

Изучение состава, морфологии и магнитных свойств частиц гексаферрита стронция, полученных методом кристаллизации стёкол



Бу Чжэ¹, Вэй Хаочэнь¹, Горбачев Е.А.¹, Козлякова Е.С.², Трусов Л.А.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹ *Университет МГУ-ППИ, факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: buzhe216@gmail.com

Магнитные материалы с высокой коэрцитивной силой находят широкое применение в современной науке и технике. Они используются для изготовления разнообразных постоянных магнитов (например, электродвигателей и электрогенераторов), а также их применяют для экранирования, детектирования и преобразования высокочастотного электромагнитного излучения. Широким классом соединений, состоящих из доступных элементов и обладающих высокой химической и термической стабильностью, являются ферриты, то есть материалы на основе оксида железа (III). Среди ферритов высокие значения коэрцитивной силы в широком интервале температур проявляют так называемые гексаферриты М-типа с общей химической формулой $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$, где $\text{A} = \text{Ba}$ или Sr . Магнитные свойства таких ферритов можно регулировать, проводя замещение ионов железа в структуре. Известно, что для крупных однодоменных частиц (диаметром 500 – 1000 нм), замещенных алюминием, коэрцитивная сила может возрасти от 6 до 36 кЭ. Наночастицы магнитотвёрдых ферритов интересны для магнитной записи информации, для поглощения миллиметрового излучения, для изготовления магнитных жидкостей, нанокмозитов и наноустройств. В то же время, получение замещённых наночастиц гексаферритов является непростой задачей.

Одним из перспективных методов получения наночастиц гексаферритов является кристаллизация оксидных стёкол [1]. В данной работе этим методом были получены наночастицы гексаферрита стронция, замещённого алюминием. Быстрой закалкой расплава были приготовлены стёкла составов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19} \times n\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $x = 2$ (Al2) и $x = 4$ (Al4). Путём отжига стёкол при 700 – 950 °С в них были получены магнитные частицы. Обработкой образцов 3% раствором HCl частицы выделены в виде порошков.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при температурах выше 700 °С в стеклах кристаллизуются частицы гексаферрита стронция, замещённые алюминием. С увеличением температуры отжига коэрцитивная сила образца Al2 увеличивается, достигая 10.3 кЭ после отжига при 950 °С. Для состава Al4 коэрцитивная сила наночастиц проходит через максимум, достигая 6.8 кЭ при $T_{\text{отжига}} = 800$ °С. Анализ уширений пиков на дифрактограммах показал, что частицы гексаферрита имеют пластинчатую форму. Размеры частиц увеличиваются с ростом температуры отжига от 40 нм × 10 нм (при 700 °С) и до 165 нм × 120 нм (при 950 °С). Химический состав частиц исследован методом АЭС-ИСП, установлено, что содержание алюминия в образцах проходит через максимум с увеличением температуры синтеза и не достигает номинального. Показано, что оценка содержания алюминия по правилу Вегарда не является достоверной. Максимальная степень замещения железа на алюминий в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ составляет $x = 1.8$ для образца Al2 и $x = 2.8$ для образца Al4.

Литература

1. Shirk B. T., Buessem W. R. Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass // J. Am. Ceram. Soc. 1970. № 4 (53). С. 192–196.

Сравнительное изучение образования феррогранатов РЗЭ (RE=Lu, Tm, Eu)

Ду Синь, Нигаард Р.Р., Кауль А.Р.

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне

факультет наук о материалах

E-mail: 1120200075@smbu.edu.cn

В последние годы ферриты со структурой граната, вновь привлекают к себе повышенное внимание, на сей раз как перспективные материалы для создания устройств спинтроники и магноники. Хотя данные соединения были впервые синтезированы еще в середине прошлого столетия, задача разработки методов синтеза однофазных феррогранатов до сих пор актуальна. В данной работе ряда феррогранатов РЗЭ исследованы закономерности нитрат-цитратного синтеза с последующими квази-изотермическими отжигами исходно аморфных прекурсоров в интервале 800-1100°C, чередующимися с промежуточными охлаждениями в поле постоянного магнита (Рис.1а). Если образец, подвергающийся ТГА, содержит магнитную фазу, то ниже $T_{\text{Кюри}}$ он начинает сильно втягиваться в магнитное поле, при этом на кривой ТГА наблюдается существенное уменьшение веса (Рис.1б). Этот метод позволяет не только выявить наличие магнитной фазы, но и достаточно точно определить ее температуру Кюри. Таким образом было установлено, что в ряду $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (RE=Eu, Tm, Lu) политермическая кинетика образования гранатов сильно зависит от ионного радиуса РЗЭ и оказывается наиболее заторможенной для лютеция, имеющего наименьшее значение r_i . На Рис.1 видно, что в случае Eu и Tm образование ферромагнитной фазы граната происходит уже при 800°C, тогда как в случае лютеция значительная потеря веса, свидетельствующая об образовании фазы граната, наблюдается лишь после отжига при 900°C. Установленный факт объясняется нами тем, что для РЗЭ конца ряда, в особенности для Lu, в состоянии наночастиц характерно образование гексагональной фазы $h\text{-REFeO}_3$, которая по типу координационных полиэдров менее схожа с гранатом, чем перовскитоподобная $o\text{-REFeO}_3$, характерная для крупных РЗЭ. Это приводит к энергетическим затруднениям при перестройке кристаллической решетки $h\text{-REFeO}_3$ в решетку граната и, таким образом, к замедлению образования равновесной фазы в этой системе.

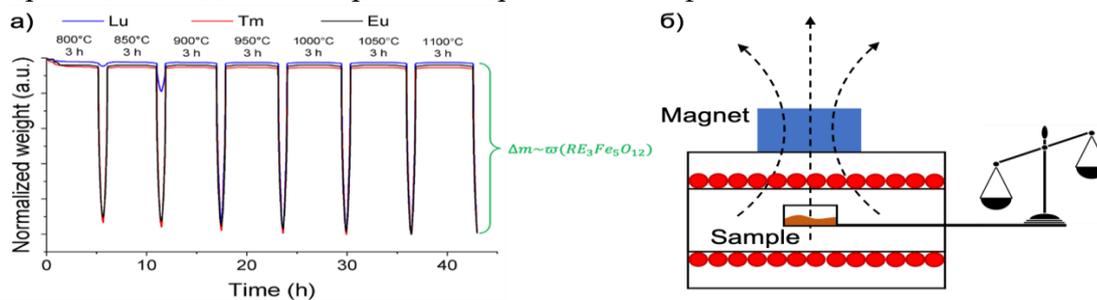


Рис. 1. Изменение веса образцов при охлаждении в магнитном поле после изотермических отжигов (а) и схематический рисунок установки, на которой были получены эти данные (б).

