

**Изучение сорбционных и диффузионных характеристик нанокomпозитов
эпоксидная смола-монтмориллонит**

Авагимова Н.В.

Студентка

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

E-mail: avagimova-natalia@yandex.ru

Порошковые краски на основе эпоксидных смол получили достаточно широкое применение во многих отраслях промышленности как современный и высокоэкологичный продукт для получения качественного и долговечного покрытия. Данные покрытия отличаются хорошими физико-механическими свойствами, высокой химической стойкостью, а также повышенной адгезией и ударной прочностью. Однако их существенным недостатком является ограниченная атмосферостойкость. Поэтому увеличение барьерных свойств эпоксидных покрытий является приоритетной задачей.

Как известно, одним из наиболее эффективных способов изменения физико-химических свойств является модификация полимерных материалов. Установлено, что внедрение в полимерную основу неорганических слоистых структур может значительно снизить проницаемость жидкостей и газов по сравнению с исходным полимером, а также повысить его механические свойства и химическую стабильность.

В данном исследовании в эпоксидную смолу (ЭС) - основу порошковых красок были внедрены наночастицы монтмориллонита (ММТ). ММТ, представитель глинистых минералов из подкласса слоистых силикатов с переменным химическим составом, является одним из наиболее перспективных наполнителей благодаря широкой распространенности в природе, дешевой сырьевой базе, а также уникальным физико-химическим свойствам. Целью настоящей работы является исследование барьерных свойств пленок из нанокomпозитов на основе ЭС, содержащих до 7 мас. % монтмориллонита (ММТ).

Транспортные свойства ЭС-ММТ оценивали путем проведения сорбционных экспериментов и изучения проницаемости мембран в условиях первапарации. Сорбцию исследовали иммерсионным методом при погружения образцов в индивидуальные жидкости. Диффузионную способность нанокomпозитов ЭС-ММТ оценивали путем построения кривые кинетики сорбции/десорбции и расчета эффективных коэффициентов диффузии.

Первапарация проводилась в вакуумном режиме при температуре 50 °С. При первапарации оценивалась проницаемость исследуемых жидкостей через пленку, которая находилась с одной стороны в контакте с данной жидкостью, а пары, проникшие через пленку, удалялись с ее обратной стороны. Толщина исследуемых пленок находилась в пределах 50-100 мкм.

Было установлено, что введение ММТ приводит к изменениям сорбционных и диффузионных характеристик, а также увеличивает барьерные свойства нанокomпозитов ЭС-ММТ.

Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок со структурой перовскита на (001) MgO

Адаменков Александр Анатольевич

студент

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

E-mail: disconnect555@gmail.com

Можно констатировать, что в последние десять лет наблюдался нарастающий научный интерес к материалам на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Значительная его часть связана с созданием сверхпроводящих токонесущих лент слоистой структуры – т.н. ВТСП-лент 2-го поколения. На сегодняшний день коммерческие образцы ВТСП-лент второго поколения, основанные на сверхпроводимости соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R – редкоземельный элемент) не могут конкурировать как с традиционными электротехническими материалами (медные или алюминиевые провода), так и с проводами основанными на сверхпроводимости других соединений (Nb-Ti , Nb_3Sn , Bi -содержащие ВТСП). Высокая цена в первую очередь связана с многослойностью конечной структуры, а также с тем, что некоторые из слоев наносят относительно дорогими методами. Уменьшение количества стадий создания ВТСП-провода второго поколения, а также их удешевление, при сохранении высоких критических характеристик является достойной материаловедческой задачей.

Типичным вариантом ВТСП-провода второго поколения представляет собой слоистую структуру на подложке из текстурированного сплава на основе никеля. Однако металлический никель и легирующие компоненты сплава (W , Cr) термодинамически несовместимы с ВТСП материалами, содержащими медь в высокой степени окисления, что приводит либо к идее использования более инертной подложки (например, из серебра или палладия), либо к идее осаждения промежуточного (буферного) слоя. Проблема выбора оптимального буферного слоя или композиции буферных слоев, а также метода их нанесения и по сей день остается очень актуальной. В практике получения ВТСП-проводов часто применяется структура буферных слоев $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$. В то же время, в литературе нет убедительных доказательств того, что манганит лантана является оптимальным материалом, а исследования других буферных слоев перовскитов LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), выращенных на слое оксида магния практически не велись.

Целью данной работы является исследование особенностей получения тонких пленок в ряду LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 методом МOCVD в качестве буферных слоев для ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, при этом планируется синтезировать как чистые пленки состава LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) так и твердые растворы на их основе.

Эксперименты по осаждению тонких пленок LaMO_3 проводили при фиксированных условиях осаждения: $T = 740^\circ\text{C}$, $p = 10$ мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O_2 10 л/ч. Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) и дифракции обратных электронов (ДОЭ).

Большинство синтезированных пленок состава LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) на подложке из текстурированного никеля, покрытого слоем оксида магния, по данным рентгенофазового анализа, а также дифракции обратных электронов обладают двумя типами ориентации, при этом преимущественным типом является ориентация (001), с примесью (110). Отмечено что параметр псевдокубической ячейки соединений состава $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ изменяется в интервале 3,8-3,9 Å при сохранении высокой текстуры полученных пленок. Использование твердых растворов $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ позволяет получать буферные слои с контролируемым рассогласованием параметров кристаллической решетки материалов буферных слоев и ВТСП.

Получение и исследование тонкопленочных гексагональных ферритов RЗЭ

Акбашев А.Р.

Студент

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

akbashev@inorg.chem.msu.ru

В последние годы большое внимание уделяется получению и исследованию новых материалов со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические вещества, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы находят широкое применение не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в новом, бурно развивающемся направлении - спинтронике. Одними из наиболее известных мультиферроиков являются гексагональные манганиты RЗЭ RMnO_3 , отличающиеся от перовскитов RMnO_3 кристаллической структурой. На сегодняшний день практически нет сообщений о изоструктурных соединениях - гексагональных ферритах RFeO_3 , где также ожидаются магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения.

В данной работе описывается получение тонких пленок методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлоорганических соединений (дипивалоилметанатов металлов) – MOCVD – состава RFeO_3 , где $\text{R} = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}$. Для синтеза гексагональной фазы используется эффект эпитаксиальной стабилизации. Тонкие пленки осаждались на монокристаллические подложки (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, (111) MgO и буфер (0001) ZnO (осажденный на (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$) как наиболее подходящие для эпитаксии исходя из кристаллографических позиций атомов кислорода на их поверхности. По результатам рентгенографических исследований было показано, что гексагональные ферриты RЗЭ растут эпитаксиально подложке в ориентации (001), были определены эпитаксиальные соотношения, а также рассчитаны параметры кристаллической решетки для напряженных и релаксированных пленок. Впервые были получены гексагональные фазы DyFeO_3 , HoFeO_3 и YFeO_3 . В работе также будут исследованы магнитные и сегнетоэлектрические свойства полученных фаз.

Порошково-полимерные технологии в создании новых функциональных композиционных материалов

Акбашева Э.Ф.

магистрант

Башкирский государственный университет, химический факультет,

г. Уфа, Россия

e-mail: disovet2@rambler.ru

При создании функциональных композитов особенно важны природа связующего и активных компонентов, а также условия формования. При формовании функциональных композитов в качестве исходных материалов целесообразно применять порошковые компоненты, в том числе и связующее, т.к. формование из расплава смесей полимера с активными компонентами имеет существенные недостатки, например, расплав при высоких степенях наполнения теряет текучесть, при низких же степенях наполнения текучесть расплава сохраняется, но невозможно достичь необходимой функционализации материала. В связи с этим, использование порошков различных функциональных компонентов с размерами частиц наноуровня при создании композитов очень перспективно, так как, во-первых, высокая дисперсность частиц позволяют обеспечить их равномерное распределение в матрице, за счет чего можно достичь улучшенные физико-механические свойства, во-вторых, высокая степень гомогенизации смеси компонентов облегчает технологический процесс их переработки, в-третьих, комбинируя объемное содержание компонентов, можно создавать композиции с необходимыми магнитными, сорбционными, диэлектрическими и другими специальными свойствами [1].

В качестве одного из компонентов функциональных композитов перспективны порошки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полученные методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ) [2].

Важнейшей характеристикой порошков, получаемых в результате ВТСИ, является их дисперсный состав. Ранее, на основании результатов обычного микроскопического измерения, считалось, что размеры частиц полученного методом ВТСИ порошка ПЭНП находились в пределах 6-30 мкм. Электронная микроскопия дает размеры от 60 до 150 нм, причём данный порошок имеет достаточно высокую удельную поверхность (до 2,2 м²/г). Так как размер частиц порошка ПЭНП имеет масштаб порядка несколько сегментов Куна, следовательно, при ВТСИ ПЭНП происходит не только разрушение надмолекулярной структуры полимера, но и разрыв С-С связей в основной цепи.

Результаты измерения коэффициента водопоглощения и статической ёмкости нанодисперсного порошка ПЭНП по парам гептана равны 12% и 0,26 см³/г, соответственно. Следовательно, поверхностные свойства порошкового ПЭНП более развиты, чем у других материалов на основе полиэтилена.

Таким образом, порошковый ПЭНП с размерами частиц наноуровня можно рекомендовать для применения в качестве связующего при создании новых функциональных композиционных материалов (сорбентов, магнитоластов и др.).

Литература

1. Акбашева Э.Ф., Бабунова М.В. Таблетированные сорбенты на основе смесей порошка целлюлозы, ультрадисперсных полиэтилена и углерода // *Материалы Открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы»* 11-15 октября 2010 г. Уфа: БашГУ, 2010, с.106
2. Ахметханов Р.М., Минскер К.С., Заиков Г.Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии // *Пластические массы*. 2006. № 8. С. 6-9.

Синтез материалов для использования в установках для фотокаталитического разложения воды.

