируемых методом химического осаждения из растворов // Л.С. Коханчик, К.А. Воротилов и др. – Изв. АН. Серия Физическая. – 2001. – т. 65, №9. – С. 1283-1287.

Синтез и свойства катодного материала на основе LiFePO_4

Астафьева К.И.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: a_ksen@mail.ru

В последнее время фосфаты состава LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni) со структурой оливина представляют существенный интерес в качестве активного материала для использования в перезаряжаемых литий-ионных батареях. Из них наибольший интерес представляет LiFePO_4 благодаря достаточно высокой емкости, низкой стоимости реагентов, их экологической безопасности.

Емкость LiFePO_4 , 170 мАч/г, выше, чем у ныне используемого LiCoO_2 . Кроме того, фосфооливин обладает очень хорошей электрохимической стабильностью и наилучшей термической стабильностью среди соединений семейства LiMPO_4 .

Однако существенным недостатком этой фазы является ее низкая электропроводность, из-за чего кинетика диффузии ионов лития через границу раздела $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ затруднена. Для решения этой проблемы существуют два подхода:

- электронную проводимость повышают либо покрывая частицы оливина электропроводящим слоем металла или углерода, либо допируя LiFePO_4 другими катионами (замещение железа на медь, цирконий и т.п.);
- сокращают диффузионные пути для лития минимизированием размера частиц LiFePO_4 за счет использования химических методов синтеза.

Наиболее распространены керамический, гидротермальный и золь-гель методы синтеза LiFePO_4 . В нашей работе мы предложили 2 метода получения порошка композита $\text{LiFePO}_4/\text{углерод}$: криохимический метод и пиролиз аэрозоля. **Метод пиролиза аэрозоля** основан на переводе раствора в аэрозоль под действием ультразвука и переносе аэрозоля током газа-носителя (аргона) через горячую зону трубчатой печи. **Криохимический метод** основан на распылении растворов водных солевых компонентов в жидкий хладагент (с достаточно равномерным распределением исходных солевых компонентов по объему криогранул) и последующем удалении воды из замороженного продукта сублимацией.

В фосфооливине железо присутствует в степени окисления +2. Поэтому нашей задачей стояло получение стабильного раствора двухвалентного железа. Для этого в раствор нитрата железа добавляли аскорбиновую кислоту (избыток). При последующем нагревании ($500\text{-}750^\circ\text{C}$) в инертной атмосфере (в криохимическом методе – в азоте ($p\text{O}_2 = 10^{-3}$), в методе распыления аэрозоля – в аргоне ($p\text{O}_2 = 10^{-4}$)) происходил пиролиз углеродсодержащих компонентов с образованием до углерода, который покрывал поверхность кристаллитов LiFePO_4 .

Образцы охарактеризованы с использованием методов РФА, СЭМ, БЭТ и светорассеяния. В образцах, полученных обоими методами, количество углерода составляет порядка 15 %. Из данных светорассеяния было получено, что средний размер агрегатов частиц составляет 1,0 и 5,1 микрона для пиролиза аэрозоля и криохимического синтеза, соответственно. Из данных БЭТ следует, что площадь поверхности образцов одинакова для обоих методов синтеза и равна $60 \text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии частицы, полученные методом пиролиза аэрозоля, имеют сферическую форму и диаметр порядка 100-200 нм. Наряду с этим в образцах присутствуют и агрегаты эти частиц размером до 1-3 микрон. Частицы, полученные криохимическим синтезом, преимущественно агрегированы. Размер агрегатов составляет несколько микрон.

**Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез вискеро-
M_xV₂O_{5+x}•nH₂O (M=Mg²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, H⁺) и исследование их физико-химических
свойств¹**

Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Balakhonov@inorg.chem.msu.ru

Современное развитие молекулярной нанoeлектроники проявляет тенденцию к уменьшению габаритов цифровых микроустройств. Основным препятствием данному направлению является сложность уменьшения размеров источников питания, без потери при этом их электрохимических свойств. Решением проблемы является использование «мертвых» объемов приборов. Обладая превосходными электрохимическими характеристиками, пленочные электроды нового поколения на основе ксерогеля V₂O₅, армированные вискерами, способны заполнять «мертвые» пространства устройств за счет своих компактных размеров.

Целью настоящей работы являлась разработка методики синтеза вискеро на основе оксидов ванадия гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами, а также исследование их физико-химических свойств.

В качестве прекурсора использовали ксерогель V₂O₅•nH₂O, полученный в результате добавления кристаллического V₂O₅ к 15% раствору H₂O₂, который далее перемешивали с насыщенными растворами Ba(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂. Образованные металл-замещенные ксерогели подвергали ГТ обработке в автоклаве при температурах 200-250°C в течение 10-48 часов и ГТ-МВ обработке при давлении 10 атм. в течение 30 мин.

Методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии установлено, что ГТ - вискеры представляли собой волокна с толщиной ~ 50-100 нм и длиной 3-4 мм (аспектное отношение достигало 40000/1). Вискеры, полученные ГТ-МВ методом, обладали меньшей длиной и более узким распределением по ширине кристаллов, что связано с особенностями данного метода синтеза.

Методом РСМА установлен элементный состав вискеро M_xV₂O_{5+x}•nH₂O (M=Mg²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, H⁺).

Положения береговских рефлексов на рентгенограммах ГТ – вискеро свидетельствует о том, что структура этих соединений различна. Кроме того, методом РФА установлено, что в ГТ-МВ условиях при добавлении ПАВ образуется фаза VO₂ (ICDD карточка [81-2392]). Данная фаза также обладала морфологией одномерных вискеро (СЭМ).

Для решения структуры полученных образцов необходимо качественное и достоверное индицирование рентгенограмм, что в значительной мере осложняется не только неоднородностью, но и неустойчивостью кристаллов к электронному и рентгеновскому излучениям, что было доказано методами электронной дифракции, дифракции отраженных электронов (ДОЭ) и РФА.

Методами гальваностатического циклирования и вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства Ва-замещенных вискеро. Основным преимуществом данного объекта можно назвать стабильность высокой величины разрядной емкости (~140 мАч/г). Кроме того, при помощи цифрового мультиметра было измерено удельное сопротивление вискеро, величина которого составила ~ 7,8 Ом•см.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-03-00654).

Гранулированные материалы из природного и техногенного сырья, как основа для создания энергоэффективных композитов

Бахтамян Д.Б.¹, Соловьева Л.Н.²

студент¹, к.т.н.²

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,

Белгород, Россия

E-mail: BSB8@yandex.ru

В связи с вступлением в силу Киотского протокола, который предусматривает снижение эмиссии CO₂, производство теплоизоляционных материалов, снижающих теплопотери в жилых и промышленных зданиях, приобретает большое значение. Исходной точкой для развития данного направления является повышение рыночных цен на энергоносители, а также проблема утилизации щелочных отходов различных производств.

Одной из последних тенденций в производстве гранулированных материалов является расширение сырьевой базы, а именно применение сырьевых материалов, ранее не использовавшихся. В рамках проведенных в университете исследований, была исследована возможность применения природных осадочных высококремнеземистых пород, жидкого стекла, отличающегося относительно низкой стоимостью и экологической чистотой и щелочного компонента в качестве исходных компонентов, синергетически усиливающих друг друга.

В качестве кремнеземсодержащего компонента для изготовления ядра заполнителя использовали опоку, отобранную из открытого карьера Коркинского месторождения, Челябинская область. Технология формования гранул разработана с учетом индивидуальных особенностей сырьевых компонентов и направлена на максимальное проявление эффекта синергизма. Было также исследовано влияние щелочного компонента на свойства получаемых гранул. Результаты показали, что корректировкой процентного содержания щелочного компонента можно добиваться оптимального сочетания основных физико-механических свойств гранул, таких как насыпная плотность, водопоглощение, прочность.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности создания композитов с высоким термическим сопротивлением на основе гранулированных материалов из дешевого и доступного минерального сырья, а также из щелочных отходов различных производств.

Литература

1. Годовиков А.А. Минералогия. М: Недра. – 1975. – 519 с.
2. А. Мюллер Гранулированные материалы из природного и техногенного сырья / А. Мюллер, В.И. Верещагин, С.Н. Соколова // Строительные материалы. – 2005. – №7. – С. 23–26.
3. Верещагин В.И. Гранулированный пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал из цеолитсодержащих пород / В.И. Верещагин, С.Н. Соколова // Строительные материалы. – 2007. – №3. – С. 66–69.

Получение высокопористого углеродного материала, содержащего нанокластеры палладия.

Беляев С.С., Тихонов Н.А., Архангельский И.В.¹

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: love2me@mail.ru

Высокопористые углеродные материалы (ВУМ) нашли широкое применение в науке и технике. Основное назначение ВУМ – это сорбенты, носители катализаторов, наполнители пластмасс и компоненты в композиционных материалах. Помимо этого подобные материалы используются в качестве «хранилищ» энергетических газов, таких как водород, метан и др.

Методы получения ВУМ также весьма разнообразны, но только некоторые из них позволяют получать ВУМ с заданным размером пор и содержащими нанокластеры металлов. Один из таких методов был использован в нашей работе. Основная последовательность операций этой методики изображена на схеме:



В качестве прекурсора был взят этанольный раствор поливинилбутирала и резольной фенолформальдегидной смолы (по 7,5%), содержащий 0,75% *n*-толуолсульфокислоты и 4,5% ацетилацетоната палладия. Из полученного раствора получен волокнистый материал методом электроформования². Далее полученный материал подвергся 3-х ступенчатой температурной обработке: сшивка олигомерных молекул в сополимер при 150°C; окислительная стабилизация трехмерного каркаса сополимера (предположительно, за счет образования дополнительных пяти- и шестичленных колец, содержащих кислород) и разложение ацетилацетоната палладия до металла при 250°C. Карбонизацию проводили в атмосфере аргона при температуре 1100°C. Размер кристаллитов частиц палладия оценивали по дифрактограмме РФА. Адсорбционные характеристики полученного углеродного нетканого материала измеряли на приборе QSurf.

В данной работе были подробно рассмотрены стадии процесса получения ВУМ, особо уделено внимание промежуточным продуктам, а также получены и исследованы серии образцов содержащих и не содержащих палладий по вышеуказанной схеме.

¹ Авторы благодарят Матвеева А.Т. за помощь в проведении экспериментов по электроформованию.

² Ю.Н. Филатов “Электроформование волокнистых материалов”. М.: “Нефть и газ”, 1997.

Исследование паст наноалмаза с неводными растворителями методом ДСК

Беляева Л.А.

студентка

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: siamore@rambler.ru

Дисперсии и пасты наноалмаза могут найти широкое применение в медицине и электронике, а также в качестве абразивных и упрочняющих материалов. Наилучшие свойства имеют дисперсии и пасты первичных (3-5 нм) частиц. Известно, что в водных пастах первичного наноалмаза происходит образование нанофазы воды [1], которую можно зафиксировать методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), так как согласно уравнению Гиббса – Томпсона температура плавления наночастиц ниже температуры плавления объёмной фазы.

Целью настоящей работы было исследование паст наноалмаза с неводными растворителями. При обработке информации, полученной методом ДСК можно определить такие параметры, как отношение масс нанофазы растворителя и наноалмаза, теплоту и температуру плавления нанофазы жидкости, её размер.

В качестве растворителей были взяты следующие вещества: диметилсульфоксид (ДМСО), бензол, хлорбензол, гептан, циклогексан и тетрахлорид углерода. Известно, что ДМСО, как и вода, является хорошим растворителем для получения устойчивых дисперсий наноалмаза [2]. В связи с этим было интересно проверить связано ли образование нанофазы растворителя с его диспергирующими свойствами. Так как вода и ДМСО неограниченно смешиваются, была приготовлена серия растворов с различным соотношением воды и ДМСО, которые также использовались для приготовления паст. Остальные пять жидкостей были выбраны потому, что для них известны значения энергии границы раздела твердое – жидкость $\sigma_{\text{тв-ж}}$, которые необходимы для расчета размера нанофазы растворителя по уравнению Гиббса - Томпсона. Пасты готовились смешением растворителя с наноалмазом в массовом соотношении примерно 1:1, охлаждались до температуры на 60 градусов ниже температуры плавления соответствующей жидкости и нагревались с постоянной скоростью 10 град/минуту. На кривых ДСК всех веществ, кроме ДМСО, был обнаружен второй пик, соответствующий плавлению нанофазы растворителя, а для циклогексана и тетрахлорметана пик фазового перехода из одной твёрдой модификации в другую, характерный и для объёмной фазы. Для всех образцов были рассчитаны радиусы нанофазы растворителя, которые в пределах ошибки можно считать одинаковыми и равными 4.8 ± 0.6 нм. Кроме того, были рассчитаны энтальпии плавления нанофаз и отношение объёма наноразмерной жидкости на единицу массы наноалмаза. То, что подобный эффект не наблюдается для ДМСО можно объяснить, например, тем, что для него слишком мала величина $\sigma_{\text{тв-ж}}$, из-за чего пики плавления нанофазы и объёмной фазы не разрешаются. Что касается смесей воды и ДМСО, то образование нанофазы можно зафиксировать, только когда объёмная доля ДМСО в смеси составляет меньше 8%.

Метод ДСК на данный момент является единственным способом определения термодинамических параметров нанофазы растворителя. В принципе, подобные результаты могут быть получены из адсорбционных экспериментов.

Литература

- [1] Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G., Rozhkova N.N., Osawa E.(2007) Nanophase of water in nano-diamond gel. Journal of Physical Chemistry, vol. 111, pp. 7330-7334
- [2] Osawa M., Inaguma M., Takahashi M., Kataoka F., Kruger A., Osawa E.(2007) Preparation and behaviors of brownish clear nanodiamond colloids. Adv. Mater, vol. 19,p. 1201

Фториды щелочноземельных металлов как материалы буферных слоев для ВТСП-лент второго поколения

Бледнов А.В.¹, Горбенко О.Ю.², Самойленков С.В.³, Кауль А.Р.⁴

аспирант¹, д.х.н.², к.х.н.³, проф.⁴

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Email: blednov@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время в развитых странах активно идет процесс создания крупных промышленных производств технических устройств на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В последние годы быстрыми темпами развивается технология сверхпроводящих длиномерных кабелей 2 поколения, способных функционировать при температурах жидкого азота и больших магнитных полях. Такие кабели изготавливаются на основе текстурированных металлических лент с нанесенным на них защитным буферным слоем и эпитаксиальным слоем сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, обеспечивающим плотность критического тока порядка 10^6 А/см².

Ключевым этапом технологии изготовления таких кабелей является нанесение на текстурированные металлические ленты буферного слоя, необходимого для защиты поверхности ленты от окисления, предотвращения химического взаимодействия материалов ленты и ВТСП и взаимодиффузии их компонентов. Применяемые в настоящее время для изготовления буферных слоев материалы (преимущественно оксиды) не в полной мере удовлетворяют требованиям технологии, поэтому актуальной задачей является поиск новых материалов буферного слоя.

В настоящей работе предлагается использование фторидов щелочноземельных металлов в качестве материалов буферного слоя. Они допускают эпитаксиальный рост ВТСП, устойчивы к восстановлению при малых $P(O_2)$, являются хорошим диффузионным барьером для кислорода, а также довольно просты в получении. Кроме того, величины КТР этих материалов хорошо соответствуют КТР металлических никеля и меди, используемых в технологии изготовления ВТСП-лент.

В данной работе методом химического осаждения из пара нами были получены плотные кристаллические пленки фторидов стронция и кальция на текстурированных лентах из сплава Ni-6%W и меди (только SrF₂). В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты соответствующих металлов.

Было показано, что при выбранных условиях осаждение протекает в диффузионном режиме. Была изучена концентрационная зависимость процесса осаждения покрытий. Кроме того, было показано, что в получаемых пленках наблюдается преимущественная кристаллографическая ориентация, тип которой зависит от условий осаждения (температура осаждения, величины потоков газа-носителя) и может быть контролируемо изменен посредством дополнительной термообработки пленок. Методом ф-сканирования была определена ориентация в плоскости полученных пленок. На подложке из меди было получено покрытие из SrF₂ со 100% (001) ориентацией. Дополнительно исследовалось влияние фторидов ЩЗМ на сверхпроводящие свойства ВТСП, а также возможность получения фторидных покрытий на слое MgO, часто используемом в качестве одного из слоев в многослойных буферах.

Особенности эрозии керамического оксида алюминия водо-песчаной суспензией

Богданов А.В.¹, Мурашов В.А.², Тимошенко В.А.³

студент¹, аспирант², научный сотрудник³

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: abc.co@mail.ru

Эрозия материалов различной природы потоком твердых частиц интенсивно изучается в течение длительного времени. На основе этого явления разработаны такие важные технологические процессы, как резка водо-песчаной струей и пескоструйная очистка поверхности. С другой стороны, необходимо по возможности снижать эрозию поверхности деталей, подвергающихся воздействию абразивных частиц в процессе эксплуатации – кузова автомобилей, лопатки турбин, системы транспортировки суспензий и порошков.

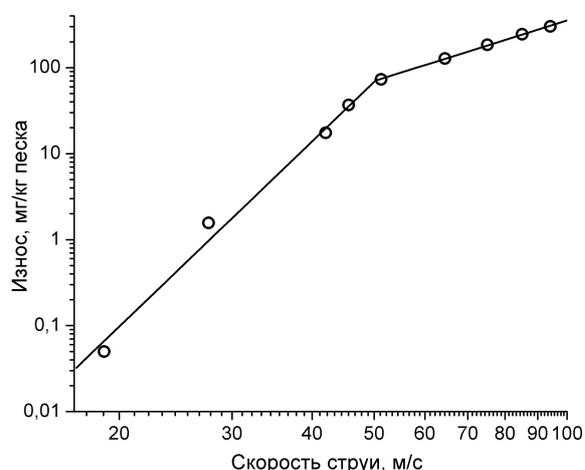
Физическая модель, позволяющая количественно оценивать скорость эрозии, к настоящему моменту не разработана, поэтому для моделирования этого процесса в широком диапазоне скоростей и углов падения потока частиц необходимо получить надежные эмпирические зависимости с учетом механизмов разрушения и воздействия жидкой среды.

Для измерения интенсивности эрозии материала была разработана и изготовлена установка, позволяющая обрабатывать поверхность образца струей водо-песчаной суспензии при варьировании угла падения и скорости струи. Износ образца определяется по убыли массы. В качестве модельного материала была выбрана высокоплотная керамика на основе оксида алюминия высокой чистоты (99,5%).

В настоящее время общепринято использовать для моделирования скорости износа от скорости абразивной струи степенные модели вида [1]:

$$E = M_p K F(\alpha) V_p^n$$

где E – убыль массы обрабатываемого образца, M_p – общая масса попавшего на поверхность абразивного материала, $F(\alpha)$ – функция зависимости износа от угла, V_p – скорость частиц, K и n – константы, зависящие от свойств материала. Нами была обнаружена более сложная зависимость скорости износа от скорости падающей струи, представленная на рисунке. Смена показателя степени n при увеличении скорости абразивной струи интерпретируется в рамках представлений о смене механизма разрушения керамического материала



Литература

1. K. Haugen et al. (1995) Sand erosion of wear-resistant materials : Erosion in choke valves // Wear, Vol. 186-187, p. 179-188

Создание тонкопленочного композита с повышенной токонесущей способностью на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и наноструктурированных включений Y_2O_3

Бойцова О.В.¹, Самойленков С.В.², Кауль А.Р.³

аспирант¹, к.х.н.², д.х.н., профессор³

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: boytsova@gmail.com

В наши дни ВСП-ки вновь являются объектами интенсивных исследований. Это связано с успехами в развитии длинномерных токонесущих изделий, применяемых в самых разных областях науки и техники (например, силовые кабели, трансформаторы, электромагниты). Для практического использования сверхпроводников безусловно важно, чтобы материал имел возможно более высокие J_c и величины критических магнитных полей. Для некоторых применений приемлемые значения J_c имеют порядок 10^5 А/см² и более в магнитных полях, превышающих 1Тл.

Это обуславливает перспективность работ по созданию композиционных материалов на основе ВСП, в которых повышение плотности критического тока J_c происходит за счет высокодисперсных включений посторонних фаз (они могут служить эффективными центрами пиннинга магнитных вихрей). Значимые результаты достигнуты в области создания лент на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на битекстурированных металлических подложках.

Основной целью исследования является разработка способов увеличения плотности критического тока в тонких пленках ВСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, основанных на формировании микро- и нановключений несверхпроводящих фаз, являющихся центрами пиннинга. Методом осаждения из газовой фазы были получены тонкие эпитаксиальные плёнки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на монокристаллических подложках $\text{SrTiO}_3(001)$. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, дифракции отраженных электронов, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной и оптической микроскопии. Совместный анализ этих данных свидетельствует об эпитаксиальном росте пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с-ориентации на подложках. Поверхность образцов содержащих избыток Y однородна, т.о. включения Y_2O_3 встроены в матрицу сверхпроводника. Наблюдается преимущественный рост включений в направлении (110) и (001), что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и Y_2O_3 .

Для характеристики пленок ВСП успешно применена спектроскопия комбинационного рассеяния. Из соотношения интенсивностей фоновых мод, соответствующих колебаниям атомов кислорода (500см^{-1} и 340см^{-1}), рассчитан индекс нестехиометрии в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Также были изучены температурные зависимости намагниченности и электросопротивления для тонкопленочных композитов, вычислены значения T_c (около 90К) и плотности критического тока: до $j_c(77\text{K})=2.2 \times 10^6$ А/см².

Фазовая и размерная неоднородность кристаллитов кварца месторождений различного генезиса, как показатель его реакционной способности в качестве компонента цементных вяжущих

Бондаренко А.И.¹, Мирошников Е.В.²
студентка¹, аспирант²

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: Bondarenko-Sana@yandex.ru

Создание высокоэффективных вяжущих веществ нового поколения в настоящее время сопровождается использованием сложных составов компонентов с целью получения высококачественных бетонов разного функционального назначения с улучшенными, а иногда и с принципиально новыми свойствами и определенной заранее заданной структурой. В основу создания таких вяжущих положен принцип целенаправленного управления технологией на всех ее этапах: использование активных компонентов, разработка оптимальных составов, применение химических модификаторов, использование механохимической активации компонентов и некоторых других приемов. При этом представляется целесообразным использование наноразмерных составляющих природного минерального сырья.

Настоящее исследование имело задачей установить наличие фазовой и размерной неоднородности кристаллитов кварца различного генезиса связи с его различной реакционной способностью как компонента ВНВ (вяжущих низкой водопотребности).

Для установления минеральных видов, присутствующих в кварце различного генезиса – кварцитопесчаников зеленосланцевой фации метаморфизма и кварца песков – осадочных горных пород (Нижне-Ольшанского месторождения Белгородской области и Вяземского месторождения Смоленской области) использовался полнопрофильный рентгенофазовый анализ с применением программы FullProf [1], который показал, что исследованный кварц представляет собой минеральную композицию из α - и β - кварца.

Микроструктурный анализ размеров кристаллитов в изотропном приближении, проведенный с использованием программы MAUD [2] показал, что высокотемпературная β - модификация кварца представлена существенно меньшими – 20 nm, чем низкотемпературная α - модификация, с величинами ОКР (областями когерентного рассеяния) – 60 nm.

Сравнение полученных данных по фазовой и размерной неоднородности кварца и показателем его реакционной активности в ВНВ показали ее прямую зависимость от концентрации β - кварца.

Литература

1. Rodriguez-Carvajal J. An Introduction to the Program FullProf 2000 / J. Rodriguez-Carvajal // Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Cif sur Yvette Cedex, France. – 2000. – 139 p.
2. Lutterotti L. MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination. / L. Lutterotti // Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Università di Trento. 38050 Trento, Italy. – 2006. – 18 p.

Химическая иммобилизация пероксидазы в каналах пористого оксида алюминия для создания мембранных биокатализаторов.

Бородинов Н.С.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ns-borodinoff@yandex.ru

В последнее время в связи с бурным развитием наук о жизни особую актуальность приобрели материалы, использующие биологически-активные компоненты для создания функциональных материалов и устройств нового поколения. Иммобилизация, т.е. закрепление белков на неподвижной матрице, сегодня широко используется в науке и технологии для формирования высокочувствительных биологических сенсоров и промышленных катализаторов. При этом одним из основных требований предъявляемых к таким системам является технологическое удобство использования, в частности, для обеспечения высокой эффективности катализатора при меньшей стоимости а также возможность организации проточных реакций. В связи с этим наибольший интерес представляют мембранные катализаторы содержащие биологически-активные компоненты. Одним из наиболее перспективных мембранных материалов обладающих биологической совместимостью в совокупности с необходимой механической прочностью является пористый оксид алюминия. Мембраны пористого оксида алюминия позволяют достичь высокой проницаемости и степени однородности каналов по размерам, что обеспечивает высокую эффективность ферментативного катализа за счет экспозиции белка на поверхности поры.

В связи с этим целью настоящей работы является создание и изучение каталитических свойств биоконпозитов пористый оксид алюминия/фермент. Мембраны пористого оксида алюминия с различным размером пор были получены методом двухстадийного анодного окисления в растворах H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 . Для обеспечения проницаемости образца барьерный слой удаляли химическим травлением мембран. Используя методы химической иммобилизации осуществлен синтез композита пероксидаза/оксид алюминия, при этом был произведен отбор наиболее эффективных модификаторов поверхности. Поиск производился среди группы метоксисиланов, широко используемых для иммобилизации ферментов в матрицы из пористого оксида кремния. Были произведены измерения каталитической активности, показавшие перспективность применения изучаемых бионаноконпозитов в качестве высокоэффективных каталитических реакторов.

Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана

Булдаков Д.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: dima-chem.ru@mail.ru

Оксидные пленки, полученные методом анодного окисления металлов в растворяющих электролитах, обладают уникальной микроструктурой. В таких пленках поры ориентированы перпендикулярно металлической подложке, имеют цилиндрическую форму и узкое распределение по размерам. С практической точки зрения получение анодных пленок оксида титана представляет большой интерес, так как они могут быть использованы в качестве самоочищающихся и биологически совместимых покрытий, сенсоров, газоселективных и каталитически активных мембран.

Следует отметить, что в результате анодного окисления получают аморфные оксидные пленки. Однако такие области практического применения, как мембраны и каталитические материалы предполагают использование кристаллических материалов и эксплуатацию при повышенных температурах. В связи с этим, целью данной работы было исследование процессов, происходящих при термической обработке пленок анодного оксида титана.

Анодный оксид титана был синтезирован методом анодного окисления металлического титана при напряжении 60 В в 0,25% растворе NH_4F в этиленгликоле. Полученные образцы были исследованы методами термического анализа, рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным термического анализа при нагревании до 375 °С наблюдается потеря массы (до 11,5%), которая сопровождается экзотермическими эффектами при 221 °С и 327 °С и может быть отнесена к частичному разложению и удалению электролита из пор. Согласно данным РФА кристаллизация оксида титана в фазу анатаза начинается с 300 °С. При повышении температуры до 375 °С степень превращения аморфного оксида титана в анатаз достигает 85%, а размер ОКР возрастает до 40 нм. Кристаллизация анатаза из аморфной фазы завершается при 420 °С. Повышение температуры до 600 °С сопровождается небольшой потерей массы (4,5%) и плавным ростом размеров ОКР до 53 нм. Большая скорость кристаллизации и роста частиц на начальном этапе, по-видимому, связана с тем, что при разложении органической составляющей электролита происходит выделение теплоты, и локальная температура в образце может повышаться. Согласно данным РЭМ пористая структура пленок сохраняется вплоть до 600 °С.

**Проводящие и магнитные материалы на основе прозрачных тонких пленок
твердых растворов ZnO(Ga₂O₃) и ZnO(CoO)**

Бурова Л.И.¹, Волосова Н.С.²

соискатель¹, студент²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: burova@inorg.chem.msu.ru

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) и разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе тонких пленок ZnO являются перспективными материалами для устройств прозрачной электроники и для новейшей области электроники – спинтроники.

В целях повышения проводимости пленки ZnO на прозрачных подложках (стекло, Al₂O₃) легируют донорами электронов - трехвалентными катионами (Ga³⁺, In³⁺, Al³⁺). При этом необходимо получить как можно большее содержание Me³⁺ в пленках, оставаясь в области твердого раствора ZnO(Me₂O₃).

Широкозонные РМП, к классу которых относится ZnO, легированный переходными металлами (Co, Mn), сочетая электрические и ферромагнитные свойства с оптической прозрачностью, открывают возможности для создания совершенно новых устройств спинтроники. Кобальт является перспективным допантом для получения РМП с высокими T_C, однако сообщения о магнетизме ZnO, легированного кобальтом, чрезвычайно противоречивы, и природа ферромагнетизма в пленках (Zn,Co)O до сих пор остается предметом дискуссии, что связано, прежде всего, с плохой воспроизводимостью магнитных свойств пленок.

В настоящей работе методом МOCVD получены тонкие пленки ZnO, легированного галлием и кобальтом. Пленки легированного оксида цинка осаждали двумя разновидностями метода МOCVD – с использованием кислорода в качестве окислителя и с использованием водяного пара в качестве гидролизующего агента. Осаждение пленок проводилось в интервале температур 300 – 600 °С. Было достигнуто значительное расширение областей существования твердых растворов ZnO(Ga₂O₃) (до 4.5 мол. % Ga₂O₃) и ZnO(CoO) (до 33 мол. % CoO) по сравнению с объемными материалами (1 мол. % Ga₂O₃ и 15 мол. % CoO) за счет эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках Al₂O₃ (001), Al₂O₃ (102) и ZrO₂(Y₂O₃) (111). Исследовано влияние температуры и участия паров воды в процессе МOCVD на состав, структуру, электрические и магнитные свойства получаемых пленок. Показано, что при использовании водяного пара удается значительно понизить температуру процесса с сохранением высокой скорости осаждения и эпитаксиального качества пленок. В то же время, проводимость пленок ZnO(CoO) заметно падает при снижении температуры осаждения: пленки от температур синтеза 300 °С являются изоляторами.

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, методом Резерфордского обратного рассеяния, электрическими измерениями (зависимость сопротивления от температуры и эффект Холла). Магнитные свойства пленок (Zn,Co)O были исследованы на СКВИД-магнетометре. Показано, что все синтезированные составы проявляют слабый ферромагнетизм при комнатной температуре. Электронная структура пленок была исследована методами XPS и XAS с использованием синхротронного излучения (центр синхротронного излучения BESSY II, Берлин). Установлено, что Co в пленках находится в двухвалентном состоянии (Co²⁺) в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, то есть при легировании ZnO кобальтом происходит замещение Zn на Co в регулярных узлах катионной подрешетки ZnO, выделения кластеров Co не происходит.

Применение нанокристаллического модификатора в теплоизоляционных неавтоклавных ячеистых бетонах.

Бухало А.Б.¹, Батырева О.А.²
аспирант¹, студент²

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: kireeva_anna@list.ru

В настоящее время в целях реализации Национального проекта «Доступное и комфортное жилье – гражданам России» существует потребность в качественных и достаточно дешевых теплоизоляционных материалах. В качестве эффективного теплоизоляционного материала можно рассмотреть ячеистые бетоны, обладающие уникальным сочетанием свойств: низкая теплопроводность, прочность, негорючесть, низкая паропроницаемость. Однако, производство эффективного по теплофизическим характеристикам ячеистого бетона низких марок по средней плотности, является проблемным ввиду сложности обеспечения стабильной тонкодисперсной ячеистой структуры и высокой прочности, зависящих от рецептурно – технологических факторов. Одним из вариантов получения низкоплотного ячеистого бетона с высокими прочностными показателями может быть применение вяжущих низкой водопотребности, с применением модификаторов корректирующих структуру цементной матрицы, снижающих усадочные деформации и формирующих более прочные перегородки.

В данной работе в ячеистый бетон на комплексном порообразователе (газообразователь и пенообразователь) и многокомпонентном вяжущем вводили нанокристаллический модификатор с целью упрочнения структуры межпоровых перегородок, и соответственно повышения эксплуатационных характеристик материала.

Приготовление теплоизоляционного ячеистого бетона, заключалось в смешивании в сухом состоянии вяжущего и нанокристаллического модификатора, затворении водой с пенообразователем и дальнейшем перемешивании с алюминиевой суспензией. Твердение образцов проходило в нормальных условиях.

В результате проведенных исследований доказано, что нанокристаллический модификатор, при введении его до 1% в вяжущее, структурирует его, являясь своеобразным центром кристаллизации этрингита и синегита. При этом сосредоточение игольчатых кристаллов, заполнивших контракционные поры, сопротивляется усадке цементного камня в момент его перехода из пластичного в упругое состояние, что снижает усадочные деформации вяжущего. Снижение усадочных деформаций вяжущего является особенно важным в теплоизоляционных ячеистых бетонах, так как способствует созданию оптимальной поровой структуры, которая обеспечивает высокую теплоизоляционную способность и достаточные прочностные показатели.

При введении нанокристаллического модификатора прочностные показатели теплоизоляционного ячеистого бетона увеличились на 15%. Полученный материал при плотности 300 кг/м³ обладает коэффициентом теплопроводности 0,067 Вт/м°С и замкнутой пористостью, что позволяет ему конкурировать с современными теплоизоляционными материалами.

Разработка датчиков для определения пероксида водорода на основе берлинской лазури, стабилизированной гексацианоферратами никеля и кобальта

Вавилова Н.А., Большаков И.А., Карякин А.А.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: natvav@gmail.com

Детекция пероксида водорода является важной аналитической задачей для клинической диагностики и контроля состояния окружающей среды. Его содержание необходимо определять в грунтовых водах и атмосферных осадках, куда он попадает в результате выбросов промышленности и атомных станций, а также в пищевой промышленности. Наиболее чувствительным и селективным методом определения концентрации H_2O_2 является амперометрическая детекция при помощи электродов, модифицированных покрытиями берлинской лазури (БЛ, гексацианоферратом железа).

Важнейшим условием воспроизводимой работы и многократного использования сенсора является химическая и механическая стабильность покрытия электрокатализатора. Обычно в качестве стабилизаторов выступают электропроводящие полимерные пленки. При этом, однако, осуществляется исключительно механическая защита катализатора.

Ранее нами были получены датчики на основе БЛ для определения пероксида водорода, обладающие рекордными аналитическими характеристиками, но они имели малую операционную стабильность. Поэтому целью данной работы было разработать метод химической стабилизации берлинской лазури.

В ходе исследования были разработаны методики электрохимической модификации поверхности электрода гексацианоферратами железа, никеля (NiHCF) и кобальта (CoHCF). Методами циклической вольтамперометрии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние параметров синтеза на качество получаемых пленок: синтезированные по оптимизированной методике пленки обладают высокой степенью монодисперсности распределения кристаллитов по размерам; рост пленки на поверхности электрода происходит по островковому механизму, изменение времени синтеза позволяет регулировать степень заселенности электрода.

В работе предложен метод стабилизации редокс-активных покрытий берлинской лазури гексацианоферратами никеля и кобальта в целях придания им как механической, так и химической устойчивости без значительной потери аналитических характеристик. Последнее может быть достигнуто с учетом того, что электрокатализ восстановления пероксида водорода осуществляется не только на поверхности, но и в объеме пленки. Так же исследованы различные варианты включения БЛ в матрицу гексацианоферрата никеля или кобальта и получен многократный стабильный датчик для определения пероксида водорода на основе БЛ, стабилизированной NiHCF . Удалось избежать значительных ухудшений аналитических характеристик: чувствительность анализа по сравнению с чистой БЛ падает не более чем в 2,5 раза, при этом константа инактивации каталитического покрытия уменьшается на три порядка величины.

Разработанные датчики имеют следующие аналитические характеристики: нижний предел обнаружения пероксида водорода $1 \cdot 10^{-8}$ М, линейный диапазон определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М пероксида водорода. Отклик на $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2O_2 стабилен более 2 часов.

Благодарность. Авторы благодарят гранты РФФИ-06-03-33013-а, ИНТАС-инновационный 05-000007-429 и МНТЦ-32-09 за финансовую поддержку.

Формирование аморфно-нанокристаллических композитов ZnSe и их структура и свойства¹

Валеев Р.Г.², Ившина В.В.

научный сотрудник

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: valeev@lasas.fti.udm.ru

Современное материаловедение уделяет значительное внимание исследованию новых оптических материалов для различных областей технологии, включая солнечные батареи, источники лазерного излучения, электролюминесцентные устройства, оптические усилители, люминесцентные метки и т.д. В частности, современные тенденции миниатюризации, особенно сильно проявляющиеся в уменьшении размеров элементов электронных микросхем, становятся актуальны и в оптоэлектронике, поскольку все чаще для обмена информацией между отдельными элементами схем применяются оптические волноводы, следовательно, возникает необходимость в уменьшении размеров самих волноводов и устройств приема-передачи информации [1]. На данный момент перспективы развития оптических материалов во многом связаны с высокоэффективными источниками люминесценции на основе полупроводниковых наночастиц (т.н. “квантовых точек”) [2]. Особое внимание уделяется разработке и созданию экономичных источников излучения в УФ и видимой (до ближней ИК) области спектра, что в первую очередь определяется потребностями современной оптоэлектроники и фотоники. Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений является разработка высокоэффективных твердотельных источников белого света с малым потреблением энергии, а также новых эффективных когерентных источников излучения на основе широкозонных соединений $A^{II}B^{VI}$. В частности именно с этой группой полупроводников связаны последние достижения в области УФ-, голубых и зеленых лазеров, а также светоизлучающих диодов [3].

В данной работе проведены исследования структуры, электрофизических и оптических свойств пленок ZnSe. Был предложен новый подход, позволивший получить композиты, представляющие собой нанокристаллиты соединений ZnSe в собственной аморфной матрице. Такие структуры позволяют избежать переноса заряда между отдельными квантовыми точками с помощью пространственного разделения элементов и защитить наноструктуры от внешних воздействий. Аморфная матрица дает возможность значительно повысить квантовый выход люминесценции в случае использования в источниках света, поскольку формирование “оболочки” аморфного полупроводника с большей шириной запрещенной зоны вокруг нанокристаллического ядра позволяет избежать безизлучательной рекомбинации экситонов на поверхности кристаллита.

Полученные наноструктуры могут быть использованы для формирования нанокерамики и нанокомпозитов, создания сверхминиатюрных микролазеров на единичных наноструктурах.

Литература

1. Babucke H., Thiele P., Prasse T., Rabe M., Henneberger F. (1998) ZnSe-based electro-optic waveguide modulators for the blue-green spectral range // *Semiconductor Science and Technology*, 13, p.200-206.
2. Kurtz E., Shen J., Schmidt M., Grun M., *et al.* (2000) Formation and properties of self-organized II-VI quantum islands // *Thin Solid Films*, 367, p.68-74.
3. Hwang D.K., Kang S.H., Lim J.H., Yang E.J., *et al.* (2005) p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.*, 86, p.222101.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ №06-03-32662 и контракта № 02.513.11.3217 ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы".

