

Thermal conductivity reduction in Si/Ge core/shell nanowires

Crismari D.V.

Research assistant, Ph.D. candidate

Moldova State University, Faculty of Physics and Engineering, Chisinau, Republic of Moldova

E-mail: kryshmar@mail.ru

Controlled modification of the phonon energy spectra in nanostructures - referred to as the phonon engineering, has manifested itself as a powerful tool for the optimization of their electrical and thermal properties [1, 2]. The spatial confinement of phonons in nanostructures leads to the strong modification of their phonon energy spectra and density of states resulting in alteration of electrical or thermal properties [3, 4].

Within the considered Valence Force Field model all interatomic forces in the crystal lattice are divided into bond-stretched and bond-bending forces [5]. Our approach takes into account two-, three-, and four-particle interaction potentials: stretching, stretching-stretching, bending, stretching-bending and bending-bending. Within relaxation time approximation and taking into account one-dimensional density of states one can derive the thermal conductivity. We take into account two basic phonon scattering mechanisms in nanowires: three phonon Umklapp scattering and boundary scattering [6].

We developed a six-parameter Valence Force Field model for the description of phonon energies in core/shell nanowires with diamond crystal lattice [7]. Using Valence Force Field model and Boltzmann transport equation within the relaxation time approximation we calculated the phonon energy spectra and thermal conductivity in Si/Ge core/shell nanowires. We demonstrated that rise of Ge shell thickness from 1 ML to 5 ML decreases the room-temperature thermal conductivity by a factor of ~ 1.5 in comparison with homogeneous Si nanowire. This effect is explained by the strong reduction of phonon group velocities in core/shell nanowires due to the redistribution of phonon energy spectra and mixing of high-velocity phonons from silicon with low-velocity phonons from germanium.

Our results indicate that core/shell nanowires are good candidates for the efficient phonon engineering of their phonon and thermal properties.

The author acknowledges scientific supervisor Dr. D. Nika for useful discussions and research coordination. Author also acknowledges financial support from the Moldova State project no. 11.817.05.10F.

References

1. Balandin, A.A. Nanophonics: Phonon engineering in nanostructures and nanodevices // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005, Vol. 5, p. 1015.
2. Balandin, A.A. and Nika, D.L. Phononics in low-dimensions // *Materials Today*. 2012, Vol. 15, p. 190.
3. Balandin, A. and Wang, K.L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well // *Physical Review B*. 1998, Vol. 58, p. 1544.
4. Balandin, A. and Wang, K.L. Effect of phonon confinement on the thermoelectric figure of merit of quantum wells // *Journal of Applied Physics*. 1998, Vol. 84, p. 6149.
5. Tubino, R., Piseri, L., and Zerbi, G. Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn // *Journal of Chemical Physics*. 1972, Vol. 56, p. 1022.
6. Zou, J., Kotchetkov, D., Balandin, A.A., Florescu, D.I., and Pollak, F.H. Thermal conductivity of GaN films: Effects of impurities and dislocations // *Journal of Applied Physics*. 2002, Vol. 92, p. 2534.
7. Crismari, D.V. and Nika, D.L. Thermal Conductivity Reduction in Si/Ge Core/Shell Nanowires // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012, Vol. 7, p. 701.

Синтез наноструктурированных сложных оксидов методами «мягкой химии» с использованием в качестве прекурсоров протонированных слоистых титанатов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

Абдулаева Л.Д., Силуков О.И.

Студентка 2 курса магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

Санкт-Петербург, Российская Федерация

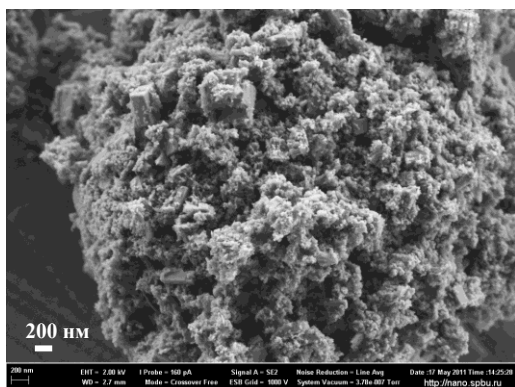
E-mail: Lilian_chem@mail.ru

Протонированные формы слоистых перовскитоподобных оксидов переходных металлов привлекают большое внимание многих исследователей из-за того, что они обладают целым рядом интересных и разнообразных свойств, таких как высокая ионная проводимость и фотокаталитическая активность. Эти соединения состоят из полианионных слоев оксидов переходных металлов, размерами порядка нм и протонов в межслоевом пространстве. Протонированные формы могут быть получены путем обработки исходного слоистого соединения, содержащего щелочной металл, кислотой. Такие протонированные соединения интересны также с точки зрения применения в качестве прекурсора для низкотемпературных реакций.

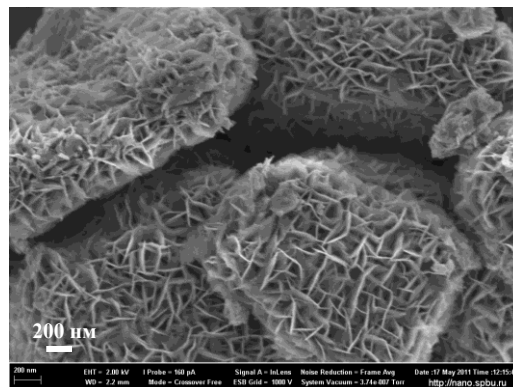
В представленной работе протонированные формы слоистых оксидов HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), относящиеся к слоистым перовскитоподобным фазам Раддлсдена-Поппера, были использованы в качестве прекурсоров для серии синтезов методами «мягкой химии». Все полученные соединения были охарактеризованы такими методами, как рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и синхронный термический анализ (СТА), которые были проведены для определения структуры, состава и стабильности синтезированных соединений.

Катион-дефицитный перовскит $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) был впервые получен выщелачиванием ионов Ln^{3+} из HLnTiO_4 в кислой среде. Полученные образцы не сохраняют морфологию исходного слоистого оксида HLnTiO_4 и состоят из сросшихся кристаллов неправильной формы размером менее 100 нм. Процесс кислотного выщелачивания катионов Ln^{3+} также наблюдается и для трехслойных перовскитоподобных оксидов $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в растворе кислот различных концентраций.

Расслоенные перовскитоподобные оксиды $(\text{VO})_x\text{H}_{1-2x}\text{LnTiO}_4$ и $(\text{VO})_x\text{H}_{2-2x}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) были впервые синтезированы в результате обработки HLnTiO_4 и $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ раствором VOSO_4 . Морфология расслоенных соединений существенно изменяется по сравнению с морфологией исходных соединений. VOSO_4 вызывает расслоение и самосборку частиц сложных оксидов. Частицы состоят из взаимосвязанных плоских кристаллитов с толщиной около 10 нм. Расслоенное соединение содержит значительное количество адсорбированных катионов VO^{2+} (более чем 15%), что подтверждается рентгеновским микроанализом.



**Катион-дефицитный перовскит
 $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$**



**Расслоенный
перовскитоподобный оксид**

Закономерности модифицирования поверхности УНТ полианилином (опыт лабораторного исследования)

Аносова И.В.

студентка

Тамбовский государственный технический университет

E-mail: anosowa_i_w@mail.ru

Перспективным направлением современной науки и технологии является создание наноструктурных материалов на основе проводящих полимеров и углеродных нанотрубок. Композиты на основе модифицированных полианилином УНТ могут найти широкое применение в электрохимических сенсорах, химических источниках тока, преобразователях солнечной энергии.

В данной работе исследованы процессы модифицирования полианилином поверхности углеродных нанотрубок серии «Таунит-М» и «Таунит-МД», синтезированных CVD-методом. В качестве окислительного реагента использовался персульфат аммония. Исследовалось влияние начального pH среды на закономерности и эффективность протекания процессов модифицирования УНТ полианилином.

По полученным экспериментальным данным изучалось изменение кислотности среды и температуры окислительной полимеризации анилина как без УНТ, так и на поверхности углеродных нанотрубок. В ходе реакций наблюдается понижение pH, т.к. их продуктом являются сильные кислоты. Характер изменения pH среды при окислительной полимеризации указывает на сложный характер происходящих сорбционных явлений. Введение в реакционную смесь в качестве темплата «Таунита-М», имеющего более высокую удельную поверхность, сильнее сказывается на протекании процесса, чем введение «Таунита-МД».

Анализ температурных профилей указывает на экзотермический характер процессов. В начале реакций имеется индукционный период. За ним следует участок резкого подъема температуры. При протекании окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ кислотность среды способствует более быстрому достижению максимума температур лишь в незначительной степени. Температурные профили реакций, протекающих на поверхности «Таунита-МД» при pH = 1 и pH = 2 практически совпадают.

Ускорение реакции может быть вызвано адсорбцией олигомерных фрагментов на поверхности УНТ. Еще одним фактором, влияющим на скорость реакции, является способность углеродных нанотрубок участвовать в передаче электронов от молекул восстановителя (анилина) к частицам окислителя (пероксисульфат-ионам) [1].

Различия во влиянии УНТ разной морфологии на протекание окислительной полимеризации обусловлены тем, что на поверхности «Таунита-М», обладающего более высокой удельной поверхностью, и количество активных центров реакции больше.

Литература

1. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchova M., Hradil J., Kovařova J., Prokeš J., Cieslar M., Hwang J.-Y., Chen K.-H., Sapurina I. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline.// Polymer, 2006, vol. 47, p. 5715-5723.

Изучение стабильности коллоидных растворов гексаферрита стронция

Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: anokhin.evgeny@gmail.com

Интерес к магнитным коллоидам высококоэрцитивных однодоменных наночастиц вызван существенными отличиями от обычных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц. Наночастицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеют сильно анизотропную пластинчатую форму и характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента. Это открывает перспективы применения таких жидкостей в медицине для направленной доставки лекарств, разрушения опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

Формирование стабильных коллоидов на основе магнитотвёрдых частиц осложнено тем, что такие частицы испытывают сильное взаимное притяжение вследствие магнитных сил, приводящее к быстрой агрегации. Для решения этой проблемы было предложено использовать изолированные друг от друга частицы, формирующиеся при кристаллизации боратных стёкол.

В работе были изготовлены стёкла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, изучены процессы их термической кристаллизации и особенности формирования наночастиц гексаферрита стронция. Далее частицы были выделены из боратной матрицы при одновременной стабилизации в водном коллоидном растворе.

По данным электронной микроскопии, коллоидные частицы имеют пластинчатую форму со средним диаметром от 30 нм до 200 нм в зависимости от условий синтеза. При этом средняя толщина пластинок составляет около 5 нм. По данным РФА, полученные магнитные частицы являются гексаферритом стронция. Магнитные измерения показали, что намагниченность насыщения наночастиц соответствует типичной для данных материалов, а коэрцитивная сила составляет 2500 – 5600 Э. Таким образом, полученные коллоиды содержат пластинчатые высококоэрцитивные наночастицы.

Стабильность полученных коллоидов гексаферрита стронция была исследована методом динамического светорассеяния в зависимости от различных факторов: показателя рН и ионной силы среды, морфологии и магнитных свойств частиц, а также концентрации. Показано, что частицы электростатически стабилизированы в водной среде при $\text{pH} = 2 - 5$ со значениями ξ -потенциала 40 – 60 мВ.

Также в работе изучены магнитные и магнито-оптические свойства коллоидов в постоянном и переменном магнитном поле. Коллоидные частицы обладают высокой чувствительностью к магнитному полю: кривые намагничивания достигают насыщения при напряженности поля менее 100 Э. Это происходит из-за того, что частицы гексаферрита имеют большой постоянный магнитный момент и способны свободно вращаться в растворе при приложении внешнего поля. Этим также обусловлены магнито-оптические свойства: оптическая плотность растворов зависит от направления приложенного магнитного поля.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00982.

**Синтез пилларированного монтмориллонита интеркаляцией «гигантских»
полигидроксикомплексов алюминия
Арбузников В.В, Нуралиев Б, Пугина А.А.**

*Аспирант, студент 3-го курса, студент магистратуры 2-курса
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия
E-mail: varbuznikov@gmail.com*

Получение новых полифункциональных наноматериалов на основе слоистых алюмосиликатных систем – актуальная задача материаловедения. Интеркаляцией полигидроксикомплексов металлов в межслоевое пространство монтмориллонита (ММ) синтезируют пилларированные материалы, обладающие уникальной слоисто-столбчатой структурой [2]. Наиболее крупными поликатионами, которые до настоящего времени использовали для интеркаляции ММ, являются ионы Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Al_{13}). Особые условия проведения гидролиза алюминия позволяют получить аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$ с предполагаемой формулой $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) [1].

Цель настоящей работы состояла в синтезе Al-пилларированного материала на основе ММ (выделен из бентонита Даш-Салахлинского месторождения, Азербайджан), интеркалированного «гигантскими» поликатионами.

Al_{30} получали двумя способами:

- 1) термической обработкой раствора, содержащего Al_{13} (способ А) [1];
- 2) увеличением pH раствора, содержащего Al_{13} , с pH=4,0 до pH=5,5-6 (способ Б).

Существование димеров Al_{30} в интеркалирующем растворе подтверждается данными флуоресцентного анализа [3]. Эффективность интеркаляции подтверждена методами фотометрии и малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Содержание алюминия в образцах составило: 572 (Al_{13}), 585 (Al_{30} , способ А) и 645 (Al_{30} , способ Б) мг/г глины. Интеркаляция поликатионами Al_{30} позволила существенно увеличить базальное расстояние ММ (d_{001}) по сравнению с интеркаляцией Al_{13} .

Пилларированные образцы получены прокалкой интеркалированного ММ при 300 и 500 °С. Установлено, что пилларная структура термически более устойчива в случае интеркаляции Al_{30} (способ Б) (Табл.1). Сшивка пилларов с силикатными слоями проанализирована по ИК-спектрам.

Таблица 1

Материал	Базальное расстояние, d_{001} , нм		
	100 °С	300 °С	500 °С
Исходный ММ	1,26	-	-
Al_{13}	1,63	1,60	-
Al_{30} (способ А)	1,88	1,69	-
Al_{30} (способ Б)	1,94	1,89	1,78

Литература

1. Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F. Al_{30} : A Giant Aluminum Polycation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2000, 39, No. 3. pp. 511-514.
2. Bergaya F., Aouad A., Tandalia T. Pillared clays and clay minerals. In: *Handbook of Clay Science* // Elsevier Ltd. 2006, V. 1, pp. 393–421.
3. Qian Zh. *et al.* Unusual visible luminescence of aluminium polyoxocations in aqueous solution // *Chem. Commun.*, 2011, 47, pp.12652–12654.

Композиты на основе графена и фуллеренов

Артюх А.А., Чернозатонский Л.А.

Аспирант
ИБХФ РАН

E-mail: anastasiia2000@mail.ru

Соединение фуллеренов C_{60} и графена является многообещающим, так как оно может обладать интересными электронными свойствами. Кроме этого, аномально высокая твердость фуллеритов вызывает большой интерес к исследованию их упругих свойств. Впервые интеркаляция графита модифицированными фуллеренами с калием была теоретически предсказана в 1994 году [1]. Однако только в 2009 году появились первые экспериментальные образцы оксида графита, интеркалированного фуллеренами [2]. Также недавно получен плотноупакованный монослой из C_{60} на графене [3].

В предлагаемой работе исследуются молекулярные и ковалентные соединения фуллеренов, лежащих на поверхности листа графена. Для них были вычислены энергии образования.

Все расчеты производились с помощью метода молекулярной динамики с использованием программы GULP [4]. Внутримолекулярное взаимодействие описывалось с помощью потенциала Бренера [5], межмолекулярное – Леннард-Джонса.

Исследования динамической стабильности молекулярных композитов с различным расположением фуллеренов (гексагональная и орторомбическая упаковки), проведенные молекулярно динамическим моделированием при 200, 260 (температура фазового перехода в фуллерите) и 300 К, показали, что структуры являются стабильными в выбранном диапазоне температур (при $T < 260$ фуллерены оказываются «замороженными» как в фуллерите).

Рассмотрены полимеризованные структуры с ковалентными графен-фуллерен и/или фуллерен-фуллерен связями, часть из которых оказались энергетически выгодными - фуллеренам энергетически выгодно полимеризоваться в виде цепочек с 2+2 циклоприсоединениями между собой из полученных молекулярных соединений. Отметим, что такие структуры по-видимому можно получить путем приложения давления, нагрева и обработки ультрафиолетом молекулярных структур.

Предложен новый класс квази-двумерных кристаллов из слоя C_{60} фуллеренов на графеновом листе. Рассмотренные структуры являются энергетически стабильными при нормальных условиях.

Литература

1. S.Saito, A.Oshiyama // Phys. Rev. B., V. 49 N. 24 p.17413-17419, 1994
2. M.Ishikawa, S. Kamiya, S. Yoshimitim M. Suzuki, D. Kuwahara, N. Sasaki, K. Miura // Journal of Nanomaterials, V.2010, 13, 2010
3. A. Hashimoto, H. Terasaki, A. Yamamoto, S. Tanaka // Diamond & Related Materials 2009, V. 18, N2, p.388–391
4. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul., 2003, v. 29, p.291-341.
5. Brenner D. W., // Phys. Rev. B, 1990, V. 42, p.9458-9471.

Получение нанодисперсных оксидов металлов в плазме СВЧ разряда

Афонин Денис Сергеевич

Аспирант

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: deniska62russ@mail.ru

Нанодисперсные оксиды металлов являются весьма перспективным материалом для получения катализаторов с заданными функциональными свойствами. К числу перспективных методов получения наноксидов можно отнести плазмохимический синтез, основанный на абляции наночастиц металлов из твердой или жидкой фазы в газообразную при внесении соответственно твердого сплава или раствора солей в зону плазменного факела. Наночастицы образуются вследствие столкновения атомов прекурсоров металлов друг с другом в процессе адиабатического расширения в газовой фазе [1,2].

Параметры процесса задаются выбором состава и расхода плазмообразующего газа (газовой смеси), скоростью закалки и временем проведения реакции. Актуальной задачей при получении наноксидов металлов является контроль элементного состава и структуры с целью создания активной части катализатора.

В результате проведенных исследований была разработана и изготовлена установка получения наноматериалов требуемой структуры. В ходе исследований было получено несколько структур типа ядро-оболочка на основе Fe-Ni/Fe-Co и сферических структур с развитой удельной поверхностью на основе Fe-Co-Ni с вытеснением на периферию элементов с большими атомными радиусами. Синтез проводился в плазме СВЧ разряда, в качестве плазмообразующих газов использовались Ar и CO₂. В результате разложения CO₂ плазма проявляла окислительный характер, о чем свидетельствует элементный анализ полученных наноматериалов. Спектральный анализ подтвердил наличие оксидов металлов состава FeO, Fe₂O₃, NiO, Co₂O₃.

В случае бинарной системы металлов размер получаемых наночастиц не превышал 50 нм, а при распылении триметаллических сплавов - не более 10 мкм. В последнем случае образовывались крупные (в несколько микрометров) сферические образования, состоящие из множества сплавленных между собой сфер малого диаметра размером не более 60 нм, что в свою очередь обеспечивает высокие показатели удельной поверхности.

В синтезированных наночастицах суммарная концентрация примесей, определяемых с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра, не превышала суммарную концентрацию примесей в предшественниках наночастиц. Это свидетельствует об отсутствии загрязнения другими элементами при синтезе наночастиц.

Проведенное исследование показало возможность получения наноксидов металлов с заданным элементным составом и требуемой структурой в плазме СВЧ разряда.

Дальнейшие исследования полученных наноматериалов дадут возможность разработки эффективных катализаторов с заданными функциональными свойствами для процессов нефтегазопереработки и нефтехимии.

Литература

1. Арапов К.А., Гушин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А. Получение наноструктурированных материалов в плазме сверхвысокочастотного разряда // Химия и технология топлив и масел, №6 - 2010.
2. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии, №76 (5) - 2007.

Синтез аэрогелей VO_x и создание катодов на их основе для литий-ионных аккумуляторов

Балахонов С.В., Старостин Л.Ю.

Аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

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

В последние годы усилия химиков-материаловедов всего мира были направлены на поиск новых материалов для высокопроизводительных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Эти химические источники тока (ХИТ) сейчас применяются в большинстве электронных устройств: мобильных телефонах, планшетных компьютерах, ноутбуках, навигаторах, игровых консолях и др. Кроме того, в настоящее время во всем мире (в первую очередь в США, Европе и Японии) активно развивается совершенно иная отрасль, где также требуются литий-ионные (и литий-воздушные) аккумуляторы – создание гибридных автомобилей и электромобилей. В данной области ЛИА хорошо подходят для запасаания и выделения электроэнергии, поскольку они могут быть легко адаптированы к условиям работы электромобиля. На сегодняшний день уже несколько мировых гигантов автомобилестроения представили свои концепты гибридных автомобилей.

Для разработки литий-ионного аккумулятора высокой емкости, мощности и плотности энергии одной из важнейших задач является поиск подходящего материала катода, от которого в большей степени будет зависеть производительность аккумулятора в целом. Помимо всех прочих, в качестве одного из вариантов такого материала рассматривается аэрогель состава VO_x. Это связано с несколькими причинами: во-первых, эти аэрогели обладают высокой емкостью (часто в несколько раз выше своих конкурентов); во-вторых, благодаря наличию большого количества микро- и мезопор, а также частицам с толщиной 10⁰–10² нм, снимаются кинетические ограничения процессов интеркаляции / деинтеркаляции Li⁺ (диффузия катионов лития происходит очень быстро благодаря тонким стенкам аэрогеля). В связи с этим, целью настоящей работы является совершенствование методик синтеза аэрогелей на основе оксидов ванадия и способов формования электродов для литий-ионных аккумуляторов.

Настоящая работа посвящена, во-первых, получению и исследованию аэрогелей VO_x в различных условиях методом сверхкритической сушки (СКС); а во-вторых – проблеме нанесения активного материала на сетку токосъемника с целью получения «плотного» контакта, сохраняющего стабильность в процессе сборки ячейки и дальнейшего циклирования.

В настоящей работе удалось визуально в режиме реального времени изучить процессы, происходящие непосредственно в сверхкритической камере при использовании СК-СО₂ – сжижение, переход в сверхкритическое состояние, кавитацию при стравливании и др. Данный подход позволил нам визуально контролировать процесс синтеза аэрогелей на каждой стадии. Также была применена методика СКС в органических растворителях (н-гептан, н-октан).

Фазовый состав полученных в настоящей работе аэрогелей описывается оксидами ванадия в различных степенях окисления (VO₂, V₆O₁₃, V₃O₇, V₂O₅). Морфология образцов представляет собой массивы вытянутых или планарных частиц толщиной ~5–200 нм с порами различного диаметра (2–1000 нм).

Кроме того, используемый экспериментальный комплекс позволил нам осуществить эксперименты по нанесению аэрогеля на сетку токосъемника в / из сверхкритической среды (в том числе, при помощи технологии RESS) с целью получения готового катода. Параллельно с этим в рамках настоящей работы отрабатывается традиционная методика формования электрода – doctor blade.

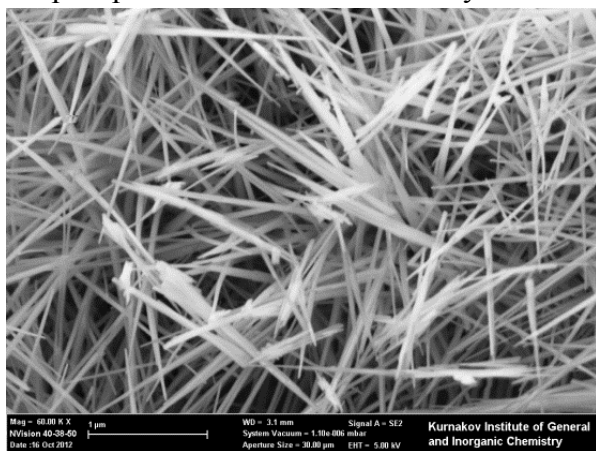
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31316-мол_а).

Синтез и изучение свойств нанокристаллического CuGeO_3 и твердых растворов замещения на его основе

Барулин Александр Владимирович

¹Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Спин-пайерлсовский эффект, известный для монокристаллов CuGeO_3 , заключается в переходе однородной цепочки спинов ионов Cu^{2+} в димеризованную. Эффект обуславливается одномерностью Cu-O подрешетки и слабым взаимодействием Cu-O цепочек с соседними. Нитевидные нанокристаллы германата меди представляют интерес как анизотропный материал с квазиодномерной морфологией, магнитные характеристики которого могут отличаться от магнитных характеристик крупных монокристаллических образцов. В настоящей работе получены нитевидные нанокристаллы CuGeO_3 с разным форм-фактором при помощи варьирования условий гидротермального синтеза и изучены их магнитные характеристики. Показано, что наностержни германата меди нестехиометричны по кислороду. Предположительно, нестехиометрия по кислороду является причиной подавления спин-пайерлсовского эффекта.



Разработаны методики допирования наностержней германата меди магнитными примесями (Ni^{2+} , Fe^{2+}) с целью направленного влияния на магнитную подсистему вещества и оптические свойства. Определенного и направленного изменения оптических свойств у допированных образцов не происходит.

Получены твердые растворы замещения составов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ($0 < x < 0,15$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$ ($0 < x < 0,04$). Замещение меди никелем приводит к появлению у вещества ожидаемых антиферромагнитных свойств. Одновременно, легирование влияет на морфологию частиц.

**Высокотемпературные протонные проводники на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$:
синтез и электрические свойства**

Баскакова Светлана Анатольевна, Белова Ксения Геннадьевна

Студент, аспирант

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина,

химический факультет, Екатеринбург, Россия

E-mail: baskakova.s.a@gmail.com

Феномен переноса протонов в твердом теле, когда водород не является структурной единицей соединения - это одно из интереснейших явлений. В связи с его изучением особое внимание уделяется исследованиям физико-химических свойств оксидных протонных проводников. К таким соединениям относятся двойные перовскиты со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке, в том числе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Модифицирование структуры данного соединения, а именно введение в анионную подрешетку иона с иной степенью окисления, может привести к изменению энергии связи «анион-водород», что в свою очередь скажется на подвижности протонов и величине протонной проводимости.

В настоящей работе были получены фазы на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ по механизму, предполагающему частичное замещение анионных вакансий кислорода на фтор: $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_\text{O}]_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 2.0$. Образцы были синтезированы по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры (800-1300°C) и многократных перетирациях в среде этилового спирта. Рентгенографически установлено, что все составы получены однофазными и характеризуются кубической структурой перовскита.

Методами термогравиметрии, масс- и ИК-спектроскопии проведено исследование процессов внедрения воды из газовой фазы в структуру образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$. Установлена концентрационная зависимость степени гидратации.

Исследование температурных зависимостей общей электропроводности проведено в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм).

На основании полученных результатов проанализировано влияние анионного допирования $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ на транспортные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_a

**Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и фотонных кристаллов
на их основе
Бахия Тамуна
Студент**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: crBakhia@list.ru; tamunabakhia94@gmail.com*

Исследование фотонных кристаллов за два последних десятилетия превратилось в одну из наиболее актуальных тем, ведь структуры фотонных кристаллов могут применяться в качестве элементной базы при создании новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, высокоэффективных светодиодов.

Нами были получены пленочные фотонные кристаллы опалового типа на основе коллоидных частиц диоксида кремния. Синтез частиц SiO₂ проводился одностадийным и многостадийным методами Штобера.

При использовании обычного (одностадийного) метода Штобера получение частиц с дисперсностью лучшей, чем 4-5%, является очень сложной задачей для размеров частиц менее 300 nm. Однако существует многостадийная модификация метода, позволяющая проводить синтез частиц заданного размера, используя многоступенчатое их доразрачивание. Для улучшения адсорбционных свойств нано- и микрочастиц SiO₂ хорошим способом их синтеза является метод гидролиза ТЭОС в присутствии аминокислот, который обеспечивает получение развитой поверхности частиц. Указанный метод позволяет получать частицы с узким распределением их по размеру для диаметров менее 100 нм. Применительно к данной модификации метода нами были определены условия синтеза сферических частиц SiO₂ со средним диаметром 200-400 нм и относительным стандартным отклонением ~5%. Пленки фотонных кристаллов опалового типа изготавливались методом вертикального осаждения.

Результаты оптических измерений демонстрируют наличие стоп-зон. Их положение хорошо согласуется с модифицированным законом Брэгга-Вульфа. С целью варьирования оптического контраста и увеличения прозрачности материала были изготовлены также композиционные пленки опал-фоторезист.

Литература

1. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Kudrenko E.A. and Emelchenko G.A. Mechanism of formation and nanostructure of Stober silica particles // *Nanotechnology* 22 (2011) 275718.
2. Marlow F., Muldarisnur, Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Opals: status and prospects // *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6212-6233.
3. Toshiyuki Yokoi, Yasuhiro Sakamoto, Osamu Terasaki, Yoshihiro Kubota, Tatsuya Okubo, and Takashi Tatsumi. Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids // *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13664-13665.
4. Werner Stober, Arthur Fink, Ernst Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *Journal of Colloid and interface science* 26 (1968) 62-69.
5. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Наноструктура частиц диоксида кремния, полученных многоступенчатым методом Штобера-Финка-Бона // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2. № 4. с. 373-384

Полидисперсная перлитовая смесь для эффективных теплоизоляционных материалов

Башлыкова К.А.¹

студентка 5-го курса

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия

E-mail: bashl-kseniya@yandex.ru

В настоящее время в строительстве возросла потребность в экологически чистых, высокоэффективных негорючих теплоизоляционных материалах. К таким перспективным композитам относятся теплоизоляционные материалы с использованием вспученного перлитового песка на различных связующих, определяющих их свойства и области применения.

Известно, что теплообменные характеристики перлитовых материалов определяются гранулометрическим составом вспученного перлитового песка, структурой его зерен и материала и его влажностными свойствами.

Изменяя гранулометрический состав вспученного перлитового песка, можно направленно регулировать среднюю плотность и прочность изделий на его основе. Лучший наполнитель будет характеризоваться наименьшей межзерновой пустотностью при минимальной поверхности частиц наполнителя.

С целью получения высокоплотной смеси на основе вспученного перлитового песка и отхода его производства – перлитовой пыли произведен расчет зернового состава (по методике профессора А.Н. Хархардина, БГТУ им. В.Г. Шухова) и оптимизирована ее гранулометрия.

Гранулометрический анализ показал, что наполнитель разработанного состава имеет полимодальное распределение частиц по сравнению с обычным наполнителем, имеющим один ярко выраженный пик в области крупных частиц.

Плотность упаковки частиц в полидисперсной смеси крупнозернистого материала получена на основе отношения диаметров частиц в точках максимума содержания соответствующих размеров на кривой анализа гранулометрического состава (зафиксировано два максимума в точках $d_1 = 0,63$ (0,8874) и $d_2 = 0,16$ (0,2117)).

Из общего вида распределения частиц по размерам по результатам отсева вспученного перлитового песка выделен класс системы $m = 2$. При наличии максимумов на кривых просеивания можно определить плотную упаковку наиболее крупной фракции (фракция 0,63).

Данный метод является впервые обоснованным для определения плотности упаковки частиц (η_1) в полидисперсных смесях.

Установлено, что для получения высокоплотной бинарной смеси второй мелкой полидисперсной смеси потребуется 10...12,5 %.

С использованием полидисперсной перлитовой смеси на основе вспученного перлитового песка и отхода его производства, получены эффективные теплоизоляционные материалы на различных связующих с высокими эксплуатационными свойствами

¹ Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов.

Одностадийный синтез легированных Ga пленок PbTe на Si-подложках

Беленко С.В., Тореев А.С.

Аспирант

ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет

Химический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: belenko-sv08@yandex.ru

В настоящее время узкозонные полупроводниковые соединения халькогенидов свинца и твердые растворы на их основе относятся к наиболее перспективным материалам, предназначенным для производства систем инфракрасной (ИК) оптоэлектроники [1]. Направленный синтез легированных галлием пленок теллурида свинца остается важной задачей полупроводникового материаловедения, поскольку изучение физико-химических свойств таких гетероструктур актуально не только для решения прикладных задач, но имеет также большое значение с точки зрения фундаментальной науки.

На основании математического описания процессов, происходящих в реакционной камере с участием двух и трех компонентов, разработаны оптимальные режимы одностадийного метода синтеза, позволяющие выращивать образцы $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$ с минимальным отклонением количественного состава от прогнозируемого.

При сопоставлении данных о содержании Ga в насыщенном паре над расплавами Ga_xPb_{1-x} и составе выращенных пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$ установлено, что процесс синтеза образцов в реакционной камере модифицированного метода «горячей стенки» протекает в термодинамически неравновесных условиях и характеризуется более интенсивным массопереносом Ga от источника пара к поверхности растущей пленки. Кроме того, было найдено, что присутствие паров теллура в реакционной камере увеличивает степень отклонения от равновесных условий. Максимальные значения коэффициента K_2 :

$$K_2 = \frac{z_{Ga}}{x_{Ga}^V},$$

где z_{Ga} – концентрация галлия в синтезированных пленках $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$, x_{Ga}^V – содержание галлия в насыщенном паре над расплавами Ga_xPb_{1-x} , были установлены для образцов $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$, выращенных при минимальных значениях величин парциальных давлений компонентов, а также для исходного расплава $Ga_{0,70}Pb_{0,30}$.

При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных о составе синтезированных пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$ установлено, что реальный состав образцов, синтезированных при помощи одностадийного метода характеризуется практически полным совпадением с ожидаемыми результатами (Таблица 1).

Таблица 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для тройных пленок $Pb_{1-z}Ga_zTe_{1\pm\delta}$

Температура расплава T , К	Состав расплава	Парциальное давление Ga p_{Ga} , Па	Интегральное давление P_{int} , Па	Предсказанное значение z_{Ga}^* в пленке	Экспериментально установленное значение z_{Ga}
1023 ± 3 К	$Ga_{0,15}Pb_{0,85}$	0,0007328	2,255653	0,0011	$0,0010 \pm 0,0005$
	$Ga_{0,95}Pb_{0,05}$	0,001	0,202604	0,0127	$0,0132 \pm 0,0005$
1103 ± 3 К	$Ga_{0,15}Pb_{0,85}$	0,00634	10,5588	0,0020	$0,0016 \pm 0,0005$
	$Ga_{0,95}Pb_{0,05}$	0,00955	0,83397	0,0195	$0,0207 \pm 0,0005$
1153 ± 3 К	$Ga_{0,15}Pb_{0,85}$	0,02178	24,84606	0,0025	$0,0021 \pm 0,0005$
	$Ga_{0,95}Pb_{0,05}$	0,03327	1,78077	0,0284	$0,0298 \pm 0,0005$

Литература

1. The deviation from a stoichiometry and the amphoteric behavior of Ga in PbTe/Si films /A.M. Samoylov, S.V. Belenko [et all.] // Journal of Crystal Growth. - 2012. - Vol. 351. - P. 149-154.

Синтез и исследование свойств Ag/TiO₂ подложек для поверхностно – усиленной Рамановской спектроскопии

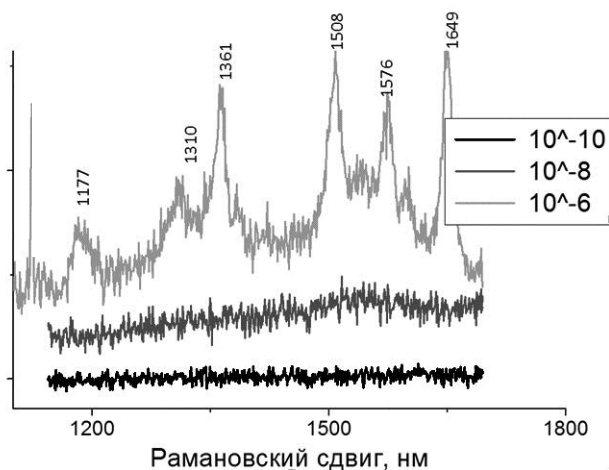
Белич Н.А.

Студент 2-го курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

nicolaynin@gmail.com

В настоящий момент одним из наиболее распространённых методов анализа строения вещества является Рамановская спектроскопия. Область её применения может быть существенно расширена за счёт использования усиления рамановского сигнала вещества, находящегося вблизи поверхности наночастицы благородного металла (так называемая поверхностно – усиленная Рамановская спектроскопия). Существуют два подхода для использования этого метода: съёмка смеси аналита с коллоидным раствором наночастиц металла, либо использование островковой металлической пленки в качестве ГКР-активной подложки. Для ряда задач второй метод имеет значительные преимущества перед коллоидными растворами, однако технологии создания соответствующих подложек ещё не разработаны. Целью данной работы является создание активной подложки для поверхностно – усиленной Рамановской спектроскопии на основе наночастиц серебра и пористого TiO₂.



Гидротермальной обработкой аморфного геля TiO₂·nH₂O был получен нанокристаллический диоксид титана (анатаз), который далее смешивался с глицерином и наносился на алундовую пластину. После удаления глицерина подложка была модифицирована наночастицами серебра методом термического разложения аэрозоля [Ag(NH₃)₂]OH. На рисунке представлены рамановские спектры родамина 6G, полученные на подложке с содержанием серебра около 10 ат. % Ag. Предел обнаружения красителя составил 10⁻⁸

моль/л. Установлено, что оптимальная концентрация серебра на поверхности подложки составляет 0.2-10 ат.% Ag.

**Квантовомеханическое описание упорядочения структуры мембран
анодного оксида алюминия**

Берекчиян М.В., Петухов Д.И., Никитин Н.В.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: mikhail.berekchiyan@yandex.ru

Анодный оксид алюминия, обладающий рядом уникальных свойств: низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размеру, возможность контроля параметров структуры в зависимости от условий анодирования, широко применяется на сегодня в качестве темплатного материала или при создании мембран. Исследовано множество факторов, влияющих на его структуру: напряжение и температура анодирования, состав электролита. Однако до сих пор до конца не изучены природа и механизм упорядочения пор. В связи с этим целью данной работы было создание квантовомеханической модели, которая могла бы объяснить упорядочение пористой структуры в гексагональную сетку, а также позволила бы предсказывать условия, при которых это упорядочение происходит.

Данная работа состоит из двух частей: теоретической и экспериментальной. В основу теоретических расчётов положены квантовомеханические законы – поведение протонов, под действием которых происходит растворение оксида и формирование его структуры, можно описывать с помощью волновой функции, спектр напряжений, при которых наблюдается упорядочение структуры, дискретен, что может соответствовать некоторым уровням энергии. Поэтому для описания процессов была предложена теория, выведенная из фундаментального уравнения Шредингера. Идея заключается в объединении факторов, влияющих на образование пор и упорядочение структуры: кислотности среды, электрического поля и температуры электролита, от которой зависят кислотность раствора и энергетические эффекты реакций. Согласно теории поведение протонов, растворяющих оксид, определяется приложенным напряжением. Принимая пору за потенциальную яму и решая уравнение Шредингера, полученное согласно принятым предположениям, получаем квантовые уровни и, следовательно, набор напряжений, при которых происходит упорядочение. То есть формирование поры удаётся описать, исходя из условий эксперимента. При этом если условия анодирования соответствуют определённому квантовому уровню, то решение (то есть параметры структуры) должно быть аналогичным для всех пор рассматриваемого образца. А это и есть проявление упорядочения структуры. Если же условия окисления не соответствуют найденным квантовым уровням, то параметры пор могут заметно различаться (упорядочение не происходит), и тогда уместно говорить лишь о среднем значении искомых величин. Для описания процессов, происходящих при медленном повышении напряжения («жёсткое» окисление), была использована теория возмущений, позволяющая учитывать плавное изменение условий анодирования. Экспериментальная часть заключалась в синтезе мембран и сравнении их параметров с данными, полученными теоретически. Анодное окисление алюминия проводилось при различных напряжениях, использованных при расчётах. Структура мембран была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии.

В результате удалось предложить модель, описывающую процесс упорядочения структуры и позволяющую оценивать параметры мембраны, в зависимости от условий анодирования. Показано, почему упорядочение наблюдается при конкретном наборе напряжений, при которых проводится окисление. Предсказанные параметры структуры мембран для образцов, полученных в режимах как «мягкого», так и «жёсткого» окисления, соответствуют экспериментальным данным.

Экспресс-ячейка для оптимизации параметров модификации наностержней золота.

Бескоровайный Александр Васильевич

аспирант

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Химико-технологический факультет, Москва, Россия.*

E-mail: beskorovayniyav@mail.ru

Наночастицы золота, благодаря уникальным оптическим свойствам, получили широкое распространение в медицине для доставки генов, визуализации клеток, фототермальной терапии, а также в качестве биосенсоров. Модификация поверхности наночастиц золота после синтеза является необходимой процедурой для их дальнейшего использования в медицине, диагностике, а также для их электрофоретического разделения, при этом большое влияние на биосовместимость, стабильность и качество разделения оказывают полнота замены одного поверхностно-активного агента на другой и плотность прививки функциональных групп. В настоящей работе нами был предложен новый экспресс-метод определения полноты протекания модификации на основе гель-электрофореза. Данный подход был продемонстрирован на примере оптимизации pH и концентрации модифицирующего агента для пяти различных модификаторов.

В качестве агентов для модификации поверхности нами были выбраны тиол-содержащие кислоты различной структуры (меркаптоуксусная и меркаптобензойная кислоты, полиэтиленгликоль с тиол- и карбоксильными группами, полиэтиленгликоль-дисульфид с карбоксильными группами), поскольку такие вещества присутствуют в растворе как в нейтральной, так и в заряженной форме, и их реакционная активность существенно зависит от pH среды. Для определения оптимальных параметров модификации была проведена серия опытов по модифицированию поверхности наночастиц золота различными модификаторами при разных pH и концентрации ПАВ.

Для определения полноты модификации нами была использована модифицированная ячейка для горизонтального гель-электрофореза. Перед загрузкой ячеек образцы выдерживались в ведущем буфере для придания молекулам на поверхности наночастиц одинаковой конформации, после чего наночастицы концентрировали центрифугированием и помещали в лунки в агарозном геле. После проведения электрофореза оценивали величину электрофоретической подвижности наночастиц и однородность фронта наночастиц.

Для ПЭГ дисульфида и меркаптоуксусной кислоты наибольшая плотность и однородность прививки стабилизирующих агентов наблюдались при щелочных pH (>9). ПЭГ с молекулярной массой 3000 имеет максимум плотности прививки при pH 8-9, в то время как ПЭГ с ММ 5000 является более слабой кислотой и хорошо модифицируется при pH 6-8. Наибольший удельный заряд достигается для ПЭГ 3000, что связано как с высокой плотностью прививки, так и с малым гидродинамическим радиусом. Отмечено, что для каждого из исследованных стабилизаторов модификация в буфере протекает лучше, чем при его отсутствии.

В результате экспериментов было выявлено, что оптимальная концентрация модификатора различна для разных ПАВ. Для полиэтиленгликоля с ММ 5000, ММ 3000 и меркаптоуксусной кислоты плотность прививки молекул повышается в относительно концентрированных растворах (0,01-0,001 М), в то время как для меркаптобензойной кислоты и полиэтиленгликоль-дисульфида предпочтительна модификация разбавленными растворами (10^{-3} - 10^{-5} М).

Исследование радиального распределения элементов в составных сплавах методам LIBS

Бессонов Д.А.¹, Сурменко Е.Л.², Соколова Т.Н.³, Попов И.А.⁴

¹ магистрант каф. ПБС СГТУ им. Гагарина Ю.А.

² доцент каф. ЭМС СГТУ им. Гагарина Ю.А.

³ заведующая УИЛ ЛТТ СГТУ им. Гагарина Ю.А.

⁴ аспирант каф. ЭМС СГТУ им. Гагарина Ю.А.

*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Факультет электронной техники и приборостроения, г.Саратов, Российская Федерация
E-mail: pribor-t@mail.ru*

В работе представлен метод анализа объемного распределения элементов в сплавах, поставляемых для изготовления электронных приборов. Рассмотрены образцы сплава НММц 38-2В (отожженный и неотожженный) на радиальное распределение марганца и примесей. Распределение материалов исследовалось методом лазерной эмиссионной спектроскопии (LIBS).

Для изготовления приборов электронной промышленности требуются материалы особо высокого качества [1,86]. Одним из наиболее часто используемых материалов является сплав НММц 38-2В. При производстве узлов и деталей приборов из данного сплава критическим параметром является содержание и пространственное распределение марганца в поставленном материале. Нами было исследовано объёмное распределение марганца в двух цилиндрических образцах данного материала методом LIBS [2,37]. Один из них был отожжен, второй был в состоянии поставки.

Для исследования образцы материала были предварительно отшлифованы и очищены перед анализом.

Анализ производился следующим образом: был произведен замер интенсивности линий марганца в центре образца, затем произведен ряд замеров с шагом в 700 мкм от центра в сторону края образца по прямой линии. Конечный замер был произведен с боковой поверхности образца.

Т.к. наибольший интерес при изготовлении электронных приборов имеют крайние внешние поверхности материала, то второй метод анализа материала на радиальное распределение элемента производился следующим образом: произведен замер в центре образца, затем серия замеров с шагом в 5 мм от центра в сторону края по прямой, и у самого края образца было сделано несколько замеров с измененным до 400 мкм шагом.

В ходе проведенных опытов были получены результаты, показывающие, что в образце сплава НММц 38-2В в отожженном и исходном состоянии распределение марганца различается не существенно, однако, в отожженном образце содержание марганца в целом ниже.

Литература:

1. Забелин, А. М. Лазерные технологии машиностроения / Забелин А. М., Оришич А. М., Чирков А. М. // Новосибирск: НГУ, 2004. - 142 с.

2. Использование лазерной эмиссионной спектроскопии для анализа распределения химических элементов в лазерных сварных швах / Сурменко Е.Л., Попов И.А., Соколова Т.Н. // Известия высших учебных заведений. Приборостроение, 2011. - Т. 54, № 2. - С. 37-41.

Получение и свойства пленок на основе силикатных матриц, допированных органическими люминофорами

Бобров А.В., Марфин Ю.С., Румянцев Е.В.

студент; сотрудник, к.х.н.; сотрудник, к.х.н., доцент

*ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

E-mail: umarfin@gmail.com

Золь-гель технология – один из простых и эффективных способов получения функциональных материалов на основе неорганических полимерных матриц с включенными в полимерную структуру органическими люминофорами. Такие материалы могут быть использованы для замены жидкофазных систем на твердотельные аналоги. Как правило, подобные материалы представляют собой окрашенные тонкие пленки или блоки. Использование золь-гель метода позволяет за счет изменения условий синтеза и формирования пленки в достаточно широких пределах изменять структурные и функционально значимые характеристики получаемых гибридных материалов. Для получения материалов с функцией оптического преобразователя важны однородность матрицы, гомогенность распределения хромофора в ее объеме, а также сохранение его практически полезных спектральных и люминесцентных характеристик.

В работе получены тонкие пленки на основе оксида кремния, представляющие собой гибридные материалы, содержащие органические люминофоры – борфторидные комплексы дипирролилметенов, кумарин 6, родамин 6G – интенсивно окрашенные и флуоресцирующие органические соединения. Прекурсором служил тетраэтоксисилан (ТЭОС), гидролиз которого осуществляли в кислой среде. Проведен анализ влияния условий синтеза и введения различных добавок (соотношение реагентов и растворителя, введение высококипящих растворителей, время проведения реакции) и условий получения пленок (подготовка подложки, использование метода налива пленки или центрифугирования, условия отсушивания и обработки полученного материала) на структурно-морфологические и спектральные характеристики материалов.

Количество растворителя оказывает значительное влияние на однородность пленки. По результатам исследования установлен оптимальный состав. Введение высококипящих растворителей (диметилформаида, диметилсульфоксида) и отсушивание пленки при повышенных температурах приводит к нарушению однородности материала. Растрескивание материала значительно уменьшается при нанесении материала на подложку методом центрифугирования. При получении пленок методом налива оптимальным объемом нанесения реакционной смеси является 0.006 мл на 1 см² подложки. Для синтезированных образцов гибридных материалов определены спектральные характеристики в сравнении с растворами в органических растворителях. Установлено, что кислотный характер реакционной смеси приводит к изменению спектральных характеристик иммобилизованных люминофоров. Тем не менее, в ряде случаев спектральные изменения носят обратимый характер и могут быть устранены последующей обработкой пленок электронодонорными реагентами.

Выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», соглашение № 14.132.21.1448.

Природные алюмосиликаты как сырье для получения ячеистых геополимеров

Бондарева Е.Н., Кожухова Н.И., Жерновский И.В.

студент, аспирант, доц. канд. г.-м. наук

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г.Шухова,

Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия

E-mail: zaya_595@mail.ru

Бурное развитие малоэтажного строительства определило появление новых материалов. Особое место среди них занимает ячеистый бетон (пенобетон, газосиликат, ячеистый газобетон).

Самое широкое распространение получили ячеистые бетоны на основе портландцемента. Получение клинкера – это сложный и энергоемкий процесс, требующий больших капитальных и эксплуатационных затрат [1]. Кроме того, производство цемента сопровождается выбросами CO_2 и пыли, что отрицательно сказывается на состоянии окружающей среды.

На сегодняшний день требуется внедрение нового вида материала, способного заменить, а со временем и вытеснить цемент с рынка строительных материалов. Проблемы дороговизны, энергоемкости и экологичности производства вяжущих веществ решаются применением алюмосиликатных вяжущих щелочной активации, называемых геополимерами.

В данной работе исследовалась возможность получения газобетона, на основе перлитового сырья. Был проведен эксперимент, целью которого было выявление степени дисперсности сырья на характеристики полученного ячеистого бетона. В ходе эксперимента использовался перлит Мухор-Талинского месторождения, затворяемый щелочным активатором с применением газообразователя в определенных соотношениях. Алюмосиликатный компонент подвергался механической активации, затем исследовалась удельная поверхность частиц перлита со временем (рис. 1).

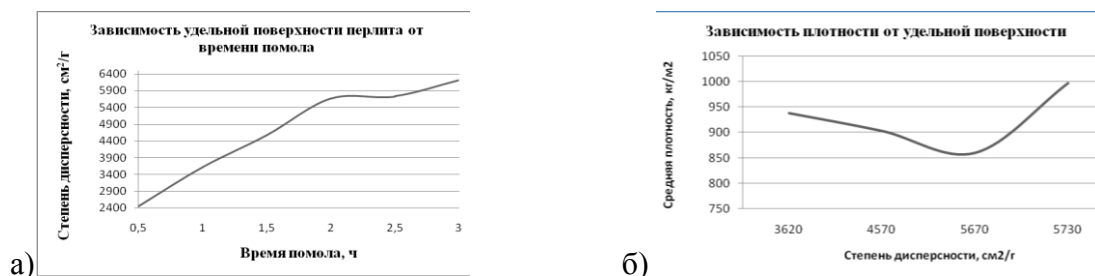


Рисунок 1 – а) зависимость степени дисперсности перлита от времени помола; б) зависимость средней плотности от степени дисперсности перлита

Из графика 1а видно, что с 0,5 ч до 2 ч наблюдается повышение удельной поверхности перлита на 57%, затем наблюдается незначительное повышение степени дисперсности. На основании данных, приведенных на рис. 1б можно сказать, что плотность газобетона сначала снижается, а затем резко увеличивается при увеличении дисперсности алюмосиликатного компонента. Следует отметить, что прочностные показатели экспериментальных образцов находятся в диапазоне 1 МПа – 3,1 МПа, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 25485-89 для ячеистых бетонов.

Литература

1. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. М.: Высшая школа. 1978.

Работа выполнена при финансовой поддержке рамках Гранта Президента РФ МК–6170.2013.8

Исследование фотокаталитических свойств и интеркаляции воды в слоистых оксидах $MNdTa_2O_7$ ($M=H, Li, Na, K, Rb, Cs$).

Буровихина А.А., Числов М.В., Родионов И.А

Магистрант, вед. инженер, к.х.н., ассистент;

Санкт-Петербургский государственный университет,

химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alenka.chem@gmail.com

Сочетание способности к интеркаляции и наличие полупроводниковых свойств у многих слоистых оксидов привело к интенсивному исследованию фотокаталитических процессов с их участием. Интеркаляция воды в межслоевое пространство сложных перовскитоподобных слоистых оксидов рассматривается как один из факторов, влияющих на их фотокаталитические свойства.

В задачи работы входил синтез сложных слоистых оксидов $MNdTa_2O_7$ ($M=H, Li, Na, K, Rb, Cs$), и исследование их интеркаляционных и фотокаталитических свойств.

Соединения $RbNdTa_2O_7$ и $CsNdTa_2O_7$ были получены по керамической технологии при атмосферном давлении воздуха при температуре $850^\circ C$ в течение 10 часов и затем еще 11 часов при температуре $1100^\circ C$. Поскольку сложные оксиды $LiNdTa_2O_7$, $NaNdTa_2O_7$ и $KNdTa_2O_7$ невозможно получить по керамической технологии, их синтез осуществлялся по реакции ионного обмена катионов Rb^+ в соединении $RbNdTa_2O_7$ на катионы Li^+ , Na^+ и K^+ под действием расплавов соответствующих нитратов. Получение твердой кислоты $HNdTa_2O_7$ производили путем обработки $CsNdTa_2O_7$ 1М раствором HCl . Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа.

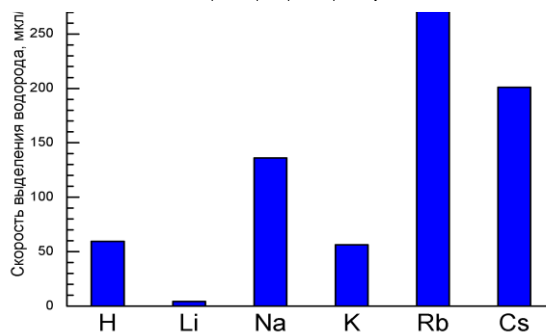
Возможность интеркаляции воды в межслоевое пространство определяли методом термогравиметрии с последующим рентгенофазовым анализом. Вещество, интеркалирующее в межслоевое пространство, идентифицировалось методом масс-спектрологии. Была установлена возможность интеркаляции воды в соединения $NaNdTa_2O_7$ и $HNdTa_2O_7$. Состав установленных интеркалятов и температурный интервал устойчивости представлены в табл.1.

Таблица 1. Состав и температура существования интеркалятов $NaNdTa_2O_7$ и $HNdTa_2O_7$.