Алексашкин Антон

Студент

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

E-mail: phenix239@gmail.com

Учитывая истощение запасов ископаемого топлива в мире, а также рост загрязнения окружающей среды, энергетические системы, основанные на использовании водорода, привлекают все большее внимание ввиду своей экологической безопасности. Водород является экологически чистым энергоносителем, при сгорании которого образуется лишь вода. Среди не углеводородных методов получения водорода наибольший интерес представляет использование солнечной энергии. Разложение воды с использованием солнечного света на полупроводниковых фотокатализаторах привлекает повышенный интерес исследователей после новаторской работы в области фото-электрохимии Фуджишима и Хонды в 1972 году.

Существует 2 типа фотокатализаторов для ФЭХ разложения воды согласно их конфигурации:

- фотоэлектрохимические ячейки (ФЭЯ)
- порошковые фотокаталитические системы (ПФКС)

В ФЭЯ в разложении воды принимают участие 2 электрода, погруженные в электролит, один из которых облучается светом. В случае же ПФКС каждая частица вещества, являясь фотоэлектродом, выступает и как окислитель, и как восстановитель в реакции разложения. ПФКС по сравнению с ФЭЯ имеют ряд недостатков, такие как необходимость разделения носителей заряда, а также сепарации стехиометрических количеств газов, для предотвращения обратной реакции, но в тоже время подобные системы намного проще и дешевле.

В связи с этим целью данной работы являлось разработка методик синтеза наноматериалов для последующего применения для ФЭХ..

В нашей работе были получены как фотоэлектрохимические ячейки (TiO_2/Ti), так и порошковые фотокаталитические системы на основе диоксида титана и титанатов натрия.

ПФКС синтезированы гидротермальной обработкой аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как в водной среде (образец 1), так и в среде 10 М раствора NaOH (образец 2). Аморфный гель $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был получен осаждением аммиаком ($\text{pH}=11$) из раствора H_2TiCl_6 . Эксперимент по фотокаталитическому разложению воды проводился в вертикальном реакторе, в качестве образца сравнения использовался TiO_2 P25 Degussa.

Скорость выделения водорода составила $\sim 14, 36$ и 10 мкл/мин для образцов 1, 2 и TiO_2 P25 соответственно. Наилучший результат образца 2 связан с его слоистой кристаллической структурой, позволяющей носителям заряда выходить на поверхность частиц.

Для синтеза пленок пористого оксида титана была использована пластина титана. Анодирование титана проводили при постоянном напряжении 60 В. Окисление проводили в 0,25% растворе NH_4F в этиленгликоле при 20°C с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Полученные пленки были подвергнуты гидротермальной кристаллизации в воде при температуре 250°C в течение 2 часов. В результате происходила перекристаллизация исходных трубок. Согласно данным РФА, полученные в результате гидротермальной кристаллизации пленки представляют собой метастабильную модификацию диоксида титана – анатаз.

Комплексы металлов как катализаторы отверждения эпоксидных соединений

Амирова Л.Р.

Студент Химического института им А.М.Бутлерова
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: LyaisanAmirova@mail.ru

Эпоксидные полимеры превосходят многие другие классы синтетических полимеров по совокупности присущих им ценных свойств (высокой адгезии, прочности, химической стойкости). Это делает их незаменимыми в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов и связующих армированных пластиков. Особенно актуально стоит задача создания однокомпонентных эпоксидных композиций при изготовлении изделий из препрегов на основе эпоксидных связующих, например, в авиа-, авто- и судостроении.

Соли и комплексы переходных металлов уже предлагались ранее в качестве катализаторов раскрытия эпоксидного кольца при повышенных температурах. Возможности ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений в качестве латентных отвердителей эпоксидных смол изучены гораздо меньше. Между тем, ионы РЗЭ катализируют различные органические реакции, включая раскрытие эпоксидного цикла. Таким образом, соединения РЗЭ, как активные кислоты Льюиса, могут быть эффективными катализаторами отверждения эпоксидных олигомеров в составе однокомпонентных составов, включая клеи, заливочные составы и препреги.

Оксирановое (эпоксидное) кольцо, содержащее атом кислорода с двумя неподеленными парами электронов, представляет собой основание Льюиса. Оно может вступать во взаимодействие (хотя и слабое) с кислотами Льюиса (например, ионами металлов и их комплексами), имеющими вакантные орбитали, способные акцептировать донорные пары электронов основания. Учитывая, что в трехчленном цикле имеет место значительное напряжение, очевидно, что эта группировка является чрезвычайно реакционноспособной. Соединения металлов могут катализировать раскрытие оксиранового кольца как в молекуле окиси этилена, так и в более сложных молекулах, например, эпоксидных олигомерах. При этом взаимодействие свободного или связанного в комплекс катиона с оксирановым кольцом может поляризовать связь С-О в цикле, катализируя нуклеофильную атаку реакционного центра отвердителя, либо раскрывать цикл с образованием карбкатиона, инициируя полимеризацию эпоксиолигомера. Изучен каталитический эффект солей металлов и их комплексов в реакции раскрытия оксиранового цикла под действием различных нуклеофильных агентов (ROH, H₂O, Br⁻, NO₃⁻ и др.) в разбавленных растворах моноэпоксидов в органических растворителях.

Соли металлов, как правило, плохо растворяются в эпоксидных олигомерах, поэтому основным способом введения ионов металлов в состав эпоксиполимера является использование в качестве лигандов соединений, нереакционноспособных по отношению к эпоксидной группе (ацетилацетон, основание Шиффа и др.), или азотсодержащих отвердителей. Основной целью введения ионов металлов при этом служит регулирование скорости реакции отверждения олигомеров. Это повышает производительность процессов получения покрытий и клеевых соединений. Кроме того, возможно создание однокомпонентных композиций, где соединения металлов служат латентными отвердителями.

Методом ДСК были исследованы системы, состоящие из эпоксидных смол с различными отвердителями (алифатическими и ароматическими аминами и ангидридами кислот), в качестве катализаторов были использованы соли и комплексы металлов, фосфониевые соединения, а также некоторые каликсарены.

Микроармированный на нано- и микроуровне цементофибробетон для дорожного строительства

Бабаев Виктор Борисович, Евтухов Алексей Леонидович

аспирант, студент

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г.Шухова, секция «Наносистемы в строительном материаловедении», Белгород, Россия

E-mail: sphinx-sx@mail.ru

На сегодняшний день в результате разработки новых месторождений полезных ископаемых, увеличения числа крупных комбинатов тяжелой промышленности, и других крупных промышленных объектов – идет активное развитие транспортной сети,

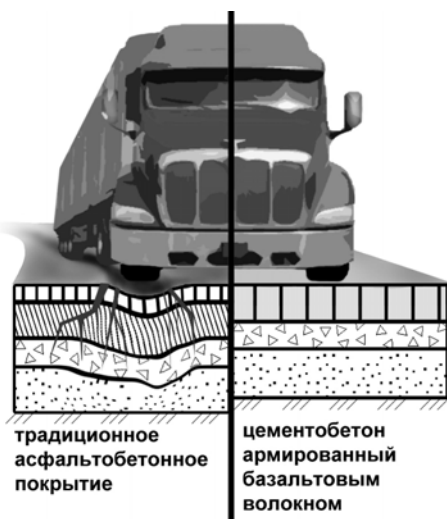


Рис. 1. Образование колеиности

что приводит к увеличению интенсивности и увеличению нагрузок на дорожную одежду. Традиционное покрытие из асфальтобетона поддается накоплению остаточных деформаций, и вследствие интенсивности большегрузной техники на начальной стадии – образуется дефект колеиности, где вышележащие слои основания вытесняют из под себя нижележащие, а в последующей эксплуатации, уже через год происходит полное разрушение традиционной конструкции, что приводит к колоссальным затратам и нарушению работы автомобильной сети.

В связи с этим остро возникла необходимость развития более прочного покрытия способного противостоять воздействию напряжений от накопления остаточных деформаций.

Нами была предложена конструкция дорожной одежды с использованием модифицированного базальтового волокна, с повышенными физико-механическими и эксплуатационными показателями.

Данный проект включает научные исследования и технологию, которые направлены на модификацию фибры, а также на решение основной проблемы разрушения, связанной со способностью материала противостоять образованию трещин. Так как долговечность и работоспособность бетона определяется закономерностями развития в нем микротрещин, то качественным решением проблемы является использовать микроармирование базальтовой фиброй. Которое создаст каркас в структуре материала и будет являться средством торможения микротрещин на напряженных участках. Исследования на растровом микроскопе показали, что на поверхности базальтового волокна образуется кора процессов гидратации цементного камня, что благоприятно сказывается на структуре и сцеплении базальтового волокна внутри композита.

Межремонтные сроки традиционного покрытия автомобильной дороги из асфальтобетона составляют 3-5 лет, на деле, в условиях повышенной интенсивности и нагрузки на дорожную одежду, уже через 1 год происходит разрушение традиционной конструкции, что приводит к колоссальным затратам и нарушению работы автомобильной сети. Тогда как базальтофибробетон обладает значительно лучшими эксплуатационными свойствами, и его межремонтные сроки составляют порядка 25 лет.

Данная работа является первоочередной, в перспективе планируется выход технологии на крупный рынок строительства автомобильных дорог высших категорий, ведомственных автомобильных дорог, автомагистралей и автобанов, строительства взлетно-посадочных полос.

Исследование квантовых точек CdSe в качестве фотосенсибилизаторов для оксидных матриц

Бабынина А.В.

магистр 2 г\о

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

ababynina@mail.ru

Разработка новых фоточувствительных материалов для солнечных батарей представляет большой интерес в связи с развитием альтернативных источников энергии. В качестве сенсибилизатора могут выступать квантовые точки. Объекты обладают высокими коэффициентами экстинкции, устойчивы к фотодеградаци и обладают высокой стабильностью. Соединяя нанокристаллы различных размеров (варьирование длины волны максимального поглощения) в одну структуру, можно получить солнечную батарею, эффективно поглощающую во всей области солнечного спектра.

Цель работы состояла в синтезе нанокристаллов CdSe с узким распределением по размерам, изучении кинетики роста наночастиц в зависимости от температуры синтеза, исследование возможности получения фоточувствительных материалов и солнечных элементов с использованием квантовых точек в качестве фотосенсибилизаторов.