² Автор выражает признательность Романову Эдуарду Аркадьевичу (УдГУ, Ижевск) за совместные работы по получению образцов и Елисееву Андрею Анатольевичу (ФНМ МГУ, Москва) за совместные исследования.

Синтез нанокристаллического SnO₂ с высокой удельной поверхностью

Варечкина Е.Н.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: helenav__@mail.ru

Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа основан на изменении электрофизических свойств чувствительного материала в присутствии молекул газов: окислителей и восстановителей. Механизм взаимодействия твердое тело – газ включает следующие основные процессы: адсорбцию, химические реакции на поверхности твердого тела, электронный транспорт, десорбцию продуктов реакции. В том случае, когда чувствительным материалом является полупроводниковый оксид (SnO₂, In₂O₃, WO₃, ZnO), величина сенсорного сигнала зависит от удельной площади поверхности порошка. Поскольку газовые сенсоры резистивного типа работают при повышенных температурах (100 - 500°C), исключительно важна стабильность микроструктуры (размер частиц, удельная площадь поверхности) материала в условиях длительного изотермического отжига.

Гель SnO₂*xH₂O был синтезирован путем осаждения α -оловянной кислоты с использованием гидрата гидразина в качестве осадителя и последующего старения при температуре 100°C в течение 10 суток. Полученный гель после высушивания отжигали в атмосфере лабораторного воздуха или сухого аргона при различных температурах.

Фазовый состав образцов и размер кристаллитов SnO₂ определены методом рентгеновской дифракции. Удельная площадь поверхности образцов определена методом низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Условия отжига	d (SnO ₂), нм	S _{уд} , м ² /г
1	-	3	221±5
2	воздух, 300°C, 24 ч	3	188±5
3	воздух, 500 °C, 24 ч	3	170±5
4	аргон, 300°C, 24 ч	3	197±5
5	1. аргон, 300°C, 24 ч; 2. воздух, 300°C, 24 ч	3	199±5

Методом измерения электропроводности *in situ* были изучены сенсорные свойства образцов по отношению к CO в диапазоне концентраций 90 – 330 ppm при 300°C.

В ходе работы были получены следующие результаты:

- в результате старения геля происходит кристаллизация фазы SnO₂ (касситерит);
- размер кристаллитов не изменяется при повышении температуры отжига до 500°C;
- S_{уд} полученных порошков при отжиге на воздухе при температуре 500°C уменьшается незначительно (<25%);
- в случае предварительного отжига в токе Ar S_{уд} практически не изменяется при дальнейшем отжиге на воздухе;
- для образца, отожженного при 500° в течение 24 ч, достигнута рекордно большая S_{уд} – около 170 м²/г.

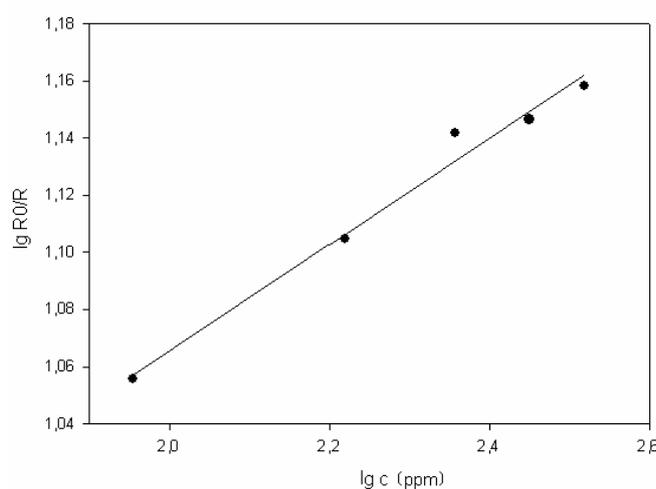


Рис. 1. Зависимость сопротивления образца, отожженного при 500°C на воздухе, от времени при различных концентрациях CO в воздухе.

Синтез и свойства магнеторезистивной стеклокерамики содержащей манганита лантана-стронция

Васильев А.В.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Ученые, придерживающиеся классического подхода в создании вычислительных машин и персональных компьютеров, в последнее время ставят перед материаловедами задачи по улучшению характеристик ферромагнитных материалов используемых для изготовления носителей информации. Известно, что материалом для производства магнитной части пластин винчестеров является сплав CoPtCrB , а в качестве чувствительного материала считывающей головки используют сплав пермаллой. Однако у этих веществ есть ряд недостатков, например средний размер магнитных частиц CoPtCrB составляет порядка 15 нм, а разница магнетосопротивлений пермаллоевой ячейки считывающей головки в состояниях «0» и «1» не превышает 6 %.

Путем решения проблемы недостаточной магнеточувствительности пермаллоя может быть применение материалов на основе замещенных редкоземельных манганитов способных существенно изменять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле. Эффект колоссального магнетосопротивления наблюдается непосредственно в кристаллитах манганитов. Общее магнетосопротивление в подобных материалах можно увеличить, получив композит с тонкими диэлектрическими прослойками между проводящими ферромагнитными частицами, при этом возникает эффект туннельного магнетосопротивления.

Для этого были синтезированы образцы номинальных составов: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta} + n\text{SrB}_2\text{O}_4$ где $n = 0,32; 0,56; 0,86; 1,00; 1,10; 1,30; 1,59; 1,95$. Исходную механическую смесь оксидов, после предварительного отжига, плавил в плазменной дуговой горелкой, капли расплава закалялись между вращающимися металлическими волками. Далее образцы были подвергнуты термической обработке при температурах 850 - 1000°С.

Полученные образцы стеклокерамики были исследованы методами рентгенофазового анализа, магнитометрии (на весах Фарадея), сканирующей электронной микроскопии, так же было исследовано относительное магнетосопротивление при различных полях и температурах.

Намагниченность образцов закономерно увеличивается с содержанием манганита лантана-стронция, достигая величин в 50 э.м.е./г. Относительное магнетосопротивление, измеренное при комнатной температуре, увеличивается с увеличением содержания манганита в композите, достигая величин до 6,2% при 0,1 Тл. Тогда как измеренное при 77К увеличивается с уменьшением содержания манганита, достигая величин до 14,3% при 0,2 Тл.

Метод рамановской спектроскопии: исследование электронной структуры композитов MX@ОСУНТ (M=Cd, Zn, Pb; X=S, Se, Te)

Вербицкий Н.И.¹, Чернышева М.В.²

студент¹, аспирант²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: katalizator88@rambler.ru

Несмотря на разнообразие свойств, проявляемых одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ) с различной хиральностью и диаметром, особый интерес представляет возможность контролируемого изменения их свойств в результате интеркалирования различных соединений во внутренние каналы ОСУНТ. При этом изменяются свойства как самой нанотрубки, так и вводимого соединения X в результате образования *нанокомпозита «X@ОСУНТ»*, зачастую обладающего уникальными электронными и механическими свойствами. Так например, внедрение в каналы ОСУНТ доноров электронов приводит к улучшению проводимости нанотрубки, а введение акцепторных соединений может вызвать переход углеродной нанотрубки в полупроводниковое состояние. Таким образом, данный подход позволяет управлять *электронной структурой* ОСУНТ путем внедрения в их каналы металлов, полупроводниковых соединений или диэлектриков.

Настоящая работа посвящена заполнению внутренних каналов ОСУНТ с диаметром 1-1,4 нм нанокристаллами полупроводников $A^{II}V^{VI}$ и $A^{IV}V^{VI}$ и исследованию их влияния на электронную структуру полученных композитных наноматериалов методом рамановской спектроскопии. Синтез нанокомпозитов MX@ОСУНТ (M=Cd, Zn, Pb, X=S, Se, Te) основан на двухстадийном капиллярном заполнении из расплавов. На начальном этапе трубки были заполнены легкоплавкими йодидами кадмия, цинка или свинца, а на последующих стадиях полученные нанокомпозиты $Ml_2@ОСУНТ$ обрабатывались расплавом соответствующего халькогена при температуре, превышающей точку его плавления на 30-250°C. В процессе дальнейшего контролируемого охлаждения систем, происходила кристаллизация наночастиц халькогенидов MX во внутреннем канале ОСУНТ, что детектировалось методом ПЭМ высокого разрешения.

Все полученные нанокомпозиты были исследованы методом рамановской спектроскопии. В фононных спектрах образцов наблюдались значительные сдвиги (до 12 cm^{-1}) характеристических R_{BM} и G-полос. Так, в композите CdS@ОСУНТ происходило изменение положения R_{BM}-пиков, связанное с возможным сжатием каналов одностенных нанотрубок вследствие их заполнения, или химическим связыванием между атомами халькогенида и углерода, приводящим к изменению энергии связи C=C и, следовательно, изменению частот колебаний молекул ОСУНТ в R_{BM}-области. Существенные изменения наблюдались и в G-области спектров композитов MX@ОСУНТ, а именно сдвиг G-полос в высокочастотную область, что вызвано эффективным переносом заряда со стенок ОСУНТ на атомы внедренного соединения.

В рамановских спектрах композитов MX@ОСУНТ, снятых с помощью лазера с энергией 1,96 eV ($\lambda = 633nm$), наблюдалась потеря резонанса металлических углеродных нанотрубок после их заполнения полупроводниковыми наночастицами, что связано со значительным изменением зонной структуры нанокомпозитов по сравнению с чистыми ОСУНТ вследствие акцептирования электронов. В результате экспериментов также выявлено, что смена катиона во внедряемом соединении (например, с цинка на свинец в теллуридах MTe) не приводит к существенным изменениям зонной структуры композитов MX@ОСУНТ (проявляемых обычно в сдвигах G-полос), что, по-видимому, обусловлено преимущественным акцептированием электронов атомами теллура.

Перспектива использования кремнеземсодержащей добавки для получения композиционного вяжущего

Вишневская Я.Ю.¹, Шамрай И.А.², Хархардин А.Н.³

студент¹, студент², д.т.н., профессор³

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: Vish-yana@yandex.ru

Исходя из современных проблем строительного комплекса, создание новых и совершенствование существующих технологических процессов должно быть направлено на разработку и производство эффективных и конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций при максимальном использовании местных и нетрадиционных видов сырья.

Для активного управления структурой и свойствами бетонной смеси и бетона, наряду с химическими добавками применяют минеральные (МД). Минеральные добавки делятся на активные и инертные. Активные МД способны в присутствии воды взаимодействовать с диоксидом кальция при обычных температурах, образуя соединения, обладающие вяжущими свойствами. При введении в бетон они взаимодействуют с портландитом – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при гидратации портландцемента. Некоторые активные МД, например, молотые доменные шлаки, способны к самостоятельному твердению, которое активизируется добавкой извести. На свойства минеральных добавок значительное влияние оказывает их зерновой состав, определяющий удельную поверхность и соответственно реакционную способность или возможность уплотнения структуры бетона.

В данной работе в качестве МД использовались щелочные силикаты. Щелочные силикаты представлены тремя группами по мере уменьшения щелочности: растворимые (жидкие) стекла, полисиликаты, золи кремнезема.

Жидкие стекла характеризуются широким диапазоном составов, а следовательно, и свойств. Специфической особенностью таких систем является то, что при монотонном (непрерывном) изменении химического состава по мере уменьшения щелочности от высокощелочных систем до золь кремнезема, происходит изменение их свойств, связанное с принципиальными изменениями физико-химической природы растворов, в частности с появлением в системе высокополимерного кремнезема в коллоидной форме.

Для повышения водостойкости композита вводился кремнефтористый натрий. При взаимодействии жидкого стекла с кремнефтористым натрием образуются олигомеры SiO_2 и водостойкий компонент NaF .

Таким образом достигаются следующие положительные результаты: частично связывается портландит; образуются гидратные фазы, которые обладают большей прочностью, чем кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , это приводит к повышению прочности цементного камня, что подтверждается экспериментально и дает повод судить о перспективности данного направления.

Литература

1. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов – И.А. Рыбьев. – М.: Высш. Шк., 2003. 701 с.
2. Высоцкий С.А. Минеральные добавки для бетонов //Бетон и железобетон. –1994. –№2. – С.7–10.
3. Каприелов С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов //Бетон и железобетон, –1995. – №6. – С.16–20.

Получение текстурированных магнитных материалов на основе высокодисперсного гексаферрита стронция.

Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ximik-86@mail.ru

Магнитотвердые гексаферриты М-типа характеризуются высокой магнитокристаллической анизотропией, химической стабильностью и относительной дешевизной. Они являются перспективными материалами для создания устройств с высокой плотностью записи и постоянных магнитов. Одним из способов получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке. При этом образуются однодоменные магнитные частицы, имеющие размеры в нано- и субмикронном диапазоне и характеризующиеся высокой коэрцитивной силой. Этот метод позволяет получать неагрегированные монокристаллические частицы гексаферрита, распределенные в немагнитной матрице. Размеры и форма образующихся частиц зависят от состава исходного стекла и условий термообработки, что позволяет контролировать морфологию материала и его магнитные свойства. Сформировавшиеся частицы могут быть легко выделены в виде высокодисперсного порошка путем растворения матрицы.

В последнее время были достигнуты определенные успехи в области получения однодоменных частиц гексаферрита. Таким образом, открываются возможности получения различных структур на их основе, например, магнитных покрытий.

Текстурирование магнитных материалов на основе гексаферрита стронция может привести к значительному улучшению магнитных характеристик, например, увеличению остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и, как следствие, плотности магнитной энергии.

Исходные реагенты (SrCO_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3) предварительно отжигали при 700°C , после чего плавил при 1250 или 1400°C . Расплав закаляли между вращающимися стальными валками. Стекло отжигали при температурах 700 - 950°C в течение 2 ч для формирования стеклокерамики. Путем обработки стеклокерамики 3% раствором соляной кислоты выделяли частицы гексаферрита стронция в виде порошка. Покрытия получали методом прокатки порошка на подложках. В качестве подложек использовались пластины из меди и алюминия, в некоторых случаях добавляли в качестве пластификатора ПВС 3%. Для последующего исследования покрытия механически отделяли от подложек. Также осаждали магнитные частицы из коллоидной взвеси в магнитном поле.

Порошки и полученные пленки были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и магнитных измерений (весы Фарадея и SQUID).

По данным рентгеновской дифракции исходный порошок содержит лишь одну кристаллическую фазу, а именно, гексаферрит стронция. Для всех исследованных образцов наблюдаются существенные различия в значениях коэрцитивной силы и остаточной намагниченности в случаях магнитных измерений перпендикулярно и параллельно приложенному полю. Отношение остаточной намагниченности M_R к намагниченности насыщения M_S близко к 0.5 для исходных порошков, что говорит об отсутствии преимущественной ориентации частиц. В то же время для пленок в случае перпендикулярного направления поля это отношение больше значения в 0,5, а в случае параллельного направления – меньше. Все это подтверждает наличие текстуры в образцах.

Наносистемы для повышения эффективности безавтоклавных стеновых силикатных материалов

Володченко А.А.

студент

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: volodchenko@intbel.ru

Для производства силикатных материалов в настоящее время преимущественно используется кварцевый песок, запасы которого ограничены. Исследованиями, проведенными в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова было показано, что для этих целей можно использовать глинистые породы незавершенной стадии глинообразования, в частности, попутно добываемые песчно-глинистые породы Курской магнитной аномалии (КМА) [1, 2]. Спецификой данных пород является наличие термодинамически неустойчивых соединений, таких как смешанослойные минералы, тонкодисперсный слабоокатанный кварц, несовершенной структуры гидрослюда, реже Ca^{2+} монтмориллонит и каолинит. Природные процессы выполнили часть работы по дезинтеграции породы, что привело к увеличению энергетического потенциала породообразующих минералов. Вероятно, возможен процесс их взаимодействия с вяжущим компонентом с образованием цементирующих соединений не только в автоклавных условиях, но и при пропарке без давления.

Цель настоящей работы – изучение процессов структурообразования в системе глинистые минералы–известь–цемент в условиях пропарки и получение эффективных стеновых строительных материалов по энергосберегающей технологии.

Исследования проводились на образцах, полученных методом литевого формования и полусухого прессования. Новообразования изучали методами термографического и рентгенофазового анализов, а также электронной микроскопии.

Было установлено, что изучаемые породы в условиях пропарки при температуре 90–95°C активно взаимодействуют с известью и продуктами гидратации портландцемента. При этом протекают физико-химические процессы, которые приводят к синтезу комплексного вяжущего, образующего прочный каркас. Наличие в породах тонкодисперсного кварца и метастабильных глинистых минералов, обладающие свойствами природных наноразмерных частиц приводит к образованию кристаллических тоберморитоподобных соединений гидросиликата кальция – $\text{CSH}(\text{B})$ и C_2SH_2 , а также гидрогранатов из ряда твердых растворов $\text{C}_3\text{AH}_6\text{--C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$, что обеспечивает получаемому материалу прочность и водостойкость.

Попутно добываемые песчано-глинистые породы КМА пригодны в качестве сырья для получения эффективных силикатных стеновых материалов с низкими энергозатратами. Применение глино-известковых и глиноцементно-известковых композиционных материалов взамен широко распространенного силикатного кирпича позволит получить существенную экономию материальных ресурсов. Кроме этого расширяется сырьевая база производства силикатных материалов и решается экологическая проблема, связанная со складированием и хранением отходов горнорудного производства.

Литература

1. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 526 с.
2. Баженов Ю.М., Голиков Г.Г., Володченко А.Н., Строкова В.В. Пигменты КМА для получения окрашенных материалов автоклавного твердения // Освоение месторождений минеральных ресурсов и подземное строительство в сложных гидрогеологических условиях: Мат-лы шестого международного симпозиума. – Белгород: Изд-во БелЦНТИ, 2001. – Ч. 2. – С. 545–554.

Формирование одномерных наноструктур диоксида церия

Гиль Д.О.¹, Иванов В.К.^{1,2}, Полежаева О.С.²

студент

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: gildima@aol.com

Диоксид церия (CeO_2) и материалы на его основе находят широкое применение в качестве ионных проводников, катализаторов, сенсоров, фильтров УФ-излучения и т.д. В частности, диоксид церия является ключевым компонентом современных высокотемпературных твердотельных топливных элементов (SOFC) и трехмаршрутных катализаторов, используемых для эффективного дожигания выхлопных газов автомобилей. В настоящее время существует множество методик синтеза диоксида церия, однако не все методы позволяют получить одномерные структуры. Кроме того, на практике важно уметь варьировать размер и форму синтезируемых частиц.

Методами ПЭМ и РФА была изучена динамика роста одномерных структур диоксида церия, полученных методом осаждения из нейтральных и сильно щелочных растворов. Показано влияние гидротермально, гидротермально-микроволнового и термического воздействий на микроморфологию диоксида церия.

В качестве исходных реагентов были использованы нитрат церия (III) и гидроксид натрия. Согласно данным ПЭМ, видно, что гидротермально и гидротермально-микроволновая обработки свежесаженных суспензий в сильно щелочных средах приводят к формированию одномерных наноструктур CeO_2 . На основании полученных данных можно сказать, что повышение температуры (от 120 до 230°C) и продолжительность обработки (от 2 до 24 часов) приводит к значительному росту наностержней диоксида церия от 30-40 нм до 200 нм, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Изучена особенность роста диоксида церия в сильно щелочных и нейтральных средах. Согласно микрофотографиям, гидротермально и гидротермально-микроволновая обработки суспензий в сильнощелочных средах способствует формированию наностержней CeO_2 , размер которых варьирует от 35 до 400 нм, в зависимости от температуры, продолжительности обработки и концентрации осадителя. При гидротермально и гидротермально-микроволновой обработках свежесаженных суспензий диоксида церия в нейтральных средах образуются сферические частицы CeO_2 с размером от 5 до 25 нм. Микроволновое воздействие способствует получению более закристаллизованных и отдельно сформированным одномерным наноструктурам диоксида церия.

Литература.

1. A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini // Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by HTMW. Modena. 2003. С.2-6
2. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. // Binary Rare Earth Oxides// London. 2004. С. 135-163

Триботехнические материалы на основе фторполимеров¹

Гоголева О.В.¹, Петрова П.Н.², Федоров А.Л.³

м.н.с.¹, в.н.с.², аспирант³

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: ppavlina@yandex.ru

В последние годы широкое применение в качестве связующих для триботехнических материалов находят смеси полимеров. Для улучшения структуры, механических свойств и перерабатываемости материалов используется сочетание близких по химической природе полимеров.

В данной работе исследовано влияние сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф-4МБ) и ультрадисперсного политетрафторэтилена (ФОРУМ) на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и нанодисперсных порошков шпинели магния (НК).

Модификация ПТФЭ НК приводит к существенному повышению износостойкости ПКМ, однако при этом ухудшаются деформационно-прочностные характеристики, что связано недостаточным уровнем межфазной адгезии и напряженным состоянием границы раздела фаз ПТФЭ-НК. В связи с этим, в данной работе поставлена задача повышения деформационно-прочностных характеристик при сохранении высоких значений износостойкости материала.

Показано, что при наполнении ПТФЭ порошком Ф-4МБ предел прочности при растяжении увеличивается на 20-30 %, относительное удлинение при разрыве в 1,5-2 раза, а при модификации ПТФЭ УПТФЭ деформационно-прочностные показатели улучшаются на 20-30%, но при этом скорость изнашивания композита уменьшается в 1,5 раза. Увеличение деформационно-прочностных свойств композитов объясняется тем, что полимер Ф-4МБ и УПТФЭ имеют менее закрученную и свернутую спиральную конформацию из-за боковых групп, создающих дефекты в кристаллической решетке, что приводит к уменьшению жесткости, увеличению внутренней подвижности и гибкости цепи макромолекул ПТФЭ. При дополнительном введении в композит НК сохраняются повышенные значения деформационно-прочностных характеристик композитов, а износостойкость повышается до 220 раз. Установлено, что коэффициент трения у композитов содержанием УПТФЭ в количестве 2-5 мас.% в 2-3 раза ниже по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, что связано с наличием пластичной, менее термостойкой фазы в ПКМ, способной легко подвергаться трибодеструкции. В результате в процессе трения композитов с содержанием УПТФЭ образуется трибополимерная пленка в зоне трения, обеспечивающая снижение износа и значений коэффициента трения.

Установлено, что введение в ПТФЭ комбинированного наполнителя (Ф-4МБ+НК, УПТФЭ+НК) приводит к снижению значений коэффициента теплового расширения в среднем в 1,5-2 раза по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, что свидетельствует о наличии сильного межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Это приводит к формированию высокопрочного полимерного композита.

На основании проведенных исследований установлено, что фторполимерные наполнители оказывает пластифицирующее действие на полимерную систему, способствует формированию подвижных межфазных слоев, усиливает межфазное взаимодействие между компонентами композита, тем самым инициирует активное влияние нанонаполнителя на прочностные и триботехнические характеристики композита. Показано, что бинарные фторполимерные матрицы на основе ПТФЭ-Ф-4МБ и ПТФЭ-УПТФЭ могут быть использованы в качестве связующего для композиционных материалов триботехнического назначения с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00931а)

Синтез магнитных материалов в системе SrO-Fe₂O₃-B₂O₃

Гордеева К.С., Трусов Л.А.

студентка

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: _ornella_@mail.ru

Материалы на основе гексаферрита стронция SrFe₁₂O₁₉ являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов, а также в качестве высокочастотных устройств [1]. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферритов, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявляют суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров [2]. Помимо этого гексаферриты стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью.

Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является кристаллизация оксидных стекол при их термической обработке [3]. Получаемые материалы представляют собой стеклокерамические композиты, в которых магнитные частицы находятся в немагнитной матрице. Этот способ позволяет путем варьирования составов исходных стекол и условий их термообработки получать кристаллиты гексаферритов требуемых размеров, формы, а также проводить легирование. Путем растворения матрицы могут быть выделены ультрадисперсные порошки гексаферритов.

В настоящей работе исследуется кристаллизация стекол в системе SrO-Fe₂O₃-B₂O₃. Ее целью является установление влияния условий термообработки на микроструктуру материала и его магнитные свойства.

Исходными реагентами для синтеза стекол были: SrCO₃, Fe₂O₃, H₃BO₃. Их плавляли в платиновом тигле при 1250°C до получения однородного расплава, после чего следовала его закалка между вращающимися стальными валками. Было получено стекло состава 14SrO×6Fe₂O₃×12B₂O₃. Для синтеза стеклокерамики образцы стекла были изотермически отожжены при температурах 600–900°C в течение 2 часов с последующей закалкой на воздух. Порошки гексаферрита были получены при обработке стеклокерамики 3% раствором соляной кислоты.

Образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, электронной микроскопии и магнитных измерений. Исходные стекла являются рентгеноаморфными и парамагнитными, а линии гексаферрита на рентгенограммах появляются после отжига образцов стекол при температурах 700 - 900°C. Частицы гексаферрита представляют собой гексагональные пластинки. Отношение диаметра к толщине уменьшается при повышении температуры термообработки. Коэрцитивная сила также увеличивается при увеличении температуры отжига и достигает больших значений порядка 6500 Э. Намагниченность насыщения образцов стеклокерамики составляет 20 эме/г, что соответствует полной кристаллизации гексаферрита в образцах.

Литература

1. Coey J.M.D. *Magnetic Materials. Journal of Alloys and Compounds*. 2001. **326**. 2-6.
2. G.C. Hadjipanayis. *Nanophase Hard Magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. **200**. 373-391.
3. H. Sato, T. Umeda. *Grain Growth of Strontium Ferrite Crystallized from Amorphous Phases, Materials Transactions. JIM*. 1993. **34**. 76-81.

**Мультидопированные 5-вольтовые катодные материалы на основе шпинели
LiMn₂O₄: синтез, структура и электрохимические свойства**

Гребёнкин А.С.¹

студент

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: greb-86@mail.ru

В 1999г. был открыт новый класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе замещенной шпинели составов LiMe_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (Me: Ni, Cu, Fe) и LiMeMnO₄ (Me: Co, Cr) [1]. Показано, что при замещении Mn на другие d-металлы на зарядно-разрядных кривых появляется плато в области 4.7 В вместо 4 В плато, характерного для LiMn₂O₄.

Из всех металлов-допантов наибольший интерес представляет Ni. В соединении LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ все ионы Ni имеют степень окисления 2+, а все ионы Mn – 4+. Внедрение-экстракция ионов лития в ходе циклирования сопровождается окислением-восстановлением ионов Ni²⁺, в то время как ионы Mn остаются электрохимически неактивными. Однако получение LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ с высокой разрядной емкостью и устойчивостью при циклировании отличается большой сложностью.

Одним из подходов является повышение дисперсности LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ и частичное замещение марганца или никеля другими металлами, например, Co, Ti, Mg, Al. Так, авторы [2] синтезировали LiNi_{0.5}Mn_{1.4}Ti_{0.1}O₄ с удельной разрядной емкостью 135 мАч/г.

В данной работе исследовали синтез LiNi_{0.5}Mn_{1.5-x}Ti_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1.5) с применением метода механической активации (МА), последующего отжига в различных газовых атмосферах и при различных скоростях охлаждения. Структурные исследования проводили методом РФА (ДРОН-3.0, Cu-K_α излучение), электрохимические свойства изучали методом циклической хронопотенциометрии. Показано, что МА способствует понижению температур разложения исходных реагентов. При отжиге в атмосфере кислорода, а также при медленном охлаждении получены образцы с параметрами ячейки, близкими к равновесным. Первичная разрядная емкость образца, приготовленного в атмосфере кислорода, составляет 115 мАч/г при 4.7 В.

Литература

1. Ohzuku, T., Takeda, S., Iwanaga, M. // J. Power Sources. – 1999. - 81-82. - P. 90-94.
2. Kim, J.-H., Myung, S.-T., Yoon, C.S. et al. // J. Electrochem. Soc. – 2004. -151. - (11). - P. A1911-1918.

¹ Автор выражает признательность с.н.с, к.х.н. Косовой Н.В. за помощь в подготовке тезисов.

Механизм и кинетика образования сложного оксида $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$.

Гринцевич Т.Г.¹, Миссюль А.Б.²
студент¹, аспирант²

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: tanja12041985@yandex.ru

В настоящее время среди новых материалов для современной электроники значительный интерес вызывают магнетоэлектрические мультиферроики – вещества, которые совмещают в себе ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Потенциально они могут быть использованы для создания новых типов запоминающих устройств. Количество таких соединений очень ограничено, и получение новых является важной задачей современного материаловедения.

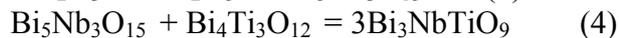
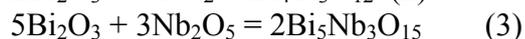
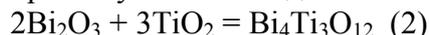
Большинство известных мультиферроиков обладают структурой перовскита. Известно, что на основе структуры перовскита можно создать значительное число слоистых структур. Среди них можно отметить так называемые перовскитоподобные фазы Ауривиллиуса, которые по своей природе уже обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Введение в матрицу фазы Ауривиллиуса магнитных ионов может привести к получению мультиферроиков. Однако, ранее было установлено, что синтезировать фазы Ауривиллиуса с такими магнитными ионами, как марганец, достаточно сложно. Возможно причина этого - в особенностях механизма образования сложных по составу фаз Ауривиллиуса.

В данной работе представлены результаты исследования механизма и кинетики образования соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, являющегося одним из простейших представителей фаз Ауривиллиуса. Реакцию образования соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$



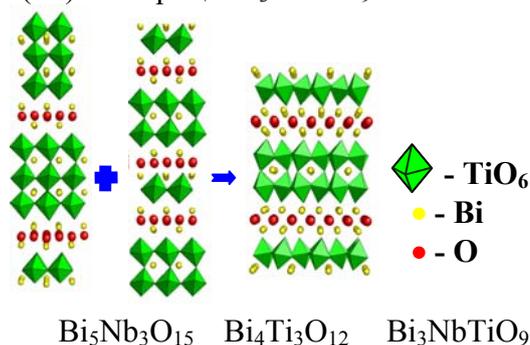
изучали методом изотермического отжига при температуре 600°C в силиковой печи с последующей закалкой на воздухе в интервале времени 1 - 10 ч и методом термического анализа с постоянной скоростью нагрева на дериватографе Термоскан-2. Состав реакционной смеси определяли с помощью рентгенофазового анализа. Съёмку проводили на дифрактометре ARL X'TRA в интервале $10 - 60^\circ$.

В результате установлено, что реакция протекает постадийно с образованием промежуточных соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$:



Кинетика образования $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ из бинарных оксидов по реакции (1) исследовали при температуре 600°C и времени прокаливания 1-10 ч, из промежуточных соединений по реакции (4) при температуре 700°C , 800°C , 900°C . Сложные оксиды $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ были получены из простых оксидов по реакциям (2) и (3).

Полученные данные о механизме и кинетике фазообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ дают возможность выдвинуть предположение о причинах сложности полного замещения Ti(IV) на Mn(IV) в матрице $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$.



Разработка модифицированного композиционного вяжущего на основе Ханты-Мансийского сырья

Гриньков Д.Ю.¹, Соловьева Л.Н.², Гринев А.П.³
студент¹, аспирант², соискатель³

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова,
Белгород, Россия
E-mail: GrinkovD@yandex.ru*

В результате масштабного строительства по всей территории Российской Федерации ощущается дефицит в сырье, применяющемся при производстве строительных материалов. В этих условиях необходимо находить инновационные пути решения проблемы эффективного и рационального использования сырьевых ресурсов с учетом их типоморфных особенностей.

Целью данной работы является разработка состава модифицированного композиционного вяжущего. Эта задача решалась путем изучения зависимости технологических свойств минералов от их состава, структуры, процессов их технологической переработки с целью выяснения оптимальных параметров синтеза искусственных минералов с заранее заданными свойствами. Важным этапом данной работы является прогнозирование влияния вещественного состава и структуры, геометрических и топологических характеристик компонентов неоднородных строительных материалов и изделий на их эксплуатационные свойства.

В данной работе были разработаны несколько составов композиционного вяжущего с использованием модифицированного кварцевого сырья – мелких песков Ханты-Мансийского АО. Применение разработанного вяжущего дает возможность получать равнопрочные либо превышающие по показателям бетоны по сравнению с бетонами на бездобавочном цементе, но со значительной экономией клинкерной части вяжущего, являющейся самой дорогостоящей. Данный эффект достигается путем увеличения поверхностной энергии в результате совместной механоактивации исходных компонентов с полифункциональным модификатором. Совместное измельчение исходных компонентом является ценным, так как в результате происходит взаимная ориентация поверхностей относительно различно заряженных участков еще до компенсации зарядов на поверхности каждого компонента в отдельности. Для кристаллических тел увеличение степени дисперсности, нарушение строения кристалла приводит к увеличению изобарного потенциала, а в свою очередь увеличение изобарного потенциала в значительной мере оказывает влияние на свойства кристаллического вещества и на способность его к химическим реакциям.

Полученные экспериментальным путем данные подтверждают теоретическую основу исследований, и это дает основание для дальнейшей работы в данном направлении.

Литература

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / Учеб. для вузов. 4-е изд. М.: Стройиздат. – 1986. – 464 с.
2. Баженов Ю.М., Мелкозернистые бетоны. / Ю.М. Баженов, У.Х. Магдеев и др. – М.: Стройиздат. – 1988. – 118 с.
3. Чистов Ю.Д. Разработка многокомпонентных минеральных вяжущих веществ / Ю.Д. Чистов, А.С. Тарасов // Российский химический журнал. – 2003. – №4 С. 12–17.
4. Третьяков В.Ф. Химические превращения поверхности твердых тел. – М.: Знание.– 1990.– 32 с.

Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ)

Гутников С.И.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gutnikov@gmail.com

Базальты – основные каменные породы вулканического происхождения – практически повсеместно распространены в земной коре. Основными породообразующими минералами горных пород являются полевые шпаты (альбит, анортит), пироксены (диопсид, авгит), иногда магнетит. Содержание основных оксидов в исследованных горных породах находится в следующих пределах в масс. %: 43-58% SiO₂, 1-2% TiO₂, 11-20% Al₂O₃, 8-16% FeO+Fe₂O₃, 4-12% MgO, 7-13% CaO, 2-4 % Na₂O + K₂O. Доступность и дешевизна позволили использовать базальты для производства минеральной ваты. В отличие от штапельного волокна процесс производства базальтового непрерывного волокна (БНВ) изучен недостаточно. Одной из ключевых проблем является выбор сырья. Базальты не всех месторождений пригодны для получения БНВ, поэтому вопрос изучения влияния состава на свойства БНВ является актуальным.

В работе показано влияние оксида алюминия на фундаментальные (структура, кристаллизация) и прикладные (температурный интервал выработки, прочность, химическая стойкость) свойства базальтовых стекол и волокон на их основе.

В ходе работы получены минеральные стекла составов указанных в таблице 1. Из стекол на лабораторной установке получены непрерывные волокна.

Таблица 1. Химический состав полученных волокон и стекол.

Название	Состав, масс. %							
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Состав 4	3,19	2,31	2,3	24,4	44,8	10,48	1,31	10,29
Состав 3 (природный базальт)	3,32	2,4	2,39	21,4	46,6	10,9	1,36	10,7
Состав 2	3,55	2,57	2,56	16	49,84	11,66	1,45	11,44
Состав 1	3,81	2,75	2,74	10	53,44	12,5	1,56	12,27

Методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что с увеличением содержания оксида алюминия реализуется увеличение связности структуры силикатных стекол и волокон. В волокнах с пониженным содержанием оксида алюминия в стекле присутствуют преимущественно структурные элементы с немостиковыми атомами кислорода (цепи, изолированные тетраэдры SiO₄⁴⁻. Установлено, что большая часть структуры минеральных стекол и волокон с высоким содержанием оксида алюминия состоит из трехмерных сеток из на основе кремний- и алюминийкислородных тетраэдров.

Результаты исследования кристаллизационных свойств методами ДСК и РФА согласуются с результатами полученными методами колебательной спектроскопии.. Методом РФА волокон и стекол отожженных при температурах 700, 800, 900, 1000 °С на воздухе в течении 6, 12 и 24 часов показано, что наиболее устойчивыми к кристаллизации являются волокна и стекла составов 3 и 4, в которых на первом этапе кристаллизуется магнетит, который выступает в качестве зародышей, на которых кристаллизуется минерал авгит. Отжиг при температурах выше 900 °С сопровождается кристаллизацией анортита в качестве основной фазы. В случае волокон с пониженным содержанием оксида алюминия, образование анортита не происходит. В этом случае основным продуктом кристаллизации при всех указанных температурах является авгит.

Кроме того в работе, показано, что с увеличением содержания оксида алюминия наблюдается улучшение механических свойств волокон.

Влияние морфологии рабочего электрода на характеристики H₂S-сенсора

Дедюлин С.Н.¹, Левченко А.В.²

аспирант¹, к.х.н.²

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия¹

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия²

E-mail: sergun@email.ru

Разработка сенсоров для определения низких концентраций сероводорода является актуальной задачей в связи с токсичностью и высокой химической активностью выбросов H₂S в результате различных техногенных и биогенных процессов. Нами была разработана электрохимическая система, способная быстро и селективно изменять свою ЭДС в присутствии сероводорода как в газовой, так и в жидкой фазах. Она представляет собой потенциометрическую, электрохимическую ячейку Na_xWO₃ / Na⁺-SE / PbS, где Na_xWO₃ – электрод сравнения, Na⁺-SE – натрий-проводящий твердый электролит, PbS – рабочий электрод.

Целью данной работы было исследование влияния технологии нанесения рабочего электрода и его морфологии на быстродействие сенсора сероводорода.

Сравнение сенсорных характеристик проводилось для следующих трех типов рабочих электродов: пленочные электроды PbS, прессованные порошкообразные электроды PbS и композитные электроды. Пленочные электроды PbS наносились на поверхность твердого электролита с помощью химического осаждения из раствора. Размер кубических кристаллитов в получаемых тонких пленках варьировали с помощью изменения температуры и времени осаждения. Композитные электроды представляли собой механическую смесь твердого электролита с сульфидом свинца.

Наилучшими характеристиками обладают сенсоры с пленочными рабочими электродами PbS, время релаксации для которых составляет 10 - 60 секунд. При этом наблюдается корреляция времени релаксации с размером кристаллитов сульфида свинца в пленке. Зависимость ЭДС от концентрации сероводорода может быть описана линейным уравнением в интервале концентраций от 3 до 100 ppm при 25 °С. К недостаткам данного типа сенсоров следует отнести более низкую стабильность отклика во времени по сравнению с прессованным порошкообразным электродом PbS и композитным электродом.