Разработка квази *in situ* метода полуколичественного определения фазового состава с помощью термогравиметрии в магнитном поле на примере системы Fe-Si-O

Ван Ифань¹, Горбачев Е.А.¹

Студент, 4 курс бакалавра

¹Совместный университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне,
факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

E-mail: 3465380647@qq.com

Неразрушающие способы непосредственного мониторинга параметров системы в зависимости от какого-либо воздействия (*in situ*) являются очень информативными. Однако, как правило, такие методы подразумевают использование установок типа мегасаенс, которые являются труднодоступными и дорогими в обслуживании. Поэтому развитие лабораторных методов *in situ* является крайне важной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке феноменологической модели и методологии для реализации квази *in situ* метода полуколичественного определения фазового состава с помощью термогравиметрии в магнитном поле на примере системы Fe-Si-O.

Для достижения этой цели были получены ксерогели номинального состава Fe₂O₃@SiO₂ с содержанием 10, 20, 30, 40 и 50 масс. % Fe₂O₃ методом быстрого гидролиза тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе нитрата железа [1] и проведены термогравиметрический анализ для установления доли Fe₂O₃ в ксерогеле, термогравиметрическое циклирование образца в магнитном поле в зависимости от конечной температуры цикла и времени выдержки при данной температуре, рентгенофазовый анализ наиболее термодинамически равновесного образца.

Была предложена феноменологическая модель и методология эксперимента для описания ТГА кривых в магнитном поле, на основе которых была выполнена обработка и анализ данных. Согласно аппроксимации по разработанной модели полученных ТГА-кривых массовая доля ε-Fe₂O₃ для образца с 10 масс. % Fe₂O₃ увеличивается с температурой отжига от 900 до 1100 °С и уменьшается при длительных изотермических отжигах (более четырех часов) при 1100 °С. Фазовый состав в системе Fe-Si-O сильно зависит от предварительного отжига.

Литература

1. Gorbachev E.A, Trusov L.A., et al. Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of ε-Fe₂O₃ nanoparticles prepared by a rapid sol-gel method // Journal of Materials Chemistry C, 9, 6173-6179.

Молекулярный дизайн и высокопроизводительный скрининг материалов MR-TADF

Чжоу Аовэй

*Студент 1 курса магистратуры
Совместный университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь,
факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай*

Виртуальный скрининг становится революционным инструментом для молекулярных открытий благодаря экспоненциальному росту доступного компьютерного времени и постоянному совершенствованию методов моделирования и машинного обучения[1]. Разработка новых функциональных материалов для OLED является ключевой задачей для достижения высокой энергоэффективности и долговечности устройств. MR-TADF материалы обладают потенциалом революционизировать эту область за счет сочетания металлических радикалов с молекулами TADF, что позволяет значительно улучшить интенсивность флуоресценции и управлять временем её жизни. Цель этого эксперимента - проанализировать и предсказать новые материалы MR-TADF с хорошими свойствами с помощью машинного обучения.

Был проведен высокопроизводительный виртуальный скрининг потенциальных MR-TADF соединений с использованием компьютерного моделирования. Экранинг основывался на расчетах квантово-механических свойств и молекулярной динамики. Из тысяч кандидатов были отобраны наиболее перспективные структуры для синтеза и лабораторного тестирования.

Эксперименты пока находятся на стадии теоретического анализа и еще не дали результатов. Вычислительные инструменты могут стать разрушительным инструментом для молекулярных открытий, многие важные и желательные свойства материалов можно предсказать с помощью моделирования.

Высокопроизводительный виртуальный скрининг сочетает в себе квантово-химические расчеты и методы химической информатики для поиска зацепок в молекулярном пространстве[2-4].

Литература

1. Rafael Gómez-Bombarelli, Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach Rafael
2. Shoichet, B. K. Virtual screening of chemical libraries. *Nature* **432**, 862–865 (2004).
3. Curtarolo, S. et al. The high-throughput highway to computational materials design. *Nature Mater.* **12**, 191–201 (2013).
4. Pyzer-Knapp, E. O., Suh, C., Gómez-Bombarelli, R., Aguilera-Iparraguirre, J. & Aspuru-Guzik, A. What is high-throughput virtual screening? A perspective from organic materials discovery. *Annu. Rev. Mater. Res.* **45**, 195–216 (2015).

Разработка методики функционализации наночастиц феррита кобальта оболочкой на основе оксида кремния с контролируемой толщиной.

Андрюшков С.А.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Университет науки и технологий МИСиС,

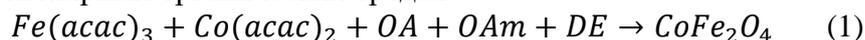
Институт новых материалов, Москва, Россия

E-mail: SergeyAndrushcov@yandex.ru

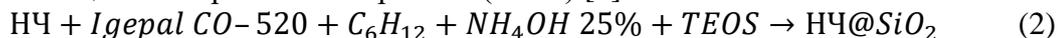
Актуальность темы исследования обусловлена важностью развития такого направления современных исследований, как применение нанотехнологий в медицине. Речь идет о новых методах таргетированного (целевого) воздействия, который повышает эффективность лечения и снижает его токсичность.

Т.к наночастицы (НЧ) феррита кобальта (ФК) имеют сильные магнитные свойства, их применение (и применение агентов на их основе) возможно для таргетированной доставки лекарств, активации гибели клеток, регуляции активности клеточных рецепторов и во многих других биологических процессах [1, 2, 3]. Оболочка из оксида кремния способна увеличить биосовместимость итогового продукта, его стабильность в водных средах и уменьшить токсичность для организма потенциального пациента.

Синтез образцов наночастиц (1) осуществлялся методом термического разложения металлосодержащих прекурсоров в высококипящем растворителе с добавлением поверхностно-активных веществ, обеспечивающих агрегативную стабильность наночастиц в неполярных органических средах.



Покрытие НЧ оболочкой из оксида кремния проводилось методом микроэмульсий (2). После чего полученные частицы отправляли на дальнейшие исследования на просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) [4].



В таблице 1 приведены полученные результаты покрытия НЧ.