Синтез нанокристаллов CdSe проведен в высококипящем неполярном растворителе. Был исследован температурный интервал от 180⁰ до 240⁰ С. Для исследования процессов роста проведен пробоотбор небольших количеств реакционной смеси. Пробы разбавлялись гексаном и регистрировались спектры поглощения в диапазоне 400-800 нм. Для анализа экспериментальных результатов определялось спектральное положение и оптическая плотность первого максимума поглощения. С использованием литературных калибровок были получены данные о среднем размере наночастиц, их количестве и степени полидисперсности.

Установлены следующие тенденции. Размер наночастиц монотонно увеличивается в ходе синтеза. Размер наночастиц возрастает при увеличении температуры синтеза. Число наночастиц на первом этапе увеличивается, потом в пределах погрешности пробоотбора остается постоянным. Продолжительность этапа (нуклеация), на котором наблюдается увеличение числа наночастиц уменьшается при увеличении температуры синтеза.

Для создания фоточувствительных материалов квантовые точки вводились в полупроводниковую проводящую матрицу. В качестве матрицы использовался ультрадисперсная керамика SnO₂ с размером кристаллитов порядка 10 нм. Использовался CdSe с размером 3.1 нм (длина волны поглощения 560 нм). Изучена фотопроводимость композита “квантовые точки – ультрадисперсная матрица” при возбуждении зеленым светодиодом с длиной волны 550 нм. Показан значительный фотоотклик (изменение проводимости до 10 раз) при изменении мощности подсветки.

Для тестирования прототипа солнечной батареи квантовые точки внедрялись в полупроводниковую матрицу TiO₂ двумя способами: высаживание квантовых точек из раствора на подложку и использование химических реагентов с двумя функциональными группами (например, тиоислот HOOC-R-SH) в качестве линкера. Наблюдается модификация вольт-амперных характеристик для образцов, содержащих различное количество квантовых точек. Большие величины тока короткого замыкания и напряжения холостого хода наблюдается в случае образцов с большим содержанием квантовых точек CdSe. При накапывании квантовых точек значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода превосходят аналогичные величины у образцов, полученных выдерживанием подложки в растворе. При возрастании мощности освещения образца происходит монотонное увеличение величины тока короткого замыкания.

Композитный катодный материал «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия для литий-ионных аккумуляторов

Балахонов Сергей Васильевич

Аспирант

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

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

В последнее время целым направлением научных исследований стал поиск новых материалов для создания литий-ионных аккумуляторов. Одни из наиболее часто изучаемых материалов в этой области — оксиды ванадия с различной морфологией, в том числе аэрогели. Данный класс соединений характеризуется большой площадью поверхности, высокой пористостью, однако обладает низкой электропроводностью. Для повышения проводимости материала обычно добавляют высокопроводящую фазу (как правило, углеродную сажу). Однако в случае аэрогеля использование сажи нежелательно, поскольку агломераты углерода закупоривают поры аэрогеля, в результате чего эффективная площадь поверхности активного материала катода резко снижается. Элегантным решением данной проблемы стало добавление углеродных нанотрубок, которые не только обладают высокой электропроводностью, но и создают армирующий каркас.

В данной работе предлагается в качестве добавки использовать вискеры на основе оксидов ванадия, которые, во-первых, образуют электропроводящий армирующий каркас, а во-вторых, так же, как и матрица, выполняют функцию катода. Цель настоящей работы — создание композитов «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия и исследование их свойств.

В качестве прекурсора для синтеза образцов применяли влажный гель / ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Вискеры синтезировали гидротермальным методом; аэрогели — методом сверхкритической сушки. При создании композита производили смешивание вискером и влажного геля, сразу после формирования последнего, после чего проводили сверхкритическую сушку.

Полученные в настоящей работе вискеры представляли собой новую фазу (РФА). На основании РСМА, РФЭС, ТГА был установлен состав вискером $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Исследование электрохимических свойств выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость (~ 145 мАч/г), а также высокую электропроводность ($\sim 9 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Синтезированные аэрогели с точки зрения морфологии обладали объемной чешуйчатой структурой с достаточно развитой поверхностью (до ~ 50 м²/г) (БЭТ). Электрохимические исследования выявили конкурентоспособную разрядную емкость аэрогелей (~ 300 мАч/г), однако электропроводность материала была не столь велика ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см), что и предопределило необходимость введения вискером в качестве электропроводящей добавки.

Композиты «вискеры/аэрогель» обладали морфологией, схожей с соответствующими аэрогелями. Электрохимические испытания выявили низкую разрядную емкость материала (10-20 мАч/г), однако было замечено, что окислительный отжиг приводит к повышению данной величины до ~ 80 мАч/г. В настоящее время стоит задача повышения значений разрядной емкости исследуемых материалов.

Таким образом, можно заключить, что композит «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия потенциально может применяться в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Экспериментальное определение коэффициента распыления поверхности молибдена, облученной ионами аргона

Баязитова Ж. Т.¹, Кислицин С.Б.²

¹Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана,

E-mail: zhanar.bayazitova@yandex.ru

²Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан, Алматы, E-mail: skislitsin@inp.kz

Экспериментальное определение коэффициентов распыления материалов является предметом внимания исследователей в течение продолжительного времени и для их измерения используются различные методы и оборудование, см., например, работу [1]. Точность измерения коэффициентов распыления зависит от ряда факторов: моноэнергетичности ионного пучка, т.к. величина коэффициента распыления зависит от энергии бомбардирующих ионов, точности определения флюенса падающих ионов и точности измерения количества распыленных атомов. Для измерения количества распыленных атомов применяются различные методы: весовой (взвешивание распыляемого образца до и после эксперимента по облучению), измерение толщины распыленного слоя и другие методы.

Нами для экспериментального определения коэффициентов распыления Mo выбран метод измерения толщины распыленного слоя. Толщина распыленного слоя определялась методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) на ионах азота, реализованной на ускорителе ДЦ-60 Астанинского филиала ИЯФ НЯЦ РК. Распыление поверхности материала проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60, для которого характерна высокая степень моноэнергетичности ионного пучка. В качестве бомбардирующих поверхность ионов выбраны ионы аргона зарядностью +5 и энергией 20 кэВ на заряд, т.е. полная энергия иона составляет 100 кэВ. Для экспериментов были подготовлены образцы, представляющие собой подложки из алюминия площадью 20 мм × 20 мм с нанесенным методом магнетронного распыления молибденовым слоем толщиной ~ 600 нм. Толщины распыленного слоя молибдена РОР методом измерялась до облучения ионами аргона (h1) и после (h2).

Коэффициент распыления поверхности рассчитывался по формуле:

$$K_p = N_{pa} / N_{ион},$$

где N_{pa} – количество распыленных атомов, $N_{ион}$ – количество бомбардирующих поверхность ионов.

$$N_{ион} = \Phi t \times S,$$

количество распыленных атомов молибдена определится из соотношения:

$$N_{pa} = N_a / M \times (h_1 - h_2) \times S \times \rho / \Phi t,$$

где $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$ ат./г – число Авогадро, $M = 96$, атомный вес молибдена, $\rho = 10.22$ ат./см³, $S = 10$ мм × 10 мм; значения h_1 и h_2 и Φt приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные оценки коэффициента распыления поверхности Mo

№ образца	h_1 , нм	h_2 , нм	$E_{ион}$, кэВ	Φt , см ⁻²	K_p , ат./ион
1	645	645	100	6×10^{17}	4.1
2	685	685	100	1×10^{18}	4.1

Полученные оценки коэффициента распыления согласуются с теоретическими расчетами и экспериментальными измерениями, выполненными другими методами [1].

Литература

1) Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел. Под редакцией Р. Берриша. М: «Мир». 1984, 336 с.

Твердые растворы $Ba_2In_{2x}W_xO_{5+\delta}$: возможность внедрения воды в структуру и электрические свойства

Белова К. Г., Спесивцева И.В.

студент, аспирант

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,

химический факультет, Екатеринбург, Россия

E-mail: kaji@mail.ru

Среди сложных оксидов со структурой перовскита и производной от нее известны фазы, характеризующиеся существенным вкладом протонной проводимости, что делает их интересными с практической точки зрения в качестве функциональных материалов для электрохимических устройств. Необходимым условием для появления протонных дефектов является наличие вакансий кислорода в структуре оксидов, благодаря которым во влажной атмосфере происходит внедрение молекул воды.

Сложный оксид $Ba_2In_2O_5$, имеющий структуру браунмиллерита (производная от структуры перовскита) с орторомбической симметрией, характеризуется значимой концентрацией вакансий кислорода $Ba_2In_2O_5[V_o^s]_1$. Однако вакансии в структуре браунмиллерита упорядочены, и высокие значения электропроводности не достигаются. При высоких температурах происходит переход к структуре дефектного перовскита (выше $930^\circ C$ – тетрагональная симметрия, выше $1040^\circ C$ – кубическая), который сопровождается разупорядочением вакансий кислорода и значительным увеличением проводимости. Одним из способов стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур является гетеровалентное допирование катионной подрешетки донорной примесью, приводящее к уменьшению вакансий кислорода и их статистическому распределению.

В настоящей работе твердофазным методом были синтезированы твердые растворы на основе $Ba_2In_2O_5$, где часть позиций In^{3+} замещена на ионы W^{6+} , состава $Ba_2In_{2x}W_xO_{5+\delta}$ ($0 < x \leq 0.67$). Установлено, что все составы однофазны и имеют перовскитоподобную структуру, симметрия которой повышается с увеличением параметра x от орторомбической ($x=0.1$) к тетрагональной ($0.2 \leq x \leq 0.33$) и кубической ($x=0.67$).

Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все образцы способны к высокотемпературному взаимодействию с парами воды по диссоциативному механизму. Вода обратимо внедряется в структуру в температурном интервале $450-300^\circ C$, степень гидратации изменяется в зависимости от содержания допанта. По результатам ИК-спектрометрии вода присутствует в структуре твердых растворов в форме кристаллографически неэквивалентных ОН-групп.