Исследование поведения сенсорной системы с “распределенным” рабочим электродом показало, что время релаксации для нее ниже, чем при использовании прессованного порошкообразного электрода сульфида свинца, однако все же заметно выше, чем в случае использования “нанесенного” рабочего электрода. Концентрационная зависимость ЭДС для данного типа сенсоров имеет S – образный характер. К достоинствам данной сенсорной системы следует отнести достаточно высокую воспроизводимость результатов: погрешность измерений не превышала 10 %.

Получение нанотрубок MnO_2 и исследование их электрохимических характеристик.

Дё В.В.¹, Померанцева Е.А.², Григорьева А.В.³

студент¹, к.х.н.², аспирантка³

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: dyo_viktor88@mail.ru

Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск новых катодных материалов для разработки литий-ионных аккумуляторов нового поколения. При этом необходимо учитывать требование возможности их использования не только в электронных товарах широкого потребления, но также и в гибридных электромобилях и для хранения экологически чистых видов энергии. Одним из направлений, которое может привести к созданию таких источников тока, является разработка наноматериалов. Целью данной работы является исследование процессов внедрения/экстракции лития в нанотрубках δ - MnO_2 , которые представляют собой многослойные структуры с межслоевым расстоянием 0.7 нм и длиной порядка нескольких микрон. Такое строение обуславливает возникновение ионно-обменных свойств, что является необходимым фактором для создания катодного материала в литиевых и литий-ионных источниках тока.

Нанотрубки δ - MnO_2 получали гидротермальной обработкой порошкообразного образца фазы α - $NaMnO_2$ со структурой бирнессита при 140 и 180°C в течение 4 суток согласно методике, предложенной в [1]. Прекурсор α - $NaMnO_2$ синтезировали твердофазным методом при температуре 800°C в течение 48 часов в токе азота. На изображениях, полученных с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии, видно, что при гидротермальной обработке при 180°C образуются наностержни с диаметром порядка 30-50 нм. Рентгенофазовый анализ этих образцов показал, что происходит образование смеси фаз гаусманита (Mn_3O_4) и манганита ($MnOOH$). При дальнейшей обработке концентрированной HNO_3 в течение 2 часов в образце присутствует только одна фаза – манганит $MnOOH$. Однако эта фаза не представляет интереса для создания катодных материалов, т.к. марганец в ней находится в степени окисления +3. Гидротермальный синтез при 140°C является более предпочтительным, т.к. в этом случае, согласно рентгенофазовому анализу, полученный продукт соответствует оксиду марганца со слоистой структурой. В настоящее время мы проводим исследование электрохимических характеристик полученных образцов.

Таким образом, гидротермальная обработка при пониженных температурах является более перспективной для получения нанотрубок δ - MnO_2 .

1. Xun Wang, Yadong Li. *Rational Synthetic Strategy. From Layered Structure to MnO_2 Nanotubes*. Chemistry Letters Vol.33, No.1 (2004)

Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков ВаНfO₃ и люминесцентных материалов на их основе

Дзубан А.В.¹, Мескин П.Е.²

студент¹, м.н.с.²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия¹
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²
E-mail: alex.dzuban@gmail.com

Гафнат бария имеет важное практическое значение, поскольку, помимо высоких диэлектрических характеристик, обладает высокой химической инертностью и термической стабильностью. Благодаря этому материалы на его основе находят применение в качестве барьерных материалов для изготовления тиглей и подложек, а также различной огнеупорной и диэлектрической керамики. Еще одним перспективным направлением применения гафната бария является создание на его основе люминофоров за счет допирования ионами Ti⁴⁺, Ce³⁺, Pb²⁺ и др., которые могут использоваться при создании люминесцентных экранов. Одним из перспективных методов получения высокодисперсных порошков является гидротермально-микроволновой синтез. Данный метод позволяет в относительно мягких условиях (T<250°C) и при небольшой продолжительности (t<2 ч.) получать высокодисперсные порошки различных оксидов с узким распределением частиц по размерам [1]. Тем не менее, до настоящего времени метод гидротермально-микроволнового синтеза не использовался для получения порошков ВаНfO₃. В связи с этим, цель настоящей работы – гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков ВаНfO₃ и ВаНfO₃:PЗЭ (PЗЭ=La³⁺, Yb³⁺) и исследование их физико-химических свойств.

В качестве исходных веществ для получения ВаНfO₃ использовали аморфный гель НfO(OH)₂·nH₂O и насыщенный водный раствор Ва(OH)₂. Гидротермально-микроволновой синтез проводили при температурах 120, 150 и 200°C в течение 1 часа. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), люминесцентной микроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА).

Согласно данным РФА все образцы представляют собой однофазный ВаНfO₃. Результаты ТГА/ДТА свидетельствуют, что образец ВаНfO₃, полученный при температуре 200°C и продолжительности синтеза 1 ч., является наиболее хорошо закристаллизованным. Это позволяет считать данные условия оптимальными для синтеза гафната бария гидротермально-микроволновым методом. В дальнейшем предполагается при данных условиях синтезировать образцы гафната бария, допированного ионами La³⁺ и Yb³⁺ и исследовать люминесцентные свойства полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00654).

Литература

1. Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T., Ferrari A.M., Caracoché M.C., Rivas P.C., Rodríguez A.M. Microwave-Hydrothermal Synthesis and Hyperfine Characterization of Praseodymium-Doped Nanometric Zirconia Powders. // J. Am. Ceram. Soc., 2005, V. 88, N. 3, P. 633-638.

**Наноструктуры разбавленных магнитных полупроводников – будущее
спинтроники**

Дмитриев А.И.

аспирант

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: alex-dmitriev2005@yandex.ru

Современная электроника основана на полупроводниках. Требования, предъявляемые к размеру, потребляемой энергии, скорости работы приборов электроники ежедневно увеличиваются. Это ставит задачу поиска и внедрения в практику альтернативных материалов, работающих на неклассических принципах. Решением задачи поиска элементов для будущей электроники является создание приборов спинтроники, в которых для управления их свойствами помимо заряда электрона будет использоваться его спин. Спинтронные материалы должны иметь высокое время спиновой когерентности. В полупроводниках оно на несколько порядков величины больше, чем в металлах, обычно используемых в спинтронных мультислойках. Поэтому «полупроводниковая» спинтроника более привлекательна и реалистична, чем «металлическая». В настоящее время идет активная работа над созданием разбавленных магнитных полупроводников (Diluted Magnetic Semiconductors - DMS), ферромагнитных при комнатной температуре, которые будут удовлетворять всем требованиям, предъявляемым спинтроникой. Несмотря на выигрыш во времени спиновой когерентности, большинство исследуемых DMS имеют весьма низкие температуры Кюри, что ограничивает практические применения, обнаруженных ранее весьма элегантных эффектов спин-зависимого транспорта, магнитооптических спиновых эффектов, эффектов управления температурой Кюри или коэрцитивной силой при помощи внешнего электрического поля.

В работе взаимодополняющими экспериментальными методами: СКВИД-магнетометрия, ЭПР-спектроскопия исследованы статические и высокочастотные динамические магнитные и магнитотранспортные свойства нанопроволок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 1, 3, 5\%$) нанопленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 2, 4, 8\%$). В нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ отсутствуют кластеры сплавов GeMn .

Обнаружено, что в нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ температура Кюри ~ 320 К, в то время как макрокристаллических образцах того же состава не превышает 25 К. Таким образом, показано влияние перехода к наноразмерам на температуру ферромагнитного упорядочения в DMS. Разделены вклады в магнитную восприимчивость в нанопроволоках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ от магнитоупорядоченных подсистем локализованных спинов ионов Mn и подсистемы подвижных носителей заряда. Обнаружена корреляция между микроволновой электрической проводимостью и магнитной восприимчивостью нанопроволок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$. Установлено, что низкотемпературный ферромагнитный резонанс ($T = 4 - 60$ К) отвечает спин-волновому резонансу в неоднородной нанопленке $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$. Экспериментально установлено, что микроволновое магнитосопротивление в нанопленках $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ состоит из двух основных компонент: положительное классическое лоренцево и отрицательное магнитосопротивление, возникающее из-за зеемановского расщепления локализованных состояний. Проанализирована полевая зависимость магнитосопротивления нанопленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, что позволило оценить длину релаксации фазы носителей заряда. Установленные закономерности микроволнового магнитосопротивления отнесены к кристаллической решетке, а не к микроволновой электрической проводимости кластеров GeMn . При переходе от квазидвумерной к квазиодномерной системе Ge:Mn обнаружено подавление микроволнового магнитосопротивления, что свидетельствует о влиянии ограничений размерности на микроволновое магнитосопротивление в системе Ge:Mn .

Процессы текстурирования, сегрегации и адсорбции в сплавах на основе Ni и их роль в технологии ВТСП-материалов 2-го поколения

Досовицкий Г. А., Мудрецова С.Н., Самойленков С.В., Родионов Д.П., Кауль А.Р.
аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: george_dos@mail.ru

Создание совершенной технологии получения эпитаксиальных ленточных высокотемпературных сверхпроводников (т.н. ВТСП-материалов второго поколения) является в настоящий момент чрезвычайно актуальной задачей. Широкое применение таких материалов существенно увеличит эффективность работы большого количества электротехнических устройств, решая, таким образом, задачу рационального использования энергии. Для получения таких материалов крайне перспективной является технология RABiTS, состоящая в использовании биаксиально текстурированных металлических лент из Ni сплавов, на которые наносят последовательно эпитаксиальные буферный и ВТСП слои. Конечная структура ВТСП-слоя, близкая к структуре эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках, обеспечивает плотность критического тока, превышающую $2 \cdot 10^6$ А/см². Эксплуатационные характеристики сверхпроводящей ленты определяются свойствами металлических лент и текстурой буферного слоя. Текстура буферного слоя, в свою очередь, зависит от химического состава и структуры поверхности и текстуры металлической подложки. Данная работа направлена на развитие технологии RABiTS и ее цель - выявление различных процессов, формирующих текстуру, а также химический состав и структуру поверхности лент из сплавов на основе Ni.

Закономерности процесса текстурирования изучались на холоднокатаных лентах из бинарных сплавов Ni с Cr, W, V, Nb, а так же тройного сплава Ni с Cr и W. Методом ДСК был обнаружен тепловой эффект, соответствующий процессу рекристаллизации в сплавах. Было показано, что температура рекристаллизации зависит от легирующего металла и возрастает с увеличением его концентрации. Методы внутреннего трения и дилатометрии позволили обнаружить изменение модуля Юнга и коэффициента термического расширения сплавов, сопровождающие рекристаллизацию. Было показано, что условия отжига холоднокатаной ленты существенным образом влияют на текстуру рекристаллизации тройного сплава Ni_{88,4}Cr_{9,2}W_{2,4} и были получены ленты с кубической текстурой.

Процессы, формирующие химический состав поверхности подложек были исследованы на текстурированных лентах из бинарных сплавов Ni с W, Pd, Cr, а так же тройных сплавов Ni-Cr-W и Ni-Pd-W. Ленты были подвергнуты термообработке в потоке H₂ (чтобы исключить окисление сплавов), а также H₂ с добавлением нескольких ppm H₂S. Методом РФЭС (синхротрон BESSY-II, Берлин) был установлен факт сегрегации Pd и S на поверхности лент из Ni-Pd сплава после отжига при температуре 600 °С. Методом оже-электронной спектроскопии с отжигом образцов in-situ была найдена зависимость содержания W, Pd, S и O на поверхности лент от температуры отжига. Методом ВИМС построены профили распределения по глубине сегрегировавшей примеси S в лентах Ni-Pd и Ni-W. На ленты, отожженные в различных условиях методом химического осаждения из паров β-дикетоната магния были нанесены буферные слои MgO; их текстура была исследована методом рентгеновской дифракции. Было показано, что для того, чтобы осуществлялся эпитаксиальный рост буферного слоя, и в нем была сформирована биаксиальная текстура типа {100}<100>, необходимо, чтобы в процессе термообработки подложек реализовывалась десорбция поверхностных S и O и обогащение поверхности S вследствие адсорбции или сегрегации.

Синтез биосовместимых магнитных частиц на основе оксидов железа с использованием различных методов химической гомогенизации.

Дубов А.Л.¹, Чеканова А.Е.²

студент¹, аспирантка²

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: alexander.dubov@gmail.com

В настоящее время большое внимание привлекают к себе биосовместимые магнитные наночастицы на основе оксидов железа. Подобный интерес вызван их широким применением в наиболее важных областях современной медицины, таких как магнитно-резонансная томография (MRI), магнитная сепарация белков, магнитоуправляемая доставка лекарств, лечение раковых заболеваний методом магнитной гипертермии и др.

Для биомедицинского использования наночастиц необходимо производить оптимизацию приёмов синтеза с целью контроля микроморфологии, магнитных свойств этих частиц и содержания различных примесей, а также решать проблему хранения и быстрого перевода частиц в раствор. Общими факторами, которые обуславливают эффективность использования магнитных наночастиц в той или иной области являются химический состав, размер, анизотропия, морфологические особенности и состояние поверхности наночастиц. Именно поэтому встает необходимость выбрать среди большого количества существующих на сегодняшний день методик подходящий способ для получения таких частиц.

В настоящей работе нами были оптимизированы методики синтеза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с использованием методов микроэмульсий, пиролиза аэрозолей и кристаллизации из боратных стекол.

Метод микроэмульсий основан на пространственно-ограниченном соосаждении различных компонентов. Варьируя соотношение дисперсной фазы, дисперсионной среды и ПАВ, с использованием данного метода можно получить частицы малых размеров. Для осаждения нами была выбрана система гептан-вода, в качестве мицеллообразующего агента, формирующего жидкокристаллические матрицы, использовали цетилтриметиламмония бромид.

При использовании метода пиролиза аэрозолей сначала был получен раствор нитратов соответствующих компонентов, который затем распылялся до аэрозоля и поступал в предварительно разогретую печь.

При получении образцов сравнения нами был использован метод кристаллизации в боратных стеклах. Сначала в процессе термообработки были сформированы стеклокерамические композиты, а затем была растворена немагнитная матрица и получены высокодисперсные порошки.

Полученные вещества были исследованы с помощью методов РФА, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

Полученные частицы с заданной микроморфологией и магнитными свойствами являются перспективными для различных направлений использования в медицине.

Синтез допированных ванадием нанотрубок диоксида титана

Дубова К.Л.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: dubovaksenia@gmail.com

В последнее время интересен поиск новых активных катализаторов окислительных процессов среди допированных оксидов переходных металлов, в том числе в наноструктурированном состоянии.

Оксиды титана, смешанные оксиды титана и ванадия широко применяются в этой области благодаря своей температурной устойчивости и активности за счет подвижности кислородных вакансий. Поскольку известно, что наноразмерные оксиды обладают большей площадью поверхности, чем просто оксиды, то катализаторы на их основе предположительно должны обладать большей активностью.

Данную работу делает актуальной также возможность применения наноматериалов на основе TiO_2 , в том числе допированных ванадием, при создании газовых сенсоров, биосенсоров, ХИТ, где они могут быть использованы в качестве анодных материалов.

Целью данной работы стала разработка метода получения и оптимизация метода синтеза нанотрубок TiO_2 , допированных ванадием, с целью последующего изучения их каталитической активности и сенсорных свойств.

Синтез нанотрубок TiO_2 осуществлялся путем гидротермальной обработки порошка анатаза или рутила. В ходе работы были испробованы различные методики получения допированных образцов, в том числе золь-гель метод. Варьировались условия проведения конкретных синтезов (температура и время гидротермальной обработки), варьировалось содержание ванадия в прекурсор в пределах 0,5 – 5 ат.%. В зависимости от природы прекурсора при гидротермальной обработке получались нанотрубки или наностержни TiO_2 с различным содержанием ванадия.

Полученные образцы были проанализированы при помощи методов рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термогравиметрии.

Критерий формирования наноструктуры продуктов ударного синтеза в порошковой смеси Ni-Al

Еремкина Е.Б.

студент

Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: aloha@kvadro.net

Рассмотрен комплексный критерий реализации неравновесных процессов синтеза наноструктурных композиционных материалов, определяющий необходимые условия формирования наноскопической субструктуры продуктов реакции и саму возможность синтеза на фронте ударного импульса. Критерий запуска неравновесных процессов синтеза объединяет условия малости степени химических превращений, максимальной степени пластического деформирования ультрадисперсных порошковых частиц реагирующих компонентов смеси, выполнения статистического критерия реализации турбулентного режима уплотнения [1], изменения агрегатного состояния реагирующей среды, совпадения частот вынужденных колебаний элементов структуры с собственными. В качестве базовой модели поведения реагирующего порошкового материала используется многоуровневая модель поведения реагирующей порошковой среды с макроскопической структурой концентрационной неоднородности компонентов, в рамках которой решается ряд сопряженных задач теплового баланса, ударной модификации порошкового тела, фильтрации расплава легкоплавкой компоненты и макрокинетики химических превращений [2].

Допускается, что для ультрадисперсных порошковых материалов динамическое воздействие может привести к пластическому деформированию частиц реагирующих компонентов до размеров (в направлении сжатия), меньших 100 нанометров при выполнении критерия перехода к турбулентному режиму уплотнения в локальных зонах порошкового материала. В этом случае все теплофизические параметры порошковой среды изменяются и становятся отличными от соответствующих зависимостей для монолитных материалов.

Моделируется нагружение слоя порошковой смеси Ni-Al-30%NiAl макроскопически плоским импульсом давления. Выполнение критерия реализации неравновесных процессов синтеза проверяется для каждого сечения реагирующего слоя на каждом шаге по времени вплоть до окончания действия ударного импульса. Для этого в каждый момент времени параметры, входящие в критерий, усредняются по пространству в пределах фиксированной полосы состоящей из заданного числа микрослоев. Проведенные вычислительные эксперименты позволяют заключить, что турбулентный режим уплотнения имеет локализованный характер, формируя структуру продукта механосинтеза. В ультрадисперсных порошковых реагирующих материалах зоны турбулентного режима динамического уплотнения представляют наиболее вероятные зоны формирования наноразмерных субструктур продукта реакции. Структура локализованных зон неоднородного динамического уплотнения определяется исходной структурой реагирующего порошкового тела – размерами порошковых частиц, средней пористостью и параметрами структуры концентрационной неоднородности. Обнаружено существование порогового значения пористости исходного компакта, переход через которое определяет существенный рост концентрации зон реализации турбулентного режима уплотнения.

Литература

1. Мещеряков Ю. И. Об управлении физическими механизмами структурообразования при ударном нагружении материалов // Управление в физико-технических системах / Под ред. А.Л. Фрадкова. – СПб.: Наука, 2004. – 245 с.
2. Лейцин В. Н., Дмитриева М. А. Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 188 с.

Люминесцентные свойства и фотокаталитическая активность порошков ZnO, синтезированных различными методами

Закоржевский В.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: slavian88@list.ru

Эффективное использование солнечной энергии для практических целей является одной из важнейших проблем в условиях истощения запасов углеводородов и вводимых ограничений на выбросы вредных газов. Для утилизации света пригодны полупроводниковые материалы с шириной запрещённой зоны меньшей энергии падающего излучения, но большей энергии осуществления желаемых электрохимических реакций. Данным требованиям удовлетворяют TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 и другие полупроводники. В то же время, существует целый ряд факторов, влияющих на фотокаталитическую активность (ФКА) реальных материалов, важнейшими из этих факторов являются величина удельной поверхности и дефектность полученных материалов.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании взаимосвязи фотокаталитической активности и фотолюминесцентных свойств порошков ZnO , полученных гидротермальным методом.

Были синтезированы четыре серии порошков ZnO . Гидротермально-микроволновой обработкой суспензий Zn(OH)_2 с различной химической предысторией при температуре 125 С в течение 1 часа были получены порошки ZnO 1 и 2. Суспензии гидроксида цинка получали осаждением из $\text{Zn(NO}_3)_2$ (0.5 М) и NaOH и NH_4OH (0.43М), для порошков 1 и 2, соответственно. Образцы 3 и 4 были получены медленным гидролизом $\text{Zn(NO}_3)_2$ (0.1М) в присутствии мочевины (образец 3) и ГМТА (образец 4) (1М). Навески всех полученных порошков подвергали отжигу при температурах 300, 500, 700, 900С в течение 1 часа, а также при 500 С в течение 1, 2, 4 и 24 часов. Для характеристики порошков использовали методы РФА, РЭМ, люминесцентной и УФ-видимой спектроскопии. Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции фотодеградации азокрасителя метилового оранжевого в водных суспензиях ZnO .

Согласно полученным нами ранее данным, отжиг при относительно низких (до 700 С) температурах не приводит к существенному изменению микроморфологии порошков ZnO . Следовательно, изменение фотокаталитической активности порошков ZnO в ходе низкотемпературных отжигов обусловлено изменением их дефектности. В то же время, фотолюминесценция порошков ZnO в видимой области спектра обусловлена рекомбинацией свободных носителей заряда на дефектах и, соответственно, ее интенсивность определяется дефектностью материала.

Сопоставление полученных нами экспериментальных данных о зависимости интенсивности фотолюминесценции в видимой области спектра (вид-ФЛ) и фотокаталитической активности ZnO от параметров отжига, позволило установить, что кривые зависимости фотокаталитической активности порошков от параметров отжига имеют различный вид, в зависимости от их химической предыстории. В то же время, для всех серий экспериментов наблюдалось антибатное поведение кривых ФКА и вид-ФЛ. Таким образом, фотолюминесцентная спектроскопия может быть использована для оценки дефектности получаемых порошков ZnO и качественной оценки их фотокаталитической активности.

Особенности сегрегационных процессов в медно-никелевых фольгах после импульсного электронного облучения

Захватова М.В., Гильмутдинов Ф.З., Паршуков Л.И., Баянкин В.Я.

аспирант

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: less@fti.udm.ru

Закономерности влияния импульсных потоков заряженных частиц на состав, структуру и свойства металлических сплавов представляют научный и практический интерес в связи с интенсивным поиском способов направленной модификации материалов. Наименее изученными являются сегрегационные явления, вызываемые импульсными воздействиями и их взаимосвязь с интегральными характеристиками твердых тел.

В данной работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже-электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии и измерений микротвердости исследованы закономерности изменений состава тонких поверхностных слоев, структуры и механических свойств тонких фольг сплавов $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ при импульсных электроннолучевых воздействиях в миллисекундном диапазоне в зависимости от параметров облучения: энергии электронов (30, 40, 50, 60 кэВ); значения тока в пучке (20, 30, 40, 50, 60, 100 мА) и длительности импульса (2, 5, 10, 20, 30, 40 мс).

Фольги CuNi , прокатанные до толщины 50 мкм, в деформированном состоянии подвергались электронному облучению в условиях высокого (10^{-4} Па) вакуума расфокусированным до $d \approx 5$ мм пучком.

Обнаружено формирование концентрационных неоднородностей в сверхтонких приповерхностных слоях, а также изменения в структуре, механических свойствах и топографии фольг, зависящие от состава сплава и параметров облучения.

Импульсное электроннолучевое воздействие вызывает сегрегацию меди в приповерхностную область с формированием немонотонной области распределения элементов (обогащение фольг $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ медью до 99 ат.% в $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ и до 76 ат.% в $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$) на глубину до 30 нм. Подобные изменения состава приповерхностной наблюдалось и с обратной стороны фольги. При этом исходная немонотонность приповерхностного профиля, связанная со склонностью сплавов системы Cu-Ni к расслоению, сглаживается с ростом энергии потока электронов и уменьшением длительности импульса. Электронное облучение вызывает изменения в структуре и напряженно-деформированном состоянии фольг зависящие от параметров облучения. Обнаруженные закономерности изменений структуры и механических свойств (увеличение микротвердости при уменьшении областей когерентного рассеяния) фольг связаны с генерацией дефектов, возникновением внутренних напряжений и пластических деформаций, как за счет электронно-лучевого удара, так и в результате быстрого теплового расширения-сжатия металла. В зависимости от параметров воздействия возможно формирование сглаженной либо развитой поверхности фольги.

Электроннолучевая обработка в импульсном режиме при соответствующем подборе параметров может быть использована для направленной модификации физико-химических и механических свойств тонкомерных изделий из медно-никелевых сплавов: создания сверхтонких поверхностных слоев заданного состава и топографии; определяющих адсорбционные и каталитические свойства медно-никелевых сплавов; многослойных структур с заданными электрическими свойствами, достижения необходимых прочностных свойств.

Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах

Зыкин М.А., Казин П.Е.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: miha-fnm@mail.ru

В ходе данной работы были синтезированы соединения со структурой апатита, содержащие ионы меди в гексагональных каналах, состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_y\text{O}_{y+z}(\text{OH})_{0.5-y-z}\text{X}_{0.5}$, где y меняется от 0,01 до 0,3, X – анион OH^- , F^- или Cl^- . Синтез представлял собой термическую обработку смеси оксидов и карбонатов на воздухе при 1150°C . Полученные образцы обладают интенсивной окраской, изменяющейся в зависимости от содержания меди от розовой до тёмно-фиолетовой, что позволяет рассматривать данные соединения как перспективные красители. Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии и магнитометрии.

По результатам рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры решётки, позволяющие судить об изменении структуры образцов по сравнению с обычными апатитами. Спектры поглощения образцов характеризуются двумя основными полосами поглощения, отнесёнными к d-d переходам меди(II) в линейной координации атомами кислорода. Также в спектрах присутствуют полосы меньшей интенсивности, которые могут быть связаны с замещением медью позиций кальция в решётке.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается законом Кюри-Вейсса с близкой к нулю константой Вейсса. По полученной константе Кюри для каждого образца было рассчитано содержание Cu(II) .

Интенсивность основных полос в спектре поглощения коррелирует с рассчитанным содержанием меди(II). Доля меди(II) по отношению к общему содержанию меди возрастает в ряду X : Cl-OH-F , а также при низкотемпературном отжиге образцов на воздухе. При изменении общего содержания меди в образцах доля меди(II) меняется мало.

Исследование кинетики реакции и морфологии продукта при восстановлении Cu_2O в атмосфере CO и H_2

Ильин Е.С., Матвиенко А.А.

студент

Новосибирский государственный университет,

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: Ilyin@solid.nsc.ru

Реакция восстановления оксидов меди водородом и CO широко используется в металлургии, катализе и электронной промышленности. Хотя данная реакция интенсивно исследовалась, существует большое количество нерешенных проблем. Так, например, не изучены факторы, влияющие на морфологию продукта реакции, до конца не ясен механизм реакции.

Целью настоящей работы являлось выявление факторов, определяющих кинетику реакции и морфологию продукта восстановления Cu_2O в газах – CO и H_2 . Для достижения этой цели поставлены следующие задачи: изучение влияния температуры и давления газа восстановителя на кинетику реакции; изучение морфологии продукта реакции и влияние на нее температуры, давления и природы газа – восстановителя. Образцы представляли собой массивные пластинки Cu_2O ($10 \times 10 \times 0.7$ мм) с размером зерна более 500 мкм. Реакция проводилась в специальной оптической ячейке, через которую продувалась смесь газа-восстановителя с аргоном. Кинетика реакции изучалась посредством измерения скорости роста отдельных выделений фазы металлической меди (рис.1). Морфология продукта реакции исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии.

В результате исследования было показано, что выделения фазы меди имеют полусферическую форму и растут с постоянной скоростью. Выделение меди состоит из пластинок, разделенных порами. Пластинки образуют связанную, ажурную систему. Пластинки имеют толщину 0,1 – 0,2 мкм, а характерный размер пор – около 0,5 мкм. Наблюдается близкая морфология продукта реакции при восстановлении в CO и H_2 . Скорость реакции при восстановлении в водороде (5 % H_2 + 95 % Ar) меньше скорости при восстановлении в CO (5% CO + 95 % Ar). Увеличение парциального давления CO с 5 до 20 % приводит к увеличению скорости реакции в 1,5 раза. Получено значение эффективной энергии активации реакции 52 ± 7 кДж/моль. Показано, что при температуре выше 250 °С в атмосфере H_2 наблюдается замедление скорости реакции, связанное со спеканием продукта реакции.

В результате анализа экспериментальных данных предложен механизм, описывающий морфологию продукта и кинетику реакции.

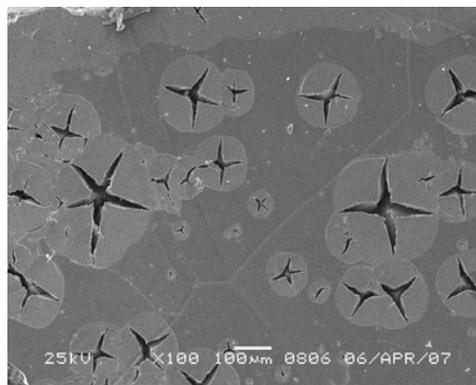


Рис.1 Выделения фазы меди при восстановлении оксида меди (I).

Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) и материалов на их основе

Калитка В.С., Горбенко О.Ю., Мельников О.В.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: vladislav_sk@mail.ru

В настоящее время интенсивно развивается технология ВТСП-кабелей второго поколения. Такой кабель представляет собой слоистый композитный материал на основе биаксиально текстурированной металлической ленты, на которую наносится оксидный буферный слой, сверху которого осаждается эпитаксиальный ВТСП-слой. Материал буферного слоя должен быть: устойчив при низких парциальных давлениях кислорода, поскольку процесс нанесения буферного слоя происходит в восстановительной среде для предотвращения окисления металлической подложки, близок по структуре и параметрам решетки к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ для обеспечения эпитаксиального роста слоя ВТСП, иметь металлический тип проводимости, близок по КТР к материалам слоистого композита.

По структурным характеристикам подходящим материалом для буферного слоя могут быть перовскитные манганиты РЗЭ. Однако они не обладают достаточной устойчивостью в восстановительной атмосфере. В данной работе предлагается использование в качестве материала буферного слоя манганитов РЗЭ с 50% замещением А-катиона барием ($\text{R}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$). В них возможно упорядочение катионов А-подрешетки ($\delta \approx 0,5$), при синтезе в восстановительной атмосфере. Упорядоченные манганиты стабильны при более низких парциальных давлениях кислорода по сравнению с неупорядоченными.

Целью настоящей работы было получение упорядоченных и неупорядоченных манганитов РЗЭ (La, Pr) и бария ($\text{R}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$), изучение их устойчивости к восстановлению, магнитных и электрических свойств в виде керамических образцов, моделирование области стабильности упорядоченного состояния в зависимости от содержания кислорода методом молекулярной динамики, а также получение и характеристика структуры и свойств пленок на монокристаллических подложках и буферных слоев на ленте сплава Ni-W.

Манганиты редкоземельных элементов и бария в виде керамики синтезировали из растворов нитратов. Смесью растворов пропитывались обеззоленые бумажные фильтры, которые потом высушивались и сжигались. Полученный порошок прессовался и отжигался при различных парциальных давлениях кислорода при температуре 1100°C в течение 20 часов. Упорядоченные манганиты синтезировали при $p(\text{O}_2) = 10^{-17} - 10^{-23}$ бар, неупорядоченные – при $10^{-4} - 10^{-5}$ бар. Однофазность образцов и тип упорядочения контролировали рентгенографически. Ячейка упорядоченной фазы является тетрагональной, которая получается из кубической перовскитной ячейки удвоением параметра c . На зависимости магнитной восприимчивости от температуры для образцов упорядоченных манганитов присутствует 2 перехода: ферромагнитный и антиферромагнитный.

Изучение устойчивости полученных фаз к восстановлению проводили методом термического анализа при $p(\text{O}_2) = 10^{-23}$ бар в диапазоне температур $25-1080^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $2,5 - 10$ град/мин). Ввиду большего различия в радиусах Pr и Ba по сравнению с La и Ba, манганит празеодима-бария имеет более высокую склонность к упорядочению. Этот эффект проявляется в термическом анализе: неупорядоченный манганит празеодима-бария упорядочивается уже при скорости нагрева 5 град/мин, а манганит лантана-бария претерпевает распад с выделением MnO.

Показано, что при нанесении пленок методом CVD на монокристаллические подложки (001) MgO, (001) SrTiO₃ и Ni-W металлические ленты, наблюдается ориентированный рост упорядоченных перовскитных манганитов.

Синтез из спиртовых растворов анизотропных наночастиц ZnO

Капитанова О.О.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Kapitanova@e-mail.ru

Цель работы заключалась в определении условий формирования анизотропных наночастиц оксида цинка из спиртовых растворов и изучении их люминесцентных свойств.

Синтез наночастиц ZnO проводили путем осаждения ацетата цинка большим избытком гидроксида натрия в спиртовом растворе ($Zn^{2+}:OH^{-}=1:25$). В случае синтеза анизотропных частиц оксида цинка полученные коллоидные растворы были оставлены при комнатной температуре на длительный срок до двух месяцев. При совместном осаждении ацетатов цинка и меди и ацетатов цинка и кобальта исходный раствор ацетата цинка включал в себя ацетат соответствующего металла в соотношении 1:20. Осадки промывали, центрифугировали и сушили при $T < 150^{\circ}C$. Элементный состав ZnO/CuO и ZnO/CoO был определен по данным атомно-абсорбционной спектроскопии.

На рентгенограммах наночастиц ZnO, ZnO/CuO и ZnO/CoO присутствуют пики, соответствующие вюртцитной структуре ZnO, что хорошо согласуется с данными электронной дифракции. Параметры ячейки для полученных образцов мало отличаются друг от друга и в пределах погрешности совпадают с литературными значениями. Были также рассчитаны диаметры кристаллитов. На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии ZnO видно, что частицы имеют преимущественно форму наностержней, т.е. анизотропны.

На ИК-спектрах пик на 524 см^{-1} , 3 пика ($1405, 1442, 1560\text{ см}^{-1}$), и пик на 3440 см^{-1} соответствуют колебаниям Zn-O, (C=O, C-C, C-H) и H₂O соответственно.

На спектрах фотolumинесценции анизотропных наночастиц ZnO наблюдается ярко выраженный пик люминесценции в видимой области в районе 550-600 нм и более слабый экситонный пик на 378 нм. При увеличении длины анизотропных частиц с большим временем выдержки отношение интенсивности УФ-пика к пику в видимой области увеличивается, что связано с уменьшением числа атомов на поверхности наночастиц.

На спектре фотolumинесценции для ZnO/CoO не наблюдали экситонного пика в области 380 нм. Для образца ZnO/CuO наблюдается характерный экситонный пик при 379 нм и более слабый пик в районе 575 нм.

Получение наностержней оксида цинка, легированных сурьмой.

Коваленко А.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

E-mail: artyomkoval@gmail.com

Одномерные наноструктуры из оксида цинка (наностержни, нанотрубки, нанонити и т.п.) являются перспективным материалом для создания лазеров и светоизлучающих диодов в УФ диапазоне, полевых транзисторов и газовых сенсоров [1]. Одной из актуальных проблем является формирование в структурах на основе оксида цинка р-п перехода, называемого в этом случае гомогенным переходом. У такого перехода отсутствует интерфейс между зонами дырочной и электронной проводимости, а значит его эффективность должна быть максимальной. Для достижения этой цели необходимо контролируемо изменять тип проводимости и концентрацию неравновесных носителей заряда в наноматериалах на основе оксиде цинка.

Особый интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения представляет использование сурьмы для инвертирования типа проводимости ZnO. Анион сурьмы (Ш) слишком велик для того, чтобы встраиваться вместо кислорода. В некоторых работах предполагается образование дефектного ассоциата ($\text{Sb}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$), обладающего акцепторными свойствами [2]. Авторы предсказывают достижение концентрации дырок порядка 10^{16} см^{-3} , в то время как на практике при допировании пленки оксида цинка сурьмой была достигнута концентрация носителей $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [3].

Целью данной работы является получение наностержней оксида цинка, легированных сурьмой.

Проведен синтез нанопорошков ZnO:Sb, содержащих наностержни оксида цинка. Для этого на первой стадии было произведено соосаждение цинка и сурьмы карбонатом аммония. Полученный осадок отфильтровали и подвергли сублимационной сушке. Затем солевую смесь с NaCl (в соотношении 1:20) подвергали помолу в планетарной мельнице и двухчасовому отжигу в трубчатой печи при 700°C .

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии образцы содержат большое количество наностержней длины до 2 мкм и диаметром ~ 100 нм. По данным электронной дифракции индивидуальный наностержень показывает точечную дифракционную картину, соответствующую структуре оксида цинка.

На спектрах люминесценции, снятых при комнатной температуре, можно отметить наличие как экситонного пика в УФ области, так и широкого пика в зеленой области спектра, который обычно связывают с глубокими дефектными уровнями в запрещенной зоне.

Литература

1. Look D. (2006) Progress in ZnO Materials and Devices // J. of Electr. Mater, №6(35),.
2. Limpijumngong S., Zhang S., Wei S.-W., and Park C. (2004) Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide // Phys. Rev. Lett. №15 (92).
3. T. Aoki et al. (2002) P-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping // Phys. Status Solidi (b), vol. 229, p. 911.

Биорезорбируемые порошковые материалы на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ ¹

Ковалёва Е.С.²

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kovaleva@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время остро стоит проблема замены костной ткани, утерянной вследствие различных факторов (болезни, раковые опухоли, операции, травмы и др.). Оптимальным, широко используемым в клинической практике материалом считается синтетический гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП). Такой материал обладает рядом недостатков: низкой скоростью биорезорбции *in vivo*, слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани (остеоиндукцией).

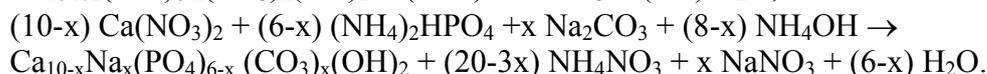
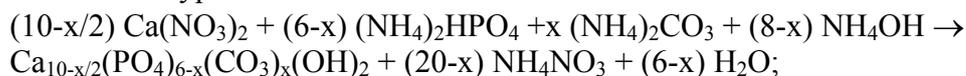
Одним из известных способов повышения резорбируемости и остеоиндукции является переход к химическому модифицированию гидроксиапатита. Известно, что в качестве изоморфных примесей в кристаллическую решетку ГАП могут входить различные катионы и анионы. По медико-биологическим причинам круг возможных допантов ограничен. С кристаллохимической точки зрения замена катиона или аниона эффективна для изменения энергии решетки кристалла и кислотно-основных свойств поверхности.

Перспективным считается материал на основе карбонатсодержащего гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ (КГАП), который более точно воспроизводит состав костной ткани по сравнению с немодифицированным ГАП и обладает повышенной биорезорбцией вследствие микроискажений, возникающих при вхождении карбонат-иона в структуру апатита. Использование приема частичного замещения фосфатных групп в структуре гидроксиапатита позволяет увеличить растворимость биоматериала с целью получения биорезорбируемых имплантатов.

Задача работы: синтез Ca-Na-карбонатапатита заданного состава, исследование взаимосвязи: содержание CO_3^{2-} - микроструктура - растворимость, подготовка образцов для испытаний *in vivo*.