Таблица 1. Полученные толщины покрытия при разной количественной загрузке TEOS

	НЧ	НЧ	Igepal CO-520	Гидроксид аммония	TEOS	Толщина покрытия	Диаметр ядра
	мл	мг/мл	г	мл	мл	нм	нм
1	0,5	1	0,25	100	35	11,96	10,08
2	0,5	1	0,25	100	70	11,61	11,05
3	0,5	1	0,25	100	105	19,18	10,32

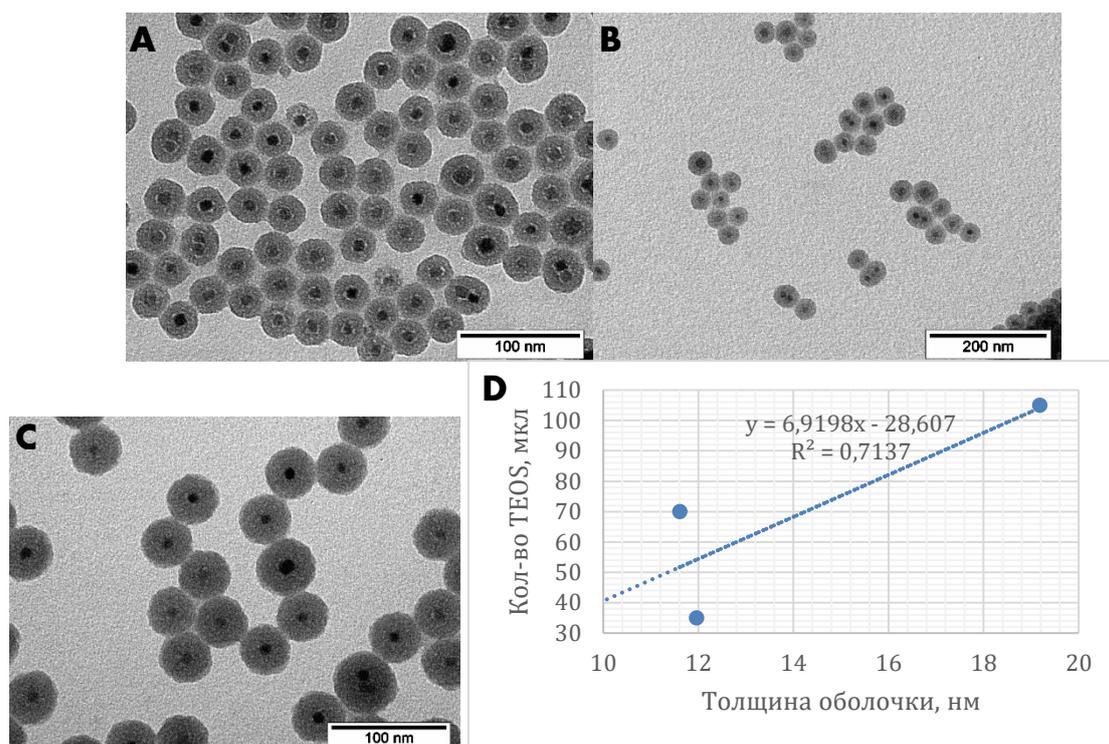


Рис. 1. **А** ПЭМ-изображение НЧ с 35 мкл TEOS; **В** ПЭМ-изображение НЧ с 70 мкл TEOS; **С** ПЭМ-изображение НЧ с 105 мкл TEOS; **Д** График зависимости количества TEOS от толщины оболочки

В дальнейшем планируется получить еще три синтеза НЧ с различными нагрузками TEOS, дабы увеличить количество точек на графике толщины оболочки от количества TEOS, т.к по трем точкам судить об однозначной зависимости параметров сложно. Также рассматривается возможность вторичного покрытия частиц с оболочкой из оксида кремния АРТЭС – для соединения НЧ с доставляемым лекарством.

Данный проект выполнялся как часть научно-исследовательской работы при лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» кафедры физического материаловедения Университета науки и технологий МИСиС.

Литература

1. Iliasov A.R., Nizamov T.R., Naumenko V.A., Garanina A.S., Vodopyanov S.S., Nikitin A.A., Pershina A.G., Chernysheva A.A., Kan Y., Mogilnikov P.S., Metelkina O.N., Schetinin I.V., Savchenko A.G., Majouga A.G., Abakumov M.A. Non-magnetic shell coating of magnetic nanoparticles as key factor of toxicity for cancer cells in a low frequency alternating magnetic field // ScienceDirect, 2021.
2. Nikitin A.A., Prishchepa A.V., Rytov R.A., Chekhonin V.P., Abakumov M.A. Unveiling the Role of the Properties of Magnetic Nanoparticles for Highly Efficient Low-Frequency Magneto-Mechanical Actuation of Biomolecules // ResearchGate, 2023.
3. Magneto-Mechanical Approach in Biomedicine: Benefits, Challenges, and Future Perspectives // ResearchGate, 2022.
4. Ding H.L., Zhang Y.X., Wang S., Xu J.M., Xu S.C., Li G.H. Fe₃O₄@SiO₂ Core /Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core sizes and Shell Thicknesses // ACS Publications, 2012.

Определение химического и фазового состава магнитных частиц, полученных кристаллизацией стёкол $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$

Вэй Хаочэнь, Горбачев Е.А., Трусов Л.А.

Студент, 4 курс специалитета

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, факультет наук о материалах, Китай

E-mail: 1067013063@qq.com

Гексаферриты с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) являются жизненно важным материалом, который широко используется для изготовления постоянных керамических магнитов. Стоит отметить, что производство наночастиц этого материала особенно интересно. Это в основном связано с тем, что гексаферрит является редким материалом, уникальные магнитные свойства которого могут сохраняться при очень небольших размерах частиц, демонстрируя при этом превосходную химическую и термическую стабильность.

Цель данной работы: определить фазовый и химический состав магнитных частиц, которые образуются при кристаллизации стёкол составов $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

Для достижения этой цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Получить стёкла изучаемых составов методом быстрой закалки расплава.
2. Провести изотермическую термообработку стёкол при температурах 700 – 950°C.
3. Выделить магнитные частицы из полученных образцов путём растворения немагнитной матрицы.
4. Изучить выделенные частицы методом порошковой рентгеновской дифракции.
5. Изучить химический состав выделенных частиц методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

В работе получили стёкла двух составов: $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, которые мы для удобства назвали Al2 и Al4, соответственно. Чтобы получить 5 г каждого стекла исходные реагенты взвешивали с точностью 0.1 мг, смешивали в рассчитанных соотношениях и гомогенизировали в агатовой ступке. Приготовленную шихту помещали в платиновый тигель и выдерживали в трубчатой печи при 1400°C в течение 1 ч (скорость нагрева от комнатной до конечной температуры была 10°C/мин). Затем расплав закаливали между вращающимися стальными валами в воду.