Температурный интервал устойчивости	Химическая формула
$< 65^\circ C$	$NaNdTa_2O_7 \cdot 1,35H_2O$
$105-125^\circ C$	$NaNdTa_2O_7 \cdot 0,60H_2O$
$> 165^\circ C$	$NaNdTa_2O_7$
$< 75^\circ C$	$HNdTa_2O_7 \cdot 0,84H_2O$
$150-160^\circ C$	$HNdTa_2O_7 \cdot 0,40H_2O$
$> 270^\circ C$	$HNdTa_2O_7$

Фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода для синтезированных соединений определяли путем облучения их суспензий в 0,1% водном растворе изопропилового спирта ртутной лампой в реакторе внешнего облучения. Количество выделившегося водорода фиксировали методом газовой хроматографии. Кинетические кривые выделения водорода имеют постоянный угол наклона в течение всего эксперимента. Было обнаружено, что скорость выделения водорода изменяется в ряду щелочных металлов немонотонно и убывает в ряду $Rb > Cs > Na > H > K > Li$ (рис.1)

Рис. 1 Зависимость скорости выделения водорода от катиона в межслоевом пространстве $MNdTa_2O_7$ ($M=H, Li, Na, K, Rb, Cs$).



**Синтез и исследование тонкопленочных мультиферроиков
со структурой LuFe₂O₄**

Бурунова Наталья Алексеевна

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: Natalja4@yandex.ru

Соединение LuFe₂O₄ совмещает в себе магнитное и электронное упорядочение (сегнетоэлектрик, (T_c=350 K) ферримагнетик (T_c=240 K)), и является мультиферроиком. Благодаря этому данные соединения могут найти широкое применение в СВЧ, сенсорной технике и спинтронных устройствах хранения информации.

Соединения LuFe₂O₄ объемной фазе устойчивы в узком интервале температур и давлений кислорода, но, благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, могут быть получены в виде тонких пленок, стабильных в значительно более широком PO₂-T интервале. Цель данной работы состоит в подборе оптимальных условий синтеза: выбор материала подложки, параметров нанесения пленок, температуры отжига пленок, выбор гетерогенной смеси для достижения нужных значений парциального давления кислорода. Синтез тонкопленочных образцов включая образцы с замещением части железа на Mn и дальнейшее изучение их физико-химических свойств.

Для достижения указанной цели в качестве основного метода синтеза образцов был выбран метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Синтез проводился в два этапа: на первом этапе происходило осаждение тонких пленок системы Fe-Lu-O с соотношением Fe:Lu = 2:1 при температуре 600°C. В ходе второго этапа, полученные пленки отжигали в условиях термодинамической стабильности LuFe₂O₄: температура 800-900°C, P(O₂) = 10⁻¹²-10⁻¹⁴ атм. Давление кислорода при отжиге задавали, используя гетерогенную смесь Fe/FeO, нагретую до определенной (900°C) температуры. Фазовый состав контролировали методом рентгеновской дифракции, элементный состав — методом рентгено-локального спектрального микроанализа. С помощью электронной сканирующей микроскопии определена морфология поверхности пленок.

Благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, удалось получить тонкие пленки состава LuFe₂O₄ на подложке ZrO₂(Y₂O₃) (111), что было установлено методом рентгено-фазового анализа. Так же было установлено, что кристаллизация аморфных пленок происходит при температурах выше 800°C.

Одностадийный способ получения теплоизоляционного стеклокомпозита на основе пеностекла с защитно-декоративным покрытием по лицевой поверхности
Вайсера Сергей Сергеевич

аспирант

*Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
институт строительного материаловедения и техноферной безопасности,
Белгород, Россия*

E-mail: vaisera_sergei@mail.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений в строительной индустрии является разработка ресурсосберегающей технологии новых строительных стеклокомпозиционных материалов, способных эффективно выполнять свои функции по сбережению энергетических ресурсов, затрачиваемых на создание и поддержание необходимого температурного режима внутри помещения. Повышенные требования к тепловой изоляции зданий ставят перед технологами и проектировщиками новые задачи по повышению теплозащитных свойств материалов, применяемых в строительстве.

Приемлемым способом реконструкции существующих и строительства новых зданий может служить утепление ограждающих конструкций с внешней стороны высокоэффективными теплоизоляционными материалами. Большинство из используемых в настоящее время утеплителей при монтаже на наружной поверхности ограждающих конструкций требуют нанесения на их поверхность дополнительных защитных и декоративных слоев (отделка поверхности защитно-декоративными штукатурными растворами, облицовка керамической плиткой и т.д.), которые увеличивают стоимость 1 м^2 изолируемой поверхности до 1,5–2,5 тыс. руб. Большое разнообразие предлагаемых фасадных систем из-за нетехнологичности и высокой стоимости отделочных работ при монтаже теплоизоляции не позволяют их широко использовать в строительстве. Из всех известных теплоизоляционных материалов наиболее целесообразным для использования в России является пеностекло – материал, обладающий комплексом уникальных свойств, удовлетворяющих самым высоким нормативным требованиям. Но единственным минусом в применении пеностекла является его стоимость от 8–12 тыс. руб./ м^3 или 800–1200 руб./ м^2 . При оштукатуривании или облицовке плиткой цена 1 м^2 такой изоляции возрастает в 1,5–2 раза.

Целью данной работы является сокращение энергозатрат при производстве высокоэффективного теплоизоляционного стеклокомпозита на основе пеностекла, а, следовательно, и его себестоимости. Альтернативой является одностадийный способ получения стеклокомпозита с защитно-декоративным покрытием, способным защитить пеностекло (основу композита) от атмосферных воздействий, а также сохранить или улучшить архитектурно-художественный облик здания.

Результаты эксперимента: Получен одностадийным способом стеклокомпозит со сплошной остеклованной поверхностью, т.е. имеющий защитный слой светло-серого цвета, что выгодно отличает в плане снижения энергозатрат разработанную технологию от двухстадийной технологии получения стеклокомпозита. Выходные данные стеклокомпозита: плотность 176 кг/м^3 , прочность на сжатие 6,24 МПа, прочность на изгиб на 2,16 МПа, теплопроводность 0,05–0,06 Вт/м·К, водопоглощение < 5%.

Декоративный эффект покрытия достигается за счет введения в состав пеностекла красящих пигментов.

Литература

1. Пучка О.В., Минько Н.И. Пеностекло. Научные основы и технология: Учебное пособие. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 162 с.
2. Пучка О.В. Новый композиционный теплоизоляционный материал на основе пеностекла с покрытием на лицевой поверхности / О. В. Пучка, А. А. Кузьменко, М. Н. Степанова // Известия вузов. Строительство. – 2007. – №11. – С. 53–55.

Кристаллизация неорганических солей в электрическом поле

Вальнюкова А.С, Туева К.С.

Студент

Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия

E-mail: nastya711@bk.ru

Получение материалов с заданными свойствами, воспроизводимыми характеристиками, однородных по размеру и морфологическому составу является одной из важнейших задач современного материаловедения. Ранее [1, 2] был предложен способ выращивания в слабом бесконтактном электрическом поле монодисперсных нитевидных кристаллов азида серебра с минимальным содержанием дефектов, с заданной реакционной способностью. Настоящая работа посвящена изучению возможности использования запатентованного способа выращивания кристаллов в электрическом поле [1] для широкого круга неорганических солей (бромиды и хлориды серебра, натрия, калия; азиды свинца, таллия).

Как показали результаты экспериментальных исследований, кристаллы, выращенные в электрическом поле, не имеют видимых в оптический микроскоп объемных дефектов, оптически прозрачны, обладают совершенной огранкой. Дисперсионный анализ образцов, полученных путем кристаллизации в электрическом поле, показал стремление к однотипности структурных форм (коэффициент вариации - $15\div 30\%$ в зависимости от напряженности поля при кристаллизации).

Установлена возможность управления размерами кристаллов изменением напряженности бесконтактного электрического поля (напряженность поля варьировали в интервале $100\div 10^{-4}$ В/м). Использование предлагаемого способа выращивания кристаллов позволило получать образцы с пониженным содержанием дефектов (отмечено значительное уменьшение: более 50%, количественного содержания основных примесей, определяемых рентгенофлуоресцентным и эмиссионным спектральными методами анализа; уменьшение в три раза количества дислокаций в кристаллах азидов металлов). Установлены и стабилизированы основные факторы, влияющие на процесс кристаллизации данных материалов в электрическом поле (величина напряженности, время обработки). Обнаружено влияние слабого бесконтактного электрического поля на скорость и время начала процесса кристаллизации. Экспериментально доказано (на примере монокристаллов бромида и азида серебра) влияние электрического поля не только на процесс возникновения центров кристаллизации, но и на формирование кристаллообразований. По-видимому, действие слабого бесконтактного электрического поля связано со структурными изменениями в системе в период возникновения центров кристаллизации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристаллизация в электрическом поле позволяет получать монодисперсные кристаллы неорганических солей заданных размеров с минимальным содержанием дефектов. Возможность моделирования дефектной структуры кристаллов неорганических солей предложенным в работе способом позволит управлять их реакционной способностью путем направленного изменения концентрации именно тех дефектов, к которым в наибольшей степени чувствительны реакции, протекающие в этих материалах после энергетического воздействия.

Литература

1. Газенаур, Е.Г. Способ получения нитевидных кристаллов азида серебра. / Патент 2404296 Российская федерация / Е.Г. Газенаур, Н.М. Федорова, Л.В. Кузьмина, В.И. Крашенинин; 20.11.10, Бюл.№32. - 9 с.
2. Крашенинин, В.И. Способы управления стабильностью азида серебра / В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур и др. // Ползуновский Вестник. 2009. - №3. - С. 48-51.

Композиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – ПММА с контролируемой толщиной диэлектрических барьеров.

Васильев Александр Витальевич

Ассистент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

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

Со времени открытия магниторезистивного эффекта было обнаружено довольно много материалов, которые проявляли те или иные виды магниторезистивного эффекта. Среди них выделяются манганиты лантана-стронция (LSMO), благодаря эффекту колоссального магнитосопротивления (КМС). Оно наиболее сильно проявляется при температурах близких к температуре Кюри (вплоть до 360К), что дает возможность использования манганита в различных магниточувствительных датчиках [1]. Если же зерна манганита разделены диэлектрическими прослойками толщиной несколько нанометров, в образцах проявляется и туннельное магнитосопротивление (ТМС). В случае данной работы такой прослойкой между зернами манганита служат различные полимеры. Варьируя соотношения манганита лантана-стронция и полимера в композите можно варьировать и толщину диэлектрической прослойки.

Синтез композита состоял из двух стадий: получение субмикро- или наночастиц манганита лантана-стронция и собственно приготовление композита с полимером. Синтез частиц проводился золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовались $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, этиленгликоль. Сначала приготавливался раствор солей в стехиометрическом соотношении, после чего к нему добавлялся этиленгликоль и выпаривалась вода, что приводило к образованию смолы. Полученную смолу содержащую соли лантана, марганца и стронция подвергали термообработке, при этом образовывались субмикро- и наночастицы манганита лантана-стронция. После чего путем «растворения» частиц LSMO в мономере и последующей полимеризацией или же путем «растворения» частиц LSMO в расплаве/растворе полимера и последующим высушиванием приготавливались композиты LSMO – полимер.

По данным РФА в полученных золь-гель методом образцах преобладает фаза манганита лантана-стронция. Частицы, по данным расчета по методу Ритвельда, имеют размеры около 60 нм, однако данные РЭМ говорят о том, что при относительно высоких температурах (1000 °С) происходит сильное спекание наночастиц. Результаты измерений методом магнитометрии для ряда образцов манганита лантана-стронция с температурами термообработки 500 °С и 1000 °С показали, что намагниченность насыщения резко возрастает с ростом температуры, что связано с увеличением выхода LSMO. Методом горячего прессования при 170 °С были получены композиты LSMO – ПММА с массовой долей манганита от 30 до 90 масс. %. Величина туннельного магнитосопротивления растет по мере увеличения содержания ПММА композита до определенной критической доли, наибольшее значение ТМС -10,5 %, соответствующий доле ПММА 50 % в случае манганита, полученного термообработкой при 1000°С.

Литература

1. L.I. Balcells, R. Enrich, J. Mora, A. Calleja, J. Fontcuberta, X. Obradors, Manganese perovskites: Thick-film based position sensors fabrication // Appl. Phys. Lett. 1996, 69, с 1486

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31074.

Структурные исследования полимер - силикатных композитов на основе политетрафторэтилена и вермикулита

Васильева Федора Дмитриевна

Магистрант

Северо - Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Биолого - географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: Dorush21@mail.ru

Целью работы является исследование влияния нанощпинели магния и воздействия СВЧ поля на свойства ПКМ на основе ПТФЭ и вермикулита.

Задачи:

- исследование комплексного влияния нанощпинели магния и вермикулита на физико-механические и триботехнические характеристики ПТФЭ;
- исследование воздействия СВЧ на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ, модифицированного вермикулитом;
- исследование структуры ПКМ методами ИК - спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа.

Рассмотрены перспективы использования слоистых силикатов для получения нанокompозитов на основе политетрафторэтилена. Во-первых, получаемые из них наночастицы однородны по размерам и имеют хлопьевидную форму, что может способствовать повышению механических свойств нанокompозитов, а во-вторых, исходный материал является достаточно легкодоступным [1].

Выбраны способы модификации наполнителей для улучшения совместимости с полимерной матрицей, включающие: механоактивацию вермикулита в планетарной мельнице и последующим добавлением нанощпинели магния; обработка композитов на основе ПТФЭ и вермикулита в СВЧ.

Для создания полимер-слоистых композитов триботехнического назначения показана эффективность и перспективность использования дополнительной модификации слоистых силикатов нанодисперсными соединениями шпинели магния и объемная обработка композиционной смеси в поле сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных колебаний. Разработанные композиты характеризуются более высокими прочностными и триботехническими свойствами.

Результаты ИК-спектров ПКМ подтверждают образование солей карбоновых кислот и возможную сшивку отдельных фрагментов макромолекул путем образования эфирных группировок, наблюдающихся в области спектров $1200-1300\text{ см}^{-1}$ [2].

Рентгенографический анализ показал, что в результате модификации ПТФЭ вермикулитом, формируется частично интеркалированный полимер-силикатный нанокompозит.

Анализ результатов термодинамических исследований ПКМ показывает, что при введении наполнителей повышаются термодинамические параметры и степень кристалличности системы. Наиболее высокой степенью кристалличности обладает композит, модифицированный вермикулитом 4,5 мас.% и НШ 0,5 мас.%. Именно данный композит характеризуется наиболее оптимальным комплексом высоких эксплуатационных показателей.

Литература

1. А.А. Охлопкова, О.А. Адрианова, С.Н. Попов. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. - 224с.
2. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм. // Рос.хим.ж. 2008.№3. С.139-146.

Транспортные свойства мембран на основе полибензоксазинонида

Веремейчик К.Ю., Пулялина А.Ю., Тойкка А.М.

Студент, ассистент (к.х.н.), профессор (д.х.н.)

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Химический факультет,
Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: k.veremeychik@gmail.com

В последние десятилетия мембранные методы являются одними из наиболее динамично развиваемых областей промышленности ввиду высокой эффективности разделения жидких и газовых смесей, а также безотходности и экологической чистоты процессов. Однако новые технологические задачи требуют разработки и детального изучения новых мембранных материалов.

Целью настоящей работы является создание мембран на основе нового термостабильного полимера - полибензоксазинонида (ПБОЗИ), а также его формовочного полимера – полиамидокислоты, и изучение их разделительных свойств. ПБОЗИ имеет полиароматическую структуру с включенными имидными циклами, что обеспечивает хорошую пленкообразующую способность, высокую механическую прочность и устойчивость по отношению к агрессивным средам. Это определяет возможность их дальнейшего изучения как мембранных материалов.

Для детального анализа транспортных свойств были проведены исследования по изучению структурных особенностей и физико-химических свойств мембран. Для оценки состава мембран и плотности упаковки макромолекул был проведен термогравиметрический анализ и рассчитана доля свободного объема в структуре мембран на основании данных по плотности. Для изучения транспорта молекул жидкостей через полимерные пленки были проведены сорбционные эксперименты в разделяемых жидкостях. Были построены кинетические кривые сорбции/десорбции и рассчитаны коэффициенты диффузии, а также определены степень сорбции и параметры взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса.

Разделительные свойства мембран были протестированы методом первапорации (или испарения через полимерную мембрану) на лабораторной установке с эффективной площадью мембраны 14.8 см². Толщина исследуемых мембран варьировалась от 20 до 40 мкм. В качестве разделяемых смесей были выбраны водно-органические смеси ввиду высокой промышленной значимости разделения данных компонентов. Установлено, что в процессах первапорации мембраны на основе ПБОЗИ были селективны по отношению к воде, то есть при первапорации пропускали преимущественно воду. Это определяется большей величиной сорбции и высокой диффузионной способностью молекул воды по сравнению с молекулами спирта.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант № 12-03-00522 и 12-03-33155), а также СПбГУ за исследовательский грант (рег. № 12.0.105.2010 (01201052803)).

Влияние изовалентного замещения $V^{+5} \rightarrow Nb^{+5}$ на электрические свойства $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Ветлугина Анна Юрьевна, Белова Ксения Геннадьевна

Студент (магистр), аспирант

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Екатеринбург, Россия

E-mail: anka_nuta@mail.ru

В настоящее время в связи с активным развитием водородной энергетики существует необходимость поиска высокопроводящих протонных электролитов. Среди таких соединений большой интерес представляют фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного внедрения воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости. К таким фазам, например, относятся двойные перовскиты состава $A_4B_2V'_2O_{11}[V_O]_1$ (где А, В –щелочноземельный элемент, В' – Nb или Ta, V_O – структурная вакансия кислорода), для которых концентрацией вакансий кислорода составляет 8.33 %.

Ранее на кафедре неорганической химии УрФУ были начаты исследования твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}V_xO_{11}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Исследования показали, что электропроводность допированных образцов значительно возрастает по сравнению с $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, это обстоятельство стимулировало дальнейшие исследования.

Термогравиметрические и масс-спектроскопические исследования показали, что все составы способны к поглощению воды из газовой фазы. Изучена концентрационная зависимость степени гидратации твердых растворов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}V_xO_{11}$. По результатам ИК-спектроскопии доказано, что основной формой кислородно-водородных группировок, образующихся в процессе внедрения воды, являются энергетически неэквивалентные OH^- -группы. Обсуждены места предпочтительного расположения OH^- -групп.

Проведены исследования общей электропроводности как функция температуры и pO_2 в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $pH_2O=10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $pH_2O=0.02$ атм). Показано, при температурах ниже $600^\circ C$ во влажной атмосфере электропроводность возрастает по сравнению со значениями в сухой атмосфере, что обусловлено появлением протонного переноса.

Проведены расчеты и анализ концентрационных зависимостей парциальных проводимостей, выявлены закономерности влияния природы связи В-О на кислородно-ионный и протонный транспорт.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-31234мол_а.

Структурные особенности природного углеродсодержащего альфа-кварца (лидита) и их влияние на тепловые и сорбционные свойства

Виноградов Николай Викторович

магистрант I г/о

Кыргызско-Российский Славянский университет им.Б.Н.Ельцина, Естественно-технический факультет, Бишкек, Кыргызстан

e-mail: olga_knu@rambler.ru

К приоритетам развития науки относятся энерго- и ресурсосберегающие технологии, создание и использование новых материалов в промышленности. Природный лидит, представляющий собой оксид кремния, содержащий 0,7-4% углерода, обладает необычными тепловыми, механическими и сорбционными свойствами. При производстве лидитовых огнеупорных блоков и кирпичей остаются отходы производства в виде крошки и пыли, которым необходимо найти полезное применение и таким образом решить проблему утилизации отходов.

Залежи лидита в мире огромны – только в Кыргызстане они исчисляются миллиардами тонн. Лидит может быть использован в качестве сырья для экологически чистых безотжиговых технологий получения высококачественных огнеупоров, в качестве химически стойкого материала, сохраняющего структуру и свойства в агрессивных средах (кислоты, щёлочи и др.) [1]. Работа по изучению полиморфных превращений, происходящих в лидите, с изменением температуры показала, что наличие углерода приводит к необычным физико-химическим свойствам лидита. Исследования шли в направлении изучения влияния углерода на структуру строения лидита и поверхностные свойства крошки и порошка. Использование лидитов значительно удешевит процесс изготовления огнеупоров, химически стойких материалов, фильтров, на основе местного сырья при полном безотходном использовании добываемого минерала и сведению к минимуму экологического воздействия.

В результате микронзондового анализа установлено, что углерод распределяется в лидите в молекулярном виде, а также концентрируется в форме зерен или гнезд между слоями оксида кремния. Активность поверхности неравномерна по сколу, так как обмен с солями металлов происходит в областях скола лидита избирательно.

Для исследования распределения углерода методом электронной микроскопии, особенно при наличии в образце углеродных конгломератов, изображение отконтрастировано путем получения карбидных фаз на основе железа, прогревом образца лидита в среде аргона с напыленной пленкой железа при 950⁰ С. Подобную методику можно применять и для других материалов содержащих свободный углерод.

Исследование теплоемкости лидита позволило сделать вывод о наличии в нем аморфной фазы, которая существенно влияет на свойства этого минерала и объясняет наряду с наличием углерода те аномально низкие коэффициенты термического расширения и сглаживание фазовых переходов, присущих лидиту.

Исследование возможности применения лидитовой крошки в качестве фильтрующих элементов для воды показало, что лидитовые фильтры с фракцией 0,5-0,8 мм более эффективны, чем обычные кварцевые. Они имеют способность более эффективно поглощать ионы вредных металлов, даже без использования коагулянтов. Это объясняется наличием на поверхности лидитовой крошки включений углерода, который изменяет поверхностно-сорбционные свойства и благоприятствует сорбции ионов.

Литература

1. Виноградов Н.В. и др. Патент №1410 от 30.11.2011 на изобретение «Применение лидита в качестве химически стойкого материала».

Золь – гель синтез нанокристаллических золь диоксида титана и их взаимодействие с текстильными волокнами.

Виноградов В.В., Виноградов А.В.

сотрудники, к.х.н.

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

vvv@isc-ras.ru

В современном материаловедении активно развиваются подходы по синтезу гибридных текстильных волокон, модифицированных различными наночастицами оксидов металлов, в частности оксидами титана, кремния и алюминия. Такие гибридные материалы приобретают новые свойства: фотокаталитическая активность, УФ – защита, антимикробные свойства, электропроводность, грязе – и маслоотталкивающие, самоочищающиеся свойства. В настоящее время, наночастицы диоксида титана все чаще используются для обесцвечивания пятен на поверхности волокон ткани. Среди широкого спектра возможного практического применения основной трудностью, при создании гибридных материалов, является отсутствие прочных связей между наночастицами диоксида титана и полимером, что приводит к ухудшению свойств в процессе эксплуатации.

В данной работе авторами развивается способ прививания наночастиц кристаллического диоксида титана к хлопчатобумажным материалам за счет использования сшивающих агентов – интермедиатов и полиэфирным тканям за счет сорастворимой технологии для увеличения смачиваемости синтетического волокна.

Нанокристаллический диоксид титана был получен методом низкотемпературного золь – гель синтеза. В водной среде с использованием различных кислот выращены различные кристаллические модификации диоксида титана в виде наностержней и сферических наночастиц. Связывание частиц диоксида титана с поверхностью хлопкового волокна происходило с помощью сшивающего агента – 1,2,3,4 бутан тетракарбоновой кислоты. Для равномерного нанесения наночастиц диоксида титана на поверхность полиэфирного волокна была разработана технология с использованием сорастворителя. Первоначально гидрозоль смешивали с избытком изопропилового спирта, а затем с хлороформом. Полученную устойчивую коллоидную систему использовали в качестве пропитывающего раствора.

Фотоактивность материалов оценивали по кинетике разложения модельного красителя Родамина Б. Было установлено, что волокна, обработанные модифицированным диоксидом титана, проявляют ярко выраженные самоочищающиеся свойства уже после 5 минут облучения, и способны их сохранять даже после 10 циклов стирки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538-р_центр_а.

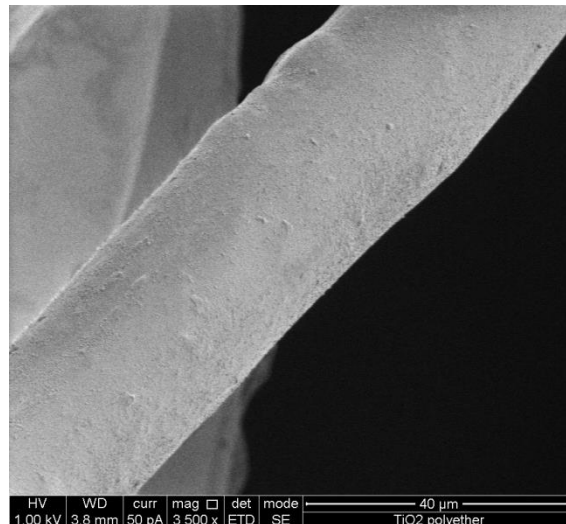


Рисунок 1. SEM изображение полиэфирного волокна, модифицированного диоксидом титана

**Исследование и получение многокомпонентных катодных материалов для
Li-ion аккумуляторов**

Воронов Всеволод Андреевич

Аспирант

Московский государственный университет тонких химических технологий

имени М.В. Ломоносова,

факультет химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники,

Москва, Россия

E-mail: voronovvs89@gmail.com

За последние два столетия многие удобства для жизни были получены благодаря открытиям и эксплуатации ископаемого топлива. Но резервы нефти, угля и природного газа сформировались за несколько сотен миллионов лет, а мы находимся на пути полного израсходования этих невозобновляемых источников энергии в течение нескольких сотен лет. Очевидно, что срочно требуются научно-технологические решения, чтобы предотвратить надвигающийся энергетический кризис грандиозных масштабов.

Решением этой проблемы может стать использование возобновляемых источников энергии, в виде литий-ионных аккумуляторов. Но существует ряд проблем, которые не позволяют данным аккумуляторам занять место невозобновляемых источников энергии, так как по электрохимическим характеристикам они еще не имеют достаточной энергии или жизненный цикл.

В последнее время $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ [1] материалы широко используются в качестве катодных в литий-ионных аккумуляторах. Причем, являются хорошей альтернативой аккумуляторов с LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 электроактивными материалами, так как обладает более высокой электрохимической емкостью (270 мА·ч/г и более), а также низкой стоимостью и токсичностью.

Данные материалы в основном получают методом соосаждения, твердофазным синтезом, золь-гель и криохимическим методами. Однако, недостатки этих методов: высокотемпературная обработка ($T=700-950^\circ\text{C}$), продолжительный процесс.

В настоящей работе представлен оригинальный метод получения $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ материалов внедрением солевых прекурсоров в полимерную матрицу с дальнейшим отжигом при $T < 600^\circ\text{C}$, а так же добавлялись оксид графена и графен для улучшения емкостных характеристик.

Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). А так же были сняты электрохимические характеристики электродных ячеек, в которых на катод наносили полученный материал, а анодом являлся графит, при рабочих напряжениях 2,0 – 4,8В.

Данный метод позволил получить многокомпонентные материалы с контролируемыми размерами частиц, высокими емкостными характеристиками и продолжительным жизненным циклом, который может конкурировать на нынешнем рынке.

Литература

1. HA Lopez, S Venkatachalam - US Patent App. 12 / 869,976, 2010

Физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ и гидрофобизованного цеолита

Гаврильева А.А.¹, Спиридонов А.М.², Охлопкова Т.А.²

Студент¹, аспирант²

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,
биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: enslaver_alina@mail.ru

В полимерных композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) из-за его практического отсутствия химического сродства с поверхностью наполнителя и, следовательно, смачиваемости полимером частиц наполнителя, усиливающий эффект наполнителей незначителен. Одним из перспективных направлений созданий функциональных композитов на основе полимеров является предварительная модификация наполнителя поверхностно-активными веществами.

В связи с этим **целью** данной работы является разработка композиционного материала с улучшенными триботехническими характеристиками на основе СВМПЭ с использованием цеолита, обработанного поверхностно-активным веществом – цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ).

Объектами исследования являлись сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки Ticona GUR 4120, природный цеолит месторождения Республики Саха (Якутия) (с. Кемпендяй) в качестве модифицирующего агента полимерной матрицы. В качестве поверхностно-активного вещества - цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ).

Подготовка цеолита заключалась в предварительном прокаливании при температуре 300°C и механоактивации в планетарной мельнице АГО-2 в течении 2 мин (режим 1200 об/мин) для достижения высокой дисперсности наполнителя и перевода его в метастабильное состояние. Далее цеолит обработали раствором цетилтриметиламмония бромида в дистиллированной воде с последующей сушкой и диспергированием. Оптимальная концентрация ЦТАБ была определена методом нанесения капли на парафиновую подложку.

Физико-механические свойства полимерных материалов и композитов характеризовали разрушающим напряжением при растяжении, относительным удлинением до разрыва при растяжении, с применением стандартных методик. Проведены структурные исследования нанокомпозитов СВМПЭ с нанонаполнителями дифракционными и микроскопическими методами, ИК-спектральным анализом.

При введении наномодификатора зарегистрировано улучшение физико-механических свойств до 33% по сравнению с ненаполненным полимером. Износостойкость композитов с гидрофобизированным цеолитом при концентрациях ниже 2 мас. % показывают улучшение триботехнических свойств в 2,5 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ.

Исследования структуры показывают повышение адгезии наполнителя с полимерной матрицей. Предварительная модификация цеолита ЦТАБ способствовало улучшению смачиваемости силиката полимерной матрицей. В результате более эффективного адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз достаточно высокие прочностные и деформационные характеристики сохранены и при повышенных содержаниях наполнителей.

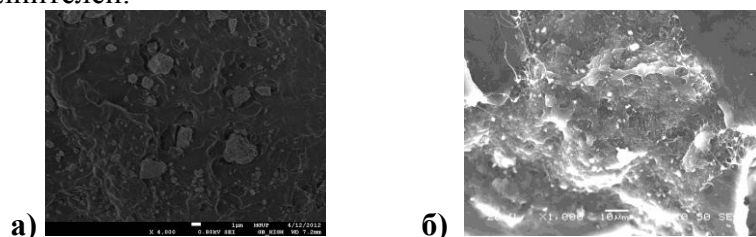


Рис.1. Микроснимки ПКМ 1мас.% цеолита а) до и б) после обработки ЦТАБ (x100)

Замена гальванических покрытий на экологически чистый процесс напыления твердосплавных покрытий.

Галимзянов Д.А., Насибуллова Г.Р.

студент, студентка

КНИТУ-КАИ имени А.Н. Туполева,

Институт Радиоэлектроники и Телекоммуникаций, Казань, Россия

E-mail: da2ny@rambler.ru

В начале XX века, с бурным развитием индустриальной промышленности, особое место стала занимать такая отрасль, как гальваника. Для придания деталям особых физико-механических свойств необходимо было создавать тонкослойное покрытие, способное исключить необходимость использования дорогостоящих материалов. Гальваническое покрытие деталей позволяло выполнять эту задачу и со временем приобрело широкое использование, практически во всех сферах промышленного производства. Гальваническое покрытие деталей - это создание антифрикционных свойств поверхности, защита от атмосферного влияния, улучшение твердости и износостойкости, а также восстановление изношенных деталей. Однако гальванотехника – одно из видов производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности ионами тяжелых металлов, наиболее опасных для биосферы.

В настоящее время происходит модернизация цехов гальванического производства в сторону более экологически чистого производства. В частности применение защитного покрытия для алюминиевых, магниевых и других сплавов, получаемого методом микродугового оксидирования, разработанного российской компанией МАНЭЛ. Метод микродугового оксидирования (МДО) заключается в том, что при пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды с высокими локальными температурами и давлениями. Результатом действия разрядов является формирование слоя покрытия, состоящего из окисленных форм элементов металла основы и составляющих электролита. В зависимости от выбора режима микродугового оксидирования и состава электролита можно получать керамические покрытия с уникальными характеристиками и широчайшим спектром применения.

Для оценки качественной разницы между традиционным методом и методом микродугового оксидирования были проведены исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе Auriga CrossBeam оснащенным энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX чувствительностью 129 кэВ. Была разработана методика препарирования образцов и анализ приповерхностных слоев. Полученные результаты представляют собой морфологический, фазовый и композиционный контраст данных слоев. Также приведены количественные и качественные характеристики. Планируется проведение рентгено-флуоресцентного анализа и 3D реконструкции посредством рентгеновской компьютерной томографии.

Литература

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
2. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
3. Жуков С.В., Кантаева О.А., Желтухин Р.В. и др. Исследование физико-механических свойств, структуры и фазового состава покрытий, полученных методом микродугового оксидирования. М.: Приборы, 2008. №4. С. 28-32.
4. www.manel.ru (Компания по изготовлению оборудования для процесса МДО)

Синтез и свойства порошков фосфата магния

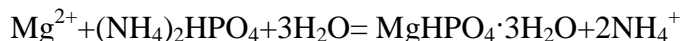
Галиуллин Динар Рафилович

Студент

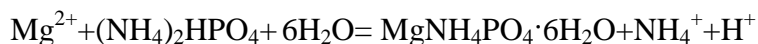
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: dinarik9413@mail.ru

В задачи современной медицины входит продление жизни человека. Для этого требуется решить ряд медико-материаловедческих задач, в частности, создание биоматериалов для восстановления целостности костной ткани. Керамика на основе синтетических порошков в системе CaO-MgO-P₂O₅ с соотношением (Ca+Mg)/P=1 рассматривается как перспективная для создания костных имплантатов, благодаря известной биосовместимости и биоактивности ряда фосфатов кальция, в том числе и с соотношением Ca/P=1, а также благодаря незаменимой роли иона Mg²⁺ в ряде биохимических процессов, протекающих в организме, в том числе и при остеогенезе. При этом, существующий опыт по получению керамических материалов, содержащих фосфаты магния, в основном относится к производству огнеупоров из грубозернистых порошков. Для понимания процессов, протекающих при формировании керамических материалов, составы которых расположены на линии Ca₂P₂O₇-MgO-P₂O₇, необходимо рассмотрение процессов при получении керамики состава Mg₂P₂O₇. В качестве исходных порошков для получения керамики на основе фосфата магния с соотношением Mg/P=1 - Mg₂P₂O₇ могут быть использованы полученные химическим осаждением порошки гидратированных фосфата магния или фосфата магния аммония. Цель настоящей работы заключалась в синтезе порошков фосфата магния и исследовании свойств синтезированных порошков. В настоящей работе предполагается для получения керамики на основе пирофосфата магния использовать порошки, синтезированные из гидрофосфата аммония и следующих солей магния: хлорида, нитрата, ацетата. Для синтеза использовалась реакция:



или



Реакцию проводили при комнатной температуре без контроля pH. К раствору гидрофосфата аммония приливали растворы солей магния (сульфата, хлорида и ацетата) и наоборот.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что все порошки представляют собой тригидрат фосфата магния аммония (струвит).

Полученные порошки струвита будут использоваться для получения керамики на основе пирофосфата магния при соблюдении соответствующего мольного соотношения Mg/P=1.

Исследование влияния плазменной очистки на структуру и характеристики пленок титана и алюминия, полученных методом магнетронного осаждения

Гамалеев В.А., Михно А.С., Гусев Е.Ю.

аспирант, аспирант, доцент, к.т.н.

Южный федеральный университет,

факультет электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

E-mail: eyugusev@sfedu.ru

С развитием технологий изготовления микро- и нанoeлектронных приборов ужесточаются требования предъявляемые к качеству каждого элемента структуры изготавливаемого устройства [1]. Чистота, однородность, отсутствие дефектов лишь некоторые из них. Важным элементом всех сложных микро- и нанoeлектронных устройств является металлизация. Одним из методов формирования металлических пленок является магнетронное осаждение, преимуществом которого является высокая однородность получаемых пленок, быстрота процесса, технологичность и относительно низкая стоимость [1, 2]. Возможным путем улучшения качества пленок, полученных данным методом, является предварительная плазменная очистка [1, 2].

В работе исследовалось влияние режимов плазменной очистки на структуру и характеристики пленок металлов Ti и Al, полученных методом магнетронного распыления на подложках кремния и ситалла.

Плазменную очистку, а также напыление пленок Ti, Al осуществляли на установке ВОО Edward's Auto 500. Для исследований морфологии поверхности и определения толщины пленок использовали Зондовую Нанолaborаторию NTEGRA Vita, in-situ кварцевый измеритель толщин FTM-7. Статистическую обработку полученных АСМ-изображений производили с использованием программного пакета Image Analysis 3.5.

Напыление пленок Ti, Al проводили путем распыления мишени Ti 99,995% и Al – 99,99% чистоты в газовой среде аргона при давлении в камере 0,6 Па, мощности 300 Вт, предварительном нагреве до 200°C. В качестве подложек использовались пластины Si и ситалла.

Изучено влияние режимов плазменной очистки от напряжения разряда и времени процесса, на морфологию пленок металлов Ti и Al, полученных путем последующего магнетронного распыления. Напряжение разряда варьировалось от 0 до 500 В, время – от 0 до 15 минут. Также изучено влияние режимов плазменной очистки на морфологию поверхности кремниевых и ситалловых подложек.

Определены параметры шероховатости поверхности пленок металлов, сформированных методом магнетронного распыления, и характерные размеры особенностей фазовой структуры, фрактальная размерность и фактическая площадь поверхности в зависимости от режимов предварительной плазменной очистки.

В результате исследований установлены зависимости параметров морфологии поверхности напыляемых слоев от режимов предварительной плазменной очистки, которые могут быть использованы при разработке технологических процессов создания и изготовления устройств микро- и нанoeлектроники.

Литература

1. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев, 2008.
2. Михно А.С., Гамалеев В.А., Величко Р.В. Исследование режимов нанесения тонких слоев металлов методом магнетронного распыления для устройств сенсорики // ЮНЦ РАН: тезисы докладов VIII ежегод. науч. конф. студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов-на-Дону, 11–26 апр., 2012). Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2012. С. 180–181.

Получение композитных наночастиц $YVO_4:Eu/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, стабилизированных полиакриловой кислотой

Гвоздик Наталия Алексеевна

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: gvozdichka15@mail.ru

Нанокристаллический диоксид церия и твердые растворы на его основе находят широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств, в том числе высокой кислородной нестехиометрии. При допировании диоксида церия гадолинием, наблюдается дополнительное увеличение кислородной нестехиометрии, кроме того материал приобретает магнитные свойства, так как атомы гадолиния обладают высоким магнитным моментом. Данное свойство может быть использовано в биомедицинских приложениях, например в качестве контрастного вещества в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Большой интерес представляет получение полифункциональных частиц, способных выступать в качестве контрастирующих агентов для МРТ и обладающих люминесцентными свойствами. В связи с этим в настоящей работе был предложен метод синтеза коллоидных растворов, содержащих одновременно наночастицы $YVO_4:Eu$ и $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, в присутствии низкомолекулярной полиакриловой кислоты (ПАК).

Для синтеза наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/YVO_4:Eu$ смесь нитратов церия(III) и гадолиния добавляли в предварительно синтезированный раствор ванадата иттрия, допированного европием, стабилизированный ПАК. Затем при интенсивном перемешивании по каплям добавляли водный раствор аммиака до pH 11. Полученный раствор кипятили в течение 3-4 часов. Мольное соотношение $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ к $YVO_4:Eu$ во всех синтезах составляло 0.9 к 1.

Синтез наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ в среде золь $YVO_4:Eu$, стабилизированных избытком полиакриловой кислоты, привел к образованию нонакомпозита, содержащего как достаточно крупные (~100 нм) наночастицы $YVO_4:Eu$, так и существенно более мелкие (~2 нм) частицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, распределенные равномерно по объему матрицы полиакриловой кислоты. Было показано, что полученный материал характеризуется интенсивной люминесценцией с видимой области спектра.

Таким образом, в рамках данной работы было установлено, что низкомолекулярная полиакриловая кислота может выступать в качестве полимерного лиганда, пригодного для получения люминесцентных композитных наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}/YVO_4:Eu$ размером менее 100 нм.

Исследование микроструктуры порошковых фосфористых лигатур

Главатских М.В., Поздняков А.В.

магистрант, аспирант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Факультет экотехнологий и инжиниринга, Москва, Россия

E-mail: mariaglavatskih@yandex.ru

Требования к отливкам постоянно ужесточаются, и, как следствие, требования металлургического характера к сплаву также повышаются. По этой причине в настоящее время все чаще начинают применять сплавы, которые раньше имели очень ограниченный диапазон использования, например, литейные алюминиевые заэвтектические сплавы [1], в частности, силумины. Как известно, заэвтектические силумины необходимо модифицировать. Модифицированию в них подвергаются первичные кристаллы Si, но возможно также изменение морфологии кремния в эвтектике. В промышленности до недавнего времени в качестве модификатора первичного Si использовали лигатуру Cu-P, но в последнее время все чаще встречаются порошковые лигатуры Al-P [2]. А наиболее эффективным модификатором эвтектики является Sr [3]

Основными требованиями к модифицирующим лигатурам являются дисперсность и однородность микроструктуры. В связи с этим целью данной работы является исследование микроструктуры новых порошковых фосфористых лигатур для комплексного модифицирования силуминов.

С использованием исходных порошков Al, Fe₂P и стружки сплавов Al-10%Fe (Al10Fe), АК12пч (АК12), Al-10%Sr (Al10Sr) в планетарной мельнице Retsch PM 400 были получены порошковые смеси составов представленных в таблице 1. Из полученных порошковых смесей были запрессованы таблетки диаметром 25 мм с усилием 3 т при свободной насыпке порошка.

Таблица 1 - Составы полученных порошковых смесей и исходные материалы

№	Состав смеси по шихте	Исходные порошки
1	Al-10%Si-8%Fe-2%P	Al+AK12+Al10Fe+Fe ₂ P
2	Al-5%Fe-5%Sr-0,5%P	Al+Al10Fe+Al10Sr+Fe ₂ P

Для лигатуры №1 наиболее дисперсная микроструктура с равномерным распределением частиц вторых фаз по объему таблетки наблюдается после 3,5 ч обработки при соотношении «мельющих тел к обрабатываемому материалу» равном 10:1 и скорости вращения барабанов 150 об/мин. А для лигатуры состава №2 аналогичный результат наблюдается после 2 ч обработки при тех же условиях получения.

Для оценки легкости введения полученных лигатур в алюминиевый расплав определена их плотность. Показано, что все исследованные лигатуры имеют плотность выше плотности алюминиевого расплава (более 2,5 г/см³), что позволит легко вводить их в расплав.

Литература

1. Напалков В. И., Махов С. В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: «МИСиС», 2002. – 376 с.
2. M. Zuo, X.F. Liua, Q.Q. Sun, K. Jiang. Effect of rapid solidification on the microstructure and refining performance of an Al–Si–P master alloy. // Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 5504–5508
3. A.K. Dahle, K. Nogita, S.D. McDonald, C. Dinnis, L. Lu. Eutectic modification and microstructure development in Al–Si alloys. // Materials Science and Engineering A 413–414 (2005) 243–248

**Синтез и исследование диффузионных свойств мембран АМЕХ,
модифицированных оксидом церия.**

Голубенко Д.В., Караванова Ю.А.

студент

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

ИОНХ РАН, сектор редких элементов и неорганических полимеров, Москва, Россия.

E-mail: xptan2009@yandex.ru

Мембранные процессы находят широкое применение в создании топливных элементов, газоразделении, водоочистке. В свете распространенной проблемы дефицита пресной воды, водоочистка является важнейшей областью применения мембранных технологий. Для решения этой и многих других проблем выпускается множество промышленных мембран, но, к сожалению, не все они в полной мере удовлетворяют конкретным потребностям производства. Например, современные мембраны для водоочистки в процессе электродиализа способны проявлять высокую селективность к заряду иона (катиона или аниона), но почти не проявляют селективности к конкретным катионам и анионам, хотя очень часто стоит задача отделить какой-то определённый ион или группу ионов, оставив остальные заряженные частицы в растворе. Примером может являться проблема выведения нитратов из сточных вод. Для получения специфических узконаправленных мембранных материалов удобным и практичным способом оказывается модификация промышленных мембран (внедрение специфических присадок или создание многослойных композитов).

В данной работе описана модификация анионообменной мембраны АМЕХ методом *in situ*, заключающимся в синтезе наночастиц допанта в порах уже готовой мембраны, для получения нитратселективного композита. В качестве допанта выступает оксид

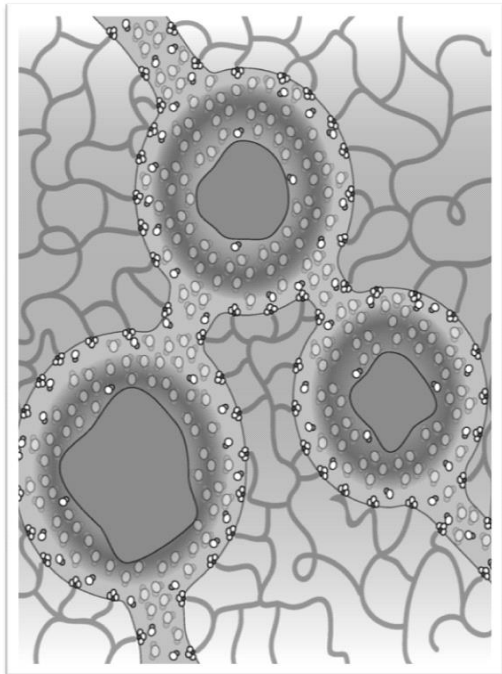


Рис.1. Схема структуры пор для модифицированной наночастицами мембраны в соответствии с моделью полуэластичности пор

церия, отличительным свойством которого является способность к селективной хемосорбции нитрат-ионов. В качестве прекурсора для синтеза оксида церия *in situ* используются $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

В ходе исследования определено влияние начальных условий синтеза на количественное содержание оксида в мембране. Исследованы ионная проводимость и диффузионная проницаемость мембран в различных ионных формах. Для большинства модифицированных мембран обнаружено увеличение селективности анионного переноса. Также в результате модификации наблюдается значительное возрастание подвижности нитрат-иона, что говорит о потенциальной возможности использования подобных материалов в качестве мембран для селективно

Золь-гель синтез материалов на основе неорганической матрицы SiO₂ с включением наночастиц металлов и сополимера поли-4-винилпиридина.

Гончаренко Александр Александрович, Тимин Александр Сергеевич,

Румянцев Евгений Владимирович

Студент

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

E-mail: alexs.goncharenko@yandex.ru

На сегодняшний день одним из перспективных направлений в современной химии и материаловедении является получение так называемых «умных» материалов, которые объединяет проявление одной или нескольких физических характеристик или свойств сразу в одном материале. Их уникальность и универсальность несет в себе значительную экономическую выгоду и широкую область применения. Безусловно, почти все «умные» материалы относятся к категории наноматериалов и находят широкое применение в области нанотехнологий.

Одним из наиболее простых и эффективных методик получения наночастиц с заданными характеристиками является золь-гель технология. Но традиционные методы золь-гель синтеза давно уже устарели, поэтому сейчас разрабатываются методики золь-гель синтеза с включением дополнительных стадий или компонентов в реакционную смесь для придания конечному продукту новых свойств. Более того, известно несколько работ получения наночастиц металлов, где в качестве стабилизирующей среды выступала неорганическая матрица оксида кремния.

В связи с этим целью данной работы являлась разработка методики получения наночастиц металлов с использованием золь-гель технологии совместно с сополимером поли-4-винилпиридином. Из литературных данных установлено, что данный полимер образует металлокомплексы со многими металлами, а значит, может быть использован в золь-гель синтезе для формирования однородного распределения наночастиц в матрице силикагеля. В результате синтеза получены гибридные материалы совместно с сополимером с включением наночастиц серебра и меди. Установлена морфология поверхности полученных материалов и размер частиц с использованием метода лазерной дифракции, атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии.

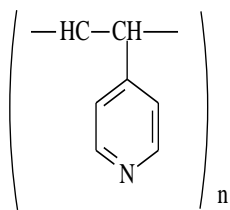


Схема 1. Структурное звено поли-4-винилпиридина.

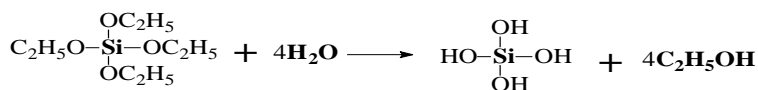


Схема 2. Реакция гидролиза TEOS.

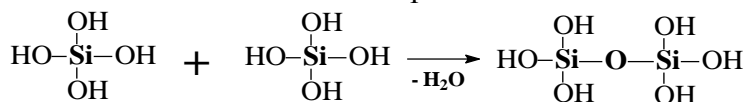


Схема 3. Стадия поликонденсации.

Таким образом, полученные материалы с равномерным распределением наночастиц металлов могут быть в дальнейшем использованы в медицине и нанобиотехнологии для создания поверхностей с высокой антимикробной активностью по отношению к широкому спектру болезнетворных микроорганизмов.

Применение РСМА для определения толщин пленок кремния на сапфире

Горбунова Дарья Александровна

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: spiteful.cupcake@gmail.com

Прогресс в технологии тонкопленочных полупроводников требует экспрессного метода для анализа получаемых пленок, в частности, для определения их толщины. С этой точки зрения, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) кажется наиболее перспективным. Обычно измерение толщин пленок проводится путем анализа микрофотографий поперечного среза пленки, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Однако точность и надежность этого метода часто зависит от мнения самого исследователя, чего можно избежать в методе РСМА.

Более того, точность метода можно существенно улучшить путем проведения РСМА пленок при различных ускоряющих напряжениях. Первичные электроны при ускоряющем напряжении в 5-25 кВ проникают в образец на 0,5-2 мкм соответственно, что приводит к различному виду РСМА-спектров, характеризующих изменение содержания того или иного элемента по глубине образца. Таким образом, исследователь получает большую информацию об образце, что можно использовать для повышения точности измерений. Для определения толщины пленки по РСМА-спектрам обычно пользуются специальным программным обеспечением (ПО), например, программой STRATAGEM.

Данная работа посвящена разработке методики измерения толщин тонких пленок кремния на сапфире (КНС). КНС пленки – это отличные модельные образцы для калибровки метода благодаря тому, что они просты в изготовлении и не требуют особых условий для анализа. Пленки различной толщины (80-800 нм) были получены с помощью химического осаждения из паровой фазы. Электронная микроскопия проводилась на приборе LEO Supra 50 VP SEM (ускоряющее напряжение 5-25 кВ, увеличение 5000-50000). РСМА-исследования проводились на микроскопе Zeiss EVO 50 SEM с анализатором e2v Sirius SD IXRF. Расчет толщин пленок из РСМА-спектров проводился с помощью ПО STRATAGEM.

СЭМ фотографии поперечного среза пленок КНС использовались для измерения толщин. Эти же образцы исследовали с помощью РСМА для определения плотности Si, которая используется в ПО STRATAGEM. Плотность пленок Si/Al₂O₃ составила $1,9 \pm 0,2$ г/см³. Различие в наблюдаемой плотности Si, определенной методом РСМА, с плотностью объемного образца кремния (2,33 г/см³) можно объяснить дефектностью тонкой пленки.

Толщины пленок других образцов КНС были подсчитаны с использованием откалиброванного ПО. Абсолютная погрешность измерения толщин составила менее 50 нм (для пленок толщиной 200-1000 нм), в то время как погрешность измерения с одним ускоряющим напряжением составила более 100 нм.

Синтез каркасных структур на основе пластинчатых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Гордеева Алиса Сергеевна

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: alisagord617@gmail.com

Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - магнитотвёрдый материал, который широко применяется для изготовления постоянных магнитов. Структурированные материалы на основе наночастиц гексаферрита стронция, а именно каркасные материалы, открывают перспективу использования его в качестве адсорбента с магнитными свойствами – на его основе можно будет создавать магнитные мембраны, осуществлять адресную доставку лекарств. Ранее в нашей лаборатории было обнаружено формирование каркасных структур на основе гексаферрита стронция в результате кристаллизации стёкол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Целью работы является определение области составов стёкол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, из которых возможно образование каркасных структур гексаферрита стронция, и определение влияния условий синтеза на их морфологические и магнитные свойства.

Синтез проводили стеклокерамическим методом в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Смеси исходных веществ предварительно отжигали при 670°C в течение 1 часа. Полученные порошки плавил в платиновом тигле при температуре 1250°C . После выдержки 1 ч расплавы закаливали между двумя вращающимися стальными валами в воду. Были получены стёкла следующих составов: $7\text{SrO-6FeO-6B}_2\text{O}_3$, $21\text{SrO-6FeO-20B}_2\text{O}_3$, $25\text{SrO-6FeO-24B}_2\text{O}_3$, $37\text{SrO-6FeO-36B}_2\text{O}_3$, $55\text{SrO-6FeO-54B}_2\text{O}_3$, $24\text{SrO-6FeO-24B}_2\text{O}_3$, $26\text{SrO-6FeO-20B}_2\text{O}_3$, $30\text{SrO-6FeO-24B}_2\text{O}_3$. Для синтеза стеклокерамики образцы стёкол отжигали с нагревом $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 650°C с последующей выдержкой в течение 2 часов. После отжига образцы закаливали на воздух.

Гексаферрит стронция получали путем растворения образцов стеклокерамики в 10% уксусной кислоте при температуре 50°C в течение 40 минут при постоянном перемешивании с последующим промыванием дистиллированной водой.

Образование упорядоченных каркасных структур наблюдали в случае составов $24\text{SrO-6FeO-24B}_2\text{O}_3$ и $37\text{SrO-6FeO-36B}_2\text{O}_3$. Поры в каркасной структуре расположены параллельно друг другу и имеют средний диаметр поперечного сечения 135 нм (см. рис. 1 справа). Коэрцитивная сила образцов каркасного гексаферрита стронция равна 4,8 кЭ, намагниченность насыщения – 70 э.м.е./г.

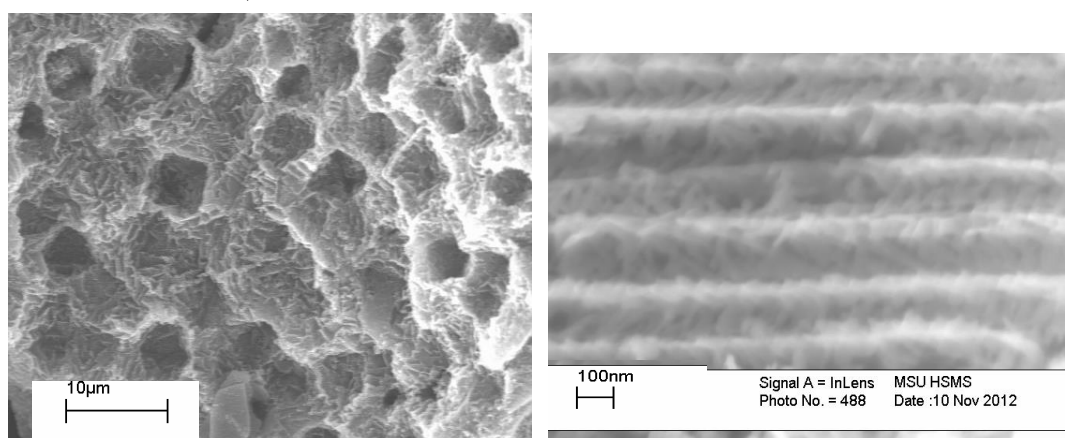


Рисунок 1 – Каркасные структуры на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, выделенные из стеклокерамики состава $24\text{SrO-6FeO-24B}_2\text{O}_3$ (слева) и $37\text{SrO-6FeO-36B}_2\text{O}_3$ (справа).