Методы исследования: РФА, ИК-спектроскопия, ПЭМ, РЭМ, РСМА, низкотемпературная адсорбция азота (БЭТ), ТГА/ДТА, ионометрия растворов (рН, рСа), АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), волюмометрия.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился по стандартной жидкофазной методике согласно уравнениям:



Показано, что в результате образуется КГАП смешанного А-Б типа (замещение на карбонатные группы происходит как в позиции ОН-групп – А-тип, так и в позиции PO_4^{3-} – Б-тип). Исследована термическая стабильность полученных порошков. Исследование биоактивности полученных материалов в модельных растворах показало бóльшую биоактивность и резорбируемость модифицированных образцов по сравнению с немодифицированным гидроксилапатитом. Показано, что керамика из карбонатгидроксиапатита является биосовместимой, не токсичной.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке проектами РФФИ: 05-03-32768, 05-08-50256, 06-08-01112, 07-08-00576 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 02.513.11.3159, № 02.513.11.3160).

² Автор выражает признательность сотрудникам Института физико-химических проблем керамических материалов РАН проф., д.т.н. Баринову С.М, с.н.с., к.х.н. Фадеевой И.В; специалистам-биологам кафедры эмбриологии биологического факультета МГУ доц., д.б.н. Семеновой М.Л., проф., д.б.н. Белоусову. Л.В, студ. 5 курса Сергееву С.А.; медикам ЦНИИС асп.. Гурину А.Н. за помощь в работе.

**Каталитическая активность мезопористого диоксида титана и золотосодержащих
нанокомпозитов на его основе**

Колесник И.В.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kolesnik@inorg.chem.msu.ru

Оксид титана считается перспективным фотокаталитическим материалом, а также носителем для катализаторов. Важнейшими параметрами, определяющими высокую фотокаталитическую активность, являются высокая удельная площадь поверхности, кристалличность и малый размер частиц кристаллической фазы. Темплатный метод синтеза, который заключается в проведении гидролиза алкоголятов титана в присутствии мицелл, образованных поверхностно-активными веществами (ПАВ) позволяет получать материалы, удовлетворяющие всем этим требованиям. С другой стороны, мезопористый TiO_2 может использоваться в качестве носителя для катализаторов, содержащих наночастицы металлов. Его достоинством по сравнению с обычными носителями является высокая удельная площадь поверхности а также наличие пор нанометрового размера. При внедрении металлов из растворов солей или комплексных соединений с последующим восстановлением рост частиц металлов будет ограничиваться стенками пор, что позволит избежать роста больших агрегатов, не проявляющих каталитической активности. Среди металл-содержащих катализаторов, нанесенных на оксид титана, пожалуй, наиболее интересной является система Au/TiO_2 , в которой возможно проводить окисление органических соединений при комнатной температуре. В связи с этим, целью данной работы являлось получение мезопористого TiO_2 методом темплатного синтеза и исследование его фотокаталитических свойств, а также использование полученного мезопористого материала в качестве носителя для получения нанокомпозитов Au/TiO_2 .

Мезопористый оксид титана был получен путем гидролиза $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ в присутствии неионного ПАВ – Pluronic[®] P123. Использование неионного ПАВ позволяет получать нанокристаллический мезопористый оксид с высокой удельной площадью поверхности ($320 \text{ м}^2/\text{г}$) и узким распределением пор по размерам со средним диаметром 5,4 нм. Измерение фотокаталитической активности на примере окисления метилового оранжевого показало, что лучшие свойства наблюдаются у образцов, которые состоят из смеси фаз анатаза и брукита и содержат минимальное количество аморфной фазы, несмотря на то, что кристаллизация приводит к уменьшению удельной площади поверхности до $180 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, в случае мезопористого TiO_2 фотокаталитическая активность определяется в большей мере отсутствием аморфных областей, которые могут являться центрами рекомбинации носителей заряда.

Полученный мезопористый оксид титана также был использован в качестве носителя для катализатора Au/TiO_2 . Введение золота проводили методом осаждения из растворов с использованием в качестве прекурсоров HAuCl_4 и $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$. с последующим восстановлением в токе водорода. Согласно данным ИКСДО с адсорбированными молекулами CO , полученные образцы содержат активные центры, необходимые для проведения реакций окисления при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 06-08-01443-а и 06-03-89507-ННС-а).

Рентгенодифрактометрическое исследование кинетики схватывания цементного камня модифицированного нанотрубками хризотила

Коневец Л.А.¹, Гозенко Е.А.²

студентка¹, студентка²

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,

Воронеж, Россия

E-mail: Ol_artam@rambler.ru

Введение

Одним из направлений управления свойствами высокопрочных материалов (керамик и бетонов) является модифицирование их структуры наноразмерными частицами различной формы. Управление структурой, модифицирование и совершенствование структуры материала достигается комплексным подбором химического состава, введением новых структурных элементов на соответствующих уровнях структуры. Главный акцент сделан на решающую роль многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах, как основе для существенного изменения свойств твердых тел путем модификации структуры и электронного строения.

Методы

В данной работе исследовали кинетику схватывания цементного камня модифицированного нанотрубками гидросиликата магния ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) с нанотабулярным строением кристаллов, которая является родственной по химической природе и кристаллохимическим параметрам неорганическим компонентам цемента. Размер полученных нанотрубок (гидротермальным синтезом) варьируется по ширине от 50 до 25 нм, по длине от 700 до 100 нм. Для этого проведены рентгенодифрактометрические исследования процесса схватывания, водоцементное отношение исследуемых образцов составляло 0,3 – 0,33 (по массе). Эксперимент проводили от начала смешивания компонентов с интервалом 1 час. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Siemens D-500HS с фильтрованным CuK_{α} -излучением ($\lambda=1.54178\text{\AA}$). Обработку рентгенограмм проводили автоматически, используя программное обеспечение PDWin 4.0.

Результаты

Рентгенометрическое исследование выявило следующие закономерности: сохраняются все тенденции схватывания цементного камня без модификатора, при этом фиксируется фаза наноразмерного хризотила, которая уменьшается с увеличением времени схватывания. Показано, ускорение процесса схватывания и более быстрое образование гидросиликатных фаз. Наблюдается более выраженное увеличение содержания фазы $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ с увеличением времени схватывания, что, по нашему мнению, связано с введением наноразмерных трубок. Однако, наиболее выраженный эффект заключается в том, что при времени схватывания 8 часов, уже не фиксируется наличие фазы хризотила. Это может быть связано с образованием новой промежуточной фазы твердения и встраиванием нанотрубок в структуру цементного камня, с образованием собственной надмолекулярной структуры.

Заключение

Наноразмерные частицы наиболее перспективные модификаторы цементного камня и бетонов на его основе. Введение наноразмерных трубок хризотила в цементные системы значительно изменяет процессы структурообразования цементного камня даже в его самом раннем возрасте. Являясь химически активными, нанотрубки участвуют в реакциях гидратации клинкерных минералов, служат в качестве центров кристаллизационных структур. Их высокая удельная поверхностная энергия изменяет термодинамические условия химических реакций в силу значительной неравновесности системы и приводит к появлению продуктов твердения иного минералогического, морфологического и гранулометрического составов.

Авторы выражают признательность доценту, к.х.н. Артамоновой О.В. за помощь в подготовке тезисов.

Эволюция порошкового материала на основе гидроксилapatита, содержащего ацетат калия

Корнейчук С.А., Сафронова Т.В.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: svetilena@yandex.ru

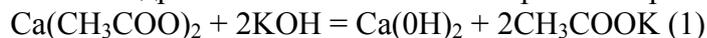
Сегодня во всем мире потребность в биоматериалах очень велика. В частности, высока потребность в костных имплантатах. Гидроксилapatит кальция (ГАП) биосовместим с организмом человека, способен к биоинтеграции с костной тканью, не проявляет отрицательного воздействия на иммунную систему, не токсичен и характеризуется остеокондуктивным поведением.

ГАП может быть синтезирован из растворов различных солей кальция и фосфатов. После синтеза ГАП содержит значительное количество сопутствующего продукта реакции (СПР), который должен быть биосовместимым. Исследованы порошковые системы, содержащие в качестве СПР нитрат аммония, хлорид натрия и некоторые другие. В литературе недостаточно данных, посвященных исследованиям порошков ГАП, содержащих в качестве сопутствующего продукта ацетат калия.

При получении биоактивной керамики из порошкового ГАП надо иметь в виду, что, во-первых, она должна иметь достаточную прочность для ее дальнейшего использования в качестве имплантата, а, во-вторых, не содержала несовместимых с организмом добавок.

Целью данной работы является исследование эволюции порошкового материала на основе гидроксилapatита, полученного из ацетата кальция и гидрофосфата калия.

Гидроксилapatит был синтезирован по реакциям:



Была проведена серия синтезов, в которой варьировался состав Ca-содержащего компонента реакции $\nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) / \nu(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 50\%; 75\%; 100\%$.

По данным РФА керамика, обожженная на 700 °С, содержит одну фазу – ГАП. Керамика, обожженная на 1200 °С, содержит три фазы – ГАП, СаО, КСаРО₄. В температурном интервале 700-900 °С в системе СаО-Р₂О₅-К₂СО₃ предположительно происходит образование соединения К₂Са(СО₃)₂. При дальнейшем нагревании оно разлагается и в системе СаО-Р₂О₅-К₂О образуются соединения КСаРО₄ и СаО.

Прочность керамики, обожженной на 700 °С, составляет 30-20 МПа. Как показали исследования, основное влияние на прочность оказывает микроструктура керамики, а не ее плотность.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракты № 02.513.11.3159 и № 02.513.11.3160, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00576, 08-03-00836.

Эффекты ориентации кристаллографических осей, суммирования и комбинирования свойств в 1–3-композитах на основе кристаллов



Криворучко А.В.¹, Тополов В.Ю.

аспирант¹

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kolandr@yandex.ru

Существенная зависимость физических свойств кристаллов твердых растворов релаксоров-сегнетоэлектриков $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZN–xPT) [1] от ориентации их главных кристаллографических осей X , Y и Z открывает новые возможности использования этих кристаллов в качестве пьезоактивных компонентов современных композитов. В настоящей работе мы рассматриваем 1–3-композит, содержащий систему кристаллических стержней в форме прямоугольных параллелепипедов, протяженных вдоль оси OX_3 . Предполагается, что стержни периодически распределены в полимерной матрице и поляризованы вдоль направления [001] или [011] перовскитовой ячейки. Оси X , Y и Z кристаллов, поляризованных вдоль [001], ориентированы следующим образом: $X \parallel [001]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. В кристаллах, поляризованных вдоль [011], $X \parallel [01\bar{1}]$, $Y \parallel [100]$ и $Z \parallel [011]$.

Эффективные пьезокоэффициенты и гидростатические параметры определены для 1–3-композитов, содержащих кристаллы PZN–0,07PT (состав вблизи морфотропной границы, спонтанная поляризация $P_s^{(1)} \parallel [001]$ или $P_s^{(1)} \parallel [011]$) и полимер фторид поливинилидена (остаточная поляризация $P_r^{(2)} \uparrow\uparrow P_s^{(1)}$ или $P_r^{(2)} \uparrow\downarrow P_s^{(1)}$). Исследовано влияние поворота главных кристаллографических осей X , Y кристалла с $P_s^{(1)} \parallel [011] \parallel Z$ на пьезоэлектрический отклик и эффективные параметры данных 1–3-композитов. В ходе этого исследования установлена важная роль эффектов суммирования и комбинирования физических свойств компонентов в формировании пьезоэлектрических свойств 1–3-композитов с различными соотношениями между пьезомодулями $d_{3j}^{(1)}$ кристалла. В композитах «кристалл PZN–0,07PT – фторид поливинилидена» наибольшие пьезомодули d_{33}^* и d_h^* ($\max d_h^* = (324 \dots 330)$ пКл / Н) достигаются при использовании кристаллов с $P_s^{(1)} \parallel [001]$, а значительная гидростатическая пьезочувствительность ($\max g_h^* = (196 \dots 200)$ мВ·м / Н) обусловлена присутствием кристаллов с $P_s^{(1)} \parallel [011]$ или $P_s^{(1)} \parallel [001]$ ($d_{31}^{(1)} = d_{32}^{(1)} < 0$; $d_{33}^{(1)} > 0$) и полимера с $P_r^{(2)} \uparrow\downarrow P_s^{(1)}$. Проводится сравнение расчетных параметров с известными экспериментальными данными. Показаны преимущества новых композитов на основе PZN–0,07PT по сравнению с известными родственными 1–3-композитами «кристалл – полимер».

Литература

- [1] Zhang R., Jiang B., Jiang W., Cao W. (2002) Complete set of elastic, dielectric, and piezoelectric coefficients of $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.07\text{PbTiO}_3$ single crystal poled along [011] // Appl. Phys. Lett., v. 89, N 242908 – 3 p.

Синтез и исследование нового сложного оксида кобальта и марганца



Курлов А.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

E-mail: karlit0@mail.ru

Кобальт-содержащие перовскитоподобные оксиды рассматриваются в настоящее время как перспективные материалы катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Используемый в настоящее время в качестве катодного материала $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) обладает рядом существенных недостатков. В настоящее время во всем мире предпринимается активный поиск альтернативных катодных материалов. К таким фазам относятся кобальт-содержащие слоистые перовскитоподобные оксиды со структурами гомологов ряда Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}(\text{Co},\text{M})_n\text{O}_{3n+1}$. Преимущества данных фаз заключаются, во-первых, в наличии кислород-ионной составляющей электропроводности, а также в более низком, по сравнению с кубическими перовскитами $\text{A}(\text{Co},\text{M})\text{O}_3$, коэффициенте термического расширения (КТР). В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны новые сложные оксиды состава $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}$) со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера.

Разнообразными методами синтеза получены новые сложные оксиды кобальта и марганца $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{CoMnO}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{1.7}\text{CoMnO}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{1.5}\text{Sm}_{1.5}\text{CoMnO}_{7-\delta}$ (что показывает возможность различного замещения А-катиона в данных составах), со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. На основании рентгенографических данных уточнены их кристаллические структуры и показано наличие упорядочения катионов Sr^{2+} и Sm^{3+} по различным А-позициям в структуре. Для однофазного образца $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{CoMnO}_{7-\delta}$ методом иодометрического титрования был определен кислородный индекс.

Для $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{CoMnO}_{7-\delta}$ измерена температурная зависимость электропроводности в области высоких температур до 950°C . Установлено, что их электропроводность составляет 36.5 S/см и 9 S/см при 950°C соответственно, что позволяет использовать данные соединения в качестве катодного материала для ТОТЭ в виде тонкоплённых покрытий.

Изучена зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ в температурном интервале от 200 до 800°C . Установлено, что КТР фазы $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ составляет 13,6 ppm K^{-1} , что позволяет использовать данную фазу в качестве катодного материала ТОТЭ с электролитом на основе GDC (КТР= 12,5 ppm K^{-1}).

Физико-химические свойства новых твердых растворов в системе

La-Ag-Mn-O

Кушнир А. Е.¹, Мельников О. В.²

студент¹, аспирант²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

E-mail: kushnir.a.e@gmail.com

Метод локальной гипертермии является одним из самых эффективных способов безоперационного лечения раковых заболеваний. Раковые клетки более чувствительны к тепловому шоку, чем здоровые, поэтому в месте локализации опухоли создаётся локальный перегрев (на клеточном уровне), достигающийся за счет введения в организм ферромагнитных веществ с размером частиц порядка 100 нм, нагреваемых переменным магнитным полем, например, наночастицы Fe₃O₄ (ferrofluids). Однако материал для гипертермии должен соответствовать многим требованиям для применения в медицине, в частности возможность прецизионного контроля температуры в течение терапевтического сеанса. Поэтому использование ферромагнетиков с высокой температурой Кюри (T_c) крайне не желательно, т.к. в этом случае сложно точно контролировать температуру частиц. Поэтому в последнее время ведутся активные поиски веществ с T_c ≈ 42-50°C.

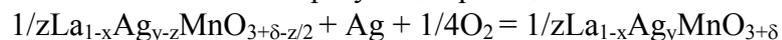
В качестве решения этой проблемы, предлагается использовать твердые растворы на основе легированного манганита лантана со структурой перовскита с температурой Кюри (T_c) в интервале 42-47°C. Таким образом, целью данной работы была разработка материалов для гипертермии на основе твёрдых растворов La_{1-x}Ag_yMnO_{3+δ} с контролируемой T_c.

В качестве метода синтеза твёрдых растворов La_{1-x}Ag_yMnO_{3+δ} использовали метод химической гомогенизации «бумажный» синтез. В качестве исходных веществ брали растворы нитратов соответствующих металлов (LaNO₃, AgNO₃, Mn(NO₃)₂). Затем необходимые количества нитратов смешивали и полученной смесью пропитывали обеззоленные фильтры. После пропитки фильтры высушивали в сушильном шкафу. Полученные фильтры сжигали, а полученную золу, затем, дожигали в течение 2 часов при температуре 600°C для удаления остатков углерода. После дожига, полученный порошок перетирали и прессовали в таблетки. Синтез конечного вещества проводили при 800°C в токе кислорода в течение 30 ч. Таким методом синтеза были получены следующие составы твёрдых растворов: La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_{3+δ}, La_{0.75}Ag_{0.125}MnO_{3+δ}, La_{0.7}Ag_{0.15}MnO_{3+δ}. Однофазность образцов была доказана рентгенофазовым анализом. Все синтезированные составы обладают ромбоэдрическим типом искажения перовскитной решетки. Катионный состав образцов подтверждали методом рентгеноспектрального микроанализа. Кислородная стехиометрия была изучена методом йодометрического титрования.

Для оптимизации p(O₂)-T условий синтеза полученных твердых растворов были изучены их термодинамические свойства методом ЭДС с серебро-проводящим твердым электролитом Ag-b-Al₂O₃. Исследование проводили в следующей электрохимической ячейке:



С потенциалобразующей реакцией:



Из температурных зависимостей ЭДС были рассчитаны термодинамические параметры Δ_rH, Δ_rS и оценены температуры распада твердых растворов при различных p(O₂)-T условиях.

Таким образом, нами получены новые твердые растворы в четырехкомпонентной системе La-Ag-Mn-O и изучены их физико-химические свойства. Показана перспективность использования этих материалов для клинической гипертермии.

Получение компактных материалов на основе α -Ca₃(PO₄)₂

Ларионов Д.С.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: dmiselar@gmail.com

Кость является сложноорганизованным композиционным материалом «фосфаты кальция-коллаген» (главным образом гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, ГАП).

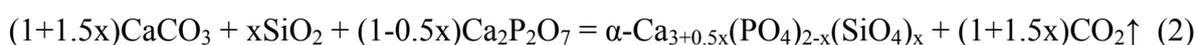
Основные типы биоматериалов в ортопедии - цементы и керамика. Цементы – это порошкообразные материалы, образующие при смешении с водой пластичную массу, затвердевающую со временем в прочное камневидное тело. Предложено множество цементных смесей на основе фосфатов кальция, только трикальциевый фосфат Ca₃(PO₄)₂ может быть использован в качестве индивидуального компонента. α -Ca₃(PO₄)₂ (α -ТКФ) близок по составу кости (Ca/P = 1.5), при его гидролизе в водном растворе образуется резорбируемый нестехиметричный ГАП.

В данной работе ТКФ получали по реакциям взаимодействия карбоната кальция с пиррофосфатом кальция при температуре 1200°C:



В работе использовали Ca₂P₂O₇, полученный по реакции разложения брусита (CaHPO₄·2H₂O) при 500 °С. При этом использовался CaCO₃ марки «х.ч.»

Для воспроизводимого получения больших количеств α -ТКФ использовали стабилизацию высокотемпературной фазы частичным замещением PO₄³⁻-групп SiO₄⁴⁻:



В данной реакции SiO₂ использовался в качестве порошка, который перед этим подвергался помолу. Изучена возможность использования триэтоксисилана в качестве альтернативного источника Si.

Полученное вещество обрабатывали (измельчали в безводной среде, протирали через сито с размером ячейки 200 мкм) и использовали для дальнейших испытаний. Порошок смешивали с водой (1г на 0,7мл воды) и полученную массу формовали путем одноосного прессования. Затем проводили гидротермическую обработку образцов при различных температурах. При этом измеряли зависимость фазового состава от времени.

Далее проводили механические исследования полученных образцов и изучали зависимость прочности от степени гидролиза (для конкретной температуры).

Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка на кремниевых подложках¹

Лебедев В.А.²

студент

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: vasya_lebedev@mail.ru

Наноматериалы, вследствие малого размера частиц (от 1 до 100 нм) и большого соотношения величин поверхность/объем, являются объектами интенсивных исследований, что связано с их уникальными свойствами. К таким соединениям относятся и наностержни оксида цинка, интерес к которым резко возрос после серии сообщений о получении на них эффективной люминесценции в УФ области при комнатной температуре. Для синтеза наноматериалов на основе неорганических веществ в последние годы все более широкое применение находит один из методов «мягкой химии» - сольвотермальный, в частности гидротермальный, который позволяет получать материалы с заданными физико-химическими свойствами. В связи с этим, целью данной работы являлось получение квазиодномерных наностержней на основе оксида цинка сольвотермальным методом, а также изучение физико-химических свойств полученных материалов в зависимости от условий синтеза.

В настоящей работе неориентированные наноструктуры оксида цинка были получены сольвотермальной обработкой гидроксида цинка в водной среде или в 95% водном растворе этилового спирта. Для сравнения исследуемых свойств оксида цинка были проведены синтезы различной длительности (от 5 до 16 часов) в нескольких интервалах температур (95°C-160°C), с применением различных поверхностно-активных веществ (ПАВ): PVP, СТАВ. Полученные структуры были исследованы следующими методами: РФА и СЭМ.

В результате проведенных экспериментов установлено, что сольвотермальная обработка гидроксида цинка в водной среде без добавления каких-либо ПАВ приводит к образованию нанокристаллического порошка оксида цинка с размерами частиц ~ 150-180 нм. В случае использования в качестве ПАВ СТАВ наблюдалось образование стержней ZnO с шириной ~100 нм и длиной ~1 мкм, а при использовании PVP происходило формирование наностержней с шириной ~200 нм и длиной ~1 мкм.

Синтез ориентированных наностержней оксида цинка проводился с использованием предварительно подготовленных кремниевых подложек при температуре 120°C в смеси 15 мл раствора уротропина (0,1М) и 15 мл раствора нитрата цинка (0,1М) в течение 3 часов. Подготовка подложек проводилась следующим образом: на вращающуюся подложку по каплям наносился раствор, после этого подложка высушивалась и отжигалась при 400°C в течение 4 часов. В работе использовались два вида растворов. Раствор 1 приготавливался смешиванием 5 мл раствора уротропина (0,5М) и 5 мл раствора нитрата цинка (0,5М). Раствор 2 был получен добавлением 1,1 мл раствора NaOH в iPrOH (0,2М) к 13 мл раствора Zn(OAc)₂ в iPrOH (0,043М) при 0°C. Раствор 2 был исследован методом динамического светорассеяния. В ходе исследований было установлено, что в растворе преобладают наночастицы, имеющие диаметр ~6 нм.

Подготовленные подложки исследовались при помощи АСМ. Было установлено, что использование раствора 2 позволяет получить зародыши, равномерно распределенные по поверхности подложки. При помощи СЭМ обнаружено, что из зародышей на подложке образуются ориентированные наностержни оксида цинка, обладающие фотолюминесцентными свойствами.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ №07-03-00654

² Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Чурагулову Б.Р. за руководство в выполнении работы

Новые перовскитные оксогалогениды висмута со слоистой структурой¹

Лебедев Д.Н., Чмовж Т.Н.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: lebedev.d.n@gmail.com

Слоистые перовскитоподобные оксиды висмута, так называемые фазы Ауривиллиуса, обладают свойствами перспективных сегнетоэлектриков и суперионных оксидных проводников, качестве катализаторов фотохимического окисления органических веществ. Экстремально высокие показатели (проводимость, а для сегнетоэлектриков – нелинейно-оптическая активность и температура Кюри) наблюдаются у соединений с простейшей структурой, соответствующей чередованию флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и слоев $[\text{BO}_{4-\delta}]$ со структурой SnF_4 (не содержащие А-позиций). В то время как состав и соответственно свойства ионных проводников ($\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+z}$) могут изменяться в очень широких пределах (в качестве Me^{n+} могут выступать несколько десятков элементов), известен лишь один устойчивый сегнетоэлектрик с такой структурой – Bi_2WO_6 . Это соединение практически не образует твердых растворов замещения, и его свойства которого практически не поддаются «тонкой настройке» за счет легирования.

Эту проблему удастся обойти путем структурно-химической модификации фаз Ауривиллиуса, т.е. «разбавляя» их структуру нестехиометричными металл-галогенидными слоями. При этом образуются соединения с более сложными структурами, в которых W^{VI} легко замещается на разнообразные катионы с меньшим зарядом, что позволяет изменять характеристики в широких пределах. Однако, другие возможности замещения (в частности, висмута в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$) исследованы недостаточно полно.

Проведенный нами поиск соединений состава $(\text{Bi},\text{M})_4(\text{Nb},\text{W})_2(\text{Rb},\text{Cs})_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Ln}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) показал возможность не только изо-, но и гетеровалентного замещения Bi^{3+} в достаточно широких пределах, впервые показано образование фаз искомого типа с участием щелочноземельных катионов. Найдено, что частичное замещение Bi^{3+} на Ln^{3+} начала ряда приводит к практическому исчезновению ромбической сверхструктуры и нелинейно-оптической активности. Ромбическая сверхструктура исчезает и при замещении висмута на щелочноземельные металлы.

Замещение W^{VI} на другие катионы в соединениях типа $\text{Bi}_4\text{W}_{1-y}\text{Me}_y\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ представляется сходным с замещением V^{V} в структуре $\gamma\text{-Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+z}$, что наводит на мысль о существовании сложных ванадатов, изоструктурных вольфраматам – $\text{Bi}_4(\text{V},\text{Me})_2(\text{Rb},\text{Cs})_{0.6}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}_2$. В нашей работе впервые установлено существование соединений такого типа с $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}$.

Полученные нами результаты показывают, что оксогалогениды висмута со структурой $[\text{M}_2\text{O}_2][\text{BO}_{4-\delta}][\text{M}_2\text{O}_2][\text{Cs}_{0.6}\text{Cl}_2]$ предоставляют аномально широкие возможности для проведения изо- и гетеровалентного замещения в различные кристаллографические позиции, и, что наиболее важно, изучения влияния кристаллохимических факторов на возможность образования структуры и проявляемые свойства. Полученные закономерности предполагается распространить на другие классы висмутсодержащих слоистых перовскитов, что позволит сформулировать закономерности «состав – свойства» и окажется полезным при направленном синтезе новых соединений с заданными свойствами.

Керамика и тонкие плёнки $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$

Манкевич А.С.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mankevich@inorg.chem.msu.ru

Манганиты редкоземельных элементов со структурой перовскита, легированные в А-подрешётку одно- и двухзарядными катионами давно привлекли внимание исследователей. Основными областями применения таких материалов являются устройства магнитного охлаждения, клеточная гипертермия, датчики магнитного поля и др. Как показано в многочисленных исследованиях, их функциональные свойства во многом определяются зарядом, ионным радиусом, и содержанием легирующего катиона. Важной особенностью таких материалов является возможность изменения температуры магнитного упорядочения в широких пределах (от 50 до 350 К) путём варьирования содержания легирующего катиона и его ионный радиус. Среди описанных в литературе манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (где R= редкоземельный элемент, A= одно- и двухзарядный катион) особый интерес вызывают сложные оксиды, содержащие калий, т.к. это наиболее крупный катион способный вызывать значительную деформацию решётки перовскита, а значит и существенно изменять свойства.

Данная работа посвящена исследованию объёмных и тонкоплёночных твёрдых растворов манганитов лантана-калия $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ различного состава ($0.05 < x < 0.5$). Керамические образцы получены методом цитратного синтеза спеканием при температуре 1000 °С на воздухе. Одной из проблем при получении сложных калийсодержащих оксидов является испарение оксида калия из образца при высоких температурах синтеза. Для получения керамики с заданным содержанием калия таблетки спекались в засыпке идентичного состава. Образцы с небольшим содержанием калия ($x < 0.15$) являются однофазными и имеют ромбоэдрическую симметрию. Керамика с $0.2 < x < 0.5$ содержит ромбоэдрически и тетраэдрически искажённый перовскит. Установлено, что все составы являются мягкими ферромагнетиками с коэрцитивным полем менее 10 Э. Измерения температурных зависимостей магнитного момента, магнитной восприимчивости и удельного сопротивления показали, что температура Кюри определяется содержанием калия и может изменяться в пределах 230 – 340 К.

Также были получены плёнки манганита лантана калия на подложках MgO и SrTiO₃ методом химического осаждения из газовой фазы. Проблема высокой летучести оксида калия для тонких плёнок манганита лантана-калия стоит более остро. Показано, что калий практически не входит в состав плёнки даже при использовании 5-ти кратного избытка калиевого прекурсора. Для насыщения плёнки калием применён отжиг над карбонатом калия, при котором плёнка лантан-дефицитного манганита лантана ($\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$) поглощает калий из газовой фазы постепенно заполняя вакансии лантана ионами калия. Из-за невозможности получения однофазных плёнок $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ с x более 0,2, тонкоплёночные твёрдые растворы манганита лантана-калия ограничены составом $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Температура Кюри для плёночных образцов, определённая из температурных зависимостей сопротивления, может также варьироваться содержанием калия и для состава $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ достигает 64 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-01136).

Гетерометаллические РЗЭ(III)-Ni(II) диэтилентриаминпентаацетаты как прекурсоры тонких пленок никелатов РЗЭ

Макаревич А.М.

аспирант

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: makarevich@inorg.chem.msu.ru

4f-3d гетерометаллические координационные соединения (ГМКС) представляют интерес не только как объекты координационной химии, но и в связи с их использованием в качестве прекурсоров при синтезе сложных оксидных материалов со структурой перовскита. Сохранение высокой степени гомогенизации и стехиометрии компонентов при выделении твердых ГМКС из растворов позволяет значительно увеличить скорость формирования оксидной фазы и понизить температуру этого процесса. Синтез в “мягких” условиях особенно важен в случае оксидов, неустойчивых при высоких температурах. Примером таких соединений являются никелаты РЗЭ (LnNiO_3), обладающие уникальными транспортными характеристиками. Трудность их получения связана с неустойчивостью состояния Ni(III), а также искажением перовскитной структуры по ряду РЗЭ. Однако, неустойчивые никелаты РЗЭ могут быть получены при использовании явления эпитаксиальной стабилизации, которое реализуется при синтезе тонких эпитаксиальных пленок на поверхности перовскитоподобных подложек, имеющих близкие кристаллографические параметры. Таким образом, использование ГМКС позволяет изменять кинетику фазообразования, в то время как область существования никелатов РЗЭ может быть расширена за счет эффекта эпитаксиальной стабилизации. Представляет интерес выяснение возможности сочетания этих двух факторов при синтезе тонких пленок неустойчивых никелатов РЗЭ.

Комплексоны (полиаминополикарбоновые кислоты) являются универсальными лигандами, способными к образованию устойчивых координационных соединений (комплексонатов) практически со всеми металлами. Целью данной работы является создание метода синтеза тонких эпитаксиальных пленок никелатов РЗЭ с использованием растворов РЗЭ(III)-Ni(II) гетерометаллических комплексонатов в качестве прекурсоров. Разработка нового метода включает в себя синтез и характеристику ГМКС, осаждение тонких пленок LnNiO_3 методом центрифугирования растворов этих ГМКС и выявление роли ГМКС в процессе образования тонкопленочных никелатов. В работе в качестве прекурсоров рассматриваются 4f-3d гетерометаллические комплексонаты LnNi(DTPA) (H_5DTPA – диэтилентриаминпентауксусная кислота; $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$), в которых ионы РЗЭ и никеля объединены в полимерные цепи за счет мостиковых карбоксильных групп полидентатного лиганда DTPA^{5-} .

Для контроля над осаждением прекурсорных пленок на подложки из растворов проводили исследование состава растворов и пленок ГМКС методами масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации: в случае анализа растворов – методом электроспрей ионизации, а в случае анализа пленок гетерометаллических прекурсоров – методом матричной лазерной десорбционной ионизации.

В результате работы эпитаксиальные пленки LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) были получены из водных растворов $\text{LnNi(DTPA)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на подложках (001) SrTiO_3 и (001) LaAlO_3 в результате отжига прекурсорных пленок при 500-700°C в течение 1 часа в токе кислорода. Определены оптимальные условия получения равномерных и сплошных пленок, имеющих хорошие транспортные характеристики. На примере синтеза пленок никелата самария показано, что использование растворов смеси монометаллических комплексов $(\text{NH}_4)_3\text{Ni(DTPA)}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Sm(DTPA)}$ не приводит к образованию фазы перовскита. Таким образом, впервые продемонстрирована эффективность использования РЗЭ-Ni гетерометаллических диэтилентриаминпентаацетатов в качестве прекурсоров тонких пленок неустойчивых никелатов РЗЭ.

Синтез и исследование материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($y < x$) для применения в локальной гипертермии

Маркелова М.Н.¹, Мельников О.В.²
аспирантка¹, аспирант²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: potar-ka@yandex.ru

Локальная гипертермия (ЛГ) – это способ интенсивной терапии при лечении раковых опухолей. В методе ЛГ локальный перегрев достигается на клеточном уровне за счет введения в область раковой опухоли ферромагнитных веществ, нагреваемых переменным магнитным полем. В последнее время ведутся активные поиски веществ с температурой Кюри (T_c) $\approx 42\text{-}47^\circ\text{C}$, так как применение таких материалов решает задачу автоматического контроля температуры в объеме опухоли в процессе лечения.

В данной работе в качестве веществ с $T_c = 42\text{-}47^\circ\text{C}$ предлагается использовать твердые растворы со структурой перовскита на основе манганита лантана, допированного серебром ($\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ - LAMO). В работе проведено исследование состава (атомно-эмиссионная спектроскопия, йодометрическое титрование, рентгеноспектральный микроанализ), структуры и магнитных свойств серий образцов с различными $P(\text{O}_2)$ - T условиями синтеза и различным уровнем допирования серебром (y). Исходя из полученных данных выбраны условия синтеза оптимального состава для ЛГ.

Для синтеза наночастиц $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ предложен метод пиролиза аэрозолей нитратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Проведена оптимизация метода для получения частиц с наиболее узким распределением по размерам. Оптимизированы следующие параметры: концентрация исходных растворов, поток газа-носителя, мощность генерации аэрозоля и концентрация химических добавок (NH_4NO_3 , H_2O_2). Синтезирован порошок LAMO с $T_c = 43^\circ\text{C}$ и средним размером частиц 200 нм. Форма петли гистерезиса для такого порошка является типичной для ферромагнетиков, но коэрцитивная сила заметно меньше, чем для образца с крупными агломерированными частицами. Удельное поглощение энергии ВЧ-поля (SAR) составило ≈ 50 Вт/г. Показано, что данный материал является биосовместимым.

Не менее важной задачей ЛГ является мониторинг процессов на клеточном уровне в течение всего терапевтического сеанса. Для этого предложено получение гибридного материала, состоящего из неорганического ядра LAMO с контролируемой T_c и адсорбированной функциональной оболочки, обладающей флюоресцентными свойствами. Для создания люминесцентной оболочки были опробованы аддукты солей европия с фенантролином ($\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO})_3$). Адсорбцией на поверхность LAMO получены люминесцентные слои $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Эти слои являются однородными и обладают хорошей адгезией к поверхности LAMO, а процесс их нанесения не приводит к изменению T_c материала. Спектры фотолюминесценции LAMO с адсорбированными аддуктами нитрата и ацетата европия близки к спектрам исходных комплексов, но наблюдаются небольшие отличия в соотношениях интенсивностей линий, их ширинах и расщеплениях. Это говорит об изменении симметрии координационного окружения иона Eu^{3+} . Для исследования процессов, протекающих при адсорбции комплексов на поверхности LAMO, были получены тонкие эпитаксиальные пленки $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ методом MOCVD с последующей адсорбцией комплексов $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Измерение угла смачивания и атомно-силовая микроскопия подтверждают адсорбцию данных комплексов на поверхности LAMO.

Получение наночастиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr

Морозова Т.В.

зав. лабораторией «Электронная микроскопия»

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

E-mail: morozova-tania@mail.ru

В настоящее время становится все более очевидным, что в ближайшее десятилетие одно из основных направлений фундаментальных и прикладных исследований будет связано с разработкой методов создания наноразмерных систем, изучением их свойств и поиском областей применения сверхминиатюрных устройств на их основе. Физические свойства ультрадисперсных частиц открывают исключительные по своему значению перспективы применения этих сред. Известные практические приложения дисперсных сред основаны на специфике их свойств, существенно отличающихся от характеристик тех же материалов в моно- или поликристаллическом, а так же в аморфном состоянии. Это позволяет улучшать физико-химические параметры материалов и устройств и открывает большие перспективы развития новой техники. Благодаря ряду особенностей, связанных с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для “массивных” металлов. Поэтому металлические частицы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, в химии они используются в качестве катализаторов и как основа для получения нанокомпозитов, в физике - для записи информации, преобразования и отражения излучений различной энергии. В наноразмерном диапазоне практически любой материал проявляет уникальные свойства, например, известно, что ионы серебра обладают антисептической активностью.

Успехи в научных исследованиях и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от методов их получения и исследования.

В связи с этим в последние годы большой интерес вызывают исследования, посвященные различным методам получения наноматериалов и изучением их свойств (в том числе и наночастицы серебра). Известно, что основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются структура, размер, форма и состояние поверхности.

Проведенные нами исследования показали возможность получения наночастиц серебра при изменении ионного равновесия в системе микрокристаллы AgBr-раствор. Учитывая общий характер процессов, приводящих к разложению бинарных соединений в этих условиях (изменение ионного равновесия на границе кристалл- окружающая среда), а также практическое значение наночастиц на основе металлов, задачи исследования закономерностей образования наноструктур в этих условиях актуальны, как в научном, так и в практическом плане.

Метод электронной микроскопии позволяет не только получать изображения наноразмерных объектов, но и получать информацию о их структуре и размере. Для исследования закономерностей формирования и роста частиц серебра на ориентированной кристаллической поверхности были использованы микрокристаллы AgBr октаэдрической и кубической формы различных размеров (от 0,7 до 1,5 мкм). Таким образом, на основании полученных данных можно судить о природе центров концентрирования. Оказалось, что для всех исследованных образцов дифракционная картина от наночастиц серебра одинакова (полученные электронограммы имеют вид колец с рефлексами, что соответствует дифракции от поликристаллической структуры). Анализ распределения частиц серебра на поверхности микрокристаллов AgBr позволяет сделать вывод о том, что образование зародышей происходит на случайно расположенных центрах, в качестве которых могут выступать заряженные дефекты Br_s^- .

Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой

Напольский Ф.С.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: napolsky@icr.chem.msu.ru

Сложные оксиды 3d-металлов с перовскитоподобной структурой обладают целым рядом полезных для практического применения физических и химических свойств. В частности, сложные оксиды кобальта благодаря наличию кислородных вакансий в структуре, высокой каталитической активности в процессе восстановления кислорода и достаточной химической стабильности могут быть использованы в качестве катодов твердооксидных топливных элементов.

Целью настоящей работы являлся синтез, изучение кристаллической структуры, а также высокотемпературной электропроводности и термомеханических свойств сложных кобальтсодержащих оксидов с перовскитоподобной структурой. Объектом исследования были выбраны 314 фазы [1] $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_z$ где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$. Образцы были синтезированы цитратным методом с последующим отжигом при 900°C в течение 24 часов и повторным отжигом при 1100°C в течение 48 часов.

Fe-содержащие образцы кристаллизуются в структуре 314-фазы (для $x = 1.0, 2.0$) с параметрами элементарной ячейки $a \approx 2a_{\text{пер}}$, $c \approx 4a_{\text{пер}}$, где $a_{\text{пер}}$ – значение параметра ячейки идеального перовскита. Для состава $x = 3.0$ происходит образование кубического перовскита с параметром ячейки $a \approx a_{\text{пер}}$.

На дилатометрических кривых $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_z$ наблюдается два линейных участка ($25 - 400^\circ\text{C}$ и $400 - 900^\circ\text{C}$). Для $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ значения коэффициентов термического расширения на этих участках составляют соответственно $17.7 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ и $21.7 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. При замещении Co на Fe происходит уменьшение КТР в низкотемпературной области до $16.6 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ для $x = 1.0$ и $14.6 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ для $x = 3.0$. При $t > 400^\circ\text{C}$ КТР возрастает вплоть до $\sim 20 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ вследствие уменьшения содержания кислорода в фазе.

Образцы $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$ обладают высокой электропроводностью при температуре 900°C вплоть до $\sim 140 \text{ S/cm}$ для $\text{Sr}_3\text{YCo}_3\text{FeO}_{10.5}$. С увеличением содержания железа наблюдается уменьшение электропроводности при высоких температурах.

В случае $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_z$ образования 314 фазы не происходит. Однако в ходе работы было установлено, что происходит образование новой фазы $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.84}$ со структурой второго гомолога фаз Раддлесдена-Поппера ($\text{A}_{1+x}\text{B}_x\text{O}_{3x+1}$).

На дилатометрической кривой также присутствуют два линейных участка – $200-400^\circ\text{C}$ с КТР $16.55 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ и $400-800^\circ\text{C}$ с КТР $18.9 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. Возрастание КТР связано с изменением кислородного содержания фазы.

На графике электропроводности $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.84}$ наблюдается максимум при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, что связано с уменьшением кислородного содержания фазы. В целом данная фаза обладает достаточно высоким значением электропроводности ($\sim 80 \text{ S/cm}$ при 900°C).

Литература

1. S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O. A. Drozhzhin, V. L. Kozhevnikov, E. V. Antipov, and J. P. Attfield, Chem. Mater., 15(21), 4012–4020 (2003)

Сегрегационные эффекты и пространственное расслоение при ионной имплантации прокатанных фольг сплава Cu-Ni

Новоселов А.А., Баянкин В.Я.

аспирант

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: less@fti.udm.ru

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости исследовалось влияние имплантации ионов бора и аргона при различных плотностях ионного тока ($20-50 \text{ мкА/см}^2$) на химический состав и атомную структуру медно-никелевых фольг. В качестве объекта исследований использовалась прокатанная фольга состава $\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{80}$ и $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{60}$ толщиной 40 мкм.

Анализ химического состава облученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что в облученных образцах формируется немонотонная осциллирующая зависимость состава сплава и концентрации имплантированных ионов по глубине. Имплантация химически активного элемента – бора – приводит к более высокому содержанию меди в приповерхностном слое толщиной 20 нм. Анализ рентгеноэлектронных спектров выявил наличие боридов металлов.

Исследования микротвердости имплантированных фольг [1], как структурозависимого параметра материала, выявили упрочнение как облученной, так и необлученной стороны фольги, а рентгеноструктурный анализ показал, что межатомные расстояния облученных образцов не отличаются от исходных в пределах погрешности измерений для всех плотностей тока и типов ионов, за исключением случая имплантации ионов Ag^+ с наибольшей плотностью ионного тока 50 мкА/см^2 . Таким образом, изменения атомной структуры после облучения не происходит, независимо от типа ионов и плотности тока (кроме указанного случая), и изменение микротвердости фольги, по-видимому, связано с изменением дефектной структуры материала и дислокационным упрочнением поверхностных слоев.

Предлагается объяснение наблюдаемого композиционного расслоения вследствие радиационно-индуцированной сегрегации и преимущественного связывания атомов определенного сорта с потоками дефектов [2]. Кроме того, дефектная структура прокатанных фольг является исходно сильно неравновесной, напряженной и обладающей высокой плотностью дислокаций [3]. Ионная имплантация приводит к трансформации дефектной структуры, что вызывает локальные градиенты механических напряжений. Их наличие является еще одной причиной возникновения потоков дефектов и, соответственно, атомов вещества.

По полученным результатам были сделаны следующие выводы:

1. Химический состав поверхностных слоев и микротвердость облученных фольг немонотонно зависят от плотности ионного тока.
2. Предварительный отжиг приводит к уменьшению амплитуды осцилляций химического состава, что указывает на дефекто-зависимый, а не спинодальный характер расслоения.
3. Формирование осциллирующей немонотонной зависимости отношения концентраций Ni/Cu и концентрации бора в поверхностных слоях может быть связано с изменением дефектной структуры прокатанных фольг, инициируемой ионной бомбардировкой, вызывающей локальные градиенты механических напряжений, что, в свою очередь, обуславливает диффузионное перераспределение компонентов системы.

Литература

1. Тетельбаум Д.И., Азов А.Ю. // Вестник ННГУ, сер. ФТТ, 2001, Вып.2(5), С.120-129.
2. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы // М.: Металлургия, 1990, 216 с.
3. Хмелевская В.С. Неравновесные состояния в твердом теле // Обнинск: ИАТЭ, 2004.

Особенности процесса получения высокопористого пенобетона на основе ВКВС

Павленко Н.В.

аспирантка

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: Pavlenko@intbel.ru

Для получения современных строительных материалов существенный интерес могут представлять высококонцентрированные вяжущие системы (ВКВС). Получение ВКВС основано на способности кремнеземистых и алюмосиликатных материалов образовывать вяжущие суспензии в результате механо-химической активации в промышленных помольных агрегатах. Последующее твердение обусловлено способностью кремнийсодержащих связей к полимеризации. Рассматривается возможность получения пенобетона неавтоклавно твердения, имеющего в составе матричной системы ВКВС. Установлено, что оптимальный зерновой состав и высокая полидисперсность твердой фазы в ВКВС оказывают превалирующее влияние при формировании оптимальной поровой структуры пенобетона. В качестве вяжущего для исходных формовочных систем применяли ВКВС с влажностью 16 % и содержанием частиц менее 5 мкм до 50 %. С уменьшением размера частиц повышается дисперсность пор и увеличивается равномерность их распределения. Создание высокопористой ячеистой структуры достигается при смешении суспензии материала с пенообразователем или с отдельно приготовленной пеной, образованной при механической обработке водных растворов некоторых поверхностно-активных веществ. Обычно для устойчивого пенообразования используют сапонин, желатин, альбумин, казеин, клееканифольное мыло со столярным клеем и другие материалы. На промышленном уровне наиболее широко применяется клееканифольный пенообразователь. Проведение дополнительной операции по упрочнению, которая заключается в выдержке высушенного материала в щелочной среде – упрочнение химическим активированием контактных связей (УХАКС), способствует достижению эксплуатационной прочности. В качестве щелочной среды применим раствор жидкого стекла (Na_2SiO_3) с плотностью: 1,06–1,08 г/см³. Продолжительность операции упрочнения от 0 (окунание, смачивание) до 30–60 минут, простое окунание в упрочняющий раствор, дает увеличение прочности образцов в 1,5 раза, максимальная прочность образцов достигается через 5 часов выдержки в растворе. В поровой структуре кремнеземных или силикатных материалов, в процессе выдержки в щелочном растворе, происходит растворение (деполимеризация) SiO_2 и образуется насыщенный раствор кремнекислоты, твердая фаза которой на поверхности матрицы переосаждается по механизму поликонденсации. По разработанной технологии можно в достаточной степени активизировать кристаллический SiO_2 с тем, чтобы получить на его основе водостойкий материал после формования.

Литература

1. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю.Е. Пивинский - М.: Металлургия, 1990. 270с.
2. Череватова А.В., Гащенко Э.О., Павленко Н.В. Исследование процесса упрочнения безобжиговых материалов на основе ВКВС посредством химического активирования контактных связей // Строительные материалы. – М., 2007. – № 8. – С. 32–33.
3. Череватова А.В., Гащенко Э.О., Павленко Н.В. Технология производства безобжиговых безавтоклавных строительных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья // Международная научно-техническая конференция «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». – Пенза, 2005. – С. 233–235.

**Разработка полимерных композиционных материалов на основе
политетрафторэтилена и нанодисперсных порошков оксида алюминия***

Парникова А.Г.¹

аспирант

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: parnikova@inbox.ru

С каждым годом растут требования, предъявляемые к полимерным композиционным материалам, поэтому поиск новых наполнителей, способных на молекулярном уровне воспринимать внешние нагрузки и адаптивно на них реагировать, является актуальной задачей современного материаловедения. Целью данной работы является исследование влияния наноразмерного оксида алюминия на свойства нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена.

В качестве полимерной матрицы был использован политетрафторэтилен (ПТФЭ), в качестве наполнителя - нанопорошок Al_2O_3 : α -фаза и γ -фаза, размер кристаллитов которых от 9 нм до 11 нм. Нанонаполнитель был получен в Институте неорганической химии НАН Беларуси синтетическим путем – термическим окислением солесодержащих продуктов при 800-1200 °С.

В работе исследованы различные технологии получения нанокомпозитов: простое смешение полимера с наполнителем, механоактивация наполнителя и совместная активация компонентов композита. Наиболее эффективным методом введения наномодификаторов в полимерную матрицу является совместная активация полимера и наполнителя в планетарной мельнице «Пульверизетте» фирмы FRITCH в течение 2 мин, что позволяет добиться равномерного распределения частиц модификатора в матрице, а также сохранения дисперсности нанопрошка. Образцы для исследований получали по ГОСТ 11262-80.

Исследованы физико-механические, триботехнические, термофизические (термодинамические и термомеханические) и структурные свойства нанокомпозитов.

Показано, что модификация ПТФЭ этим наполнителем приводит к существенному улучшению свойств нанокомпозита: прочность увеличивается на 10-35%, относительное удлинение увеличилось в 1,5 раза, износостойкость увеличивается в 200 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Зарегистрировано неординарное проявление свойств ПТФЭ, модифицированного наноразмерным оксидом алюминия: уменьшение коэффициента трения ПКМ с увеличением концентрации наномодификатора. Это свидетельствует о пластифицирующем действии наномодификатора при трении и изнашивании композита.

На основании исследования термодинамических параметров ПКМ показано снижение значений энтальпии плавления, кристаллизации при введении наномодификатора, что связано со снижением интенсивности процессов рекристаллизации в структурированном композите.

Подобные свойства нанокомпозитов объясняются структурными исследованиями. Показано, что с увеличением содержания наномодификатора надмолекулярная структура композита становится более мелкосетчатой и упорядоченной, зарегистрировано более равномерное распределение по размерам сферолитов.

Таким образом, показана перспективность модификации ПТФЭ наноразмерным оксидом алюминия с целью получения материалов с улучшенным деформационно-прочностными и триботехническими характеристиками.

¹ Автор выражает благодарность профессору, д.т.н. Охлопковой А.А. за помощь в подготовке тезисов

Синтез магнитоактивных материалов на основе гексаферрита стронция в системе



Петров Н.А., Трусов Л.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: nikita_fm@mail.ru

В последнее время стремительное развитие информационных технологий вызывает необходимость разработки новых устройств хранения информации с высокой плотностью записи. Самым перспективным материалом для решения этой актуальной проблемы материаловедения является магнитотвердый гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, который характеризуется высокой магнитокристаллической анизотропией, химической стабильностью и относительной дешевизной.

Удобным способом получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке. Данный метод позволяет получать монокристаллические частицы гексаферрита, распределенные в немагнитной матрице. Формирующиеся в процессе синтеза частицы могут быть легко выделены в виде порошка путем растворения немагнитной матрицы.

Известно, что образцы в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ достаточно тугоплавки при малом содержании оксида бора. Также снижается способность расплавов к стеклообразованию, поэтому для получения стекол требуются большие скорости охлаждения. Для модификации свойств стекол такой системы могут быть использованы добавки оксида натрия.

В качестве прекурсоров использовались SrCO_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 и NaHCO_3 . Закалкой расплава исходных реагентов между стальными валами получены стекла нескольких серий. Изотермическим отжигом стекол при температурах 600–950 °С синтезированы образцы стеклокерамики. Путем обработки стеклокерамики 3 % раствором HCl при температуре 80 °С в ультразвуковой ванночке были получены порошки гексаферритов.

С целью улучшить магнитные характеристики образцов из порошков гексаферрита методом прокатки были получены покрытия на Al-подложках. Для последующего исследования покрытия механически отделяли от подложек. Растворением в 3% соляной кислоте стеклокерамики, соответствующей номинальному составу стекла $9\text{SrO}\cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 9\text{AlO}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{Na}_2\text{O}$, удалось получить магнитную «жидкость», представляющую собой суспензию суперпарамагнитных наночастиц гексаферрита стронция в воде.

Полученные образцы порошков и стеклокерамики были охарактеризованы методами РФА (определены фазовые составы образцов и параметры элементарной ячейки $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$), электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID). Было установлено, что при увеличении температуры отжига значения коэрцитивной силы в целом возрастают, а ряд образцов достигает высоких значений H_C порядка 7000 Э.

Пленки пористого оксида титана как прототип для создания газоселективных мембран

Петухов Д.И.

студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: petukhov@inorg.chem.msu.ru

Одно из важнейших направлений современной технологии связано с проблемами селективного разделения газовых и жидких смесей, и разработки методов их очистки от примесей. На сегодняшний день практически во всех промышленных процессах связанных с фильтрацией применяются полимерные мембраны, однако керамические мембраны на основе неорганических оксидных материалов имеют ряд преимуществ, таких, как более высокая термическая стабильность, устойчивость к агрессивным средам, высокая механическая прочность. С практической точки зрения большой интерес представляет разработка методов получения керамических мембран с порами, диаметр которых лежит в диапазоне 10 – 100 нм. Наиболее важными параметрами таких мембран являются извилистость, определяющая величину проницаемости, и распределение пор по размерам, от которого зависит селективность по газам с различной молекулярной массой.

Пленки анодного оксида титана (АОТ) обладают чрезвычайно перспективной структурой для создания керамических мембран с малой извилистостью и узким распределением пор по размерам, диаметр пор которых можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров. Они состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно подложке, диаметр которых можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров. Однако для практического применения пленок АОТ необходимо увеличить механическую прочность мембран, а также исследовать процессы, происходящие при термической обработке. В связи с этим целью данной работы является создание пленок пористого оксида титана с плотной упаковкой нанотрубок и исследование их термической стабильности.

Пленки АОТ были синтезированы методом анодного окисления в двухэлектродной ячейке при напряжениях от 40 до 70В. В качестве электролита был использован 0.25% раствор NH_4F в этиленгликоле. Было показано, что микроструктура пленок зависит от чистоты исходного металла. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцы, синтезированные с использованием технического титана (97%) обладают открытой пористостью, но распределение пор по размерам является весьма широким, а упаковка нанотрубок – неплотной. Эти проблемы удалось решить при использовании высокочистого титана (99,99%) и метода двухстадийного окисления. При использовании такого подхода удалось получить пленки оксида титана толщиной более 100 мкм, плотной упаковкой нанотрубок и узким распределением пор по размерам. По данным РЭМ внутренний диаметр пор лежит в интервале от 55 до 70 нм, а расстояние между центрами соседних пор – от 138 нм до 206 нм, и эти параметры линейно зависят от напряжения. Кроме того, в рамках данной работы была изучена термическая стабильность пленок АОТ. По данным термического анализа, разложение и удаление электролита из пор происходит вплоть до 375 °С и сопровождается потерей массы (11,5%) и двумя экзотермическими эффектами при 221 °С и 327 °С. Кристаллизация анатаза из аморфной фазы начинается при 300 °С, а переход анатаза в рутил – при температуре более 800°С. По данным РЭМ пористая структура сохраняется вплоть до температуры 600°С. Таким образом, полученные в данной работе пленки анодного оксида титана обладают высокой термической стабильностью и узким распределением пор по размерам, и могут рассматриваться в качестве прототипа газоселективных керамических мембран.

Синтез нитевидных кристаллов SnO₂, допированных Sb

Петухов И.А.¹, Жукова А.А.², Румянцева М.Н.³

студент¹, аспирантка², доцент, к.х.н.³

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: cryo01@yandex.ru

Одномерные кристаллы (нити, ленты, трубки) полупроводниковых оксидов являются новым типом материалов, который интенсивно исследуется в настоящее время с целью создания новых оптоэлектронных преобразователей, химических и биохимических сенсоров, катализаторов. Они представляют собой идеальные структуры для исследования влияния факторов размерности на подвижность электронов, оптические, механические свойства кристаллов. Однако из-за высокого структурного совершенства такие кристаллы обладают высоким сопротивлением, что затрудняет исследование их свойств. В целях понижения электрического сопротивления нитевидные кристаллы допируют различными элементами, что приводит к образованию дефектов кристаллической решетки и увеличению концентрации носителей заряда.

Наибольшие возможности для получения нелегированных нитевидных кристаллов оксидов металлов - полупроводников имеет метод роста из пара в горизонтальном вакуумированном проточном реакторе при высокой температуре. Параметрами, влияющими на морфологию и свойства кристаллов, выращенных из газовой фазы, являются: состав исходной шихты, температура испарения, величина потока газа-носителя и парциальное давление кислорода в процессе роста.

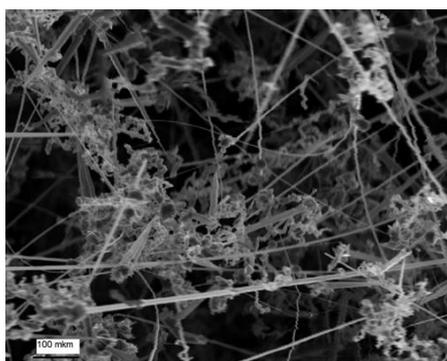


Рис.1 Нитевидные кристаллы SnO₂



Рис.2 Нитевидные кристаллы SnO₂, допированные Sb

Целью настоящей работы являлись синтез нитевидных кристаллов (НК) SnO₂ и SnO₂(Sb), исследование их фазового состава, структуры и электрофизических свойств.

В работе получены образцы НК SnO₂ с разным содержанием сурьмы. В качестве прекурсоров были использованы смеси порошков SnO и Sb₂O₃. Состав исходной шихты задавали, исходя из мольного соотношения атомов олова и сурьмы: Sn:Sb = 20:1, 10:1, 2:1, 1:0. При увеличении количества сурьмы в шихте длина образующихся кристаллов увеличивается, при этом уменьшается число трехмерных (дендритных) образований (рис.2), серая металлическая окраска усиливается. Фазовый состав полученных образцов исследован методом рентгеновской дифракции. Введение сурьмы приводит к увеличению параметра *c* кристаллической решетки и объема элементарной ячейки SnO₂ (структура рутила). Это указывает на образование твердого раствора на основе SnO₂ и внедрение сурьмы в кристаллическую структуру диоксида олова в виде ионов Sb³⁺. Образцы НК, допированные Sb, обладают электропроводностью, на 6 порядков превышающую аналогичную величину для НК SnO₂, что позволило оценить энергию активации проводимости из температурных зависимостей электропроводности материалов.

Влияние гранулометрии кремнеземсодержащего компонента на горение системы алюминий–кремнезем–углерод

Подболотов К.Б.¹, Никитина Л.А.²

аспирант¹, студент²

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

E-mail: kirbor@yandex.ru

Гранулометрический состав оказывает заметное влияние на скорость протекания химических реакций. Особенно сильно оно сказывается на скорости твердофазных реакций, к которым относится и так называемый синтез горением или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС представляет собой процесс самопроизвольного протекания химических реакций, идущих с выделением тепла в средах, способных к экзотермическому взаимодействию, с образованием преимущественно конденсированных продуктов.

Лимитирующим фактором скорости твердофазного химического взаимодействия, является площадь и количество контактов частиц, которая тем выше, чем меньше размер частиц и соответственно больше удельная поверхность порошков реагентов.

Для исследования влияния гранулометрии была выбрана система компонентов: пудра алюминиевая – кремнеземсодержащий компонент – сажа. В качестве кремнеземсодержащего компонента применялись аморфный кремнезем ($S_{уд} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$), кварцевый песок различного фракционного состава и кремнегель ($S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$).

Образцы готовились методом полусухого прессования при давлении 40 МПа, в качестве связки применялся раствор ПВС. Для инициирования СВС-процесса образцы устанавливались в нагретую до 900 °С печь. Температура инициирования определялась с помощью термопар. После прогрева образца наблюдалось прохождение фронта горения, сопровождающегося ярким свечением. При этом фиксировалось время, за которое фронт горения перемещается на определенное расстояние, на основании этих данных и производился расчет скорости горения.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что при увеличении удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента возрастает интенсивность реакционного взаимодействия.

При использовании кварцевого песка разных фракций установлено, что реакция идет в две стадии: первая стадия – низкотемпературная, горение сопровождается свечением светло-красного цвета и температурой около 1000-1100 °С, скорость распространения фронта горения не зависит от размера частиц и составляет 0,44-0,48 мм/с; вторая стадия – высокотемпературная, сопровождается свечением ярко-белого цвета и температурой порядка 1500-1600 °С, скорость горения сильно зависит от величины частиц, так для фракции 0,63-0,5 мм скорость распространения волны горения составила 1,26 мм/с, а при фракции 0,25-0,1 мм – 2,7 мм/с. Составы с аморфным кремнеземом имеют скорости горения порядка 5-7 мм/с. При использовании кремнегеля реакция приобретает характер взрыва, и из-за высоких (около 20-30 мм/с) скоростей горения происходит полное разрушение образца.

Температура инициирования СВС-процесса также как и скорость горения зависит от величины частиц кремнеземсодержащего компонента, установлено что инициирование СВС в смеси с кварцевым песком при размерах частиц 0,63-0,5 достигается при 900 °С и снижается при уменьшении размера частиц кварца до 850 °С, при использовании аморфного кремнезема температура инициирования составляла 750-800 °С, а с кремнегелем реакция СВС начинается уже при 450 °С. Таким образом уменьшение величины частиц приводит не только к возрастанию скорости горения, но и снижению температуры инициирования СВС.

Исследованиями установлено влияние гранулометрии кремнеземсодержащего компонента на температуру инициирования и скорость горения системы алюминий – кремнезем – углерод.

Влияние модифицирования графита на свойства углерод-полимерных композиционных материалов

Поликарова К.И., Архангельский И.В.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ksushka710@yandex.ru

Создание нового класса материалов, называемых композиционными, - одно из наиболее крупных достижений в области материаловедения за последние десятилетия. Взаимодействие компонентов, входящих в состав композита обычно имеет синергетический нелинейный характер, большинство свойств композитов описывается не простым правилом смесей, а более сложными функциями, зависящими от множества параметров, в частности, от характеристик компонентов.

Углерод-полимерные композиты занимают особое место среди композиционных материалов. Для них характерен такой набор свойств, как высокая электропроводность, прочность, низкая газопроницаемость, коррозионная стойкость, низкая, при одинаковых с традиционными материалами свойствах, плотность. В связи с этим представляется важным изучение возможности изменения свойств углерод-полимерных композитов путем модификации входящих в его состав компонентов.

В данной работе исследовалось влияние модификации графитового наполнителя на такие свойства углерод-полимерного композита, как электропроводность и прочность. В качестве углеродного наполнителя был выбран терморасширенный графит (ТРГ), в качестве матрицы – сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом («фторопласт-42»). Модификация графитового наполнителя состояла в объёмном пироуплотнении ТРГ углеродом со степенью пироуплотнения 4%. В качестве источника пиролитического углерода использовали метан. Пиролиз осуществляли в импульсном режиме при температуре 1060°C и давлении 60 мбар. Для изучения свойств материалов была приготовлена серия образцов композитов с различным содержанием пироуплотненного ТРГ (ПУ ТРГ) для сравнения с исходным ТРГ в качестве наполнителя.

Приготовление композиции осуществляли смешением раствора полимера в ацетоне с графитовым наполнителем. Образцы композиционных материалов для измерения электропроводности и прочности были получены методом горячего прессования из порошка композиционной смеси при температуре 150°C и давлении 200 атм. Измерение удельного электрического сопротивления перпендикулярно плоскости образцов проводили четырехзондовым методом. Механические испытания образцов проводили на установке, предназначенной для определения предела прочности образцов на изгиб.

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости удельной электропроводности и прочности на изгиб от содержания наполнителя. Зависимость электропроводности от состава представляет собой возрастающую функцию, зависимость прочности на изгиб – ниспадающую. Для всех концентраций значения удельной электропроводности и прочности на изгиб для композита с ПУ ТРГ превышают аналогичные значения для композита с исходным ТРГ. Так, для композита ТРГ-полимер с 70%(масс.) наполнителя $\lambda = 25 \pm 2$ См/см, а для системы ПУ ТРГ-полимер того же состава $\lambda = 34 \pm 2$ См/см. Было показано, что изменение свойств композита обусловлено изменением свойств поверхности наполнителя, полученное в процессе пиролитической модификации. Пироуплотнение приводит к уменьшению значения удельной поверхности ТРГ на 94%, а также к упорядочению кристаллической структуры. Полученные результаты указывают на особое влияние химии поверхности и микроструктуры наполнителя на свойства композитов, что выражается в увеличении адгезионной прочности на границе раздела углерод – полимер.

Синтез магнитных феррошпинелей с использованием метода пиролиза аэрозолей

Поляков А.Ю.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: olimpiada5555@mail.ru

На сегодняшний день магнитные наночастицы и магнитные жидкости на основе оксидов железа находят широкое биомедицинское применение для доставки лекарств, магнитоуправляемой гипертермии, ядерно-магнитной томографии и т.д. [1]

Специализированное биомедицинское применение магнитных наночастиц требует соблюдения целого ряда требований, связанных с необходимостью использования нетоксичных материалов с контролируемой температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние и заданной микроморфологией. [2] Среди множества методов получения таких частиц особое место занимают приемы химической гомогенизации, позволяющие синтезировать многокомпонентные фазы в высокодисперсном состоянии при относительно «мягких» условиях. [3]

Одним из универсальных приёмов химической гомогенизации является метод пиролиза аэрозолей, использование которого позволяет контролировать размер и форму частиц. Он основан на ультразвуковом распылении раствора солей, аэрозоль которого переносится потоком газа-носителя в предварительно разогретую печь. Образующиеся на выходе из зоны разложения оксидно-солевые частицы представляют собой полые микросферы, оболочка которых состоит из агломерированных субмикронных частиц. [4]

В данной работе с использованием метода пиролиза аэрозолей были синтезированы феррошпинели состава $(Zn_xFe_{1-x})Fe_2O_4$, $(Mg_xFe_{1-x})Fe_2O_4$, где $x=0,5-1$. Раствор соответствующих нитратов распылялся с использованием ультразвукового ингалятора до тумана и с потоком воздуха подавался в горячую зону печи. Температура реактора варьировалась от 400 до 900°C. Данные рентгенофазового анализа показывают, что при температуре реактора 800°C формируются однофазные продукты необходимого состава за время ~ 1 мин.

Полученные образцы были охарактеризованы с использованием РЭМ, ДТА, а также для них были измерены зависимости намагниченности от приложенного поля.

Литература

1. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2003) R167–R181.
2. Stephane Mornet, Sebastien Vasseur, Fabien Grasset, Etienne Duguet, Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14, 2161-2175.
3. S. Jain, D.J. Skamser, T.T. Kodas, Morphology of Single-Component Particles Produced by Spray Pyrolysis, *Aerosol Science and Technology*, 27:5 November 1997.
4. M. Lui, M.L. Zhou, L.H. Zhai, D.M. Lui, X. Gao, W. Lui, A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes, *Physica C* 386, 2003, 366-369.

Фазовый состав наноразмерных порошков системы FeCo

Попова А.Н.¹

аспирант, вед. инженер

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»,

Кемеровский филиал института химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Кемерово, Россия

E-mail: zaharov@kemsu.ru

Одним из наиболее перспективных классов в настоящее время признаны наноструктурные (наноразмерные) материалы. Проявляющиеся в них зачастую принципиального характера размерные особенности структуры и свойств стимулируют нарастающий интерес к разработке способов получения наноматериалов, изучению их свойств (магнитных, электрических и пр.) и вариантов практического использования.

Изучение таких наноразмерных объектов выявило достаточно большое количество «белых пятен» в фундаментальных знаниях природы нанокристаллического состояния и его стабильности при различных условиях.

Цель работы: определение фазового состава взаимной системы металлов железо-кобальт.

Объектами исследования были выбраны порошки системы железо-кобальт нанометрового диапазона. Порошки получали методом совместного восстановления из раствора солей металлов. Состав образцов варьировался при синтезе (с шагом 1%) и задавался процентным отношением $Fe_{100-x}Co_x$, где $x \leq 100\%$.

В настоящей работе использовался метод порошка в рентгеноструктурном анализе для определения параметров кристаллической решётки и уточнения структуры.

Порошки с содержанием железа в пределах от 65 до 100% окислялись при синтезе, поэтому данная область в этой работе не рассматривается, что представляет автору последующее изучение способов стабилизации и свойств порошков данной системы заданного состава. Т.о. в работе рассматривались порошки состава $Fe_{100-x}Co_x$ ($40 \leq x \leq 100\%$).

Сопоставляя вычисленные межплоскостные расстояния с табличными и учитывая интенсивность, проводился качественный рентгенофазовый анализ, из результатов которого получены следующие характерные особенности.

1) Основной фазой для составов с содержанием железа от 25 до 60% является фаза с объёмцентрированной кубической (ОЦК) решёткой (характерной для обычного железа), в состав которой входит кобальт.

2) Для составов с содержанием железа от 1 до 10% основной фазой становится метастабильная фаза с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой, характерной для обычного кобальта.

3) Межплоскостные расстояния для обеих фаз равномерно увеличиваются по мере увеличения в образцах железа. Данный факт говорит о том, что возможно образование твёрдого раствора.

4) При содержании железа от 10 до 25% сосуществуют две фазы «железная» объёмцентрированная и кубическая «кобальтовая».

5) Помимо металлических фаз встречаются фаза $Co(OH)_2$ и фазы сложного состава типа $(Fe,Co)OОН$.

На основании межплоскостных расстояний для данных составов (при содержании железа от 1 до 60%) были оценены параметры решётки. Зависимость межплоскостных расстояний от состава оказывается линейной. Данный факт говорит о выполнении закона Вегарда.

¹ Автор выражает признательность научному руководителю член-корр. РАН Захарову Ю.А. и к.х.н. Пугачёву В.М. за помощь в подготовке тезисов.

**Разработка резин на основе пропиленоксидного каучука и бентонита,
предназначенных для техники Севера**

Портнягина В.В.

аспирант

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: vick_i@mail.ru

Существенное влияние на работоспособность техники, технологических трубопроводов и других механизмов оказывает надежность, качество и долговечность всевозможных эластомерных деталей уплотнительного назначения. Поэтому к эластомерным материалам предъявляются достаточно жесткие требования. Для эксплуатации в суровых климатических условиях Крайнего Севера к эластомерным уплотнительным материалам и изделиям из них, кроме основных требований, предъявляются повышенные требования по морозостойкости (вплоть до -60°C) в сочетании с высоким уровнем масло- и износостойкости. Однако лишь немногие промышленные резины отвечают этим требованиям.

В последнее время осуществляется промышленный выпуск пропиленоксидного каучука (СКПО) – эластомера уникальной морозостойкости ($T_c = -74^{\circ}\text{C}$), термо- и озоностойкости. Поскольку подобный каучук предполагается использовать для производства уплотнительных деталей, в том числе работающих в динамическом режиме, то необходимо путем модификации повысить его износостойкость и способность к эластическому восстановлению после снятия нагрузки (ОДС). В данной работе для модификации пропиленоксидного каучука использовали бентонит, который представляет собой высокодисперсные слоистые алюмосиликаты с размером частиц менее 1 мкм.

Бентонит – это глина, в которой содержится не менее 70% монтмориллонита (самый популярный нанонаполнитель резин). Особенность кристалло-химического строения бентонита обуславливает наличие на его поверхности ионообменных катионов, в значительной степени определяющих его химические и физические свойства как минерала. В композиции на основе СКПО вводили бентониты двух месторождений – Хакасский, в котором обменным катионом является Na^+ и Курганский, где обменный катион Ca^{2+} .

Резиновые смеси готовили в пластикордере «Brabender PL-2200», основные технические характеристики получали согласно стандартным методикам (ГОСТ 9.029-74, 23509-79, ГОСТ 270-84).

Введение бентонитов Курганского и Хакасского месторождений показало, что бентониты оказывают комплексное влияние на структуру и свойства резин. Лучшими показателями обладают две рецептуры, содержащие 5 мас.ч. Хакасского или 20 мас.ч. Курганского бентонитов, поскольку они обладают высокой износостойкостью (в 2 раза выше, чем у исходной резины) и более низкими значениями ОДС (на 16% по сравнению с исходным материалом) при сохранении исходных физико-механических свойств материала и низкотемпературных показателей. Такое воздействие бентонитов, по-видимому, связано с их высокими адсорбционными свойствами и преобразованием структуры эластомерного материала в присутствии ультрадисперсных бентонитов. Значительное увеличение износостойкости модифицированных резин связано с тем, что вследствие слоистой структуры бентонитов они работают как сухая смазка.

Таким образом, разработанные резины рекомендуются для опробования в производстве резиновых изделий, эксплуатируемых как при высоких (до 150°C), так и при пониженных (до -60°C) температурах. Например, в производстве шлангов, амортизаторов, прокладок. Также рекомендуются для изготовления атмосферостойких резин, уплотнительных изделий нефтегазодобывающих и нефтехимических производств с повышенными требованиями по тепло- и морозостойкости.

Изучение процесса получения магнитных порошков из сплава Nd-Fe-B методом водородного диспергирования

Е.М. Потапенко, В.И. Моломин, Е.Е. Малюков

научные сотрудники

Федеральное Государственное Унитарное Предприятие Всероссийский Научно-Исследовательский Институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва, Россия

E-mail: emp@bochvar.ru

Изучение и выбор оптимальных условий водородной обработки отечественных сплавов Nd-Fe-B является составной частью НИР по усовершенствованию технологии производства магнитных порошков на опытных установках ФГУП ВНИИНМ.

В результате проведенных исследований выбраны условия водородного насыщения (температура, давление водорода, время выдержки, степень насыщения) и определены условия водородной обработки сплавов Nd-Fe-B нелегированного и легированного Co, Ga и Zr.

Изучены процессы гидрирования и дегидрирования в диапазоне температур от 20 °С до 700 °С, давлении водорода от 133 Па до 80 кПа и в пределах атомного отношения H/Nd=0,25-1,5. По полученным данным построены изотермы равновесного давления, по которым судили об оптимальных условиях проведения процесса водородного диспергирования.

Полученные данные показали, что процесс гидрирования может проводиться и при давлении 0,1 МПа (1 атм) и менее. Установлено, что над сплавом, наводороженным до состава H/Nd=1,4 и более, даже при комнатной температуре устанавливается равновесное давление, которое составляет 25 мм рт.ст. и выше. При таком парциальном давлении смесь водорода с воздухом является взрывоопасной. Поэтому, если в технологическом процессе возможен контакт наводороженного сплава с воздухом предельное насыщение водородом необходимо ограничить величиной H/Nd=1,1 и менее, при которой равновесное давление при комнатной температуре составляет не более 3 мм рт.ст., что существенно ниже нижнего предела воспламенения смеси водород-воздух.

Определен характер разрушения сплава Nd-Fe-B при гидрировании. Установлено, что отслоение частиц происходит фронтом в виде “луковой шелухи”.

Изучено влияние отжига на результаты водородного диспергирования. Показано, что хотя характер разрушения по типу “луковой шелухи” остается одинаковым, но есть заметные отличия в гранулометрическом составе порошков, полученных из отожженного и неотожженного сплава.

Проведенные исследования показали, что характер разрушения в процессе гидрирования и измельчение материала практически не различается и при неполном гидрировании до H/Nd=(0,25-0,75), поэтому в технологических процессах целесообразно ограничить степень наводороживания этим пределом. В этом случае исключается образование взрывоопасной смеси при хранении порошка и работе с ним на воздухе.

Установлено, что отожженный материал в процессе гидрирования измельчается в 5-10 раз более интенсивно (при одинаковой степени насыщения), чем неотожженный материал.

На укрупненной опытной установке, с разовой загрузкой до 20 кг, методом HDDR с применением водородного диспергирования были получены анизотропные магнитные порошки из сплавов Nd-Fe-B с высокими магнитными характеристиками: энергетическое произведение, (BH)_{max}, 190 кДж/м³; коэрцитивная сила, iH_c, 700 кА/м; остаточная индукция, Br, 1,2 Тл.

Изучение процесса пиролиза полиакрилонитрила

Потеряева З.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: z_poteryaeva@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна, благодаря своим уникальным физико-механическим характеристикам, находят широкое применение в таких областях как: авиастроение, ракетостроение, производство спортивных товаров, автомобильная промышленность, альтернативная энергетика, атомная промышленность. Особенно актуально стоит задача получения высокопрочных углеродных волокон с прочностью выше 4 ГПа. Технология получения высокопрочных углеродных волокон заключается в многостадийной термической обработке волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН). На прочностные характеристики конечного продукта существенно оказывают влияние условия проведения каждой стадии термообработки. Анализ продуктов, выделяющихся в газовую фазу, в процессе термообработки дает косвенную информацию о протекающих процессах. Понимание химических превращений, происходящих в процессе термостабилизации, карбонизации и графитации ПАН волокна необходимо для получения углеродных волокон с высокой прочностью.

Цель данной работы - исследование продуктов пиролиза волокон ПАН методом пиролитической газовой хроматографии масс-спектрометрии.