Для получения образцов стеклокерамики проводили изотермические отжиги стёкол в трубчатой печи в течение 2 ч при температурах 700 – 950°C.

Для выделения магнитных частиц образцы стеклокерамики перетирали в агатовой ступке. Затем обрабатывали порошки 3% раствором HCl при дополнительном ультразвуковом воздействии. Затем частицы осаждали из раствора с использованием центрифуги, после чего промывали их несколько раз водой и сушили в сушильном шкафу при 80°C. Полученные частицы сильно притягивались к магниту.

Из работы можно сделать следующие выводы:

1. Приготовлены стёкла с составами $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Путём отжига стёкол при 700 – 1200°C в них получены магнитные частицы. Обработкой образцов 3% раствором HCl частицы выделены в виде порошков.
2. Методом порошковой дифракции показано, что выделенные частицы представляют собой гексаферрит стронция. Частицы имеют пластинчатую форму. Размеры частиц увеличиваются с ростом температуры отжига от 40 нм × 10 нм (при 700°C) и до 165 нм × 120 нм (при 950°C).
3. Химический состав частиц исследован методом АЭС-ИСП. Установлено, что содержание алюминия в образцах проходит через максимум с увеличением температуры синтеза и не достигает номинального. Показано, что оценка содержания алюминия по правилу Вегарда не является достоверной. Максимальная степень замещения железа на алюминий в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ составляет $x = 1.8$ для образца Al2 и $x = 2.8$ для образца Al4.

Исследование факторов, связанных с молекулярной структурой и влияющих на FWHM светоизлучающих материалов OLED с системой азот/карбонил, с точки зрения теоретических расчетов

Го Чжипэн

Студент 1 курса магистратуры

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

Краткая аннотация: Полуширина на половине высоты (FWHM) имеет решающее значение для оценки эффективности люминесценции и характеристик OLED-материалов, таких как точность цветопередачи и цветовоспроизведения люминесценции. Целью данного исследования является изучение взаимосвязи между молекулярной структурой материалов с термоактивируемой задержкой флуоресценции (TADF) и характеристиками люминесценции OLED-дисплеев. В качестве основы была взята молекула хинолин[3,2,1-де]антрона (QAO, QAD, DiKTa, далее совместно именуемая QAO) [1], представляющая собой систему азот/карбонил, для модификации которой применялись различные стратегии дизайна молекул, а влияние различных стратегий дизайна молекул на FWHM анализировалось по люминесцентным свойствам полученных молекул.

Актуальность: Развитие OLED технологий требует создания новых органических молекул для улучшения светоизлучающих характеристик, особенно для синего света, что повысит эффективность, яркость, срок службы и стабильность дисплеев [2].

Методы: На основе теоретических расчетов на квантовом уровне в данной работе обобщены и проанализированы соответствующие структурные параметры и оптические свойства молекул TADF, полученных при различных стратегиях молекулярного дизайна, получены некоторые стратегии молекулярного дизайна с меньшими значениями FWHM и высокой эффективностью излучения синего света, а также разработаны новые молекулы синих OLED с превосходными характеристиками в соответствии с этим.

Результаты на сегодняшний день: В общей сложности шесть молекул были разработаны на основе стратегий дизайна, описанных для существующих молекул, конфигурации основного состояния этих шести молекул были оптимизированы с помощью теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP/6-31 G(d,p), а возбужденные состояния были рассчитаны с помощью время-содержащего наводнения плотности (TDDFT) на основе этой оптимизации. Путем сравнения и анализа соответствующих результирующих данных была получена молекулы p-2tBDQAO, 1-tBDQAO, PCZQAO, MBCZQAO с лучшими теоретически предсказанными свойствами, синим излучением и более узкой FWHM, чем у QAO (рис. 1).

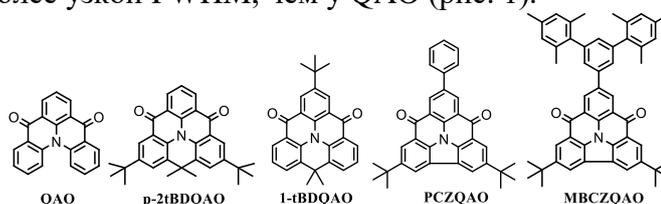


Рис.1 Структурная формула молекулы

Литература

1. He Y, Cheng N, Xu X, et al. A high efficiency pure organic room temperature phosphorescence polymer PPV derivative for OLED[J]. Organic Electronics, 2019, 64(JAN.): 247-251.
2. MONKMAN A. Why do we still need a stable long lifetime deep blue OLED emitter? [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(18): 20463-20467.

Синтез люминесцентных анионообменных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ

Калюжная Е.Н.

Студентка, 1 курс магистратуры

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

Соединения редкоземельных элементов используются в люминофорах для люминесцентных ламп, светодиодах, плазменных панелях, дисплеях с полевой эмиссией и электронно-лучевых трубках [1]. Также они находят применение в медицинских и биологических исследованиях: композиты с гадолинием используются для МРТ, композит с европием и тербием используются в флуоресцентных термометрах, в медицине как флуоресцентные маркеры, для обнаружения различных соединений и в других областях. Слоистые гидроксиды РЗЭ являются перспективными материалами для различных применений благодаря со своим уникальным структурным характеристикам. Слоистые гидроксиды с анионообменными свойствами могут быть представлены формулой $[RE_2(OH)_5]A \cdot nH_2O$ ($A^- = NO_3^-$ или Cl^- , и т.д.) [2]. Их кристаллическую структуру можно описать как совокупность слоев гидроксида металла, разделенных межслойными областями. Каждый слой состоит из катионов металлов, анионы между слоями лабильны, их легко заменять, поэтому такие соединения могут использоваться для доставки лекарств [3].

Целью данной работы был синтез композитных материалов на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, исследование их анионообменных и люминесцентных свойств. Синтез слоистых гидроксидов проводили с использованием $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, H_2O и $EuCl_3 \cdot 5H_2O$. Методика синтеза состояла из нескольких стадий: гидролиз при нейтральном pH и гидротермальный синтез при $T=120^\circ C$, затем раствором методом интеркарировали ибупрофен. Полученные материалы охарактеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ТГА, люминесцентной спектроскопии. Состав слоистых гидроксохлоридов европия и гидроксонитратов гадолиния, а также состав композитов с ибупрофеном подтвердили методом РФА. Материалы с европием и тербием демонстрируют люминесценцию видимой области, которая значительно усиливается после интеркаляции ибупрофена. Кинетику деинтеркаляции ибупрофена измеряли в условиях, имитирующих физиологические, при pH 7.4 и температуре $37^\circ C$.