**Высокореакционный нефтяной кокс (ВРНК), перспективный заменитель
древесного угля в линии подготовки шихты для выплавки
кремния в рудотермических печах.**

Горохов А.П., Дошлов О.И.

Студенты

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический
университет, химико-металлургический факультет, Иркутск, Россия*

E-mail: ik_tehnolog@mail.ru

Правильный выбор и подготовка углеродистого восстановителя во многом определяют технико-экономические показатели производства кремния.

Производство кремния химической чистоты осуществляется методом карботермического восстановления кремния из кремнезема.

В качестве восстановителей используют древесный и каменные угли, а также рядовой электродный нефтяной кокс. Существенным недостатком последнего является его низкая реакционная способность. [1]

Цель заменить более дорогой восстановитель древесный уголь, на новый высокореакционный нефтяной кокс. [2]

Проведенные исследования показали, что высокореакционный нефтяной кокс может быть рекомендован для промышленного использования в рудовосстановительных печах как компонент восстановительной смеси для выплавки химически чистого кремния.

Этот кокс обладает преимуществами над всеми применяющимися до сих пор восстановителями по следующим физико-химическим параметрам:

- низкому содержанию золы (до 0,08%) и ее благоприятному химическому составу;
- высокой реакционной способности по отношению к газообразному оксиду кремния;
- достаточной механической прочности, максимально исключаящей содержание мелких фракций (0-3 мм);
- низкой плотности, обеспечивающей наилучшее разрыхление колошникового слоя шихты;
- постоянству химического состава;
- хорошей газопроницаемости, способствующей равномерному выделению газов на колошнике печи;
- полученному химически чистому кремнию, соответствующему марке Кр 000.

Работа проводилась на действующей установке УЗК 21/10-3М Ангарского нефтеперерабатывающего завода с использованием следующего смесового сырья: гудронов различного происхождения, крекинг - остатков и модифицированной тяжелой смолы пиролиза (коксуемость до 24%) [3]. Кроме того, были применены некоторые технические решения с целью повышения удельной поверхности нефтяного кокса.

Литература

1. Кукс И.В. Исследование физико-химических свойств углеродистых восстановителей для выплавки кремния. — Иркутск: Вестник ИрГТУ, 2006. — № 4 (28), Т. 2. — 260 с.
2. Пат. 2173486 РФ, 2003 (Авторы: Кузора И.Е., Дошлов О.И. и др.)
3. Горохов А.П., Спешилов Е.Г., Дошлов О.И. Высокореакционный нефтяной. — Ангарск: V Региональная научно-техническая конференция ОАО «АНХК» 2012г. — 36 с.

Структура и магнитные свойства нанопорошков системы Fe-O для использования в магнитных жидкостях

Гребенников Иван Сергеевич

Студент

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,

Институт Новых Материалов и Нанотехнологий, Москва, Россия;

E-mail: da_prorabinho@mail.ru

В настоящее время магнитные наночастицы находят широкое применение во многих отраслях науки и техники. В частности, в медицине наиболее востребованными являются наночастицы оксидов железа: магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Это объясняется, прежде всего, их малой токсичностью для организма человека и высокой технологичностью процессов получения.

В медицине такие магнитные наночастицы могут быть использованы в качестве транспортеров лекарственных средств, маркеров выделения биологически активных и лекарственных соединений, контрастных материалов для магниторезонансной томографии, биосенсоров.

Целью данной работы являлось изучение структуры и магнитных свойств наночастиц оксидов железа различной дисперсности, полученных тремя различными химическими методами.

Нанопорошки исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, в т.ч. высокоразрешающей, рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии.

Показано, что нанопорошки, полученные методом соосаждения, содержали частицы со средним размером около 10 нм, а их основным фазовым компонентом являлся маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Измерение магнитных свойств порошков показало, что для них характерно суперпарамагнитное поведение.

Нанопорошок, полученный сонохимическим способом, состоял из более крупных и ограненных частиц со средним размером около 25 нм, а его основным фазовым компонентом являлся магнетит Fe_3O_4 . Этот порошок явно демонстрировал магнитотвердые свойства.

Нанопорошок, полученный методом старения, содержал ограненные и еще более крупные частицы со средним размером около 60 нм. Его основным фазовым компонентом также является магнетит. По результатам измерений магнитных свойств этот нанопорошок также является магнитотвердым.

Обсуждается возможное применение исследованных нанопорошков.

Влияние температурного режима спекания на прочность композиционного керамического материала

Давлетбаков Рамиль Райманович

Магистрант

Оренбургский государственный университет, физический факультет, Оренбург, Россия

E-mail: davletbakov90@mail.ru

Основные тенденции современного развития науки и техники в области новых материалов связаны с глинами и системами на их основе. Это обусловлено не только доступностью сырья, но и тем, что кремнеземистая керамика обладает высоким потенциалом в отношении механических свойств. Перспективность применения кремнеземистой керамики зависит от повышения ее прочности, огнеупорности, термостойкости, химической устойчивости и др. Возникает необходимость создания и исследования керамики с требуемыми свойствами, при этом первостепенное значение приобретает задача исследования прочности и характера разрушения керамических кремнеземистых материалов.

Целью данной работы является исследование процесса разрушения кремнеземистой керамики, полученной на основе монтмориллонит содержащей глины, месторождения которой расположены в Оренбургской области.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

Выявление зависимости характера разрушения от:

Содержания армирующей добавки SiC и режимов спекания (при 1000°C 3 часа и 1000°C 2 часа с выдержкой 700°C 1 час).

Для эксперимента брали образцы – диски диаметром 25мм и высотой 10мм, полученные методом полусухого прессования. Каждое значение получено по результатам испытаний 6 образцов. Образцы разрушены методом сжатия, на твердомере ТШ-ВМ.

В таблице №1 представлены результаты разрушения керамики, обожженной при 1000°C 3 .

Содержание SiC(%)	N	V _{фр.} (см ³)	L(см)	Примечание
10	4	0.794	0.926	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	7	0.68	0.841	

N - количество разрушенных фрагментов, V_{фр.}-объем разрушенных фрагментов (отколов), L-длина трещины.

В таблице № 2 представлены результаты разрушения керамики, обожженной 1000°C 2 часа с выдержкой 700°C 1 час

Содержание SiC(%)	N	V _{фр.} (см ³)	L(см)	Примечание
10	3	0.717	0.88	Хрупкий излом с ручьистым рельефом
20	10	0.237	0.615	

Для обоих режимов спекания наблюдается хрупкое разрушение. Полученные результаты выявили зависимость прочности керамики от содержания карбида кремния. Для режима 1000°C, 2ч с выдержкой 700°C 1ч. прочность образцов керамики незначительно выше.

Выводы: Установлено, что объем отколов и эффективная длина трещин убывают с увеличением прочности на сжатие. Анализ этих параметров может дать полезную информацию для совершенствования технологии ее получения. Оптимальной режим спекания - при 1000°C, 2 часа с выдержкой 1 час, содержащей 20% SiC, затворенную на воде с рН2.

Исследование магнитных свойств графен-графановых нанолент

Демин В.А., Чернозатонский Л.А.

Аспирант

Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

E-mail: demin_v_a@mail.ru

Магнетизм некоторых углеродных материалов объясняется наличием дефектов. К примеру, зигзажные края графеновых участков обладают ориентированными магнитными моментами, так как имеют «магнитные дефекты» - нескомпенсированные спины.

В [1] показано, что в наноленте типа зигзаг с периодически меняющейся шириной спиновая поляризация отсутствует в широкой части, а узкая является ферромагнитной. Поскольку синтез лент с периодически меняющейся шириной является трудновыполнимой задачей, мы изучаем другие сверхрешетки – наноленты с чередованием графеновых и графановых участков [2].

Исследование магнитных свойств графен-графановых нанолент проведено в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности, реализованной в программном пакете Siesta.

В работе введена классификация графен-графановых нанолент, которая позволяет полностью описывать структуру: ширину ленты, длину участков графена и графана, а также расположение атомов водорода.

Рассмотрены наноленты шириной 9.3 Å и длиной 19.7 Å с различными графановыми участками в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях. Если ячейка содержит графановый участок 2.4 Å, то образовавшиеся квантовые точки остаются связанными и в спектре возникают узкие минизоны, вместо широких разрешенных зон для чистой ленты. В обоих магнитных состояниях наноленты являются полупроводниками с запрещенной зоной 0.6-0.7 эВ. При увеличении концентрации водорода (графановый участок 5 Å), спектр изменяется: ветви спектра выпрямляются и образуются квантовые точки. Разница $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 0.5 \text{ эВ}$ для антиферромагнитного состояния и 0.4 эВ для ферромагнитного.

Для всех исследованных нанолент антиферромагнитное состояние является энергетически более выгодным.

Литература

1. Y-W. Son, M.L. Cohen, S. Louie // Nature, 2006, V. 444, P. 347-349.
2. Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх, Д.Г. Квашнин // Письма в ЖЭТФ, 2012, V. 95, № 5, P. 290-295.

**Фундаментальные основы нано- и гетероструктур магнитных полупроводников
для наноустройств спинтроники**

Дмитриев Алексей Иванович

Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

В работе обсуждаются перспективы развития фундаментальных основ создания спиновых наноэлектронных устройств, совместимых с элементной базой современных электронно-оптических приборов.

Получены принципиально новые экспериментальные результаты о влиянии размеров и размерности на статические и высокочастотные динамические магнитные свойства, спиновую динамику, электронно-транспортные свойства, микроволновое магнетосопротивление и магнитооптику нано- и гетероструктур магнитных полупроводников (нанопроволоки и тонкие пленки Ge:Mn, а также гетероструктуры с квантовыми ямами InGaAs/GaAs/GaAs:Mn и ZnSe/ZnMgSSe/ZnSSe:Cr).

Исследуемые в работе нано- и гетероструктуры магнитных полупроводников являются прототипами наноустройств спинтроники, основанных на размерных спин-зависимых эффектах: магниторезистивной оперативной памяти, спиновых логических вентилей, спиновых транзисторов, спиновых светодиодов и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-07-31072), а также ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (соглашения № 8755 от 01.10.2012).

Автор признателен проф. Моргунову Р. Б. за постоянное внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения.

**Синтез нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия,
исследование их свойств.**

Долгополова Екатерина Андреевна

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

Твердые растворы на основе диоксида церия характеризуются крайне высокой кислородной подвижностью и вследствие этого находят широкое практическое применение в составе катализаторов и твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах. Наибольший интерес представляют материалы на основе диоксида церия, допированные другими редкоземельными элементами: такие твердые растворы могут быть получены в широком диапазоне концентраций допантов. В силу высокой кислородной нестехиометрии нанодисперсный диоксид церия, допированный РЗЭ, является также перспективным материалом для биомедицинских применений.

В данной работе были изучены возможности получения твердых растворов на основе диоксида церия, как в форме порошков, так и в форме зольей. Для получения образцов допированного диоксида церия $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$) был использован метод как гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА), в том числе в условиях последующей гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ). Были разработаны методы получения стабильных коллоидных растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Nd, Gd, Eu, Yb$), в том числе водных зольей, стабилизированных полиакриловой кислотой (ПАК), и неводных зольей, в которых в качестве дисперсионной среды выступают гликоли.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, лазерной масс-спектрометрии. Дополнительное подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные образцы являются однофазными и обладают структурой флюорита. При уточнении параметров элементарной ячейки полученных образцов по методу Ритвельда было показано, что при увеличении концентрации допируемых элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в соответствии с законом Vegard. Для бидопированных твердых растворов увеличение содержания элемента с меньшим радиусом приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки твердых растворов. Анализ уширений дифракционного максимума (111) свидетельствует о том, что все полученные материалы характеризуются крайне малыми размерами частиц (2-7 нм). Показано, что ГТМВ обработка в присутствии ГМТА является эффективным экспрессным методом получения твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ с малым размером частиц. Проанализированы закономерности формирования $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ при высокотемпературном сольволизе гликолей. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, все предложенные в работе методы синтеза позволяют получить твердофазные продукты, соотношение катионов в которых соответствует заложенным при синтезе. Результаты картирования свидетельствуют о равномерности распределения элементов по объему образцов.

Исследование влияния микродисперсности частиц на реологические свойства пенобетонных смесей, содержащих наноструктурированное вяжущее на основе перлита

Дягель Инна Александровна
Магистрант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Институт строительного материаловедения, Белгород, Россия

E-mail: shaman4eg@inbox.ru

Известно, что любая бетонная смесь характеризуется рядом технологических показателей и свойств, одним из которых является удобоукладываемость. Присутствие в цементной системе дисперсной кремнеземсодержащей составляющей значительно снижает подвижность смеси и, как следствие, приводит к объемным дефектам структуры [1].

Большинство технологических минеральных суспензий относятся к системам с тиксотропным характером течения [2]. По результатам исследования реологических свойств смеси для приготовления пенобетона с добавкой наноструктурированного вяжущего очевидно, что эффективная вязкость системы возрастает по мере увеличения процентного содержания наноструктурированного вяжущего.

Тиксотропные свойства дисперсных минеральных систем определяются многими факторами [3]. Установлено влияние дисперсности на реологические свойства суспензий (рис.1).

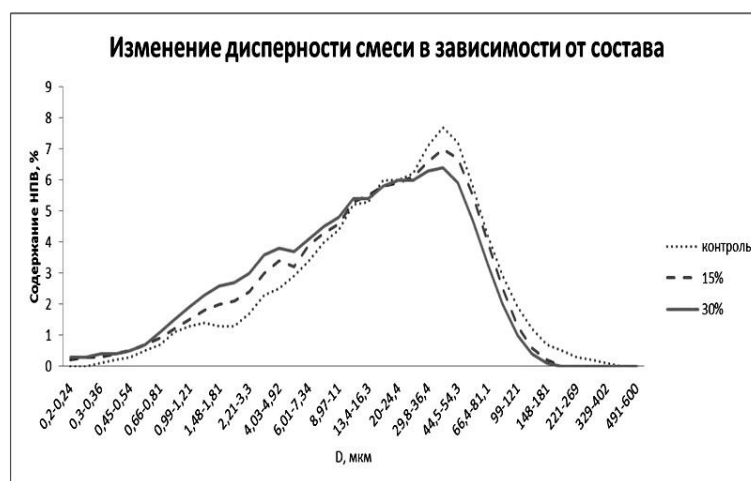


Рисунок 1 – Изменение дисперсности смеси в зависимости от состава

Из графика зависимости видно, что, как и предполагалось, наиболее крупные частицы содержатся в контрольном составе. Образцы смеси с содержанием НПВ в количестве 15 и 30 % содержат частицы размером 0,2–0,24 мкм в размере 0,3–0,4 %, а контрольная смесь не содержит совсем. В то же время, в образцах с добавкой НПВ отсутствует фракция частиц свыше 200 мкм, что может являться причиной ускорения схватывания системы, повышения дисперсности кристаллических новообразований и снижения усадки цементной системы. Наряду с дисперсностью существенное влияние оказывает форма (морфология) индивидуальных частиц твердой фазы, а также особенности их кристаллического строения.

Литература

1. Мирошников Е.В. Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Белгород, 2010. – 23 с.;
2. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер – М.: Наука, 1979. – 384с.;
3. Малкин А. Я. Реология. Концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин – Изд-во: Профессия, 2007. – 560 с.

Стекла для получения высокоапертурных волоконно-оптических элементов

Дяденко Михаил Васильевич

Ассистент к.т.н.

УО Белорусский государственный технологический университет, Минск, РБ

E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Задачи повышения качества волоконно-оптических изделий требуют оптимизации составов стекол для световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек.

К волоконно-оптическим элементам относятся волоконно-оптические жгуты, волоконно-оптические пластины, фоконы и твистеры. Они находят широкое применение в медицине, электронике, автомобилестроении и других отраслях народного хозяйства.

Существенной проблемой производства волоконно-оптических изделий является низкий выход годной продукции, что связано главным образом с кристаллизацией стекла для световедущей жилы в процессе вытягивания волокна. Рост спроса на изделия волоконной оптики требует увеличения объема производства, поэтому актуальным является повышение качества продукции и снижение ее себестоимости за счет совершенствования составов стекол и снижения технологических потерь на стадии вытягивания волокна.

Подавление процессов кристаллизации стекол в процессе изготовления оптического волокна является сложной технологической задачей и требует выполнения экспериментальных работ, связанных с оптимизацией составов стекол световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. При разработке составов стекол для оболочек первостепенной и наиболее сложной задачей являлось их согласование со стеклом для световедущей жилы по реологическим характеристикам, от которых зависит стабильность геометрических параметров оптического волокна и чистота поля зрения волоконно-оптических изделий.

Стекло для световедущей жилы синтезировано на основе системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, в которой содержание оксидов SiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 и Nb_2O_5 сохранялось постоянным и составляло 60 мол. %; для светоотражающей оболочки – на основе системы $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ограниченной содержанием оксидов, мол. %: SiO_2 65–80, B_2O_3 15–30 и K_2O 5–20; для защитной оболочки – на основе системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ограниченной содержанием, мол. %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5–25 и Na_2O 10–30

Соотношение оптических постоянных стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки обеспечивает числовую апертуру, составляющую 1,03. Термомеханическая прочность достигается за счет минимального различия по величине ТКЛР между стеклом световедущей жилы и защитной оболочки, составляющим $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Значение ТКЛР светоотражающей оболочки ниже ТКЛР световедущей жилы на $24,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Обеспечение требуемых геометрических параметров оптического волокна и стабильность процесса его вытягивания достигается при согласованности стекол по вязкостным характеристикам. Согласованность стекол по показателям вязкости определяется температурным интервалом ее изменения в интервале значения $10^{10}\text{--}10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Стекла для оптического волокна разработанных составов устойчивы к кристаллизации в интервале 600–1100 °С при их термообработке в течение 24 ч, не взаимодействуют между собой на границе спая в процессе вытягивания волокна и согласованы между собой по показателю преломления, величине ТКЛР и вязкостным характеристикам, что обеспечивает повышенное светопропускание готового волоконно-оптического элемента.

Использование разработанных составов стекол позволяет получить волоконно-оптические пластины с высокой разрешающей способностью и требуемой чистотой поля зрения, что позволяет использовать их в приборах ночного видения II+ поколения.

Данная разработка может быть использована промышленными предприятиями и научно-исследовательскими учреждениями, которые осуществляют производство и ведут исследования в области получения жесткого оптического волокна и волоконно-оптических элементов.

Резорбируемая osteoconductive керамика на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)

Евдокимов П.В.¹, Путляев В.И.^{1,2}, Климашина Е.С.¹, Сафронова Т.В.²,
Селезнева И.И.²
аспирант 2 з/о

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

³Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Россия
E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Разработка биоматериалов, на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани, является одним из важных направлений современного неорганического материаловедения. В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью. Синтетический гидроксипатит кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – ГАП), является одним из основных компонентов современных биоматериалов из-за своего структурного сходства с минеральной составляющей костной ткани, однако такие материалы имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции *in vivo*, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях.

Одним из известных способов повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов является переход к химическому модифицированию ГАП. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фосфаты кальция, в частности, трикальциевый фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ). Целью настоящей работы является получение материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГАП и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и щелочных металлов общей формулой $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) со структурой β -ТКФ ($x<0.15$), β - CaNaPO_4 и CaKPO_4 ($x=1$). Стратегия повышения резорбируемости, принятая в работе, основана на уменьшения энергии решетки вследствие замены катиона Ca^{2+} на крупный однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа β -ТКФ \rightarrow β - CaMPO_4 . В работе поставлены и решены следующие задачи: 1. Уточнение фазовых диаграмм систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaMPO_4 ; 2. Оценка условий синтеза двойных фосфатов кальция и натрия $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с максимальным содержанием высокотемпературных фаз; 3. Получение керамических материалов на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$).

Исследование прочностных характеристик плотных керамик показало, что прочность (на изгиб) выше у средних составов $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ $x=0.6-0.7$ для Na и $x=0.7$ для K. Для экстремальный ход зависимости прочности от состава коррелирует с плотностью керамик, хотя не может быть полностью объяснен только различной плотностью. Трещиностойкость (оцененная по длине медианных трещин вокруг отпечатка индентора Виккерса) также проходит через максимум меняясь от 0.6 для крайних составов до $1.2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазового анализа, высокотемпературного рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термогравиметрии, дифференциального термического анализа, дилатометрии, ИК-спектроскопии, ионометрии растворов.

Применение метода электростатического расслоения графита и плазмохимического травления для получения слоев графена

Ефремов Александр Витальевич

Стажер-исследователь

Северо-Восточный Федеральный Университет им. М.К. Амосова,
физико-технический институт, Якутск, Россия

E-mail: efrale@mail.ru

В данной работе для получения тонких слоев графита на поверхности диэлектрика SiO_2 толщиной 300 нм, нанесенного на поверхность кремниевой подложки, был использован метод электростатического расслоения графита [1]. Чешуйки графита (рис.1а), перенесенные данным способом, имели разную толщину слоев графита. Для дальнейшего утонения графита от 30-50 слоев до нескольких (оценка толщин была произведена по совокупности данных, полученных с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектр), а также по цветовому оттенку изображения чешуек графита в оптическом микроскопе) было проведено травление в плазме аргона (Ar).

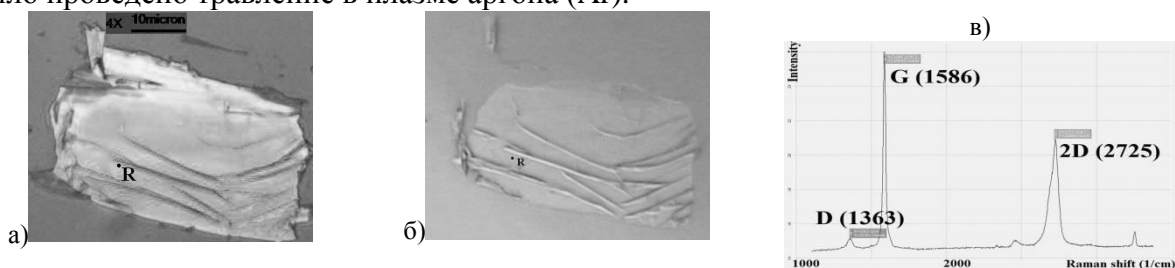


Рис.1. Оптические изображения слоев графита до плазмохимического травления (ПХТ) (а) и после (б) на поверхности SiO_2 . Раман -спектр образца после ПХТ (в).

На рисунке 1 показаны изображения слоев графита (рис.1а) и мультиграфена (рис.1б) на поверхности SiO_2 . Измерения Раман-спектров в области точки R (рис.1а) показали, что они соответствуют типичным спектрам объемного графита.

На рисунке 1в показан Раман-спектр, полученного после ПХТ мультиграфена, измеренный в точке R. Как видно из рисунка отчетливо проявляются пики G ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) и 2D ($\sim 2700 \text{ см}^{-1}$), связанные с присутствием углеродных связей в исследуемой структуре. Пик G связан с наличием sp^2 -гибридизированных углеродных связей (C=C) [2]. Пик 2D возникает в результате двухфононного резонансного процесса вблизи точки K зоны Бриллюэна [2]. По сравнению с объемным графитом этот пик является очень ярким. Острота пика G и относительно небольшая высота пика D свидетельствуют о высоком качестве полученных слоев (незначительное влияние дефектов и примесей на Раман спектры) [2]. Как показано в работе [2] из анализа формы пика 2D и соотношения интенсивности пиков G и 2D можно оценить количество слоев в мультиграфене. Проведенная оценка показала, что графен в точке R (рис.1б) имеет толщину до 10 атомных слоев. Для уточнения полученных результатов были проведены измерения с помощью АСМ. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рамановской спектроскопии и можно утверждать, что на рисунке 1б сформирован мультиграфен.

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что последовательное применение метода электростатического осаждения и плазмохимического травления позволяет получать слои мультиграфена относительно большой площади ($>100 \text{ мкм}^2$) толщиной до 10 атомных слоев без использования адгезионных паст.

Литература

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004, p. 666-669.
2. A.C. Ferrari, J.C. Meyer. Spectrum of Graphene and Graphene Layers // Physical Review Letters. 2006.

**Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина,
иммобилизованного на наночастицах Fe₃O₄/Au типа ядро-оболочка**
Ефремова Мария Владимировна

студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: efremova33@mail.ru

В настоящее время известны попытки использования суперпарамагнитных наночастиц Fe₃O₄ как агентов – посредников локализованного управления биохимическими реакциями, в которых роль триггера, включающего или прерывающего/затормаживающего ферментативную реакцию, может играть радиочастотное магнитное поле. В качестве объекта исследования был выбран химотрипсин - фермент класса гидролаз, содержащийся в секрете поджелудочной железы человека.

Частицы Fe₃O₄ покрывались золотом, затем к ним ковалентно присоединялись различные органические молекулы (L-цистеин, ундекановая, PEG-кислота с SH-группами, липоевая кислота, 3-меркаптопропионовая кислота); полученные комплексы ковалентно связывались с энзимом. В образцах была определена общая концентрация белка, иммобилизованного на частицах, она составляет 35-50% от первоначально добавленного в систему. Кроме того, было установлено, что на одну молекулу иммобилизованного фермента приходится от 5 до 7 свободных аминок групп, в то время как в самой молекуле химотрипсина 15 доступных аминок групп, что служит подтверждением химического присоединения фермента. По данным анализа траекторий наночастиц, их исходное распределение по размеру имеет максимум в области 50-60 нм, после модификации ферментом его положение сдвигается в область больших значений. Для частиц, в состав которых входят липоевая и 3-меркаптопропионовая кислота, этот сдвиг практически однозначно соответствует образованию димеров, состоящих из двух магнитных наночастиц, соединенных через молекулу фермента. Для частиц с L-цистеином соответствие не столь явное, возможно, это связано с наличием в его молекуле аминок групп помимо карбоксильных.

Для изучения влияния магнитного поля на каталитические свойства фермента использовалась реакция гидролиза паранитроанилида-N-бензоил –L- тирозина, катализируемая химотрипсином. Наблюдение за кинетикой реакции осуществляли по накоплению продукта реакции, измеряя его поглощение при длине волны 380 нм в двух одинаковых светопрозрачных кюветах с одним и тем же раствором исходных реагентов. Одна из кювет подвергалась экспозиции в магнитном поле, другая термостатировалась. Во всех образцах (кроме тех, которые содержали ундекановую и PEG-кислоту), подвергавшихся действию магнитного поля, наблюдалось замедление реакции после каждой экспозиции (суммарно на 25-30%). Методом управляемой молекулярной динамики было смоделировано и изучено поведение молекулы иммобилизованного химотрипсина под влиянием внешних сил, аналогичных действующим в магнитном поле. Было показано, что даже при характерных временах действия силы порядка 10⁻⁹с уже наблюдается деформация связывающего центра фермента, что приводит к снижению функциональной активности. Отсутствие влияния магнитного поля на каталитические свойства частиц, в состав которых входили ундекановая и PEG-кислота, вероятно, можно объяснить большой длиной углеводородной цепи и, следовательно, гибкостью этих молекул, за счет которой воздействие на магнитные наночастицы практически не передается на фермент. Таким образом, в работе обнаружен эффект влияния магнитного поля на каталитические свойства иммобилизованного химотрипсина, а также возможность его регуляции путем изменения природы (длины, гибкости) линкеров. С практической точки зрения это может дать способ управления адресной доставкой лекарств и дистанционным дозированием их активности.

Кинетика взаимодействия поликристаллического алюминия с галлий-содержащими водными растворами

Жирнова Ксения Евгеньевна

Инженер

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт новых материалов и нанотехнологий, кафедра физической химии, Москва, Россия

E-mail: ksuwaksuwa@gmail.com

Контакт жидкого галлия с поликристаллическим алюминием приводит к яркому эффекту разрушения алюминия с образованием прослоек жидкого галлия. Особенностью этой системы является скорость процесса, достигающая 20 мкм/с при отсутствии напряжений, и, резко возрастающая при приложении растягивающих напряжений.

В настоящей работе исследовали аналогичный эффект, возникающий при контакте поликристаллического алюминия с галлий-содержащими водными растворами. Растворы готовили путем прямого растворения галлия в щелочных растворах различной концентрации. Экспериментальные исследования проводили при температурах 0 и 24 °С. Для этого образцы выдерживали в растворе в течение различного времени и проводили измерение длины хрупкого излома образца.

Для всех измеренных образцов были обнаружены следующие характерные особенности: имеется инкубационный период равный 1-4 минуты при 24 °С и 1 час при 0 °С; кинетика проникновения описывается линейной зависимостью; процесс сопровождается активным выделением водорода.

Скорости проникновения резко отличаются и составляют 25 мкм/с при 24 °С и 0,008 мкм/с при 0 °С. Различие в скоростях проникновения хорошо коррелирует с различием в коэффициентах самодиффузии в жидком галлии и твердом (при предплавильных температурах).

Проведенные исследования методом электронной Оже-спектроскопии показали, что на поверхности излома наблюдается галлий, причем толщина галлиевого слоя составляет не более нескольких межатомных расстояний, так как травление в течение 4-5 минут приводит к полному удалению галлия с поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кинетика проникновения галлия из водного раствора практически аналогична кинетике проникновения чистого металлического галлия, однако наблюдается инкубационный период, видимо связанный с растворением оксидного слоя на поверхности алюминия. Скорость процесса определяется процессом растекания галлия по поверхности, которая лимитируется самодиффузией галлия. В отличие от случая прямого контакта алюминия с металлическим галлием толщина образующегося галлиевого слоя составляет всего несколько межатомных расстояний.

Кристаллизация цирконийсодержащих базальтовых волокон

Жуковская Е.С., Липатов Я.В.

Студентка

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: jenaors@mail.ru

Материалы на основе базальтового волокна благодаря своей негорючести, высокой прочности на разрыв, хорошим тепло- и звукоизоляционным свойствам широко используются в промышленности и строительстве. Основным фактором, определяющим температуру применения стекловолнистых материалов, является их кристаллизационная способность. Соединения циркония относятся к компонентам, увеличивающим термостойкость и кристаллизационную способность стеклянных волокон. Влияние же соединений циркония на свойства базальтовых волокон мало изучено.

Целью данной работы являлось изучение термических свойств, кристаллизационной способности и кинетики кристаллизации непрерывных базальтовых волокон с различным содержанием циркония. Исследование проводилось для образцов, содержащих от 0 до 7.1(1) мас. % ZrO_2 , введенного в виде силиката циркония.

С помощью рентгенофазового анализа цирконийсодержащих базальтовых волокон, отожженных при температурах 800, 900, 1000 и 1100°C, была проведена идентификация фаз и определен порядок фазовых превращений при кристаллизации. Для волокон, не содержащих циркония, на первом этапе образуется магнетит Fe_3O_4 и авгит $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$, на втором этапе кристаллизуются гематит Fe_2O_3 , альбит $Na[AlSi_3O_8]$ и анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Для волокон с большим содержанием циркония сначала образуется оксид циркония, авгит, альбит и анортит, после чего происходит кристаллизация гематита.

На основе данных ДСК, проведенной при скоростях нагрева 10, 20 и 30 К/мин, определены кинетические параметры кристаллизации исследуемых образцов по методам Киссинджера и Магадевана. По уравнению Аугиса-Беннетта рассчитан параметр Авраами, равный единице для всех составов волокон, что соответствует поверхностному характеру кристаллизации.

При увеличении содержания циркония с 0 до 7.1(1) мас. % ZrO_2 температура расстекловывания образцов возрастает с 701(2) до 732(2)°C, что указывает на повышение термической стойкости волокна.

Влияние добавок Mn и Cr на кинетику рекристаллизации и параметры зернограничной релаксации сплава Al-4.9 Mg

Зайцева Анна Алексеевна

Магистрант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
институт экотехнологий и инжиниринга, Москва, Россия

E-mail: aza-357@rambler.ru

Одним из наиболее распространенных сплавов системы Al-Mg (магналиев), является сплав AA5083, имеющий хорошие механические свойства, высокую коррозионную стойкость, невысокую стоимость, благодаря чему сплав широко применяется для получения деформированных полуфабрикатов. В работе исследовано влияние марганца и совместно марганца и хрома на процессы рекристаллизации сплава Al-4.9Mg. Помимо стандартных методов исследования процессов рекристаллизации (структурного анализа, анализа твердости) в работе использован метод механической спектроскопии: в упругой области нагружения исследованы «псевдо» пики внутреннего трения, связанные с рекристаллизацией. При нагреве холоддеформированных образцов на температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ) наблюдали пик внутреннего трения (ВТ) с максимумом при температуре около 300°C в сплаве без добавок и около 270°C в сплавах с марганцем и марганцем и хромом (рис 1). Выше температуры, при которой наблюдали пик ВТ, происходил прирост модуля упругости.

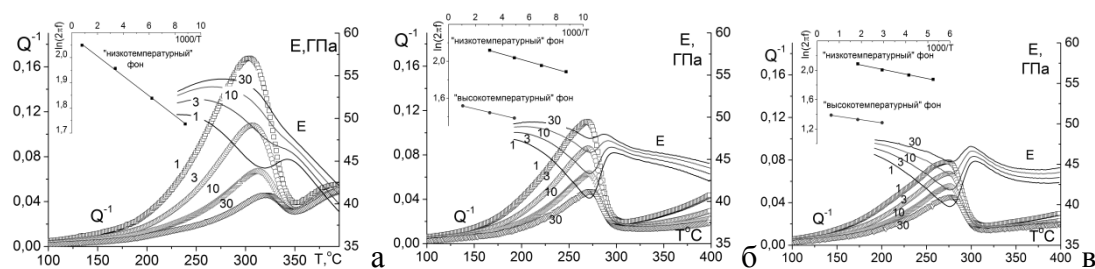


Рис. 1. Температурные зависимости ВТ и модуля упругости при нагреве до 400°C холоднокатанных образцов сплава Al-4.9Mg (а), сплава Al-4.9Mg -0.6Mn (б) и сплава Al-4.9Mg -0.6Mn-0.25Cr (в) (скорость нагрева 2 К/мин). На вставках аррениусовские графики для низкотемпературного и высокотемпературного фона ВТ.

Пик ВТ и изменение модуля упругости взаимосвязаны и обусловлены рекристаллизацией, что подтверждено анализом микроструктуры. Временные зависимости внутреннего трения при температуре пика ТЗВТ - 267 С показали, что совместное легирование хромом и марганцем сильнее сдерживает рекристаллизацию, т.к фон ВТ в сплаве с марганцем снижается значительно сильнее, чем в сплаве с марганцем и хромом.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (№ 12-03-31164).

Новые оксогалогениды висмута со структурой типа $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$

Захаров Александр Юрьевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: alexan.zakharov@yandex.ru

Многокомпонентные оксиды и оксогалогениды висмута со слоистыми перовскитоподобными структурами привлекают пристальное внимание в связи с широким спектром проявляемых прикладных свойств и богатой структурной химией [1 – 3]. Одним из интенсивно исследуемых направлений является поиск соединений на основе сегнетоэлектриков (так называемых фаз Ауривиллиуса), содержащих магнитные катионы переходных металлов с целью получения мультиферроиков типа «сегнетоэлектрик – ферромагнетик». В то время как соединения, содержащие достаточно широкие перовскитные слои $[\text{AB}_2\text{O}_7]$ и $[\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{10}]$, изучены достаточно широко, их низшие гомологи, содержащие октаэдрические монослои $[\text{BO}_4]$, изучены менее подробно. Кроме того, к настоящему моменту отсутствуют какие-либо данные о фазах Ауривиллиуса или их производных, в структуре которых позиция **B** хотя бы частично заполнялась катионами непереходных металлов.

Цель настоящего исследования – поиск и систематическое исследование семейства соединений с общей формулой $\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{X}$ ($M = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}, \text{Ga}, \text{In}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$; структурный тип $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$), для которого была описана ограниченная серия представителей (см. библиографию в [1]). Поисковый синтез проводили стандартным ампульным методом в вакууме ($X = \text{Br}$) или под варьируемым давлением кислорода ($X = \text{Cl}$). Выбор температурного режима (как правило, 800 – 850°C), длительности отжига (48 – 120 ч) и исходных веществ (бинарных и тройных оксидов и оксогалогенидов) подбирали индивидуально почти для каждого соединения.

В результате получены 10 новых веществ ($X = \text{Cl}$: $M = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $X = \text{Br}$: $M = \text{Co}, \text{Ni}$). Рентгенограммы всех соединений интерпретированы нами в предположении тетрагональных примитивных ячеек с $a \sim 3.8\text{\AA}$ и $c \sim 14\text{\AA}$, что соответствует ячейке высокотемпературной формы $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ [4]. Анализ полученных данных показывает, что: 1) замена W^{VI} на катионы с большим радиусом и другой электронной конфигурацией, по-видимому, приводит к повышению симметрии структуры; 2) в пределах данного структурного типа возможно частичное замещение W^{VI} на катионы *s*-элементов с зарядом не выше 2 ($\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}$, но не Al^{3+} и Ga^{3+}); 3) образование бромидов менее выгодно (их набор существенно ограничен и они получаются, как правило, с более низкими выходами).

Литература

1. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes// Nature (London) 1995. V. 374. P. 627-629.
2. D.O. Charkin. Modular approach as applied to the description, prediction, and targeted synthesis of bismuth oxohalides with layered structures. // Russian Journal of Inorganic Chemistry (Supplement issue) 2008. V. 53. P. 1977 – 1996.
3. K.D.M. Harris, W. Ueda, J.M. Thomas, G.W. Smith. $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$: A New Type of Catalyst for Selective Oxidation Derived from Bismuth Oxychloride (pages 1364–1365). // Angewandte Chemie (International Edition) 1988. V. 27. P. 1227-1416.
4. A.M. Kusainova, W. Zhou, J.T.S. Irvine, P. Lightfoot. Layered intergrowth phases $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($X = \text{Cl}, M = \text{Ta}$, and $X = \text{Br}, M = \text{Ta}$ or Nb): structural and electrophysical characterization. // Journal of Solid State Chemistry 2002. V. 166. P. 148-157.

Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора

Захарченко Татьяна Константиновна

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: t.zakharchenko@fmlab.ru

В современную эпоху развития портативных электронных устройств, электротранспорта и других энергоемких отраслей все большее внимание уделяется проблемам запасания энергии с использованием перезаряжаемых химических источников тока. Наиболее высокеемкими вторичными источниками тока являются литий-воздушные аккумуляторы, теоретическая емкость которых достигает значений 4000 мА*ч/г. Одним из важнейших препятствий на пути внедрения таких аккумуляторов в промышленное производство является существенное уменьшение емкости в процессе циклирования. Поскольку на данный момент отсутствует понимание механизмов и факторов, влияющих на деградацию литий-воздушного аккумулятора (материала и площади поверхности электрода, состава электролита и т.д.), исследования в данной области имеют огромную значимость для дальнейшего развития этого направления.

Для изучения механизма деградации литий-воздушного аккумулятора удобно использовать модельный положительный электрод, активный материал которого служит только для передачи электронов молекуле кислорода, не участвуя при этом в реакции образования самого продукта - пероксида лития. Углеродные материалы, традиционно используемые в качестве активного материала, содержат дефекты и функциональные группы на поверхности, которые могут принимать участие в образовании продукта [1]. В связи с этим целью работы является изучение процессов образования и разложения пероксида лития на поверхности электрода из пористого серебра и золота.

Серебряные электроды были получены методом УЗ-напыления из раствора аммиачного комплекса оксида серебра на сетку из нержавеющей стали [2]. Пористые золотые фольги получены травлением в азотной кислоте сплава золота с серебром [3].

В ходе работы с помощью РЭМ и РСМА было установлено, что получены действительно пористые материалы из чистых серебра и золота, соответственно. Для электродов, содержащих серебро были проведены электрохимические испытания и было установлено, что на потенциал разряда соответствуют потенциалу образования пероксида лития [1]. На ЦВА полученных образцов металлического серебра, наблюдается несколько пиков, который отвечают не только процессам образования и разложения пероксида лития, а каким-то еще дополнительным процессам, происхождение которых требует дополнительного изучения.

Литература

1. Y.-C. Li, B.M. Gallant et al. // Energy & Environmental Science, article ASAP
2. A.A. Semenova, E.A. Goodilin, et al. // J. Mater. Chem., 2012., 22, 24530
3. Z. Peng, S. Freunberg, et al. // Science, 2012, 337

Синтез магнитных наночастиц на основе оксида железа в качестве перспективных маркеров в исследованиях *in vivo*

Зеленукин И.В.^{1,2}, Никитин М.П.^{1,2,3}, Никитин П.И.³, Деев С.М.¹

Студент

¹ *Институт биоорганической химии им. ак. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия;*

² *Московский физико-технический институт, Факультет медицинской и биологической физики, Долгопрудный, Россия;*

³ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

E-mail: ivan.zelepukin@gmail.com

В настоящее время, большой интерес в области нанобиотехнологий привлекают магнитные наночастицы (МНЧ) и конструкции на их основе. Одной из причин, вызывающих этот интерес, является возможность использовать МНЧ для диагностики и лечения заболеваний. Для этих целей необходимо неинвазивно детектировать их распространение *in vivo* в реальном времени.

В нашей работе была использована оригинальная система детекции суперпарамагнитных наномаркеров, основанная на измерении отклика, возникающего на комбинаторных частотах при перемагничивании нелинейных магнитных материалов в магнитном поле, генерируемом на двух частотах. [1]

Синтез магнитных ядер был произведен соосаждением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при нагревании и добавлении основания. Алгоритм синтеза был оптимизирован по различным параметрам с целью максимизации детектируемого магнитного сигнала. В частности, было показано, что идеальное соотношение начальных компонентов реакции не стехиометрическое 1:2 для синтеза магнетита Fe_3O_4 , а 1:3.

Полученная в результате реакции смесь МНЧ была разделена по размерам на 8 фракций со средним размером от 10 до 130 нм, при этом исследование магнитного сигнала наночастиц показало его обратную зависимость от размера НЧ. были получены конструкции, содержащие большое количество магнитных ядер в единой частице. Для этой цели МНЧ были покрыты декстрановым и карбоксиметил-декстрановыми полимерными оболочками. В качестве альтернативного типа покрытия МНЧ была выбрана оболочка из оксида кремния, образованная на частицах по реакции Штобера.

Оба типа покрытия стабилизировали коллоидную стабильность наночастиц в широком диапазоне условий, что является удобным для дальнейшего использования МНЧ. После стабилизации раствора было проверено влияние наличия немагнитного покрытия на магнитный сигнал конструкции и не было замечено ослабления сигнала

Метод детекции, использованный в работе позволяет детектировать вплоть до нескольких нанограмм синтезированных МНЧ, что сравнимо с пределом радиоактивного метода детекции. При этом существенно, что данный метод является неинвазивным и позволяет детектировать наноагенты в ткани на существенно большей глубине, чем при использовании флуоресцентных меток. Таким образом, синтезированные МНЧ перспективны для различных биомедицинских применений.

Литература

1. M.P. Nikitin et al. Quantitative real-time *in vivo* detection of magnetic nanoparticles by their nonlinear magnetization // *Journal of Applied Physics*, 2008, V.103, I.7, p.07A304-07A304-3.

О водонепроницаемости водоэмульсионных гидроизоляционных мастик

Золотых С.Н., Селицкая Н.В.,

студент, к.т.н., старший преподаватель;

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

E-mail: sveta-zolotykh@yandex.ru

Гидроизоляция - комплекс гидроизоляционных работ по защите строительных материалов покрытий, строительных конструкций, сооружений от воздействия влаги, воды.

Одной из причин преждевременного отказа гидроизоляционной защиты и снижения долговечности несущих элементов железобетонных мостов является и недоучет факторов, влияющих на выбор видов гидроизоляционных материалов для устройства защитных слоев гидроизоляции с учетом технологических особенностей их устройства [1].

Водонепроницаемость характеризует способность гидроизоляционного материала не пропускать воду под действием гидростатического давления и зависит от его состава, соотношения между битумом и наполнителем, а также степени раздробления битума в эмульсии и тонкости помола наполнителя [2].

Была исследована мастика, содержащая разную тонкость помола железосодержащего наполнителя на основе техногенных продуктов КМА. Результаты показывают повышение водонепроницаемости комплексного органоминерального вяжущего при увеличении количества введенного тонкодисперсного наполнителя: при 4 % отхода ММС на 32%, при 12 % – на 46 %.

Анализ результатов по изменению водонепроницаемости мастики позволяют сформулировать основные причины, повышающие водонепроницаемость обмазочной мастики за счет:

- структурных особенностей мастики, связанных с введением в состав матричного комплексного органоминерального вяжущего как полимера, так и железистого наполнителя, приводящего и к уплотнению каркаса из асфальтовых комплексов, и к повышению вязкости дисперсионной среды, плотности изолируемой мастики;

- особенностей свойств наполнителя и усиления эффекта физико-химического взаимодействия пленок изоляции с бетонной поверхностью при значительном снижении толщины пленок и поверхностного натяжения;

- технологических особенностей устройства обмазочной изоляции из водно-эмульсионной мастики низкой вязкости, наносимой под давлением на бетонные поверхности.

Литература

1. Современные гидроизоляционные и кровельные материалы в отечественном и зарубежном строительстве: обзорно-аналитический доклад / В. А. Беренфельд; науч. ред. О. М. Попкова; ВНИИТПИ. – М. : [s. n.], 2006. – 36 с.

2. Стоян И.А., Слюсарев Г.В. Влияние добавок термопластичных эластомеров на свойства битумов // Вестник, серия «Естественнонаучная». – № 1(6). – С. 89 – 94.

3. Шевченко В.П., Лозицкий А.С., Безбабичева О.И. и др. О некоторых направлениях продления срока службы мостов // Сучасні проблеми проектування, будівництва та експлуатації споруд на шляхах сполучення. Автомобільні дороги та дорожнє будівництво. Вип. 64, 2002. – С. 263-266.

Синтез и исследование магнитотвёрдых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и коллоидных растворов на их основе

Зуев Д.М., Кушнир С.Е.

студент, научный сотрудник

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: zuev.dmitri@gmail.com

Наночастицы гексаферрита М-типа обладают уникальным набором свойств: пластинчатая форма, одна ось лёгкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которые приводят к сонаправленности магнитного момента с кристаллографической осью c частицы, как следствие материалы на их основе являются магнитотвёрдыми. При приложении магнитного поля к коллоидному раствору на основе таких частиц возникает анизотропия оптических свойств, проявляется эффект линейного дихроизма. Однако существует проблема стабилизации магнитотвёрдых частиц в коллоидном растворе вследствие сильных магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Ослабить эти взаимодействия можно путём уменьшения объёма частиц гексаферрита стронция.

Цель: получение магнитных жидкостей на основе наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые обладают минимальным размером и при этом их коэрцитивная сила превышала 1 кЭ.

В литературе описано применение стеклокерамического метода синтеза для получения наночастиц гексаферрита стронция из стекла состава $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, но при этом при невысоких температурах (менее 630 °С) синтеза наблюдали образование $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Интервал температур 630 – 680 °С, в котором происходит переход от одной магнитной фазы к другой, слабо изучена, поэтому синтез проводили именно в этом интервале температур. Кроме того, уменьшить размер кристаллизующихся частиц может введение зародышеобразующих добавок, таких как TiO_2 и Cr_2O_3 .

Наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получали стеклокерамическим методом синтеза с использованием стекол состава $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (G) и с соответствующими добавками TiO_2 (GT), Cr_2O_3 (GC) ($\omega = 1$ вес. %). Коллоидные растворы на $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получали путём обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте ($\omega \approx 10\%$) и дистиллированной воде. Порошки наночастиц получали упариванием коллоида.

В случае состава G полученные наночастицы гексаферрита стронция характеризуются дефицитом стронция. Заселённость позиции стронция увеличивается с 0,3 до 0,9 с увеличением времени выдержки при 630 °С с 0 до 480 мин. Коэрцитивная сила частиц полученных при 630 °С растёт с увеличением выдержки от 0,3 до 3,9 кЭ. При этом, начиная с выдержки 15 мин. превышает 1 кЭ, средний диаметр таких частиц составлял 25 нм. Частицы, выделенные из стеклокерамик составов GT и GC, характеризуются меньшим диаметром частиц, чем в случае состава G при одинаковых режимах термообработки.

На основе синтезированных наночастиц гексаферрита стронция были получены коллоидные растворы. Их концентрация составляет порядка 10^{-4} вес. %. ζ -потенциал лежит в интервале 25-60 мВ, проводимость 0,3 – 1,8 мСм/см. Коллоидные растворы на основе частиц с коэрцитивной силой, превышающей 1 кЭ, проявляли эффект линейного дихроизма. Отношение оптических плотностей ($R = A_{\perp}/A_{\parallel}$) при перпендикулярной (A_{\perp}) и параллельной (A_{\parallel}) ориентации электрической компоненты падающего света и приложенного магнитного поля ($H = 170$ Э) достигало 1,5 для образцов, полученных при температуре 630 °С, и 2,7 в случае образца полученного отжигом при 680 °С с выдержкой 100 мин.

Также на основе синтезированных коллоидных растворов путём изменения условий осаждения были получены слои $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с различной ориентацией наночастиц относительно твёрдой подложки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (11-08-01256).

Сосуществование ионов одновалентной и трехвалентной меди в соединениях со структурой апатита

Зыкин М.А.

аспирант

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о
материалах, Москва, Россия*

E-mail: mzykin@gmail.com

Предметом исследования в данной работе являлись соединения состава $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-\delta}$, относящиеся к широкому классу веществ со структурой апатита. Исследуемые соединения обладают интенсивной окраской, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных неорганических красителей [1]. Несмотря на очевидную связь возникновения окраски с введением в данную структуру меди, вопрос о природе красящих центров и, в частности, о степени окисления меди, остается не до конца разрешенным. Данная работа продолжает ряд исследований, ориентированных на его разрешение.

В ходе работы были получены образцы с различным содержанием меди x . Для варьирования степени окисления меди, а также содержания пероксид-ионов, частично замещающих гидроксид-ионы наряду с медьсодержащими группировками [2], проводились отжиги полученных образцов при различных температурах (от 900 до 1350°C) в токе сухого кислорода, сухого аргона и на воздухе.

Методами иодометрического титрования и спектроскопии комбинационного рассеяния подтверждено присутствие пероксид-ионов в исследуемых образцах. Показано, что в спектрах диффузного отражения УФ и видимого излучения для образцов сравнения, не содержащих медь, присутствует пик около 300 нм, интенсивность которого линейно зависит от содержания пероксид-ионов.

Пик 300 нм присутствует и в спектрах диффузного отражения медьсодержащих образцов, что говорит о присутствии в них пероксид-ионов. Согласно магнитным измерениям, окрашенные образцы содержат парамагнитные центры со спином 1, что свидетельствует в пользу присутствия в образцах меди в степени окисления +3 (и отсутствия меди в степени окисления +2). Данный результат также подтверждается отсутствием сигнала в спектре ЭПР. В спектрах XANES присутствуют два пика, отнесенных к меди в степени окисления +1 и +3. Интенсивность пика, соответствующего меди в степени окисления +3, существенно возрастает после отжига в токе кислорода, в то время как после отжига в токе аргона он практически исчезает, что коррелирует с изменениями окраски, существенно усиливающейся после отжига в кислороде и практически исчезающей после отжига в токе аргона.

Таким образом, комплекс проведенных исследований позволяет связать возникновение окраски с наличием ионов, содержащих медь в степени окисления +3. В то же время, по-видимому, данные ионы сосуществуют в рассматриваемых соединениях с пероксид-ионами и ионами, содержащими медь в степени окисления +1.

Литература

1. Kazin P., Karpov A., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Yu. Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, b. 629, s. 344-352.
2. Magdysyuk O.V., Dinnebier R.E., van Smaalen S., Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. Reconstructions of electron density by the Maximum Entropy Method from X-ray powder diffraction databased on incomplete and complete crystal structure models: a case study of apatites with different intercalated metal atoms. // *Z. Kristallogr.* 2012, v. 227, iss. 6, p. 321-333.

Температурная стабильность основных магнитных характеристик гетерогенных высококоэрцитивных сплавов RZrCoCuFe

Иванов Роман Петрович

Студент магистратуры

*Тверской Государственный Университет,
физико-технический факультет, Тверь, Россия*

E-mail: riv69@bk.ru

Наиболее перспективными материалами для создания высокотемпературных постоянных магнитов являются сплавы редкоземельных интерметаллидов R-Co с высокой температурой Кюри ($T_C > 800^\circ\text{C}$). На их основе были разработаны магнитотвердые материалы R-Zr-Co-Cu-Fe (R = Sm, Gd), обладающие высокими значениями магнитной энергии. Особенностью данных сплавов является гетерогенная структура, которая обеспечивает высокие гистерезисные свойства материала и их стабильность в широком температурном интервале [1, 2]. Существует перспектива значительного повышения максимальной рабочей температуры магнитов данного типа. В настоящее время получены материалы Sm-Zr-Co-Cu-Fe с повышенным содержанием меди, в которых, несмотря на некоторое падение величины намагниченности насыщения, наблюдается резкое повышение стабильности характеристик в широком диапазоне температур [3].

Повышение температурной стабильности постоянных магнитов на основе сплавов (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z возможно при замещении самария на тяжелые РЗМ. Исследования многокомпонентных сплавов данной группы [3-5] показали широкие возможности изменения магнитных характеристик, температурного коэффициента индукции и рабочего интервала температур постоянных магнитов посредством варьирования в сплавах концентрации тяжелых РЗМ.

В работе приведены результаты исследования магнитных свойств гетерогенных сплавов R-Zr-Co-Cu-Fe (R = Sm, Gd) с повышенным содержанием меди. Измерения проводились методом вибрационного магнитометра в широком температурном интервале. Определены температурные зависимости удельной намагниченности сплавов при частичном замещении самария гадолинием. Проведены исследования микро- и наноструктуры гетерогенных образцов методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии. Установлено, что в сплавах с высоким значением коэрцитивной силы присутствует регулярная наноразмерная «ячеистая» структура.