МЕТОДЫ

Работа проводилась на квадрупольном хроматомасс-спектрометре Trace DSQ II. Пиролиз изучаемых образцов был выполнен на пиролитической приставке PYROPROBE.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При пиролизе окисленного ПАН волокна помимо летучих продуктов (CO_2 , H_2O , O_2 , N_2) происходит выделение большого числа органических веществ, образующихся при разрушении полимерных цепей.

Проведен ступенчатый пиролиз окисленного ПАН волокна с шагом 200°C . При нагреве до 200°C зарегистрировано лишь выделение H_2O и CO_2 . В интервале температур $200-400^\circ\text{C}$ наблюдается выделение CO_2 , CO , N_2 , H_2O , NH_3 , O_2 , и небольшого количества нитрилов C2-C3. Данные продукты свидетельствуют о протекании межмолекулярных сшивок полимера, реакций дегидратации и декарбоксилирования. На следующем этапе пиролиза ($400-600^\circ\text{C}$) помимо выделения летучих продуктов (CO_2 , CO , N_2 , H_2O , NH_3 , O_2) наблюдалось увеличение количества и числа выделяющихся нитрилов. В отличие от предыдущего температурного интервала происходило выделение нитрилов C2-C5 и ароматических нитрилов, что свидетельствует о начале формирования углеродной структуры в исследуемом образце. Основным продуктом пиролиза при $600-800^\circ\text{C}$ является N_2 , нитрилы образуются в следовых количествах.

Показана возможность количественного определения нитрилов, выделяющихся в процессе пиролиза окисленного ПАН волокна. Среднее значение количества выделяющегося бензонитрила составило 0.04% от массы исходного окисленного ПАН волокна. При этом стандартное отклонение составило 5%.

Установлено, что метод пиролитической газовой хроматографии может использоваться для качественного анализа сополимеров применяемых для получения ПАН волокна, использующегося в качестве сырья для производства углеродных волокон.

Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах.

Пустовгар Е. А.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

E-mail: pustovgar_liza@mail.ru

Развитие энергосберегающих технологий предполагает применение в различных отраслях народного хозяйства эффективных теплоизоляционных материалов, отвечающих высоким требованиям долговечности и надежности. Эксплуатация данных материалов, как правило, сопряжена с воздействиями на них агрессивных сред в условиях циклических, знакопеременных температурных воздействий и нестационарных режимах влагопереноса. Диапазон данных воздействий существенным образом изменяется в зависимости от территориального применения и конструктивного решения систем теплоизоляции. В настоящее время широкое распространение получили материалы на основе базальтовых волокон. В период эксплуатации на них воздействуют различные кислые и щелочные среды, влияние которых может приводить к изменению их структуры, вплоть до разрушения. В зависимости от состава исходного сырья и технологии производства базальтовые волокна различных производителей существенно отличаются друг от друга.

В работе были исследованы базальтовые волокна отечественных и зарубежных производителей: ФГУП «Лианозовский электромеханический завод», ОАО «Новгородский завод стекловолкна», ОАО «Ивотстекло», Rockwool (Дания), Paroc (Финляндия). Были проведены исследования кислотного и щелочного гидролиза базальтовых волокон различных производителей при непрерывном рН-мониторинге раствора. Установлено, что волокна отечественных производителей, состав которых близок к составу природного базальта, устойчивы к воздействию кислой среды в отличие от обогащенных кальцием волокон зарубежных производителей.

В результате термообработки в окислительных условиях существенно изменяется характер взаимодействия базальтовых волокон с щелочным раствором за счёт перераспределения щелочных и щелочноземельных элементов в объеме стекла. При анализе изменения состава отожженных волокон при различных температурах и выдержанных в условиях щелочной среды установлено, что состав минеральной продукции производства ФГУП "Лианозовский электромеханический завод" остается постоянным в пределах ошибки измерения. Тогда как для образца производства Rockwool наблюдается уменьшение содержания Na с повышением температуры термообработки при практически постоянной концентрации K, Ca и других элементов.

По данным метода РФА было установлено, что образцы производства Rockwool после термообработки от 300 °С до 700 °С не содержат кристаллической фазы. Этого нельзя сказать об образцах минеральной ваты фирмы Paroc, исследование которых осуществлялось с помощью высокотемпературной приставки в диапазоне температур от 300 °С до 900 °С. В результате высокотемпературной обработки происходит изменение фазового состава стекла, сопровождаемое кристаллизацией новых фаз $(Mg, Fe_2)O_4$ и $CaAl_2SiO_6$.

С помощью РСМА проводились исследования образцов минеральной ваты от производителя Rockwool, взятых с наружной части утеплителя вентилируемого фасада (ориентация юг, север) здания расположенного в районе интенсивного движения автотранспорта. Полученные данные показали уменьшение содержания ионов Na в составе волокна после его эксплуатации в течение трёх лет.

Это можно объяснить взаимодействием щелочных ионов с CO_2 и выхлопными газами с образованием растворимых солей. Данные изменения состава волокна подтверждают наличие коррозии минеральной ваты в реальных условиях эксплуатации.

Люминесцентные свойства

$K_2Y_{0.99}Eu_{0.01}(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$ и $K_2Y_{0.97}Eu_{0.03}(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$.

Пухкая В.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: lechkaa@mail.ru

Простые фосфаты и ванадаты редкоземельных элементов, допированные европием или тербием, широко используются как люминесцентные материалы. К настоящему моменту известны более сложные композиции $K_3Ln_{1-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ ($Ln=Sc, Y, La, Ga$) и $K_2Eu(MoO_4)(PO_4)$, перспективные в качестве катодолминофоров.

Представленная работа посвящена получению и исследованию композиций $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$, $x=0.01, 0.03$.

Твердофазным методом синтеза с использованием различных исходных веществ (K_2MoO_4 , $YPO_4 \cdot nH_2O$, Y_2O_3 , Eu_2O_3 , NH_4VO_3) при 700-750°C были получены однофазные образцы. Они изоструктурны $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$. Параметры элементарной ячейки отличаются незначительно. Поверхность образцов неоднородна, имеются дефекты.

В отличие от своих предшественников – молибдат-фосфатов – исследуемые композиции поглощают воду на воздухе. Наибольшее количество воды при максимальной влажности набирает образец $K_2Y_{0.97}Eu_{0.03}(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$ – более 30% от первоначальной массы. С понижением влажности уменьшается максимум насыщения образцов. Молекулы воды не входят в структуру вышеуказанных композиций, дифрактограммы которых аналогичны и не отличаются от дифрактограмм высушенных образцов. При высушивании на воздухе образцы приобретают первоначальную массу достаточно быстро (≈ 30 мин), что, скорее всего, указывает на наличие в них пор.

Электродипольный переход $^5D_0-^7F_2$ (616 нм) на всех спектрах испускания заметно интенсивнее магнитодипольного перехода $^5D_0-^7F_1$ (590 нм). Это свидетельствует о сохранении асимметричности координационного окружения иона Eu^{3+} . Наибольшая интенсивность свечения наблюдается при длине волны 616 нм у образца с содержанием европия 1 мол. %, наименьшая – в результате полного замещения иттрия на европий. При выдерживании образцов во влажной атмосфере интенсивность свечения претерпевала значительные изменения. Наблюдалось как уменьшение, так и увеличение интенсивности, причем максимальное ее значение в несколько раз больше начального. Сохранение формы спектра, положения полос и среднего времени жизни образцов в возбужденном состоянии (≈ 1500 мкс) свидетельствует о стабильности структуры полученных композиций. Однако для состава с меньшим количеством европия наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости первого порядка, что связано с наличием тушения.

В результате выполненного исследования получены композиции, обладающие большей интенсивностью свечения по сравнению со своим предшественником $K_2Eu(MoO_4)(PO_4)$, с достаточно коротким временем жизни в возбужденном состоянии. Они устойчивы во влажной атмосфере.

Исследование поведения частиц металлического железа в условиях хранилищ радиоактивных отходов

Романчук А.Ю.

студентка

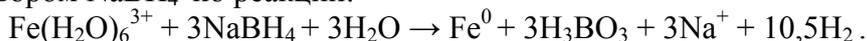
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: annr11@yandex.ru

Испытания ядерного оружия, деятельность предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), сбросы радиоактивных отходов и отработавших реакторных сборок в моря, привели к повсеместному загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми элементами. Одной из главных задач современной атомной энергетики является развитие и совершенствование технологий обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и захоронения радиоактивных отходов (РАО), а также вывод из эксплуатации ядерных объектов. Перспективным для очистки подземных вод является создание проницаемых реакционных барьеров, состоящих из частиц металлического железа, которые могут быть получены in-situ в подземных горизонтах. Однако, данный подход до сих пор не был реализован для очистки подземных вод от радионуклидов. Остается открытым вопрос о механизме взаимодействия различных ионов в тех или иных геохимических условиях, а также маршруты фазовых изменений в системе.

Целью данной работы является определение закономерностей поведения металлического железа в зависимости от его концентрации и условий среды и, а также исследование механизмов взаимодействия радионуклидов с частицами железа.

Частицы металлического железа были получены восстановлением $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствором NaBH_4 по реакции:



Эксперименты проводились с варьированием исходных концентраций реагентов и в различных средах: в дистиллированной воде, 0,1М растворе NaNO_3 и подземной воде, отобранной на территории ПО «Маяк». Были также проведены эксперименты с добавлением $\text{U}(\text{VI})$, с использованием раствора смеси изотопов ^{233}U и ^{232}U .

В течение эксперимента регистрировались изменения значений pH и Eh раствора. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была определена морфология полученных частиц на различных этапах из фазовых изменений. С помощью уравнения БЭТ по адсорбции азота при -195°C была определена их свободная удельная поверхность. Состав образца после окисления кислородом воздуха определялся с помощью рентгенофазового анализа.

Было установлено, что чем выше концентрация реагентов, тем дольше частицы металлического железа были устойчивы к окислению кислородом воздуха. С помощью РФА было определено, что исходная концентрация реагентов также влияет на фазовый состав продуктов окисления. Так в случае исходной концентрации $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равной 1М, окисление происходит через образование маггемита, в то время как при более низких концентрациях (0,1 и 0,01 М) – через образование фазы лепидокрокита.

Было определено, что изменение состава раствора влияет на скорость окисления металлического железа, однако влияния на фазовый состав осадка после окисления не выявлено.

В экспериментах с добавлением урана с помощью жидкостной экстракции было установлено, что уран в течение всего эксперимента в растворе остается в шестивалентном состоянии. Было также определено, что сорбция во время образования металлического железа достигает 95%, однако со временем это значение падает, что можно связать с понижением pH при окислении частиц железа.

Изучение эволюции пористой структуры пленок анодированного Al_2O_3 методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения

Росляков И.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ilya-fnm@ya.ru

Пленки анодированного оксида алюминия с плотнейшей гексагональной упаковкой цилиндрических пор имеют широкое практическое применение. Уникальная пористая структура позволяет использовать высокоупорядоченные пленки Al_2O_3 в качестве неорганических мембран и темплатирующего материала для синтеза наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией.

В настоящее время наиболее распространенной методикой получения пленок с высокоупорядоченной структурой пор является технология двухстадийного анодирования [1]. Стоит отметить, что существенное влияние на качество получаемых мембран оказывает напряжение анодирования, состав электролита, а также исходная подготовка поверхности металла и продолжительность первого анодирования.

Обзор литературы показал, что с момента открытия двухстадийного анодирования (1995 год) степень упорядоченности структуры пленок Al_2O_3 характеризовалась лишь на качественном уровне с помощью сканирующей электронной микроскопии [2].

Целью настоящей работы является анализ динамики изменения структуры пористой пленки Al_2O_3 непосредственно в процессе синтеза (in-situ) с целью определения оптимальных условий анодирования. Изучение структуры пористых пленок осуществляли методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. В ходе эксперимента фиксировались дифракционные картины, возникающие при прохождении сфокусированного пучка рентгеновского излучения через электрохимическую ячейку, в которой проводилось анодирование алюминия. Спектры записывались с периодом ~ 2 минуты. Полученные данные позволили выявить зависимость интенсивности, ширины и положения дифракционных рефлексов от времени в процессе первого и второго анодирования.

Интенсивность рефлексов практически линейно возрастает со временем, что связано с увеличением толщины пленки. Тенденция к насыщению амплитуды пиков (10) при $t > 400$ минут объясняется как уменьшением скорости роста пленки вследствие затруднения проникновения электролита по длинным каналам оксидной пленки, так и появлением более высоких порядков отражений как результата рассеяния на высокоупорядоченной структуре пор. При этом происходит перераспределением интенсивности рефлексов первого порядка (10) в более высокие (11), (20) отражения.

Ширина рефлексов монотонно уменьшается с течением времени, причем, если уменьшение ширины дифракционных пиков в случае первого анодирования за первые 6 часов происходит \sim в 2 раза, то в случае второго анодирования ее значение практически не изменяется. Уменьшение ширины пиков свидетельствует об увеличении размера доменов, формирующих пленку. Внутри каждого домена поры образуют строго регулярную систему, в то время как отдельные домены разориентированы друг относительно друга.

Результаты проведенного эксперимента позволяют количественно судить о структуре пленок анодированного оксида алюминия, что необходимо для оптимизации процесса анодирования и получения максимально упорядоченных оксидных пленок при минимальных временных и материальных затратах.

Литература:

1. Masuda H., Fukuda K. Science, vol. 268, 1995, pp. 1466–1468.
2. Choi J. PhD Thesis, Max Planck Institute of Microstructure Physics and Martin-Luther-University Halle Wittenberg (Halle, Germany), 2004, 109p.

**Магнитоэлектрические композиты
на основе манганита лантана-калия и ниобата калия.**

Саматов И.Г.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: samatov@front.ru

В настоящее время большой интерес представляют магнитоэлектрические материалы. Предполагается их использование в устройствах хранения информации; на сегодняшний день магнитоэлектрические материалы применяются в датчиках магнитного поля и в устройствах магнитного охлаждения. Возможность применения мультиферроиков в устройствах хранения информации позволит осуществить идею электрической записи и магнитного считывания информации, что приведёт к уменьшению размеров носителей информации большой ёмкости.

Некоторые индивидуальные соединения проявляют магнитоэлектрический эффект, который количественно характеризуется магнитоэлектрическим коэффициентом. Основными недостатками индивидуальных соединений (однофазных материалов) является низкая температура магнитного и/или сегнетоэлектрического перехода, а также низкое значение магнитоэлектрического коэффициента, что сводит на нет возможности практического применения таких материалов.

В данной работе применяется альтернативный подход к получению магнитоэлектрических материалов, основанный на создании композитов из магнитного и пьезоэлектрического вещества, в качестве которых выбраны манганит лантана-калия и ниобат калия соответственно.

Основной целью работы является получение керамических композитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3\text{-KNbO}_3$ и изучение в них магнитоэлектрического эффекта. В связи с этим возникают задачи синтеза образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ различного состава и определение границ области гомогенности такого твёрдого раствора, синтеза сегнетоэлектрика KNbO_3 и получения керамического композита.

В рамках данной работы получены образцы порошков манганита лантана-калия $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ состава $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50$ цитратным методом. Этот метод обеспечивает высокую степень гомогенизации компонентов сложного оксида, что позволяет понизить температуру отжига по сравнению с керамическим синтезом. Рентгенофазовый анализ полученных образцов позволяет приближённо определить границу гомогенности твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$: рентгенограммы свидетельствуют об однофазности образцов с $x=0.05, 0.10, 0.15$ и о присутствии примесной фазы или сверхструктуры в образцах с $x=0.20$ и 0.50 . Были произведены измерения сопротивления образцов и их намагниченности в зависимости от температуры для определения температуры магнитного упорядочения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-01136).

**Роль электростатических взаимодействий при самоорганизации коллоидных
микрочастиц**

Самсонова Е.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: calca09@yandex.ru

На протяжении многих лет коллоидные частицы широко использовались в качестве основных компонентов для производства продуктов питания, лакокрасочных изделий, бумаги, косметики и т.д. В последнее время с коллоидными частицами связаны большие успехи в создании новых перспективных микро-, мезо- и наноструктурированных материалов. В частности, различные методы, основанные на самосборке монодисперсных коллоидных частиц, позволяют синтезировать фотонные кристаллы – новые перспективные оптические материалы, которые, как ожидается, в ближайшее время найдут широкое применение в высокоэффективных светодиодах, низкороговых лазерах, оптических переключателях, фильтрах и волноводах. Уникальные оптические свойства фотонных кристаллов связаны с их строго упорядоченной структурой, поэтому в настоящее время перед исследователями остро стоит проблема разработки методов самосборки коллоидных частиц на большой площади, приводящих к образованию высокоупорядоченных структур с низким содержанием дефектов. Между тем, хорошо известно, что коллоидные частицы в растворе заряжены, поэтому целью настоящей работы стало исследование влияния заряда подложки на упорядочение латексных микросфер.

Предварительная подготовка подложек заключалась в модификации покровных стекол поверхностно-активными веществами (полистиролсульфонат натрия или диаллилдиметиламмонийхлорид) с целью придания им поверхностного заряда (отрицательного и положительного, соответственно). Полистирольные микросферы со средним диаметром 850 нм и стандартным отклонением $\sigma < 5\%$ были получены методом гетерофазной безэмульгаторной полимеризации стирол с использованием персульфата калия в качестве инициатора [2]. Синтезированные таким образом латексные микросферы имели отрицательный заряд, связанный с присутствием на их поверхности сульфатных групп. Осаждение микросфер на модифицированные подложки проводили из разбавленных (~ 0,5 об.%) водных суспензий при температуре 50 ± 1 °С в течение 1-2 дней.

Структура образцов была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции. Было показано, что коллоидные кристаллы, полученные на отрицательно заряженных подложках имели достаточно высокую степень упорядочения с преимущественно гексагональной структурой, образцы на положительно заряженных подложках имели лишь небольшое количество доменов как с гексагональным, так и с кубическим типами упорядочения, что позволяет говорить о практически разупорядоченной структуре. При этом, пленки, полученные на отрицательно заряженных подложках, были существенно тоньше пленок, полученных на положительно заряженных подложках.

Результаты исследования свидетельствуют о существенном влиянии заряда подложки на качество упорядочения латексных микросфер. По-видимому, положительный заряд приводит к спонтанной агрегации частиц на подложке вследствие электростатического притяжения, что, в свою очередь, приводит к образованию разупорядоченных структур. В свою очередь, при осаждении микросфер на отрицательно заряженную подложку капиллярные силы частично компенсируются силами электростатического отталкивания, в результате чего микросферы медленнее доставляются к поверхности и имеют больше времени для самосборки.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00938) и ФЦНТП.

Электроповерхностный перенос в ячейке $WO_3|MeWO_4|WO_3$ (Me=Ca, Sr, Ba) и взаимные процессы на гетерофазных границах

Сафонова И.Г.¹, Пестерева Н.Н.²

студент¹, аспирант²

Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург, Россия

E-mail: Murrish_sf@el.ru

Одной из актуальных задач химии твердого тела является разработка методов и изучение закономерностей синтеза функциональных материалов с необычными и практически важными свойствами. Исследования образования поверхностных фаз в керамических материалах сейчас находятся еще в стадии накопления экспериментального материала.

В предыдущих работах эксперименты по электроповерхностному переносу WO_3 в $MeWO_4$ проводились с образцами, полученными по стандартной керамической технологии.

В настоящей работе была поставлена задача получить вольфраматы щелочноземельных металлов типа $MeWO_4$ (Me=Ca, Sr, Ba), используя нитрат - органическую технологию, а также провести эксперименты по электроповерхностному переносу в ячейке $(-) Pt | WO_3 | MeWO_4 | WO_3 | Pt (+)$, (Me=Ca, Sr, Ba) при $T = 850-900^{\circ}C$.

После прохождения через ячейку электрического тока во всех случаях наблюдается картина, схожая качественно и количественно для всех $MeWO_4$. При увеличении Q масса WO_3 , перенесенного в керамику $MeWO_4$, возрастает пропорционально заряду, прошедшему через ячейку. Масса катодного брикета WO_3 уменьшается; WO_3 в виде отдельной фазы заполнял внутреннюю поверхность керамики $MeWO_4$. Брикет WO_3 , изначально имевшие зеленовато-желтую окраску, после эксперимента претерпевают следующие изменения: анодная секция $WO_3^{(+)}$ всегда равномерно светлеет, а катодная $WO_3^{(-)}$ становится темно-зеленой. Для $WO_3^{(-)}$ изменение окраски начинается в области, прилегающей к $MeWO_4$, и по мере пропускания тока зона потемнения постепенно движется по $WO_3^{(-)}$ в направлении (+) электрода. Необратимое глубокое зеленое окрашивание брикета $WO_3^{(-)}$ вероятно связано с наличием малых включений фазы тетрагонально-вольфрамовой бронзы (хорошо известного высокопроводящего материала), которая образуется в результате частичного восстановления поверхности WO_3 на границе «зерно $WO_3 | Me$ -содержащая пленка»: $(WO_3 + xMe^{2+} + 2xe^{-} \rightarrow Me_xWO_3)$.

Таким образом, на гетерофазном интерфейсе $WO_3 | MeWO_4$ образуется неавтономная фаза $MeW-s$, и реальное строение границы можно изобразить следующей схемой: $WO_3 : MeW-s | MeW-s : MeWO_4$, отображающей проникновение $MeW-s$ в оба исходных брикета.

Общий характер изменения массы брикетов вольфраматов и глубины проникновения WO_3 повторяет данные для ячеек с вольфраматами, полученными по керамической технологии. Однако следует заметить, что эти изменения этих характеристик здесь носят более выраженный характер, проявляющийся в существенно большей скорости взаимопроникновения WO_3 и $MeWO_4$. Это связано с тем, что вольфраматы, полученные по нитрат - органической технологии имеют меньший размер зёрен, более развитую и активную внутреннюю поверхность по сравнению с «твердофазными».

Авторы признательны профессору, д.х.н. Нейману А.Я. за постановку задачи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-03-90170-ННФ_а).

Моделирование электрических свойств токопроводящих композиционных материалов

Семейкин А.Ю.¹, Фанина Е.А.

аспирант

Белгородский Государственный Технологический Университет им. В. Г. Шухова,
Белгород, Россия

E-mail: AlexSem-n@yandex.ru

Разработка технологии производства токопроводящих композиционных материалов с заданными функциональными свойствами является важной задачей строительного материаловедения. Одно из важнейших направлений исследований при получении композитов с определенными электрическими свойствами – моделирование электрической проводимости гетерогенной системы.

Электропроводность композиционного материала σ зависит от объемной концентрации C и собственной электропроводности σ_1 токопроводящей фазы. В силу этого теоретический анализ зависимости $\sigma(C)$ с учетом свойств компонентов и технологии изготовления приобретает важное значение, так как позволяет оценить параметры токопроводящего композита на стадии проектирования и прогнозировать их поведение при эксплуатации.

При определении электрических характеристик токопроводящих композиционных материалов обычно используются два сильно различающихся подхода – теория эффективной среды и теория протекания. Применение этих подходов к токопроводящим композитам на основе цемента и углерода показало, что все наиболее известные методы и расчетные формулы (Оделевского, Лихтенекера, Нетушина, Бруггемана, Дульнева, Вагнера, Де Ла Рю и Тобиаса, Воета и др.) [1, 2] недостаточны для определения их электропроводности. В основе большинства известных моделей электрической проводимости гетерогенных систем лежит предположение о случайном характере объемного распределения компонентов [3], а также не учитываются такие факторы, как распределение частиц по размерам, технологические особенности формирования композиции и т.п. Наиболее существенным недостатком этих моделей является то, что они не учитывают процессы агрегации частиц токопроводящей фазы. Поэтому существующие модели электрической проводимости гетерогенных систем не всегда адекватно отражают электрические свойства реальных композитов.

В работе представлена топологическая модель, созданная на основе анализа электрической проводимости гетерогенной системы в виде куба, в котором расположены токопроводящие элементы кубической формы. Агрегация частиц играет важную роль в расчетах электрической проводимости дисперсионной среды. Если агрегация частиц происходит таким образом, что частицы фазы, проводящей электрический ток, агрегированы в виде кубических элементов произвольного размера, то топологическая инвариантность гетерогенной системы относительно электрической проводимости сохраняется.

Литература

1. Манчук Р.В. Моделирование структуры электропроводного бетона / Р.В. Манчук // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – №11. – С. 40–45.
2. Bussian A.E. Electrical conductance in a porous medium // Geophysics. – V. 48. – N 9. – 1983. – P. 1258-1268.
3. Ревезенский В.М., Гродский А.С. Кондуктометрический метод исследования процессов агрегации в суспензиях. // Коллоидный журнал. – т. XLV. – №5. – 1983. – С. 943-948.

¹ Автор выражает признательность проф., д.т.н. Лопанову А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

Разработка новых материалов для химических источников тока

Семенов Д.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: semenenko@inorg.chem.msu.ru

В связи с бурным развитием портативной и медицинской электроники сегодняшний рынок остро нуждается в новых возобновляемых источниках питания, главными качествами которых будут производительность и доступность. Особые перспективы имеют материалы, способные работать в экстремальных внешних условиях, а так же материалы, которые могут быть мягко нанесены методами прямой печати в произвольном месте и произвольного размера. В виду того, что современные коммерческие материалы имеют множество недостатков, научными группами по всему миру разрабатываются новые химические системы и новые материалы для применения в качестве электродных элементов химических источников тока. Так же совершенно ясно, что материалы такого рода должны обладать выдающимися характеристиками и конкурировать с широким спектром созданных коммерческих продуктов.

Основной целью настоящей работы был поиск новых систем и новых материалов для возможности их применения в качестве электродных материалов химических источников тока, сочетающих ряд важнейших характеристик, таких как рекордные электрохимические свойства, функциональная привлекательность и доступность.

Так для решения этой задачи были выбраны методы синтеза, реализуемые в промышленности - это гидротермальный синтез и высокотемпературная обработка, а так же методы «мягкой химии» для химической модификации объектов.

В работе синтезированы новые материалы для использования в качестве катодов химических источников тока - одномерные структуры на основе поливанадатов, а так же их производные - слоистые гибридные молекулярные бронзы, содержащие органические молекулы-окислители.

Для синтеза одномерных кристаллов была применена гидротермальная обработка поливанадата содержащего ион металла в межслоевом пространстве. Внедрение органического компонента производилось из водно-спиртового раствора соответствующей соли.

Мягкие органические окислители, такие как полианилин, тетратиофульвален и бензидин могут участвовать в электрохимической реакции, но ввиду низкой стабильности, как самих исходных молекул, так и их восстановленной формы использование этих процессов невозможно. Именно поэтому иммобилизация органического агента в неорганической матрице позволяет достичь высочайших функциональных характеристик за счёт радикального изменения природы электрохимического процесса. Так в работе были синтезированы молекулярные бронзы (гибридные органо-неорганические материалы) содержащие полианилин, тетратиофульвален и бензидин в межслоевом пространстве. Образование молекулярных бронз подтверждено данными ИК-спектроскопии. Было отмечено значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с исходной слоистой матрицей поливанадата. Так например при образовании молекулярной бронзы с бензидином электрохимическая емкость увеличивается почти в 2-х раза!

Электрохимические измерения проводились в тefлоновой ячейке с жидким электролитом 1 М LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) (7:3), металлическими литиевыми анодом и электродом сравнения и исследуемым катодным материалом. Показано радикальное изменение электрохимических свойств в зависимости от микроморфологии, условий синтеза дисперсности и состава объекта.

Полученные материалы исследованы различными методами анализа, показывающими их функциональность и пути применения.

Синтез сахаратов кальция из оксида кальция и сахарозы

Сергеева А.И., Куненков Э.В., Сафронова Т. В.

студентка

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: blackstork2006@narod.ru

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) является аналогом минеральной составляющей костной и зубной ткани и обладает такими свойствами как биоактивность и биосовместимость, по этой причине материалы на основе ГАП используются для создания костных и зубных имплантатов. Синтез нанокристаллического ГАП, не содержащего агрессивных сопутствующих продуктов и пригодного для применения в медицинских целях, может быть проведен жидкофазным способом из оксида или гидроксида кальция и фосфорной кислоты. Однако данный метод неудобен на практике ввиду плохой растворимости гидроксида кальция. Предложен альтернативный подход к синтезу ГАП с использованием растворимых сахаратов кальция в качестве исходных веществ.

Целью данной работы являлся синтез сахаратов кальция с отношением Са/сахароза 0.5, 1 и 2 с условной формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{22-2n}\text{O}_{11}\text{Ca}_n$ (при $n=0.5, 1, 2$ соответственно).

Для приготовления раствора сахарата кальция использовали предварительно прокаленный СаО, воду и сахарозу. Синтез проводили в соответствии с реакцией:



Анализ полученных сахаратов кальция проводился на масс-спектрометре Esquire 4000 (Bruker Daltonics) с источником ионизации электрораспылением и масс-анализатором – ионной ловушкой. Было установлено, что большинство интенсивных пиков в масс-спектрах сахаратов кальция соответствуют общим формулам $[\text{Ca}_x\text{C}_{12y}\text{H}_{22y-2x-z}\text{O}_{11y}]^{z-}$ ($x \geq 0, y \geq 1, z=1$ или 2) в режиме отрицательной ионизации и $[\text{Ca}_x\text{C}_{12y}\text{H}_{22y-2x+z}\text{O}_{11y}]^{z+}$ ($x \geq 1, y \geq 1, z=1$ или 2) в режиме положительной ионизации, что подтверждает гипотезу об образовании сахарата кальция путем отщепления протонов от молекул сахарозы. Оказалось, что в растворе практически отсутствует распад сахарозы на глюкозу и фруктозу. Обнаружены продукты диссоциации сахарозы по третьей ступени и выше. Качественный состав раствора остается практически постоянным для исходных соотношений Са/сахароза 0.5:1 и 1:1, и резко меняется при соотношении 2:1. При этом в растворе появляются ионные ассоциаты, свидетельствующие о наличии избытка гидроксида кальция, очень вероятно образование нерастворимого или малорастворимого соединения.

Результаты анализа позволили сделать вывод о пригодности сахаратов кальция с соотношением Са/сахароза 0.5 и 1 для последующего синтеза ГАП. Высокая вязкость растворов сахаратов способствует снижению агрегации образующихся частиц ГАП.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракты № 02.513.11.3159 и № 02.513.11.3160, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00576, 08-03-00836.

Синтез оксида цинка, легированного сурьмой

Сибгатуллин А.М.

студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: maphiosi@rambler.ru

Оксид цинка является перспективным полупроводниковым материалом для создания светоизлучающих устройств в УФ и видимой части спектра, варисторов и газовых сенсоров[1].

Для успешного применения ZnO в полупроводниковой микроэлектронике необходимо научиться контролировать тип и концентрацию основных носителей заряда. В то время как получение высоких концентраций электронов в *n*-ZnO не составляет труда в следствие собственных донорных дефектов в оксиде цинка, достижение достаточной дырочной проводимости оказывается непростой задачей. Особый интерес для ее решения представляет допирование ионами из V группы таблицы Менделеева с большим радиусом, такими как мышьяк и сурьма. В некоторых работах сообщается, что при допировании сурьмой возможно достижение концентрации дырок более 10^{20} см⁻³. Обычно это объясняют образованием дефектного комплекса $Sb_{Zn}-2V_{Zn}$ [2], обладающего акцепторными свойствами.

Целью данной работы было получение оксида цинка, легированного сурьмой. В качестве методов гомогенизации была выбрана механическая гомогенизация и совместное осаждение.

При механической гомогенизации смеси оксидов цинка и сурьмы (III) (%Sb = 1-10%) перетирали в ступке, а затем отжигали в трубчатой печи при температуре 1000°C в течение 4 часов. По данным РФА все образцы представляют собой смеси ZnO и $Zn_7Sb_2O_{12}$. По результатам промера пленок, полученных в камере Гинье, параметры кристаллической решетки ZnO во всех образцах совпадают с данными картотеки PCPDF для нелегированного оксида цинка.

Было проведено соосаждение цинка и сурьмы в соотношении Zn:Sb = 0.994:0.006. Для этого к раствору карбоната аммония прикапывали смесь растворов $Zn(NO_3)_2$ и $Sb(НС_4Н_4О_6)_3$. Полученный осадок отжигали в трубчатой печи при температуре 700°C в течение 4 часов.

Литература

1. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner. "Recent progress in processing and properties of ZnO". *Progr. in Mater. Sc.*. 2005. Vol. 5. P. 293–340.
2. Sukit Limpijumnong, S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and C. H. Park, "Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide", *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol.92 №15.

Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса в условиях высоких давлений

Сивов Р.Б.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: rsivov@mail.ru

До настоящего времени гидриды интерметаллических соединений (ИМС) с высоким давлением диссоциации представляли исключительно научный интерес. Однако в последние годы хранение и транспортировка водорода при высоком давлении все больше привлекает внимание автомобильных и энергетических компаний, что переводит гидриды ИМС высокого давления в разряд перспективных материалов. ИМС $ZrFe_2$ обладает относительно высокой обратимой водородной емкостью – 1.7 масс. %, однако имеет очень высокие равновесные давления абсорбции (690 атм) и десорбции (325 атм) водорода. Кроме того, для осуществления первоначального насыщения водородом требуется давление 1200 атм. Целью настоящей работы является изучение возможности увеличения водородной емкости и снижения равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода сплавов на основе ИМС $ZrFe_2$ путем частичного замещения Zr и Fe более легкими металлами - титаном и алюминием и введением редкоземельных металлов. С этой целью были синтезированы и исследованы сплавы $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$ ($x = 0.2, 0.4$), $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$ ($x = 0.5, 0.8$; $y = 0.1 - 0.8$) и $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$ ($R = Gd, Dy, Y$).

ИМС были получены из чистых металлов в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным подом в атмосфере аргона. С целью гомогенизации образцы переплавлялись 3 – 4 раза. Фазовый состав сплавов определялся методом РФА и методами электронно-зондового микроанализа. Взаимодействие с водородом исследовалось методом построения РСТ-изотерм в установке высоких газовых давлений (до 3000 атм) при температурах от -20 до 40 °С. Гидриды исследованных ИМС являются пирофорными, однако в большинстве случаев удалось провести их исследование методом РФА.

При исследовании взаимодействия водорода со сплавами состава $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$ определено, что повышение содержания в системе Ti и Al приводит к значительному уменьшению емкости сплавов. Для всех изученных образцов рассчитаны термодинамические значения реакции десорбции водорода. На основании полученных значений для соединений $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$ проведена более точная, чем по литературным данным, оценка термодинамических характеристик системы $TiFe_2 - H_2$ ($\Delta H = 10.0$ кДж/моль, $\Delta S = 123.8$ Дж/(моль*К), $P_{22C} = 4000$ атм).

Изучены структура и водородсорбционные характеристики ИМС $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$ ($R = Y, Dy, Gd$); установлено, что заметное растворение R в фазах Лавеса наблюдается только для Y и Dy. Обнаружено каталитическое действие редкоземельных элементов (Y, Dy, Gd) в ИМС на основе $ZrFe_2$ - гидрирование проходит без индукционного периода и начинается при небольшом давлении водорода. Частичное замещение циркония на Dy и Y приводит к снижению давления диссоциации гидридной фазы на 25 % для Y и на 10 % для Dy и не приводит к снижению емкости образцов. Для сплава $Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$ практически не обнаружено различий между первой и третьей абсорбцией водорода, что наряду с относительно низким давлением диссоциации, легкостью гидрирования и достаточно высокой емкостью делает его перспективным для использования в аккумуляторах водорода высокого давления и МН компрессорах.

Спектроскопическое исследование металлических фотонных кристаллов¹

Слесарев А.С.²

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: slesarew@gmail.com

Металлические фотонные кристаллы (ФК), то есть периодические металлические структуры, представляют в настоящее время большой интерес для исследователей. Согласно теоретическим расчетам, для металлических ФК возможно существование полной фотонной запрещенной зоны для видимого диапазона, что практически недостижимо для ФК на основе диэлектриков. К настоящему моменту экспериментально продемонстрировано, что металлические ФК могут иметь полную фотонную запрещенную зону в миллиметровом, микроволновом и инфракрасном диапазонах спектра, а также перспективны для создания высокоэффективных ламп накаливания, повышенный коэффициент полезного действия которых достигается посредством подавления инфракрасного излучения, волноводов, узкополосных инфракрасных излучателей и др. Металлические ФК с субмикронной периодичностью структуры могут быть относительно легко синтезированы с использованием синтетических опалов в качестве темплатов. Электроосаждение различных металлов в поры опалов из сферических частиц на основе SiO₂ или полистирола с последующим удалением микросфер позволяет получать металлические т.н. *инвертированные опалы* на основе Au, Ag, W, Pt, Pd, Co, Ni и Zn. Однако, оптические свойства металлических ФК в видимом диапазоне до сих пор не исследовались. В связи с этим, целью данной работы было детальное спектроскопическое исследование ФК со структурой инвертированного опала на основе металлического никеля.

Образцы инвертированных опалов были синтезированы путем электроосаждения никеля в поры коллоидного кристалла на основе монодисперсных полистирольных микросфер диаметром 450 нм с последующим удалением микросфер. Полученные образцы были изучены методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Важно отметить, что образцы характеризовались яркой иризацией – необычной игрой света, свойственной ФК, природу которой мы планировали выяснить в результате спектроскопических исследований. Спектры отражения, полученные в брэгговской геометрии, не демонстрировали ярко выраженных максимумов и соответствовали спектру отражения неструктурированного металлического никелевого зеркала. Искомые дифракционные максимумы были получены на спектрах отражения, снятых в «небрэгговской» геометрии, что нехарактерно для большинства ФК, описанных в литературе. Положение дифракционных максимумов λ описывалось уравнением

$$\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta) \quad (1),$$

где d – межплоскостное расстояние в инвертированном опале, а α и β – углы между нормалью к поверхности образца и направлениями входящего и дифрагированного лучей, соответственно. Отметим, что ур. (1) описывает дифракцию света на верхнем слое ФК как на двумерной дифракционной решетке. Полученный результат согласуется с выводами недавней работы [1], согласно которым взаимодействие излучения с металлическим ФК происходит только в тонком поверхностном слое.

[1] X. Yu, Y. Lee, R. Furstenberg et al. *Advanced Materials* **19** (2007) 1689-1692.

¹ Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-00938) и ФЦНТП.

² Автор выражает благодарность О.А. Акципетрову (Физический факультет МГУ) за предоставленный доступ к оптическому оборудованию, а также А.С. Сеницкому и С.О. Климонскому за ценные замечания при обсуждении работы.

Получение и исследование Pb,Nd-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция (SrFe₁₂O₁₉).