Литература

1. Wu, X., Li, J.-G., Li, J., Zhu, Q., Li, X., Sun, X., & Sakka, Y. (2013). Layered rare-earth hydroxide and oxide nanoplates of the Y/Tb/Eu system: phase-controlled processing, structure characterization and color-tunable photoluminescence via selective excitation and efficient energy transfer. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14(1), 015006.
2. Wang, C., Zhang, X., Li, J., Qi, X., Guo, Z., Wei, H., & Chu, H. (2021). Gold Nanoparticles on Nanosheets Derived from Layered Rare-Earth Hydroxides for Catalytic Glycerol-to-Lactic Acid Conversion. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1), 522–530.
3. Lee, B.-I., Jeong, H., Bae, J., & Byeon, S.-H. (2013). A layered polymorph of rare earth hydroxides. *Chemical Communications*, 49(54), 6051.

Влияние La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 на условия их восстановления

Се Байлин

Студентка, 1 курс магистратуры

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь,

факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

E-mail: 1287045001@qq.com

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой состава A_2BO_4 обладают потенциалом для применения в электронных устройствах, магнитных материалах, катализе и др. [1]. Измельчение порошка сложного оксида может изменить морфологию поверхности и размер частиц и вызвать деформационные эффекты. Эти дефекты могут быть использованы в качестве активных центров для переноса электронов, тем самым влияя на восстанавливаемость [2]. Увеличение площади поверхности может также повлиять на условия восстановления.

Целью данной работы являлось изучение влияния помола никелатов с разными РЗЭ на условия их восстановления. Для получения La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 был использован цитратный метод. К водным растворам $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была добавлена лимонная кислота. Потом через час был добавлен пропиленгликоль (1:1 моль с лимонной кислотой). Затем растворы высушивали при температуре 170°C до вязкого состояния. После вязкие растворы были помещены в сушильный шкаф при температуре 250°C до получения ксерогеля. Полученные прекурсоры отжигали при температуре 1100°C в течение 6 часов в муфельной печи для получения La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 . Порошки La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 измельчались в планетарной шаровой мельнице со скоростью 200 об/мин в течение 3 часов. Для измельчения были использованы шары из диоксида циркония диаметром 3 мм, и барабаны из ZrO_2 объемом 50 мл. Помол производился в н-гексане. Отношение массы образца к массе шаров составил 1:14. Каждый час мельница останавливалась для предотвращения перегрева.

Результаты порошковой рентгеновской дифракции показали, что в результате синтеза получились однофазные La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 с тетрагональной структурой $I4/mmm$, помол образцов не привел к фазовым изменениям. Результаты термогравиметрического анализа La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 в токе $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ показали, что полное восстановление La_2NiO_4 после помола уменьшается с 650°C до 600°C , а Nd_2NiO_4 с 600°C до 550°C .

Результаты данной работы показывают влияние помола La_2NiO_4 и Nd_2NiO_4 на начало температуры их полного восстановления. После помола температура уменьшилась на 50°C вне зависимости от природы РЗЭ.

Литература

1. Ohhun Kwon, Sangwook Joo, Sihyuk Choi, Sivaprakash Sengodan and Guntae Kim. Review on exsolution and its driving forces in perovskites.[J] Journal of Physics: Energy. 27 May 2020
2. Ходаков Г.С. Физика измельчения, издательство «Наука» главная редакция, физико-математической литературы, Москва 1972. Р. 182-247

Исследование механизма смачиваемости для создания двухслойного электролита твердооксидных топливных элементов

Сунь Цзэкай, Ли Минмин

Студент, 1 курс магистратуры

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь,

факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

E-mail: 306430054@qq.com

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ/SOFC) – это высокоэффективное и экологически чистое устройство для преобразования энергии, которое способно напрямую преобразовывать химическую энергию, содержащуюся в топливе, в электрическую [1,2]. Основные компоненты твердооксидного топливного элемента включают электролит, анод, катод и соединительные элементы, из которых электролит и катод являются ключевыми материалами, влияющими на производительность элемента [3]. Основные этапы данной работы включают: изготовление двухслойного электролита на основе легированного самарием оксида церия $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) и стабилизированного иттрием оксида циркония 8YSZ (ZrO_2 , легированный 8 мольн.% Y_2O_3); приготовление катодных материалов со структурой перовскита $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3+\delta}$ цитратно-нитратным методом; изготовление катодных материалов со структурой халькопирита $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3+\delta}$ методом ионной пропитки, которая была использована для модификации поверхности катода; и формирование единого элемента с модифицированным катодным материалом и двухслойным электролитом с использованием NiO-SDC в качестве анодного материала.

Основной целью данного эксперимента было приготовление двухслойного электролита SDC/YSZ. Сначала порошок SDC был изготовлен цитратно-нитратным методом, приготовленные порошки SDC прессовали в диски с помощью гидравлического пресса под одноосным радиальным давлением 100 МПа. Затем спрессованные заготовки были подвергнуты предварительному спеканию при 1000 °С в течение 5 ч для получения подложек SDC. Наконец, подложки SDC были подвергнуты обработке кислотным травлением. Конечная суспензия была получена методом помола в шаровой мельнице коммерческого порошка YSZ Toshiba (Япония) с диспергатором. Наконец, двуслойный электролит SDC/YSZ был получен путем нанесения пленки YSZ на поверхность подложки SDC методом спин-коатинга.

Мы взяли подложки SDC, подготовленные в одинаковых условиях, до и после кислотного травления, и провели испытания на смачиваемость. Сравнение показало, что паста YSZ имеет больший угол смачивания и больший объем растекания на подложке SDC после кислотного травления.

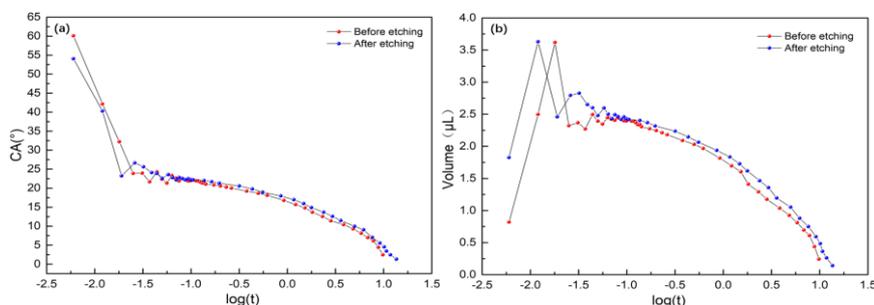


Рис.1 (а) Кривая изменения краевого угла смачивания с течением времени в процессе смачивания; (б) Кривая изменения объема жидкости с течением времени в процессе смачивания.