Литература

1. Супонев Н.П., Семенова Е.М., Ляхова М.Б., Синекон В.И., Куртанов Н.И. Структура и магнитные свойства наноструктурированных многокомпонентных сплавов на основе 3d- и 4f-металлов // Физика и химия обработки материалов. 2011. №3. С. 48-53.
2. Ораби С., Ляхова М.Б., Пушкарь Ю.Е., Мишин Д.Д. Особенности процессов перемагничивания постоянных магнитов (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z // Журнал технической физики. 1993. Т. 63. Вып. 4. С. 177–183.
3. Camp F.E., Narasimhan K.S.V.L., Murt J.C. Temperature compensation in the “2:17” type magnets // IEEE Trans. Magn. 1985. V.MAG-21. N.5. P.1970–1972.
4. Leupold H.A., Potenziani E., Clarke J.P., Tauber A. High energy product temperature compensated permanent magnets for device used at high operating temperatures // IEEE Trans. Magn. 1984. V.MAG-20. N.5. P.1572–1574.
5. Ляхова М.Б., Левандовский В.В., Пастушенков А.Г., Егоров С.М. Сплавы РЗМ-Zr-Co-Cu-Fe с повышенной температурной стабильностью / // Физика магнитных материалов. Калинин, 1985. С.117–127.

Селективное восстановление оксида графита

¹Ионова С.М., ¹Сиротина А.П., ²Катаев Э.Ю.

Студен, студент, магистрант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

¹химический факультет, Москва, Россия

²факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: sofiionova@yandex.ru

Литий воздушные источники тока давно привлекают внимание исследователей благодаря своей высокой удельной емкости. Конструкция литий-воздушного источника тока предполагает металлический литий в качестве анода, электролит защищающий анод от взаимодействия с атмосферными газами и высокопористый катод. Углеродные материалы являются часто используемым катодным материалом в литий-воздушных аккумуляторах, вследствие таких важных своих свойств как проводимость по иону лития, электрохимическая и термическая стабильность, морфологическое разнообразие, доступность. Однако в литературе встречаются противоречивые данные о циклируемости литий-воздушных электрохимических ячеек с углеродными катодами [1,2]. Упомянутые несоответствия связаны с тем фактом, что углеродные материалы представляют собой комбинацию различных дефектов (функциональные группы, пентагональные дефекты, гетероатомные включения). Получение углеродного материала, содержащего один тип дефектов (один тип функциональных групп) позволило бы определить влияние определенных типов дефектов на электрохимические характеристики литий-воздушных ячеек.

Целью данной работы являлось получение углеродных материалов на основе оксида графита (ОГ) с определенными кислородосодержащими группами: карбонильными, гидроксильными и карбоксильными. Оксид графита был взят в качестве базы для получения перечисленных материалов, поскольку методика его получения проста и воспроизводима.

Согласно модели Лерфа и Клиновски [3] основными группами, расположенными на плоскости оксида графита являются эпоксидные, гидроксильные и карбонильные; по краям присутствуют карбоксильные группы. Для селективного получения углеродных материалов с одним типом функциональных групп были использованы классические реакции органической химии (восстановление LiAlH_4 , окисление по Сверну, восстановление гидразином и др.). Методами РФЭС и ИК-спектроскопии было установлено, что оксид графита, восстановленный алюмогидридом лития содержит 83% гидроксильных групп. Также были получены и охарактеризованы образцы, содержащие преимущественно карбонильную группу (восстановление алюмогидридом лития с последующим окислением по методу Сверна), содержащие преимущественно карбоксильную группу (восстановление гидразином с последующей модификацией хлоруксусной кислотой), содержащие равные количества карбонильных и гидроксильных групп (восстановление водородом в момент выделения).

Литература.

1. Zhangquan Peng, Stefan A. Freunberger, Yuhui Chen, Peter G. Bruce; A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery. // Science 3, Vol. 337 no. 6094, 563-566 (2012)
2. Hun-Gi Jung, Jusef Hassoun, Jin-Bum Park, Yang-Kook Sun and Bruno Scrosati; An improved high-performance lithium-air battery. // Nature Chemistry 4, 579-585 (2012)
3. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff; The chemistry of graphene oxide. // Chem. Soc. Rev 39, 228-240 (2010)

Резорбируемая керамика на основе гидратированного ортофосфата магния
с соотношением $Mg/P = 1$.

Казакова Гиляна Константиновна

студентка

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: Skelet17@gmail.com

Одно из важнейших направлений современного неорганического материаловедения – это разработка биоматериалов для замены или лечения поврежденной костной ткани. Поэтому актуальность данной работы может быть обусловлена тем, что в последние годы значительное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для использования при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Ион магния является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации. Влияет на активность остеобластов и остеокластов, то есть на скорость роста костной ткани. Поэтому актуально создание материалов содержащих фазы способные при растворении выделить ионы магния. Такими материалами могут быть материалы на основе пирофосфатов кальция и магния. Для получения материалов содержащих фазу пирофосфата магния необходимо разработать метод получения порошков фосфата магния в соотношении $Mg/P=1$. Такими могут быть ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) и струвит ($(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O$).

Полученные порошковые материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, электронной микроскопии.

В связи с этим целью данной работы является получение керамики на основе порошка гидратированного ортофосфата магния с соотношении $Mg/P=1$. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: проведение синтеза гидратированного ортофосфата магния с соотношением $Mg/P=1$; исследование свойств синтезированного порошка и получения керамики на его основе.

Важнейшие результаты: Данные РФА порошков, полученных при различном порядке сливания хлорида магния и ортофосфатов калия, натрия, аммония, свидетельствуют о том, что фазовый состав каждого порошка был представлен ньюберитом ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) или струвитом ($(NH_4)MgHPO_4 \cdot 6H_2O$). Последовательность сливания влияет на размер частиц синтезированного порошка. Все синтезированные порошки могут быть использованы в качестве порошкового прекурсора для получения керамического материала, фазовый состав которого представлен пирофосфатом магния.

Получение и электрофизические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц

Калашник А.В., Кошина Н.А.

Аспирант

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

E-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru

На современном этапе развития науки и техники особое значение приобретают исследования, направленные на создание новых многофункциональных материалов на основе интеркалированных слоистых неорганических матриц. Значительный интерес представляет исследование электрофизических свойств композиционных материалов, представляющих собой гетеросистему диэлектрик-проводник. Резкое изменение электропроводности, теплопроводности, в области перколяционного перехода позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов. Аномальное поведение вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ' может иметь большое техническое значение при создании новых типов конденсаторов в микро- и нанoeлектронике.

Традиционным способом получения пеновермикулита (ПВ) является термическое расширение природного концентрата вермикулита при резком нагреве до 900-1000°C. Но более перспективным способом получения пеновермикулита является термическое расширение химически модифицированного природного вермикулита.

Известно, что на механические свойства вермикулитовой фольги большое влияние оказывает насыпная плотность ПВ, поэтому в работе определены оптимальные условия получения пеновермикулита с низкой насыпной плотностью ~ 20-25 г/л.

Терморасширенный графит получали термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений графита с азотной или серной кислотами

Методом рентгенофазового анализа определены значения рентгеновской плотности для концентрата природного вермикулита и для пеновермикулитов, полученных различными способами, $\rho_p = 2,25 \text{ г/см}^3$.

Электрофизические свойства исследуемых материалов были определены с помощью анализатора импеданса *Novoterm NT 1400* на переменном токе в диапазоне частот от 100 мГц до 3 МГц. Исследованы зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости системы пеновермикулит- терморасширенный графит от содержания терморасширенного графита (ТРГ). Определен порог протекания $\phi_c = 3,6 \text{ об.}\%$ терморасширенного графита. Критические константы скейлингового распределения электропроводности и диэлектрической проницаемости соответствуют механизму перколяции за счет образования трехмерного проводящего кластера. Частотная зависимость электропроводности пеновермикулита и композита пеновермикулит-ТРГ с $\omega(\text{ТРГ}) < 3,6 \text{ об.}\%$ свидетельствует о прыжковом механизме электропроводности.

Исследована температурная зависимость электропроводности пеновермикулита и композита пеновермикулит-ТРГ. Определено значение эффективной ширины запрещенной зоны для пеновермикулита $E_g^{\text{ef}} = 1,46 \text{ эВ}$. Показано, что для композита пеновермикулит-ТРГ значение эффективной ширины запрещенной зоны в интервале с 3,4 до 4,2 масс.% ТРГ падает с 1,46 эВ до 32 мэВ.

Органические светоизлучающие диоды (OLED) с ароматическими карбоксилатами тербия в качестве эмиссионных слоев

Калякина А.С., Уточникова В.В.

Студентка 4 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: a.s.kalyakina@gmail.com

Квантовый выход люминесценции координационных соединений редкоземельных элементов (КС РЗЭ) может достигать 100%, что делает их перспективными материалами для использования в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих диодов (organic light emitting diode – OLED). Среди таких материалов ароматические карбоксилаты занимают особое место благодаря сочетанию УФ стабильности и эффективной сенсibilизации люминесценции. Однако для применения в OLED требуются тонкие пленки эмиссионных материалов. В случае ароматических карбоксилатов осуществить это классическими методами невозможно из-за их низкой летучести и плохой растворимости. В данной работе предложен принципиально новый подход для получения тонких пленок нелетучих нерастворимых ароматических карбоксилатов РЗЭ. [1] Он заключается в растворении ароматического карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК), нанесении его тонкой пленки на подложку с последующим термическим разложением и образованием в пленке ароматического карбоксилата (mixed-ligand complexes formation-decomposition–MLCFD).

Апробация метода проводилась на примере получения пленок бензоата тербия $Tb(bz)_3$ и о-феноксibenзоата тербия $Tb(pobz)_3$, которые обладают интенсивной фото- и электролюминесценцией. В качестве нейтральных лигандов для образования РЛК были выбраны соединения разных классов: ацетилацетонимин (Hacim) и моноглим (MG). РЛК с этими нейтральными лигандами были впервые получены и охарактеризованы. В качестве прекурсоров тонких пленок были выбраны РЛК состава $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$, $Tb(pobz)_3(MG)$, $Tb(bz)_3(Hacim)_2$. Оптимизация условий нанесения и термолиза пленок этих прекурсоров позволила получить гладкие сплошные пленки $Tb(pobz)_3$ и $Tb(bz)_3$ со среднеквадратичной шероховатостью ~2-4 нм. Показано, что толщину можно контролируемо варьировать в диапазоне 20-200 нм, изменяя концентрацию и режим нанесения растворов прекурсоров.

Пленки $Tb(pobz)_3$ были протестированы в прототипе OLED со структурой ИТО/PEDOT:PSS/ $Tb(pobz)_3$ /Al. Это устройство продемонстрировало низкую интенсивность люминесценции и слишком высокое напряжение включения (≈ 20 В), что по всей видимости связано с низкой проводимостью эмиссионного слоя. Для увеличения проводимости используют два подхода – добавить проводящий слой и снизить толщину эмиссионного слоя. Снижение толщины, однако, может привести к уменьшению интенсивности люминесценции из-за недостаточного количества тербия. В ходе работы, во-первых, был подобран подходящий проводящий слой, а, во-вторых, найдена оптимальная толщина эмиссионного слоя (40 нм), обеспечивающая хорошую проводимости и яркую люминесценцию светодиода. Наилучшие характеристики показал прототип OLED со структурой ИТО/PEDOT:PSS/ $Tb(pobz)_3$:TPD(1:1)/TAZ/Al, где в качестве прекурсора был использован РЛК $Tb(pobz)_3(MG)(H_2O)_2$, а толщина эмиссионного слоя составила 40 нм. Полученный OLED продемонстрировал напряжение включения 7В, а его спектр электролюминесценции полностью совпадал со спектром фотолюминесценции $Tb(pobz)_3$.

Литература

1. V. Utochnikova, A. Kalyakina, N. Kuzmina, New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates// Inorg. Chem. Comm., 16, 2012. С.4-7

Оптимизация условий создания ГКР-активных подложек на основе серебра методом термического разложения аэрозоля

Камилов Рустам Хуршедович

Студент 1 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: rustamk-99@mail.ru

Одним из перспективных направлений современных исследований является разработка способов синтеза наночастиц благородных металлов для разнообразных биомедицинских приложений, таких как диагностика, визуализация, терапия и доставка лекарственных средств. В последнее время значительно возрос интерес к спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) как универсальному методу для анализа биологических молекул и живых клеток. К основным преимуществам метода ГКР относят высокую чувствительность, качественное определение молекул по характеристическим спектрам, простоту пробоподготовки, уникальную возможность усиления сигнала спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) до 10^{14} раз.

Самым востребованным металлом для плазмоники и метода ГКР является серебро, имеющее наибольшую интенсивность полосы плазмонного резонанса и обладающее высоким коэффициентом экстинкции в максимуме этой полосы. Положение полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра можно варьировать в широких пределах от видимой до ближней инфракрасной области путем изменения морфологии и размера частиц, создания их агрегатов и более сложных наноструктур, изменения диэлектрической проницаемости окружающей их среды [1].

Целью данной работы является изучение химических и морфологических превращений наночастиц серебра и их прекурсора на поверхности стеклянных пластин при различных режимах термической обработки подложки, а также изучение ГКР-активности подложек с разнообразной микроструктурой в отношении стандартного аналита (эритроцита человека).

Для получения наноструктур серебра, имеющих сложную морфологию и не содержащих адсорбированных органических молекул, ПАВ, стабилизаторов, авторами предложено использовать метод ультразвукового пиролиза аэрозолей аммиачного комплекса гидроксида серебра [1]. В качестве прекурсора для получения аммиачного комплекса оксида серебра выбран оксид серебра (I). Аэрозоль циклично наносили на предварительно нагретые до 200 – 250°C стеклянные подложки до заметного изменения цвета, затем проводился отжиг полученных подложек воздухом в печи с интервалом температур 100-400°C и длительностью отжига с интервалами 2-96 часов. Подложки исследовались методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. Среди полученных данным методом материалов наблюдаются пористые сфероиды, кубы, дендритные структуры, а также пленки, состоящие из агрегатов серебра в форме «колец». Изучена эффективность усиления КР-сигнала от модельных органических молекул на данных подложках.

Литература

1. Семенова А.А. Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния, 2012 г.

Модифицированный золь–гель метод получения порошков допированного хромита лантана

***Киреева М.В.¹, Анохин А.С.², Стрельникова С.С.², Андрианов Н.Т.², Макаров Н.А.¹,
Жиров Д.А.², Ашмарин А.А.²***

¹*Российский химико–технологический университет имени Д.И. Менделеева*

²*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
имени А.А. Байкова*

E–mail: mariyakireeva@ya.ru

Функциональные материалы на основе допированного хромита лантана обладают рядом важных в практическом отношении свойств и применяются для изготовления высокотемпературных электронагревателей, термопреобразователей, сенсорных датчиков, интерконнекторов в блоках высокотемпературных твёрдооксидных топливных элементов и т.д. [1–3].

В настоящее время основной проблемой является синтез активных к спеканию порошков с заданными стехиометрией, фазовым составом, морфологией и размерами кристаллов. Использование модифицированного золь–гель метода позволяет решить большинство упомянутых задач.

Порошки хромита лантана состава $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CrO}_3$ синтезировали с помощью модифицированного золь–гель метода на основе ионных растворов солей с введением высокомолекулярного полимера – поливинилпирролидона (ПВП). Ксерогели получали сверхвысокочастотной (СВЧ) сушкой гелей. В качестве исходных компонентов использовали кристаллогидраты нитратов хрома (III) и стронция, оксид лантана и азотную кислоту. Синтез порошков проводили при температурах 800–950 °С по двухступенчатому режиму. Процесс синтеза изучали методом дифференциальной термогравиметрии совмещенной с масс спектроскопией. Синтезированные порошки были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), лазерной гранулометрии, а также при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

По результатам термогравиметрии процесс образования хромита лантана начинается в интервале температур 700–750 °С, а разложение гелеобразователя (ПВП) происходит при температуре 200–220 °С. Анализ рентгенограмм показал, что основными фазами в синтезированных порошках являются фазы LaCrO_3 и SrCrO_4 . Наименьший размер кристаллов хромита лантана, который составил 100 – 500 мкм, получен при температуре синтеза 800 °С. В работе показана применимость модифицированного золь–гель метода для получения высокодисперсных порошков хромита лантана с добавками.

Литература

1. Sammes, N.M. The effect of sintering on the mechanical properties of SOFC ceramic interconnect materials // Journal of Material Sciences. 1994, №29. p.4319–4324
2. Arakawa, T. Physicochemical properties of rare earth perovskite oxides used as gas sensor material // Journal of Material Science. 1985, №20. p. 1207–1210.
3. Andrianov, M.A. Use of lanthanum chromite for making electric heaters // Refractories. 1980, № 21. p. 592–596.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ. Проект мол_а_вед 12–03–33157.

Разработка триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и минералов серпентиновой группы

Кириллина Юлия Валерьевна

Магистрант

Северо-Восточный федеральный университет им.М.К.Аммосова,

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: Kirillina_yv@mail.ru

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкциях десятки, сотни и тысячи уплотнительных устройств, от работоспособности, надежности и долговечности которых зависит в значительной степени надежность функционирования всего механизма. Как показывает анализ эффективности работы в регионах Севера производительность техники в зимний период снижается в среднем в 1,5 раза, наработка до отказа падает в 2-3 раза, фактический срок службы по сравнению с нормальным сокращается в 2-3,5 раза [1]. В связи с этим разработка перспективных уплотнительных материалов с улучшенным комплексом физико-механических и триботехнических свойств, является одним из актуальных направлений полимерного материаловедения.

Использование в качестве наполнителей слоистых силикатов, приведенных в активное состояние с использованием приемов механоактивации, является перспективным методом модификации политетрафторэтилена для получения полимерных композиционных материалов. Получаемые из них частицы однородны по размерам и имеют хлопьевидную форму, что может способствовать повышению механических свойств композитов, во-вторых, исходный материал является достаточно легкодоступным [2].

В работе показаны результаты исследования триботехнических испытаний, физико-механические показатели композиционного материала с бинарным наполнителем - серпентинита и шпинели магния, а также композита содержащего сунгулит. Для оценки влияния наполнителей на процессы трения и изнашивания композитов проведены исследования поверхностей трения методом ИК-спектроскопии. Методом рентгеновской дифракции показано, что введение шпинели магния приводит к исчезновению на рентгенограммах композитов межслоевых рефлексов силиката, что означает эксфолиацию частиц силиката на монослой под действием интеркаляции полимера в межслоевое пространство силиката. Методом растровой электронной микроскопии изучены надмолекулярная структура композитов в объеме материала в зависимости от содержания наполнителя. Композиты характеризуются образованием структурных форм, на границах раздела полимер-силикатная пластинка просматриваются связывающие «нити» из макромолекул полимера, которые могут быть сформированы вследствие влияния шпинели магния.

Литература

1. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неограниченными соединениями. - Гомель: ИММС НАНБ. - 1999. - 164 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.

**Получение сверхпластичного состояния термически неупрочняемого
алюминиевого сплава 1545**

Кищик Михаил Сергеевич

Магистрант

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», институт
экотехнологий и инжиниринга, г. Москва, Россия*

E-mail: tanais61@bk.ru

Сверхпластическая формовка (СПФ) является одним из эффективных способов изготовления тонкостенных деталей при мало – и среднесерийном производстве. Благодаря использованию метода СПФ можно значительно снизить массу конструкций, получить цельные полые изделия с глубоким и сложным рельефом за одну технологическую операцию. СПФ позволяет уменьшить количество стыков и швов в изделии, что повышает их качество. СПФ обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с традиционными процессами листовой штамповки такими, как сокращение затрат на инструмент (до 10 раз), короткие сроки изготовления оснастки и увеличение коэффициента использования металла.

Для реализации сверхпластической формовки необходимы листы, имеющие микроструктуру с размером зерна менее 10 мкм, и чем меньше этот параметр, тем выше показатели сверхпластичности и выше производительность.

Высокие механические и эксплуатационные свойства полуфабрикатов из сплава 1545К достигаются легированием переходными металлами: скандием, марганцем, цирконием и хромом.

Эти добавки приводят к появлению в деформированных полуфабрикатах эффектов дисперсионного упрочнения за счет выделения дисперсных частиц алюминидов, структурного упрочнения, связанного с сохранением нерекристаллизованной структуры и сильно развитой субзеренной структуры. Формирование ультрамелкозернистой структуры сплава происходит во время сверхпластической деформации благодаря динамической рекристаллизации.

В данной работе исследована зеренная структура и определены показатели сверхпластичности сплава 1545 при различных режимах получения листа. Сплав имеет предел прочности при комнатной температуре около 500 МПа. Показано, что за счёт присутствия наноразмерных частиц алюминидов обеспечиваются высокие показатели сверхпластичности – относительное удлинение 400-550% при скоростях деформации около $6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При этом стоит отметить, что количество скандия в сплаве 1545 является низким: менее 0,2%. Это делает сплав экономически перспективным при внедрении в промышленное производство. Цель работы оптимизировать состав в пределах марки сплава 1545 и технологию получения ультрамелкого зерна, для обеспечения высоких показателей сверхпластичности и повышения экономической эффективности сверхпластической формовки.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (договор №14.125.13.232-МК).

Исследование резонансных характеристик кантилеверов на основе пористого оксида алюминия

Клименко Алексей Алексеевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: aleshablond@yandex.ru

Кантилеверы — это наипростейшие микромеханические преобразователи, которые позволят создать новые химические, физические и биологические сенсоры. Подобные датчики обладают огромным потенциалом для детектирования следовых количеств различных веществ (порядка ppb и ppt) в газовой и жидкой средах.

Сенсоры, основанные на кантилеверах, вызывают большой интерес благодаря их селективности, высокой чувствительности, простоте изготовления и использования, низкой стоимости, низкому порогу обнаружения, быстрому отклику. В настоящее время следовые количества вещества зачастую определяют при помощи газовой или жидкостной хроматографии. Однако, эти методы являются сложными, трудоемкими, дорогостоящими и требуют громоздких приборов.

По способу детектирования такие датчики могут работать в статическом или динамическом режиме. В рамках данной работы рассматривался только динамический режим детектирования, который основан на изменении резонансной частоты кантилевера в результате увеличения его эффективной массы или изменения упругих свойств. Применение анодного оксида алюминия перспективно для формирования кантилеверов благодаря их высокоразвитой поверхности и возможности контролируемо варьировать параметры пористой структуры, а, следовательно, и механические свойства получаемых кантилеверов.

Целью данной работы является создание кантилеверов на основе пористого оксида алюминия и исследование их резонансных характеристик.

Экспериментально установлено, что добротность нормальных колебаний возрастает при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10^{-5} мбар). Было выяснено, что сдвиг пиков, соответствующих нормальным колебаниям, при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10^{-5} мбар), происходит в сторону более высоких частот.

Предложен мульти-резонансный метод определения коэффициента жесткости пористого оксида алюминия. С его помощью был выяснен коэффициент жесткости для пористого оксида алюминия, полученного при 40 В в 0,3 М щавелевой кислоте, равный 140 ГПа.

Сравнение экспериментальных амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) с теоретическими показало, что пики, соответствующие первому резонансу изгибных колебаний, задемпфированы креплением. Теоретически рассчитанные резонансные частоты, соответствующие нормальным и торсионным колебаниям, согласуются с полученными экспериментально АЧХ.

Синтез и исследование нанокompозитных материалов состава Ag/TiO₂ и CuO/TiO₂

Козлов Д.А., Лебедев В.А.

Студент (бакалавриат)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: danilko_zlov@mail.ru

Благодаря высокой фотокаталитической активности и химической инертности изучению катализаторов на основе диоксида титана уделяется большое внимание научного сообщества. Спектр применения диоксида титана довольно разнообразен: от солнцезащитных мазей и кремов до препаратов для очистки сточных вод от вредных примесей, однако одну из ведущих ролей диоксид титана занимает в гетерогенном фотокатализе для реакций разложения различных органических веществ.

Один из способов повышения фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана заключаются в модифицировании микроморфологии и фазового состава материалов на основе TiO₂, а также создании контакта наночастиц TiO₂ с другими наночастицами.

В литературе описано много примеров создания композитных материалов, высокая фотокаталитическая активность которых обусловлена контактом между наноразмерным диоксидом титана и наночастицами металлов или полупроводников, причем, небольшое содержание примесной фазы позволяет заметно увеличить фотокаталитическую активность. Данные методы являются наиболее перспективными, так как не вносят побочных дефектов в структуру диоксида титана, а лишь способствуют генерации и разделению носителей зарядов.

В процессе работы были синтезированы мезопористые матрицы оксидов титана и кремния по отработанной методике темплатного синтеза в присутствии ПАВ триблоксополимера Pluronic P123 с последующей термической обработкой, а так же проведено осаждение на них наночастиц серебра и оксида меди путем пропитки матрицы растворами солей металлов. Полученные образцы исследовались методами рентгеновской дифракции, спектроскопии диффузного отражения (СДО), низкотемпературной адсорбции азота (метод ВЕТ), просвечивающей и сканирующей микроскопией. По данным рентгенофазового анализа был определен фазовый состав полученных мезопористых композитов на основе TiO₂, установлено наличие основной фазы анатаза и примесной (~5%) брукита. Отдельно для мезопористых матриц и композитов были сняты спектры диффузного отражения и установлено, что диоксид титана и оксид кремния не поглощают в видимой области, ширина запрещенной зоны для полученного диоксида титана равна 3,02 эВ (край поглощения при 410 нм). При добавлении оксида меди (II) в качестве примесной фазы появляется широкий пик поглощения в видимой области на 600-800 нм, при повышении массовой доли меди этот пик заметно увеличивается; суммарная массовая доля оксида меди менее 5%. Количество примесной фазы было определено по данным энергодисперсионного микроанализа. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что расстояние между порами в полученном мезопористом оксиде кремния составляет 8,5 нм, диаметр пор – ~5 нм. Для измерения фотокаталитических свойств использовалась модельная реакция фотокаталитического разложения метилового оранжевого. В качестве образцов сравнения использовались готовый коммерческий препарат Degussa P25 и композиты на его основе, полученные путем осаждения на него наночастиц в тех же условиях, что и на мезопористые матрицы.

Работа выполнена в рамках ГК 14.740.11.0276.

Динамика структурной самоорганизации в гибкоцепных полимерных композитах

Колупаев Б.Б.

Научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: Boris_Kolupaev@gmail.com

Исследовано процесс самоорганизации в гетерогенных системах, полученных на основе аморфных полимеров, который реализуется под действием температурно-силового поля и нанодисперсных металлических наполнителей. Выяснение структуры аморфных полимеров и их композитов прямыми методами затруднено, а в ряде случаев и невозможно. Поэтому перспективными выступают аналитические методы описания флуктуационных структурообразований в таких системах. Соответственно, цель исследования – на основе релаксационного спектра макромолекулы изучить спонтанные явления структурной самоорганизации аморфных полимеров и композитов на их основе. Показано, что под действием локальной трансформации сдвига при $303K \leq T \leq T_g + 20K$ (где T_g – температура стеклования) в теле существует внутреннее трение, обусловленное наличием демпфирующих сил:

$$-C \frac{\partial^2 x}{\partial y^2} = F(t), \quad (1)$$

где $|F(t)| = G\zeta$ – сила на единицу длины; $G = G_0 \exp[-\alpha x] \exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)\right]$ – напряжение; C – сила натяжения на единицу длины; ζ – смещение структурного элемента. Для случая его закрепления узлами сетки микроблоков, точечными дефектами и/или активными центрами поверхности дисперсного наполнителя, в точках $y=0$ и $y=l$, согласно (1), имеем:

$$x = \frac{F(t)}{2C} (yl - y^2). \quad (2)$$

Рассмотрена также самоорганизация системы за счет отрыва структурного элемента от закрепляющих центров, что реализуется в виде статического гистерезиса. При этом показано, что оба типа диссипации энергии дают общий вклад в энергетику системы в виде:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = k(\omega, T, \zeta) \exp(-U/RT), \quad (3)$$

где ω – частота действия внешней силы; U – энергия активации процесса.

Учтено наличие (ϕ_1) граничного слоя в системе, обусловленного действием дисперсного наполнителя. Это позволило рассмотреть композит в виде двухфазной системы: полимер в объеме (ϕ_2) и граничный слой. Показано, что:

$$\Delta C_p(T) = -\left(\frac{d\phi_1}{dT}\right) \Delta H(T), \quad (4)$$

где $\Delta H = H_2 - H_1$ – изменение энтальпии процесса; под действием температурного поля происходит самоорганизация системы путем перехода к квазиравновесному состоянию. Критерием процесса избран детерминант устойчивости, энтропоемкость, изменение величин, фиксирующих дискретную область флуктуаций.

Указаны пути практического использования исследованных ПММА, ПС+Cu, W, Mo композитов как теплоносителей, энергопоглощающих элементов, акустических линий задержки.

Автор выражает признательность докт. физ.-мат. наук Кленко В. В. и акад. НАН Украины Лебедеву Е.В. за помощь в обсуждении результатов работы.

Физико-химические свойства интеркалированного графита, пенографита и графитовой фольги, модифицированных соединениями фосфора и уксусной кислотой

Комаров А.Д., Садаминов М.И.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aleksei.chem@rambler.ru

Графит известен человеку вот уже несколько тысяч лет. Несмотря на это, с течением времени круг применения графита непрерывно расширяется. В настоящее время, широкое применение получили безасбестовые уплотнительные материалы на основе графита для герметизации оборудования: фланцевые и листовые уплотнения, сальниковые кольца и плетеные набивки.

Схема получения таких материалов состоит из нескольких стадий. Во-первых, исходный графит обрабатывают различными веществами-агентами с получением соединений, состоящих из графитовой матрицы и ионов или молекул агентов, внедренных в межслоевое пространство графита. Образовавшиеся соединения называют интеркалированными соединениями графита. Далее эти соединения обрабатывают водой с получением нестехиометрического аддукта, так называемого окисленного графита, который при термоударе (очень быстром нагревании) разлагается с образованием пенографита (ПГ). Пенографит представляет собой материал с очень низкой насыпной плотностью, в котором свойства, присущие исходному графиту, сочетаются с низкой тепло- и электропроводностью, развитой удельной поверхностью и способностью прессоваться в изделия с варьируемой плотностью. Далее прессованием и прокаткой пенографита получают графитовую фольгу, которую затем используют для изготовления уплотнительных материалов, использование которых в вакууме или инертной атмосфере возможно до 3000 °С.

Однако, в некоторых случаях условия эксплуатации графитовых уплотнений таковы, что они должны выдерживать высокую температуру в окислительной атмосфере, например, когда рабочей атмосферой является воздух. В этом случае применение графитовых уплотнений ограничено температурой окисления углерода, которая лежит в диапазоне 450-600 °С. Поэтому в данной работе было проведено исследование физико-химических свойств окисленного графита, пенографита и графитовой фольги, модифицированных антиокислительной добавкой – фосфорной кислотой и добавкой, улучшающей вспенивание-уксусной кислотой.

Проведенное исследование показало, что модифицирование нитрата графита уксусной и фосфорной кислотами позволяет повысить его устойчивость к окислению воздухом. В частности, методом термогравиметрии было установлено, что классический ПГ начинает выгорать гораздо раньше, (разница около 300 °С) чем образцы модифицированного пенографита. Было показано, что образцы модифицированного нитрата графита начинают вспениваться при более низкой температуре, нежели классического: значение насыпной плотности образцов достигается удовлетворительных показателей еще при 400 °С. Удельную поверхность образцов пенографита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Были рассчитаны выходы пенографита, и это показало, что выходы для модифицированных образцов, больше, чем для немодифицированных. Также были определены значения прочности, упругости, сжимаемости и восстанавливаемости графитовых фольг.

Синтез наноструктур оксида цинка для биоаналитических применений

Комарова Алина Алексеевна

Студентка

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: elana_95@mail.ru

Разработка биосенсоров – активно развивающаяся область биоаналитики. Биосенсоры применяются в медицине, мониторинге окружающей среды, пищевой промышленности. Однако электроды для биосенсоров должны обладать рядом характерных свойств, например, высокой удельной площадью поверхности, биосовместимостью, химической стабильностью, простотой модификации поверхности. Одним из самых оптимальных сочетаний описанных выше свойств обладает наноструктурированный оксид цинка (ZnO).

Целью работы на данном этапе является синтез массива наностержней ZnO, используемого для биоаналитических применений. В процессе работы были решены следующие задачи: синтез ZnO гидротермальным методом и методом синтеза из солевой матрицы, модификация поверхности ZnO, измерение проводимости устройства.

Для получения наностержней ZnO были использованы два метода синтеза: гидротермальный метод и метод синтеза из солевых матриц. В процессе гидротермального синтеза на подложки наносили затравки с помощью 0.005 М раствора $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в абсолютном этиловом спирте. Затем проводился гидротермальный рост наностержней оксида цинка: к 20% водному раствору этилендиамина ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) при постоянном перемешивании добавляли 0.2 М раствор ацетата цинка в воде до pH = 8.5. В получившуюся смесь опускали подложки и закрытый реакционный сосуд помещали в сушильный шкаф на 1.5 часа при температуре 110 °С для разложения полученного комплекса до ZnO.

Для получения наностержней ZnO из солевых матриц смесь из $(ZnOH)_2CO_3$, NaCl и Li_2CO_3 перемалывали на шаровой мельнице, и обжигали в печи при температуре 700 °С. При этом происходит разложение $(ZnOH)_2CO_3$ до ZnO. После термической обработки получившейся смесь растворяли в воде и несколько раз промывали дистиллированной водой с помощью центрифугирования для удаления хлорид-ионов. Затем была проведена сушка в сушильном шкафу. Для предотвращения возможной агрегации в суспензию ZnO при перемешивании на магнитной мешалке добавляли Tween 20 – типичный детергент. Завершающий этап - замораживание образовавшейся смеси распылением в жидком азоте и сублимационная сушка.

Исследования методом РФА показали, что полученные наноструктуры представляют собой ZnO в фазе вюрцита. В процессе исследования методом РЭМ было показано, что массив наностержней ZnO, полученный гидротермальным методом, является упорядоченным, при этом длина стержней составляет 1.7 ± 0.5 мкм. Методом синтеза из солевой матрицы с использованием Tween 20 были получены слабо агрегированные наностержни ZnO, имеющие длину 460 ± 220 нм. Впоследствии данные структуры будут использованы для модификации и иммобилизации антител.

Лекарственные препараты на основе гидроксоформ оксида алюминия с пролонгированным высвобождением

Комова Я.М.¹, Виноградов В.В.²

¹ студент, Ивановский государственный химико – технологический университет, неорганический факультет, Иваново, Россия

² сотрудник, к.х.н., Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: vvv@isc-ras.ru

Несмотря на широкое биомедицинское использование золь – гель кремнезема в качестве пищевой добавки или некоторых видах лекарственных препаратов, он все еще не имеет одобрения ведущих медицинских агентств Европы и Америки для внутривенного или внутримышечного введения. Данный факт существенно ограничивает практическое применение таких систем, которые по результатам многочисленных исследований показали свои исключительные свойства в качестве носителя лекарственных препаратов, антибиотиков, антикоагулянтов, антиконвульсантов, ферментов, гормонов, антител и даже бактерий, клеток и аденовирусов. Высокая стабильность допантов к нагреву, экстремальным значениям pH, а также агрессивным средам делают данные гибридные материалы уникальными по своим характеристикам и определяют лавинообразное развитие исследований в данной области знаний.

В данной работе мы смещаем вектор развития данной науки от золь – гель кремнезема, в сторону биосовместимой гидроксоформы оксида алюминия – бемита (AlOOH). Бемит является единственным металлическим оксидом имеющим одобрение соответствующих агентств для введения в организм. Он широко используется в качестве адъюванта при изготовлении большинства современных вакцин.

В данной работе показан оригинальный метод получения высокочистого золя бемита с использованием физических методов пептизации. В качестве лекарственного вещества был использован никотинамид (НА). Никотинамид – витаминное средство, которое при внутривенном введении и пролонгированном высвобождении может быть использовано при терапии болезни Альцгеймера и предотвращении развития диабета у детей.

В работе представлены данные различных методов физико-химического анализа: динамического светорассеяния, Фурье ИК-спектроскопии, термического и рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения.

Кинетика высвобождения никотинамида и матрицы бемита в среде гистидинового буфера (pH=7,4) представлена на рисунке 1. Профиль высвобождения характеризуется быстрым выходом примерно половины захваченного лекарственного препарата с последующим замедлением.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2229.2012.3.

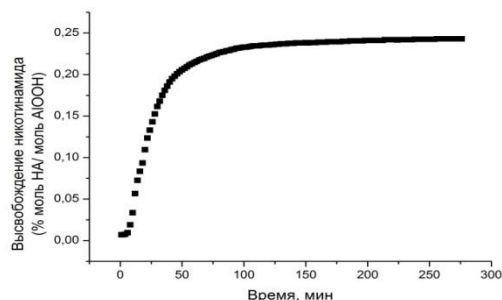


Рисунок 1. Кинетика высвобождения никотинамида из матрицы бемитового ксерогеля

Влияние природы восстановителя на синтез водных дисперсий наночастиц серебра в разветвленных полимерных матрицах

Кориченская А.Ю., Безуглый Н.Ю.

Студент; научный сотрудник, к.х.н.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
химический факультет, Киев, Украина*

E-mails: s.korychenska@ukr.net, nikolay_bezugliy@ukr.net

На сегодняшний день уникальные физико-химические свойства и перспективность биологической активности обуславливают серьезное внимание на получение и исследование наночастиц благородных металлов, в частности серебра. Такие наночастицы могут быть применены в катализе, медицине, биотехнологиях, косметической продукции и т.д.

Свойства наносистем зависят от морфологии, кристаллической структуры частиц и их размеров. Зачастую указанные параметры обуславливаются природой исходных компонентов, стабилизаторов дисперсий и типом восстановителя, а также условиями синтеза.

Одностадийное восстановление в водном растворе полимеров различного строения, являющихся матрицами образования частиц и стабилизаторами золя, является перспективным методом получения стабильных коллоидов.

В качестве полимерных матриц были использованы привитые сополимеры декстран-полиакриламид с разным расстоянием между прививками отвечающие моделям сферической щетки с полисахаридным ядром и акриламидной короной, а также их анионные производные. Для сравнения был использован линейный полиакриламид и его производные.

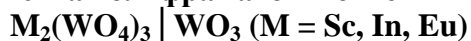
Восстановление водных растворов нитрата серебра в присутствии полимеров проводилось при различных температурах с использованием в качестве восстановителей боргидрида натрия, глюкозы, водорода, гидразина, аскорбиновой кислоты.

Использование разветвленных полимеров позволило синтезировать золи с содержанием серебра вплоть до 2 мг/мл. Также переход от линейных матриц к разветвленным позволил получить наночастички с более узким размерным распределением, а также провести синтез при повышенных температурах (70-90°C) даже для анионных производных полимеров.

Использование боргидрида натрия как восстановителя позволило в зависимости от полимерной матрицы получить золи с двумя фракциями частиц (8-11 и 13-17 нм) либо одной фракцией 16-22нм. При переходе к более мягкому восстановлению (например, газообразным водородом) синтезировано стабильные золи серебра с размерами частиц около 17-21нм и узким размерным распределением.

Таким образом, было установлено, что на образование частичек влияют все измененные нами параметры системы, что открывает путь к контролируемому синтезу стабильных водных коллоидов металлического серебра.

Транспортные свойства вольфраматов и эвтектических интерфейсов



Котенёва Е.А., Вяткин И.А., Пестерева Н.Н.

Аспирант

Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
химический факультет, Екатеринбург, Россия

E-mail: kotenyovaelena@yandex.ru

Настоящее исследование, направлено на поиск новых электролитических сред и изучение интерфейсного переноса заряда и массы: (i) Определение природы ионной составляющей проводимости $M_2(WO_4)_3$; (ii) Изучение электроповерхностного переноса через эвтектические интерфейсы $WO_3|M_2(WO_4)_3$.

1. Определение природы и парциальных вкладов в ионную проводимость $M_2(WO_4)_3$, проведено методом Тубандта в 2-х и 3-х секционных ячейках $Pt|M_2(WO_4)_3|Pt$ (M = In, Sc) при $\sim 900^\circ C$ с контролем изменения массы брикетов и фазового состава приэлектродных слоев после эксперимента. Во всех экспериментах наблюдали воспроизводимое уменьшение массы катодной секции $M_2(WO_4)_3$. По данным РФА и СЭМ в прикатодном слое $M_2(WO_4)_3$ образуется M_6WO_{12} , а в прианодном слое зафиксировано появление выделений WO_3 . Эти результаты однозначно показывают, что ионный перенос осуществляется отрицательно заряженными носителями, предположительно полианионами $[WO_4]^{2-}$. Рассчитанные числа переноса $t_{[WO_4]^{2-}}$ лежат в интервале от 0,3 до 0,4. Поскольку для $M_2(WO_4)_3$ (M = In, Sc) $\Sigma t_{ион} = 1$, то сравнение $t_{[WO_4]^{2-}}$ и $\Sigma t_{ион}$ указывает на наличие в $M_2(WO_4)_3$ еще одного ионного носителя, перенос которого не дает вклад в Δm . Очевидно, что вторым ионным носителем являются ионы кислорода, O^{2-} . Тогда из ($t_{[WO_4]^{2-}} + t_{O^{2-}} = 1$) получаем $t_{O^{2-}} > t_{[WO_4]^{2-}}$. Этот результат согласуется с представлениями: миграции W в анионной форме способствует высокая подвижность O^{2-} .

2. При наложении поля на ячейку $(-)WO_3|M_2(WO_4)_3|WO_3(+)$ (I) с эвтектическими интерфейсами, происходил *взаимный электроповерхностный перенос* (ЭПП) - втягивание WO_3 из катодного брикета $WO_3(-)$ на внутреннюю поверхность керамики $M_2(WO_4)_3$ и встречное проникновение компонентов $M_2(WO_4)_3$ в $WO_3(-)$. Масса $M_2(WO_4)_3$ увеличивалась, масса $WO_3(-)$ уменьшалась. Брикет $M_2(WO_4)_3$ превращался в композит $\{WO_3/M_2(WO_4)_3\}$, с ростом прошедшего заряда граница композитной области продвигалась в (+) направлении. Так же показано, что проникновение M^{3+} в $WO_3(-)$ может происходить на всю толщину брикета.

Согласно современным представлениям [1] на эвтектических интерфейсах $M_2(WO_4)_3|WO_3$, образуется *неавтономная* интерфейсная фаза (*interphase*) $MW-s$, обладающая двухсторонней поверхностной активностью и подвижностью и поэтому способна распространяться по поверхности зерен WO_3 и $M_2(WO_4)_3$. Интерфейсы $WO_3 | MW-s | M_2(WO_4)_3$ образованы фазами, резко различающимися величиной и характером проводимости. При наложении $\Delta\phi$ на ячейку (I) между интерфейсами возникает градиент поверхностного химического потенциала WO_3 (твёрдофазная электрокапиллярность), что приводит к втягиванию и продвижению WO_3 по внутренней поверхности керамики $M_2(WO_4)_3$. Одновременно, M высвобождается на левой границе $(-)WO_3 | MW-s | M_2(WO_4)_3$ вследствие катодной электрохимической реакции, и мигрирует в направлении Pt(-) электрода, окрашивая брикет $WO_3(-)$ в тёмно-зелёный цвет.

Литература

1. A.Ya.Neiman, N.F.Uvarov, N.N. Pestereva Solid state surface and interface spreading: An experimental study, *Solid State Ionics*, 2007, V. 177, 39-40, 3361-3369.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-01209_a)

Синтез наночастиц магнетита и их поверхностная модификация биоинертными оболочками

Кочетков Иван Романович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: ivan.r.kochetkov@gmail.com

В настоящее время магнитные наночастицы (МНЧ) на основе оксидов железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) находят широкое применение в биомедицинских целях: в разделении биологически активных объектов, методе управляемой гипертермии, магнитно-резонансной томографии, а также в адресной доставке лекарств[1].

Из литературных данных известно, что одним из подходов, позволяющим эффективно предотвращать агрегацию магнитных наночастиц, является создание структур «ядро-оболочка», где магнитное ядро может покрываться различными, как органическими, так и неорганическими соединениями[2].

Целью работы явилось создание структур ядро-оболочка с магнитным ядром на основе магнетита, покрытого слоем из диоксида кремния варьируемой толщины. В ходе эксперимента были получены образцы магнетита с различной морфологией с использованием методов соосаждения, в гидрофобной оболочке из олеиновой кислоты, путем фазового превращения из «зеленой ржавчины» и проведена их поверхностная модификация по методу Штобера.

Метод Штобера заключается в гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде в присутствии водного раствора аммиака в качестве катализатора.

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью методов: РФА, РЭМ, СЭМ, ДСР и магнитных измерений.

При соосаждении солей железа, образуются сферические наночастицы с размером 10 нм собирающиеся в большие агрегаты, синтез из «зеленой ржавчины» приводит к получению хорошо закристаллизованных частиц призматической формы с размером ~ 280 нм, формирование гидрофобной оболочки из олеиновой кислоты на поверхности магнетита, даёт возможность получать суперпарамагнитные частицы со средним размером ~ 7 нм.

Покрытие диоксидом кремния Fe_3O_4 из «зеленой ржавчины» позволяет создать оболочку толщиной 15 нм, однако из-за магнитных взаимодействий между частицами, достаточно сложно добиться отдельного покрытия каждой частицы.

Была предпринята попытка сконцентрировать несколько суперпарамагнитных, гидрофобных частиц магнетита в рамках одной микросферы из диоксида кремния с целью увеличения значений намагниченности, в результате покрытия формируются «слепленные» между собой микросферы диаметром ~ 150 нм, внутри которых находятся частицы магнитной фазы.

Было установлено, что для создания равномерного покрытия частиц оболочкой из SiO_2 необходимо использовать разбавленные золи наночастиц, что препятствует агрегации Fe_3O_4 за счёт магнитных взаимодействий в процессе синтеза.

Литература

1. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset and E. Duguet. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy//J. Mater. Chem., 2004, No 14, P. 2161–2175
2. P.-W. Lee, S.-H. Hsu, J.-J. Wang, J.-S. Tsai, K.-J. Lin, S.-P. Wey, F.-R. Chen, C.-H. Lai, T.-C. Yen, H.-W. Sung. The characteristics, biodistribution, magnetic resonance imaging and biodegradability of superparamagnetic core-shell nanoparticles//Biomaterials, 2010, No. 31, P 1316–1324

Особенности морфологии границ раздела металл/оксид в пористых пленках, полученных анодным окислением алюминия в различных условиях

Кошковаев Д.С., Росляков И.В.

Студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

Email: koshkodaev.d.s@gmail.com

Пленки анодного оксида алюминия являются одним из примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. В настоящее время анодный Al_2O_3 является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные синтезу нанонитей и нанотрубок, созданию мембран, катализаторов, сенсоров и других устройств на основе пористого Al_2O_3 . Идеальная структура пленок анодного оксида алюминия может быть представлена как система упорядоченных каналов с плотнейшей гексагональной упаковкой, расположенных перпендикулярно подложке. Следует подчеркнуть, что движущая сила и механизм упорядочения пор до сих пор не ясны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне.

Необходимо отметить, что самоупорядочение пористой структуры наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента – при напряжениях анодирования 40 В и 140 В и использовании в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты. Анодное окисление при больших или меньших значениях напряжения приводит к формированию структуры, характеризующейся отсутствием упорядоченных областей. Таким образом, целями настоящей работы стали изучение морфологии пористых пленок на границе металл/оксид, полученных в различных условиях, и выявление причины формирования высокоупорядоченных структур лишь в узком интервале условий эксперимента.

В качестве исходного материала был использован монокристалл алюминия высокой чистоты. На первом этапе металлическая подложка была охарактеризована методом дифракции обратно рассеянных электронов. Установлено, что плоскость (111) располагается параллельно поверхности образца. Угол отклонения от идеального составил $2,3^\circ$. После последующего двухстадийного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при разных значениях напряжения были получены пленки анодного Al_2O_3 внутри вышеупомянутого окна самоорганизации ($U = 40$ В) и вне его ($U = 60$ В).

Анализ степени упорядоченности полученных образцов показывает формирование плотнейшей гексагональной упаковки пор при напряжении 40 В. В данном случае, пористая структура характеризуется наличием упорядоченных областей. Напротив, в случае пористых пленок, полученных при 60 В, упорядочение практически отсутствует. По данным атомно-силовой микроскопии, рельеф поверхности алюминия после селективного удаления оксидной пленки можно представить в виде двухмерной гексагональной сетки, состоящей из углублений сферической формы. В центре равностороннего треугольника, образованного центрами трёх соседних впадин, совпадающих с центрами пор, располагаются выступы в форме трёхгранной пирамиды. Количественный анализ угла наклона граней данных пирамид относительно поверхности образца в случае 40 В приводит к значению $53 \pm 2^\circ$, что близко к величине $54,7^\circ$ – углу между плоскостями (100) и (111) в кристаллографической структуре алюминия. Данный факт позволяет предположить, что грани пирамид образованы наиболее устойчивыми к травлению плоскостями. Это делает пористую структуру более стабильной и обуславливает возникновение дальнего порядка. В случае анодирования при напряжении 60 В величина аналогичного угла составляет $20 \pm 1^\circ$. Таким образом, грани вышеупомянутых пирамид на границе металл/оксид образованы гранями низкой симметрии, что приводит к образованию неупорядоченной пористой структуры.

Исследование вязкоупругих свойств полимерных нанокомпозитов в области звуковых частот

Крутий И.Н., Касянчук С.Н.

магистранты

Ровенский государственный гуманитарный университет

физико-технологический факультет, Ровно, Украина

E-mail: kasian_rdgu@ukr.net

В большинстве случаев изделия из гетерогенных полимерных систем (ГПС) в процессе эксплуатации подвергаются знакопеременной деформации, амплитуда которой значительно меньше, чем относительное удлинение (сжатие) при разрушении. При этом знание прочностных и усталостных характеристик недостаточно для оценки поведения материала в условиях эксплуатации. В этой связи необходимы исследование динамических свойств ГПС, особенно в частотном (40÷500) Гц диапазоне использования. Изучен ПВХ марки С70(Р-10 У), ММ $1,4 \cdot 10^5$, в температурном диапазоне $300\text{K} \leq T \leq T_g$ (где T_g - температура стеклования), содержащий в качестве наполнителя нанодисперсные порошки Cu , W , в количестве ($0 \leq \varphi \leq 0,5$) об.%. С помощью измерения резонансных колебаний образца исследованы структурные превращения ПВХ под действием типа содержания наполнителей, температуры, амплитуды и частоты деформации. Первоначально проанализированы результаты изменения действительной и мнимой частей комплексного модуля сдвига (μ' ; μ'') композита при изменении амплитуды деформации. При увеличении её значения μ' асимптотически уменьшаются, что позволило ограничить диапазон изменения μ' двумя предельными значениями μ'_1 и μ'_2 при амплитудах деформации, приближающихся соответственно, к нулю и бесконечности. Величина μ'_1 зависит от пика и количества наполнителя в ПВХ. Значение μ'_1 резко возрастает в области малых (0,01÷0,1) об.% содержаний ингредиентов. В то же время μ'_2 испытывает менее существенное относительное изменение этого показателя для исходного ПВХ. Отмечена роль гидродинамического эффекта топологии структуры ингредиента, а также энергетического взаимодействия на границе раздела фаз наполнитель – полимер. Установлено, что количественной мерой прочности ГПС является величина μ'_2 , а $(\mu'_1 - \mu'_2)$ характеризует вклад структурного фактора в динамическую прочность материала. По характеру изменения величины $\text{tg} \delta$, μ' исследована ширина петли гистерезиса, указывающая на то, что при обратном ходе – от больших амплитуд деформации к малым – значительная часть структуры восстанавливается. Показано, что тепловая (статическая и динамическая) обработка ГПС приводит к изменению вязкоупругих свойств материала. В первую очередь изменяются величины μ' и $\text{tg} \delta$.

Проведено исследование влияние частоты деформации на эффект разрушение структуры. Оказалось, что существует соотношение между μ'' и $(\mu'_1 - \mu'_2)$ как количественная мера достижение максимума при одинаковых амплитудах деформации образца. Характерно, что влияние типа наполнителя на линейность зависимости между μ''_{max} и $(\mu'_1 - \mu'_2)$ невелика. Учитывая, что μ' характеризует запас энергии ГПС, а μ'' - способность системы к её рассеиванию, проанализирована зависимость $(\mu' - \mu'_2)/(\mu'_1 - \mu'_2)$ как мера взаимосвязи доли энергии уцелевшей структуры с общей энергией, приложенной к системе. На этом основании сделан вывод о запасаемой ГПС энергии деформации, которая исчезает при нагревании композита в области T_g .

Полученные результаты можно использовать при определении динамических условий эксплуатации металлокомпозитов, полученных на основе гибкоцепных полимеров.

Влияние фазового состава базальтов на физико-химические свойства волокон на их основе

Кузьмин К.Л., Карташов А. А.

студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: konstantinkuzmin@mail.ru, artemkartabov@gmail.com

В настоящее время в мире наблюдается огромный интерес к непрерывным волокнам из базальтовых пород. Этот интерес связан с рядом факторов:

-базальтовые волокна обладают характеристиками, по многим показателям превышающими стеклянные волокна;

-сырьевая база для производства базальтовых волокон практически неограничена;

-технологические достижения последних лет позволили существенно снизить себестоимость производства НБВ до уровня производства стеклянных волокон.

Целью данной работы является разработка методики описания физико-химических свойств базальтовых волокон в зависимости от фазового состава.

Предметом исследования в данной работе является базальтовое волокно, полученное из базальта Халаджского месторождения (Армения), диаметром от 10 до 14 мкм. Образцы для исследования представляли собой отобранные из группы индивидуальные моноволокна, закрепленные с помощью эпоксидной смолы на бумажные рамочки. В работе произведены испытания образцов базальтового волокна, имеющих 5 различных длин баз, а именно: 0,5 см, 1,0 см, 2,0 см, 3,0 см и 4,0 см на растяжение и разрыв при одинаковых скоростях нагружения. Испытания показали, что увеличение длины базы образцов при фиксированной скорости нагружения вызывает снижение предела прочности на разрыв.

Таблица 1

Среднее значение прочности базальтового волокна в зависимости от длины базы.