Были проведены исследования проводимости при варьировании температуры ($T=300-1000^\circ C$) и парциального давления кислорода ($pO_2=0.2-10^{-18}$ атм.) в сухой ($pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($pH_2O=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Установлено, что при температурах ниже $600^\circ C$ во влажной атмосфере величина общей электропроводности образцов значительно возрастает, что, вероятно, обусловлено появлением протонной составляющей проводимости и соотносится с данными термогравиметрии. В ряду твердых растворов с увеличением параметра x проводимость возрастает до $x=0.2$, а затем начинает уменьшаться, что может быть связано с действием нескольких противоположно направленных факторов, так как с увеличением симметрии структуры происходит уменьшение концентрации вакансий. Анализ зависимостей проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе, полученных в сухой и влажной атмосферах, позволил предположить, что данные составы являются смешанными ионно-электронными проводниками со значимым вкладом электронного переноса.

НИР выполнена при поддержке РФФИ и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы

Синтез и исследование электрокаталитических материалов на основе α -MnO₂ как катода для литий-воздушного источника тока

Белова Алина Игоревна

Студент

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о
Материалах, Москва, Россия*

E-mail: alina.fnm@gmail.com

Создание эффективных литий-воздушных аккумуляторов включает разработку наиболее эффективных электрокатализаторов, обладающих электронно-ионной проводимостью и высокой площадью границ кристаллов для протекания на них обратимой реакции восстановления кислорода[1].

Ультрадисперсные материалы на основе диоксида марганца в целом удовлетворяют этой задаче, множество их форм отличаются огромным разнообразием модификаций и способностью образовывать различные анизотропные туннельные структуры. При этом может меняться как зарядо-транспортные свойства, так и химическое состояние центрального атома, что главным образом определяет электрохимическую активность таких материалов[2].

Основной целью работы является синтез и исследование электрокаталитических наноструктурированных материалов на основе α -MnO₂ для положительного электрода литий-воздушного перезаряжаемого источника тока. В работе была решена задача оптимизировать методики синтеза нитевидных кристаллов, нанотрубок и сферических частиц α -MnO₂, а также исследовать состав, структуру и функциональные свойства полученных материалов в зависимости от условий синтеза.

Для получения нитевидных кристаллов и нанотрубок был использован метод гидротермального синтеза; для получения сферических частиц и нитевидных кристаллов, не содержащих аммония в структуре, использован растворный метод, не требующий применения гидротермальной обработки. Было показано, что катионный состав образцов с различной морфологией существенно отличается, что обуславливает различие электрохимических свойств.

Исходя из предполагаемого механизма катодного процесса, эффективность электрокатализатора должна быть обусловлена его высокой электронной и ионной проводимостью. Однако определению этих параметров для α -MnO₂ уделяется очень мало внимания в литературе. В настоящей работе была изучена зависимость электронной и литиевой проводимости α -MnO₂ от морфологии и условий синтеза. Электронная проводимость определялась путём электрофизических измерений четырёхконтактным методом. Литиевая проводимость характеризовалась по величине коэффициента диффузии лития, определённой по данным спектроскопии электрохимического импеданса, а также циклирования модельных Li/MnO₂ ячеек в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах.

[1] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, Lithium-Air Battery: Promise and Challenges// J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2193–2203

[2] Debart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.; Bruce, P. G. α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. // Angewandte Chemie 2008, 120, 4597-4600

Гибридные материалы на основе оксида кремния, модифицированного ацилпиразолоном: методы получения и координационная химия лантанидов на поверхности

Белосов Ю.А.¹, Дроздов А.А.²

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет
belousov@gmail.com

Гибридные материалы, сочетающие неорганическую подложку-носитель и иммобилизованную на его поверхности органическую молекулу в последнее время стали популярным направлением исследований. Они находят применение в катализе, в качестве сорбентов в хроматографии, а так же как химические сенсоры и детекторы.

Система «твердый носитель — линкер — органическая молекула» может быть построена с применением трех различных подходов: гомогенного, гетерогенного и сополимеризации. Гомогенный подход включает сначала образование химической связи «линкер — органическая молекула», и дальнейшую прививку продукта на поверхность неорганического оксида. Гетерогенный подход предполагает на первой стадии иммобилизацию линкера с образованием системы «носитель — линкер», и последующую прививку органической молекулы непосредственно на поверхность, функционализированную линкером. В случае применения метода сополимеризации для получения гибридного материала подвергают гидролизу смесь, содержащую прекурсор для образования оксида кремния, обычно тетраэтоксисилан (TEOS), и линкер, функционализированный органической молекулой лиганда.

В настоящей работе изучаются материалы на основе оксида кремния, модифицированного ацилпиразолоновым лигандом, их способность связывать ион лантанида, а также оптические и химические свойства. В качестве линкера применен 3-изоцианатопропилтетраэтоксисилан (IPTEOS), способный образовывать устойчивую уретановую связь с органическими молекулами, содержащими гидроксильный или аминный фрагмент. Был впервые получен лиганд — 1-фенил-3-метил-4-(2-гидроксифенил)карбонилпиразол-5-он, гидроксильная группа в фенильном кольце которого предназначена для связывания с молекулой-линкером.

Были получены гибридные материалы по гомогенному, гетерогенному и сополимеризационному пути, изучена их способность к сорбции иона лантанида (европия, тербия, самария) из раствора, люминесцентные свойства модифицированных лантанидом гибридных материалов, изучен процесс сорбции (способность к вымыванию лантанида); определены поверхностные характеристики методом ВЕТ-порозиметрии.

**Дезагрегация и образование вторичной структуры в наноалмазах
детонационного синтеза**

Беляева Любовь Александровна

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: lyubabel@gmail.com

Наноалмаз детонационного синтеза (НАДС) как материал известен ещё с 60-х годов. В последнее время начали появляться методики дезагрегации наноалмазов до первичных частиц размером около 5 нм и получения устойчивых дисперсий частиц. Пока в литературе имеется только 2 способа получения таких дисперсий – механическим путём (перемалывание в мельнице шариками ZrO_2 размером несколько микрон) и химической модификацией (обработка смесью кислот). Применение таких материалов существенно отличается от применения агрегированных НАДС. Дезагрегированный наноалмаз детонационного синтеза (ДНАДС) предполагается применять в медицине в качестве флуоресцентной метки, для доставки лекарств, а также как носитель для катализаторов.

Методами ДСК и низкотемпературной адсорбции азота было показано, что в ДНАДС первичные нанокристаллы алмаза образуют пористую вторичную структуру. В связи с этим, основными направлениями данной работы были исследование процесса сушки водных и неводных паст ДНАДС (ТГА), обнаружение вторичной структуры НАДС методами электронной микроскопии (ПЭМ ВР, СЭМ) и АСМ, систематическое исследование образцов НАДС различного происхождения с помощью методики ДСК, проверка возможностей этой методики, разработка методики получения устойчивых дисперсий наноалмазов с размером частиц менее 10 нм.

Методом изотермической сушки (ТГА) было подтверждено существование вторичной структуры ДНАДС, параметры структуры оказались равными параметрам, найденными ранее методом ДСК.

С помощью методики ДСК были исследованы различные образцы наноалмазов. Разработанная методика позволяет по виду кривых различать агрегированные и дезагрегированные образцы, а использование разных жидкостей позволяет определять параметры вторичной структуры. Чем меньше размер пустот во вторичной структуре, тем меньше диаметр агрегатов в дисперсии по данным ДСР. Оказалось, что кривые ДСК наноалмазов, дезагрегированных химическим и механическим путями внешне выглядят одинаково, однако параметры модели (разница температур между пиками ΔT и удельный объём пор $V_{уд}$) различаются. Была проведена последовательная химическая дезагрегация НАДС смесью HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и $HClO_4$, образование вторичной структуры было зафиксировано методом ДСК. Вторичная структура исчезала под действием высокой температуры и давления (10 кбар, 1000К).

Образцы НАДС и ДНАДС, дезагрегированные разными способами исследовались методами ПЭМ, СЭМ и АСМ. Однако подтвердить образование вторичной структуры с помощью этих методов пока не удалось.

Были проведены УЗ эксперименты с дисперсиями НА, которые затем исследовались методом ДСР. В результате была разработана оптимальная методика получения устойчивых дисперсий со средним размером частиц около 5 нм.

Исследование зависимости поверхностных и сорбционно-кинетических характеристик от текстуры углеродных наноструктурированных адсорбентов из углей

Бервено А.В., Бервено В.П., Лыричиков С.Ю.

Аспирант, к.х.н., ведущий инженер

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, РФ

E-mail: Bav53@list.ru

Углеродные микропористые молекулярные сита (УМС) используются для анализа и выделения газов (O_2 , N_2 из воздуха; H_2 , CO из синтез-газа, концентрирования метана). Также УМС применяется для создания ионисторов, суперконденсаторов и топливных элементах, а также в аккумуляторах различного типа. В России производства УМС нет. В лаборатории углеродных наноструктурированных материалов ИХТТМ СО РАН ведётся разработка методики получения УМС из углей Кузбасса, в частности из антрацитов и жирных углей. Данные материалы характеризуются упорядоченной молекулярной структурой и текстурой, арены в них расположены в виде ассоциатов, в которых сгруппированы по 3-5 и 5-7 макромолекул, длина таких аренов составляет от 1 до 3 нм.

Цель работы: Для определения условий получения УМС из каменного угля изучить текстуру, сорбционно-кинетические свойства, распределение микропор по размерам, площадь поверхности УМС.

Объект исследования: образцы сорбентов из углей Кузнецкого бассейна.

Методика работы: Состав функциональных групп изучали по ИК-спектрам. Текстуру и элементный состав сорбентов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра. Для изучения пористости использовали сорбцию в сорбенты бензола, воды, метанола. Анализ распределения пор по размерам и площади поверхности проводили по данным термодесорбметрии водорода и углекислого газа.

Результаты работы:

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6%. При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность полученного адсорбента по сорбции водорода - $S_{вет}=408,4$ м²/г, поверхность мезопор $S_{ме}=52,3$ м²/г, объем микропор $V_{ми}=0,154$ см³/г (по методу БЭТ).

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода ($K_p=22$) достигнут в образце с обгаром около 12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

Степень обгара %	$S_{вет}, м^2 / г$	$S_{ме}$ по Т-кривой, м ² /г	$V_{ми}$ по ТОЗМ, мл/г	$V_{ми}$ по ТОЗМ, см ³ /г	Размер пор, нм
6,5	122	182	44	0,066	1,2
8,6	185	268,4	55	0,083	1,15
13,3	193	241	73	0,074	1,4

Таблица 1. Данные термодесорбметрии полученных сорбентов по углекислому газу.