Смирнов Е.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: red-soviet@bk.ru

Магнитные материалы играют важную роль в развитии высоких технологий. Синтезированные в середине двадцатого века материалы на основе фазы гексаферрита М-типа до сих пор привлекают внимание исследователей, в первую очередь, из-за широких возможностей модификации поверхности с целью изменения свойств, в том числе и увеличения коэрцитивной силы (H_c) - одной из важнейших характеристик магнитного материала. Механизм перемагничивания определяется размером зерен, и для размеров зерен, больших размера домена, возможно введение в такой материал немагнитных добавок, которые будут способствовать пинингу доменной стенки, что приведёт к повышению H_c , что необходимый критерий для создания постоянных магнитов.

Целью данной работы был подбор оптимальных условий синтеза и получение порошков Pb,Nd-содержащего гексаферрита стронция с помощью криохимического метода.

Криохимическим методом был проведён синтез “чистого” гексаферрита стронция с целью определения оптимальных режимов сушки и разложения. Так же были синтезированы образцы составов Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe₁₂O₁₉ (x=0.25,0.5, y=0.2), Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O₁₉ (x=0.1, 0.25, 0.5, y=0.2) с различными временами и температурами отжига солевой смеси после сублимационной сушки. Было показано, что при выбранных условия синтеза (1000 и 1050°C и времени отжига от 3 до 5 минут), в основном образуется фаза гексаферрита. Однако только образцы Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O₁₉ и Sr_{0,5}Pb_{0,5}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O₁₉ были полностью однофазными. Для остальных образцов наблюдалось существенное уменьшение количества гематита, по сравнению с керамическим и золь-гель методами.

Состав всех полученных образцов практически полностью соответствует закладываемому. По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц гексагональной формы составляет 100-200 нм. Измерения магнитной восприимчивости показали, что образцы чистого гексаферрита, полученные этим методом, обладают большей коэрцитивной силой, чем образцы, полученные другими методами синтеза (керамическим и золь-гель), вследствие размерного эффекта частиц. Так же были проведены окислительные отжики для упоминавшихся выше однофазных образцов гексаферрита при температурах 500 и 700°C в течение 24 часов. Выделения примесной фазы оказались сопоставимы по размеру с исходными частицами, так как исходные частицы гексаферрита достаточно малы. Коэрцитивная сила при этом изменилась не сильно.

Из полученных данных следует предположить, что замещение части железа на кобальт в шпинельном блоке решётки приведёт к образованию однофазных образцов при ещё более низких температурах (900-1000°C), сохранению заложенного состава и образованию подобной описанной выше микроструктуры. Так же следует ожидать, что агрегация полученных частиц при выдерживании при высоких температурах позволит увеличить их размер до 0.5-1 мкм и создать композит магнитная матрица/немагнитная добавка.

Фазовый состав полученных образцов был исследован методом РФА. Состав и микроструктура образцов были исследованы с помощью методов РСМА и РЭМ, соответственно. Измерения магнитной восприимчивости выполнены на весах Фарадея оригинальной конструкции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32693а).

Синтез твердых растворов на основе оксида цинка при высоких давлениях и температурах

Соколов П.С.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sokolov@inorg.chem.msu.ru

Оксид цинка является многофункциональным широкозонным полупроводником. При нормальных условиях он кристаллизуется в гексагональной структуре (вюртцит). При высоких (> 7 ГПа) давлениях происходит фазовое превращение с образованием термодинамически нестабильной кубической фазы окиси цинка, которая при снижении давления обратно переходит в вюртцитную модификацию. Однако существует возможность стабилизировать кубическую модификацию оксида цинка в виде твердого раствора с магнием, оксид которого имеет структуру каменной соли, а радиус Mg^{2+} незначительно отличается от Zn^{2+} . Таким образом, ранее был синтезирован ряд твердых растворов с концентрацией в пределах от 0.3 до 0.7 мольных долей [1, 2]. Контролируемое изменение содержания магния в твердом растворе с оксидом цинка позволяет модифицировать ширину запрещенной зоны и существенным образом влияет на люминесцентные свойства.

Перспективы использования оксида цинка в качестве полупроводникового материала в различных приложениях сдерживаются низкой (менее 5 атомных %) растворимостью других катионов. В то же время кубическая фаза оксида цинка со структурой каменной соли позволяет существенно расширить диапазоны легирования.

В данной работе был синтезирован ряд твердых растворов с кубической структурой ZnO-MeO (Me=Ni, Mg, Co, Fe) на установке типа «тороид» [3] при давлениях до 8 ГПа и температурах до 1300°C. Однофазность образцов была подтверждена методом рентгенофазового анализа. Было показано, что граница устойчивости кубической кристаллической структуры твердых растворов ZnO-MeO определяется природой катиона Me^{2+} .

Литература

1. Baranov A.N., Solozhenko V.L. et al., Cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ wide band gap solid solutions synthesized at high pressures. // J. Phys.: Condens. Matter, **17** (2005) 3377-3384.
2. Solozhenko V.L., Baranov A.N. et al., High-pressure formation of Cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions with rock salt structure. // Solid State Commun. **138** (2006) 534-537.
3. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V., Toroid type high-pressure device: history and prospects. // High Pressure Research. **24** (2004) 371-383.

Синтез биорезорбируемых композитов на основе фосфатов кальция

Стенук А.А.

студент

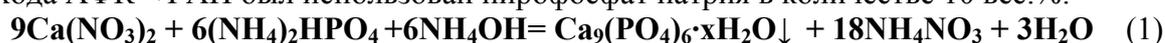
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: astepuk@gmail.com

Костная ткань представляет собой биокompозит на основе органических и неорганических соединений, причем неорганическая составляющая охватывает 60-70% вес. Химический состав включает в себя в основном гидроксипатит (ГАП), содержащий карбонат-ионы и в меньшей степени ионы магния, натрия.

Для восполнения дефектов костной ткани наиболее перспективными материалами являются имплантаты на основе фосфатов кальция, обладающие биосовместимостью и высокой резорбируемостью в нативной костной ткани. В настоящей работе получены композиционные биоматериалы по технологии химического связывания. В качестве вяжущего компонента таких материалов был выбран аморфный фосфат кальция (АФК), а в качестве армирующих фаз композитов выступали CaCO_3 , β -ТКФ, ГАП. Комбинации различных составляющих после взаимодействия с АФК образуют вязкий, пастообразный материал, который после термической обработки в водной среде (в частности, содержащей ионы HPO_4^- и CO_3^{2-}) формирует прочный продукт на основе ГАП.

Аморфный фосфат кальция был получен осаждением из водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 М) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,5 М) при 10°C и $\text{pH} = 11,5$; для ингибирования перехода АФК→ГАП был использован пирофосфат натрия в количестве 10 вес. %:



Примесь нитрата аммония удаляли промыванием осадка АФК дистиллированной водой при 10°C и $\text{pH} = 11$. Для стабилизации АФК и предотвращения гидролиза порошки были подвергнуты сублимационному обезвоживанию в течение 24 часов.

Формование цилиндрических образцов проводили путем одноосного одностороннего прессования пасты, затворенной водой, которое проводилось при нагрузке 200 МПа. С целью последующей консолидации образцы выдерживались в воде при 80°C в течение 3 часов; соответствующий процесс отвечает реакции:



Для конечного продукта рассматривали два варианта соотношения $\text{Ca/P} = 1.67$ и $\text{Ca/P} = 1.6$.

По результатам растровой электронной микроскопии в случае армирования ГАП была получена смесь крупнокристаллического (~1-2 мкм) и нанокристаллического (30-50 нм) апатита. РФА анализ показал наличие 2 фаз: ГАП и высокорезорбируемая фаза витлокита и карбоната кальция. ИК-спектры показали наличие карбонат-ионов при использовании CaCO_3 , и раствора гидрокарбоната натрия в качестве жидкой фазы.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены прекурсоры стабилизированного лиофилизацией аморфного фосфата кальция без примесей цитотоксичных нитрат-ионов. При взаимодействии АФК и различных карбонат- и фосфат-содержащих компонентов образуются двухфазные биокompозиты с различной степенью резорбируемости.

Литература

1. Marion, J., LeGeros, R. (2007) Physico-chemical–mechanical and in vitro biological properties of calcium phosphate cements with doped amorphous calcium phosphates // *Biomaterials*, Volume 28, Issue 6, February 2007, pp. 956-965
2. Ginebra, M.P., Traykov, T. (2006) Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: A review // *Journal of Controlled Release*, Volume 113, Issue 2, 28 June 2006, pp. 102-110.

Изучение фазового состава двухкомпонентной системы: хлорид натрия и гидроксиапатит

Стеклов М.Ю., Сафронова Т.В., Путляев В.И.

студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Shimmy4@rambler.ru

Главная сфера применения керамических материалов на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) – медицина, где биокерамика используется для замены костной ткани. ГАП биосовместим с организмом человека, способен к биоинтеграции с костной тканью, не проявляет отрицательного воздействия на иммунную систему, не токсичен и характеризуется остеокондуктивным поведением.

Синтез ГАП в соответствии с реакцией взаимодействия хлорида кальция и фосфата натрия обладает преимуществом реакции соосаждения, позволяющей точно соблюдать соотношение $\text{Ca/P} = 1,67$, а синтезированный порошок содержит в качестве сопутствующего продукта NaCl , который безусловно является биосовместимым. Синтез ГАП на воздухе в присутствии NaOH (поставщика групп OH^- и регулятора уровня pH) обеспечивает условия для протекания замещения групп PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в структуре апатита. Такое гетеровалентное замещение требует компенсации заряда, возможного или за счет дефицита (вакансий) по Ca^{2+} или при замещении Ca^{2+} на Na^{1+} (ионные радиусы 1,06 и 0,98 Å соответственно).

Целью настоящей работы являлось изучение эволюции фазового состава системы хлорид натрия - гидроксиапатит при нагревании, синтезированной из растворов по реакции: $10\text{CaCl}_2 + 6\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Порошок после синтеза содержал 35% NaCl и 65% ГАП. Отпрессованные из данного порошка образцы обжигали при различных температурах в интервале 500-1200°C с выдержкой при конечной температуре 6 часов.

Было установлено, что при высокотемпературной обработке происходит формирование многофазной системы. По данным РФА обнаружены фазы ГАП, ренанита NaCaPO_4 , NaCl . После обработки выше температуры 1000°C фазовый состав материала был представлен только фазой ренанита. Двойная соль NaCaPO_4 имеет апатитоподобную структуру и, по литературным данным, может быть использована в качестве материала для костных имплантатов.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракты № 02.513.11.3159 и № 02.513.11.3160, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00576, 08-03-00836.

Влияние термообработки на микроструктуру, состав и функциональные свойства поликристаллических пленок $CdS_{1-x}Se_x$, полученных методом трафаретной печати
Стратейчук Д.М.

аспирант

*Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: diana.a83@mail.ru*

Пленки $CdS_{1-x}Se_x$, полученные методом трафаретной печати, используются для создания элементов солнечных батарей и фотосопровитлений. Влияние всех технологических параметров на электрофизические свойства пленок, согласно источникам литературы, остается не изученным. Поэтому целью данной работы было изучение влияния технологических параметров синтеза пленок $CdS_{1-x}Se_x$ ($x=0; 0,2; 0,8$) на микроструктуру, состав, фотопроводимость и спектральную чувствительность пленок. CdS и/или $CdSe$, $Cu(OH)Cl$ и $CdCl_2 \cdot H_2O$ спекались, размалывались и смешивались со связующим. Паста наносилась через трафарет (300 меш.) на ситалловую подложку, которая затем высушивалась и подвергалась термообработке с ограниченным доступом воздуха. Затем пленки промывались водой и сушились на воздухе. Диагностика промежуточных продуктов и пленок проводилась на электронном микроскопе SUPRA 50 VP и рентгеновском дифрактометре Брукера, измерение электропроводности осуществлялось двухконтактным методом при освещении в 100-1500 Лк в интервале 295-473 К. Спектры фотопроводимости измерялись при комнатной температуре в спектральном диапазоне от 400 до 900 нм на сканирующем спектрометре SPECTRO 320.

Показано, что электропроводность пленок $CdS_{1-x}Se_x$ зависит от концентрации введенного в пасту флюса (3-12 мас%), технологии подготовки порошка и режимов активирующего отжига. В процессе термообработки на поверхности кристаллитов пленки образуется слой окисленной фазы, толщина и строение которого определяют состав и микроструктуру готовой пленки, следовательно, величину электропроводности. Увеличение продолжительности помола в исходном порошке до 10 мин приводит к увеличению доли мелкодисперсной (<3мкм) и рентгеноаморфной фракции. Синтез пленок, из порошка, помолотого в планетарной мельнице (10 мин), можно проводить без предварительного синтеза твердого раствора, но в них наблюдается большой разброс в размере зерен и высокое значение светового сопротивления. Установлено, что увеличение продолжительности термообработки понижает пористость пленок, следовательно, световое сопротивление. Так же действует и снижение скорости охлаждения пленок. При исследовании влияния фотонной обработки на сопротивление пленки установлено, что увеличение количества селена в исходной смеси приводит к появлению прироста сопротивления после засветки. Показано, что пленки обладают широкой спектральной чувствительностью (510-830 нм). На смещение спектра фототока пленки в длинноволновую ИК-область оказывает влияние состав твердого раствора $CdS_{1-x}Se_x$ (увеличение содержания селена в твердом растворе) и легирование его медью и хлором. Регулируя режимы помола порошка и термообработки пленки, можно целенаправленно управлять микроструктурой и фотоэлектрическими свойствами пленок. Показано, что наименьшие значения светового сопротивления достигаются на пленках, приготовленных из предварительно синтезированного твердого раствора и прошедших термообработку при температуре выше 823 К в течение 30-60 минут.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2007" (У.М.Н.И.К.).

Синтез оксинитрида кремния в режиме фильтрационного горения

Студеникин И.А.¹, Грачёв В.В.²

м.н.с.¹, к.ф.-м.н.²

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

Черноголовка, Россия

E-mail: stivan@bk.ru

Оксинитрид кремния, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, является перспективным материалом для изготовления изделий из современной керамики. Как и нитрид кремния, Si_3N_4 , оксинитрид хороший диэлектрик и обладает высокими механическими свойствами при повышенных температурах. Но по сравнению с нитридокремниевой, оксинитридная керамика обладает большей жаростойкостью в окислительных средах вследствие того, что этот материал уже частично окислен (1). Порошок из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ спекается лучше, чем из Si_3N_4 , поэтому уменьшаются энергетические затраты и время спекания изделий из оксинитрида при использовании современных методов порошковой металлургии – реакционного спекания (2), горячего изостатического прессования (3,4) и электроразрядного спекания (5). Также оксинитрид кремния является перспективным активатором спекания (в комплексе с традиционными MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3) для нитрида и карбида кремния.

Одним из перспективных методов получения оксинитрида кремния (в виде порошка) является процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (5,6).

Работа посвящена синтезу оксинитрида кремния и выполнялась в лаборатории макрокинетики процессов СВС в период с 2005 по 2007г. Исследовалась зависимость химического и фазового состава продуктов горения смесей $\text{Si}+\text{SiO}_2$, $\text{Si}+\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}+\text{SiO}_2+\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в азоте (4-15 МПа), а также параметров процесса горения от состава исходной шихты и начального давления газа..

1. Показана принципиальная возможность СВС оксинитрида кремния и определена оптимальная область параметров синтеза однофазного продукта.

2. Предложена гипотеза о двухстадийном механизме образования оксинитрида кремния в волне горения. На первой стадии кремний взаимодействует с азотом с образованием нитрида кремния, который затем вступает в реакцию с оксидом с образованием оксинитрида.

3. Начальное давление азота является удобным технологическим параметром, позволяющим регулировать химический состав конечного продукта. Снижение начального давления азота приводит к увеличению содержания оксинитрида в конечном продукте.

Литература:

1. M. Ohashi, S. Kanzaki, H. Tabata, Processing, mechanical properties, and oxidation behavior of silicon oxynitride ceramics. Journal of American Ceramic Society, 1991; 74; 109-114.

2. M.H. Lewis, C.J. Reed, N.D. Butler, Pressureless-sintered ceramics based on the compound $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Materials Science and Engineering, 1985; 71; 87-94.

3. R. Larker, Reaction sintering and properties of silicon oxynitride densified by hot isostatic pressing. Journal of American Ceramic Society, 1992; 75; 62-66.

4. J. Zeng, I. Tanaka, Y. Miyamoto, O. Yamada, K. Niihara, Densification and microstructural development of silicon nitride – silica during hot isostatic pressing. Journal of American Ceramic Society, 1992; 75; 148-152.

5. M. Radwan, T.Kashiwagi, Y.Miyamoto, New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand. Journal of European Ceramic Society 2003;23;2337-41.

6. Y. Miyamoto, Ecomaterials synthesis and recycling by nitriding combustion. Current Opinion in Solid State and Materials Science 7; 2003; 241-245.

Каталитическая активность двухкомпонентного катализатора на основе наноструктурированного TiO₂ и наночастиц платины

Тарасов А.Б.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: albotar@yandex.ru

Наноматериалы на основе диоксида титана обладают рядом уникальных свойств и имеют широкие перспективы практического использования, в частности, в качестве фотокатализаторов, электродных и электрохромных материалов, катализаторов окислительных процессов, сенсоров. Особенно перспективны пористые материалы на основе диоксида титана с большим значением удельной площади поверхности, в том числе относительно недавно полученные нанотубулярные формы TiO₂.

Нанесение наночастиц платины на материал-носитель препятствует их агрегации, расширяет термический диапазон функционирования катализатора и снижает его себестоимость. На сегодняшний день подробно изучены, в основном, системы TiO₂/Au и TiO₂/Ag. В данной работе исследовался каталитический эффект в процессе окисления CO до CO₂, наблюдавшийся на двухкомпонентном катализаторе, образованном нанотрубками TiO₂ с нанесенными на их поверхность наночастицами платины.

Нанотрубки TiO₂ были получены путем гидротермальной обработки кристаллической модификации оксида титана в 10М р-ре NaOH с последующим промыванием 1М HNO₃ и H₂O (дист.) до pH=6. Нанесение на поверхность диоксида титана кластеров платины («платинирование») осуществлялось восстановлением раствора гексахлорплатиновой кислоты формалином при интенсивном перемешивании. Концентрация H₂[PtCl₆] в начальный момент времени составляла около ~0,03 масс.%. Осаждение платины проводили при температуре 90°C в течение 45 мин.

Оценку каталитической активности образцов проводили для модельной реакции доокисления угарного газа до диоксида углерода проточным методом. Образец помещали в обогреваемый трубчатой печью U-образный реактор, температуру которой контролировали с помощью высокочувствительного регулятора температуры. Независимо температуру измеряли термопарой в центре слоя образца. Выходящие газы анализировали хроматографически.

Активность катализатора оценивали как количество CO, превратившееся в CO₂ за 1 секунду. Каталитическую активность исследовали в интервале температур 20 – 800°C.

В процессе окисления CO платинированными нанотрубками наблюдался саморазогрев образца до температуры порядка 800°C. С целью уменьшения разогрева, приводящего к деградации материала, катализатор наносили на инертный носитель (стеклянные шарики).

Был проведен сравнительный анализ каталитических свойств кристаллического диоксида титана (рутила и анатаза) и нанотубулярной модификации. Было показано, что начальная температура конверсии CO для нанотрубок значительно ниже, чем для кристаллического диоксида титана.

Нанесение наночастиц платины на образцы позволяет снизить начальную температуру конверсии до температуры, близкой к комнатной. Так уже при T = 30°C стационарная конверсия составляет 100%.

Транспортные свойства перовскитоподобных ниобатов стронция-бария и 3d-переходных элементов

Тарасова Н.А.¹, Догодаева Е.Н.², Анимитца И.Е.³
студент¹, аспирант², к.х.н.³

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия
E-mail: irina.animitsa@usu.ru

Исследования в области водородной энергетики стимулируют поиск новых материалов, обладающих проводящими свойствами по различным типам носителей (O^{2-} , H^+ , e^-). Матрица двойного перовскита $A_4(B''V'')_2O_{11}$ (криолит, эльпасолит) является весьма перспективной для создания таких полифункциональных материалов, поскольку высокая толерантность структуры позволяет проводить замещения различного рода. Благодаря наличию структурных вакансий кислорода данный класс соединений интересен как с точки зрения кислородно-ионной, так и протонной проводимости, а возможность введения в В-подрешетку элементов с переменной степенью окисления может обеспечить повышение уровня электронной составляющей проводимости.

В рамках данной работы проведен синтез составов $(Sr,Ba)_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11\pm\delta}$, где Э= Mn, Cr, Cu и ряда составов из области гомогенности твердого раствора $(Sr_{1-y}Cu_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$.

Фазы состава $Ba_4Mn_2Nb_2O_{11}$ и $Sr_4MnCrNb_2O_{11}$ получены растворным методом. Образцы составов $(Sr,Ba)_4Cu_2Nb_2O_{11\pm\delta}$ и составы из области гомогенности $(Sr_{1-y}Cu_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ были получены по стандартной керамической технологии.

Рентгенофазовый анализ показал, что фазы, относящиеся к области гомогенности твердого раствора $(Sr_{1-y}Cu_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ характеризуются кубической симметрией с удвоенным перовскитным параметром ($a \approx 8.3 \text{ \AA}$). Образцы $(Sr,Ba)_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11\pm\delta}$, где Э= Mn, Cr, Cu обладают структурой одинарного перовскита ($a \approx 4.0 \text{ \AA}$).

Исследования температурных зависимостей общей проводимости проводились в атмосферах различной влажности. Было показано, что общая электропроводность $(Sr,Ba)_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11\pm\delta}$ обусловлена преимущественно переносом электронных носителей, вклад кислородно-ионной составляющей не превышает 2%. Величина общей проводимости не зависит от парциального давления паров воды, и уменьшается в ряду Mn-Cr-Cu замещенных составов.

Твердые растворы $(Sr_{1-y}Cu_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ характеризуются смешанным характером проводимости (ионные числа переноса составляют $\approx 70\%$), они сохраняют способность интеркалировать воду по диссоциативному механизму и проявляют высокотемпературную протонную проводимость.

Для более детального исследования транспортных свойств были изучены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода ($pO_2 = 0.21 \cdot 10^{-20}$ атм) в атмосферах различной влажности для твердого раствора $(Sr_{1-y}Cu_y)_{6-2x}\text{Nb}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ и состава $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$.

Характер изотерм проводимости в сухой атмосфере схож для всех образцов. Область высоких парциальных давлений кислорода ($pO_2 > 10^{-4}$ атм) характеризуется электронной проводимостью p -типа, область низких pO_2 ($< 10^{-12}$ атм) - электронной проводимостью n -типа. В области средних значений pO_2 электропроводность от pO_2 не зависит. Во влажной атмосфере в области низких pO_2 наблюдается скачкообразное падение значений общей проводимости с последующим отрицательным наклоном изотерм проводимости.

Проведены расчеты парциальных вкладов проводимостей, осуществлено моделирование процессов разупорядочения, обсуждены механизмы миграции протонов в окислительных и восстановительных условиях.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №05-03-32 799 и №07-08-00693.

Изучение взаимосвязи микроструктуры сталей с их центрами разрушения с помощью компьютерной обработки изображений поверхности

Тарасова Н.В.

аспирант

Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия

E-mail: tarnv82@mail.ru

В основе коррозионного разрушения металлов и их металлографического травления лежат процессы электрохимической природы, исследование кинетики которых для гетерофазных материалов представляет серьезную проблему. Важнейший фактор, влияние которого на кинетику электрохимических процессов требует детального исследования, – внутреннее строение сплава. Ранее [1, 2] были установлены качественные и количественные параметры металлографической структуры, определяющие формирование активных центров и последовательность анодного растворения структурных составляющих сплава. В работах [3, 4] указывается на возможность применения компьютерных средств и программ для анализа коррозионных разрушений, что также возможно использовать для изучения развития анодного процесса на межфазных и межзеренных границах, теле зерна. Цель данной работы – анализ изменений состояния поверхности в условиях электрохимического растворения с помощью компьютерных программ по обработке цифровых изображений.

Исследования проводили на железоуглеродистых сплавах (0.017÷1.2 масс.% С) в серноокислом растворе (рН 1.8), значения поляризующего тока изменяли в интервале 0.05÷0.50 мА. Азотнокислое травление осуществляли в 1% HNO₃ в течение 1÷180 с. Компьютерную обработку изображения проводили путем построения спектров яркости в координатах «яркость – относительное количество пикселей» с использованием графического редактора Adobe Photoshop 7.0 и математического процессора Microsoft Excel.

Установлено, что структура армко-железа и стали У8, имеющих только одну структурную составляющую (феррит или перлит, соответственно), характеризуется спектром яркости с одним максимумом, расположение которого определяется яркостью феррита или перлита, тогда как для сталей 20, 35, 40 и 45 с феррито-перлитной структурой, т.е. с двумя составляющими, характерны два максимума, также отвечающие ферриту и перлиту, высота которых линейно зависит от содержания углерода в сплаве.

Показано, что после азотнокислого травления стали 45 в течение 1с спектр яркости содержит только один максимум, а с увеличением продолжительности процесса вначале появляется второй, лежащий в диапазоне яркости, характерной для перлита, а затем исчезает первый. На спектре, полученном после гальваностатического травления стали 45, наблюдается аналогичная картина: поверхность после растворения зерна перлита и тела зерна феррита характеризуется спектрами яркости с одним максимумом, положение которого в ходе развития анодного процесса смещается из области феррита в область перлита. Начало разрушения границ феррит/феррит, соответствующего выявлению металлографической структуры стали, приводит к появлению двух максимумов в спектре.

Таким образом, компьютерная обработка изображений с построением спектров яркости позволила установить взаимосвязь между характером спектра и растворением отдельных структурных составляющих железоуглеродистого сплава, а также изучить начальные этапы формирования центров анодного растворения гетерофазной поверхности.

Литература

1. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н. // Защита металлов. 2007. Т. 43. №3. С. 252.
2. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №4. С. 6.
3. Котенев В.А., Петрунин М.А. и др. // Защита металлов. 2005. Т. 41. №6. С. 547.
4. Котенев В.А. // Защита металлов. 2007. Т. 43. №5. С. 534.

Активационный механизм в процессах гидратации портландцемента

Уварова С.В.¹, Евтушенко Е.И.²

студентка¹, д.т.н., профессор²

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,

Белгород, Россия

E-mail: uvarik2007@yandex.ru

Известно, что производство цемента требует значительных энергетических затрат. Это предопределяет достаточно высокую его стоимость. В то же время известно также, что традиционная технология приготовления цементных смесей не позволяет в достаточной мере использовать потенциальную активность цемента, так как до 30-40% клинкерной составляющей не участвует в процессах гидратации и выступает в качестве инертного заполнителя. В связи с этим проблема максимального использования вяжущих свойств цемента и повышения интенсивности протекания процессов гидратации и твердения композиций на его основе – одна из актуальных в современном строительном материаловедении.

Одним из многочисленных способов решения этой проблемы является модифицирование свойств цементных систем механическими, физическими, химическими и комбинированными воздействиями. В данной работе изучен метод механической активации вяжущих веществ на ранних стадиях гидратации. По мнению авторов, активация ведет к увеличению удельной поверхности вяжущих, изменению поверхностной структуры частиц, возникновению физических дефектов в подрешетках минералов, ускоряющих элементарные взаимодействия поверхностного слоя с водой. При активации цемента в присутствии воды дополнительно происходит гидратация клинкерных минералов.

Целью настоящей работы являлось выявить влияние механоактивации на процессы гидратации на ранних стадиях и на физико-механические свойства материалов.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что механоактивация оказывает влияние на процессы гидратации на ранних сроках портландцементных вяжущих. Была экспериментально подтверждена целесообразность использования мокрого помола цемента. Выявлены особенности изменения физико-механических характеристик в зависимости от продолжительности помола (времени активации).

Таким образом, можно утверждать, что механоактивация способствует повышению прочности на ранних сроках твердения и в возрасте 28 суток. Также наблюдается повышение прочностных характеристик материала. Данный материал может быть использован при создании ответственных конструкций и в монолитном строительстве, где необходим быстрый набор прочности.

Литература

1. Евтушенко Е. И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2003. – 209 с.
2. Плотников В.В. Интенсивная ресурсосберегающая технология монолитного бетона. – Брянск: Облтипография, 1996. – 108 с.
3. Евтушенко Е.И., Коновалов В.М., Журавлев П.В., Нестерова Л.Л., Кравцов Е.И. Активационные механизмы в процессах гидратации портландцемента // Цемент, 1999. – №2. – С.21–24.
4. Соломатов В.И., Тахиров М.К., Тахер Шах Мд. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 264 с.

**Получение ароматических карбоксилатов тербия(III)
методом реакционного осаждения
Уточникова В.В., Котова О.В.**

магистрант

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: valentina.utochnikova@gmail.com*

Координационные соединения (КС) некоторых РЗЭ(III) и, в частности, ароматические *трис*-карбоксилаты тербия(III), уже зарекомендовали себя как перспективные тонкопленочные электролюминесцентные (ЭЛ) материалы. Для использования в реальных ЭЛ устройствах важны не только фотолюминесцентные характеристики соединений, но и их пленкообразующие свойства, поскольку такие устройства имеют планарную структуру. Однако некоторые ароматические карбоксилаты РЗЭ(III), обладая высокой эффективностью фотолюминесценции, нелетучи и плохо растворимы в органических растворителях, поэтому невозможно получить их тонкие пленки осаждением из газовой фазы и методом центрифугирования из раствора.

В нашей работе для осаждения пленок этих соединений из газовой фазы нами предложен новый подход, в основе которого лежит обменная реакция между летучими дипивалоилметанатами РЗЭ ($\text{Ln}(\text{dpm})_3$) и ароматическими карбоновыми кислотами (HL) по схеме:



В результате работы показано, что реакция (1) протекает для различных систем, однако для ее проведения необходимо учитывать: 1) температурные зависимости давлений насыщенных паров реагентов; 2) термическую устойчивость реагентов и продуктов реакции (1). Условия проведения реакции (1) индивидуальны для каждой системы и определяются термической устойчивостью и летучестью реагентов.

Данный этап работы был посвящен изучению влияния условий осаждения и последующей термической обработки на морфологию поверхности, поскольку это важно для их дальнейшего использования. Было обнаружено, что последующая термообработка влияет на морфологию поверхности. Так, выдерживание при 250 °С приводит к значительному ее сглаживанию. Для объяснения этого факта проводилось *in situ* исследование поведения поверхности при нагревании методом атомно-силовой микроскопии. Было обнаружено, что при нагревании вплоть до 150 °С в ходе съемки происходит рост зерен, приводящий к сглаживанию поверхности. Шероховатость поверхности, однако, превосходит полученную в ходе отжига при 250 °С, что может быть связано с недостаточной температурой и съемкой в неравновесном режиме.

Таким образом, показано, что последующая термообработка влияет на морфологию пленки, полученной по реакции (1). Метод атомно-силовой микроскопии в режиме нагрева дает уникальную информацию об изменении поверхности при термообработке.

Химическая модификация как метод улучшения электрохимических характеристик туннельных оксидов марганца.

Филиппов Я.Ю., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: filipovya@mail.ru

В настоящее время при разработке литиевых аккумуляторов с улучшенными характеристиками одной из проблем является поиск новых матриц для интеркалирования лития. В последнее время активно обсуждается перспективность создания катодных материалов на основе оксидов марганца с туннельными кристаллическими структурами, стабилизированными катионами щелочноземельных металлов. Целью данной работы является исследование процессов внедрения/экстракции лития в кристаллические структуры туннельных оксидов марганца: $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ($I4/m$, $a=18.2963 \text{ \AA}$, $c=2.8509 \text{ \AA}$) и CaMn_3O_6 ($I2_1/a$, $a=10.6940 \text{ \AA}$, $b=11.3258 \text{ \AA}$, $c=8.4881 \text{ \AA}$, $\beta=122.358^\circ$)

Керамические образцы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ получали из стехиометрической смеси Mn_2O_3 и BaCO_3 , запрессованной в таблетки, отжигом при 950°C в течение 50 ч. на воздухе. Аналогичным образом получали фазу CaMn_3O_6 (из Mn_2O_3 и CaCO_3), отжиг проводили при 900°C в течение 70 ч. при $p_{\text{O}_2}=1 \text{ атм.}$ С помощью рентгенофазового анализа нами была установлена однофазность полученных образцов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и CaMn_3O_6 . Электрохимическое тестирование показало, что емкость фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ на первом разрядном цикле составила 20 мАч/г, а фазы CaMn_3O_6 – 8 мАч/г. Такие низкие значения емкостей могут быть связаны как с относительно низкими степенями окисления марганца в исследуемых соединениях (+3.5 в $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и +3.3 в CaMn_3O_6), так и со стерическими и электростатическими затруднениями, возникающими из-за наличия в туннелях марганец-кислородного каркаса обеих фаз положительно заряженных ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} . В нашей группе мы впервые предложили способ улучшения электрохимических характеристик туннельных оксидов марганца, стабилизированных щелочноземельными катионами, заключающийся в получении протонированных форм (Н-форм) исходных фаз. Н-формы фаз $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и CaMn_3O_6 получали из исходных фаз в процессе обработки конц. HNO_3 при комнатной температуре в течение 7-8 дней. Для фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ было установлено, что при таком способе модификации в ее кристаллическую структуру внедряются протоны с образованием связи Mn-O-H. В то же время происходит частичное вымывание ионов Ba^{2+} и Mn^{2+} вследствие диспропорционирования Mn (III) на Mn (II) и Mn (IV), что подтверждалось данными АЭС. Н-форма фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ характеризуется уменьшением параметра a элементарной ячейки и соотношением Ba:Mn ~ 1:6. Согласно электрохимическому тестированию, емкость протонированной фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ на первом разрядном цикле составила ~ 135 мАч/г и сохраняется на уровне ~ 95 мАч/г после 10 циклов внедрения/экстракции лития. Та же тенденция наблюдается и для фазы CaMn_3O_6 , для Н-формы которой емкость на первом разрядном цикле составляет ~ 65 мАч/г и сохраняется на уровне ~ 25 мАч/г после 10 циклов. Было показано, что образование протонированной формы CaMn_3O_6 также сопровождается частичным вымыванием ионов Ca^{2+} и Mn^{2+} . В настоящее время мы проводим детальный физико-химический анализ образцов фазы CaMn_3O_6 до и после протонирования, а также до и после электрохимического внедрения лития.

Таким образом, в данной работе предложен эффективный метод улучшения электрохимических характеристик оксидов марганца с туннельными кристаллическими структурами, стабилизированными катионами щелочноземельных металлов, заключающийся в получении Н-формы таких материалов.

Благодарности: Скундин А.М., Кулова Т.Л., Гаршев А.В., Елисеев А.А., Колесник И.В.

Направленное изменение физико-химических свойств поверхности сульфидных минералов и получение геоматериалов высокого качества¹

Хабарова И.А.²

М.Н.С.

Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва, Россия

E-mail: xabosi@mail.ru

Введение

Перспективы применения электроимпульсных воздействий с целью обработки минеральных продуктов перед их флотационным обогащением обусловили необходимость проведения специальных исследований по влиянию мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на поверхностные свойства сульфидных минералов как основных носителей благородных металлов. В докладе показано, что МЭМИ существенным образом влияют на окисленность, химическую, сорбционную, флотационную активность и структурное состояние поверхности железосодержащих сульфидов.

Методы и результаты исследований

Исследования проводили на порошкообразных образцах пирротина ($Fe_{1-x}S$), выделенного из медно-никелевой пирротинсодержащей руды Норильского региона (Fe 49,75 %; Cu 2,98 %; Ni 4,4 %), пентландит-пирротиновой пробе (Fe 42,9 %; Cu 4,7 %; Ni 16,3 %) с крупностью частиц $(-0,16 + 0,08)$ мм и $(-0,08 + 0,063)$ мм. Порошкообразные навески минерала в сухом и увлажненном состояниях обрабатывали на установке ИПКОН РАН наносекундными МЭМИ с амплитудой напряженности электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м и частотой повторения импульсов 100 Гц.

Сравнительную флотационную активность минеральных порошков оценивали по выходу минерала в пенный продукт в присутствии бутилового ксантогената калия (БКс) (50 мг/л), диметилдителиокарбамата (ДМДК) натрия (150 мг/л) и вспенивателя МИБК при pH 10,5. После обработки методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа (Oxford INCA) изучали микроструктуру, морфологические особенности и состав поверхности минералов; экстракционно-фотометрическими методами исследовали ионный состав водной фазы минеральной суспензии.

В результате сравнительного анализа флотируемости пирротина и пентландита $(FeNi)_9S_8$, обработанных МЭМИ, установлен оптимальный режим воздействия (10^3 имп), при котором улучшается флотационное разделение сульфидных минералов. Вследствие окисления поверхности пирротина и формирования новообразований (оксидов железа) со сложной морфологией наблюдается снижение флотируемости минерала в присутствии БКс и ДМДК. С увеличением числа импульсов до 10^4 имп флотируемость пирротина увеличивается за счет повышения количества элементарной серы на поверхности.

МЭМИ изменяют структурное состояние, химический и фазовый состав поверхности и флотируемость пирротина. Установлены параметры и условия предварительной импульсной обработки минералов, при которых происходит повышение флотационного разделения пирротина и пентландита. В диапазоне воздействия от 10^3 до 10^4 имп наблюдали изменение структуры и состава поверхности частиц пирита и халькопирита, а также ионного состава водной фазы минеральных суспензий.

¹ Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №08-05-00244-а).

² Автор выражает признательность академику РАН, профессору, д.т.н. Чантурия В.А. за консультации и помощь в проведении исследований.

Синтез и исследование свойств мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов

Харламова М.В., Колесник И.В.

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: x-mari-mir@yandex.ru

Введение

С недавнего времени особый интерес к мезопористому TiO_2 обусловлен его фотохимической активностью, позволяющей проводить на поверхности полупроводника окисление органических веществ до углекислого газа и воды. Именно поэтому оксид титана, являющийся, кроме того, нетоксичным и относительно недорогим материалом, считается одним из наиболее перспективных фотокатализаторов и может находить широкое применение для очистки воды и воздуха от вредных для здоровья человека органических веществ, создания самоочищающихся и антибактериальных покрытий.

Известным способом модифицирования свойств TiO_2 является допирование ионами металлов. При допировании происходит изменение оптических свойств и микроструктуры оксида титана. Кроме того, допирующие ионы влияют на динамику электронов и дырок, что может приводить к увеличению фотокаталитической активности материала.

В связи с этим целью данной работы являлось получение мезопористого оксида титана, допированного железом, цинком или церием, методом темплатного синтеза с использованием неионного ПАВ и изучение влияния допирования оксида титана на его микроструктуру, оптические свойства и фотокаталитическую активность.

Методы

В ходе исследования мезопористый TiO_2 , допированный железом, цинком или церием, был получен в результате гидролиза изопропилата титана в присутствии соответственно нитрата железа, цинка или церия и P123 триблок-сополимера в качестве темплата. Удаление темплата из образцов проводили путем отжига при 250°C в токе кислорода. Синтезированные образцы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной конденсации азота при 77 К и спектроскопии в УФ-видимой области.