	L, см				
	0,5	1	2	3	4
Прочность, МПа	2100±10 0	1800±10 0	1700±10 0	1600±10 0	1200±1 00

Для того чтобы результаты испытаний образцов малой длины (сотни миллиметров) применить к оценке прочности волокон значительной большей длины (десятки метров) необходимо определить параметры распределения прочности (распределение Вейбулла) базальтового волокна. Для этого, произведена статистическая обработка результатов испытаний волокон на разрыв. Для каждой базы рассчитаны средний диаметр, модуль Юнга, а также измерена прочность на разрыв. Из литературы известно, что экспериментальные значения зависимости вероятности разрыва базальтовых волокон от приложенной нагрузки подчиняются распределению Гаусса[1]. Из полученных интегральных кривых видно, что данные образцы волокон полностью разрушаются при нагрузке в интервале с 480 МПа по 4800 МПа. На сегодняшний день приемлемой структурной модели базальтового волокна не существует. Мы предполагаем, что волокно состоит из последовательности звеньев кремнекислородных цепочек. При разрушении одного звена разрушается волокно. Показано, что статистика Вейбулла[2], используемая для прогнозирования надежности компонент, отражает подобное поведение и хорошо подходит к случаям базальтовых волокон.

Литература:

1. Романов К.И, Букеткин Б.В, Мильков А.В. Экспериментальное исследование кратковременной и длительной прочности оптического волокна и расчет его надежности, 2000 г.

2. Gutans J. A., Tamuzh V. P. Scale effect of the Weibull distribution of fibre strength. Mech Comp Mater 1984 6 1107–9.

Разработка нового метода получения упорядоченного массива наноразмерных колец на основе анодного оксида алюминия

Куратова Н.С., Росляков И.В.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: natashawithyou@gmail.com

В настоящее время упорядоченные массивы металлических наноколлец привлекают большой интерес научного сообщества как с фундаментальной точки зрения, так и благодаря широкой области их возможного практического применения. Подобные структуры могут быть использованы в качестве компонентов при создании оптических волноводов, фотонных схем, химических и биологических сенсоров, а также магнитных устройств для хранения данных. Однако следует отметить, что до сих пор не существует универсального метода воспроизводимого получения упорядоченных массивов наноразмерных колец с контролируемыми геометрическими характеристиками.

В рамках данной работы предложен метод получения упорядоченных массивов наноразмерных колец с использованием пленок анодного оксида алюминия (АОА) в качестве основы. Суть метода состоит в нанесении монослоя полимерных микросфер на пористый оксид алюминия таким образом, что каждая пора оказывается прикрыта сферой. Термическое напыление слоя углерода на следующей стадии приводит к созданию защитной маски между микросферами. При этом каждая микросфера создаёт зону экранирования круглой формы с диаметром равным своему диаметру. Далее микросферы вымывали и проводили термическое напыление тонкого слоя золота на пористую пленку. Последующий отжиг образца в атмосфере кислорода приводит к удалению буферного слоя углерода и формированию на поверхности АОА массива наноразмерных колец. Стоит отметить, что одной из основных особенностей метода является возможность контроля геометрических параметров получаемых наноструктур: внешний диаметр колец определяется диаметром микросфер, их внутренний диаметр – диаметром пор оксидной мембраны, а толщину можно варьировать в процессе термического напыления материала.

Для увеличения воспроизводимости всех этапов вышеописанной методики на первом этапе работы был отработан метод получения пористых плёнок АОА с уникально большим расстоянием между порами $D_{int} = 500 \pm 21$ нм. Необходимо отметить, что получение оксидных пленок с подобным параметром структуры требует использования высоких напряжений анодирования ($U = 230$ В) и сопровождается риском диэлектрического пробоя. Для увеличения стабильности процесса синтеза в работе использован предельно разбавленный электролит, содержащий 0,0054 М оксалата алюминия и 0,028 М ортофосфорной кислоты. Удельная величина электрического заряда, необходимая для формирования 1 мкм оксидной пленки на 1 см² площади составляет 0,94 Кл. По данным электронной микроскопии полученные пористые пленки характеризуется высокой упорядоченностью. Исходный диаметр пор составляет 105 ± 10 нм, однако возможно его увеличение путем химического травления в 5% растворе H₃PO₄. При этом диаметр пор линейно зависит от времени травления.

Термическое напыление вспомогательного углеродного слоя проводили в импульсном режиме с использованием графитовых стержней в качестве источника углерода. По данным термогравиметрического анализа полное выгорание слоя углерода в токе кислорода происходит при температуре 485°C. При этом никаких изменений в структуре пористой оксидной пленки не происходит.

Таким образом, к настоящему времени отработаны первые стадии оригинальной методики получения упорядоченного массива наноразмерных колец. Последующие стадии будут оптимизированы в рамках последующей работы по данной тематике.

Синтез карбоната кальция - порошкового прекурсора для получения биоматериалов на основе фосфатов кальция

Курбатова Снежана Алексеевна

Студентка первого курса бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

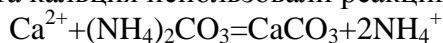
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kurbatova.snezhana@yandex.ru

В наши дни миллионы людей подвержены заболеваниям костных тканей, а возраст, в котором они проявляются, катастрофически снижается. В связи с этим одним из актуальнейших вопросов современного материаловедения является создание таких материалов, которые могли бы заменить или восстановить поврежденные участки кости. Этот материал должен быть биологически совместимым с тканью, не отторгаться организмом, не вызывать каких-либо отрицательных реакций, не быть токсичным. Также он должен быть биологически активным, то есть образовывать связь с биологической системой с образованием на ней или замещением ее костной тканью. Основой для биокерамики являются фосфаты кальция, так как они, как известно, составляют основную часть естественной костной ткани. В зависимости от предназначения керамический материал должен обладать устойчивостью или высокой способностью к резорбции, чтобы во втором случае, позволяя расти естественной костной ткани, постепенно резорбироваться (растворяться) с той же скоростью. Прочность такого материала должна быть близкой к прочности кости человека.

Материалы на основе фосфатов кальция в системе CaO-P₂O₅ могут быть получены в результате спекания, сопровождающегося протеканием гетерогенных реакций. Прекурсором для CaO может являться карбонат кальция, синтез и свойства которого рассмотрены в настоящей работе.

Карбонат кальция был синтезирован для получения в дальнейшем однофазных керамических материалов, фазовый состав которых представлен различными фосфатами кальция. Для синтеза карбоната кальция использовали реакцию:



Реакцию проводили при комнатной температуре без регулирования pH. К раствору карбоната аммония приливали растворы солей кальция: нитрата, хлорида и ацетата.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что порошок после синтеза представлял собой смесь кальцита и ватерита при использовании для синтеза хлорида кальция или ацетата кальция. При использовании нитрата кальция фазовый состав порошка был представлен кальцитом. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что размеры частиц порошка CaCO₃ во всех случаях составили не более 10 нм. Термический анализ показал, что наибольшая потеря массы порошков при нагревании происходит в интервале 700-800°C, что обусловлено разложением карбоната кальция.

Полученные порошки карбоната кальция будут использованы для подготовки порошковых смесей с дигидрофосфатом кальция для получения керамики на основе пиррофосфата кальция Ca₂P₂O₇, трикальцийфосфата Ca₃(PO₄)₂, а также гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ при соблюдении соответствующего мольного соотношения Ca/P=1 для пиррофосфата кальция, Ca/P=1,5 для трикальцийфосфата и Ca/P=1,67 для гидроксиапатита.

Получение и свойства коллоидных растворов частиц гексаферрита стронция в органических растворителях
Кушин Алексей Евгеньевич

студент

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: evgkush@gmail.com

Магнитные жидкости представляют собой коллоидные растворы, обладающие магнитными свойствами. Основой практического применения магнитных жидкостей является возможность управлять их различными функциональными свойствами, изменяя параметры внешнего магнитного поля. В свою очередь свойства таких коллоидных растворов зависят от ряда факторов: природа магнитных частиц, их состояние в коллоиде (отдельные, агрегаты и т.п.), природа дисперсной среды, природа стабилизатора.

Гексаферрит стронция является перспективным материалом для магнитной записи, микроволновых устройств и магнитной сепарации. Как показывают исследования, неагрегированные магнитотвёрдые пластинчатые частицы гексаферрита стронция с толщиной несколько нанометров являются перспективными для получения магнитных жидкостей на их основе, поскольку такие частицы проявляют магнитную анизотропию.

Коллоидные растворы на основе анизотропных наночастиц характеризуются довольно быстрыми оптическими эффектами, проявляющимися в небольших магнитных полях и зависящими от поляризации света. Подобные коллоидные растворы могут быть магнитным аналогом жидких кристаллов, однако для реализации такой перспективы предстоит решить задачу синтеза стабильных коллоидных растворов на основе таких частиц, изолированных друг от друга.

Вместе с тем, коллоидный раствор на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция может быть промежуточным этапом получения высокотекстурированной и одновременно высококоэрцитивной плёнки гексаферрита стронция, необходимой для магнитной записи и микроволновых устройств.

Поскольку коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция в органических растворителях являются малоизученным объектом, а также могут расширить область применения подобных магнитных жидкостей, целью моей работы является синтез коллоидных растворов наночастиц гексаферрита стронция в органических растворителях.

В рамках моей работы был осуществлён синтез коллоидных растворов гексаферрита стронция в толуоле с использованием полистирольных микросфер в качестве транспорта. Поскольку синтез предполагает перевод частиц из водного коллоидного раствора в органический растворитель, планируется исследование и оптимизация степени перехода наночастиц в зависимости от размера переводимых частиц и полистирольных микросфер.

На этапе синтеза анизотропных наночастиц гексаферрита они характеризуются при помощи рентгенофазового анализа и растровой микроскопии. Все получаемые коллоидные растворы (частиц гексаферрита и полистирольных микросфер на водной основе) исследуются при помощи растровой микроскопии и динамического светорассеяния. Для оценки степени перехода, а также для анализа магнитных и оптических свойств получаемых коллоидных растворов наночастиц гексаферрита стронция в органических растворителях используются растровая микроскопия, магнитометрия и оптическая спектроскопия.

**Влияние механоактивации наполнителей на свойства ПКМ на основе ПТФЭ,
бентонита и нанощпинели магния**

Лазарева Н.Н.¹, Афанасьева Е.С.²

¹Студент, ²аспирант

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: lazareva-nadia92@mail.ru

Одним из основных направлений при создании полимерных нанокомпозитов является использование различных видов глинистых минералов. Перспективным направлением модификации полимеров является использование микро- и наномодификаторов. В отличие от традиционных дорогостоящих методов синтеза нанопорошков наиболее привлекательным с точки зрения доступности является метод механоактивации с использованием высокоэффективного измельчающего оборудования.

В работе для улучшения совместимости слоистых силикатов с ПТФЭ использовали - активацию наполнителя в планетарной мельнице АГО-2 разработки ИХТТ СО РАН, г. Новосибирск (частота вращения 3000 об/мин, центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, 1000 м/с²) с совместной модификацией наполнителя нанощпинелью магния (НШ).

Физико-механические свойства композитов определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине "Shimadzu AGS-J" (Япония) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин на лопатках Триботехнические характеристики - скорость изнашивания и коэффициент трения - определяли на универсальном высокотемпературном трибометре "СЕТР УМТ-3" (США) при нагружении - 150 Н, скорости - 96 об/мин. Структурные исследования - инфракрасные спектры образцов снимали на инфракрасном спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR. Адсорбционные исследования - на двухлучевом сканирующем УФ-ВИД спектрофотометре UNICO модель UV- 2804 (США) со спектральным диапазоном длин волн 190 - 1100 нм, спектральная полоса пропускания 1,8 нм. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре URD-6 (Германия) с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось с шагом 0,05° и временем накопления в каждой точке 3 сек.

Исследование изотерм адсорбции бентонита выявило, что удельная поверхность активированного бентонита меньше, чем неактивированного. Объяснение этому можно дать, лишь предполагая, что вследствие разрыва связей и искажения валентных углов кристаллической решетки минерала при механоактивации, а также под влиянием шпинели магния возможно высвобождение катионов из внутренних слоев кристаллов. Становясь обменными, эти катионы по видимому, способствуют образованию прочных неразрушающихся конгломератов (беспорядочная смесь, соединение чего-нибудь разнородного) из первичных более мелких частиц. При этом меняются поверхностные свойства материала.

Исследования ИК-спектров композитов показывают, что возможно, с введением наполнителей в ходе формирования композитов начинают происходить процессы фрагментации макромолекул ПТФЭ и окисления концевых групп макромолекул в ходе трения.

По результатам комплексного исследования свойств композитов на основе ПТФЭ и бентонита показана эффективность использования приемов поверхностной модификации наполнителя для улучшения его совместимости с полимерной матрицей. Также показано существенное влияние предварительной механоактивации наполнителя на процессы трибодеструкции ПТФЭ, играющую значительную роль в формировании триботехнических характеристик композитов. Разработаны новые составы композитов с высокими триботехническими характеристиками.

**Синтез и исследование плазмонных коллоидных наночастиц
на основе сульфида меди (I)**

Лазарева Е.П., Ирхина А.А.

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: home.ccactus@gmail.com

В настоящее время полупроводниковые наноструктуры привлекают широкий интерес в связи с их возможным применением в фотоэлектронных устройствах, в том числе фотоэлементах и солнечных коллекторах. Необходимым условием при выборе материалов для создания таких устройств является подходящая величина ширины запрещенной зоны. Сульфиды меди являются одними из наиболее перспективных соединений в связи небольшой величиной ширины запрещенной зоны, а также с характерной нестехиометрией по атомам меди, что в свою очередь обеспечивает проводимость р-типа. Варьирование состава и размера наночастиц на их основе позволяет изменять величину ширины запрещенной зоны и концентрацию свободных носителей заряда. Недавние исследования показали, что наличие локального поверхностного плазмонного резонанса характерно не только для наночастиц металлов, но также и для наночастиц допированных полупроводников.

Коллоидный синтез позволяет получать частицы с узким распределением по размерам, поэтому получение коллоидных плазмонных наночастиц на основе сульфидов меди является интересной и перспективной научной задачей.

Непосредственная цель данной работы заключается в получении коллоидных плазмонных наночастиц на основе сульфида меди (I), стабилизированных олеиновой кислотой, в неполярном растворителе.

Синтез нанокристаллов Cu_2S был проведен из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. В качестве прекурсоров использовались олеат меди (II) и n-гексадекантиол, в качестве растворителя – октадецен-1. Температура роста нанокристаллов была выбрана в диапазоне 160-260⁰C. Данный метод позволил получить стабильные золи нанокристаллов в неполярном растворителе – гексане. Характеризация полученных образцов проводилась с помощью метода оптической спектроскопии на спектрофотометре Varian Cary 50, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), методом рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500), тестером (Fluke 77). Полученные образцы были нагреты с серой при температуре 100⁰C с целью увеличения нестехиометрии состава.

Данные ПЭМ показали, что полученные наночастицы Cu_2S имеют сферическую морфологию и не склонны к агрегации, средний размер составил 3.2нм и 6.6нм. Электронная дифракция подтвердила фазовый состав сульфида меди (I). По данным оптической спектроскопии поглощения можно судить о наличии плазмонного максимума в диапазоне 1370 - 1582 нм. Установлено, что дальнейший отжиг с серой приводит к увеличению интенсивности максимума поглощения, соответствующего плазмонному резонансу, а также смещению максимума в коротковолновую область на величину порядка 100 нм, что свидетельствует об увеличении концентрации свободных носителей заряда. Дальнейший отжиг приводит к агломерации частиц.

Для проверки проводимости полученных плазмонных наночастиц длинноцепочечный стабилизатор был заменен на короткоцепочечный – пиридин. Слой наночастиц был нанесен на подложку с золотыми электродами и тонким зазором методом накапывания. Полученный слой является проводящим, конечное сопротивление составляет десятки МОм.

**Комплексные соединения Pt и Pd для создания
термокаталитических сенсоров**

Лапина Мария Михайловна

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: mashalpshn@gmail.com

Контроль содержания горючих газов (в основном, метана) имеет важное значение для обеспечения безопасности на предприятиях, работающих с энергоресурсами. Для определения концентрации метана в настоящее время наиболее часто используются термокаталитические сенсоры — устройства, принцип действия которых состоит в полном окислении метана кислородом на поверхности катализатора с последующим измерением теплового эффекта реакции. В качестве катализатора, как правило, выступают микро- и наночастицы благородных металлов (в основном, Pd, Pt; реже — Rh, Au), нанесенные на оксидный носитель.

На основе анализа литературных данных был сделан вывод о том, что наибольший интерес представляет система Pd+Pt/Al₂O₃, обладающая высокой активностью и достаточной устойчивостью при рабочей температуре сенсора. Однако, она тоже имеет определенные недостатки, сказывающиеся на работе сенсора.

Наиболее часто исходными соединениями, используемыми для нанесения частиц благородных металлов, являются их хлориды или хлоридные комплексы. Однако наличие остаточных ионов хлора после нанесения прекурсоров из раствора и последующего прокаливания приводит к уменьшению активности катализатора. Это, в свою очередь, ведет к снижению чувствительности сенсора и уменьшает срок его эксплуатации.

В связи с этим, целью данной работы является поиск оптимальных Pt- и Pd-содержащих прекурсоров, в составе которых нет хлора, для создания термокаталитических сенсоров. Среди комплексных соединений палладия и платины наибольший интерес представляют [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, [Pt(NH₃)₃NO₂]NO₂, [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ и Pd(NO₃)₂*2H₂O, поскольку они обладают достаточно высокой устойчивостью, растворимы в воде или органических растворителях и разлагаются при температуре ниже 400-500°C.

Растворы [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ и [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ были использованы для создания термокаталитических сенсоров. Было показано, что их чувствительность в 2 раза превышает чувствительность сенсоров, полученных при использовании в качестве исходных реагентов растворов H₂PtCl₆ и PdCl₂. Таким образом, комплексные соединения платины и палладия, не содержащие хлора в своем составе, являются перспективными соединениями для создания термокаталитических сенсоров на метан.

Синтез нанокompозитов на основе TiO_2 , обладающих высокой фотокаталитической активностью

Лебедев Василий Александрович

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail : vasya_lebedev@mail.ru

В современном мире всё чаще встает вопрос эффективного использования солнечной энергии. Помимо этого существует проблема очистки сточных вод от органических загрязнителей. Перспективным материалом для решения этой проблемы является диоксид титана. Благодаря высокой окислительной способности разделенных носителей заряда, генерируемых при попадании на него электромагнитного излучения УФ-диапазона, диоксид титана находит своё применение в создании катализаторов для очистки воздуха и воды.

В литературе описано много примеров создания композитных материалов, высокая фотокаталитическая активность которых обусловлена контактом между наноразмерным диоксидом титана и наночастицами металлов или полупроводников, причем, небольшое содержание примесной фазы позволяет заметно увеличить фотокаталитическую активность за счёт эффективного разделения носителей заряда. Данные методы являются наиболее перспективными, так как не вносят побочных дефектов в структуру диоксида титана, а лишь способствуют генерации и разделению носителей зарядов.

Следует также отметить, что существующие методики измерения не всегда позволяют учесть все факторы, влияющие на ФКА (температура, состав среды, pH среды, адсорбция, влияние спектра возбуждающего излучения), поэтому корректное измерение ФКА образцов TiO_2 возможно лишь при создании специализированных устройств измерения.

Целью данной работы являлось получение эффективных фотокатализаторов на основе TiO_2 путём осаждения на его поверхность наночастиц полупроводников (CuO , WO_3) и металлов (Ag).

Синтез мезопористого оксида титана проводился по отработанной методике темплатного синтеза гидролизом н-бутилата титана в присутствии ПАВ Pluronic P123 с последующим отжигом в токе кислорода. Для исследования оптических свойств осаждаемых наночастиц использовался мезопористый оксид кремния, синтезированный по сходной методике.

Для модификации TiO_2 была использована методика пропитки исходного фотокатализатора раствором прекурсора металла с последующим термическим разложением соли. Аналогичным образом осаждались наночастицы на поверхность мезопористого SiO_2 . В качестве образца сравнения для исследования фотокаталитических свойств использовался коммерческий препарат диоксида титана P25 Degussa, на поверхность которого тем же методом были осаждены наночастицы серебра, оксида меди и оксида вольфрама.

Полученные образцы исследовались методами рентгеновской дифракции, спектроскопии диффузного отражения (СДО), низкотемпературной адсорбции азота (метод ВЕТ), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей микроскопией (СЭМ). По данным рентгенофазового анализа был определен фазовый состав полученных мезопористых композитов на основе TiO_2 , установлено наличие основной фазы анатаза и примесной (~5%) брукита. Отдельно для мезопористых матриц и композитов были сняты спектры диффузного отражения и установлено, что диоксид титана и оксид кремния не поглощают в видимой области, ширина запрещенной зоны для полученного диоксида титана равна 3,02 эВ (край поглощения при 410 нм). При добавлении оксида меди (II) в качестве примесной фазы появляется широкий пик поглощения в видимой области на 600-800 нм, при повышении массовой доли меди этот пик заметно увеличивается;

Оптимизация условий МОСVD завершающего буферного слоя CeO_2

Лелюк Дарья Петровна

Студентка 2-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: lelyuk_darya@mail.ru

Среди различных подходов к созданию ВТСП-проводов второго поколения одним из наиболее перспективных является метод химического осаждения из газовой фазы на биаксиально-текстурированные ленты из металлических сплавов (CVD-RABiTS). Этот метод предполагает первоначальное формирование текстуры в металлической ленте с последующей ее передачей за счет явления гетероэпитаксии через буферные слои к пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) – одна из многих доступных в настоящее время технологий получения сверхпроводников состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Физические методы осаждения пленок (лазерная абляция, испарение и магнетронное распыление) характеризуются низкой скоростью осаждения, требуют высоковакуумных условий, накладывают некоторые ограничения на размеры и обеспечивают рост пленки лишь на одной стороне подложки. Эти ограничения делают дорогостоящим использование этих методов для промышленного получения пленок YBCO в виде длинных лент и проводов. Метод МОСVD лишен этих недостатков, поэтому может быть эффективно применен для создания сверхпроводящих проводов второго поколения: осаждения тонких пленок YBCO и буферных слоев.

Перспективным оксидным материалом, способным выступать в качестве буферного слоя, является CeO_2 , имеющий структуру флюорита и способный образовывать эпитаксиальные пленки на текстурированных подложках. Его кубическая элементарная ячейка имеет хорошее эпитаксиальное соотношение с YBCO.

Непосредственное нанесение CeO_2 на ленту из сплава Ni(Cr,W) представляется невозможным по причине окисления поверхности ленты, приводящего к нарушению текстуры пленки. Для решения этой проблемы использовалась комбинация промежуточных буферных слоев MgO (защищающего подложку от окисления) и SrF_2 (имеющего, как и CeO_2 , структуру флюорита). На таких гетероструктурах были получены текстурированные пленки CeO_2 .

В ходе работы были проведены осаждения пленок CeO_2 на металлические ленты на основе сплава Ni(Cr,W) с нанесенными слоями MgO и SrF_2 с использованием $\text{Ce}(\text{thd})_4$ в качестве прекурсора. Полученные образцы пленок CeO_2 были проанализированы с помощью рентгено-дифракционного анализа ($2\theta/\omega$ -сканирование, ϕ -сканирование, ω -сканирование) и сканирующей электронной микроскопии с анализом дифракции обратно отраженных электронов и рентгенолокальным микроанализом. На основании полученных данных была обоснована необходимость восстановительной атмосферы для нанесения CeO_2 из $\text{Ce}(\text{thd})_4$. Это затрудняет его практическое применение. Поэтому был проведен синтез альтернативного прекурсора - диглимового аддукта гексафторацетилацетоната церия (III), его очистка и характеристика методами элементного (С/Н) анализа, ТГА и ДСК. Полученный комплекс $\text{Ce}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ также был использован в качестве прекурсора для осаждения пленок CeO_2 на металлические ленты на основе сплава Ni(Cr,W) с нанесенными слоями MgO и SrF_2 . За счет аналогичного анализа получаемых пленок была доказана необходимость некоторых условий нанесения: температурного интервала 350-550°C, наличия паров воды, окислительной атмосферы для нанесения из $\text{Ce}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ и исследовано влияние температуры реактора и скорости подачи прекурсора на толщину и текстуру получаемых пленок.

Исследования композиционных материалов, полученных с использованием высокоэнергетического синтеза наноструктурных порошковых смесей на титановых подложках

**Ли Юлия Владимировна, Кульков Сергей Сергеевич,
Козулин Александр Анатольевич**

Студент, преподаватель, преподаватель

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
физико-технический факультет, Томск, Россия*

E-mail: jul2207@mail.ru

В современном материаловедении очень актуальной является проблема исследования различных способов получения новых композиционных материалов на основе новых соединений и структурно-фазовых состояний в экстремальных условиях. Ученые многих развитых стран занимаются решением этой проблемы, пытаются получить новые материалы с более высокими механическими характеристиками.

Одним из перспективных направлений в получении таких композитов является применение кумулятивного синтеза с использованием энергии взрыва для получения высокопрочных покрытий на преградах – подложках. При этом методе быстрый сброс температуры за счет теплопроводности в подложку приводит к сохранению наноразмерности структурных элементов покрытия. В этом случае воздействие на порошковую среду выражается в резком повышении давления и температуры материала облицовки при ее обжати взрывом. Реализуемые при таком обжати пористых облицовок высокие уровни давлений и температуры открывают перспективы осуществления фазовых переходов в материале и синтеза новых неравновесных структур отличных от исходного материала

В данной работе для получения наноструктурных покрытий на подложках из титана марки ВТ1-0 использован метод кумулятивного синтеза облицовок, разработанный в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Для реализации кумулятивного синтеза в качестве предшественников применяли две смеси наноструктурных порошков:

- 1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{ClWO}_4 + \text{C}(\text{VT } 100) + \text{B}(\text{аморф.})$ в пропорции 1:1:1
- 2) $\text{ZrO}_2 + \text{МУНТ} + \text{В}(\text{нано})$ в пропорции 1:1:1

Далее, для последующего изучения эффектов кумулятивного синтеза, используемых смесей на подложках, применяли следующие методы исследования: метод растровой электронной микроскопии; рентгенофлуоресцентные методы; методы определения фазового состава материалов подложки и покрытия; метод определения микротвердости.

Проведенные исследования показали, что при кумулятивном нанесении покрытий в обоих случаях с использованием разных смесей формируется неоднородный рельеф поверхности, наряду с гладкими проплавленными участками присутствует большое количество кратеров, микротрещин и микропор. Четкая граница между покрытием и подложкой на поверхности шлифа отсутствует. Здесь можно говорить только о переходной зоне, где зерна титановой подложки перемешаны с материалом покрытия. Подобные участки встречаются на значительном протяжении границы. Смешение материалов подложки и покрытия дают право предполагать о высоких адгезионных свойствах покрытия.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали формирование большого количества карбида титана нестехиометрического состава, а сам титан представлен двумя фазами: исходным ГПУ-титаном и высокотемпературной ОЦК фазой, которая образовалась вследствие быстрой закалки от высокой температуры в кумулятивной струе. Все фазы имеют малый размер структурных составляющих – не более 50 нм.

Образцы титановых подложек с покрытиями показали высокую микротвердость покрытия и приповерхностных слоев. Микротвердость поверхности подложек с первой смесью достигает 8 ГПа, второй до 5 ГПа, при исходной микротвердости до 2 ГПа.

Золь – гель синтез биосовместимых препаратов липаза@бемит.

Мазай Д.А.¹, Виноградов В.В.²

Студент, сотрудник, к.х.н.

¹Ивановский государственный химико – технологический университет,
неорганический факультет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново,
Россия

E-mail: vvv@isc-ras.ru

До настоящего времени большое количество работ, посвященных иммобилизации биоактивных веществ, связано с использованием нанодисперсного аморфного кремнезема в качестве матрицы для капсулирования. Несмотря на многие преимущества, связанные с использованием полимерного диоксида кремния в качестве такой матрицы, существует проблема миниатюризации его структуры в процессе золь – гель синтеза. Неустойчивость структуры геля, связанная со сжатием неорганической полимерной сетки, приводит к разрушению пор и пористой структуры матрицы. Все это способствует резкому снижению биоактивности инкапсулированных биомолекул и бактерий. В связи с этим, поиск альтернативной матрицы, нетоксичной к биовеществам, и не разрушающих их в процессе золь – гель синтеза и дальнейшей эксплуатации, безусловно, является актуальной задачей современной науки.

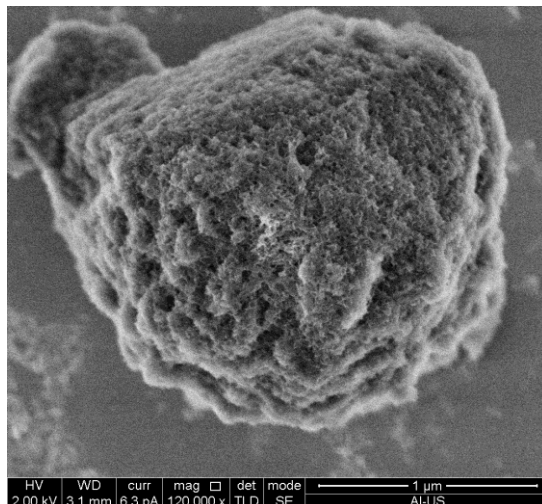


Рисунок 1. HR SEM изображение полученного композита

В данной работе авторами развивается золь – гель подход по нанокапсулированию биоактивного вещества – липазы в пористую матрицу на основе золь - гель оксида алюминия. Данные композиты являются перспективными гетерогенными катализаторами трансэтерификации растительных масел со спиртами для получения биодизельного топлива.

Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу BET и распределения пор по размерам по ВЖН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температуры денатурации фермента, в зависимости от структуры адьюванта – псевдобемита. Взаимодействие фермента с наночастицами золя AlOON изучено методом динамического светорассеяния. Показано, что в зависимости от условий синтеза размер формирующихся ансамблей можно регулировать от нескольких нанометров до микрон.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2229.2012.3.

Влияние микроструктуры железа на последовательность растворения ее составляющих в условиях анодной поляризации

Майорникова Е.В.

студент

*ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный технический университет»,
металлургический институт, Липецк, Россия*

E-mail: katerina_elets@mail.ru

Одним из основных факторов, влияющих на процесс электрохимического растворения железа, является его структурное состояние, характеризующееся фазовым и структурным составом и дефектностью элементов микроструктуры. Известно, что присутствие дислокаций в структуре сплава облегчает процесс формирования центров анодного растворения [1], а появление «двойников отжига» в структуре армко-железа повышает его электрохимическую активность, что приводит к росту коррозионных потерь [2]. Учитывая, что анодное растворение углеродистых сталей базируется на окислении фазы феррита [3], актуальным является изучение влияния микроструктуры железа на последовательность растворения ее составляющих в условиях анодной поляризации.

Объектом исследования в работе являлось армко-железо с микроструктурами феррита и мартенсита, полученными после рекристаллизационного отжига и закалки. Состояние микроструктуры изучали методом рентгеновской дифрактометрии. Исследования проводили в сернокислом растворе (рН 2.2) потенциодинамическим и потенциостатическим методами. Состояние поверхности электрода фиксировали визуально с использованием оптической (МИМ-8М) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии.

Армко-железо в рассматриваемых состояниях отличается не только микроструктурой, но и дислокационным строением: закаленный металл имеет структуру α -железа с повышенной плотностью дислокаций, тогда как рекристаллизационный отжиг уменьшает плотность дислокаций.

В ходе потенциодинамических измерений было установлено, что вольтамперные зависимости железа содержат две характерные области, соответствующие растворению межзеренных границ и тела зерна. При этом для структуры феррита в условиях анодной поляризации характерна следующая последовательность растворения ее составляющих: «межзеренные границы феррит/феррит, тело зерна феррита». В то время как процесс растворения тела зерна мартенсита начинается раньше, чем тела зерна феррита, что обусловлено повышенной плотностью дислокаций.

Сравнение скоростей анодного растворения железа в указанных состояниях показало, что формирование микроструктуры мартенсита приводит к уменьшению скорости анодного растворения образца по сравнению с микроструктурой феррита. Это обусловлено различным характером распределения очагов анодного растворения в случае микроструктур феррита и мартенсита.

Таким образом, формирование микроструктуры мартенсита с повышенной плотностью дислокаций приводит к изменению характера распределения очагов анодного растворения по поверхности железа, что сопровождается изменением скорости электрохимического процесса.

Литература

1. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М.: Мир, 1990. – 492 с.
2. Узлов И.Г., Калмыков В.В., Гречная И.Я., Раздобреев В.Г. Влияние термической обработки на коррозионную стойкость технического железа // Защита металлов. 1998. Т. 34. №5. С. 507.
3. Тарасова Н.В., Салтыков С.Н., Ховив А.М. Определение скорости анодного растворения элементов структуры сталей методом атомно-силовой микроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. №4. С. 472.

Оценка термодинамических свойств алюмосиликатов методом групповых вкладов

Макаров Павел Юрьевич

Студент 1 г/о магистратуры

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: PUMakarov@gmail.ru

Важнейшим этапом разработки технологических процессов и оптимизации условий их проведения является термодинамическое моделирование и расчеты химических и фазовых равновесий, для которых необходимо иметь информацию о термодинамических свойствах всех фаз в системе. Информация по термодинамике многих фаз в литературе отсутствует, и в этом случае недостающие данные можно оценить, используя различные корреляционные зависимости термодинамических свойств от химического состава и строения веществ.

Целью данной работы является разработка методов оценки термодинамических свойств индивидуальных алюмосиликатов, исходя из структуры и состава соединений. Задачей данной работы является расчет неизвестных термодинамических свойств ряда алюмосиликатов, содержащихся в красных шламах, в широком интервале температур и анализ погрешностей такого расчета.

В настоящей работе для аппроксимации зависимостей теплоемкости (C_p) и энтропии (S) использовали набор функций Эйнштейна, позволяющих физически корректно описывать указанные свойства во всем интервале температур. Такой подход позволяет описывать зависимости $C_p(T)$ и $S(T)$ единым набором параметров модели.

С учетом такого подхода в лаборатории химической термодинамики разрабатывают новую инкрементную схему расчета теплоемкостей, энтропий, энтальпий образования и мольных объемов алюмосиликатов. В рамках данной работы существенно расширена база данных (БД) для расчета инкрементов за счет введения в нее CO_3 -, SO_4 - и Cl -содержащих веществ (58 фаз), в том числе низкотемпературных данных о теплоемкости соединений (38 фаз). В настоящее время база содержит данные о 178 фазах.

Был модернизирован программный комплекс для расчета инкрементных вкладов за счет введения новых инкрементов. Для расчета термодинамических свойств соединения известного состава и структуры была создана программа, использующая данные по инкрементным вкладам программного комплекса и синхронизованная с ним таким образом, чтобы при добавлении новых сведений в БД при расчете свойств использовались пересчитанные значения инкрементных вкладов.

Корректность проводимых по новой схеме оценок показана для ряда алюмосиликатов. Впервые оценены свойства соединений ряда канкринитов и других карбонат-содержащих фаз в широком интервале температур. Расчет, произведенный по выборке из низкотемпературных данных, показал более высокую предсказательную эффективность схемы во всем температурном интервале по сравнению с расчетом по всем данным из БД.

Сделан вывод об эффективности разрабатываемой инкрементной схемы для описания внутренне согласованного набора термодинамических функций в широком температурном интервале, что позволяет рекомендовать ее для оценки термодинамических свойств, необходимых для расчета фазовых равновесий в гидроалюмосиликатных системах.

Получение тонких пленок диоксида ванадия VO_2 методом химического осаждения из газовой фазы по реакции пирогидролиза

Мальцева Алина Александровна

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: aam93@yandex.ru

Диоксид ванадия обладает рядом интересных и практически важных свойств: наличие фазового перехода металл – диэлектрик, происходящего вблизи комнатной температуры (68°C), позволяет использовать такой материал в качестве ключевого компонента целого ряда новых миниатюрных устройств – электронных переключателей, термических, оптических и магнитных сенсоров, устройств памяти [3].

Особенности перехода металл-диэлектрик напрямую зависят от совершенства кристаллической структуры оксида, которое в свою очередь связано с методом его получения [1, 2]. Наибольший интерес у исследователей вызывает диоксид ванадия в виде тонких эпитаксиальных пленок толщиной 20-200 нм, так как по своим физическим характеристикам они приближаются к монокристаллическим образцам, а по механическим свойствам превосходят их.

Таким образом, основной целью данной работы является разработка нового метода химического осаждения из газовой фазы эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с высокими физическими характеристиками, а также установление взаимосвязи условий получения с химическим составом, структурой и физическими свойствами пленок VO_2 .

Для решения поставленной задачи мы осуществили синтез прекурсора, в качестве которого был выбран ацетилацетонат ванадила $\text{VO}(\text{acac})_2$. Полученное вещество использовали для осаждения тонких пленок состава VO_2 методом химического осаждения из газовой фазы в условиях пирогидролиза (в реакционную зону подавались пары воды). Для выявления зависимости свойств пленок от условий их получения осаждение проводили в различных температурных условиях, на разных монокристаллических подложках – (001) TiO_2 (со структурой рутила), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В работе приведены результаты определения фазового состава полученных тонких пленок и их ориентации методами рентгеновской дифракции (θ - 2θ сканирование, φ -сканирование, кривые качания); исследования морфологии и микроструктуры пленок методом электронной микроскопии; исследования температурной зависимости сопротивления (4-зондовый метод).

В работе показана возможность получения наноструктурированных пленок при температуре ниже 450°C в условиях пирогидролиза.

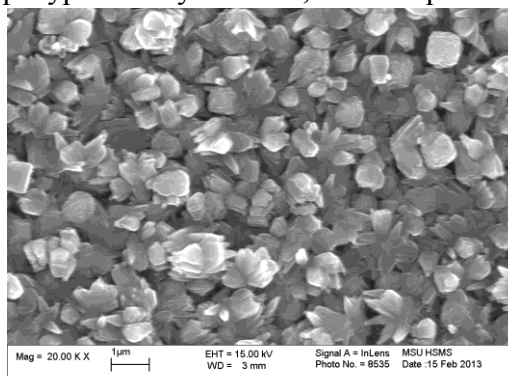


Рис.1. Микрофотография тонкой пленки VO_2 , полученной на монокристаллической подложке TiO_2

Литература

1. J. Nag, R F Haglund Jr. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles // Phys. Condens. Matter. 2008. 20. 264016.
2. U. Schwingenschlogl, V. Eyert. The vanadium Magneli phases $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ // Ann. Phys. (Leipzig). 2004. 13. 475.
3. Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. 41. 337.

Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов

Мартынова Наталья Александровна

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: natalia.nn21@gmail.com

Большой интерес среди ученых в последние годы вызывают магнитные металлические дифракционные решетки с периодом, лежащим в субмикронном диапазоне. В таких материалах возможно усиление магнитооптического эффекта Керра по сравнению с неструктурированными металлами за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов, что делает их перспективными для создания новых элементов оптических устройств, позволяющих управлять электромагнитным излучением при помощи внешнего магнитного поля. Однако в магнитных металлах из-за высокого поглощения ими оптического излучения возникающие плазмон-поляритонные волны быстро затухают. Поэтому актуальной задачей является изучение магнитооптических свойств многослойных структур, обладающих периодичностью и состоящих как из благородного металла, в котором хорошо возбуждаются плазмоны (Au, Ag), так и из магнитного материала (Ni, Co). В данной работе в качестве таких структур предлагаются инвертированные опалы, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов, состоящих из плотноупакованных микросфер, требуемым веществом с последующим удалением матрицы.

Целью работы является формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов и исследование магнитооптических свойств полученных образцов.

На первом этапе работы синтезировали монодисперсные полистирольные микросферы методом полимеризации $C_6H_5CH=CH_2$ в присутствии инициатора $K_2S_2O_8$. По данным динамического светорассеяния диаметры микросфер в полученных трех суспензиях равны $D_1=400 \pm 15$ нм; $D_2=560 \pm 25$ нм; $D_3=600 \pm 20$ нм. Коагуляционную устойчивость коллоидных растворов оценивали, исходя из измерения электрофоретической подвижности. Было выяснено, что синтезированные микросферы образуют стабильные водные суспензии, состоящие из отрицательно заряженных частиц, и ζ -потенциал суспензий равен $\zeta_1=-43$ мВ; $\zeta_2=-41$ мВ; $\zeta_3=-45$ мВ, соответственно. Далее проводили формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках методом вертикального осаждения микросфер при приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложкам. Анализ структуры и оптических свойств коллоидных кристаллов проводили с помощью растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Пленки коллоидных кристаллов использовались в качестве матриц при электрохимическом формировании металлических инвертированных опалов.

Магнитоплазмонные структуры получали в следующей последовательности: 1) электрохимическое осаждение Ni и Co в пустоты коллоидных кристаллов (толщина электролитического осадка = 0,4; 0,6 и 0,8 диаметра микросфер матрицы); 2) нанесение слоя благородного металла (Au, Ag) толщиной 10 нм на поверхность инвертированных опалов методом магнетронного распыления. Толщину металлических слоев контролировали по количеству пропущенного электрического заряда, а также используя осциллирующий характер хроноамперограмм. Электроосаждение никеля проводили из электролита состава 0,6 М $NiSO_4$, 0,1 М $NiCl_2$, 0,3 М H_3BO_3 , 3,5 М C_2H_5OH в потенциостатическом режиме при $E_d = -0,9$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения. В качестве электролита кобальтирования был выбран электролит состава 0,2 М $CoSO_4$, 0,3 М H_3BO_3 , 0,5 М Na_2SO_4 , 3,5 М C_2H_5OH . Co осаждали при $E_d = -0,8$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения.

Керамические массы для однократного обжига облицовочных плиток с применением минерализаторов

Мачучко Светлана Константиновна

Аспирант

Белорусский государственный технологический университет, факультет химической технологии и техники, Минск, Республика Беларусь

E-mail: svetlana.belinko@mail.ru

Научные исследования в области получения керамических облицовочных плиток по технологии однократного обжига немногочисленны. При реализации данной технологии предприятия сталкиваются с рядом проблем, вызывающих снижение сортности готовых изделий из-за образования большого количества «наколов», вследствие одновременного протекания процессов дегазации керамической массы и размягчения глазури.

В связи с этим изучение процессов декарбонизации, протекающих в керамических массах различного состава при однократном обжиге изделий, представляет большой научный и практический интерес.

Были исследованы керамические массы содержащие, мас. %: глина «Гайдуковка» – 42,5–52,5; глина Курдюм-3 – 5–15; доломит – 5–15; каолин, песок кварцевый – остальное. Особенностью разрабатываемых керамических масс является большое количество карбонатов, которые обеспечивают, наряду с отощителями, близкую к нулю усадку и стабильность геометрических параметров облицовочной плитки. С другой стороны, в процессе скоростного однократного обжига карбонаты разлагаются с выделением большого количества газообразных продуктов, что негативно сказывается на формировании глазурного покрытия.

С целью интенсификации процесса декарбонизации были исследованы керамические массы, в состав которых в качестве минерализатора вводили плавиковый шпат (флюорит) в количестве 1–2 мас. %. Выбор в качестве минерализатора плавикового шпата обусловлен, не только его широким использованием в различных отраслях промышленности, а также в силу того, что он не растворим в воде. Это является немаловажным, так как приготовление массы осуществляется по шликерной технологии.

Механизм действия флюорита состоит в образовании на начальной стадии промежуточных соединений, которые в последующем вовлекают в реакции силикатообразования карбонаты кальция и магния, ускоряя их разложение. Добавка флюорита способствует уменьшению энергии активации процесса декарбонизации, что приводит к увеличению скорости разложения доломита в интервале температур 660–750°C. При этом основной объем газообразных продуктов выделяется до 750°C.

На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии состава с добавкой 2 мас.% флюорита можно четко определить два эндотермических эффекта. Первый при температуре 720°C отвечает диссоциации магнезита $MgCO_3$, а второй при 760°C – кальцита $CaCO_3$. Дифференциация эндотермических эффектов указывает на активное участие в реакциях силикатообразования $MgCO_3$. Образующимися кристаллическими фазами являются силикаты магния, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа образцов, обожженных при температуре 700°C.

В массе без минерализатора, процесс разложения доломита происходит преимущественно при температуре выше 750°C, что нежелательно, так как вызывает образование «наколов» на глазурном покрытии.

Таким образом, присутствие в составах плиточных масс флюорита в количестве 2 % благоприятно сказывается на процессах декарбонизации и позволяет завершить их раньше и при более низких температурах. Следует отметить, что при скоростном обжиге снижение температуры на 20°C является существенным, так как формирование керамического черепка протекает с большей скоростью за короткий промежуток времени.

Новый синтетический подход к получению нитратных комплексов меди и никеля с протяжённой структурой. Кристаллическое строение $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$

Меркулова А.В., Морозов И.В., Деева Е.Б.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ann.merkulova@gmail.com

Нитратные комплексы d-металлов с протяженной структурой, в которых атомы металла связаны в бесконечные цепи, ленты, слои или трехмерные каркасы за счет мостиковых нитратных групп, интересны как с точки зрения кристаллохимии, так и с точки зрения фундаментальной физики. Особенный интерес представляют комплексы на основе нитратов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$, так как в таких соединениях за счет обменного взаимодействия наблюдается спиновое упорядочение и реализуются необычные основные состояния.

В ходе данной работы была поставлена задача разработки нового синтетического подхода к получению нитратометаллатов нитрозония. Разработанный нами метод синтеза заключается во взаимодействии нитрата металла с оксидами азота(IV) и (V) в азотнокислом растворе в запаянной ампуле. В результате был получен образец нитратокупрата нитрозония $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ в виде крупных монокристаллов (50-100 мг). Размер монокристаллов позволил провести низкотемпературные физические исследования методами неупругого рассеяния нейтронов и мюонной спектроскопии.

Этим же методом был синтезирован однофазный поликристаллический образец нитратоникеллата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$. Размер полученных кристаллов позволил впервые установить кристаллическое строение данного вещества методом рентгеноструктурного анализа. В отличие от слоистого $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ нитратоникеллат нитрозония имеет строение трёхмерного анионного каркаса $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]^-$ с катионами NO^+ в его полостях. Атомы никеля монодентатно координируют шесть нитратных групп, образуя искаженный октаэдрический полиэдр $[\text{NiO}_6]$. Нитратные группы выполняют мостиковую функцию, связывая атом никеля с шестью соседними. В плоскости (101) можно выделить бесконечные слои, в которых каждый атом никеля связан с четырьмя другими. Слои аналогичного строения присутствуют и в дигидрате $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако, в структуре нитратоникеллата вместо концевых молекул воды координируются мостиковые нитратные группы, соединяющие слои между собой в трехмерный каркас. Термическим разложением нитратоникеллата нитрозония в условиях динамического вакуума удалось получить однофазный поликристаллический образец безводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Все полученные нами соединения представляют интерес с точки зрения изучения их магнитных свойств. Исследование методами измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости показало, что при температуре около 150K происходит антиферромагнитное упорядочение атомов Cu в $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, а в нитрате никеля наблюдается ферромагнитное упорядочение при температуре 5.5 К.

Развитие подходов к квантово-химическому моделированию координационных соединений с функциональными свойствами

Мешков Михаил Николаевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: mihailmes@gmail.com

В последние годы в химии в целом, и в координационной химии в частности, все более важная роль отводится вычислительным методам. Применение методов компьютерного моделирования позволяет дополнить и объяснить экспериментальные данные, спрогнозировать ряд свойств еще не полученных соединений, а в ряде случаев даже полностью заменить трудоемкие, сложные и дорогостоящие эксперименты. Во многом успех расчетных методов связан с бурным развитием вычислительной техники. Одним из наиболее перспективных направлений развития вычислительных методов является применение графических ускорителей (например, по технологии CUDA). Однако для решения реальных практических задач все еще требуется построение упрощенных моделей.

Настоящая работа посвящена применению квантово-химического моделирования для предсказания строения и функциональных свойств моно- и полиядерных координационных соединений редкоземельных, переходных и щелочных элементов с хелатирующими лигандами. Такие соединения интересны своими возможными функциональными свойствами: люминесценцией, электропроводностью, молекулярным магнетизмом, а так же способностью образовывать слоистые и каркасные структуры.

На примере $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{hfa}_4\text{riv}_2(\text{Me}_2\text{CO})_4$ проведено квантово-химическое исследование соединения с двумя парамагнитными центрами. Показано, что катионы кобальта находятся в высокоспиновом состоянии, а между двумя катионами Co^{2+} существуют спиновые мостики из карбоксильных групп пивалат-анионов.

Другим объектом исследования стали комплексы 4f металлов с люминесцентными свойствами на примере соединения $\text{Tb}(\text{toll})_3$ (трис-(3-(2-гидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-бензо[f][1,5,3]диоксофосфин-3-оксид) тербия(III)). Соединение $\text{Tb}(\text{toll})_3$ способно образовывать аморфные слои (по данным рентгеновской дифракции) и является перспективным люминесцентным материалом для органических светоизлучающих устройств. Установление строения $\text{Tb}(\text{toll})_3$ в конденсированном состоянии возможно лишь косвенными методами. Так на основании данным масс-спектрометрии MALDI установлено, что $\text{Tb}(\text{toll})_3$ представляет собой полиядерное соединение, содержащее, по меньшей мере, два катиона Tb^{3+} . Проведены квантово-химические расчеты моноядерной молекулы $\text{Tb}(\text{toll})_3$. Установлено, что ион Tb^{3+} находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении, образованном шестью атомами кислорода toll⁻ анионов. Расстояния Tb-O лежат в диапазоне 2.47-2.60Å. Точечная группа симметрии координационного полиэдра тербия – C_1 , это согласуется с данными люминесцентной спектроскопии. Полученная модель молекулы будет использована при интерпретации данных EXAFS-спектроскопии.

Расчеты проведены в программном пакете Firefly v8.0.0 с использованием суперкомпьютера СКИФ-МГУ «Чебышев» и лабораторного кластера. Для вычислений использованы функционал B3LYP, базисы 6-31G* (для H, C, O, F, Na, P) и псевдопотенциальные базисы LANL2DZ (для Co) и ECP55MWB (для Tb).

Отдельным направлением работы является оптимизация методов использования графических ускорителей по технологии CUDA в квантово-химических расчетах с целью значительного увеличения производительности и доступности таких расчетов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Цымбаренко Д.М. за помощь в проведении работы, персоналу НИВЦ МГУ за доступ к суперкомпьютеру СКИФ-МГУ «Чебышев», а также CUDA Center of Excellence МГУ за финансовую поддержку.

Структура текстурированных пленок кремния, осажденных методом CVD на протяженные подложки типа RABiTS и Hastelloy с буферными слоями
Мойзых М.Е.¹, Амеличев В.А.¹, Самойленков С.В.²

Аспирант

¹*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический Факультет, Москва, Россия*

²*Институт Высокых Температур РАН, Москва, Россия*

E-mail: moyzykh@gmail.com

Работа направлена на развитие химических методов получения кремниевых слоев эпитаксиального качества на поликристаллических текстурированных подложках. Такие материалы представляют большой интерес для современной фотовольтаики. Поскольку в текстурированной пленке полупроводника формируется значительно меньшее число дефектов и границ зерен, нежели в поликристаллической или аморфной, удастся достичь лучших показателей подвижности носителей заряда. Как следствие, возможно повысить эффективность фотопреобразования солнечных батарей без значительного повышения стоимости, тем самым снизив стоимость производства электроэнергии.

Проект предлагает новый подход к получению пленок кремния высокого качества, основанный на химических методах осаждения. Для получения текстурированных слоев кремния реализован газофазный метод химического осаждения (CVD) на протяженные подложки – коммерчески доступные металлические ленты сплава $Ni_{0.95}W_{0.05}$ с кубической текстурой (RABiTS) и сплав Hastelloy. Осаждение проводилось в оригинальной установке, созданной автором проекта, позволяющая наносить пленки в режиме непрерывной перематки ленты-подложки. Дешевизна прекурсоров, недорогое оборудование и высокие скорости роста делают выбранную стратегию синтеза не только интересной с научной точки зрения, но и экономически оправданной.

Формирование текстуры в пленке кремния осуществляли в условиях эпитаксиального наращивания так, чтобы растущая пленка Si продолжала структуру подложки. В качестве подложки использовалась текстурированная лента на основе никелевого сплава, на которую наносился буферный слой. Таким образом, мотив текстуры транслировался от подложки через всю гетероструктуру (пленка Si/ буферный слой/подложка) к функциональному слою – пленке Si. Роль буферного слоя заключалась в предотвращении химического взаимодействия пленки и подложки, улучшении адгезионных свойств поверхности и уменьшении рассогласования кристаллографических параметров.

Рост эпитаксиального кремния осуществлялся методом химического осаждения (CVD) из силана. Ключевой особенностью CVD-установки является комбинация реактора с горячими стенками с возможностью осаждения на непрерывно движущуюся ленту – подложку с буферным слоем.

Осаждение осуществлялось в вакууме 1-2 мбар, парциальное давление силана – 0.03-0.07 мбар, а в качестве газа-носителя использовался водород. Температура осаждения – 900°C – достаточна для эпитаксиального роста пленки кремния со скоростью свыше 100 нм/мин. Толщина пленки кремния достигает 300-400 нм.

Полученные пленки кремния обладают высоким кристаллическим совершенством, сравнимым с лучшими мировыми аналогами [Findikoglu, Matias. Adv. Mater., 17 (2005), 1527.] (разориентация зерен Si вне плоскости подложки - 2°, в плоскости - 3°). В то же время разработанная авторами технология химического осаждения гетероструктур представляется более простой и универсальной альтернативой физическим методам, используемым в цитируемой работе. Разработанный химический процесс газофазного осаждения может быть масштабирован в экономически эффективный производственный процесс.

**Оптические свойства материала фазовой памяти $Ge_2Sb_2Te_5$,
легированного висмутом
Нгуен Хуи Фук^{1,2}**

Аспирант

¹*Московский педагогический государственный университет,
факультет Физики и Информационных Технологий, Москва, Россия*

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

E-mail: huiphuc1984@gmail.com

Тонкопленочные материалы на основе химических соединений, лежащих на линии квазибинарного разреза $GeTe-Sb_2Te_3$, интенсивно исследуются в последнее десятилетие, что обусловлено их применением в устройствах т.н. «фазовой памяти» (ФП), в частности оптических дисках хранения информации различных форматов: DVD-RAM, DVD-R/RW, DVD+R/RW и дисках последнего поколения формата Blu-Ray, и ячейках энергонезависимой памяти с произвольным доступом (Phase Change Random Access Memory или PC-RAM). Соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225), обеспечивают оптимальные температуры фазовых переходов и времена фазовых переходов в диапазоне наносекунд. Данная работа посвящена определению оптических констант (коэффициента экстинкции k и показателя преломления n), оптической ширины запрещенной зоны E_g и края поглощения (т.н. хвоста Урбаха) E_0 тонких пленок состава GST225 и GST225, легированных висмутом (0.5, 1 и 3 масс.%, соответственно). Данные параметры являются важными величинами при определении оптического контраста тонких пленок – критичной характеристики для оптических дисков на основе данного материала.