Влияние ионов щелочных металлов на каталитические свойства системы

Au/TiO_2

Берекчиян М.В.

Студент 1 курса

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

E-mail: mikhail.berekchiyan@yandex.ru

Одной из главных задач нашего времени является развитие альтернативных видов топлива. Наиболее перспективным из них, пожалуй, является водород, который может служить топливом для топливных элементов, обладающих более высоким КПД, чем двигатели внутреннего сгорания (КПД топливных элементов составляет 50%, в то время как КПД двигателей внутреннего сгорания составляет 12—15%) [1]. Преимуществами водорода по сравнению с традиционным топливом являются также неисчерпаемость, экологичность, высокая плотность энергии на единицу массы, низкая энергия воспламенения.

В настоящее время водород в промышленности получают, в основном, путем паровой конверсии углеводородов [2]. Полученный таким способом водород необходимо очищать от монооксида углерода, отравляющего платиновые катализаторы топливных элементов.

В связи с этим ведется разработка катализаторов, активирующих реакцию селективного окисления СО в присутствии водорода. Наиболее перспективными системами для проведения этого процесса являются наночастицы золота, нанесенные на оксиды переходных элементов, например, TiO_2 [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Согласно литературным данным, эффективность этих катализаторов зависит от различных факторов: размера наночастиц золота, стехиометрии оксида титана, степени контакта золота с носителем, состава системы. Первые три параметра изучены достаточно детально, в то время, как исследования, касающиеся влияния состава данной системы на ее селективность, практически не проводились.

Целью данной работы является повышение активности и селективности катализаторов Au/TiO_2 в реакции окисления СО в присутствии H_2 путем модификации этой системы катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ . С одной стороны, катионы щелочных металлов могут влиять на активные центры носителя – оксида титана, поскольку могут адсорбироваться на кислотных центрах. С другой стороны, в системах золото-щелочной металл возможно образование целого ряда соединений [3]. Поведение таких систем в условиях проведения реакции окисления СО в присутствии водорода в настоящее время не изучено.

В ходе выполнения работы были получены образцы катализаторов Au/TiO_2 , легированных щелочными металлами. Они были и исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Влияние введенных примесей на селективность системы было изучено при помощи ИК-спектроскопии и экспериментального определения каталитических свойств образцов в реакции селективного окисления СО в присутствии H_2 .

Литература

1. Бродач М.М., Шилкин Н.В. Использование топливных элементов для энергоснабжения зданий. Часть 1. АВОК №2/2004.
2. Крылов О.В. Окислительная конверсия метана в синтез-газ. Гетерогенный катализ. Москва. Академкнига. 2004. С. 599-616. 679 с.
3. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Взаимодействие золота с элементами I группы. Золото. Москва. Металлургия. 1979. С. 60-67. 288 с.
4. Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson. Catalysis by Gold. London. Imperial College Press. 2006. P. 217-285. 366 с.

Исследование оптических свойств наноразмерных пленок WO₃ при воздействии света

Бин С.В.

аспирант

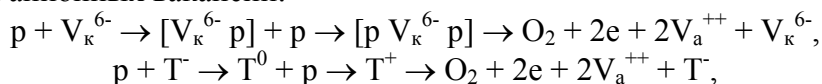
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru

Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров, сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере.

В настоящей работе представлены результаты исследований природы и закономерности процессов происходящих в наноразмерных пленках WO₃ при световом воздействии. Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких ($d = 7-160$ нм) пленок WO₃ на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях в течение 1 – 90 минут. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после облучения образцов осуществляли на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700».

При исследовании оптических свойств пленок WO₃ было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до воздействия света зависят от их толщины. Определение края полосы поглощения пленок WO₃ в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 300-400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной фотохимической обработки образцов светом из области собственного поглощения WO₃ полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Установлено, что край полосы поглощения пленок WO₃ находится при $\lambda \approx 320$ нм, который в процессе облучения смещается в коротковолновую область спектра. Предположительно, полоса поглощения в диапазоне $\lambda = 300-400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм (центр T₁) в области края собственного поглощения пленок WO₃ связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном [(V_a)⁺⁺ e]. Этот центр формируется в процессе приготовления пленок WO₃ различной толщины, а при воздействии света $\lambda = 320$ нм претерпевает фотохимическое превращение - значения оптической плотности уменьшаются и, как следствие, край полосы поглощения пленки WO₃ смещается в коротковолновую область спектра. В длинноволновой области спектра наблюдается увеличение значений оптической плотности в интервале $\lambda = 400-1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм (формируется центр T₂). При облучении оксида вольфрама (VI) светом из области собственного поглощения имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в WO₃: $A^{2-} \rightarrow p + e$. Часть неравновесных носителей заряда рекомбинирует: $R^+ + e \rightarrow R^0 + p \rightarrow R^+$ (R⁺ – центр рекомбинации). Другая часть неравновесных электронов может восстанавливать W⁶⁺: $e + W^{6+} \rightarrow e + W^{5+} \rightarrow e + W^{4+} \rightarrow \dots \rightarrow W^0 + V_k^{6-}$, а также переходить из зоны проводимости на уровни центра T₁ участвуя в образовании центра T₂: $e + [(V_a)^{++} e] \rightarrow [e (V_a)^{++} e]$. Дырки могут захватываться собственными (V_k⁶⁻) и примесными (T⁻) дефектами с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий:



где V_k⁶⁻ и V_a⁺⁺ – катионная и анионная вакансии.

Особенности формирования и структура сверхрешеток полупроводниковых наночастиц

Бородин Николай Сергеевич

студент 4 курса

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

E-mail: ns-borodinoff@yandex.ru

Получение пространственно-упорядоченных наноструктур с заданными характеристиками является важным направлением современного материаловедения. Такие системы могут быть применены для создания люминесцентных покрытий, устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, а также различных элементах микроэлектроники.

В последнее время особое внимание исследователей привлекают методики получения таких структур, основанные на явлении самоупорядочения (самосборки), т.е. спонтанного возникновения порядка в неупорядоченной системе. Эти методики являются мощным инструментом для создания структурированных систем на молекулярном уровне. Однако для успешной реализации этого подхода необходимо комплексное исследование процессов синтеза и очистки наночастиц, а также самого процесса самосборки.

В данной работе были исследованы квантовые точки селенида кадмия, стабилизированные олеиновой кислотой. Был выбран метод синтеза, основанный на реакции олеатов металлов с триоктилфосфинселенидом (TOPSe) в дифениловом эфире. Важным условием получения сверхрешеток является монодисперсность исходных наночастиц. Для достижения максимальной монодисперсности в ходе синтеза варьировались различные параметры, а именно температура и продолжительность синтеза, концентрация реагентов и соотношение между ними. In-situ контроль процесса роста частиц в ходе синтеза был осуществлен при помощи экспериментальной установки, которая позволяет измерять люминесцентные свойства квантовых точек. Впоследствии, из этих данных была рассчитана зависимость среднего размера и монодисперсности частиц от продолжительности синтеза. Для анализа полученных образцов были использованы люминесцентная спектроскопия, оптическая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, позволившие более точно определить размерные характеристики квантовых точек, а также масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, позволившая определить элементный состав частиц. Были проведены исследования наночастиц, полученных в широком интервале температур (140°C–270°C) и концентраций (0,0125M–0,2M). Исходя из этих данных, был рассчитан средний диаметр квантовых точек и оценена их полидисперсность, что позволило выбрать оптимальные условия синтеза. Для уменьшения разброса по размерам был применен метод размерно-селективного осаждения выделением фракций наночастиц при постепенном повышении полярности растворителя как наиболее простой, доступный и эффективный.

Также проведены пробные эксперименты по осаждению наночастиц в сверхрешетки, показавшие перспективность применения использованного в данной работе подхода к синтезу пространственно-упорядоченных наноструктур.

Структурные исследования модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена наноразмерными оксидами алюминия и кремния

Бочкарева Татьяна Андреевна

Аспирант

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

E-mail: botanya05@mail.ru

Разработка новых наноматериалов базируется на фундаментальных исследованиях физико-химических процессов формирования материалов и эволюции их структуры, обеспечивающей широкий спектр функциональных свойств. В ряде работ убедительно показана эффективность использования в качестве модификаторов полимерной матрицы соединений различной химической природы, имеющих нанометровые размеры [1, 2]. В частности, модифицирование термопластичных полимеров нанонаполнителями вызывает улучшение их основных эксплуатационных свойств: триботехнических, физико-механических, адгезионных и др. [3].

Наноматериалы являются весьма сложными объектами для изучения. Это связано с малыми размерами структурных составляющих, спецификой многих физических свойств, большой протяженностью границ и поверхности раздела фаз, присутствием разупорядоченных и аморфных составляющих, формированием метастабильных и неизвестных до сих пор фаз, высокой реакционной способностью и т.д. В связи с этим многие методы изучения крупнокристаллических материалов неприменимы для наноразмерных систем, ряд из них требует существенных изменений и доработки [4].

Цель работы: исследование структуры полимерных нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного оксидами алюминия и кремния.

В качестве наполнителя полимерной матрицы были использованы нанопорошки волокнистого α - и γ -Алюмага $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{MgO}$ (ИОНХ НАН Белоруси) и Таркосил SiO_2 (ИТПМ СО РАН и ИЯФ СО РАН, г.Новосибирск).

Проведены структурные исследования нанокомпозитов СВМПЭ с нанонаполнителями дифракционными и микроскопическими методами.

На основании снимков растрового и просвечивающего электронных микроскопов установлены размеры частиц наполнителей ($d_{\text{cp}}(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 50\text{-}100 \text{ нм}$, $d_{\text{cp}}(\text{SiO}_2) = 10\text{-}50 \text{ нм}$) и их распределение в полимерной матрице СВМПЭ.