Наблюдение микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) двуслойного электролита YSZ/SDC.

Мы использовали подложки SDC, полученные при одинаковых условиях подготовки, и варьировали объем суспензии YSZ, используемой для однократного спин-коатинга и совместного спекания после спин-коатинга, и, как видно на рисунке 2, мы можем регулировать толщину слоя YSZ, изменяя объем используемой суспензии.

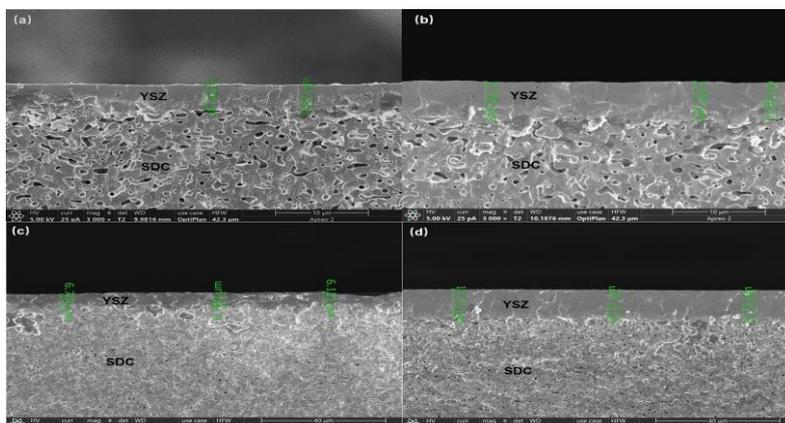


Рис.2 Морфология поперечного сечения двухслойных электролитов SDC/YSZ, приготовленных с использованием различного количества суспензии YSZ. (a) 30 мкл; (b) 50 мкл; (c) 60 мкл; (d) 100 мкл.

Литература

1. Wachsman E. D., Marlowe C. A., Lee K. T. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy [J]. Energy and Environmental Sciences, 2012, 5(2): 5498-5509.
2. Wachsman E.D., Lee K.T., Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. Science 334 (2011) 935-939.
3. Tao S., Irvine J.T.S., Kilner J.A., An Efficient Solid Oxide Fuel Cell Based upon Single-Phase Perovskites. Adv. Mater. 17 (2005) 1734–1737.

Влияние малых добавок Y и Er на микроструктуру и сверхпластичность сплава Ti – 4Al – 3Mo – 1V
Тришина А.Ю.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
кафедра металловедения цветных металлов, Москва, Россия*

E-mail: alena21122002@misis.ru

Титановые сплавы широко используются в автомобилестроении и авиакосмической отраслях. Сплав VT14 системы TiAlMoV перед началом деформации имеет частично рекристаллизованную структуру, что отрицательно влияет на его сверхпластичность при пониженных температурах [1-3]. Способом модификации структуры титановых сплавов перед началом сверхпластической деформации является легирование редкоземельными металлами (РЗМ), такими как Y и Er, которые могут сдерживать рост зерен при высоких температурах обработки сплавов, а также способствовать рекристаллизации [4,5].

Цель работы - изучение влияния малых добавок Y и Er (0,2 масс.%) на параметры микроструктуры сплава Ti-4Al-3Mo-1V и на показатели сверхпластичности. Объекты исследования: титановые сплавы с добавками 0,2 масс. % Y и Er (0,2Y и 0,2Er), а также сплав сравнения без добавок Ti-4Al-3Mo-1V (VT14).

Образцы для исследования были получены методом аргонодуговой плавки в лабораторной вакуумной печи, также подвергались гомогенизационному отжигу в вакууме при 800 °C и отжигу при 950 °C, после чего проводилась закалка в воду. Горячая прокатка проводилась при температуре (750 ± 10) °C области со степенью деформации в 90%. Для определения показателей сверхпластичности проводили испытания на одноосное растяжение с пошаговым снижением скорости деформации от 5×10⁻² до 5×10⁻⁵ с⁻¹, а также с постоянной скоростью деформации на одноосное растяжение до разрушения при скоростях 1×10⁻³ и 2×10⁻⁴ с⁻¹ при температурах 775 °C и 875 °C.

На этапе кристаллизации легирование 0,2 масс. % Y привело к измельчению первичных β-зерен с 670 до 225 мкм. Микроструктура всех горячекатаных сплавов состоит из зерен α и β-фаз, а также в сплавах легированных Y и Er наблюдаются расположенные по границам зерен светлые частицы фаз Y₂O₃ и Er₂O₃. Анализ микроструктуры после отжига горячекатаных образцов сплавов в β области и последующей закалке продемонстрировал уменьшение среднего размера зерна в 3 раза при легировании 0,2 % Y сплава VT14, при этом добавка 0,2 % Er не оказала влияния на размер зерна. Путем анализа показателей сверхпластичности сплавов с РЗМ при температурах 775 °C и 875 °C, было показано, что малые добавки Y и Er не оказывают влияния на удлинение до разрушения, но при этом снижают напряжение течения на начальной стадии деформации, что объяснено формированием более рекристаллизованной и глобулярной структуры перед началом сверхпластической деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №21-79-10380

Литература

1. Zhang K.F., Jiang S.S. Superplastic Forming // Comprehensive Materials Processing. Elsevier, 2014. Vol. 5. 371–392 p.
2. Boyer R., Collings E., W. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys / ed. Rodney Boyer, Gerhard Welsch E.W.C. ASM International, 1994.
3. Peters M., Leyens C. Fabrication of Titanium Alloys // Titan. Titan. Alloy. 2005. P. 245–261.
4. Zhang D. et al. Refining prior-β grains of Ti–6Al–4V alloy through yttrium addition // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 841. P. 1–7.
5. Wu Y. et al. Effects of trace erbium addition on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V-xEr alloys // Metals (Basel). 2019. Vol. 9, № 6.