Тонкопленочные структуры были получены методом термического напыления в вакуумной камере на подложки из монокристаллического Si (100) и стекла К8. Остаточное давление составляло 10-4 Па, максимальная температура испарителя была 630°C. В качестве исходного состава для напыления использовался поликристаллический $Ge_2Sb_2Te_5$, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты, и аналогичный материал, легированный висмутом. Кристаллические пленки получены путем отжига аморфных пленок в инертной атмосфере (Ar) при температуре 170 °C в течение 5 часов в печи СНОЛ 3/10. Спектры пропускания измерялись при комнатной температуре спектрофотометром «Сару 5000» ($\lambda=400 - 2500$ нм, разрешение 0.05 нм, точность 0.005). Для определения коэффициента экстинкции k и показателя преломления n использовался спектральный эллисометр «ЭЛЛИПС-1881А» ($\lambda=350 - 1050$ нм, угол падения 700).

Для всех исследованных составов экспериментальные спектры представляли монотонные кривые без осцилляций. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g определилась по спектрам поглощения с помощью модели Тауса. При расчетах n и k использовалась двухслойная модель пленки. Первый слой – пленка GST; второй слой представлял смесь 95% GST и 5% воздуха. Результаты расчета значения E_g по спектрам поглощения и эллисометрии коррелируют между собой. Наблюдается закономерное уменьшение E_g для аморфных пленок с 0.64 эВ по 0.5 эВ с увеличением концентрации Bi . Значение E_0 варьируются в диапазоне 0.05-0.15 эВ, что является типичным значением для аморфных полупроводников. Введение Bi приводит к уменьшению E_0 и к увеличению значения n . С ростом концентрации Bi наблюдается закономерное уменьшение показателя n . Спектральные зависимости коэффициента k для пленок, легированных Bi , практически совпадают с зависимостью для пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ в случае $\lambda > 650$ нм, и различие становится заметным при $\lambda < 650$ нм, а именно, уменьшение показателя k с ростом концентрации Bi . Для всех образцов, наблюдается увеличение n , k в кристаллической фазе по сравнению с аморфной, что обусловлено увеличением оптического контраста, при этом оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается.

К вопросу о щелочестойкости пигментов из отходов руды

Нелубова В.В., Самойлова Ю.Г., Стрельцова Т.П.

*Старший научный сотрудник, канд. техн. наук; магистрант; канд. техн. наук
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия
E-mail: nelubova@list.ru*

В настоящее время при проектировании микрорайонов все большее внимание уделяется их архитектурной и декоративной выразительности. Цветные штучные изделия играют одновременно роль конструкционного и облицовочного материала стен зданий, не увеличивая их толщины и не требуя дополнительных работ на укладку облицовки. Пигменты из природного сырья характеризуются высокими цветовыми и малярно-техническими показателями и долговечностью. Недостаточное использование их в промышленности строительных материалов обусловлено дефицитом высококачественного сырья. Разведка и разработка новых месторождений требует много времени и значительных финансовых затрат. Решение этой проблемы возможно за счет использования отходов горнодобывающих предприятий, и в первую очередь отходов железных руд.

Пигменты, которые добавляют в формовочную смесь должны обладать высокой красящей способностью, свето- и погодостойкостью, стойкостью к щелочным средам. Большинство пигментов не удовлетворяют данным требованиям, их частицы вступают в химическое взаимодействие с окисью кальция и ослабляют окраску смеси.

Целью настоящей работы стало изучение щелочестойкости пигментов на основе отходов руды.

В настоящее время в нормативной литературе отсутствует описание методики испытаний волокон на щелочестойкость. В связи с этим в работе предложено опытное моделирование естественных процессов, протекающих в течение гидратации цементного камня в сопряжении с процессами изменения поверхностной структуры пигментов. В качестве способа эмпирического контроля за состоянием окрашивающих компонентов использовалось сравнение цвета исходного вещества с конечным результатом.

Щелочестойкость определяли путем помещения образцов в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, нагревании суспензии и выдерживании во времени с подогревом. Окончание эксперимента фиксировали по началу изменения окраски пигментов.

Для изучения использовали насыщенный раствор извести, рН раствора составлял 13,3. Далее пробы окрашивающих компонентов засыпали в известковый раствор. Колба с суспензией помещалась на водяную баню с постоянным поддержанием температуры на уровне 50 °С и в течение двух часов фиксировали окраску компонентов.

По результатам исследований установлено, что все компоненты обладают необходимой стойкостью в щелочной среде, что позволяет рекомендовать их для использования в материалах естественного и автоклавного твердения. Следует отметить, что указанные области использования модифицированной мелкодисперсной фракции руды являются теоретическими. Для подтверждения возможности практического использования предлагаемых компонентов необходимо провести исследования по влиянию окрашивающих компонентов на физико-механические свойства, а также архитектурную выразительность строительных материалов естественного и автоклавного твердения.

Плазмодинамический синтез нанодисперсного карбида кремния

Никитин Дмитрий Сергеевич

Студент

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Энергетический институт, г. Томск, Россия

E-mail: dima_n@sibmail.com

Карбид кремния – уникальный материал, обладающий широким спектром физических свойств. Сверхтвердость, стойкость к внешним воздействиям, износостойкость позволили применять данный материал во многих сферах науки и техники. Кроме того, карбид кремния обладает необычными полупроводниковыми характеристиками [1], что открывает перспективы создания на его основе средств электронной и микропроцессорной техники с высокими эксплуатационными характеристиками. Особого внимания заслуживает проблема получения нанодисперсного SiC, поскольку вещество в диспергированном состоянии способно проявлять уникальные сочетания механических, тепловых, электрических и других свойств, отличных от вещества в моно- или поликристаллическом состоянии [2].

Одним из возможных путей реализации высоких энергетических параметров, необходимых для синтеза карбида кремния, является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе Si-C плазмы. Плазма генерируется импульсным сильноточным коаксиальным магнетоплазменным ускорителем с графитовыми электродами [3].

При использовании данной методики были проделаны опыты с различными уровнями выделившейся энергии, от 10 до 30 кДж. По результатам исследования продукта методами рентгеновской дифрактометрии (рис.1, а) преимущественное содержание в продукте имеет фаза кубического карбида кремния. Кроме того, в синтезированном порошке имеются фазы чистого углерода в виде луковичных структур и графита и кремния (кубической сингонии). По итогам анализа порошка методами просвечивающей электронной микроскопии (рис.1, б) было выяснено, что кристаллиты SiC увеличиваются в размерах при увеличении энергии плазменного выстрела.

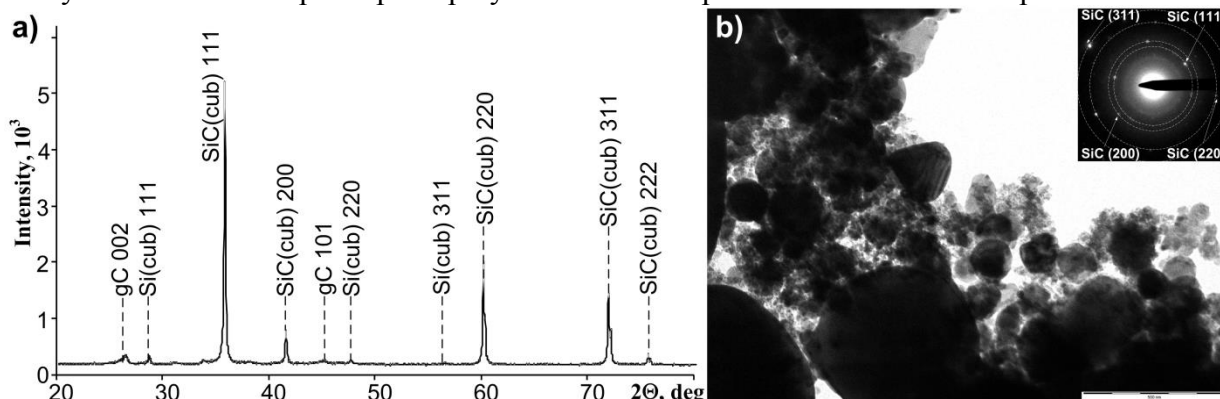


Рис.1. Результаты исследования порошка различными методиками: а) рентгеновская дифрактограмма; б) микроснимок ТЕМ и картина электронной дифракции

Таким образом, доказана принципиальная возможность плазмодинамического синтеза нанодисперсного карбида кремния, а также проанализирована закономерность увеличения дисперсности при росте энергетики плазменного выстрела.

Литература

1. Лучинин В., Таиров Ю. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия. 2010. Вып. 1. С. 36-39.
2. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2009. № 78 (9). С. 889-900.
3. Пат. 2431947 РФ. Н05Н 11/00, F41В 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30. 04. 2010; Оpubл. 20. 10. 2011.

Синтез высокостабильных гидро- и органонолей наночастиц CdSe

Пашко С.З., Никитишин Е.Ю.

Студент, младший научный сотрудник, к.т.н.

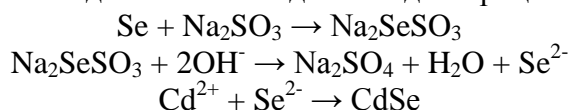
Национальный университет "Львiвська политехника",

Институт химии и химической технологии, Львов, Украина

E-mail: nikitishin@polynet.lviv.ua

В наше время существует ряд эффективных методов синтеза наночастиц (НЧ) полупроводников. Среди них большое значение имеют жидкофазные, которые при относительной простоте исполнения позволяют получать НЧ с разными размерными характеристиками и необходимыми спектральными свойствами. Наиболее перспективными являются коллоидный высокотемпературный синтез и синтез в мицеллах. Нами синтезирован ряд поверхностно-активных олигопероксидов (ПО) на основе сополимеров пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ина с другими функциональными мономерами (бутилакрилатом, бутилметакрилатом, малеиновым ангидридом), которые образуют в растворах мицеллоподобные структуры, способные служить центрами зародышеобразования при синтезе минеральных коллоидных частиц, и, сорбируясь на новообразованной поверхности, ограничивать их рост. Настоящая работа посвящена исследованию процессов формирования стабильных гидро- и органонолей наночастиц CdSe с помощью функциональных ПО и их коллоидно-химических и оптических свойств.

Наночастицы CdSe получали золь-гель методом из водного раствора ацетата кадмия в присутствии ПО, который вводился на последней стадии процесса:



Концентрация НЧ в полученном гидрозоле – 0,3%. Соотношение [CdSe]:[ПО]=1:2 ÷ 2:1 (мас.). При синтезе были получены стабильные гидрозоли НЧ CdSe, УФ-спектры которых позволяют оценить ширину запрещенной зоны (Eg) и размер частиц по максимуму поглощения. Показано, что размер НЧ CdSe синтезированных гидронолей составляет 3,5-6,5 нм и определяется, в первую очередь, природой и концентрацией функционального олигопероксида. Так, с увеличением концентрации ПО, размер НЧ уменьшается. Для удаления продуктов реакции был проведен диализ полученных гидронолей. В результате максимум поглощения УФ-спектров смещается в область меньших длин волн, что должно свидетельствовать об уменьшении среднечисленного размера НЧ. Это может объясняться как дезагрегацией наночастиц в результате уменьшения ионной силы раствора, так и изменением энергетических характеристик их поверхностных слоев вследствие снижения количества адсорбированных низкомолекулярных продуктов реакции на поверхности НЧ.

Сравнение УФ-спектра гидрозоля со спектром образца, снятого через два месяца после получения, показало увеличения размера частиц с 3,6 нм до 3,75 нм, что свидетельствует о высокой стабильности синтезированных гидронолей.

Поскольку данные наночастицы могут быть использованы для формирования наполненных полимер-неорганических нанокомпозиционных материалов, были получены и исследованы золи НЧ CdSe в органическом растворителе, так как вводить частицы полупроводника в полимерную матрицу намного удобнее в виде органоноля. Для этого синтезированные наночастицы были осаждены центрифугированием, отмыты в метаноле и редиспергированы в хлороформе. Оптические характеристики полученных органонолей CdSe практически не отличаются от свойств гидронолей, что свидетельствует об отсутствии агрегации НЧ в ходе процесса.

Таким образом, предложенный метод синтеза НЧ CdSe в мицеллоподобных структурах ПО позволяет получать наночастицы, не содержащие примесей, и, на их основе, стабильные во времени гидро- и органоноли.

Исследование прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка.

Никифорова Т.В., Степанян М.В.

Ученицы класса М-10-1

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Лицей №2»

Чебоксары, Россия

E-mail: ntv6.12.96@mail.ru

Солнечная энергетика - один из самых актуальных видов альтернативных источников энергии. Преобразуют солнечную энергию в электрическую с помощью солнечных панелей. Солнечные панели это многослойные системы в которых каждый слой выполняет свою функцию. Слой, обращенный к солнцу должен обладать двумя свойствами – прозрачностью и электропроводностью. Традиционно эту роль выполняют прозрачные проводящие пленки оксидов олова и индия, сокращенно ТСО.

Актуальной задачей является совершенствование технологий, повышение эффективности имеющегося оборудования для нанесения пленок на подложки большой площади с высокой степенью однородности и достаточно высокой скоростью, а также уменьшение энергозатрат и стоимости процесса напыления.

Гипотеза: получение прозрачных проводящих пленочных покрытий путем отжига стеклянных пластин, напыленных цинком в атмосфере воздуха.

Цель работы: разработка технологии нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка, а также изучение свойств наносимых покрытий.

Задачи: Обработка метода синтеза оксида цинка ZnO.

Исследование электрооптических свойств ZnO.

Четыре образца, покрытых пленкой цинка одинаковой толщины, отжигали при температуре 400°C в атмосфере воздуха. Были получены оптические спектры пропускания и поглощения, рассчитана ширина запрещенной зоны, сняты вольтамперные характеристики (ВАХ), получены зависимости сопротивления пленок ZnO от температуры. Была исследована топология поверхности пленок ZnO на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next.

В результате исследований были получены следующие результаты. Полученные пленки оксида цинка являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2,54 эВ. Они прозрачны в широкой области спектра, начиная с 400 нм. Поверхностное сопротивление пленок – 54,7 Ом/ кв. На рисунке 1 приведен спектр пропускания пленки окиси цинка, после отжига в течении 10 минут.

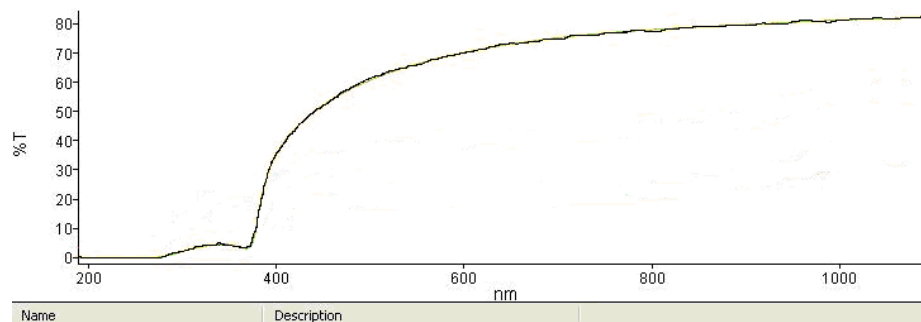


Рисунок 1. Спектр пропускания пленки ZnO.

Электрические и поверхностные свойства допированных керамик на основе ZnO

Николаева Наталья Сергеевна

Аспирант

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и

материаловедения,

Красноярск, Россия

E-mail: nn86@mail.ru

Композиционные материалы металл/оксид, в частности Ag/ZnO, используются в качестве электроконтактов для низковольтной аппаратуры (контакты, автоматические выключатели, реле). Очевидно, что электропроводность для подобных композитов является важной характеристикой и существенно зависит от состава, распределения и дисперсности оксидных включений. Как известно, допирование ZnO элементами третьей группы – Al, Ga, In приводит к увеличению электропроводности на несколько порядков величины, а вслед за этим, растет и электропроводность композита. Часто допантом служит CuO, который также способствует эффективному спеканию оксидных керамик. Помимо этого стоит проблема межфазного взаимодействия и адгезии металл-оксид, низкий уровень которых приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала.

В работе исследовано влияние допирующего компонента (CuO, Al₂O₃, Ga₂O₃ и In₂O₃) на микроструктуру, электрические и поверхностные свойства керамик на основе ZnO и композитов Ag/ZnO. Порошки заданного состава получены методом совместного осаждения термически нестабильных солей с последующим спеканием на воздухе при температуре T=1123K (композиты Ag/ZnO) и T=1373K (керамика ZnO). Элементный анализ выполняли на спектрометре ARL Quant`X. Микроструктурные исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Электросопротивление материалов в диапазоне 323-773 K измеряли методом сравнения для керамик и двухзондовым – для композитов. Контактное взаимодействие расплава Ag и допированных керамик ZnO исследовали методом лежащей капли при совместном нагреве подложки и капли на воздухе при T=1323K.

В работе получены зависимости удельного электросопротивления керамик и композитов от температуры и состава, выявлена корреляция микроструктурных особенностей и электропроводящих свойств полученного материала, построены кинетические кривые растекания расплава Ag по керамике, измерены краевые углы смачивания.

На основании совокупности полученных результатов установлено, что краевой угол смачивания при T=1323 K увеличивается в ряду ZnO/In₂O₃(74°)→ZnO(91°)→ZnO/Ga₂O₃(95°)→ ZnO/Al₂O₃(96°)→ZnO/CuO(129°). Показано, что с ростом содержания Al, Ga, In электросопротивление керамик снижается с достижением минимального значения при концентрации допантов, соответствующей их предельной растворимости в решетке ZnO, присутствие же Cu приводит к повышению сопротивления. В то время как при добавлении Al, Ga и Cu в композиты Ag/ZnO величина удельного сопротивления снижается на 15-18%, а добавка In повышает ее примерно на такую же величину. Рассмотренные явления вероятно обусловлены спецификой взаимодействия допантов на микроструктуру композита на этапе осаждения и спекания.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ №12-03-00810-а.

Создание и исследование модификаций в стекле $(\text{Li}_2\text{O})_x\text{-(P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ при помощи фемтосекундного лазерного излучения.

Ольшин П.К., Киреев А.А., Соколов И.А., Поволоцкий А.В., Маньшина А.А.

Студент

Санкт-Петербургский государственный университет,

химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: pavel_olshin@bk.ru

Сфокусированное излучение фемтосекундных лазеров позволяет изменять оптические свойства различных материалов, в частности стекол. Это явление интенсивно изучается, что связано с их перспективным применением в интегральной и микрооптике. Несмотря на значительный прогресс в исследовании механизма лазерной модификации и происходящих в точке фокуса процессов, до сих пор не ясны, или нуждаются в уточнении многие аспекты происходящих изменений. В настоящее время предлагается следующий механизм: под действием высокоэнергетичного лазерного излучения в точке фокуса происходит ионизация материала, образование плазмы и, в результате реорганизации структуры стекла, происходит изменение оптических параметров. При помощи этой методики возможно создание трехмерных микроструктур внутри стекла, таких как волноводы, дифракционные решетки, трехмерные щели, фокусирующие и рассеивающие линзы. В результате изменения структуры увеличивается скорость травления в модифицированной области, в результате чего возможно создание устройств микроанализа.

Одним из основных последствий лазерной модификации является изменение показателя преломления, это изменение порядка 10^{-3} - 10^{-4} , которое обычно связывают с изменением плотности стекла. Что может быть связано не только с преобразованием структуры, но и химического состава стекла. Данный механизм может осуществляться через механизм лазерно-индуцированной миграции, к которой склонны, например, щелочные металлы, имеющие высокие коэффициенты диффузии.

В данной работе производилось исследование механизма лазерной модификации в системе $(\text{Li}_2\text{O})_x\text{-(P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ($x=0,4-0,55$). Стекла были синтезированы методом обычной закалки расплава, которая производилась в тиглях из оксида алюминия при температуре 1100°C в течении 2 часов. В качестве исходных реагентов применялись Li_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Полученные стекла шлифовались до толщины 2 мм, поверхности стекол полировались. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер, излучающий свет длиной волны 800 нм, длительность импульса составляла 200 фс, частота – 75 МГц. Изменение химического состава и структуры изучалось при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующего электронного микроскопа, оснащенного спектрометром энергетической дисперсии. Изменение показателя преломления измерялось при помощи метода апертуры угла [2]. Была обнаружена миграция ионов лития, которая приводит к изменению оптических свойств в модифицированной области.

Литература

1. Ramakanta Mahakud et. al. “Analysis on the saturation of refractive index modulation in fiber Bragg gratings (FBGs) written by partially coherent UV beams” // Applied Optics, Vol.51, № 12, 1828-1835 (2012)
2. Efimov O.M. et. al. “Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses” // Optical materials, № 17, 379-386 (2001)

Математическое моделирование эффекта усиления композитного материала с учетом межфазного слоя для 30, 40, 50% концентрации волокон

Пальков Р.С., Гилева П.А.

Аспиранты

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

Физико-технический факультет, Саратов, Россия

E-mail: romankzcs@list.ru

Основой современных композиционных материалов являются конструкционные волокна, главными характеристиками которых являются модуль Юнга, коэффициент Пуассона, а также прочность.

В работе проводится математическое моделирование эффекта усиления алюминиевой матрицы борными волокнами. При больших объемных содержаниях волокна нельзя пренебречь взаимодействием соседних волокон, поэтому мы рассматриваем 3 случая (30, 40, 50%). Данное исследование проводится с помощью метода конечных элементов. Физико-механические характеристики борных волокон, приводимые в литературе, имеют очень большой разброс, связанный с конкретной технологией их изготовления, поэтому для них принимаем осредненные по литературным источникам значения механических характеристик [1]:

- матрица, изготовленная из алюминия, имеет плотность $\rho_{Al}=2700$ кг/м³, модуль Юнга $E_{Al}=70$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu_{Al}=0.34$;

- борные армирующие волокна имеют: плотность $\rho_B=2500$ кг/м³, модуль Юнга $E_B=400$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu_B=0.25$;

- межфазный слой имеет плотность $\rho_i=2600$ кг/м³, модуль Юнга $E_i=189.3$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu_i=0.295$.

Во всех случаях рассматривать только двумерные задачи упругости, т.к. эффективные упругие свойства определялись в направлении перпендикулярном к плоскости массива. Толщина межфазного слоя была принята равной 0.2 от радиуса волокна [2].

В табл. 1 приведены результаты моделирования эффективных упругих модулей композиционного материала для различной концентрации волокон.

Таблица 1

Концентрация волокон	E_e/E_{Al}	G_e/G_{Al}	k_e/k_{Al}	ν_e
30%	1,573	1,567	1,592	0,343
40%	1,892	1,879	1,933	0,345
50%	2,394	2,403	2,367	0,338

Где E_e/E_{Al} – отношение эффективного модуля упругости к модулю упругости матрицы (алюминия), G_e/G_{Al} – отношение эффективного модуля сдвига к модулю сдвига матрицы, k_e/k_{Al} – отношение эффективного объемного модуля к объемному модулю матрицы, ν_e – эффективный коэффициент Пуассона.

Литература

1. В.П. Павлов, Э.М. Нусратуллин, А.А. Филиппов, Моделирование характеристик упругости гибридного композиционного материала на основе борных и углеродных волокон, Вестник УГАТУ, т. 15, №4 (44), с. 73-80.
2. Люкшин Б.А., Люкшин П.А. Влияние свойств межфазного слоя на напряженно-деформированное состояние полимерного композита в окрестности включения, Механика композиционных материалов и конструкций, том 4, №2, 1998г, с. 56-68.

Математическое моделирование газочувствительных свойств поликристаллических пленок SnO₂

Петров Вадим Владимирович

Студент

Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал ПГУ)

Кузнецк, Россия

E-mail: vadimm.petrovv@yandex.ru

Актуальной задачей является разработка газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью, селективностью и низким энергопотреблением.

Перспективным направлением является золь – гель технология, позволяющая создавать газочувствительные пленки на основе сетчатых полупроводниковых композитов.

В работе произведен расчет свободных электронов в пленке SnO₂ при воздействии на нее газовой смеси, состоящей из воздуха и газа – восстановителя. Получены данные теоретических исследований, показывающие взаимосвязь между параметрами газочувствительной пленки и давлением пара анализируемого газа.

Пусть давление ацетона в смеси постоянно, а изменяется только парциальное давление (или концентрация) газа – восстановителя.

Допустим, что адсорбированные атомы газа – восстановителя образуют на поверхности оксидной пленки донорные уровни с глубиной залегания E_D в запрещенной зоне полупроводника. Это приводит к изменению количества электронов, захваченных на акцепторных уровнях, и электронов зоны проводимости, т.е. происходит смещение уровня Ферми.

В работах [1,2] показано, что зависимость концентрации свободных носителей заряда в пленке n от давления газа-восстановителя P_D в окружающей атмосфере имеет вид:

$$p_D = n \frac{\left[p_a \left(N_d - \frac{N_s}{L_c} \right) - 2n_a (p_a + 1) \right] n + 2N_d n_a (p_a + 1) - p_a n^2}{n_a \left[2n^2 - (2N_d - n_D) n - n_a \left(N_d + \frac{N_s}{L_c} \right) \right]},$$

где p_a – парциальное давление кислорода, N_d – концентрация ионизированных доноров, N_s – число возможных центров адсорбции, L_c – параметр пленки.

На вид этой зависимости оказывают влияние параметры пленки (геометрия и материал), а также параметры, характеризующие анализируемый газ. Как видно, воздействие газа – восстановителя приводит к увеличению концентрации свободных электронов.

В результате моделирования газочувствительных свойств поликристаллических пленок SnO₂, была получена зависимость концентрации электронов в зоне проводимости газочувствительного полупроводника, нормированной на величину концентрации ионизированных доноров в объеме N_D от нормированного на величину p_{D_0} парциального давления газа – восстановителя.

Таким образом, полученная в работе взаимосвязь между параметрами газочувствительной пленки и давлением пара анализируемого газа, позволяет разработать методику получения газовых сенсоров с высокой чувствительностью.

Литература

1. Кисин В.В., Сысоев В.В., Ворошилов В.В., Симаков В.В.. Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова // Физика и техника полупроводников.-2000.-Т.- 34, вып. 3.-С. 314-317.

Транспортные свойства мембран на основе полибензоксазинонида

Веремейчик К.Ю., Пулялина А.Ю.

Студент, ассистент (к.х.н.)

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: k.veremeychik@gmail.com

В последние десятилетия мембранные методы являются одними из наиболее динамично развиваемых областей промышленности ввиду высокой эффективности разделения жидких и газовых смесей, а также безотходности и экологической чистоты процессов. Однако новые технологические задачи требуют разработки и детального изучения новых мембранных материалов.

Целью настоящей работы является создание мембран на основе нового термостабильного полимера - полибензоксазинонида (ПБОЗИ), а также его формовочного полимера – полиамидокислоты, и изучение их разделительных свойств. ПБОЗИ имеет полиароматическую структуру с включенными имидными циклами, что обеспечивает хорошую пленкообразующую способность, высокую механическую прочность и устойчивость по отношению к агрессивным средам. Это определяет возможность их дальнейшего изучения как мембранных материалов.

Для детального анализа транспортных свойств были проведены исследования по изучению структурных особенностей и физико-химических свойств мембран. Для оценки состава мембран и плотности упаковки макромолекул был проведен термогравиметрический анализ и рассчитана доля свободного объема в структуре мембран на основании данных по плотности. Для изучения транспорта молекул жидкостей через полимерные пленки были проведены сорбционные эксперименты в разделяемых жидкостях. Были построены кинетические кривые сорбции/десорбции и рассчитаны коэффициенты диффузии, а также определены степень сорбции и параметры взаимодействия полимер-растворитель Флори-Хаггинса.

Разделительные свойства мембран были протестированы методом первапорации (или испарения через полимерную мембрану) на лабораторной установке с эффективной площадью мембраны 14.8 см^2 . Толщина исследуемых мембран варьировалась от 20 до 40 μm . В качестве разделяемых смесей были выбраны водно-органические смеси ввиду высокой промышленной значимости разделения данных компонентов. Установлено, что в процессах первапорации мембраны на основе ПБОЗИ были селективны по отношению к воде, то есть при первапорации пропускали преимущественно воду. Это определяется большей величиной сорбции и высокой диффузионной способностью молекул воды по сравнению с молекулами спирта.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (грант № 12-03-00522 и 12-03-33155), а также СПбГУ за исследовательский грант (рег. № 12.0.105.2010 (01201052803)).

Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe_2O_4 .

Плохих Александр Владимирович

Студент 4 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
аакультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: Plokhikh.alex@gmail.com

Магнитоэлектрические материалы (мультиферроики) обладают одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, благодаря чему могут найти широкое применение в новой области электроники – спинтронике. Фаза LuFe_2O_4 и ее структурные аналоги рассматриваются как перспективные магнитоэлектрики, поскольку они обладают большой поляризацией и высокой намагниченностью, а также сравнительно высокими температурами Кюри: для LuFe_2O_4 сегнетоэлектрическая $T_c=320$ К, магнитная $T_c=240$ К. В литературе хорошо описаны получение и свойства LuFe_2O_4 и ее редкоземельных аналогов в объемном виде, в частности показано, что эти фазы термодинамически устойчивы в узком интервале низких значений $p\text{O}_2$. Для практических приложений наибольший интерес представляют мультиферроики в виде тонких пленок, однако в тонкопленочном состоянии методом импульсного лазерного осаждения при низком $p\text{O}_2$ была получена только фаза LuFe_2O_4 . Особый интерес представляют пленки с частичным замещением атомов железа на ионы магния и меди, поскольку такие соединения могут существовать в гораздо более широком интервале $p\text{O}_2$, что существенно облегчает их синтез в тонкопленочном состоянии.

Целью настоящей работы разработка нового метода синтеза и исследование тонких эпитаксиальных пленок LuFeMO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Cu}$). Синтез осуществляется методом МOCVD прекурсорных тонких пленок системы Lu-Fe-O (Lu:Fe=1:2), Lu-Fe-Mg-O (Lu:Fe:Mg=1:1:1), Lu-Fe-Cu-O (Lu:Fe:Cu=1:1:1) с последующим отжигом недопированных пленок в контролируемой атмосфере с низким $p\text{O}_2$. На данном этапе работы были получены прекурсорные пленки Lu-Fe-O, Lu-Fe-Mg-O, Lu-Fe-Cu-O на подложках $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, $(111)\text{MgO}$, $(111)\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных условиях осаждения. Осаждение проводили из паров дипивалоилметанатов $\text{Lu}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$, $\text{Cu}(\text{thd})_2$ и $\text{Mg}(\text{thd})_2$. Смеси бета-дикетонатов, взятые в определенных стехиометрических отношениях, дозировали в импульсный испаритель, после чего полученный пар поступал в реактор с горячими стенками. Все прекурсорные пленки были изучены методами рентгено-спектрального и рентгенофазового анализа.

С помощью РФА показано, что в оптимизированных по катионному составу прекурсорных пленках содержатся фазы гексагонального феррита LuFeO_3 (фаза, стабилизированная эпитаксией) и Fe_2O_3 . При последующем отжиге с геттером Fe/FeO при температурах $T=800$ и 890°C наблюдалось частичное восстановление пленок с образованием фазовых ансамблей, включавших искомую фазу LuFe_2O_4 . Так, после отжига при 800°C полученные пленки состояли из смеси оксидов LuFe_2O_4 , FeO и Lu_2O_3 (а), а при 890°C из LuFe_2O_4 , $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ и Fe_3O_4 (б). Оба фазовых ансамбля соответствуют имеющимся в литературе фазовым диаграммам [1] и образуются по равновесным реакциям восстановления (а) и окисления (б) фазы LuFe_2O_4 . Оптимизируются условия отжига для получения строго однофазных эпитаксиальных пленок, что необходимо для корректного исследования их магнитных и сегнетоэлектрических свойств. Установлено, что фаза LuFe_2O_4 растет в ориентированном виде относительно подложки $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: $\langle 0001 \rangle \text{LuFe}_2\text{O}_4 // \langle 111 \rangle \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Было обнаружено, что при осаждении замещенных медью или магнием пленок при 900°C образуется целый спектр сложных гексагональных оксидных соединений, растущих эпитаксиально к подложке: LuFeO_3 , LuFeMO_4 , $\text{Lu}_2\text{Fe}_2\text{MO}_7$ ($M=\text{Mg}, \text{Cu}$), соотношение которых напрямую зависит от степени допирования пленок. В качестве примесных фаз в полученных образцах присутствуют высшие оксиды металлов, количество которых также зависит от катионного состава образцов.

Синтез и исследование медьсодержащих кальций-висмутовых фосфатов со структурой апатита

Погосова Мариам Александровна

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pogosova.m.a@yandex.ru

В связи с постоянным ухудшением общей экологической обстановки, в современном мире ужесточаются требования к используемым технологиям и материалам. Особое внимание уделяется материалам, не подлежащим вторичной переработке. К такому классу материалов относятся пигменты.

Широко распространенные неорганические пигменты желтого цвета часто основаны на токсичных соединениях свинца и кадмия. Это обстоятельство накладывает ограничения на области применения подобного рода пигментов. Однако, к сожалению, к ним не применяются особые методы утилизации и, попадая на свалку, они способны привести к серьезному загрязнению почвы и воды. Таким образом, поиск альтернативного неорганического пигмента желтого цвета с пониженной токсичностью является актуальной задачей.

В лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова был впервые получен ярко окрашенный медьсодержащий стронциевый апатит фиолетового цвета, а также бариевый апатит голубого цвета и кальциевый апатит малинового цвета. Дальнейшие исследования позволили установить, что ионы меди внедряются в гексагональные каналы апатита и присутствуют в степени окисления +1 ($\approx 98\%$) и +2 ($\approx 2\%$). Более того, окраска обусловлена ионами Cu^{+2} , а ее интенсивность увеличивается с ростом как общего количества введенной меди, так и доли меди (II) [1,2]. Было выдвинуто предположение, что на спектр окраски влияют параметры решетки исходной матрицы. Однако результаты дальнейших исследований показали, что смешанные Ca-Sr, Sr-Ba и Ca-Sr-Ba гидроксипатиты обладают более бледной и «грязной» окраской [3], тогда как Ca-Li гидроксипатит окрашен в интенсивный винный цвет [4]. Тем самым, было установлено, что зависимость спектра окраски от химического состава и структуры материала более сложна. В связи с этим возник интерес к дальнейшему варьированию состава матрицы со структурой апатита с целью оценить ее влияние на окраску конечного материала.

Методом твердофазного синтеза были успешно получены две серии образцов состава $\text{Ca}_9\text{Bi}_1(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{HCu}_x$ и $\text{Ca}_8\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{Cu}_x$ ($x=0; 0,2; 0,6$). Окраска образцов варьируется от белого, песочно-желтого, до грязного желтого. Были проведены рентгенофазовый анализ с последующим уточнением структуры методом Ритвельда, а также ИК-спектроскопия и спектроскопия диффузного отражения. Полученные результаты говорят о перспективности дальнейших исследований медьсодержащих фосфатов со структурой апатита для получения альтернативного малотоксичного неорганического желтого пигмента.

Литература

1. P.E. Kazin, A.S. Karpov, M. Jansen, et al., // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 344-352, 2003
2. A.S. Karpov, J. Nuss, M. Jansen, P.E. Kazin, Yu.D. Tretyakov, // *Solid State Sci.*, 5, 1277-1283, 2003
3. П. Е. Казин, М. А. Зыкин, А. А. Ромашов, Ю. Д. Третьяков, М. Янзен, Ж. // *Неорг. Химии*, 55, 179-183, 2010
4. М.А. Pogosova, P.E. Kazin, Y.D. Tretyakov, *Nuclear Instruments and Methods // Physics Research B*, 284, 33-35, 2012

Изготовление кварцевых тиглей для плавления германия

Подшибякина Елена Юрьевна

Аспирант

*Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

E-mail: epodshibyakina@yandex.ru

Научно-технический прогресс, как известно, не стоит на месте и на данный момент немислим без электроники. Её интенсивное развитие связано с появлением новых разнообразных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, которые находят широкое применение в вычислительной технике, автоматике, радиотехнике и телевидении, в установках измерительной техники, медицины, биологии.

В полупроводниковой электронике широко применяют Ge. Важнейшая задача при его производстве — обеспечение максимальной чистоты на всех операциях получения. Особые требования предъявляются к материалу контейнера, используемого в процессе получения полупроводникового материала. Широко применяется диоксид кремния. До настоящего времени производство кварцевых тиглей, используемых в технологии полупроводникового германия, осуществлялось, преимущественно, способами, в которых используется остекловывание изделий. И лишь в последнее время их стали изготавливать по керамической технологии. Поэтому проблемы, связанные с получением контейнеров на основе SiO_2 далеки еще от своего окончательного разрешения.

В связи с этим целью работы явилось исследование и разработка технологических режимов изготовления кварцевых тиглей.

В работе предлагается получать двухслойные тигли, внешний слой которых будет из плавленого кварца с более низкой чистотой, а внутренняя поверхность – плёнка синтетического SiO_2 .

Тонкопленочные покрытия получали золь-гель методом путем проведения гидролиза этилового эфира ортокремневой кислоты в две стадии. Пленкообразующие растворы готовили при соотношении 62% ТЭОС : 3% H_2O : 35% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Перед нанесением пленкообразующего раствора на керамику его необходимо выдержать в течение ~ 48 ч для созревания, так как свежеприготовленный раствор еще не является пленкообразующим и при нанесении на поверхность испаряется без остатка. Образование пленки происходит только после 48 ч созревания раствора.

Покрытие синтетического диоксида кремния наносили на керамический кварцевый тигель [1], полученный методом шликерного литья. Сформированную двухслойную структуру подвергали термической обработке, режимы которой выбирали в соответствии с данными дифференциально-термического анализа и ИК-спектроскопии.

По данным метода атомно-абсорбционной спектроскопии полученное синтетическое покрытие SiO_2 обладает высокой чистотой, поскольку суммарное содержание примесей не превышает значения $36,39 \cdot 10^{-4}$ масс. %, и является перспективным для изготовления кварцевых тиглей, используемых в производстве полупроводникового германия.

Литература

1. Савченко Н.С., Подкопаев О.И., Васильева М.Н., Шиманский А.Ф. Золь-гель синтез кремнезема и изготовление на его основе тиглей для плавления кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №1. С. 30-34

Керамические плитки сниженной материалоемкости на основе природного сырья Республики Беларусь

Позняк Анна Ивановна

Аспирант

*Белорусский государственный технологический университет,
факультет химической технологии и техники, Минск, Республика Беларусь*

E-mail: keramika@bstu.unibel.by

Настоящее исследование посвящено изучению возможности изготовления керамических плиток сниженной материалоемкости для внутренней облицовки стен с использованием природного сырья Республики Беларусь.

За основу для разработки сырьевых композиций принят производственный состав для получения плиток по технологии однократного обжига, содержащий 29 мас. % гранитоидных отсеков, которые представляют собой отходы, образующиеся при производстве дорожного щебня. По минералогическому составу отсеки представлены в основном плагиоклазом и кварцем, суммарное содержание которых составляет 58–72 об. %. Плитки, полученные с их использованием, характеризуются механической прочностью при изгибе, составляющей 28–29,5 МПа.

Основным критерием снижения материалоемкости изделий за счет уменьшения толщины является повышение их механической прочности, в связи с чем, в производственный состав сырьевой композиции вводили базальт Ровенского месторождения (Украина), которым заменяли гранитоидные отсеки в количестве от 2,5 до 22,5 мас. % с шагом варьирования 2,5 мас. %. Введение данного компонента обусловлено особенностями его минералогического (суммарное содержание плагиоклаза и клинопироксена составляет 73–85 об. %) и химического (содержание легкоплавких оксидов составляет 18,5–22,5 мас. %) состава, что предопределяет способность базальта интенсифицировать процесс спекания массы при обжиге.

Установлено оптимальное количество базальта в составах сырьевых композиций, составляющее 15 мас. %, рациональное соотношение которого с другими компонентами массы обеспечивает повышение значений механической прочности плиток после обжига до 38,5–39,5 МПа при сохранении требуемых показателей физико-химических свойств плиток. Рентгенофазовым анализом установлено наличие в образцах плиток из базальтсодержащих масс кварца, плагиоклаза, авгита и небольшого количества гематита. Авгит вводится с базальтом и сохраняется в виде реликтовых образований после обжига, причем интенсивность его дифракционных максимумов при увеличении содержания базальта растет. Кроме того, при введении базальта образуется дополнительное количество жидкой фазы, о чем свидетельствует повышение профиля дифрактометрической кривой над уровнем фона и снижение водопоглощения образцов плиток, что объясняется наличием в минералогическом составе породы вулканического стекла (1,5–2,0 об. %) и анальцима (2,0–2,5 об. %).

Сопутствующей породой при добыче базальтов являются туфы, и поскольку селективная добыча базальтов исключается, проведены исследования по изучению влияния совместного присутствия обеих пород в составах керамической массы на физико-химические свойства плиток. Установлено, что целесообразным является введение туфа в интервале массового соотношения «туф:базальт» от 1:5 до 1:1, в пределах которого отмечается незначительное повышение механической прочности образцов плиток (до 41–41,5 МПа), что связано с большей легкоплавкостью тонкообломочного туфа. При введении туфа выше данного соотношения наблюдается снижение водопоглощения плиток (до 8,3–7,9 %) и увеличение их усадки (до 3,2–3,4 %).

Таким образом, разработанные составы керамических масс с использованием природного сырья Республики Беларусь (гранитоидные отсеки, базальты и их туфы), позволяют получить плитки с высокими показателями механической прочности, что обуславливает возможность уменьшения их толщины на 1,0–1,5 мм.

Контролируемое выращивание наночастиц золота на поверхности нанотрубок WS₂

Поляков А.Ю.¹, Гольдт А.Е.¹, Гудилин Е.А.¹, Tenne R.²

студент 2 з/о магистратуры

¹МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Weizmann Institute of Science, Department of Materials and Interfaces, Rehovot, Israel

E-mail: a.yu.polyakov@gmail.com

В настоящее время повышенное внимание исследователей привлекают наноструктуры металл-полупроводник, поскольку возникающие в них экситон-плазмонные взаимодействия приводят к появлению новых оптических свойств, не проявляющихся у индивидуальных компонентов. Такие композитные структуры с наночастицами благородных металлов являются перспективными материалами для применения в солнечной энергетике, сенсорных технологиях, создания аналитических и диагностических меток (Achermann, 2010, 2837). При этом особое значение имеют тубулярные структуры, в частности на основе углеродных и неорганических нанотрубок; они могут применяться в гетерогенном катализе и нанoeлектронике. Также они могут использоваться для биомедицинской визуализации, в частности при помощи спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Например, в работе (Wang, 2012, 7414) была продемонстрирована эффективность углеродных нанотрубок с прикрепленными к ним наночастицами золота для ГКР-визуализации раковых клеток. В связи с этим, в рамках настоящей работы были предприняты попытки по созданию и изучению композитных наноструктур на основе наночастиц золота и полупроводниковых нанотрубок WS₂, синтезированных в лаборатории профессора Р. Тенне (Tenne, 2002, 83).

В ходе работы для присоединения наночастиц золота к поверхности неорганических нанотрубок были опробованы различные подходы «мокрой» химии. При этом были найдены оптимальные условия для выращивания наночастиц и «наноостровков» золота на нанотрубках WS₂ из растворов HAuCl₄ без добавления восстановителей и стабилизирующих агентов. По микрофотографиям растровой электронной микроскопии была установлена зависимость плотности покрытия золотыми наночастицами и размера этих наночастиц от соотношения концентраций HAuCl₄, и неорганических нанотрубок в реакционной смеси. Результаты оптической спектроскопии поглощения показали, что в спектрах полученных композитных наноструктур отсутствует плазмонный пик, свойственный наночастицам золота в свободном состоянии. Это позволило предположить наличие быстрого переноса энергии между наночастицами золота и неорганическими нанотрубками WS₂. Полученные результаты открывают возможность дальнейшей модификации поверхности неорганических нанотрубок WS₂ и применения таких структур в новых областях науки и техники.

Литература

1. Achermann M. // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1** (19), 2837–2843.
2. Tenne R. // *Colloids Surf., A.*, **2002**, 208, 83–92.
3. Wang X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7414–7422.

**Энергоэффективный ограждающий материал
для индивидуального домостроения**
Прасолова Екатерина Олеговна

студентка 5 курса

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия
E-mail: katgirl007@mail.ru*

Развитие индивидуального домостроения делает высокоприоритетным производство высококачественных и высокоэффективных строительных материалов, в том числе ячеистых бетонов, полученных по новым технологиям производства с использованием композиционных вяжущих и техногенного сырья.

Для получения эффективных ячеистых бетонов неавтоклавного твердения разрабатывались композиционные вяжущие на клинкерной основе включающие до 30 % техногенного сырья и характеризующиеся высокими физико-механическими показателями. Топологические свойства разработанных композиционных вяжущих показывают плотность упаковки частиц за счет большей их полидисперсности. Гранулометрический состав композиционного вяжущего показывает уменьшение общего объема пустот между частицами вяжущего и высвобождению части воды ранее заполнявшей их, т.е. повышению количества свободной воды в системе, при этом возрастает число контактов между частицами, что приводит к повышению вязкости системы. Установлено, что смесь имеет реологические характеристики для получения ячеистого бетона высокопоризованной структуры, позволяющие сочетать процессы поро- и структурообразования материала. При этом сроки схватывания композиционного вяжущего позволяют совместить во времени период интенсивного структурообразования композиционного вяжущего с газовыделением при вспучивании ячеистобетонной смеси, за счет быстрого возрастания вязкости смеси и предельного напряжения сдвига, тем самым предотвратить прорывание газовых пор, стабилизировать их размеры и местоположение, уменьшить дефектность и получить газобетоны низких плотностей с повышенными прочностными характеристиками.

На основе разработанного композиционного вяжущего были получены составы ячеистых бетонов, позволяющие изготавливать газобетон со средней плотностью 250...400 кг/м³, прочностью на сжатие не менее 1...3 МПа, теплопроводностью 0,067... 0,079 Вт/м·°С и морозостойкостью F15.

Полученный ячеистый бетон целесообразно использовать в качестве теплоизоляционного материала для монолитного возведения энергоэффективных ограждающих конструкций в индивидуальном домостроении, для заливки в несъемную опалубку при возведении ограждающих конструкций или производить в кладку из скорлуп.

Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. за помощь в подготовке тезисов.

Фазообразование на поверхностях раздела в твердых растворах Си-Со

Прокофьева О.Д., Ицкович А.А., Хайруллин А.О.

Студентка, аспирант, аспирант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия

E-mail: prokofievaod@gmail.com

Работа посвящена изучению поверхностей раздела «твердое-газ» растворов кобальта в меди. Интерес к данной системе вызван ее каталитическими свойствами [1], эффектом гигантского магнетосопротивления [2], особенностями механических свойств [3]. В ранних работах, проведенных в нашей лаборатории, была изучена энергия поверхностей раздела в твердых растворах на основе меди с кобальтом в широком интервале высоких температур. Было показано, что зависимость поверхностной энергии от концентрации в данной системе имеет необычный характер, а именно, изотерма поверхностного натяжения имеет характер кривой с максимумом [4]. Структурные исследования поверхности раздела изученных сплавов показали, что максимум соответствует появлению на поверхностях частиц размером 100 – 300 нм. Электронная Оже-спектроскопия позволила установить, что эти частицы содержат большое количество меди, не соответствующее предельной растворимости в твердом растворе на основе кобальта. В объеме зерен частиц не было обнаружено. Таким образом, образующиеся частицы являются специфической поверхностной фазой, отсутствующей на диаграмме фазового равновесия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что при концентрациях кобальта в сплаве больших ~2 ат.% Со., частицы имеют, как правило, вытянутую форму или огранку в определенном кристаллографическом направлении. Эта концентрация соответствует скачку на изотерме поверхностной энергии. При концентрациях меньших 2 ат.% частицы имеют равноосную форму и размер менее 100 нм, согласно AFM исследованиям.

Объяснение наблюдаемого эффекта дается в рамках классических термодинамических моделей.

Литература

1. J. Llorca, N. Homs, O. Rossell and etc, J. of Mol. Catal. A, Vol 149, 15 1999, pp 225-32
2. U.K Rößler, J Noetzel, A Tselev and etc., Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 91, 2001, pp 169-72
3. S.N. Zhevnenko, E.I. Gershman, J.Al. & Comp., Vol. 536, 2012, Pp. S554-58
4. S.N. Zhevnenko, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2013, DOI: 10.1007/s11661-0131641-y

Оптическое поглощение образцов нанокompозитов I/NaA

Прохоренко Михаил Михайлович

магистрант 2 з/о,

*Псковский государственный университет,
физико-математический факультет, Псков, Россия*

E-mail: mikadora@yandex.ru

В последние годы предметом изучения в ряде работ [1, 2] стали физические свойства нанокompозитов I/AFI , полученных введением йода в цеолитоподобные алюмофосфаты типа AFI (матрицы, обладающие системой параллельных каналов нанометровых размеров) по методу В.Н. Богомолова [3].

В настоящей работе исследованы оптические свойства нанокompозитов I/NaA , полученных диспергированием йода в матрице цеолита типа A , обладающего полостями диаметром ~ 1 нм и трехмерной системой каналов [4, 5]. Введение йода в порошок цеолита NaA проводилось методом адсорбции из паров.

Оптическое поглощение образцов в относительных единицах рассчитывалось с помощью классической функции Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R_d) = \frac{(1-R_d)^2}{2R_d}$ [6, 7] по

спектрам диффузного отражения $R_d = f(\lambda)$, измеренным стандартным методом в диапазоне длин волн λ от 220 нм до 1200 нм (эталонем служил оксид магния). Спектр поглощения нанокompозита I/NaA демонстрирует значительный «синий» сдвиг по сравнению с краем поглощения «массивного» йода при 982 нм и три отчетливых полосы поглощения с максимумами при 300 нм, 360 нм и 460 нм. Эти максимумы коррелируют со спектрами поглощения молекулярного йода, кристаллов I/AFI , а также V -центров в иодидах щелочных металлов.

Литература

1. Ye J. T., Tang Z. K., Siu G. G. Optical characterizations of iodine molecular wires formed inside the one-dimensional channels of a single crystal // *Appl. Phys. Lett.*, 2006. V. 88. P. 073114 (1-3).
2. Трифонов С. В., Ванин А. И., Вейсман В. Л., Ганго С. Е., Кондратьева М. Н., Соловьев В. Г. Экспериментальное исследование электрофизических свойств микрообразцов нанокompозитов I/AFI // *Нанотехника*, 2011. № 2 (26). С. 78-82.
3. Богомолов В. Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // *Успехи физических наук*, 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
5. Solovyev V.G., Ivanova M.S., Pan'kova S.V., Trifonov S.V., Veisman V.L. Preparation and physical properties of zeolite, zeolite-like single crystals and zeolite-based nanocomposite materials // *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications* / Editor T.W. Wong. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 5. P. 77–99.
6. Gurevič M. Über eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // *Phys. Zs.*, 1930. Bd. 31. S. 753–763.
7. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // *Z. für techn. Phys.*, 1931. Bd. 12. Nr. 11a. S. 593–601.

Авторы признательны В.Л. Вейсману, М.С. Ивановой, С.В. Трифонову и Г.С. Цема за участие в приготовлении образцов нанокompозитов и полезные обсуждения. Работа поддержана АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Получение пленок $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ методом химического осаждения из растворов

Пугач А.В., Харченко А.В.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pugamen@mail.ru

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора представляет интерес для полупроводниковой промышленности благодаря высокой диэлектрической проницаемости. Его можно использовать в качестве термобарьерных и радиационно-стойких покрытий. Особый интерес он представляют в виде буферных слоев, использующихся в технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) лент второго поколения [1]. Концепция ВТСП-лент второго поколения состоит в последовательном нанесении на металлическую ленту буферного слоя, затем сверхпроводящего слоя и поверх него – защитного. Суть этого подхода заключается в том, что буферный слой на металлической подложке должен обладать текстурой, которую наследует ВТСП, в результате чего кристаллиты последнего оказываются сориентированными.

В работе использовали альтернативный физическим метод химического осаждения из раствора (*Chemical Solution Deposition, CSD*). Он доказал свою эффективность в случае получения пирохлороструктурного $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [2]. Сам синтез, как правило, включает в себя три этапа: выделение прекурсоров, нанесение их на текстурированную подложку и процесс отжига. Гафнат лантана, как и цирконат, имеют близкие кристаллографические параметры как к сверхпроводящей фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, так и к используемой никелевой подложке.

Целью настоящей работы было осаждение методом *CSD* высокоориентированных пленок гафната лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора на протяженных (до 1 м) двухосно-текстурированных лентах-подложках Ni-5%(ат.)W. Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач: изучить процессы, протекающие в растворах, при их нанесении на поверхность металлической ленты, при последующем высушивании и термолизе прекурсоров и, наконец, при образовании кристаллической оксидной фазы и ее текстурировании. В задачи входили получение и характеристика комплексных соединений гафния и лантана (методы элементного анализа, ИК спектроскопия, термогравиметрия). Их использовали при осаждении из раствора слоев $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, которые изучали методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Литература

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. *Под ред. Гояла А. М.*: Изд-во ЛКИ. 2009. 432 с.
2. Sathyamurthy S., Paranthaman M., Heatherly L., et al. // *J. Mater. Res.* 2005. V. 21. P. 910-914.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №12-03-00754-а.

Особенности взаимодействия поверхности оксидных наночастиц с некоторыми биополимерами.

Рыженков Антон Владимирович

Аспирант

Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: antonrzk@gmail.com.