Оценка степени кристалличности исследуемых нанокомпозитов методом РФА показала, что при введении наполнителей в полимер происходит увеличение степени кристалличности на 14% для кристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и на ~5% для аморфных оксидов SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что говорит о существенном участии наночастиц в структурообразовании.

Характер графиков рентгенограмм МУРР от исследованных образцов позволяет в первом приближении определить форм-факторы наночастиц в образцах, близких к однородным равноосным наночастицам (отношение осей не более, чем 1:3).

Литература

Кузьмин В.Р., Ишков А.М. Прогнозирование хладостойкости конструкций и работоспособности техники на Севере.-М.: Машиностроение, 1996.

Плескаческий Ю.М. Современные проблемы развития науки о полимерных материалах // Проблемы современного материаловедения.- Киев, 1998.

Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах.- М.: Химия, 2000.

Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.

Мембраны анодного оксида алюминия для проведения процессов разделения в жидкой среде

Булдаков Д.А., Петухов Д.И.

Студент

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

E-mail: buldakov.da@gmail.com

В последние десятилетия мембранные технологии являются одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Процессы очистки и разделения газовых и жидкостных смесей становятся одним из наиболее приоритетных исследовательских направлений. Среди различных неорганических материалов, используемых для изготовления мембран, следует выделить анодный оксид алюминия, который, благодаря уникальным особенностям своей структуры (узкое распределение пор по размеру, низкая извилистость пор), сравнительной простоте и дешевизне получения, а также возможности синтезировать мембраны с заданными параметрами (диаметр пор и толщина пленки) является прекрасным кандидатом при создании мембран для разделения смесей жидкостей и газов. Однако в ряде случаев проведение процессов микро- и ультрафильтрации является требовательным по отношению к химической стабильности и деградационной устойчивости материала мембраны, кроме того, необходимо знать условия, в которых можно проводить регенерацию мембран. В связи с этим в данной работе были решены следующие задачи:

- проведено исследование химической стабильности полученных мембран по отношению к кислым и щелочным растворам различной концентрации;
- исследована возможность применения мембран анодного оксида алюминия (АА) для проведения процессов разделения в жидкой фазе (в частности, процессов микрофильтрации и диализа белков).

В работе были синтезированы мембраны АА окислением металлического алюминия по методике одностадийного окисления при высоких напряжениях («hard anodization», а также в 0,1М растворе H_3PO_4 при 160V (ААр)), а также двухстадийным окислением в 0,3М растворе H_2SO_4 при 25V (ААс) и 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при 40V (ААо). После анодирования металлическая подложка удалялась в смеси брома и метанола. Для создания сквозной пористости барьерный слой удалялся в 5%-ой H_3PO_4 при температуре 60°C.

Исследование скорости растворения мембран показало, что мембраны гораздо более устойчивы к кислым средам, чем к щелочным - при травлении мембраны ААр в 0,01М в течение 21 часа или в течение 7 часов в 0,1М растворах HCl полного разрушения пористой структуры не наблюдается, тогда как травление в 0,1М $NaOH$ приводит к полному растворению образца менее, чем за 150 минут. При этом скорость растворения мембраны определяется количеством примесей в стенках пор, абсорбированных из раствора электролита в процессе анодирования.

При исследовании жидкостной проницаемости мембран АА с использованием чистых растворителей с различной динамической вязкостью ($C_2H_4(OH)_2$, C_4H_9OH , C_3H_7OH , C_2H_5OH , H_2O , CH_3OH , $CH_3C(O)CH_3$) наблюдается линейная зависимость проницаемости от обратной динамической вязкости протекающей жидкости, что является доказательством реализации механизма Пуазейля при течении жидкости через мембрану. В рамках работы были проведены эксперименты по фильтрации частиц с использованием в качестве модельных объектов микросфер полиметилметакрилата, по результатам которого построен график отсекаемости. Установлено, что полное отсекаемость наблюдается для частиц с диаметром, равным диаметру пор, а полное пропускание для частиц, размеры которых в 3 раза меньше диаметра пор. Диализные процессы на мембранах АА были исследованы на примере диффузии молекул BSA (bovine serum albumin). Максимальная скорость диффузии в том случае, когда поверхность стенок пор и молекулы белка имеют противоположные заряды (рН=7), тогда как при рН 4 и 10 наблюдается ее снижение, обусловленное электростатическим отталкиванием одноименно заряженных молекул белка и поверхности стенок пор.

Роль лимонной кислоты в пиролизе аэрозолей

Бурунова Н.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

Natalja4@yandex.ru

Метод локальной гипертермии является одним из наиболее эффективных способов лечения раковых заболеваний. Раковые клетки более чувствительны к тепловому шоку, чем здоровые, поэтому в месте локализации опухоли, за счет введения в организм ферромагнитных веществ с температурой Кюри (T_c) в районе 43-50°C и размером частиц порядка 100 нм, нагреваемых переменным магнитным полем, создаётся локальный перегрев (на клеточном уровне). В данной работе предлагается использовать твердые растворы на основе легированного серебром манганита лантана со структурой перовскита. Данные твердые растворы позволяют получать материалы с T_c , близкой к необходимой для гипертермии. Целью данной работы является исследование влияния лимонной кислоты, как химической примеси, на получаемые частицы.

Основными методами синтеза указанных выше твёрдых растворов являются так называемый «бумажный» синтез и синтез методом пиролиза аэрозолей. Первый метод даёт возможность быстро синтезировать образец в объёме, необходимом для основных исследований. Второй метод синтеза даёт нам уже прототип материала для гипертермии. С его помощью можно получать порошок с контролируемым размером частиц, а также можно измерять температуру Кюри и температуру стабилизации. Все образцы были подвергнуты дополнительному 30-часовому отжигу (800°C, $p(O_2)=1$).

Исследования, описанные в статье [1] послужили основой для проведения экспериментов по добавлению лимонной кислоты к смеси нитратов при пиролизе аэрозолей. Для выявления зависимостей размеров и форм получаемых частиц от концентрации лимонной кислоты мы синтезировали образцы исходя из соотношения $C(C_6H_8O_7)=0,05$ М и $C(C_6H_8O_7)=0,2$ М. Полученные образцы планируется исследовать методом дифракции рентгеновского излучения (РФА), а также методом сканирующей электронной микроскопии.

Литература

1. Dae Soo Jung, Seung Kwon Hong, Yun Chan Kang, Nano-sized $LaMnO_3$ powders prepared by pyrolysis from spray solution containing citric acid., Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116[1], p. 141-145.

Базальтофторопластовые композиты

Васильев С.В.

аспирант

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
лаборатория материаловедения, Якутск, Россия*

E-mail: Spira_Ira_Vas@mail.ru

В настоящее время сложилось два направления создания композиционных материалов: композиты на высокомодульных волокнах (стальные, асбестовые, стеклянные, базальтовые); композиты на низкоимодульных волокнах (нейлоновые, полиэтиленовые полипропиленовые др.) у каждого композита с различными армирующими материалами есть достоинства и недостатки, но большинство исследователей отдадут предпочтение композитам с использованием в качестве армирующего материала базальтовых волокон. Базальтовые волокна обладают уникальными свойствами: высоким уровнем физико-механических и химических свойств; долговечностью, химической инертностью, экологичностью. Применение базальтовых волокон позволит улучшить физико-механические, физико-химические (стойкость в агрессивных средах) характеристики полимерных композитов.

В связи с этим, целью данной работы была разработка и исследование свойств базальтопластиков на основе политетрафторэтилена, армированных базальтовым волокном.

В данной работе приводятся результаты исследований по разработке новых полимерных материалов триботехнического назначения для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата. Известно, что перспективными материалами для узлов, работающих в условиях трения без смазочного материала, является ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), который характеризуется уникальной морозостойкостью и используется в узлах трения наиболее ответственных технических систем. В работе использовали смешение наполнителя с полимером в лопастном смесителе, что позволяет добиться равномерного распределения частиц наполнителя в матрице полимера.

Оптимальный комплекс свойств достигается при 5 масс. % содержания базальтового волокна. Установлено, что модификация ПТФЭ базальтовым волокном приводит к повышению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик. Износостойкость повышается в 475 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, прочность и эластичность остаются на уровне ненаполненного ПТФЭ.

Разработанные материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, повышенными деформационно-прочностными показателями, обеспечивающими жесткость сопряжений и высокую несущую способность. Использование подобных материалов позволит многократно повысить ресурс узлов трения, а также решить проблему импортозамещения штатных уплотнений и подшипников.

Литература

1. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неограниченными соединениями. Гомель: ИММС НАНБ.-1999.- 164 с.
2. Стручкова (Ючюгяева) Т.С. Триботехнические материалы на основе ПТФЭ и углеродных наполнителей. / Тр. XIII междн. научной конф. студентов, аспирантов и мол. ученых "Ломоносов". - Москва. -2006. – С 482-483

Композиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – полимер с туннельным магнитосопротивлением.

Визгалов В.А.¹, Васильев А.В.²

Студент¹, Сотрудник²

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет Наук о материалах¹, Химических факультет², Москва, Россия*

E-mail: victorvizgalov@gmail.com

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 шагов: 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.

Для исследования образцов использовались РФА, растровая электронная микроскопия, методы магнитометрии, методы динамического светорассеяния, а также измерялась проводимость образцов в полях до 2 Т.

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 (900 °С) происходит сильное спекание наночастиц. Результаты измерений методом магнитометрии для ряда образцов манганита лантана-стронция с температурами термообработки 700-950 °С показали, что намагниченность насыщения, а значит и выход LSMO практически не меняется, т.е. весь манганит образуется при более низких температурах. Было показано, что используемый метод синтеза манганита лантана-стронция пригоден для использования в целях данной работы.

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, c1468

Исследование взаимосвязи режимов формирования melt-blown материала с его технологическими параметрами

Викторович Андрей Иванович

Студент

*Гродненский государственный университет имени Я.Купалы,
факультет инновационных технологий машиностроения, Гродно, Беларусь
E-mail: vice89_90@mail.ru*

Технология melt-blowing является одной из новейших промышленных технологий и заключается в формировании волокон из полимерных материалов, нагретых выше температур плавления, и распылении их потоком газа. Волокна когезионно связываются в точках касания, охлаждаясь на формообразующей подложке [1].