Влияние условий термообработки на морфологию частиц и магнитные свойства

SrFe₁₂O₁₉, полученного из пористого прекурсора

У Хэньюй, Чэнь Цзянинь, Горбачев Е.А.¹, Трусов Л.А.¹

Студент, 4 курс специалитета

Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь,

факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай

E-mail: 2871759633@qq.com

Магнитные материалы с высокой коэрцитивной силой называются магнитотвёрдыми и играют очень важную роль в современной науке и технике. Они необходимы для производства разнообразных постоянных магнитов (например, для электродвигателей и электрогенераторов), создания устройств магнитной записи информации, а также они применяются для детектирования, преобразования и экранирования высокочастотного электромагнитного излучения. Материалами с высокими магнитными характеристиками являются сплавы, содержащие благородные металлы и редкоземельные элементы, такие как, например, FePt, Nd₂Fe₁₄B или SmCo₅. Однако низкая химическая устойчивость, высокое содержание дорогостоящих металлов, а также высокая электропроводность существенно ограничивают сферу их применения в промышленности и побуждают развивать и исследовать и другие классы магнитотвёрдых материалов [1]. Широким классом соединений, состоящих из доступных элементов и обладающих высокой химической и термической стабильностью, являются ферриты, то есть материалы на основе оксида железа (III). Среди ферритов высокие значения коэрцитивной силы в широком интервале температур проявляют так называемые гексаферриты М-типа с общей химической формулой MFe₁₂O₁₉, где M = Ba или Sr [2].

Для достижения максимальных магнитотвёрдых свойств необходимо получать частицы гексаферрита с размерами менее одного микрона, которые состоят только из одного магнитного домена. Однако образование гексаферритов обычно протекает при очень высоких температурах, что приводит к неконтролируемому росту частиц. А при понижении температуры синтеза твердофазная реакция не протекает полностью, и образцы содержат значительное количество примесей.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния температуры и времени отжига пористого оксидного прекурсора на содержание, морфологию частиц и магнитные свойства гексаферрита стронция. Прекурсоры приготовили цитратно-нитратным методом. Для этого растворы нитратов металлов смешали с лимонной кислотой, нейтрализовали смесь раствором аммиака и выпарили в сушильном шкафу при 300 °С до самопроизвольного сгорания. Полученные прекурсоры отжигали в трубчатой печи при 700 – 1200 °С в течение 2 ч и 12 ч.

Показано, что при температурах ниже 900°С за 2 ч образуется не более 80 масс. % гексаферрита стронция, а при 1200°С – 97 масс. %. Увеличение времени отжига до 12 ч позволяет получить практически однофазный гексаферрит при температурах отжига выше 900°С. Установлено, что размеры частиц увеличиваются с ростом температуры и времени отжига, а для частиц характерна пластинчатая форма. Средние размеры частиц в образцах изменяются от 100 нм × 50 нм до 210 нм × 200 нм. Магнитные измерения показали, что все образцы являются магнитотвёрдыми. Намагниченность насыщения связана с содержанием гексаферрита в образцах и достигает 66 эме/г. Коэрцитивная сила проходит через максимум 6400 Э при температурах отжига 900 и 1000 °С.

Литература

1. Gorbachev E.A. et al. Design of modern magnetic materials with giant coercivity // Russian Chemical Reviews. 2021. Vol. 90, № 10. P. 1287–1329.
2. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Prog Mater Sci. 2012. Vol. 57, № 7. P. 1191–1334.

Топохимическое восстановление $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ при низких температурах

Цай И.¹, Малышев С.А.^{1,2}

Студентка, 1 курс магистратуры

¹Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь, факультет наук о материалах,
Шэньчжэнь, Китай

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

E-mail: 1677495593@qq.com

Развитие современной химической промышленности невозможно без создания гетерогенных катализаторов – материалов, обеспечивающих эффективное протекание важных химических реакций. Как правило, это многокомпонентные металлооксидные композитные материалы, содержащий наночастицы как металлов, так и оксидов.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных металлооксидных катализаторов является восстановление и разложение композитных оксидов переходных элементов со структурами, подобными перовскиту. Эти материалы проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях; они также могут быть использованы при изготовлении газовых датчиков и суперконденсаторов. В то же время в литературе отсутствует систематическое исследование прямого процесса восстановления и разложения композитных оксидов и применения этого метода для направленного синтеза многокомпонентных композитных катализаторов.

Данная работа посвящена изучению механизма частичного восстановления твёрдых растворов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ с помощью газообразного водорода при низких температурах. Продукты такого превращения, как ожидается, будут являться активным катализатором гидрирования CO_2 с образованием полезных C1 продуктов, например, метана и метанола.

Для синтеза сложных никелатов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($x=0$, $x=0,5$ и $x=1$) использовали цитратный метод. С помощью термогравиметрического анализа в атмосфере 5 % H_2/Ar были изучены температурные интервалы частичного восстановления никелатов, а также содержание кислорода в исходных соединениях. Установлено, что при увеличении x значение содержание кислорода уменьшается.

Уточнение структуры промежуточных оксидов методом Ритвельда показало, что при частичном восстановлении $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ образуются фазы $(\text{Nd,Sr})_2\text{NiO}_x$ с дефектной перовскитоподобной структурой. В данных структурах наблюдается частичное упорядочение вакансий в подрешётке кислорода с образованием квадратного окружения никеля.

Методом растровой электронной микроскопии показано, что помимо дефектных перовскитоподобных фаз, при частичном восстановлении $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ также наблюдается образование наночастиц металлического никеля. Данный процесс, по-видимому, сопровождается топахимическим превращением исходных никелатов в дефектные и связан с активацией твердофазной диффузии при деинтеркаляции кислорода.

Удержание жидкости на твердой поверхности

Чжан Синьюэ¹, Ли Минмин¹, Проценко П.В.²

Студентка, 1 курс магистратуры

*¹Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь,
факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай*

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

E-mail: ZXY8252020@outlook.com

Мы сталкиваемся с проблемой удержания жидкости на твердой поверхности в различных областях. В природе это удержание капель дождя или тумана листьями растений, перьями птиц или панцирями насекомых. В технике это окрашивание погружением, нанесение пестицидов и гербицидов, промывка и т.д. Ключевым фактором, позволяющим количественно анализировать эти процессы, является краевой угол смачивания.

Краевой угол смачивания – это угол, образующийся между плоскостью касательной к поверхности раздела газ-жидкость и поверхностью раздела твердое тело-жидкость на линии контакта трех фаз - газа, жидкости и твердого тела, в условиях термодинамического равновесия.

Для определения максимального количества удерживаемой на поверхности жидкости важна концепция гистерезиса краевого угла смачивания. Формирующийся при натекании фронта жидкости на поверхность твердого тела угол называют краевым углом натекания. Угол, формирующийся при отступлении фронта жидкости – углом оттекания.