Исследованы условия синтеза сферических наночастиц аморфного кремнезема в присутствии желатина. Модифицированным методом Штобера были получены гибридные частицы желатин/SiO₂ с размерами менее 100 нм. Было установлено, что при синтезе частиц в присутствии желатина в 2-4 раза увеличивается разброс частиц по размеру по сравнению с частицами, полученными без желатина. Гибридные наночастицы SiO₂/желатин/SiO₂ синтезированы в два этапа. На первом этапе на поверхность частиц кремнезема наносили слой желатина путём обработки их в желатиновом растворе. На следующем этапе проводили дорастивание полученных гетерочастиц дополнительным слоем SiO₂. Дорастивание проводили гетерогенным синтезом кремнезёма с использованием L-аргинина (5.7 мМ) в качестве катализатора. Полученные наночастицы продемонстрировали повышенную термостабильность за счет образования связей на интерфейсе между органическими и неорганическими молекулами системы. Анализ микро и мезопористой системы частиц диоксида кремния, синтезированных при различных концентрациях аргинина, методом газовой адсорбции – десорбции (азот, 77 К) выявил микропоры размером 1.3 нм и мезопоры трех размеров 3.1 нм, 5.1 нм, 7.0 нм для частиц размером 12 нм. Предполагается, что все мезопоры относятся к межглобулярным пустотам. Показано, что при синтезе частиц диаметром 100 нм увеличение концентрации аргинина до 150 мМ приводит к образованию только мезопор размером 4- 5 нм. Синтезированы наночастицы диоксида кремния с использованием органических темплат (крахмал и лигнин). Исследования микро и мезопористой структуры частиц находятся в процессе.

Исследовали взаимодействие наночастиц титаната бария (BaTiO₃) со средним размером 30±3 нм и желатина. В раствор желатина в воде (6%) добавляли частицы титаната бария и подвергали воздействию ультразвука с частотой 16 кГц (мощность ультразвукового генератора – 300 Вт) в течение 1 минуты. Полученную суспензию высушивали и исследовали методом рентгеновского фазового анализа (РФА). По результатам РФА наблюдались заметные изменения в структуре как BaTiO₃, так и аморфной фазы (желатина). Подобных изменений не наблюдали в смесях, приготовленных механическим перемешиванием, а также в смесях, в которых суспензия BaTiO₃ приготавливалась отдельно от раствора желатина.

Применение оптических наномаркеров для неразрушающего контроля конструкционных материалов

Савин Андрей Васильевич

Магистрант

*Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: savin_av@inbox.ru

Использование явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц благородных металлов, таких как серебро, золото [2], платина, а также других металлов (медь, алюминий), в качестве наномаркеров с целью диагностики различных материалов представляет огромный интерес. В настоящее время наибольший интерес представляют химически стабильные и биосовместимые золотые наносферы и наностержни, целенаправленный синтез и применения которых хорошо изучены [1].

Однако область использования ППР наночастиц металлов не ограничивается медициной. Применение металлических нанокластеров в целях неразрушающего контроля (НК), предназначенных для оценки надежности металлических конструкций, в также является перспективным направлением исследований. Разработка экспресс методов НК трубопроводов необходима для ликвидации и аварий при транспорте нефти и газа, основными причинами которых являются коррозионное растрескивание, питтинговая и межкристаллитная коррозии.

Целью проведения настоящих исследований было изучение синтеза и применения металлических наночастиц для НК металлических поверхностей. В качестве основных объектов исследований были выбраны более дешевые наночастицы меди, единственным недостатком которых является низкая стойкость к окислению.

В ходе выполнения работы были получены медные наносферы путем восстановления ионов меди в водных растворе, а также изучены основные физико-химические характеристики полученных наночастиц. Кроме того, методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии были изучены морфологические особенности и оптические свойства полученных наноматериалов. Результаты исследований показали, что в процессе синтеза образуются наночастицы меди сферической формы с хорошей монодисперсностью, а оптические характеристики полученных наносфер меди хорошо коррелируют с теоретическими расчетами.

Полученные оптические наномаркеры на основе меди были использованы для выявления микротрещин на металлических образцах. Работы проводились на исследовательском комплексе аппаратуры для обнаружения нанодефектов.

Литература

1. Богатырев В.А., Дыкман Л.А. Наночастицы золота: получение, функционализация и использование в биологии и иммунохимии. // Успехи химии. 2007, №76 (2), с. 199-213.
2. Zeng, S., Yong, K. T., Roy, I., Dinh, X.Q., Yu, X., Luan, F. A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications. // Plasmonics. 2011, №6 (3), p. 491-506.

Гидротермально-микроволновый синтез эффективных фотокатализаторов на основе фторсодержащего диоксида титана

Садовников А.А.¹, Баранчиков А.Е.²

Студент, с.н.с., к.х.н.

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

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

E-mail: trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана в настоящее время является полифункциональным материалом, находящим применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязнений и т.д. Функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием. В работе [1] для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила в присутствии фторид ионов.

Целью настоящей работы является установление состояния фторид-ионов в нанокристаллическом диоксиде титана, получаемом гидротермально-микроволновой обработкой растворов сульфата титанила, а также ксерогелей гидратированного диоксида титана в присутствии фторида аммония.

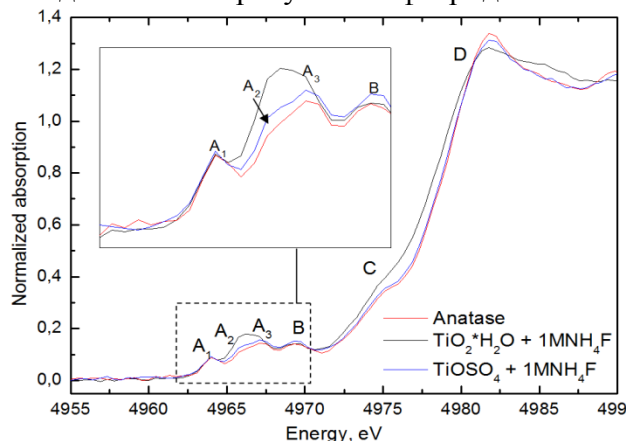


Рис.1. Спектр XANES образца $TiO_2 \cdot xH_2O + 1M NH_4F$; $TiOSO_4 + 0,25M NH_4F$

По данным XPS поверхность образцов в обоих случаях содержит фтор в нескольких состояниях. Для анализа химического окружения ионов титана приготовленные образцы были также охарактеризованы с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). На рис.1 представлена околокраевая тонкая структура (XANES) К-края Ti. Различие в A1, A2, A3 особенностях спектра, отвечающих за определенные дипольные переходы [2], а именно исчезновение A2, связанное с наличием поверхностных 5-скоординированных

атомов титана [3] свидетельствует об изменении симметрии окружения атома титана по сравнению с его окружением в анатазе.

Образцы диоксида титана, синтезированного таким образом, характеризуются высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения красителя кристаллического фиолетового. Для наиболее фотоактивных образцов константа скорости реакции фотодegradации красителя составила 0,9–1,0%/мин, что превысило значение аналогичной величины для коммерческого образца диоксида титана Evonik Aeroxide P 25 в ~2-2,5 раза.

Литература

1. J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann // J. CrystEngComm., 2010,12, 872–879.
2. F. Farges, G.E. Brown, J.J. Rehr // J PhysRevB, 1997, 56, 1809-1819.
3. M. Ceotto, L.L. Presti, G. Cappelletti, // J PhysChemC, 2012, 116, 1764-1771.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №12-03-12002. Авторы благодарны Яну Витаутасовичу Зубавичусу и Черниковой Валерии Сергеевне за проведение анализа образцов методом XAS.

**Фазовые равновесия в тройных системах нитрат цинка - нитраты аминов - вода
для синтеза нанодисперсного порошка оксида цинка**

Салихова Л.А., Ильтуганов А.Я.

Студент, аспирант

*ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,
химический факультет, Уфа, Россия*

E-mail: sali-lilek@yandex.ru, sasharb@list.ru

Возрастающий интерес к оксиду цинка связан с ростом числа областей его применения, среди которых можно перечислить газовые сенсоры, катализаторы, оптические излучатели, пьезоэлектрические преобразователи, люминесцентные материалы, полупроводниковые устройства и т.п. Структуры на основе наноразмерных частиц оксида цинка являются многообещающим материалом для наноэлектроники.

В работе представлены экспериментальные данные по исследованию растворимости в трех водно-солевых системах нитрат цинка – нитраты пиридина, пиперидина, хинолина – вода методом изотермических сечений. Выявлено, что все три системы относятся к системам с химическим взаимодействием солевых компонентов. Кроме полей кристаллизации исходных нитратных солей в системах обнаружены поля кристаллизации смешанных нитратных комплексов состава $Zn(NO_3)_2 \cdot Am \cdot HNO_3 \cdot 4H_2O$. Как видно, во всех системах происходит частичное разрушение гидратной оболочки нитрата цинка, удаляются две молекулы воды, как наиболее слабосвязанные с катионом цинка. Все обнаруженные соединения выделены препаративно, идентифицированы методами ИК спектроскопии, термогравиметрии, составы соединений подтверждены химическим анализом.

Для получения оксида цинка, выделенные комплексные соединения обожгли и прокалили в муфельной печи. Анализ гранулометрического состава порошков показал, что природа внешнесферного катиона аминия влияет на размер оксида цинка. Порошки, полученные с нитратами пиперидина и хинолина, имеют меньшие размеры (5-10 нм содержание данной фазы равно 75%), по сравнению с оксидом цинка, синтезированного с нитратом пиридина. Для сопоставления наших экспериментальных данных, нами также были синтезированы оксид цинка через его гидроксид и нитрат. Анализ гранулометрического состава показал, что размеры порошков имеют в этом случае более крупные размеры.

Таким образом, исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах позволяет получать физико-химическое обоснование синтеза наноразмерных оксидов с регулируемым гранулометрическим составом.

Получение и анализ наноматериалов на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния эритроцитов

*Сарычева Ася Сергеевна,
студентка*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: assergevna@gmail.com*

Одним из актуальных направлений современной науки является создание частиц, используемых в биомедицинских исследованиях для усиления сигнала комбинационного рассеяния света, регистрируемого от объектов: клеток, белков, мембран. Поскольку усиление сигнала комбинационного рассеяния коллоидными частицами серебра или золота вследствие плазмонного резонанса происходит в том случае, когда расстояние между молекулой, комбинационно рассеивающей свет, и поверхностью частиц составляет не более 10-20 нм, можно исследовать свойства примембранного гемоглобина, который, является важным звеном в процессе переноса кислорода. В то же время известно, что коллоидные частицы благородных металлов ввиду своей реакционной способности могут оказывать деструктивное воздействие на живые клетки. Одним из примеров применения наночастиц серебра может выступать регистрация спектра КР от примембранного гемоглобина в специальных микрочипах, где наночастицы должны оставаться иммобилизованными на подложке. Таким образом, целью данной работы являлось создание наноматериалов, способных давать сигнал гигантского комбинационного рассеяния и не обладающих деструктивными свойствами.

Для достижения данной цели первостепенной задачей являлось оценка гемолитических свойств наноматериалов на основе серебра. Информация о механизмах влияния наночастиц на клетки крови человека позволит сконструировать наночастицы, обладающие оптимальными характеристиками для усиления сигнала КР и не оказывающие деструктивного влияния на клетки. В качестве материалов были выбраны коллоидные растворы частиц серебра различной формы и подложки, полученные методом ультразвукового пиролиза. Для инкубации эритроцитов используется буфер Аллена со значительным содержанием хлорид-ионов, которые обладают сродством к ионам серебра, а значит равновесие серебро в растворе – серебро в твердой фазе нарушается, что приводит к снижению содержания ионов серебра в растворе. В то же время известно, что ионы серебра оказывают токсическое влияние на живые клетки. В ходе проделанной работы был подобран буфер для инкубации клеток, содержащий нитрат-ионы вместо ионов хлора. Показано, что разрушению клетки при добавлении НЧ предшествует изменение формы. Выявлено, что нано частицы в нитратом буфере оказывают большую деструкцию, чем в буфере Аллена, это позволяет предположить, что разрушающее действие на клетку оказывают ионы серебра, которые в случае буфера Аллена связываются хлорид-ионами. Для полной оценки влияния на клетки были проведены тесты по оценке дыхания клеток в присутствии наночастиц серебра. Стандартным объектом исследования для этой процедуры является бактерии *E.coli*. Показано, что ионы серебра повреждают клетки, и этот процесс проходит в несколько стадий: изменение параметров клеток не равномерно. Основной механизм повреждение клеток наночастицами серебра вероятно связан с присутствием ионов серебра, так как концентрации $AgNO_3$ токсичны на 3 порядка выше, чем соответствующие концентрации наночастиц. Так же были получены данные по токсичности подложек на основе серебра, и показано, что выживаемость клеток достоверно не отличается от контроля.

Было выяснено, что оптимальным методом получения ГКР – активных подложек является получение по реакции разложения аммиачного комплекса серебра с образованием оксида серебра и последующим его разложением.

Изучение тонких слоев олиготиофенов методом кельвиновской микроскопии
**Сизов А.С.^{1,2}, Мурран А.³, Цинер У.⁴, Агина Е.В.², Борщев О.В.², Полинская М.А.²,
Пономаренко С.А.², Мёллер М.³**

Студент

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

²*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

³*Interactive Materials Research DWI an der RWTH Aachen e.V., Germany*

⁴*University of Ulm, Institute of Organic Chemistry III, Ulm, Germany*

E-mail: sizov@physics.msu.ru

Органический полевой транзистор (ОПТ) – это простейшее электронное устройство, состоящее из трех электродов – истока, стока и затвора; тонкого слоя органического полупроводника и диэлектрика, расположенного между затвором и слоем полупроводника. Показано, что толщина рабочего слоя ОПТ составляет 3-10 нм, что соответствует 1-2 монослоям. Поэтому отдельный интерес представляют монослойные транзисторы, для которых степень заполнения слоя и качество границ между доменами существенно влияют на электрические характеристики ОПТ.

Кельвиновская микроскопия (КМ) — метод сканирующей зондовой микроскопии, позволяющий получать распределение поверхностного потенциала с высоким разрешением. В случае монослойных транзисторов эта величина может быть связана с локальным потенциалом в активном слое ОПТ. В сочетании с традиционной атомно-силовой микроскопией, КМ является мощным инструментом для количественного анализа локальных свойств органического полупроводника.

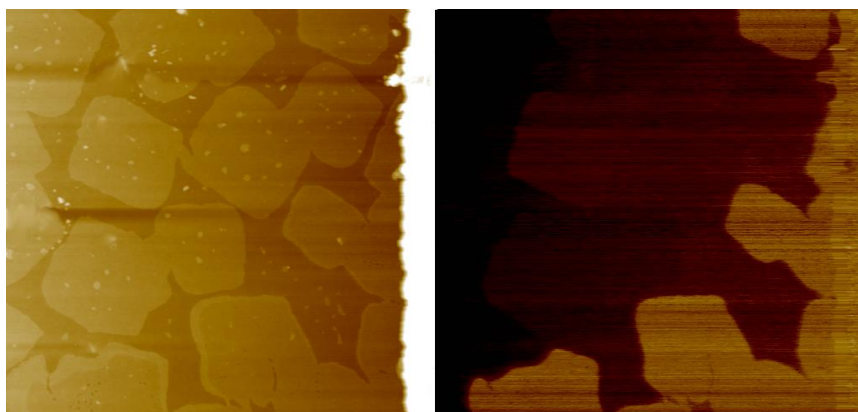


Рис. 1. Морфология (слева) и поверхностный потенциал (справа) монослоя 7Т

В данной работе были изготовлены монослойные ОПТ на основе производных олиготиофенов 7Т и 11ТJ, получены их электрические характеристики в воздушной и азотной атмосфере. Также была изучена морфология монослоя с помощью атомно-силовой микроскопии (Рис.1, слева), получено распределение поверхностного потенциала в канале работающего транзистора (Рис. 1, справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-01137а).

In situ исследование кинетики адсорбции-десорбции молекулярного кислорода на углеродных материалах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого давления
Сиротина А.П.¹, Катаев Э.Ю.², Ионова С.М.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*
E-mail: ansipe@mail.ru

Все более широкое применение в науке и технике приобретают углеродные материалы с развитой поверхностью. Для дальнейшего развития, например, в исследовании протекания химических реакций на положительном электроде литий-воздушных аккумуляторов, важно знать механизм адсорбции компонентов воздуха, в частности кислорода, а также иметь информацию о кинетике данного процесса [1]. Существуют работы, в которых предложен механизм адсорбции кислорода на дефектах с последующим образованием эпоксидных групп и дальнейшим окислением углерода [2, 3]. Остается открытым вопрос о кинетике адсорбционных процессов на углеродных материалах. В нашей работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого давления (линия ISSIS, синхротрон BESSY II) исследовался механизм адсорбции-десорбции молекулярного кислорода на двух углеродных материалах, различающихся количеством дефектов и составом функциональных групп. В качестве наименее дефектного материала использовался терморасширенный графит (ТРГ, УниХимТек), а в качестве наиболее дефектного - восстановленный оксид графита (ВОГ), синтезированный взаимодействием алюмогидрида лития с оксидом графита, полученным по методу Хаммерса.

Исследование кинетики процесса адсорбции-десорбции кислорода проводилось в два этапа. Сначала в камере анализа спектрометра создавалось давление кислорода, равное 0.1 мм.рт.ст; после достижения адсорбционного равновесия кислород заменялся аргоном при том же самом давлении, при этом проходил процесс десорбции кислорода с поверхности.

По концентрации кислорода, полученной деконволюцией РФЭ спектров, были построены кинетические кривые адсорбции-десорбции. Кинетические кривые аппроксимировались экспоненциальной функцией. Анализ показал, что порядок эффективной константы скорости процесса адсорбции остается одинаковым для разных углеродных материалов. Процесс десорбции кислорода с поверхности ВОГ протекает на порядок медленнее, чем ТРГ, что свидетельствует о том, что наличие дефектов и функциональных групп у углеродного материала может сильно влиять на скорость десорбционного процесса.

Новые материалы для электролита ТОТЭ на основе сложных оксидов галлия

Скорупский Григорий Алексеевич

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: gskorupsky@gmail.com

Поиск новых материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) сегодня является одной из наиболее актуальных задач современной химии. Именно выбор материалов для катода, анода и электролита топливного элемента имеет наибольшее влияние на его характеристики. Наиболее распространенным материалом для электролита ТОТЭ сегодня является LSGM – сложный оксид лантана, стронция, галлия и магния. Однако он, как и все другие материалы для электролита, обладает рядом недостатков [1-3], в связи с чем необходим поиск и исследование новых кислородпроводящих материалов, способных применяться в качестве электролита ТОТЭ. В настоящей работе на основе исследований SrSnFeO_3 и LaSrGaO_4 было предложено изучить образцы составов $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, а также провести варьирование катионного состава в оксиде LaSrGaO_4 .

Методом импеданс-спектроскопии была исследована высокотемпературная электропроводимость образца $\text{SrSn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированного ранее с использованием SPS. Были получены значения в $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ при 850°C и $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ при 600°C , что ниже соответствующих литературных значений для SrSnO_3 . Как следует из данных СЭМ, причиной тому могут являться примесные фазы (либо часть основной фазы), расплавившиеся при проведении SPS. Продолжается поиск подходящих условий для спекания плотной керамики.

Были также синтезированы образцы состава $\text{La}_{1\pm x}\text{Sr}_{1\pm y}(\text{Ga,Al})\text{O}_{4\pm\delta}$. По предварительным данным возможно образование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{GaO}_{4-\delta}$ при частичном замещении галлия на алюминий. Продолжается поиск оптимальных составов и условий проведения синтеза для получения однофазных образцов.

Литература

1. K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 // J. Am. Ceram. Soc., 81 [10] 2565–85
2. E. Ivers-Tiffée. Electrolytes. Elsevier B. V., 2006
3. Lorenzo Malavasi, Craig A. J. Fisher and M. Saiful Islam. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features // Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 4370–4387

**Осаждение тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
на поликристаллические металлические подложки**
Солдатенко Алексей Валерьевич

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: Solbass@mail.ru

На сегодняшний день наиболее перспективными сверхпроводящими материалами являются высокотемпературные сверхпроводники второго поколения – купраты сложного состава, осажденные в виде пленки на поликристаллическую подложку. Обеспечение эпитаксиального роста пленки на такой подложке является сложной задачей, требующей подбора целого ряда параметров: парциального давления кислорода, температуры осаждения/окисления и др.

В настоящей работе проведена оптимизация условий осаждения тонких пленок состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ методом МOCVD. Для нахождения оптимальной температуры осаждения и области оптимального состава проведена серия осадений на модельные монокристаллические подложки $SrTiO_3$ (100).

Найденный состав использован для получения пленок на коммерческих поликристаллических подложках, покрытых текстурированными буферными слоями ($Hastelloy/Al_2O_3/Y_2O_3/MgO/LaMnO_3$). Полученные образцы аттестованы рядом рентгеновских методов (РФА, φ - и ω -сканирование), РСМА, а также проведены измерения сверхпроводящих свойств.

По результатам измерений установлено, что оптимальный состав пленок незначительно смещен в область, богатую иттрием и медью, а оптимальная температура осаждения составляет $820C^\circ$. Критическая температура для пленок такого состава, полученных на поликристалле, составила 83-87К, а значение критической плотности тока превышает $1 MA/cm^2$ и имеет различное значение в зависимости от толщины пленки.

**Синтез аэрогелей VO_x и создание катодов на их основе
для литий-ионных аккумуляторов
Старостин Л.Ю., Балахонов С.В.**

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: nik.dru@mail.ru

Сейчас литий-ионные аккумуляторы широко применяются разными странами в большинстве электронных устройств. Производительность аккумулятора, его ёмкость, мощность и плотность энергии в наибольшей степени зависит от активного материала, используемого при производстве катода. В настоящей работе к рассмотрению предлагается катодный материал на основе аэрогеля VO_x. Данные аэрогели обладают очень высокой ёмкостью по сравнению с другими материалами, большим значением удельной площади поверхности, а также значительным количеством микро- и мезопор, благодаря чему диффузия катионов лития происходит очень быстро.

Для изучения перспективности использования данного материала были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать различные аэрогели VO_x, варьируя растворители и добавки; исследовать физико-химические свойства полученных образцов; 2) найти оптимальный способ изготовления электродов, а также измерить их характеристики.

Синтез аэрогеля проходил по следующим стадиям: 1) гидролиз окситрипроксида ванадия(V) - химическая формула OV(OC₃H₇)₃; 2) получившийся влажный гель VO_x·nH₂O, подвергли сверхкритической сушке при температуре 245-250°C и давлении 100-120 атм. В качестве растворителя использовались н-гексан, н-гептан и н-октан.

Образцы были исследованы методом рентгенофазного анализа, сканирующей электронной микроскопии, термического анализа. Фазовый состав полученных в настоящей работе аэрогелей описывается оксидами ванадия в различных степенях окисления (VO₂, V₆O₁₃, V₃O₇, V₂O₅). Кроме того, почти во всех образцах присутствовали остатки влажного геля (преимущественно VO₂·nH₂O, где n= 1.5-3). Полное окисление аэрогеля до V₂O₅ происходило при 400°C.

Электроды, изготовленные из полученных материалов, были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Наиболее высокие показатели оказались у аэрогеля, для получения которого в качестве вторичного растворителя был использован октан. В дальнейшем планируется синтезировать несколько идентичных образцов и провести тщательное исследование электродов на их основе.

Кроме того разрабатывается способ изготовления катода без использования жидкой фазы (нанесение материала на сетку с помощью твёрдого парафина и последующее испарение его излишков).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31316 мол_а).

Сравнительный анализ газочувствительности нанокompозитных материалов на основе Cu-содержащего полиакрилонитрила

Стасенко Марина Романовна

студент,

Южный федеральный университет

Факультет естественнонаучной и гуманитарной подготовки, Таганрог, Россия

E-mail: semenistaya@yandex.ru

В последнее время большой интерес представляет разработка газочувствительных слоев сенсоров на основе полупроводниковых тонкопленочных металлоорганических нанокompозитов, предназначенных для обнаружения минимальных концентраций газов.

На основе нанокompозитного материала изготовлены пленки ПАН с модифицирующей добавкой двух солей меди (II) (CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) с заданной концентрацией металла методом пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения [1]. Полученные образцы пленок проявляют газочувствительность к газам-окислителям: NO_2 , Cl_2 , и газу-восстановителю – NH_3 . Значения коэффициента газочувствительности и технологические режимы лучших образцов Cu-содержащих плёнок ПАН представлены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические режимы формирования плёнок состава ПАН/Cu и значения коэффициента газочувствительности при рабочей температуре 16 – 21°C

ПАН/ CuCl_2	ω (Cu), масс. %	$T_1, ^\circ\text{C} -$ $t_1, \text{мин.}$	$T_2, ^\circ\text{C} -$ $t_2, \text{мин.}$	S, отн. ед.	ПАН/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	ω (Cu), масс. %	$T_1, ^\circ\text{C} -$ $t_1, \text{мин.}$	$T_2, ^\circ\text{C} -$ $t_2, \text{мин.}$	S, отн. ед.
NO_2									
2	0,25	300-15	350-2	0,78	25	0,25	300-15	350-2	0,19
7	0,5	300-5	350-2	0,66	3	0,25	300-5	350-2	0,4
9	0,5	300-20	350-5	0,81	37	1	250-20	350-2	0,78
Cl_2									
11	0,75	300-5	350-2	0,62	3	0,25	300-5	350-2	0,49
12	1	250-20	350-2	0,66	37	1	250-20	350-2	0,23
9	0,5	300-20	350-5	0,74	28	0,5	300-5	350-2	0,42
NH_3									
13	0,5	250-20	350-2	0,7	37	1	250-20	350-2	0,29
14	0,5	300-20	350-2	0,67	11	0,75	300-20	350-2	0,28
15	0,75	250-2	350-2	0,57	29	0,5	250-10	350-10	0,32

9,11,12,13,15,25,28,29,37 – образцы, прошедшие сушку в термошкафу ($T=160^\circ\text{C}$, $t=30\text{мин}$)

В ходе эксперимента было установлено, что на газочувствительные характеристики Cu-содержащих плёнок ПАН оказывают влияние технологические режимы формирования нанокompозитного материала. Введение модифицирующей добавки в виде соединения CuCl_2 в плёнообразующие растворы ПАН улучшает газочувствительность, его оптимальное количество в нанокompозите ПАН/Cu составляет 0,5 масс. % Образцы плёнок, прошедшие сушку, обладают лучшими значениями коэффициента газочувствительности к детектируемым газам.

Литература

1. Т. А. Бедная, С. П. Коноваленко, Т. В. Семенистая, А. Н. Королев. Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокompозитных материалов на основе полиакрилонитрила. // Перспективные материалы. 2012. № 5. С. 39 – 44.

Высокопрочный алюминиевый сплав с высокими показателями сверхпластичности

Струля Б.И, Котов А.Д.

Студент, аспирант

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,

Институт экотехнологий и инжиниринга, Москва, Россия

E-mail: kotov@misis.ru, strulyaboris@gmail.com

Сверхпластическая формовка (СПФ) – одно из перспективных направлений в технологии изготовления тонкостенных деталей сложной конфигурации в условиях мелко- и среднесерийного производства. Актуальной проблемой является разработка материала, способного к сверхпластической деформации (СПД) при пониженных температурах и скоростях деформации порядка 10^{-2} с^{-1} и не требующего энергоемких технологических операций при производстве изделий. Решение этой задачи позволит повысить качество изделий и производительность технологии СПФ.

Листовой полуфабрикат нового сплава на основе системы Al-Zn-Mg, дополнительно легированного переходными металлами, получали с использованием традиционных технологий: кристаллизации со скоростью 5-15 К/с, прокатки и термической обработки. Сплав сверхпластичен в интервале температур 350 - 480 °С и имеет перед началом СПД частично нерекристаллизованную структуру, рекристаллизующуюся в процессе деформации. При поддержании постоянной скорости деформации в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температурах от 350 до 480° С сплав показывает удлинения от 350 до 900 %. Максимальное относительное удлинение 900 % было получено в образцах при температуре 460° С и скорости деформации $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. В образцах вплоть до их разрушения сохраняется мелкозернистая структура с размером зерна (2-4) мкм. Предел текучести сплава при комнатной температуре составляет более 550 МПа. Внедрение технологии СПФ в авиа- и ракетостроительную отрасли обеспечивает снижение массы и экономию топлива, повышение качества деталей за счет уменьшения числа соединений.

Авторы выражают благодарность проф., д.т.н. Портному В.К. и доц., к.т.н. Михайловской А.В. за постановку задачи и помощь в проведении экспериментальных исследований. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Гранта Президента РФ (договор №14.125.13.232-МК).

**Создание нанокompозитов диоксид титана – полупроводник,
обладающих высокой фотокаталитической активностью**

Судбин Владислав Витальевич

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: sudin.vlad@gmail.com*

В современном мире всё чаще встает вопрос эффективного использования солнечной энергии. Помимо этого существует проблема очистки сточных вод от органических загрязнителей. Перспективным материалом для решения этих проблем является диоксид титана. Благодаря высокой окислительной способности разделенных носителей заряда, генерируемых при попадании на него электромагнитного излучения УФ-диапазона, диоксид титана находит своё применение в создании устройств для очистки воздуха и воды.

Существует несколько способов повысить фотокаталитическую активность диоксида титана. В их число входят: изменение структуры запрещенной зоны созданием дефектных уровней, увеличение удельной площади поверхности материала и сенсбилизация путём нанесения наночастиц полупроводников с меньшей шириной запрещенной зоны или металлов.

Использование полупроводниковой сенсбилизации имеет преимущества перед остальными методами в простоте исполнения и отсутствия необходимости использовать дорогие реактивы в процессе синтеза.

В настоящее время в литературе достаточно много информации о механизмах фотокаталитических процессов, протекающих на оксиде титана, но фотокаталитическая активность (ФКА) TiO_2 с частицами CuO и WO_3 остаётся малоизученной. К тому же, существует проблема со стабильностью наночастиц CuO в процессе фотокаталитического окисления.

Следует также отметить, что существующие методики измерения не всегда позволяют учесть все факторы, влияющие на ФКА (температура, состав среды, pH среды, адсорбция, влияние спектра возбуждающего излучения), поэтому корректное измерение ФКА образцов TiO_2 возможно лишь при создании специализированных устройств измерения.

Таким образом, целью данной работы являлось получение эффективных фотокатализаторов на основе TiO_2 путём осаждения на его поверхность наночастиц полупроводников (CuO , WO_3).

Для модификации TiO_2 наночастицами CuO была использована методика импрегнирования (пропитки) исходного фотокатализатора раствором нитрата меди с последующим термическим разложением соли, для модификации оксидом вольфрама – метод осаждения из раствора.

Исследование полученных образцов показало, что использованные методы получения приводят к образованию равномерно распределенного слоя наночастиц полупроводников-модификаторов на поверхности диоксида титана. Изучение спектров диффузного отражения фотокатализаторов показало, что при осаждении на поверхности диоксида титана полупроводниковых наночастиц край поглощения смещается с положения, характерного для TiO_2 (3 эВ, 400 нм) до характерного для WO_3 (2,6 эВ, 480 нм). Измерение фотокаталитической активности продемонстрировало повышение скорости фоторазложения органического красителя (метилового оранжевого) относительно исходного TiO_2 до 50% в случае модификации WO_3 и до 25% при использовании CuO .

Работа выполнена в рамках ГК 14.740.11.0276

Окисление наноразмерных пленок висмута в процессе облучения

Суровая В.Э.¹, Рамазанова Г.О.²

Аспирант, аспирант

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Институт химических и нефтегазовых технологий, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия

E-mail:sur.vik@mail.ru

Методами оптической спектроскопии, гравиметрии, микроскопии установлено, что в результате облучения светом $\lambda = 360$ нм, интенсивностью $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ спектры поглощения, отражения и масса пленок висмута ($d = 3 - 55$ нм) изменяются.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев висмута на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

В результате исследования оптических свойств наноразмерных пленок висмута до, в процессе и после воздействия света $\lambda = 360$ нм, интенсивностью $I = 7,0 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в атмосферных условиях при $T = 293$ К, было установлено, что спектры поглощения и отражения, масса образцов зависят от первоначальной толщины пленок висмута, длины волны и времени облучения. Наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. При $\lambda = 320$ нм наблюдается изобестическая точка. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 320 - 1100$ нм и увеличением в интервале $\lambda \leq 320$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx 387$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,2$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида висмута (III).

При сопоставлении масс оксида висмута (III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при условии полного стимулированного светом окисления пленок висмута различной толщины, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления ($2\text{Bi} + 1,5\text{O}_2 = \text{Bi}_2\text{O}_3$) установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе облучения пленок висмута светом $\lambda = 360$ нм образуется слой оксида висмута (III).

Для выяснения закономерностей взаимодействия пленок висмута с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени фотохимического превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что с уменьшением толщины пленок висмута и увеличением времени облучения светом при $\lambda = 360$ нм наблюдается увеличение степени фотохимического превращения пленок висмута. При сопоставлении кривых $\alpha = f(\tau)$ установлено, что степень превращения пленок висмута облучаемых светом $\lambda = 360$ нм значительно больше, чем при термической обработке при $T = 293$ К.

В зависимости от первоначальной толщины пленок висмута кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках линейного ($\alpha = K\tau + A$), обратного логарифмического ($K/\alpha = B - \lg\tau$), кубического ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмического ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$) законов, где K – константа скорости формирования оксида висмута (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Продолжительность соответствующих участков определяется толщиной пленок висмута и интенсивностью падающего света. По мере увеличения толщины пленок висмута и уменьшения интенсивности падающего света наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Морозостойкие резины арктического применения, содержащие природный шунгит

Тарабукина Т.Т., Портнягина В.В.

*Студентка 4-го курса, директор НОЦ «Геотехнологии Севера», к.т.н.
ФГАУ ВПО «Северо-восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»,
Биолого-географический факультет, Якутск Россия
E-mail: tanyalkim@gmail.com*

При создании эластомерных материалов для арктического применения важную роль играет правильный выбор эластомерной матрицы и модифицирующих наполнителей. Перспективным материалом арктического применения является пропиленоксидный каучук (СКПО), который выпускается опытно-промышленными партиями на Стерлитамакском заводе синтетического каучука. Отличительными свойствами его являются уникальная морозостойкость ($T_c = -74^\circ\text{C}$), озоно- и термостойкость. Но необходимо повысить способность к эластическому восстановлению после снятия нагрузки (ОДС) и маслостойкость СКПО путем модификации его природным шунгитом.

Согласно современным представлениям, шунгит является микрогетерогенным композиционным материалом, содержащим тонкодисперсные фазы углерода и диоксида кремния. Частицы шунгитового порошка содержат разные по полярности фазы, поэтому хорошо смешиваются со всеми известными веществами, в т.ч. на основе каучуков.

Порошок природного шунгита исследовали на оптическом микроскопе «Olympus BX 41». Установлено, что шунгит имеет сложный микрогетерогенный состав. Содержит, по-видимому, в основном тонкодисперсные фазы углерода и диоксида кремния, что соответствует химическому составу шунгита Карельского месторождения. Меньшую часть составляют кварц, слюда и другие минералы. Шунгитовый углерод образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных минералов с размером 0,5-10 мкм.

В СКПО шунгит вводили в количестве от 0,5 до 20 мас.ч. Исследование основных эксплуатационных показателей (ГОСТ 270-84, ГОСТ 9.029-74, ГОСТ 408-78) исходных и модифицированных резин показало, что исходная резина имеет высокие физико-механические свойства, такие как условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (табл.1). При введении малых доз шунгита (до 1 мас.ч) происходит улучшение свойств, что, по-видимому, связано с важной структурной особенностью минерала, а именно, наличием развитой внутренней поверхности (наличие как внутренних, так и межглобулярных пор), хорошим диспергированием в смеси и преобразованием структуры эластомерного материала в присутствии ультрадисперсных частиц минерала.

Таблица 1. Определение физико-механических свойств резин

Материал	f_{100} , МПа	F_R , МПа	E_p , %
СКПО исх	1,75	11,39	626,38
СКПО+0,5м.ч.	1,55	11,89	631,29
СКПО+1м.ч.	1,71	10,91	606,66
СКПО+3м.ч.	1,65	9,62	600,65
СКПО+5м.ч.	1,7	9,95	622,96
СКПО+10м.ч.	1,89	8,43	472,84
СКПО+20м.ч.	2,16	0,03	280,05

Резины на основе СКПО имеют высокие значения степени набухания в среде нефти Талаканского месторождения и остаточной деформации сжатия. Но при введении малых доз шунгита (0,5 мас.ч.), данные показатели снижаются, что также может быть связано с преобразованием структуры материала. Подобная закономерность прослеживается и в случае определения коэффициентов морозостойкости резин. Значения K_m как при -20°C , так и -50°C удовлетворяют нормативным показателям, что позволяет рекомендовать данные резины для эксплуатации в регионах холодного климата. Например, в качестве уплотнительных деталей машин и механизмов (кольца, манжеты, сальники и др.)

**Получение текстурированных пленок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
методом химического осаждения из раствора**

Тарасов Иван Андреевич

студент 2 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: tarena@mail.ru

Цирконат лантана ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) со структурой пироклора представляет интерес для получения буферных слоев, используемых в технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих кабелей второго поколения. В задачи данной работы входили получение и характеристика прекурсора, состоящего из пропионатов лантана и циркония, а также оценка его использования при осаждении из раствора буферного слоя цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Существуют разные методы синтеза сложных оксидов. Их можно классифицировать по способу гомогенизации (химическая или механическая), а в случае получения пленочных материалов – по способу осаждения. Для осаждения тонких пленок применимы физические и химические методы. Первые позволяют получать покрытия хорошего качества, однако их проблема состоит в низкой скорости нанесения и высокой стоимости необходимого оборудования. Альтернативой физическим служат химические методы. Они обладают высокой производительностью и дешевизной, однако добиться с их помощью высокого качества нанесения труднее.

Опираясь на данные литературы, синтез прекурсора проводили исходя из ацетилацетонатов лантана и циркония, которые растворяли в пропионовой кислоте. Затем для получения буферных оксидных пленок методом химического осаждения из раствора использовали собранную в лаборатории установку, позволяющую использовать длинномерные подложки. Процесс состоял из нескольких этапов: приготовление раствора прекурсора, протягивание ленты через раствор, предотжиг ленты для испарения растворителя и частичного термолiza пленки прекурсора, окончательный текстурообразующий высокотемпературный отжиг при температуре от 1050 до 1100°C, проводимый в восстановительной атмосфере водорода. Далее проводили анализ прекурсоров и полученных текстурированных пленок. Как итог, получена текстурированная пленка $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на протяженной никелевой подложке.

Литература

1. Жаркова Н. Я. Синтез и исследование ацетилацетонатов. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва: МГУ, 1997.
2. V. Narayanan, P. Lommens, K. Buysse // Journal of Solid State Chemistry. 2011. V. 184. P. 2887-2896.
3. K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 2099–2108.
4. A. Goyal. Second-Generation HTS Conductors. Norwell: Kluwer Academic Publishers. 2005.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №12-03-00754-а.

Синтез и локальная структура кислород-дефицитных оксифторидов со структурой браунмиллерита

Тарасова Наталья Александровна

Инженер

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
химический факультет, Екатеринбург, Россия*

E-mail: Natalia.Tarasova@usu.ru

Важной задачей современного материаловедения является поиск новых материалов, обладающих различными прикладными свойствами. Так, широко исследуются сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Соединения, обладающие дефицитом кислорода в анионной подрешетке изучаются как кислородно-ионные и протонные проводники, которые могут быть использованы в качестве компонентов электрохимических устройств. Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $A_2B_2O_5 \equiv ABO_{2.5}$, структуру которого принято относить к типу браунмиллерита. Наиболее известным соединением, обладающим подобным строением, является индат бария $Ba_2In_2O_5 [V_o^s]_1$. С целью оптимизации транспортных свойств на сегодняшний момент наиболее полно изучено допирование А- и В-катионных подрешеток соединений со структурой браунмиллерита. Новым перспективным методом является анионное допирование. Близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для получения новых оксифторидных фаз. Однако в то время, когда структура протонпроводящих соединений, полученных при замещении катионных подрешеток индата бария, широко исследована, особенности строения, и, что наиболее важно, локальной структуры фтор-замещенных составов подробно не изучены.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены оксифториды $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$, рентгенографически определена область гомогенности твердого раствора $0 \leq y \leq 0.24$. Однофазные образцы изоструктурны $Ba_2In_2O_5$ (пр.гр. *Icmm*, орторомбическая сингония). Для получения более детальной информации о строении оксифторидов проведено исследование локальной симметрии ближнего окружения при помощи метода инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Присутствие связи индий-фтор в структуре оксифторидов подтверждено наличием в ИК-спектре полосы поглощения 435 см^{-1} и соответствующим ему пиком 400 см^{-1} в КР-спектре. Установлено, что введение фтора приводит к повышению частоты валентных колебаний связи индий-кислород как результат уменьшения ее длины.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31234 мол_a

**Разработка технологии получения новых биоцидных материалов
на основе оксида кремния и наноразмерного серебра**

Тимин Александр Сергеевич, Румянцев Евгений Владимирович

Магистрант

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия*

E-mail: a_timin@mail.ru

Развитие химии наноразмерных материалов лежит, в первую очередь, в области материаловедения, причем, наибольший интерес вызывают исследования, направленные на создание функциональных наноматериалов с целью их дальнейшего применения в различных областях науки и техники. Чрезвычайно интенсивно развивается направление, связанное с получением биоцидных материалов и покрытий, обладающих высокой антимикробной активностью по отношению к широкому спектру микроорганизмов. Так, к настоящему времени получено и апробировано большое количество биоцидных материалов, среди которых значительную долю занимают материалы на основе серебра [1,2]. Тем не менее, проблема стабильности материалов на основе наиболее активного – коллоидного серебра до настоящего времени не решена. На сегодняшний день коммерчески доступные продукты представляют собой взвесь частиц серебра в органических растворителях, что делает подобные материалы токсичными, недолговечными и неудобными в эксплуатации.

В настоящей работе предложен новый подход к получению биоцидных материалов, содержащих серебро – использование золь-гель технологии для получения наноразмерного серебра и его иммобилизации *in situ* в матрицу оксида кремния, также синтезированного с применением золь-гель метода. Синтезированные таким образом материалы представляют собой мелкодисперсные порошки. Установлены характеристики гибридного материала: размеры и морфология частиц, размеры индивидуальных частиц серебра в составе материала и характер их распределения. Исследования биологической активности показали высокий уровень бактериостатической активности полученных материалов по отношению к ряду микроорганизмов, а также грибков: значительные величины зон задержки роста на плотных питательных средах и полное подавление роста при высеве из обработанных материалом жидких питательных сред. Показано, что биологически активное действие синтезированных материалов проявляется при меньшем удельном содержании серебра по сравнению с существующими аналогами.

Потенциальный спектр применения разработанных гибридных материалов чрезвычайно широк: создание антисептических спреев, фильтрационных систем водоочистки от различных микроорганизмов, добавок в лаки, краски и эмульсионные смеси для придания им антимикробной активности, нанесение на различные типы поверхностей (ткани, пластмассы, полимерные волокна и т.д.). На оборудовании ЗАО «Ивановоискож» получена опытная партия винилискожи с добавлением полученных биоцидов. Показано, что образцы проявляют бактериостатическую активность даже при небольшом содержании биоцидного материала.

Литература

1. Betul Akkopru, Caber Durucan. Preparation and microstructure of sol-gel derived silver-doped silica// J Sol-Gel Sci Technol. 2007, №43, p. 227 - 236
2. Bikash Ranjan, Ganesh Aditya, Santanu Paria. Preparation of silica nanoparticles using microemulsion techniques//Department of chemical engineering. Nationla Institute of technology. 2008

Термическое поведение слоистых фосфатов кальция: ОКФ и брушита, и их использование в качестве прекурсоров для получения биокерамики

Тихонов Андрей Александрович

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: andytikhon94@gmail.com

Повреждения и заболевания костных тканей занимают одно из первых мест среди причин смертности, временной нетрудоспособности и развития инвалидности. Для восстановления функции костных тканей и соответствующих органов необходимо использовать имплантаты из различных материалов.

Существует несколько способов приготовления керамических материалов на основе трехкальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) и пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК). Был рассмотрен способ получения композиционного керамического материала, содержащего ПФК и ТКФ, на основе порошковой смеси, состоящей из ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В основе другого способа синтеза биокерамики ПФК/ТКФ лежит идея получения гомогенного прекурсора, который при спекании будет давать целевые фазы. В качестве такого прекурсора предложено использовать октакальциевый фосфат $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ), мольное соотношение Ca/P которого составляет 1,33.

Оба описанных выше соединения (брушит и ОКФ) относятся к гидратированным фосфатам кальция – соединениям, содержащим в своей структуре кристаллизационную воду, которая существенно затрудняет их использование в качестве порошковых материалов для спекания. Однако при соответствующей обработке данных фосфатов кальция (дегидратация под действием температуры) их можно использовать для синтеза керамических материалов.

Синтез брушита проводили методом осаждения из водных растворов солей. Использовали следующие реактивы: гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (марки “ч.д.а.”), нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (марки “х.ч”). Синтез ОКФ осуществляли гидролизом брушита в 0,1 М буферном растворе $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ при условиях pH 5,75 $T=60^\circ\text{C}$.

Нами были синтезированы порошки брушита и ОКФ, был изучен состав продуктов их термолиты в диапазоне температур от 100°C до 700°C . Нагревание проводилось при скорости $8^\circ/\text{мин}$, время выдержки 2 часа. Наиболее однофазным и пригодным для дальнейшего спекания оказался продукт термолиты ОКФ при 450°C . Анализ продуктов термического разложения брушита выявил необходимую нам фазу при температурах порядка 600°C . Состав полученных образцов выявлялся по данным РЭМ, РФА и термического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-01078-а, 10-03-00866.

Активированный минеральный порошок на основе кремнеземсодержащего сырья в составе асфальтобетонных композиций

Траутвайн Анна Ивановна

Старший преподаватель, к.т.н.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, транспортно-технологический институт, Белгород, Россия

E-mail: trautvain@bk.ru

Развитие хозяйства Российской Федерации сопровождается увеличением транспортных перевозок и требует качественного улучшения работы транспортного комплекса, важной частью которого являются автомобильные дороги. Повышение качества дорожно-строительных материалов входящих в состав битумо-минеральных смесей и, прежде всего в асфальтобетоны, является важным условием повышения эффективности дорожного строительства. Одним из важных компонентов асфальтобетона является минеральный порошок, который в настоящее время получают преимущественно путем измельчения известняков или доломитов.

Развитие дорожного строительства может быть обеспечено за счет широкого применения в технологии производства минеральных порошков местных дорожно-строительных материалов, вторичного сырья, техногенных продуктов и отходов промышленного производства, например, кремнеземсодержащего. Такого рода минеральные материалы зачастую не отвечают требованиям действующих стандартов на традиционно применяемые материалы и в естественном виде представляют собой некондиционное сырье, требующее модификации.

В основу научных исследований была положена гипотеза, согласно которой в результате помола на поверхности минеральных материалов возрастает концентрация активных адсорбционных центров, что положительно влияет на процессы структурообразования и обеспечивает прочные контакты в системе «минерный порошок - битум».

Полученные результаты, представленные в таблице 1, показывают, что исследуемые свежемолотые минеральные порошки обеспечивают гораздо лучшее взаимодействие с битумом, по сравнению с порошками в неактивированном состоянии.

Таблица 1 – Физико-механические показатели асфальтовязущего на материалах, измельченных в шаровой планетарной мельнице

Наименование материала	Неактивированный порошок			Активированный порошок		
	R ₂₀ , МПа	K _{вод}	Набухание, %	R ₂₀ , МПа	K _{вод}	Набухание, %
Песок	2,3	0,56	5,8	3,2	0,81	4,2
Кварцито-песчаник	3,6	0,72	3,1	4,4	0,91	2,4
Гранит	3,3	0,70	3,3	4,1	0,86	2,8
Отходы ММС	4,0	0,78	2,4	4,8	0,94	1,8

Наилучшие физико-механические показатели имеет асфальтовязущее на минеральных порошках из отходов ММС и кварцито-песчаника, наихудшие – на минеральных порошках из гранита и песка. При росте концентрации активных центров на поверхности минеральных порошков в результате помола происходит увеличение предела прочности при сжатии, коэффициента водостойкости и уменьшение набухания образцов асфальтовязущего, более того, повышение концентрации активных центров коррелирует с изменением физико-механических показателей асфальтовязущего. Так, например, активность свежеразмолотого песка в шаровой планетарной мельнице с удельной поверхностью 350 м²/кг на 55% выше по сравнению с материалом в стабильном состоянии, что привело к повышению предела прочности при сжатии на 39%, коэффициента водостойкости на 43% и снижению набухания на 38%.

Исследование фотопереноса электронов в структурах нанокристаллический диоксид титана/бактерии *Rhodobakter sphaeroides* методом ЭПР

Троицкий Антон Алексеевич

студент

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

E-mail: troickij@physics.msu.ru

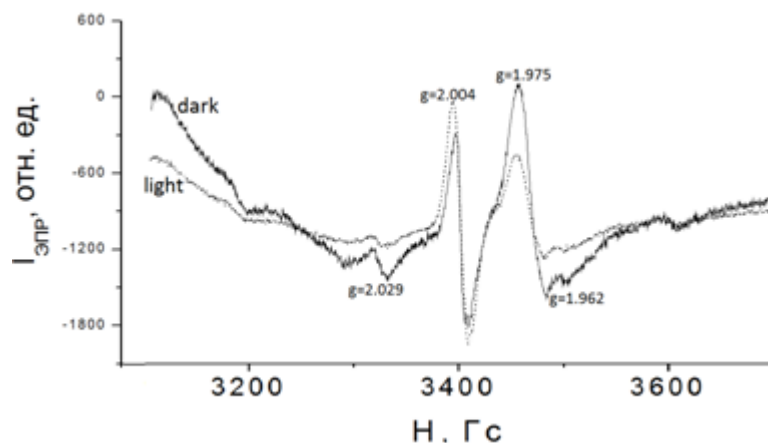
В последние годы диоксид титана (TiO_2) часто используется в качестве элемента газовых сенсоров. Кроме того, в настоящее время активно разрабатываются солнечные батареи на его основе. Обобщением этих двух направлений является разработка светозапасающих устройств на основе нанокристаллического TiO_2 с внедренными в него бактериальными реакционными центрами, являющимися природными биоаккумуляторами солнечной энергии [1].

Целью данной работы являлось изучение парамагнитных свойств нанокристаллического TiO_2 с инкорпорированными в его структуру бактериями *Rhodobakter sphaeroides* с целью выяснения роли дефектов матрицы TiO_2 в процессах переноса носителей заряда между бактериальными реакционными центрами и зонной проводимости TiO_2 . Исследуемые образцы были любезно предоставлены профессором В.З. Пашенко и с.н.с. Е.П. Лукашевым (биологический факультет МГУ). Исследования проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS-500 в Центре Коллективного Пользования МГУ. Освещение производилось в видимом диапазоне света ($\lambda > 680$ нм).

Обнаружено, что в матрице нанокристаллического TiO_2 присутствуют дефекты типа V_O^- , Ti^{3+} центры и O_2^- радикалы, концентрация которых не менялась при освещении. Противоположная ситуация наблюдалась для образцов с бактериальными реакционными центрами. На Рис.1 представлены спектры ЭПР нанокристаллического диоксида титана с бактериями *Rhodobakter sphaeroides* в темновых условиях и при освещении,

измеренные при низких температурах (120 К).

Как видно из данного рисунка, регистрируются электроны, захваченные на кислородные вакансии V_O^- ($g_{\text{eff}}=2.004 \pm 0.0008$) и Ti^{3+} центры ($g_1=1.975 \pm 0.0008$, $g_2=1.962 \pm 0.0008$). Также наблюдается слабый сигнал от O_2^- радикалов ($g_1=2.029 \pm 0.0008$, остальные линии не разрешены вследствие перекрытия с другими линиями ЭПР). При освещении



видимым светом наблюдаются вариации интенсивности сигналов ЭПР. Это можно объяснить тем, что указанные центры перезаряжаются в результате захвата электрона, инжектированного из бактериальных реакционных центров в зону проводимости TiO_2 , и переходят из непарамагнитного в парамагнитное состояние ($\text{V}_\text{O}^- + e \rightarrow \text{V}_\text{O}^\cdot$) и наоборот ($\text{Ti}^{3+} + e \rightarrow \text{Ti}^{4+}$).

Таким образом, установлено, что при освещении структур нанокристаллический TiO_2 /бактерии *Rhodobakter sphaeroides* происходит фотоперенос электрона от бактерий в матрицу TiO_2 с последующим захватом на дефекты. Полученные результаты могут быть полезны при разработке новых устройств - биоаккумуляторов солнечной энергии.

Литература

1. Е.П. Лукашев, В.А. Надточенко, Е.П. Перменова, О.М. Саркисов, А.Б. Рубин // Доклады Академии Наук, 2007, том 415, № 5, 696-702.

Исследование парамагнитных центров в структуре допированного азотом диоксида титана

Трусов Г.В.¹, Тарасов А.Б.²

студент

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: german.v.trusov@gmail.com

Наноструктурированный диоксид титана TiO₂ может быть использован в качестве универсального фотокаталитического окислителя органических соединений. Под действием УФ излучения, каталитические элементы на основе TiO₂ могут эффективно разлагать высоко стабильные органические соединения, как при очистке сточных вод, так и воздуха в помещениях. Этот метод очистки имеет неоспоримые преимущества, как экологическая чистота, высокая эффективность, низкая себестоимость.

Наилучшие фотокаталитические свойства материалы на основе диоксида титана демонстрируют при использовании излучения УФ диапазона, что обусловлено большим значением ширины запрещенной зоны TiO₂. Чтобы повысить эффективность работы фотокатализатора в видимой области, диоксид титана допируют различными элементами для уменьшения эффективной ширины запрещенной зоны материала.

В представленной работе диоксид титана, допированный азотом был синтезирован методом модифицированного пиролиза аэрозолей. Раствор прекурсора азота распыляется с помощью ультразвукового ингалятора и в виде высокодисперсного аэрозоля реагирует в смесительном узле с парами TiCl₄. На каплях аэрозоля протекает процесс гидролиза газообразного TiCl₄, после чего образовавшийся гидратированный диоксид титана попадает в кварцевую печь, где происходит его обезвоживание и кристаллизация. Находящийся при этом в каплях прекурсор азота входит в кристаллическую структуру образующегося диоксида титана, значительно меняя его физические свойства. В качестве прекурсора азота в рамках данной работы была использована мочевины.

Свойства полученных материалов были изучены в зависимости от параметров синтеза: концентрация прекурсора азота и температура обработки аэрозоля. Для этого полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ЭПР, УФ-вид спектроскопией, а так же была исследована фотокаталитическая активность образцов.