Принцип технологического процесса melt-blowing состоит в следующем. Полимерный гранулят соответствующего состава перерабатывают с помощью червячного экструдера, регулируя частоту вращения шнека и градиент температур по длине цилиндра. Расплав выдавливается через отверстия фильеры экструзионной распылительной головки и подхватывается потоком газа, поступающим из патрубка. Волокна расплава вытягиваются и транспортируются в газо-полимерном потоке к формообразующей подложке, где оседают в виде волокнистой массы.

Полимерные волокнистые материалы, полученные методом melt-blowing, являются анизотропными гетерогенными системами. При отсутствии модификаторов и наполнителей они состоят из 2 фаз: волокнистой полимерной матрицы, которая представляет собой хаотически расположенные в пространстве и когезионно сцепленные между собой волокна, и совокупности сквозных извилистых пор или каналов [2,3].

Исследовалось влияние режимов получения волокнисто-пористых материалов на их структурные свойства и технологических параметры на примерах полипропилена и полиэтилена высокого давления.

Показано, что с увеличением расстояния от сопла экструдера до формообразующей подложки объемная плотность получаемого холста уменьшается, а пористость материала увеличивается.

Пористость определяли объемно-весовым методом, вычисляя по формуле:

Где P – пористость,

ρ – объемная плотность образца волокнисто-пористого материала,

ρ_n – плотность полимера

Кроме того, установлено, что повышение давления газового потока приводит к уменьшению диаметра получаемых волокон.

Литература

1. Гольдаде В.А., Макаревич А.В., Пинчук Л.С., Сиканевич А.В., Чернорубашкин А.И. Полимерные волокнистые melt-blown материалы. – Гомель: ИММС НАНБ, 2000. – 260 с.
2. Wadsworth, L. C. A Review of Melt Blowing Technology, / L.C.Wadsworth, S. R. Malkan // INB Nonwovens, p. 2, 1991.
3. Vargas, E. Meltblown Technology Today / E. Vargas / Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, CA, 1989.

Диффузия серы в стали X20H16AG6 при термической обработке и приложенном растягивающем напряжении
Владимирский И.А, Беляев Г.Б.

Студенты

Национальный технический университет Украины «КПИ»,

Инженерно-физический факультет, Киев, Украина

E-mail: vladimirskiy-fa51@yandex.ru

Диффузия примесей представляет значительный интерес в связи с их влиянием на механические свойства и коррозионную стойкость металлов и сплавов. В данной работе исследована диффузия серы через поверхность стали аустенитного класса X20H16AG6 при термической обработке, и при условии дополнительного воздействия растягивающего напряжения.

Термическая обработка проводилась в среде безводного сульфата натрия Na_2SO_4 в интервале температур 950 – 1050°C на протяжении 3, 5 и 14 часов. Для определения толщины и химического состава диффузионного слоя применены оптическая металлография, растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ (локальность зонда – 1 мкм). Химический состав определялся на различных расстояниях от поверхности образца с шагом 10 мкм, пока концентрация серы не достигала значения, которое отвечает уровню чувствительности анализатора (0,005 мас.%). Исследование образцов в условиях деформации проводилось путем их высокотемпературных испытаний на одноосное растяжение в насыщающей серосодержащей среде на приборе MTS-810. Использованы стандартные образцы для механических испытаний с концентраторами напряжений и без них. Скорость деформации составляла $5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Для расчета коэффициентов объемной диффузии использовано решение второго уравнения Фика для случая проникновения диффузанта из внешней среды в полубесконечный образец через поверхность, коэффициенты зернограничной диффузии определялись по модели изолированной границы Фишера.

Проанализировано влияние температуры и продолжительности отжига на скорость развития диффузионных процессов. Определено, что после отжига 950°C 5 часов максимальное расстояние, на которое диффундирует сера составляет 60 мкм от поверхности. Концентрация серы на поверхности составляет 2 мас.%, а на расстоянии 5 мкм – 0,24 мас.%. При 1000°C за 5 часов отжига толщина диффузионного слоя увеличивается на 35 мкм, концентрация серы на расстоянии 5 мкм от поверхности возрастает в 27 раз. Увеличение температуры до 1050°C существенно не влияет на толщину диффузионного слоя, но концентрация серы возрастает от 7,25 мас.% до 20 мас.%. Увеличение продолжительности отжига при постоянной температуре 1000°C от 3 до 5 часов практически не изменяет концентрацию серы в приповерхностном слое толщиной 10 мкм, но длина диффузионного пути увеличивается на 20 мкм. Если продолжительность отжига составляет 14 часов, то концентрация серы в этом слое достигает 34,5 мас.%. Массоперенос атомов серы на начальных этапах термической обработке осуществляется наиболее интенсивно по границам зерен, после этого начинает действовать объемный механизм диффузии. Оценка энергии активации объемной диффузии серы в аустенитной стали дает значение $E = 7,1 \times 10^5 \text{ Дж/моль}$.

Аналогичные исследования проведены и для случая высокотемпературных испытаний образцов на одноосное растяжение в насыщающей среде. Определены особенности диффузионных процессов при условии растягивающего напряжения при различных температурах.

Композиционные наноструктурированные гипсовые вяжущие и материалы на их основе

Войтович Елена Валерьевна

Аспирант

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

E-mail: e.voitovich@mail.ru

В условиях интенсивного развития современного строительства, сложных экологических и новых экономических условий в стране предопределяется новый подход к созданию, производству и применению строительных материалов различного функционального назначения. Особое внимание следует обратить на ресурсосбережение, эффективные материалы и технологии, а так же на эколого – экономическую переориентацию производителей продукции. Одним из возможных путей решения является применение в строительстве гипсовых вяжущих.

Применение гипсового сырья для производства материалов строительного назначения является достаточно перспективным, что объясняется незначительными затратами на производство и относительно малой продолжительностью технологического цикла. Получаемые материалы отвечают современным требованиям по техническим, эксплуатационным и экологическим характеристикам. Однако сдерживающим фактором применения гипсовых вяжущих веществ является ограничение их эксплуатации в условиях повышенной влажности и высоких температур [1].

Возможным способом решения данной проблемы является разработка композиционных наноструктурированных гипсовых вяжущих (КНГВ) и экологичных, энергоэффективных строительных материалов на их основе.

Технология производства КНГВ предполагает введение в систему наноструктурированного вяжущего на основе кремнеземсодержащего сырья, в виде наноструктурированного модификатора (НМ), производство которого является экологически чистым [2]. При введении в гипсовую систему наноструктурированного вяжущего в качестве модифицирующей добавки, наблюдалось существенное улучшение структурно-механических и технико-эксплуатационных характеристик вяжущего и материалов на его основе. Наблюдается повышение прочности на сжатие (около 40 %), на изгиб (около 25 %), уменьшение водопоглощения (около 15%).

Возможной областью применения КНГВ является: производство декоративной внешней (плитка) и внутренней (лепнина, гипсокартон) отделки, стеновых конструкций (пазогребневые плиты и блоки, газогипсовые и пеногипсовые изделия).

Литература

1. Гипсовые материалы и изделия (Производство и применение): Справочник / Под общей редакцией А.В. Ферровской. – М.: Изд-во АСВ. – 488 с.

3. Череватова А.В. Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Череватова А.В.; БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2008. – 43 с.

Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$

Волков С.А.

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Физический Факультет, Москва, Россия

E-mail: volkov@fo.gpi.ru

В последнее время всё большее внимание разработчиков волоконных световодов из новых материалов уделяется стеклам на основе TeO_2 , обладающих высокими нелинейными свойствами, высокой термической стабильностью, большой отрицательной дисперсией, высоким и широкополосным рамановским усилением. Также теллуритные стекла прозрачны в более длинноволновом инфракрасном диапазоне, чем кварцевые стекла. Теоретически минимальные потери в нем могут быть меньше, чем в кварцевом стекле, так как величина рэлеевского рассеяния быстро уменьшается с увеличением длины волны. Теллуритные стекла – новый, перспективный материал и множество работ ведется по его исследованию, однако о его свойствах все еще очень мало информации, гораздо меньше, чем о кварце, уже широко используемом в волоконной оптике.

Стекла, предназначенные для изготовления волоконных световодов, должны иметь низкое содержание примесей, вызывающих оптические потери в диапазоне использования световодов. Одной из групп лимитируемых примесей для ближнего ИК диапазона спектра являются ионы $3d$ -переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu), дающие селективные интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК-области. Так как никель присутствует в исходных оксидах, используемых для получения теллуритных стекол, то он и был выбран в качестве лигирующей добавки.

В данной работе изучены спектры поглощения стекла $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$ с добавками 0.01–1.0 мас. % NiO в области длин волн 450–2700 нм и определена спектральная зависимость коэффициента экстинкции ионов Ni^{2+} . Для полос поглощения с максимумами 810 и 1320 нм коэффициент экстинкции оказался равным $20.2 \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$ ($870 \pm 35 \text{ дБ/км мас. ppm}$). По протяженности спектрального интервала поглощения и значению коэффициента экстинкции никель относится к числу сильно поглощающих примесей в теллуритных стеклах. Знание спектральной зависимости коэффициента экстинкции (рис.) дает возможность оценить предельное содержание примесного никеля в стекле с заданным уровнем оптических потерь.

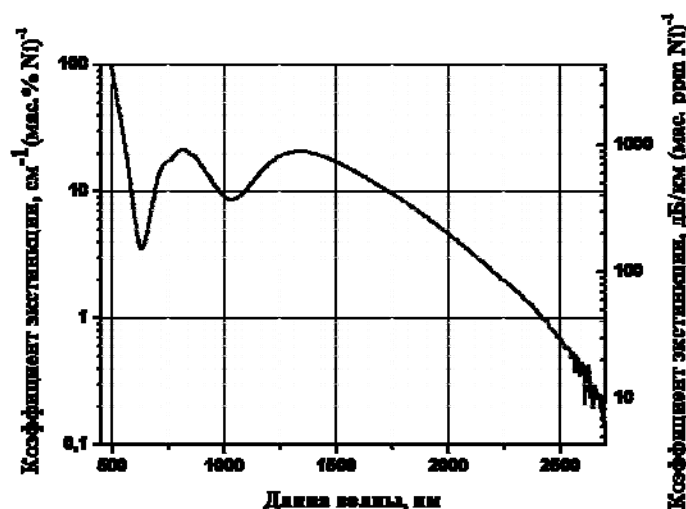


Рис. Спектральная зависимость коэффициента экстинкции для примесных атомов Ni в теллуритном стекле $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$

Примечание. Данная работа выполнена совместно НЦВО РАН (г. Москва) и ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород). Автор выражает благодарность к.х.н. Снопатину Г.Е., к.х.н. Дорофееву В.В., академику Дианову Е.М., академику Чурбанову М.Ф. и своему научному руководителю профессору Плотниченко В.Г.