Таким образом, целью нашей работы было определение максимального объема жидкости, удерживаемого на плоских поверхностях различной формы в зависимости от смачиваемости и угла наклона поверхности.

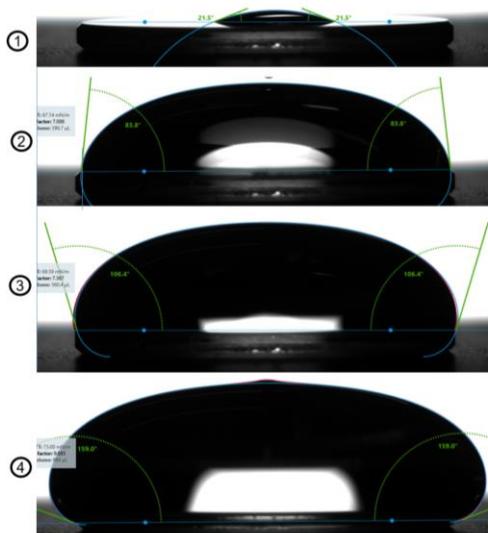
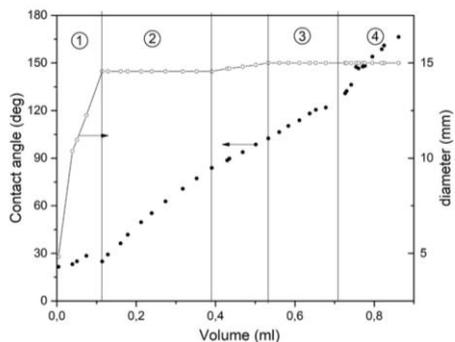
Мы провели тесты и определили количество воды, которая может удерживаться на кварцевой пластине диаметром 25,7 мм, очищенной хромпиком, которое составило $2 \pm 0,2$ грамма. Затем мы обработали новые кварцевые пластины через 1) смешанным раствором гидроксида натрия и этанола, 2) разбавленной азотной кислотой, 3) водой для очистки поверхности. После высыхания поверхности мы наблюдали за углом смачивания водой кварцевых пластин. Мы обнаружили, что на кварцевых пластинах диаметром 19,9 мм разница между начальным углом смачивания и конечным углом смачивания капель воды, который может быть выдержан, составляет 90 градусов. А на кварцевых пластинах диаметром 15 мм – 100 ± 5 градусов.

Мы также протестировали изменение угла смачивания капель воды на прямоугольной пластине из ПТФЭ с длиной стороны 11,8 мм по сравнению с кварцевой пластиной. Разница углов между началом смачивания и концом смачивания составляет около 30 градусов.

С помощью картографирования мы получили зависимости изменения угла смачивания от объема и диаметра капель воды.

Формирование жидкого слоя на горизонтальной подложке

Модельная система вода/кварцевый диск Ø15 мм



На рисунке показано изменение угла смачивания в зависимости от объема и диаметра капли воды на кварцевой пластине диаметром 15 мм.

В дальнейшем в работе будут также проведены испытания угла смачивания на других поверхностях.

Замещенные гексаферриты для нового поколения магнитной записи и беспроводных технологий

Чэнь Цзянин, Трусов Л.А.

Аспирант, 1 год обучения

*Совместный университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне,
факультет наук о материалах, Шэньчжэнь, Китай*

E-mail: chenjn99@gmail.com

Магнитотвёрдые материалы широко используются в промышленности для производства постоянных магнитов различных приложений. Пока научной литературе отсутствуют сведения о получении и, следовательно, систематическом исследовании свойств наноразмерных частиц гексаферритов М-типа, замещенных алюминием, хромом или марганцем. При этом замещение этими катионами должно вызывать контролируемое понижение намагниченности и рост поля анизотропии, что в результате должно приводить к существенному увеличению коэрцитивной силы материала и частоты естественного ферромагнитного резонанса [1,2].

по поводу выполнения исследования соответственно составляет следующие задачи: 1. Разработать методику, которая позволит получать наночастицы замещенного гексаферрита $SrFe_{12-x}M_xO_{19}$ ($M = Al, Cr, Mn$) с высокими степенями замещения ($x > 2$). 2. Изучить влияние условий синтеза (температурный режим и продолжительность термообработки) и степени замещения на процессы формирования гексаферрита, морфологию частиц, магнитные свойства и поглощение микроволнового излучения. 3. Исследовать особенности кристаллической структуры полученных гексаферритов и установить их связь с магнитными свойствами материала.

Синтез гексаферритов можно использовать цитратно-нитратный метод. Возьми $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, нитрат алюминия (марганца, или хрома) карбонат стронция или карбонат кальция в определенных пропорциях, затем нейтрализовать раствор чтобы рН равно 7. Загореться раствор в сушенном шкафу для испарения влаги и получить сырный порошок. Затем все эти прекурсоры будут провести отжиг при разных температурах за разные течения, чтобы найти самые подходящие условия для получения однофазные гексаферриты с наноразмером. Исследование структуры полученного продукты будет через метод РФА. Чтобы найти температуры Кюри ещё необходимо нужен метод ТГА чтобы составлять термогравиметрическую графику. Методы исследования химического состава можно применяться МС-ИСП, XRF так далее.

Из дифрактограммы можно заключать что при отжиг с 700 – 1200 градусов, в продукты составляют примерно 3%- 5% оксид железа, и увеличения температуры отжига и течения отжига приводит к уменьшению состава $\alpha-Fe_2O_3$ и других фаз. По сравнение отношение металлических катионов получаться состава исходных веществ тоже влияет на составе продукты. Магнитные измерения показали, что все образцы являются магнитотвёрдыми. Намагниченность насыщения связана с содержанием гексаферрита в образцах и достигает 66 эме/г. Коэрцитивная сила проходит через максимум 6400 Э при температурах отжига 900 и 1000 °С.

В будущем работа будет продолжаться с попытками синтеза и отжига при различных условиях, а также получением изображений образцов под воздействием сканирующего электронного микроскопа

1. Okube, Maki, et al. "Cation distribution and magnetic structure of M-type $BaTiMnFe_{10}O_{19}$ examined by synchrotron X-ray and neutron studies." *Journal of Applied Crystallography* 49.5 (2016): 1433-1442.
2. Kojima, Norimichi, and Kuniro Tsushima. "Recent progress in magneto-optics and research on its application." *Low Temperature Physics* 28.7 (2002): 480-490.