Было найдено, что добавление к гидролизующему раствору прекурсоров азота дает возможность получать допированный диоксида титана, характеризующийся появлением «плеча» на длине волны ~550 нм в спектрах диффузного отражения. На основании анализа спектров УФ-вид были рассчитаны энергии электронных переходов в материале и предложена модель электронной структуры полученных материалов. Внедрение в кристаллическую решетку TiO₂ атомов азота было подтверждено методом ЭПР: согласно полученным данным, азот присутствует в полученных образцах в форме радикалов N*. Концентрация примесных центров в образцах оценивалась по интенсивности сигналов ЭПР спектров и находится в строгой зависимости от параметров синтеза. Полученные данные сопоставлялись с результатами измерения фотокаталитической активности полученных образцов при использовании излучения УФ и Видимого диапазонов волн. В результате были сделаны выводы о механизме вхождения допирующих атомов в кристаллическую решетку, их влиянии на физико-химические параметры полученного материала, а так же на его функциональные свойства.

Литература

1. Livraghi S., Giamello E., Selloni A., Valentin C.D., Pacchioni G. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. // J. Phys. Chem. B Letters, 2005, 109, 11414-11419.

Люминофорные покрытия для светодиодных источников света с удаленным фотопреобразователем

Трусова Екатерина Евгеньевна

старший преподаватель, научный сотрудник, кандидат технических наук

Белорусский государственный технологический университет,

факультет химической технологии и техники, Минск, Республика Беларусь

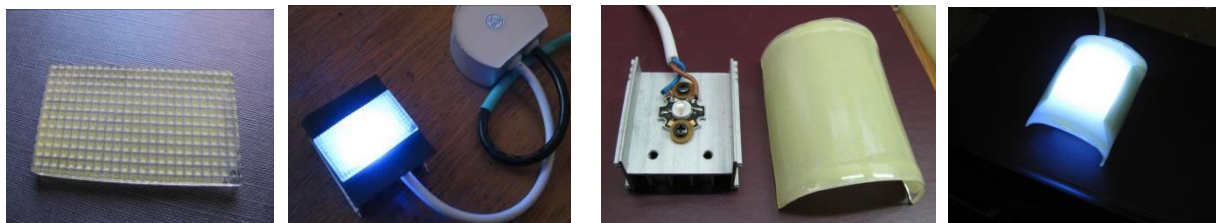
E-mail: trusovakatrerina@mail.ru

Люминофорное стеклокерамическое композиционное покрытие представляется наиболее экономичной и рациональной формой создания люминесцентных удаленных фотопреобразователей светодиодных источников, вариантом, пригодным для массового применения.

Состав люминофорной композиции представляет собой смесь легкоплавкого оксидного стекла (в представленной работе стекло на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ стеклообразующей системы с температурой полного растекания $520\text{ }^\circ\text{C}$, ТКЛР $106,7 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$, показателем преломления 1,7), люминесцентного порошка (YAG:Ce^{3+} со средним размером наночастиц $d_0 \sim 50\text{--}60\text{ нм}$) и светорассеивающей добавки, в качестве которой используется порошок кварцевого стекла. В качестве стеклянной подложки могут выступать стекла группы баритовых кронов или флинтгов. Однако допустимо применение в качестве подложки и обычного листового стекла при отдаленном положении светодиодов.

Изготовлены экспериментальные образцы стеклокристаллических люминофорных покрытий на гладких и рифленых подложках с введением YAG:Ce^{3+} в широком соотношении стекло : люминофор—70: 30; 75 : 25; 80 : 20; 85 : 15.

Разработаны конструкции макетов светильников белого цвета излучения с удаленными (прямоугольными и полукруглыми) фотопреобразователями (рис. 1).



(а)

(б)

Рис.1. Макет светодиодного светильника с прямоугольным фотопреобразователем и рифленой стеклянной подложкой (а) и с полукруглым фотопреобразователем на гладкой стеклянной подложке (б)

Удаление люминофора от нагретого кристалла светодиода в значительной степени уменьшает термическую деструкцию люминофора, что увеличивает срок службы светильника и позволяет использовать более мощные светодиоды. Введение люминофорной композиции только в углубления фотопреобразователя в значительной степени уменьшает расход люминофора при сохранении равномерности светового потока светильника и однородности излучения. Технология нанесения легкоплавкого покрытия на пластины фотопреобразователя проста и совместима с промышленными методами нанесения покрытий и шликерного литья толстопленочных покрытий, используемыми на предприятиях светотехнической и приборостроительной промышленности.

Работа выполняется в рамках программы ГКПНИ «Химические реагенты и материалы», задание 1.26. Отдельная благодарность профессорам Бобковой Н.М. и Подденежному Е.Н. за обсуждение результатов и важные замечания

Наноразмерные алмазосодержащие порошки как перспективные модификаторы резин.

Турахова С.С., Федоров А.Л., Михайлова Н.В., Петрова Н.Н.

Студентка, инженер, старший преподаватель, профессор

ФГАУ ВПО «Северо-восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»,

Биолого-географический факультет, Якутск Россия,

E-mail: ts207192@mail.ru

В последнее время наноразмерные алмазосодержащие наполнители привлекают значительное внимание исследователей. Это объясняется тем, что при модифицировании ими можно получить полимерные материалы с повышенными прочностными свойствами, износостойкостью, термостойкостью. В связи с этим, в данной работе было изучено влияние алмазосодержащей шихты на свойства резин, имеющих широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности. Были исследованы резины на основе каучуков различного химического строения: смеси изопренового и бутадиенового каучуков, натурального каучука (НК), бутилкаучука, бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18, смеси БНКС-18 и БНКС-26.

В качестве наноразмерного наполнителя использовали алмазосодержащую шихту марки АШ-Б (ЗАО «Синта», Беларусь), полученную методом детонационного синтеза (таблица 1). Специфическая структура и свойства продуктов детонационного синтеза углеводородов обуславливают интерес к их применению в качестве нанодисперсных наполнителей эластомерных композиций.

Табл.1. Характеристика АШ-Б ЗАО «Синта»
(стандартизировано по ТУ РБ 28619110.003-03)

Марка	Технические характеристики					
	Общий углерод, не менее, %	Алмазный углерод, %	Зольность, %	Влажность сухого порошка, %	рН водных суспензий и паст	Средний размер частиц, нм
АШ-Б	85	30-75	7	5	7,5-9	4-10

Эластомерные композиции готовили в пластикордере «Брабендер PL-2200», дозировка АШ-Б в резиновых смесях составила от 0,1 до 5,0 м.ч. на 100 м.ч. каучука. Основные эксплуатационные свойства резин изучали в соответствии с ГОСТ 270-84, ГОСТ 9.030-74, ГОСТ 9.029-74, а также определяли массовый износ на приборе AR-40. Структуру АШ-Б и ее содержащих резин изучали с помощью следующих методов: рентгеновской порошковой дифрактометрии (X'TRA ThermoScientific), метода малоуглового рентгеновского рассеяния (Kristalloflex-805, Siemens), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2010, JEOL), ИК - спектроскопии (Varian 7000FT-IR). Анализ шихты вышеуказанными методами подтвердил наличие в ней нанодисперсных частиц.

При введение шихты в резиновые смеси на основе каучуков неполярной природы (полиизопрена и полибутадиена, НК, бутилкаучука) увеличивается относительное удлинение при разрыве, снижается износ материалов (до 50%). Для резин на основе полярных каучуков (БНКС-18, БНКС -26) существенного влияния шихты на свойства не выявлено. Рентгеновские исследования показали, что введенная добавка регистрируется на дифрактограммах как отдельная фаза при содержании свыше (1-1,5 %), что связано с агрегированием наночастиц, входящих в состав шихты, и образованием микрофазы. Превышение содержания шихты свыше обозначенного значения не эффективно, что подтверждается данными физико-механических исследований. Влияние добавки также, может быть, связано с изменением степени кристалличности полимерной матрицы. Например, на дифрактограммах резин на основе НК и шихты по мере увеличения содержания добавки наблюдается снижение площади аморфного гала.

**Исследование эффектов протонирования и гидратации ионных проводников
ALnTiO₄ (A = H, Li, Na, K; Ln = La, Nd)
Уткина Т.Д., Петров А.А., Силюков О.И.**

Студентка, 4 курс

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: olegsilyukov@yandex.ru*

Соединения ALnTiO₄ (A = H, Li, Na, K; Ln = La, Nd) относятся к классу слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой фаз Раддлсдена-Поппера. В научном плане они интересны, прежде всего, тем, что обладают высокой ионной проводимостью. Высокая ионная проводимость обусловлена подвижностью ионов щелочных металлов вследствие разности в плотности зарядов A⁺ и Ln³⁺. Кроме того, слоистые оксиды часто рассматривают в качестве возможных катализаторов и, с практической точки зрения, важным является определение их устойчивости в водных растворах.

Процессы гидратации и ионного обмена могут оказать существенное влияние на их физические свойства и химическую устойчивость. В данной работе представлены результаты изучения процессов, происходящих в водной среде со сложными перовскитоподобными оксидами ALnTiO₄ (A = H, Li, Na, K; Ln = La, Nd).

Сложные оксиды NaLnTiO₄ (Ln = La, Nd) были синтезированы керамическим методом на воздухе при атмосферном давлении. Ионным обменом получена протонированная форма оксидов HLnTiO₄ (Ln = La, Nd). Слоистые оксиды KLnTiO₄ и LiLnTiO₄ были получены в расплаве нитрата калия или нитрата лития. Для всех полученных соединений ALnTiO₄ исследовался процесс гидратации.

Результаты синтезов, процессов протонирования и гидратации контролировались с помощью рентгенофазового анализа. Для определения степени замещения щелочного металла на протоны и количество интеркалированной в межслоевое пространство воды использовался термогравиметрический анализ на термомикровесах Netzsch TG 209 F1 Iris и приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Морфология полученных соединений была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Результаты анализов получены на приборах ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и МРЦ «Нанотехнологии».

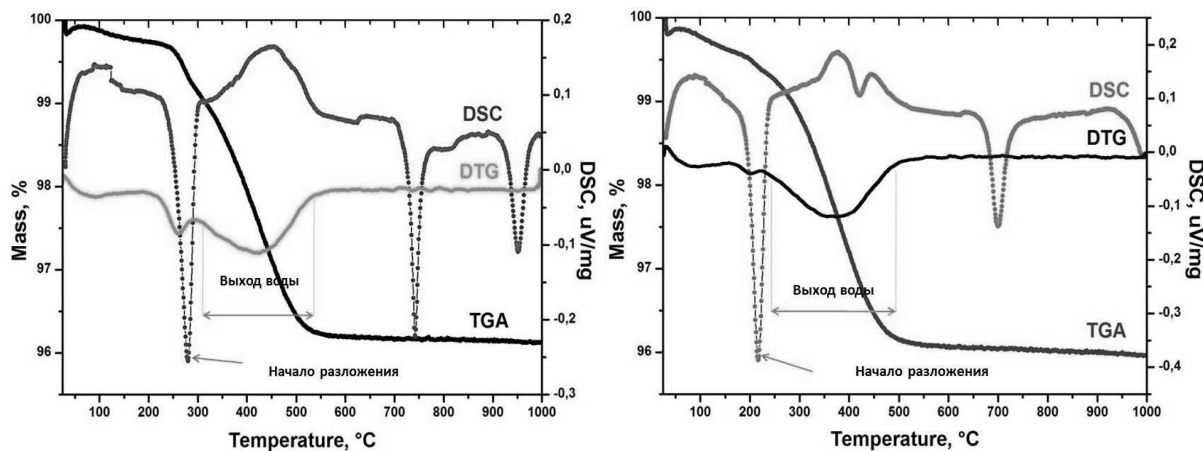


Рис.1. Результаты ТГА и ДСК оксидов HLnTiO₄ (Ln = La, Nd).

Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок неорганическими соединениями

Фалалеев Николай Сергеевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: falaleevn@yandex.ru

Классическая полупроводниковая технология имеет физический предел экстенсивного развития. В настоящее время разрабатываются альтернативные подходы, такие как спиновая и оптическая электроника, квантовые вычислительные устройства. Однако исследования в этих областях носят скорее теоретический характер, и пока не предложены промышленные технологии, позволяющие реализовать такие подходы.

Именно поэтому сейчас остро стоит вопрос о том, как расширить рамки уже существующей полупроводниковой концепции. Решением проблемы может стать грамотное использование нанотехнологий, поскольку они позволяют существенно изменять характеристики материалов и создавать материалы с заранее заданными свойствами.

Большие перспективы в этой сфере открывает управление электронными свойствами одностенных углеродных нанотрубок. Реализовать его можно путем заполнения внутренних каналов нанотрубок различными веществами [1]. Таким образом, возможно получить нанокompозит с заранее заданными свойствами [2], необходимыми для построения компонентов наноэлектронных устройств и цепей [3].

Методом заполнения из расплава была получена серия нанокompозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок: PbTe@ОСНТ, PbS@ОСНТ и GeTe@ОСНТ. Совокупностью методов исследования (оптической и КР спектроскопии) установлено, что допированные PbX (X=Te, S) и GeTe ОСНТ не изменяют типа проводимости, но имеет место сужение сингулярности Ван Хова E_{11}^M и расширение E_{22}^S . При этом взаимодействие кристалла и стенок ОСНТ слабое, носящее донорный характер.

В случае допирования ОСНТ CuX (X=Br, Cl) имеет место расширение сингулярности Ван Хова E_{11}^M и сужение E_{22}^S , при этом происходит изменение типа проводимости полупроводниковых нанотрубок, взаимодействие интеркалированного кристалла со стенками ОСНТ сильное, акцепторное.

Обнаруженное различие в изменении электронной структуры можно объяснить тем, что для PbX (X=Te, S) и GeTe работа выхода меньше работы выхода ОСНТ; для CuX (X=Br, Cl) – больше. Кроме того, возможно влияние эффекта экранирования, так как полученные данные хорошо сходятся с компьютерным моделированием изменения электронной структуры ОСНТ при заряде.

Литература

1. Monthieux M., Flahaut E., Cleuziou J-P. Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives. // J. of Materials Research, 2006, Vol. 21, № 11, P. 2774-2793.
2. Eliseev A., Yashina L., Kharlamova M., Kiselev N. One-dimensional Crystals inside Single-walled Carbon Nanotubes: Growth, Structure and Electronic Properties. Electronic Properties of Carbon Nanotubes. Rijeka: 2011, InTech P. 128-156.
3. Kreupl F., Carbon Nanotubes in Microelectronic Applications. Advanced Micro & Nanosystems Vol. 8. Carbon Nanotube Devices. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008. P. 4-27.

Изучение электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими и металлоорганическими соединениями

Харламова Марианна Вячеславовна

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами, зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением. В связи со сложностью получения ОСНТ заданной хиральности, перспективным является развитие методов направленного изменения электронной структуры нанотрубок. Одним из таких подходов является заполнение внутреннего канала одностенных углеродных нанотрубок металлическими или полупроводниковыми материалами. При этом внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в увеличении проводимости нити композита, в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим целью данной работы является направленная модификация электронной структуры ОСНТ путем заполнения их внутренних каналов серебром, медью, галогенидами тербия, тулия и празеодима, а также ферроценом и исследование влияния химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, внедрение простых веществ и химических соединений приводит к заполнению каналов нанотрубок. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения установлено влияние внедренных соединений на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными веществами и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что при заполнении ОСНТ галогенидами редкоземельных элементов происходит возникновение химического связывания. Кроме того, для металлических ОСНТ при внедрении нанокристалла наблюдается переход в полупроводниковое состояние. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в этих нанокompозитах происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренные нанокристаллы, что приводит к изменению работы выхода электронов и сдвигу уровня Ферми ОСНТ, то есть происходит акцепторное легирование нанотрубок. При этом эффективность переноса заряда и, соответственно, величина сдвига уровня Ферми, зависит от химической природы внедряемого соединения. Одновременно, при заполнении каналов нанотрубок медью и серебром происходит увеличение энергии Ферми ОСНТ и перенос заряда с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок, то есть наблюдается донорное легирование нанотрубок. При этом при заполнении ОСНТ ферроценом наблюдаются оба описанных случая модификации электронных свойств ОСНТ.

Таким образом, внедрение в канал ОСНТ простых веществ и соединений различной химической природы позволяет направленно модифицировать электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок, что открывает новые возможности для применения полученных нанокompозитов в качестве устройств наноэлектроники.

**Исследование особенностей микроструктуры алюминиевого сплава 1570,
подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением**

Хасанов Марат Ришатович

студент

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
факультет авиационно-технологических систем, Уфа, Россия*

E-mail: marat.khasanov.ufa@gmail.com

Одной из важных научно-технических задач является разработка новых подходов, использование которых позволило бы существенно улучшить комплекс механических и эксплуатационных характеристик легких сплавов на основе алюминия, широко применяемых в промышленности.

Представляет интерес достижение высокого уровня свойств в алюминиевых сплавах за счет формирования в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [1]. Одним из наиболее эффективных методов получения объемных наноструктурных образцов металлических материалов является использование интенсивной пластической деформации (ИПД). Среди этих методов интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) позволяет достигать максимального измельчения зеренной структуры сплавов, вплоть до нанометрического диапазона ($d \leq 100$ нм) [2].

Важной характеристикой ИПД материалов является их термическая стабильность. Известно, что при нагреве происходит возврат структуры (аннигиляция дислокаций, рост зерен), который приводит к уменьшению уровня свойств отожженного материала. Одним из способов увеличения термостабильности наноструктурных материалов является получение ИПДК образцов при повышенной температуре деформации. Однако повышенная температура ИПДК может привести к увеличению размера зерен и изменению фазового состава подвергнутых деформации сплавов. В силу этого, исследование сплавов, подвергнутых ИПДК при повышенных температурах, представляет собой значительный научный и прикладной интерес. Исходя из этого, практическая часть работы была посвящена исследованию влияния температурных условий на особенности УМЗ-структурного состояния алюминиевого сплава 1570 (Al-5.7Mg-0.32Sc-0.4Mn, масс. %). Выбор сплава 1570 обусловлен тем, что принадлежит к семейству алюминиевых сплавов системы Al-Mg и содержит значительное количество магния, присутствие которого усиливает эффект измельчения зеренной структуры материала и, соответственно, позволяет достигнуть повышенной прочности в результате ИПДК. Сплав также содержит скандий, обеспечивающий измельчение и стабильность структуры как при проведении ИПДК, так и при последующих термических воздействиях. Таким образом, данная работа посвящена исследованию микроструктуры сплава 1570, полученного ИПДК при температуре 200 °С и подвергнутого низкотемпературному отжигу.

Литература

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М., 2007.
2. Valiev R.Z., Enikeev N.A., Murashkin M.Yu., Kazykhanov V.U. and Sauvage X.. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation. // Scripta materialia. №63, 2010.

Синтез и исследование структуры наноразмерных гидрозолей алюминия, железа и цеолитов типа NaX

Чебакина В.К., Шведова М.А., Панкратова А.И.

студентки

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,

Строительно-технологический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: chebakina.victoria@yandex.ru

Формирование наночастиц с контролируемыми свойствами осложняется недостаточной изученностью процессов зарождения и роста частиц различной химической природы, их структурирования на отдельных стадиях образования. Анализ изменения структуры наночастиц важен для понимания эффективного и целенаправленного применения их в качестве модификаторов функциональных композиционных строительных материалов.

В данной работе разработана методика золь – гель синтеза наноразмерных частиц гидрозолей алюминия, железа и цеолита типа NaX стабильных во времени. В работе использовались следующие методы исследования: лазерной дифракции, с помощью лазерного анализатора размера частиц «Анализетте 22» определены форма и размер наночастиц; динамического светорассеяния, с помощью спектрометра Photocor Complex изучены процессы агломерации частиц в полученных системах; рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA); просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscope H - 9500 с 75 кВ).

Изучено влияние исходного прекурсора, pH среды и времени синтеза на получаемые системы. При синтезе наноразмерных систем, их дополнительно пептизировали азотной кислотой для придания им агрегативной устойчивости (для предотвращения быстрой агломерации частиц). При комнатной температуре методом прямого осаждения возможно образование как рентгеноаморфных, так и нанокристаллических осадков гидрозолей железа и алюминия, средний размер частиц 5 – 10 нм. Фазовый состав и размер ОКР зависят от pH. Выявлена зависимость фазового состава и размера кристаллитов, синтезируемых гидратированных оксидов от вида образующего их гидролизующего иона.

Установлено, что для получения стабильного алюмосиликатного золя синтетического цеолита типа NaX, необходимо чтобы отношение Si/Al было в пределах 1,3...1,5, щелочность среды – pH > 8 (гидрозоль термодинамически устойчив к коагуляции). По данным рентгенофазового анализа системы являются рентгеноаморфными, хотя в них можно предположить начало зарождения кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ орторомбической структуры. Исходя из экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования, определены размер макромолекулы золя, осевшей на частицах цемента, он составляет около 4 нм; размер входных окон составляет примерно 1 нм; золь проявляет диффузионно-адсорбционные свойства по отношению к ионам кальция; коллоидный цеолитный нанослой способен адсорбировать ионы кальция, что может сдерживать кристаллизацию свободного гидроксида кальция на начальном этапе гидратации и, как следствие, получать в итоге более прочный и плотный цементный камень с регулярной структурой.

В работе предложена феноменологическая модель образования наносистем гидратированных оксидов алюминия и железа, включающая следующие стадии: гидролиз акваионов, их поликонденсацию с образованием полимерных оксогидроксикомплексов, формирование зародышей, их дальнейший рост, агрегацию и кристаллизацию.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных гидрозолей алюминия, железа и цеолитов типа NaX в качестве модифицирующих добавок для цементного камня.

Осаждение буферных слоев YSZ и Y_2O_3 на различные подложки методом MOCVD

Чепиков Всеволод Николаевич

магистрант 2 з/о,

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: sev1990@yandex.ru

В настоящее время весьма актуальна проблема создания и совершенствования технологий получения ВТСП-проводов второго поколения. ВТСП-провод 2-го поколения представляет собой металлическую ленту, покрытую системой буферных слоев с нанесенным на их поверхность слоем ВТСП. Для обеспечения высокого критического тока слой ВТСП должен быть двуосно текстурированным, по любой из существующих технологий эта текстура передается от биаксиально текстурированного завершающего буферного слоя за счет эпитаксии. Для этого завершающий буферный слой должен иметь небольшое рассогласование параметров с $YBa_2Cu_3O_7$, но не слишком малое, чтобы облегчить рост исключительно с-ориентации ВТСП [1].

Оксид иттрия, обладающий кубической ячейкой со структурой биксбиита и параметром 10,604 Å, полученный с биаксиальной текстурой с (001)-ориентацией вне плоскости подложки, является перспективным завершающим буферным слоем для последующего осаждения $YBa_2Cu_3O_7$. Технология MOCVD выбрана за сочетание высокого качества получаемых буферных слоев с низкой себестоимостью.

В рамках данной работы изучалась возможность осаждения оксида иттрия на различные гибкие протяженные подложки: IBAD MgO/Hastelloy, MOCVD MgO/RABiTS Ni(Cr,W), CSD $La_2Zr_2O_7/Ni(W)$, демонстрирующие разнообразие подходов к изначальному формированию текстуры и получению первых буферных слоев.

В случае $La_2Zr_2O_7$ осаждение слоя оксида иттрия велось непосредственно, без применения промежуточных слоев. Это связано с малым рассогласованием параметров элементарной ячейки между оксидом иттрия и цирконатом лантана. Биаксиальная текстура наблюдалась в широком интервале условий. В качестве критерия качества буферного слоя брался критический ток выращенного на нем слоя ВТСП. После варьирования толщины слоя оксида иттрия и температуры его получения на его поверхности был получен ВТСП с критическим током 135 А/см ширины ленты. Оптимальная толщина Y_2O_3 составила 5-10 нм. Дальнейшее снижение критического тока связывается с постепенным ухудшением гладкости поверхности.

Для остальных подложек стояла задача осаждения оксида иттрия на полученный различными методами слой оксида магния. Формирование текстурированного Y_2O_3 на MgO невозможно из-за большого рассогласования параметров, что наблюдалось экспериментально. Оксид иттрия в данном случае рос как в (001), так и в (111)-ориентации, что непригодно для последующего осаждения качественного слоя ВТСП с высоким критическим током. Поэтому между слоями оксида магния и оксида иттрия вводился дополнительный слой YSZ (оксида циркония, стабилизированного 15 мольн. % оксида иттрия). YSZ формирует пленки смешанной (001) и (111)-ориентации, тем не менее на их поверхности при достаточной их толщине образуется биаксиально текстурированный слой оксида иттрия. После анализа текстуры пленок YSZ различной толщины было обнаружено, что соотношение ориентаций $I(001)/(I(001)+I(111))$ имеет тенденцию к увеличению с толщиной. Также замечено, что предварительный отжиг оксида магния обеспечивает достижение биаксиальной текстуры при меньшей толщине слоя YSZ за счет очистки поверхности MgO от образовавшихся при хранении $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$.

Литература

1. Mukaida M., Miyazawa S., Nature of preferred orientation of $YBa_2Cu_3O_x$ thin films, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32, 4521-4528.

Фотоэлектрохимические элементы с повышенным напряжением холостого хода

Черников Ю.А.

студент

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

E-mail: chernikov@physics.msu.ru

Фотоэлектрохимические элементы являются одним из наиболее перспективных типов солнечных батарей третьего поколения. Эффективность таких элементов во многом определяется редокс-системой, используемой в устройстве. Химическая структура металло-комплекса, на основе которого была создана наиболее успешная редокс-система, показана на Рисунке 1а ($\text{Co}(\text{bpy})_3$). Одним из основных параметров, контролирующих напряжение холостого хода такого элемента, является редокс-потенциал редокс-системы. Понижение последнего может увеличивать напряжение холостого хода, что в свою очередь может быть одним из способов увеличения эффективности солнечного элемента. Редокс-потенциал системы может быть изменен с помощью модификации лигандного окружения металла. Было проведено квантово-химическое исследование влияния модификации лигандного окружения комплекса на его редокс-потенциал и заключили, что наиболее перспективным является металло-комплекс, к лигандам которого добавлены циано-группы (Рисунок 1б - $\text{Co}(\text{bpyCN})_3$) [1]. Согласно электрохимическим экспериментам редокс-уровень $\text{Co}(\text{bpyCN})_3$ на 0.3eV ниже редокс-уровня $\text{Co}(\text{bpy})_3$. Образцы электрохимических солнечных элементов с использованием обоих комплексов были собраны и исследованы. Образцы с использованием нового комплекса показали более высокое напряжение холостого хода.

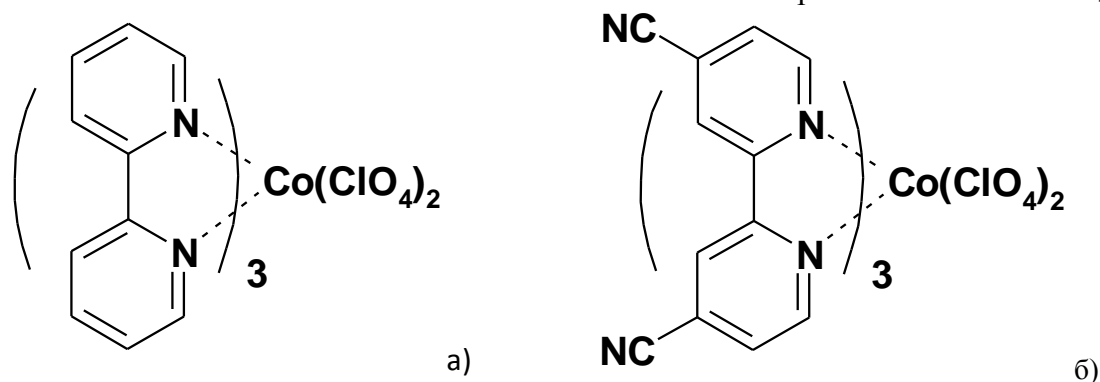


Рисунок 1: Химическая структура исследуемых комплексов

Литература

1. Нечаев М.С. и Паращук Д.Ю. Квантово-химическое исследование новых редокс-медиаторов на основе комплексов меди и кобальта для фотоэлектрохимических солнечных батарей. Вестник МГУ.

Геополимерное вяжущее на основе перлитового сырья

Чижов Р.В., Кожухова Н.И.

Студент, аспирант

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
Белгород, Россия

E-mail: Rastis-lav@yandex.ru

В настоящее время цементная промышленность является основным поставщиком сырья для производства строительных материалов, но в тоже время, данное производство является наиболее энергоемким и менее экологичным. При производстве цементного клинкера и непосредственно самого цемента в атмосферу выбрасывается большое количество углекислого газа, а также вредных примесей, что отрицательно влияет на экологическое состояние планеты.

При производстве геополимерных материалов не требуется большого расхода энергии. В отличие от портландцемента геополимеры отличаются простотой производства. При этом выбросы CO_2 в окружающую среду минимальны. Твердение происходит при относительной низкой температуре.

В ходе данной работы был проведен эксперимент с целью определения пригодности перлитовой породы в качестве сырьевого материала для получения геополимерного вяжущего. Исходя из ранее проведенных исследований в данном направлении [1], в рамках данной работы в качестве основных факторов, влияющих на твердение и формирование структуры геополимера, были выбраны: молярное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, концентрация щелочного активатора, дисперсность алюмосиликатного компонента. На рисунках 1, 2 представлены данные, полученные на экспериментальных образцах в возрасте 21 суток.

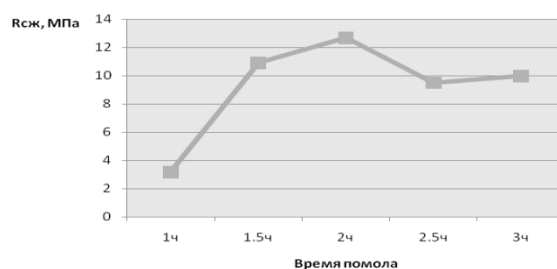


Рис. 1. Зависимость прочности от времени помолы

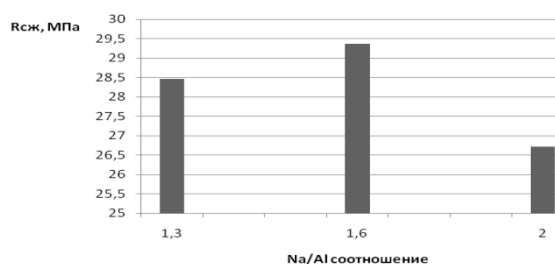


Рис. 2. Зависимость прочности от молярного соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Анализируя полученные данные (рис.1, 2) можно сказать, что увеличение дисперсности перлита способствует повышению прочностных показателей образцов геополимерного камня. Наиболее оптимальное соотношение Na/Al компонента находится в пределах 1,3–1,6, что обеспечивает наиболее высокие значения прочности экспериментальных образцов.

Литература

1 Глуховский В.Д. Избранные труды. – К.: Будівельник, 1992. – 208 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке рамках Гранта Президента РФ МК–6170.2013.8

Исследование влияния концентрации нитрата иттрия на порошки $Y(OH)CO_3$

Чувашова Ирина Геннадьевна

Студентка

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: irina.chuvashova@gmail.com

Монодисперсные коллоидные частицы контролируемой формы и размера находят широкое применение при создании оптических и магнитных материалов. В последнее время стабильные суспензии монодисперсных частиц используются в таких областях, как адресная доставка лекарств и нанесение биологических меток. На данный момент существует много различных подходов к синтезу монодисперсных коллоидных частиц, наиболее перспективный из них связан с использованием методик гомогенного осаждения для частиц неорганических веществ и техники эмульсионной полимеризации для полимерных материалов.

Основной целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации исходных реагентов (раствора нитрата иттрия) на мезоструктуру монодисперсных порошков гидроксокарбонатов иттрия $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, характеризующиеся частицами сферической формы и получаемых в ходе медленного гидролиза в присутствии мочевины при микроволновом воздействии.

В ходе настоящей работы было проведено детальное исследование влияния мольного избытка концентрации ионов Y^{3+} в исходном растворе на мезоструктуру монодисперсных порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, с помощью методов малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), растровой электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота.

Комплексный анализ полученных данных позволил установить существенное влияние концентрации водных растворов нитрата иттрия как на процессы формирования и роста первичных зародышей, так и их агрегации. Показана возможность направленного формирования микроморфологии синтезируемых порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ с частицами заданного размера в диапазоне 50-500 нм.

Влияние топологии фазы нанодисперсного металлического наполнителя на электрофизические свойства гибкоцепных полимеров

Чудовец Ярослава Борисовна

магистрант

Ровенский государственный гуманитарный университет,

физико-технологический факультет, Ровно, Украина

E-mail: ya.slava.1@mail.ru

Прогресс в радиоэлектронике, электротехнике, приборостроении обусловлен использованием новых гетерогенных полимерных систем (ГПС), которые содержат ингредиенты в виде нанодисперсных металлических наполнителей. При этом следует отметить, что сейчас не существует моделей, которые адекватны структуре ГПС, позволяющих рассчитать их электрофизические свойства. Характерно, что отсутствие структуроупорядочений в полимерной матрице, а также хаотическое распределение в ней нанодисперсных частиц металла не позволяет учитывать взаимосвязь между структурой и свойством материала. Нуждаются в описании и анализе механизмы переноса электрона в зоне контакта металл-полимер с учетом его типа проводимости. Соответственно, цель исследования – построение модели хаотической структуры полистирола (ПС), содержащего нанодисперсные порошки меди и разработка основ направленного регулирования эффективной электропроводности композитов в области слабых электрических полей при $\bar{A} = const$. В процессе проведенных исследований установлено, что:

под действием внешнего постоянного электрического поля в ГПС происходит его перераспределение в зависимости от топологии фазы наполнителя и расстояния от частицы нанодисперсного металла;

существуют необходимые и достаточные условия прохождения электрона в зазоре между частицами наполнителя;

электроны металла участвуют в формировании электронно-ионной проводимости ГПС;

максвелловская релаксация доминирует в процессе электропроводности материала;

при содержании наполнителя более критического ($\varphi_{\text{ср}}$) происходит формирование упорядоченной структуры частиц наполнителя с максимальной величиной ($k = 0,74$) их коэффициента упаковки.

Анализ электрических явлений в контакте дисперсный металл-полимер (диэлектрик) показал, что при $\varphi < \varphi_{\text{ср}}$ (где φ – содержание металлического наполнителя) ГПС представляет собой неупорядоченную систему, электропроводность которой нелинейно зависит от расстояния между частицами, толщины эффективного граничного слоя, возникающего на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Комбинируя значения этих параметров можно направленно влиять на характер и величину электропроводности ГПС. В зависимости от величины φ омический контакт, обладая двухсторонней проводимостью, вырождается в доминирующую электронную проводимость, описываемую законом Ома. Рассмотрена схема образования омического контакта между ПС и нанодисперсной медью, когда влияние диэлектрической плёнки в виде граничного слоя на электронную проводимость системы будет минимальным.

Результаты работы можно использовать для прогнозирования механизма эффективной электропроводности ГПС, структурообразований композитов, получения материалов твёрдотельной электроники.

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Колупаеву Б.С. за обсуждение полученных результатов

Синтез наночастиц диоксида кремния в водной суспензии

Шайнурова А.Р., Аминова Н.А.

Магистр, к.х.н., доцент

*ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет,
химический факультет, Уфа, Россия*

E-mail: selestia_777@mail.ru, amineva1950@yahoo.com

Наночастицы оксида кремния в настоящее время широко используются в современной медицине в качестве средства доставки лекарств. Для системы дисперсных частиц SiO_2 в водной среде важно не только получить частицы в наноразмерном диапазоне, но также сохранить их в течение длительного времени, так как для наночастиц характерны процессы укрупнения. В связи с этим важно разработать методику позволяющую получать устойчивые дисперсии наночастиц SiO_2 . Целью настоящей работы является получение наночастиц SiO_2 и выявление условий синтеза приводящих к образованию дисперсий устойчивых во времени. Было выявлено влияние концентрации аммиака, воды и неорганического растворителя на размер частиц диоксида кремния, образующегося.

Синтез наночастиц SiO_2 по методу Штобера [1] осуществляли при 45°C в водно-спиртовой среде из тетраэтилсилана (ТЭОС). Варьированием содержания ТЭОС, аммиака, спирта и воды, а также температуры, продолжительности процесса нагрева были установлены условия, приводящие к образованию дисперсии частиц SiO_2 . Анализом распределения частиц по размерам на лазерном анализаторе Shimadzu SALD-7101 в режиме реального времени была установлена возможность образования наночастиц SiO_2 . Через определенные промежутки времени для каждого рассматриваемого состава брали по 1 мл пробы и анализировали распределение частиц SiO_2 по размерам.

1 мин	38-131 мкм
10 мин	47-131 мкм
30 мин	58-107 мкм
60 мин	6-87 мкм
120 мин	10-119 нм
2-е суток	28-220 нм

Была выявлена тенденция увеличения размеров частиц при увеличении содержания аммиака, и уменьшения размеров частиц при увеличении содержания спирта в реакционной массе. Было также выявлено, что на ранних этапах очень быстро образуются частицы микронных размеров - агломераты (см. таблицу) Через некоторое время эти агломераты распадаются на более мелкие образования, через два часа в системе появляются устойчивые во времени наночастицы SiO_2 .

Наблюдаемая нами тенденция изменения размера частиц диоксида кремния в суспензии хорошо совпадает с результатами работы [1], полученными при изучении размеров твердых частиц диоксида кремния.

Литература

1. W. Stober, A. Fink, E.J. Bohn // J. Colloid Interface Sci. 26, 62, 1968.
2. Масалов В.М., Сухина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур. // Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 6.

Высокотемпературное окисление массивных титановых заготовок с применением подхода окислительного конструирования

Шашкеев К.А., Виноградов Д.Н., Ковалев И.А.

*Старший научный сотрудник, кандидат химических наук
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: shashkon@yandex.ru

Предложенный в работе [1] подход к получению керамических изделий – окислительное конструирование – позволяет получать изделия практически любой конфигурации. Суть подхода заключается в предварительном формировании из металла преформы с последующим ее окислением с целью получения керамического изделия. Подход был опробован на таких металлах, как железо, титан, никель, медь. При этом возможно как получение цельного керамического материала, так и композиционного материала, состоящего из металлической основы с керамическим покрытием [2]. При изучении синтезированных композиционных материалов, получаемых высокотемпературным окислением титана на воздухе, был установлен ряд кинетических и структурных особенностей, не описанных в литературе ранее [3, 4].

Для объяснения выявленных кинетических особенностей была предложена модель высокотемпературного окисления массивных титановых преформ учитывающая наряду с участие в процессе окисления приповерхностных слоев металлической основы влияние металла, диффундирующего из объема. Движение титана происходит вследствие различия химического потенциала в объеме образца и на поверхности.

Для подтверждения предложенной модели была исследована газовая проницаемость получаемых на металлической основе керамических покрытий. Было показано, что при окислении свыше двух суток диффузия кислорода через образующийся керамический слой не может являться лимитирующей стадией процесса окисления. Кислород диффундирует через образующийся слой оксида в молекулярном виде по Кнудсеновскому механизму.

Полученные результаты позволяют предположить, что причиной замедления скорости окисления на экспоненциальном участке являются структурные изменения в металлической преформе. Проведенные комплексные исследования показали важную роль азота в диффузионных процессах, протекающих в металлической преформе при окислении на воздухе. Газонасыщенный слой на поверхности металлической преформы представляет собой ряд твердых растворов внедрения кислорода, азота и углерода в титане. Показано опережающее, по сравнению с кислородом, проникновение азота вглубь образца. Общее количество поглощенных металлической преформой газов, сконцентрированных в основном в приповерхностных слоях, не превышает 1 масс %.

Литература

1. Shustorovich E., Solntsev K.A., Shustorovich V. Monolithic Metal Oxide Thin-Wall Substrates with Clothed and Open Sells: Optimal Designs by Theoretical Modeling and Experiment. SAE Paper 2001-01-0931. Proc. SAE Congress. 5-8 March 2001, Detroit, USA

2. Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Стецовский А.П. Механизм окисления титана на экспоненциальной стадии процесса окислительного конструирования тонкостенной керамики // Доклады Академии наук, 2008, т. 422, № 5, с. 267 -270.

3. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ // Неорганические материалы, 2010, т. 46, №2, с. 217-222.

4. Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шашкеев К.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Исследование фазовых изменений массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. 2011. № 6. С.59-64.

Фотокаталитическая активность стабильных водных золей диоксида церия и твердых растворов на его основе

Шекунова Таусия Олеговна

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: tasiok@mail.ru

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности. В частности, будучи широкозонным полупроводником, CeO_2 может быть использован в качестве компонента, поглощающего УФ-излучение в солнцезащитной косметике. Однако к настоящему времени данные о фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе являются крайне фрагментарными.

В связи с этим целью нашей работы явилось изучение фотокаталитической активности золей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных цитратом аммония. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать золи диоксида церия и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$), стабилизированные цитратом аммония; 2) исследовать полученные золи различными физико-химическими методами; 3) изучить фотокакаталитическую активность золей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Золь диоксида церия был синтезирован осаждением водным раствором аммиака (3М) из смешанного раствора нитрата церия (III) и лимонной кислоты с концентрацией 0.1М, и мольным соотношении исходных реагентов 1:1. Золи $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) получали аналогичным методом, однако вместо $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ использовали раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ с общей концентрацией 0.05М. Для проведения экспериментов по определению фотокаталитической активности полученные золи промывали и ретиспергировали. Синтезированные золи были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и КР-спектроскопии.

С помощью метода УФ-видимой спектроскопии регистрировали полосу поглощения диоксида церия. ШЗЗ для $\text{CeO}_{2-\gamma}$ составила ~ 3.7 эВ а для $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ – 3.6 эВ, что свидетельствует о малом размере частиц. Согласно данным РФА, все образцы являются однофазными и обладают кристаллической структурой флюорита. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\text{CeO}_{2-\gamma}$ равен 3.3 нм, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ – 2.6 нм. По данным ПЭМ видно, что золь $\text{CeO}_{2-\gamma}$ состоит из слабоагрегированных частиц со средним размером 2.8 нм. Прямое подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. На рамановских спектрах всех образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) помимо основного пика с максимумом в области $452\text{--}456\text{ см}^{-1}$, соответствующего симметричным колебаниям связи $\text{Ce}\text{--}\text{O}(8)$, наблюдаются также уширенные пики в области 550 и 610 см^{-1} , соответствующие образованию кислородных вакансий в диоксиде церия при допировании элементами другой валентности и кислородной нестехиометрии.

В ходе экспериментальной работы были изучены зависимости скорости фотодегradации кристаллического фиолетового от концентрации промытого золя диоксида церия (0.002, 0.005, 0.02М) и температуры (27, 37, 47°C). На основании полученных данных было установлено, что скорость фотодеструкции красителя в золях $\text{CeO}_{2-\gamma}$ достаточно мала (0.02-0.18 %/мин) и примерно на порядок меньше, чем в присутствии контрольного образца TiO_2 . Скорость фотодеструкции кристаллического фиолетового в золях $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.1; 0.15; 0.2$) также незначительна и составляет ~ 0.03 %/мин.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать вывод о низкой фотокаталитической активности золей $\text{CeO}_{2-\gamma}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных цитратом аммония, по сравнению с TiO_2 .

Синтез и изучение свойств слоистых перовскитоподобных ферритов и твердых растворов неизовалентного катионного замещения $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$

Шилова А.В., Числова И. В

*Студентка 2 курса магистратуры
Санкт-Петербургский государственный университет
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: anastasyashilova@gmail.com*

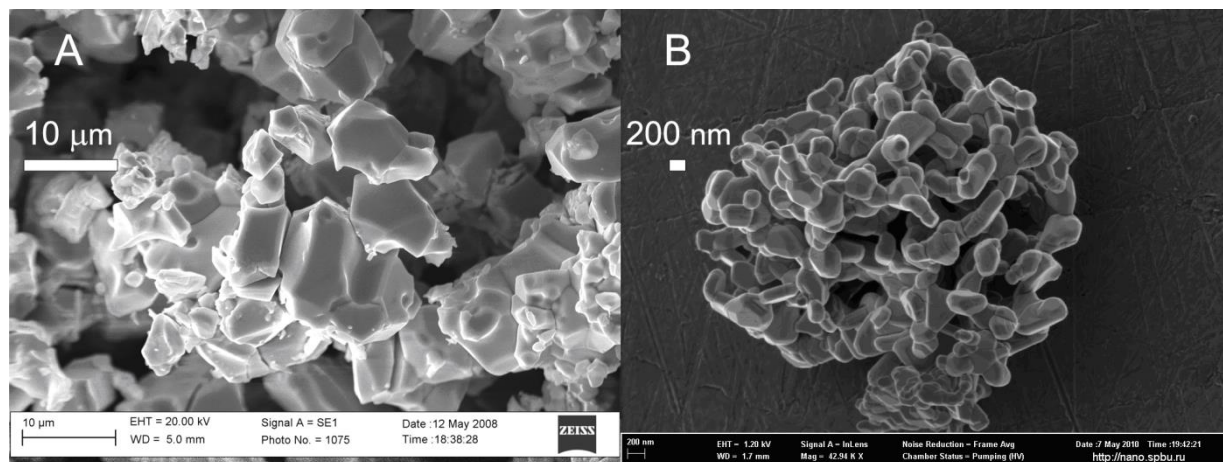
Одним из наиболее перспективных классов материалов являются материалы на основе перовскитоподобных слоистых оксидов. Эти оксиды обладают комплексом уникальных электрофизических свойств, таких как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнето-сопротивление, каталитическая активность.

Основными целями работы являлись синтез поликристаллических твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ с помощью высокотемпературной керамической технологии и золь-гель методом, а также исследование неизовалентного катионного замещения $Gd \rightarrow Sr$ и изменение степени окисления железа в образцах $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ с помощью мессбауэровской спектроскопии

Твердые растворы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ ($x \leq 0,3$) были синтезированы при атмосферном давлении воздуха с помощью метода изотермического «отжига-заковки» при температуре $1400^\circ C$ в интервале 48-78 часов. С помощью рентгенофазового анализа была подтверждена однофазность полученных образцов и установлена область существования твердых растворов.

Мессбауэровские спектры твердых растворов существенно отличаются от спектра соединения $Gd_2SrFe_2O_7$, хотя для всех характерна тонкая магнитоупорядоченная структура. При небольшом содержании Sr атомы железа также, как и в оксиде $Gd_2SrFe_2O_7$, находятся в одном состоянии Fe^{+3} , но в двух полях различной симметрии. Последнее может быть связано с появлением кислородных вакансий. При возрастании концентрации Sr в растворе наблюдается понижение симметрии кислородного окружения атомов железа и появляется третий тип атомов железа - Fe^{+4} .

Одной из задач работы являлось снижение температуры и времени синтеза с использованием золь-гель технологии и получение субмикроструктурных образцов. Синтез твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ проводили при атмосферном давлении воздуха с использованием цитрат-нитратной методики. В результате продемонстрировано уменьшение размеров частиц сложного феррита с 10 мкм, полученного твердофазным высокотемпературным синтезом, до 200 нм, полученного по золь-гель технологии.



Результаты сканирующей электронной микроскопии для $Gd_2SrFe_2O_7$, полученного по а) керамической технологии б) золь-гель технологии

Оптимизация условий получения пленок ВТСП методом химического осаждения из газовой фазы

Шукин Александр Евгеньевич

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aleksandr.shukin@mail.ru

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) 2-го поколения обладают привлекательными свойствами для электроэнергетики и применения в различных магнитных устройствах. Однако высокая стоимость производства (использование термического испарения и других методов в условиях высокого вакуума) не позволяют использовать эти материалы повсеместно. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется разработке более дешевых химических подходов. Одним из перспективных методов является химическое осаждение из газовой фазы (CVD, Chemical vapor deposition), которое отличается использованием более дешевого оборудования и гибкостью в масштабировании. При этом, подбор условий для получения пленок ВТСП с высокими характеристиками является важной технологической задачей, которая решалась в рамках данной работы.

Нами проводилась оптимизация условий получения пленок ВТСП путем изучения влияния различных факторов. В частности, варьировалась природа подложки и архитектура буферных слоев: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{MgO}/\text{NiW}$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{MgO}/\text{NiW}$, $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$. Помимо различных подложек, варьировались температуры нанесения и состав прекурсоров, в качестве которых выступали летучие комплексные соединения β -дикетонатов иттрия (III), бария (II) и меди (II).

В процессе исследования обнаружены зависимости критического тока на образцах от толщины буферного слоя Y_2O_3 , состава прекурсора и температуры нанесения. Нами оптимизированы условия осаждения для каждой архитектуры и получены образцы с высокими характеристиками (I_c до 350 А, $T_c = 87,5$ К и j_c до 2 МА/см²).

Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, сканированием захваченного магнитного поля и изучением вольт-амперных характеристик.

Структурные изменения при сверхпластической деформации сплавов системы Al-Mg-Mn-Cr

Яковцева О.А.¹, Михайловская А.В.²

Студент магистратуры, инженер² к.т.н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Кафедра металловедения цветных металлов, Москва, Россия

E-mail: yakovtseva@mail.ru

Сплав AA5083 имеет удовлетворительные механические свойства, высокую коррозионную стойкость и хорошую технологичность при обработке давлением, является сверхпластичным если получить рекристаллизованное зерно менее 10 мкм. Совместное введение марганца и хрома обеспечивает более мелкозернистую и стабильную при сверхпластической деформации (СПД) структуру. По литературным данным присутствие частиц может сдерживать зернограничное скольжение (ЗГС), которое является основным механизмом деформации для большинства сверхпластичных сплавов. При малом вкладе ЗГС возможен более весомый вклад других механизмов деформации – внутризеренной дислокационной и диффузионной ползучести, из-за чего неизбежно значительное вытягивание зерен, и их деление в процессе деформации. Мнения исследователей о доминирующем механизме СПД разных сплавов расходятся. Цель данной работы – исследование динамики изменения зеренной структуры в процессе СПД и определение вклада ЗГС в общее удлинение при сверхпластической деформации сплавов, содержащих дисперсные частицы фаз Al₆Mn или Al₆(Mn,Cr).

Исследованы микроструктура и показатели сверхпластичности сплавов Al–4,9 % Mg–0,6 % Mn и Al–4,9 % Mg–0,6 % Mn–0,25 % Cr. Добавка 0,25 % Cr обеспечивает более мелкое зерно после 20 мин отжига при 550 °С. Средний размер исходного рекристаллизованного зерна в сплаве с хромом 8 мкм, что в два раза меньше, чем в сплаве без хрома. После 100% СПД среднее значение размера зерна в сплаве без хрома увеличивается до 22 мкм, а в сплаве с хромом – до 15 мкм.

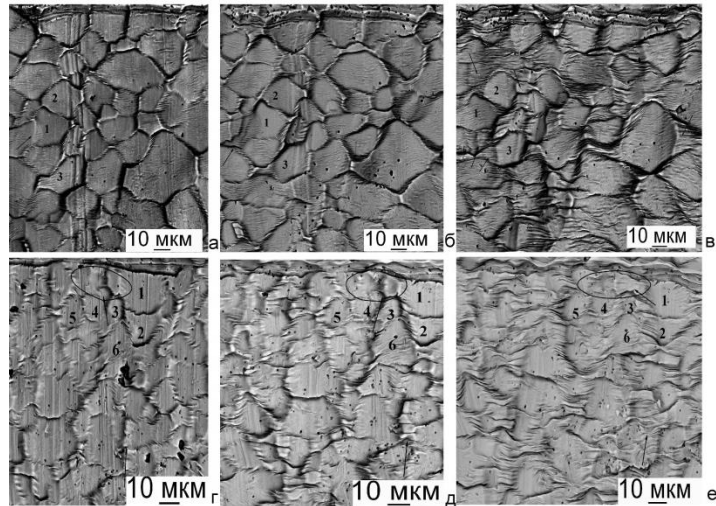


Рис.1. Изменение рельефа поверхности сплава М (а,б,в) и С (г,д,е) во время сверхпластической деформации со скоростью 10^{-3} с^{-1} при $T = 550^\circ\text{C}$ после истинной деформации равной 0,14 (а,г), 0,36 (б,д) и 0,8(в,е)

Показано, что в процессе СПД на поверхности образцов образуются ориентированные вдоль оси деформации складчатые зоны - в сплаве с хромом в «мантии» зерна, а в сплаве без хрома на всей поверхности зерен. В деформированных образцах наблюдали вытягивание зерен, смещение царапин по границам зерен и развороты зерен (рис. 1). При увеличении истинной деформации с 0,14 до 0,8 вклад зернограничного скольжения, оцененный по смещению маркерных царапин, уменьшается с 26 до 5% в сплаве с марганцем, и с 14 до 2,5% в сплаве с хромом и марганцем.

Исследование влияния ультразвуковой обработки на формирование гидратированного диоксида циркония с использованием методов малоуглового рассеяния
Япрынцев Алексей Дмитриевич

Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: yaprynsev@mail.ru

Использование подходов «мягкой химии» позволяет получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана не только с возможностью варьирования условий проведения синтеза (таких как температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), но и использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка.

Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является установление особенностей формирования гидратированного диоксида циркония в условиях мощного ультразвукового воздействия, а также изучение процессов его термического разложения.

В рамках работы были решены следующие задачи:

Осаждение гидратированного диоксида циркония из различных прекурсоров при различных рН среды, как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;

Термическая обработка полученных ксерогелей;

Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;

Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методом МУРР (SAXS) и МУРН (SANS).

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при осаждении гелей гидратированного диоксида циркония из водного раствора нитрата цирконила приводит к уменьшению количества сорбируемых ионов в гелях ZrO_2 . Удельная площадь поверхности ксерогелей гидратированного диоксида циркония, полученных в условиях ультразвуковой обработки, значительно превышает аналогичную характеристику контрольных образцов, в особенности в области низких рН среды. Ультразвуковое воздействие способствует увеличению доли метастабильной тетрагональной модификации в продуктах термолиза ксерогелей диоксида циркония, осажденных при значениях рН 5 и 7, что, по-видимому, связано с эффектом размерной стабилизации $t-ZrO_2$.

Установлено, что из всех образцов $ZrO_2 \cdot nH_2O$, образцы, полученные из пропоксида циркония под действием ультразвуковой обработки, обладают наиболее структурированной поверхностью. Значения их фрактальной размерности, полученные из данных МУРН, составляют 2.9–3.0, а удельная площадь поверхности достигает значения 250 м²/г.

Отметим также, что использование ультразвуковой обработки, независимо от условий синтеза $ZrO_2 \cdot nH_2O$, приводило к увеличению его удельной площади поверхности, особенно для образцов гидратированного диоксида циркония, полученного в кислых средах.