Результаты

Было установлено, что введение ионов металлов в систему TiO_2 , позволяет модифицировать морфологию, электронные свойства и фотокаталитическую активность мезопористого оксида титана. Все полученные образцы состоят из смеси фаз анатаза и брукита, размер ОКР в допированном оксиде титана составляет 4-7 нм, причем наблюдается тенденция возрастания размера кристаллитов при увеличении радиуса иона допирующего металла от $0,64 \text{ \AA}$ (Fe^{3+}) до $1,01 \text{ \AA}$ (Ce^{3+}).

Кроме того, при допировании TiO_2 ионами металлов происходит уменьшение энергий прямых переходов (красный сдвиг края полосы поглощения), поскольку вблизи потолка валентной зоны TiO_2 образуется акцепторный примесный уровень, и все электронные переходы осуществляются между примесным уровнем и зоной проводимости оксида титана

Допирование оксида титана железом и цинком приводит к повышению его фотокаталитической активности. Вероятно, ионы Zn^{2+} и Fe^{3+} , заменяющие в кристаллической решетке оксида титана ионы Ti^{4+} , действуют как ловушки, захватывающие фотоиндуцированные электроны, тем самым предотвращая их рекомбинацию с дырками. Допирование TiO_2 церием приводит к снижению его активности, поскольку ионы церия становятся центрами рекомбинации фотоиндуцированных электронов и дырок.

Гетерометаллические РЗЭ(III)-Ni(II) координационные соединения на базе оснований Шиффа как прекурсоры никелатов РЗЭ¹

Харченко А.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

4f-3d гетерометаллические координационные соединения (ГМКС) представляют интерес не только как объекты координационной химии, но и в связи с их использованием в качестве прекурсоров при синтезе сложных оксидных материалов. Преимущества такого подхода состоят в высокой степени гомогенизации и точной стехиометрии металлов-компонентов в оксиде. Кроме того, низкая температура разложения комплексов в сочетании с эффектом эпитаксиальной стабилизации позволяет получать пленки сложных оксидов, неустойчивых при высоких температурах, например, никелатов РЗЭ, сложность получения которых связана с проблемой стабилизации никеля в степени окисления +3.

В данной работе исследовались гетерометаллические комплексы следующего типа $[(NiQ)LnL_3]$ (H_2Q – основание Шиффа; L^- - NO_3^- , CH_3COO^-), где комплекс 3d-металла (NiQ) выполняет функцию нейтрального лиганда, насыщая координационную сферу иона РЗЭ в его соединении с лигандами низкой дентатности (L_nL_3). Центральный ион координирует «лиганд» NiQ через стерически доступные донорные атомы кислорода Q^{2-} , при этом возможно присоединение как одной, так и двух молекул, что зависит от природы L_n^{3+} и основания Шиффа.

В качестве потенциальных прекурсоров для синтеза эпитаксиальных пленок никелатов РЗЭ методом центрифугирования рассмотрены растворы ГМКС на базе следующих оснований Шиффа: H_2salen , $H_2mosalen$ и $H_2acacen$ (основания Шиффа из этилендиамина и салицилового альдегида, орто-ванилина и ацетилацетона, соответственно). Существование 4f-3d гетеробиметаллических комплексов различного состава в спиртовых растворах доказано методом электроспрей масс-спектрометрического анализа. Изучена зависимость растворимости ГМКС от состава и показано, что замещение нитратных анионов на ацетатные приводит к повышению растворимости гетерометаллических соединений. К настоящему времени синтезированы комплексы состава $(NiQ)Ln(NO_3)_x(CH_3COO)_{3-x} \cdot nH_2O$ ($Q^{2-} = salen^{2-}$, $mosalen^{2-}$, $acacen^{2-}$; $L_n = La, Nd, Sm$; $n = 0-3$), охарактеризованные методами РФЛА, ТГА, элементного и ИК спектроскопического анализов. Показана зависимость состава и термической устойчивости ГМКС от природы РЗЭ и основания Шиффа. Образование ГМКС в пленках, полученных из их растворов, доказано методом лазерной десорбционной масс-спектрометрии.

В экспериментах по нанесению пленок никелатов РЗЭ на подложки (001)SrTiO₃ методом центрифугирования использовали спиртовые растворы комплексов $(Nimosalen)Ln(NO_3)(CH_3COO)_2$ и $(Niacacen)Ln(NO_3)$. Синтез оксидных пленок из гетеробиметаллических прекурсоров проводили в различных условиях и охарактеризовали методом РФА, РСМА, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что образование фазы никелатов РЗЭ (Nd, Sm) происходит в результате отжига прекурсорных пленок при температурах 600-700°C в течение одного часа в токе кислорода.

¹ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 07-03-01048).

**Исследование химического и фазового состава нанокompозитов
Fe/MCM-41, Co/MCM-41 и Fe_xCo_y/MCM-41
Чеботаева Г.С.**

студентка

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: chebotaeva@inorg.chem.msu.ru*

На настоящий момент магнитные наноструктурированные материалы вызывают значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения их возможного применения. Однако, как показывает практика, размерный эффект может оказывать отрицательное влияние на характеристики конечного материала. Так при уменьшении диаметра частиц ферромагнетика наблюдается его переход в суперпарамагнитное состояние, которое характеризуется малыми временами релаксации спина и, как следствие, нулевым значением коэрцитивной силы. Одним из путей решения проблемы суперпарамагнетизма является изменение параметра анизотропии частиц, что делает перспективными методы получения нанокompозитов с заданной морфологией нанокристаллической фазы. Помимо морфологии на магнитные свойства наночастиц влияют химический и фазовый состав, определяемые условиями синтеза и хранения.

В рамках данной работы были получены композиты на основе мезопористого оксида кремния, включающие железо- и кобальтсодержащие наночастицы. Использование пористых матриц в данной системе позволяет стабилизировать получаемые частицы путем исключения возможной агрегации, а также задавать их форму. Полученные таким образом нанокompозиты характеризуются температурой блокировки превышающей комнатную, а также высокой коэрцитивной силой (до 400 Э), из чего можно сделать вывод о формировании анизотропных частиц, однако намагниченность насыщения образцов плохо согласуется с расчетной. В связи с этим, было проведено исследование фазового состава с помощью рентгеновской дифракции на синхротронном излучении. Для нанокompозитов Fe_xCo_y/MCM-41, а также для образцов Fe/MCM-41 и Co/MCM-41 было показано, что происходит окисление металлических частиц кислородом воздуха, что объясняет малые значения намагниченности насыщения.

Для изучения процессов формирования наночастиц металлов в порах было проведено *in-situ* исследование железо- и кобальтсодержащих магнитных нанокompозитов на основе мезопористого оксида кремния. Было показано, что в случае разложения карбонила кобальта в порах матрицы при температурах выше 250 °С происходит формирование фазы металла с гексагональным упорядочением, а в диапазоне температур 350-400 °С наблюдается переход от гексагональной сингонии к кубической, причем при остывании образца обратного перехода не происходит. Эти данные помогают интерпретировать ранее полученную зависимость магнитных характеристик нанокompозита Co/MCM-41 от температуры отжига.

Получение и применение биосовместимых магнитных наночастиц

Чеканова А.Е.

аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Chekanova@inorg.chem.msu.ru

Биосовместимые магнитные наночастицы на основе оксидов железа привлекают к себе большое внимание ученых из-за их возможного использования в гипертермии, для магнитной сепарации белков, в качестве контрастных агентов для получения изображений методом магнитного резонанса (MRI).

На сегодняшний день существует множество методик получения магнитных наночастиц, но для биомедицинского использования наночастиц необходимо производить оптимизацию приемов синтеза, а так же решать проблему хранения и быстрого перевода частиц в раствор.

Общими факторами, которые обуславливают эффективность использования магнитных наночастиц в той или иной области являются: химический состав, размер наночастиц, анизотропия и морфологические особенности, состояние (химическое модифицирование) поверхности.

В настоящей работе нами были разработаны методики синтеза γ - Fe_2O_3 с использованием методов микроэмульсий, пиролиза аэрозолей, а так же получены частицы с защитной оболочкой из олеиновой кислоты; определены условия получения метастабильной магнитной фазы γ - Fe_2O_3 в рамках каждого из использованных методов синтеза. Показано, что комплекс использованных методик синтеза позволяет получать наночастицы определенного размера (в диапазоне 4-40 нм) и микроморфологии.

Метод микроэмульсий даёт возможность получать частицы γ - Fe_2O_3 с размером ~ 15-20 нм, причём варьирование количества ПАВ при синтезе позволяет достигать площади поверхности ~76 м²/г, однако содержание гаммы фазы в данных образцах составило 60%. Использование меньшего количества ПАВ (3 масс. %) и изотермического отжига при $t = 400^\circ\text{C}$ позволяет получать однофазный продукт, однако площадь поверхности таких наночастиц оказалась почти в два раза меньше. Полученные частицы могут найти применение для доставки лекарств за счет их большой площади поверхности.

Метод пиролиза аэрозолей позволяет получать микрокапсулы состоящие из наночастиц γ - Fe_2O_3 (15-20 нм) в водорастворимой соляной матрице из NaCl. Растворение микрокапсул в воде позволяет получать стабильную в течение нескольких суток суспензию. Таким образом, капсулы, растворяясь в воде, создают соляной раствор, изотоническое давление в котором можно довести до нужной величины, характеризующей медицинский физраствор; такой раствор можно будет вводить в кровь и лечить онкологические заболевания методом гипертермии.

Использование олеиновой кислоты в качестве оболочки позволяет получать сферические частицы с размером 4-6 нм. Показано, что наличие поверхностного слоя олеиновой кислоты способствует более легкой химической модификации наночастиц, в частности, сопряжению наночастиц с молекулами ДНК.

Оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влияния окислительных отжигов на их магнитные свойства

Челпанов В.И.¹, Кнотько А.В.², Гаршев А.В.³
студент¹; сотрудник, к.х.н.²; сотрудник, к.х.н.³

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: vitaliy.chelpanov@gmail.com

Одной из важнейших характеристик магнитного материала является коэрцитивная сила. Она может быть увеличена введением в материал немагнитных добавок, действующих как центры пиннинга доменных стенок: После проведения окислительного отжига в матрице твёрдого раствора гексаферрита стронция, с частичным замещением стронция на свинец, образуются примесные фазы вследствие окисления части свинца Pb^{2+} до Pb^{4+} . Последние могут являться вышеупомянутыми центрами пиннинга магнитной доменной стенки и значительно влиять на коэрцитивную силу материала и другие свойства материала.

Основная сложность синтеза подобного материала заключается в необходимости получения изначально однофазного образца с равномерным распределением свинца по образцу. При этом необходимо исключить окисление свинца на стадии синтеза при низких температурах ($\sim 700^\circ C$) и его испарение, ведущее к нарушению стехиометрии, при более высоких. Для достижения указанной цели применялись различные методы синтеза (керамический, золь-гель метод Пичини, криохимическая сушка) с различными условиями синтеза (температурой, временем и атмосферой отжигов, а также формой (порошок, таблетка, таблетка с присыпкой) образцов).

В данной работе синтезировались следующие твёрдые растворы со структурой магнетоплюмбита: $(Sr_{1-x}Pb_x)_{1-y}Fe_{12}O_{19-y}$; $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12-y}O_{19-3y/2}$; $(Sr_{1-x}Pb_x)_{1-y}Co_{12y}Fe_{12-12y}O_{19-7y}$ и $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$.

Такие элементы, как кобальт и алюминий вводились в образцы для модификации их структуры. Меньшие, чем железо, кобальт и алюминий, изоморфно замещая его, могут привести к понижению кислородной проводимости образцов, что облегчит предотвращение окисления материала на стадии синтеза и позволит несколько модифицировать микроструктуру образующихся в результате окислительных отжигов немагнитных включений.

Для однофазных образцов проводились окислительные отжиги при 500 и $700^\circ C$ с различной выдержкой, с не разогретой и разогретой заранее печью. Фазовый состав образцов исследовался методом РФА, микроструктура и локальный элементный состав – методом растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, магнитные свойства измерялись на весах Фарадея.

В результате окислительных отжигов на некоторых образцах было выявлено образования частиц второй фазы в объеме частиц образца, соответствующие магнитные исследования показали значительное изменение магнитных свойств образцов после проведения окислительных отжигов.

Дальнейшие оптимизация условий синтеза и измерения (магнитных свойств, структуры и степени замещения) полученных образцов будут проведены в ближайшее время.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32693а).

Синтез тонких пленок ВТСП на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с избытком иттрия.

Чендев В.Ю.¹, Бойцова О.В.², Самойленков С.В.³, Кауль А.Р.⁴

студент¹, аспирант², к.х.н.³, д.х.н., профессор⁴

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: 4endeff@gmail.com

Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ хорошо зарекомендовала себя как наиболее перспективный материал токонесущего слоя в сверхпроводящих длинномерных кабелях II поколения. Они представляют собой текстурированные металлические ленты (из сплавов на основе Ni) с нанесенным на них буферным слоем и эпитаксиальным слоем сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Нанесение последнего представляет собой двухстадийный процесс (осаждение и последующий отжиг в кислороде) и требует тщательной отработки условий. Кроме того, для потенциальных практических применений 2G-проводника необходимы достаточно высокие плотности критического тока ($\geq 10^6$ А/см²). Улучшить токонесущую способность можно, в том числе, за счет введения в матрицу сверхпроводника несверхпроводящих включений, являющихся центрами пиннинга. В данной работе обсуждается влияние Y_2O_3 на свойства ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Методом осаждения из газовой фазы были получены тонкие эпитаксиальные плёнки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на монокристаллических подложках SrTiO_3 (001). В качестве прекурсоров использовались летучие соединения: $\text{Y}(\text{ДПМ})_3$, $\text{Ba}(\text{ДПМ})_2 \cdot 2$ o-Phen и $\text{Cu}(\text{ДПМ})_2$. Серия тонкопленочных образцов с различным содержанием иттрия была исследована методами рентгеновской дифракции, электронной и оптической микроскопий. Изучены магнитные и резистивные свойства пленок в зависимости от температуры. Проведено подробное исследование выделений вторых фаз в тонких эпитаксиальных пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Рассмотрено влияние вторых фаз на структуру и сверхпроводящие характеристики пленок. Особое внимание в работе уделено включениям вторых фаз, неравновесных с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в объемных керамических образцах (например, Y_2O_3 и BaCu_3O_4). В оптимизированных условиях осаждения были получены пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ со следующими характеристиками: $T_c \geq 88\text{K}$, $j_c(77\text{K}) = 2.2 \times 10^6 \text{A/cm}^2$

Анализ порошковых материалов на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$

Шабанов М.П.¹, Ковалева Е.С.²

студент¹, аспирант²

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: bezumniimax@yandex.ru

Гидроксилapatит кальция (ГАП) и его модифицированные аналоги являются минеральной частью биоматериалов, предназначенных для замены костной ткани. Серьезной проблемой, сопровождающей производство подобных материалов, является химический анализ, который позволяет достоверно судить о составе минеральной фазы.

Объектом анализа данной работы является Na-содержащий карбонат апатит общей формулой $(\text{Ca}_{10-xu/2})\{(\text{PO}_4)_{6-xu}(\text{CO}_3)_{xu}\}[(\text{OH})_{2(1+yu-y)}(\text{CO}_3)_{y(1-u)}]$, $0 < x < 6$, $0 < y < 1$, $0 < u < 1$.

Цель работы: синтез Ca-Na-карбонатапатита заданного состава

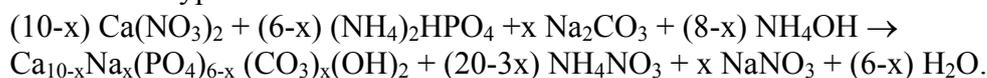
Задачи работы: количественное определение содержащихся в нем кальция, фосфора, и карбонат-иона; определение брутто-формулы вещества, нахождение корреляций между составом раствора при синтезе и составом твердой фазы.

Методы исследования: РФА, ИК-спектроскопия, РСМА, ионометрия растворов (рН, рСа), АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), ААС, гравиметрия, волнометрия.

- При количественном определении классическими методами (титрование, гравиметрия) существует ряд общих проблем, таких как длительность и трудоёмкость операций, потеря вещества за счет большого количества операций. К тому же существует ряд проблем, связанных непосредственно с методиками определения элементов. В случае объёмного молибденового метода определения фосфора методом обратного титрования необходимо учитывать мешающее влияние ионов NH_4^+ , содержащихся в реагентах для синтеза. Среди преимуществ этой методики стоит отметить и ряд преимуществ по сравнению с другими титриметрическими методами: состав осадка ближе к теоретическому, осадок менее растворим, метод относительно прост и свободен от процессов соосаждения, удаётся устранить влияние мешающих ионов, менее критичные условия при осаждении (Т, избыток реагентов). Для этих методик характерна наибольшая точность определения.

- Инструментальные методы определения обладают таким преимуществом, как экспрессность, но существенно проигрывают по точности. При методе ААС существует проблема, связанная с неэффективной ионизацией кальция вследствие высокой температуры атомизации фосфатов кальция.

Синтез карбонатгидроксиapatита производился по стандартной жидкофазной методике согласно уравнению:



Было проведено количественное определение кальция, натрия, карбонат-ионов, проводится определение фосфора различными методами.

В ходе работы предполагается найти наиболее подходящий способ для определения фосфора в ГАП. Планируется также изучить корреляцию между теоретической и реальной формулами полученного вещества при различных степенях замещения.

Исследование вулканизата на основе нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Шадрин Н.В.

аспирант

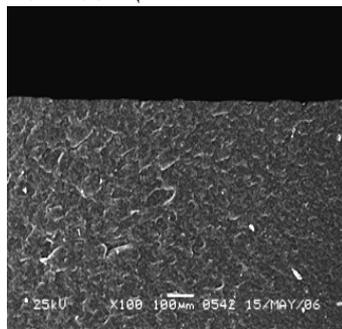
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: Nick83.83@mail.ru

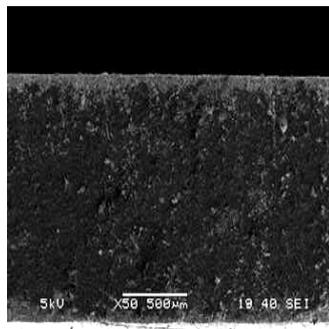
Эластомерные материалы являются одним из основных материалов, применяемых в качестве уплотнительных деталей для машин и механизмов. В условиях Крайнего Севера к резиновым деталям уплотнительного назначения налагаются жесткие требования, связанные с их эксплуатацией при низких температурах, а также резкими сезонными перепадами температур. Повышение надежности и долговечности уплотнений в основном зависит от качества материала, из которого они изготавливаются. Постоянно появляются работы, связанные с созданием новых рецептур резин на основе новых синтетических каучуков с целью улучшения тех или иных служебных свойств. В этом плане с каждым годом непрерывно возрастает интерес и внимание к смесям каучуков с каучуками или другими полимерами. Подобное внимание ученых и промышленности к смесям полимеров обусловлено главным образом следующими причинами: расширение номенклатуры материалов на основе уже существующих продуктов без синтеза новых и возможность сочетания альтернативных свойств в одном материале.

В представляемой работе исследованы структурные, прочностные, релаксационные и триботехнические свойства, стойкость к воздействию низких температур и агрессивных сред вулканизата на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила $\approx 18\%$ (БНКС-18) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ. В качестве наполнителя улучшающего взаимодействие двух несовместимых пар полимеров на границе раздела фаз, использован природный алюмосиликат – природный цеолит (месторождение Хонгуруу (Якутия)).

Выявлены два эффекта влияния модификации на определенные свойства эластомерных композиций: поверхностный и структурный. Поверхностный эффект, вследствие образования защитной полимерной пленки из СВМПЭ (рис. 1б), что привело к повышению износо- и маслостойких свойств. Структурный эффект проявляется за счет усиления взаимодействия в системе «каучук-полимер» на границе раздела фаз с образованием развитого переходного слоя в присутствии цеолита (рис. 1в), вследствие чего повысились упруго-прочностные, морозостойкие и релаксационные свойства композиций.



а



б



в

Электронные микрофотографии: а) поверхность резины на основе БНКС-18, б) поверхность модифицированной резины, в) переходной слой на границе раздела фаз «БНКС-18/СВМПЭ» $\times 9000$.

Литература:

1. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. - 224 с.

2. Краузе С. Полимерные смеси- М. :Мир, 1981. Т.1. С.26-144

Синтез нанокристаллического йодида цезия методом ультразвукового пиролиза аэрозолей

Шеберстов К.Ф.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ddd212@yandex.ru

Монокристаллы йодида цезия широко используются как в инфракрасной технике, так и для создания сцинтилляционных датчиков рентгеновского и гамма-излучения. Для увеличения световыхода сцинтилляционных датчиков йодид цезия часто активируют таллием, однако находит применение в этой области и неактивированный CsI, характеризующийся значительно более коротким, чем активированный, временем затухания сцинтилляции $\tau \sim 10$ нс. Получение йодида цезия в нанокристаллической форме могло бы открыть новые, до сих пор не исследованные возможности по управлению параметрами сцинтиллятора за счет квантово-размерных эффектов, влияния поверхностных состояний и уменьшения области локализации возбужденных носителей заряда. Однако в настоящее время эффективные методы синтеза наноразмерных ионных кристаллов практически отсутствуют. В связи с этим, основной целью данной работы был синтез нанокристаллического CsI методом пиролиза аэрозолей.

Для синтеза йодида цезия была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1. При включении ультразвука, над раствором требуемого состава образуется туман, который улетает вместе с потоком воздуха в печь, где после испарения растворителя из капель тумана образуются микросферы требуемого вещества, которые собираются на стеклянном фильтре. В ультразвуковой аппарат помещался раствор CsI в дистиллированной воде (50 моль на литр воды), температура горячей зоны варьировалась в интервале 550-650 °С с интервалом 50 °С.

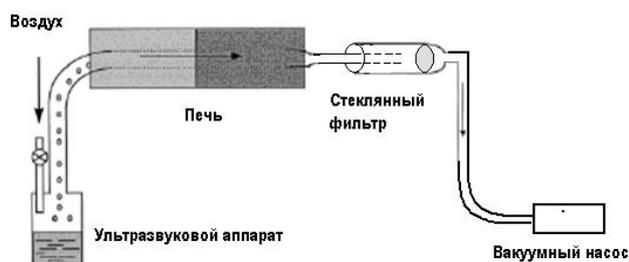


Рис 1. Схема установки для пиролиза аэрозолей.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В работе было показано, что размер и микроструктура частиц сильно зависят от температуры горячей зоны и концентрации раствора. Рентгенограммы всех образцов, полученных при температурах 550, 600 и 650 °С, соответствовали кристаллическому CsI. На основании полученных данных мы оценили средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера. Как и ожидалось, минимальный размер ОКР соответствовал образцу, полученному при температуре 550 °С (40 нм), тогда как максимальный размер ОКР соответствовал образцу, полученному при температуре 650 °С (60 нм). Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, частицы CsI имели сферическую форму. Внутри частицы оказались полыми, а оболочка имела сложную пористую структуру. Размер отдельных затемненных областей поверхности составлял в среднем около 50 нм, что в целом согласуется с результатами расчетов ОКР.

Таким образом, в работе был разработан метод синтеза сферических микрочастиц CsI путем пиролиза аэрозолей. Согласно полученным результатам, оптимальная температура горячей зоны составляет 600 °С. Предварительные результаты оптических измерений показывают, что синтезированные частицы CsI характеризуются сверхбыстрой сцинтилляцией.

Эффузивные и пирокластические горные породы Эквадора как перспективная сырьевая база производства строительных материалов

Шейченко М.С.¹, Строкова В.В.²

аспирант¹, д.т.н., профессор²

Белгородский Государственный Технологический Университет им. В.Г. Шухова

E-mail: shms2005@yandex.ru

В настоящее время во многих странах мира наблюдается интенсификация строительства различных инженерных сооружений, что вызывает необходимость расширения сырьевой базы строительных материалов. Данный вопрос актуален и для такой страны как Эквадор, которая расположена в экваториальной зоне западной части Южной Америки.

Территория Эквадора характеризуется высокой вулканической активностью, что предопределяет специфический состав используемого сырья для производства строительных материалов, так как большинство разрабатываемых месторождений расположено вблизи вулканов.

В большинстве случаев сырьем для производства строительных материалов являются горные породы эффузивного и пирокластического происхождения.

С целью повышения эффективности использования природного сырья при производстве строительных материалов, а также расширения сырьевой базы и областей использования строительных материалов Эквадора были проведены исследования состава и свойств горных пород месторождения Риоамба, расположенного в 30 км от вулкана Тунгурагуа в области Чимворазо.

В силу специфики состава и происхождения эффузивные горные породы Эквадора могут применяться не только при производстве крупного и мелкого заполнителя, но и в качестве добавки при получении композиционных вяжущих для широкого спектра строительных изделий, а так же производства природных стеновых и отделочных материалов. Исходя из состава продуктов вулканической деятельности, можно сделать вывод о перспективности их использования при производстве композиционных вяжущих в качестве активной минеральной добавки. Вулканический песок, учитывая его свойства, можно использовать в качестве заполнителя в тяжелый бетон, в качестве основного компонента мелкозернистого бетона. Зная, что данный песок активен, то его можно использовать для производства малоклинкерных вяжущих, где часть цемента (30–80 масс. %) может быть заменена вулканическим песком. Вулканический пепел можно использовать для производства пуццоланового цемента, для производства бесклинкерного вяжущего на основе пепла и извести. Так же пепел можно использовать как добавку для повышения водостойчивости строительных материалов.

При применении продуктов вулканической деятельности можно получить более дешевые и менее энергоемкие строительные материалы.

Литература

1. *Фидель Аугусто Новаретте Велос* Эффузивные породы Эквадора как сырье для производства строительных материалов / Фидель Аугусто Новаретте Велос, А.О. Лютенко // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. – 2007. – №6. – С. 33-36.
2. *Фидель Аугусто Новаретте Велос* Перспективы использования сырьевых ресурсов Эквадора в строительстве / Фидель Аугусто Новаретте Велос, В.В. Строкова // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. – 2007. – №5. – С. 27-29.
3. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 289с.

Синтез допированных наностержней оксида цинка

Шестаков М.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: grivennik@yandex.ru

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, люминесцентных материалов, светоизлучающих диодов. Протяженные или квазиодномерные наноструктуры на основе оксида цинка, в силу сочетания уникальных функциональных свойств, являются многообещающим материалом для нанoeлектроники.

В нашей работе был использован метод синтеза высокодисперсного оксида цинка из гидроксокарбоната цинка (ГКЦ) с использованием солевой матрицы NaCl (NaCl-Li₂CO₃), которая играет роль среды для роста наностержней и способствует их пространственному разделению. Такая синтетическая методика позволяет контролируемым образом проводить допирование наноматериалов различными элементами, что позволяет модифицировать их функциональные свойства. В частности, введение допирующих элементов оказывает влияние на оптические (Mn, Mn/Sn), магнитные (Fe,Cr), и транспортные (Li) свойства синтезированного оксидного материала, что делает такие материалы перспективными для применения в спинтронике. Химическая предыстория ГКЦ, состав солевой матрицы, условия помолы солевых смесей и режим высокотемпературной обработки играют ключевую роль в образовании, росте и морфологии наностержней ZnO.

С помощью данной методики можно получать как нанопорошки, так и наностержни оксида цинка. По данным РФА полученные наностержни являются однофазными. Электронная дифракция, полученная с отдельных наностержней, имеет точечную структуру. На микрофотографиях РЭМ и ПЭМ видно, что наностержни имеют гладкие боковые грани, длина наностержней составляет от 1 до 5 мкм, а диаметр от 30 до 90 нм. На спектре катодolumинесценции оксида цинка, допированного Fe, присутствует только один пик люминесценции в районе 380 нм. При допировании Sn происходит смещение основного пика в фиолетовый диапазон ~410 нм, также присутствует пик в зеленой зоне ~ 530 нм. Для наностержней ZnO, допированных Cr, наблюдается пик краевой люминесценции в районе ~400 нм, а также пик в зеленой зоне ~540 нм. В случае наностержней, допированных Mn, видно 2 пика: первый в УФ-диапазоне ~390 нм, а второй соответствует люминесценции в красной зоне ~ 590 нм.

С использованием синтезированных наностержней были изготовлены планарные структуры, для них планируется проведение измерений транспортных свойств.

Получение композиционного материала на основе гидроксиапатита и пирофасфата кальция.

Шехирев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: shekhirev@gmail.com

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция. Синтетический гидроксиапатит кальция (ГАП) – широко распространенный материал, применяемый в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря химическому и фазовому подобию ее неорганической составляющей.

В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала растущей костью. Регенерационный подход требует от современных биоматериалов прежде всего ускорения процесса срастания, замены имплантата новой костной тканью и остеостимулирующего действия материала имплантата.

Одним из известных способов повышения резорбируемости керамики является переход к химическому модифицированию гидроксиапатита. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к многофазным материалам, содержащим более растворимые фосфаты кальция по сравнению с ГАП. В данной работе использование пирофосфата кальция (ПФК) в качестве резорбируемой фазы керамики обусловлено несколькими причинами. Во-первых, растворимость ПФК в воде больше, нежели растворимость трикальцийфосфата (ТКФ). Во-вторых, исследования *in vitro* по культивированию фибробластов человека показали большую активность ПФК по сравнению с ТКФ.

Целью работы являлось получение керамического материала на основе ПФК и ГАП. Основными задачами стало: 1) исследование условий растворного синтеза на размер частиц брушита и монетита, 2) исследование термического поведения смеси ГАП/брушит.

Для управления свойствами керамического материала огромное значение имеет изучение микроструктуры получаемого композита. Одним из методов управления микроструктурой является варьирование размеров частиц в исходной смеси. В связи с этим в работе исследовано влияние условий растворного синтеза (концентрации растворов солей, температура, режим термообработки) на размер частиц пирофосфата кальция. Установлено, что применение быстрого нагрева позволяет снизить размер частиц ПФК с 5-10 мкм до 0.5 мкм.

При высоких температурах в смеси ПФК-ГАП протекает реакция с образованием ТКФ.



Кинетический контроль данной реакции позволит получать не только двухфазные материалы ГАП/ТКФ и ТКФ/ПФК, но и трехфазные материалы (ТКФ/ПФК/ГАП), скорость резорбции которых можно плавно изменять, варьируя соотношение фаз.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракты № 02.513.11.3159 и № 02.513.11.3160, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00576, 08-03-00836.

Синтез порошков фосфатов кальция для получения многофазной керамики

Ширяев М.А., Сафронова Т.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: shiryayev.michael@gmail.com

Получение и исследование биосовместимых материалов в качестве костных имплантатов – одна из важнейших задач, стоящих перед материаловедением. Необходимость таких научных порывов – это реальность сегодняшнего мира, в котором количество людей, нуждающихся в замене костной ткани, исчисляется сотнями тысяч каждый год. Здесь наука сталкивается с трудностями, многие из которых связаны с противоречивостью требований, выдвигаемых биоматериалам: такой материал должен проявлять биоактивность и в то же время обладать достаточными механическими характеристиками. Получение таких материалов – непростая задача, необходимы принципиально новые подходы, способные привести к ее решению. Один из них – синтез композиционных материалов с регулируемым уровнем биорезистивности-биорезорбируемости. В качестве биорезистивной фазы выступает гидроксиапатит. Биорезистивная фаза, которая должна растворяться в организме по мере нарастания кости, давая материал для ее образования, может быть представлена различными фосфатами, в частности, пирофосфатом кальция, получаемым разложением монетита. Влияние пирофосфата кальция практически не было изучено, хотя известно, что он обладает биорезорбируемостью, высокой биоактивностью и способен инициировать нарастание костной ткани.

Цель нашей работы – синтез порошков гидроксиапатита (ГАП) и монетита (прекурсора пирофосфата кальция) и исследование их свойств.

Порошки ГАП и монетита были получены из растворов хлорида кальция и гидрофосфата калия разных концентраций. Синтез ГАП проводили при $\text{pH} \sim 9-10$ (щелочность среды была обеспечена с помощью добавления гидроксида калия) при 60°C . Монетит синтезировали также из растворов хлорида кальция и гидрофосфата калия разных концентраций без регулирования pH при 80°C . Концентрацию исходных растворов варьировали от 0,25 до 1 моль/л.

С помощью РФА было показано, что порошки, как и ожидалось, состоят из основной фазы – ГАП или монетита. Также порошки содержат значительное количество сопутствующего продукта реакции KCl , адсорбированного на поверхности частиц фосфатов кальция. Этот факт в дальнейшем не может не сказаться на спекании керамики и на тех химических процессах, которые могут протекать при температуре обжига ($900 - 1000^\circ\text{C}$), которыми являются высокотемпературные превращения и взаимодействие исходных веществ.

В ходе работы было исследовано влияние температуры, концентраций и соотношения исходных растворов на такие важные характеристики порошков ГАП и монетита, как их выход, содержание сопутствующего продукта, размер частиц и насыпную плотность.

Работа была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракты № 02.513.11.3159 и № 02.513.11.3160, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00576, 08-03-00836.

Взаимодействие водорода с аморфными сплавами циркония

Ярополов Ю.Л.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: yaropolov@yandex.ru

Одним из возможных путей взаимодействия кристаллических интерметаллидов с водородом является реакция аморфизации. Процесс аморфизации представляет собой промежуточный этап при переходе от кристаллического гидрида ИМС к многофазному образцу, получающемуся в результате реакции гидрогенолиза (более выгодной с термодинамической точки зрения, но затрудненной при низких температурах). Причины и механизмы этого процесса до сих пор до конца не изучены. Было бы интересно подойти к проблеме с другой стороны, а именно исследовать процессы, происходящие в исходно аморфизированных сплавах металлов при их обработке водородом, тем более что существует ряд отличий от кристаллических ИМС в характере их взаимодействия с водородом. Полученные результаты, возможно, помогут прояснить механизмы процесса аморфизации.

Целью настоящей работы было исследование аморфных сплавов циркония и процесса их взаимодействия с водородом. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы составов $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$ и $Zr_{1-x}Be_x$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$).

Выбранные сплавы исследовались методами рентгеновской и нейтронной дифракции и калориметрическими методами. В результате этих исследований была доказана их аморфность и определены температурные интервалы протекания процессов кристаллизации сплавов.

Исследовано взаимодействие аморфного сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ с водородом при давлениях 35-2000 атм и температурах 20-450°C. Полученные продукты гидрирования изучены методами нейтронографии и рентгенографии. При обработке аморфного сплава $Zr_{70}Pd_{30}$ водородом происходит его диспропорционирование с образованием гидрида циркония и γ -гидрида палладия. При температуре 450°C и давлении 50 атм процесс диспропорционирования приводит к образованию мелкокристаллического гидрида циркония. При температуре 200-300°C и давлениях водорода выше 150 атм процесс диспропорционирования протекает медленно и приводит к образованию метастабильных продуктов: гидрида циркония в аморфном состоянии и γ -гидрида палладия.

Проведено исследование десорбции водорода из прогидрированных аморфных сплавов $Zr_{70}Pd_{30}H_x$. Определён температурный интервал десорбции водорода (~150-400°C), проведена оценка содержания водорода в этих образцах. Все сплавы после десорбции водорода исследовались также методом рентгеновской дифракции.

Проведены эксперименты по гидрированию сплавов $Zr_{1-x}Be_x$ при температурах 200-300°C и давлениях 50-2125 атм. Несмотря на наличие некоторых изменений на рентгенограммах сплавов после гидрирования, нельзя сделать окончательных выводов о поглощении водорода этими сплавами и составе образующихся продуктов.

Синтез стабильных коллоидных растворов сферических наночастиц диоксида церия в неполярных органических растворителях в обратный мицеллах АОТ
Ярошинская Н.В.

студентка

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: natasha1298@yandex.ru

Нанокристаллический CeO_2 является перспективным оксидным материалом, который находит широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств. Так, например, диоксид церия используется в составе защитных покрытий, поглощающих УФ-излучение, а также в сенсорных устройствах, позволяющих определять малые количества примесей в газовых смесях. Особый интерес вызывают каталитические свойства диоксида церия и твердых растворов на его основе.

К настоящему времени разработано значительное число методик синтеза нанодисперсного CeO_2 , большинство из которых основаны на реакциях, протекающих в растворах. На практике наиболее важным фактором при выборе способа синтеза CeO_2 оказывается возможность направленного варьирования размера получаемых частиц.

Целью данной работы являлось получение дезагрегированных сферических наночастиц CeO_2 заданного размера. Синтез проводился в обратных мицеллах сульфосукцината натрия (АОТ) в изооктане либо толуоле: мицеллярные растворы нитрата церия (III) и тетраметиламмонийгидроксида (ТМАГ) сливали и перемешивали на магнитной мешалке в течение двух часов. Полученный коллоидный раствор во всех случаях был прозрачным, в изооктане, как правило, при малых количествах нитрата церия бесцветным, в толуоле – желтым. Раствор остается стабильным в течение длительного времени (>года).

Были проведены эксперименты с варьированием количества нитрата церия, а также соотношения количеств воды и АОТ. Размер частиц и микроморфология образцов были изучены с помощью ПЭМ. Оказалось, что при изменении количества $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ размер частиц практически не менялся, в то время как увеличение ω ($\omega = \frac{V_{\text{воды}}}{V_{\text{АОТ}}}$) приводило к заметному увеличению размера частиц. Так, средний диаметр частиц, синтезированных в растворе с $\omega=2.5$, составлял примерно 1.2 нм, а в растворе с $\omega=10$ – 4.5 нм. Однако все образцы состояли из частиц с достаточно большим разбросом размеров.

Наночастицы были выделены из раствора осаждением с помощью ацетона, при этом в полученном образце содержались лишь наиболее крупные частицы, которые, кроме того, были склонны к агрегации. Похожие результаты были получены при осаждении концентрированной перекисью водорода, которая, как было отмечено в ряде работ, способна удалять молекулы АОТ с поверхности наночастиц.

Все образцы были проанализированы с помощью УФ-видимой спектроскопии, по полученным данным была определена ШЗЗ каждого образца, на основании которой были посчитаны диаметры частиц, достаточно точно коррелирующие с данными ПЭМ.

Также был предположительно получен твердый раствор диоксида циркония в CeO_2 . Мицеллярные растворы смеси нитрата церия (III) и цирконил-нитрата и ТМАГ как и прежде соединяли и перемешивали в течении двух часов. Затем полученный раствор помещался в автоклав и выдерживался 3 часа при 180°C . При обработке в автоклаве частицы образовывали крупные агрегаты (50-60 нм), склонные к самоорганизации в одномерные цепи. При добавлении перекиси агрегаты распадались на частицы размером 5-6 нм.