Формирование микроструктуры безавтоклавных силикатных материалов на основе природного наноразмерного сырья

Володченко Александр Анатольевич

аспирант

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

E-mail: volodchenko@intbel.ru

В связи с реализацией национальной программы по жилищному строительству особую актуальность приобретают задачи увеличения производства и расширения области применения эффективных стеновых материалов с высокими эксплуатационными и технико-экономическими показателями, изготавливаемых на основе промышленных отходов и местного сырья. Особую сложность на традиционном сырье вызывает получение эффективных высокопустотных изделий, вследствие низкой прочности сырца и неоптимальной структурой матрицы. Исследованиями, проведенными в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова было показано, что для этих целей можно использовать глинистые породы незавершенной стадии глинообразования, в частности, попутно добываемые песчано-глинистые породы Курской магнитной аномалии (КМА). Спецификой данных пород является наличие термодинамически неустойчивых соединений, таких как смешанослойные минералы, тонкодисперсный слабоокатанный кварц, несовершенной структуры гидрослюда, реже Ca^{2+} монтмориллонит и каолинит. Учитывая, что природные процессы выполнили часть работы по дезинтеграции породы, вероятно, возможен процесс взаимодействия порообразующих минералов с вяжущим компонентом при тепловлажностной обработке при атмосферном давлении, что и явилось гипотезой наших исследований.

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

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

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

Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность получения безавтоклавных силикатных материалов на основе нанодисперсного сырья, представленного глинистыми породами незавершенной фазы процессов глинообразования. Применение композиционных материалов на основе нанодисперсного сырья взамен широко распространенного силикатного кирпича позволит получить существенную экономию материальных ресурсов. Кроме этого расширяется сырьевая база производства силикатных материалов и решается экологическая проблема, связанная со складированием и хранением отходов горнорудного производства.

Фотоэлектрохимическое разложение воды на наноструктурах на основе диоксида титана

Гаврилов А.И.¹, Петухов Д.И.¹, Родионов И.А.², Зверева И.А.², Чурагулов Б.Р.¹
аспирант 2 г.о.

¹ – МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

² – СПбГУ, Химический Факультет, Санкт-Петербург, Россия

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

Производство водорода является одним из основных направлений развития будущих альтернативных энергетических систем, способных обеспечить чистой и доступной энергией. Преобразование солнечной энергии в водород в процессе фоторазложения воды при помощи полупроводниковых материалов является одной из самых перспективных технологий получения водорода. В настоящее время большое развитие получили порошковые фотокаталитические системы, преимущества которых по сравнению с полноценными фотоэлектрохимическими ячейками являются простота сборки и их малая стоимость. В связи с этим, целью данной работы являлось получение наноструктур на основе диоксида титана и их исследование в реакциях фоторазложения воды.

Гидротермальной обработкой аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в воде ($T=250^\circ\text{C}$, $t=6$ ч) была получена метастабильная модификация TiO_2 – анатаз (образец НТ-1). Размеры полученных частиц по данным рентгенофазового анализа (РФА) составляют 27 нм, а по данным просвечивающей электронной микроскопии - 35 нм. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), образец НТ-1 представляет собой достаточно слабо сросшиеся агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц анатаза.

По данным РЭМ в результате гидротермального синтеза в щелочном растворе ($T=250^\circ\text{C}$, $t=6$ ч) наблюдается образование наностержней (образец НТ-2). Образующиеся наностержни характеризуются следующими размерами: ширина $\sim 50 - 300$ нм, длина $\sim 0,5 - 15$ μm . По данным РФА образец НТ-2 представляет собой титанат натрия состава $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Величина ширины запрещенной зоны полученных образцов, вычисленная из спектров диффузионного отражения по формуле Кубелки-Мунка, составляла $- 3.3$ эВ и $- 3.7$ эВ для образцов НТ-1 и НТ-2 соответственно. Площадь поверхности полученных образцов $- 55$ $\text{m}^2/\text{г}$ для НТ-1 и 30 $\text{m}^2/\text{г}$ для НТ-2.

Эксперимент по фотокаталитическому разложению воды проводился в вертикальном реакторе, в качестве образца сравнения использовался TiO_2 P25 Degussa. Скорость выделения водорода составила ~ 14 , 36 и 10 $\text{мкл}/\text{мин} \cdot \text{г}$ для образцов НТ-1, НТ-2 и TiO_2 P25 соответственно. Наилучший результат образца НТ-2 связан с его слоистой кристаллической структурой, позволяющей носителям заряда, сгенерированным в результате облучения, выходить на поверхность частиц, тем самым не рекомбинировать друг с другом, а участвовать в реакциях разложения воды.

Гидротермально-микроволновой синтез нанодисперсных люминесцентных порошков $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ и $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$

Гайтко О.М., Ванецев А.С.

Студентка III-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: oly.rpk@rambler.ru

В последнее время в научной литературе все чаще появляется информация, указывающая на высокий технологический потенциал антистоксовых люминофоров на основе NaYF_4 и KYF_4 в развитии технологий трехмерного изображения, полупроводниковой электронике (создание светодиодов с люминофорным покрытием), а также в биохимии и медицине (биоимиджинг, биомаркеры, нанотермометры и др.). Дополнительным преимуществом наноматериалов на основе NaYF_4 и $\text{Na(K)YF}_4:(\text{Ln}, \text{Yb})$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ и т.д.) является их низкая токсичность и высокая биологическая совместимость. Ценным достоинством этих наночастиц является не только способность поглощать в ИК-области, а излучать в видимой, но и независимость положения максимума люминесценции и полосы поглощения от размера частиц.

Следует отметить, что для эффективной антистоксовой люминесценции нанолюминофоры на основе NaYF_4 или KYF_4 должны обладать гексагональной кристаллической структурой, а для применения в биотехнологиях и медицине – характеризоваться размерами частиц не более 50 нм. Эти условия не так-то легко выполнить одновременно, поскольку в наносостоянии гексагональная модификация теряет устойчивость и в большинстве случаев переходит в кубическую даже при температурах синтеза значительно более низких, чем равновесная температура фазового превращения.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка методики гидротермально-микроволнового синтеза нанокристаллических порошков однофазных твердых растворов состава $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ и $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ с гексагональной структурой, характеризующихся низкой степенью агрегированности и интенсивной люминесценцией.

В результате выполнения работы была создана одностадийная методика гидротермально-микроволнового синтеза нанопорошков приведенного выше состава, позволяющая существенно сократить продолжительность и снизить температуру синтеза. Установлено, что данная методика позволяет синтезировать нанодисперсные порошки гексагональной модификации фаз $\text{NaYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ и $\text{KYF}_4:(\text{Tb}^{3+}, \text{Yb})$ с узким распределением частиц по размерам. При этом размер и форма наночастиц порошка определяются в первую очередь составом образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

TiO₂ based films obtained from water media with different morphology

Galkina O.L.¹, Vinogradov V.V.²

¹undergraduate, ²PhD

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Faculty of fundamental and applied chemistry, Ivanovo, Russian Federation

²Solution Chemistry Institute of Russian Academy of Sciences

Ivanovo, Russian Federation

E-mail: olgagalkina@mail.ru

Nanocrystalline titania films have attracted sustained great scientific and technological interests because of their potential application in the fields of photoelectronic optical devices, solar cells, gas sensors and photocatalysts. In comparison with other semiconductors, TiO₂ has been a dominant semiconductor photocatalyst due to its superior photocatalytic oxidation ability and nontoxic, non – photocorrosive and inexpensive characteristics. The production of particles with a specific size and morphology is of primary importance for development of new materials. Template synthesis is a useful method for controlling a film microstructure and particle size distribution.

Titania particles with variable sizes were produced using surfactant assisted sol – gel synthesis from titanium tetraisopropoxide as titania precursor and HCl as a peptizing agent in water media with polyethylenimine and Pluronic P123 as structure-directing agent. The films were prepared by dip – coating method (2cm/h) and calcined at 400°C during 4 hours. Influence of synthesis conditions and type of structure directing agent on a size of final titania nanoparticles was investigated. The obtained films were characterized by atomic force microscopy (AFM), FTIR, X – rays diffraction and nitrogen absorption at low temperature. Photocatalytic activities of the samples were evaluated in terms of the decomposition of methyl orange (MO) aqueous solution. It is found that sample with addition of Pluronic P123 have higher photocatalytic activities than neat TiO₂

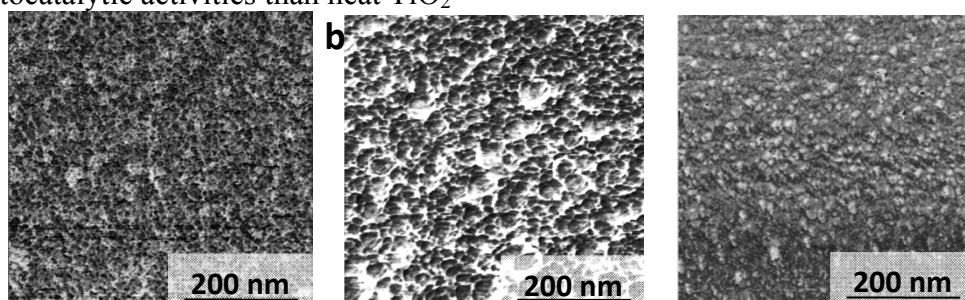


Fig.1. AFM images calcined titania films synthesized with: a - Pluronic P123; b – polyethylenimine; c – without additive

Figure 1(a) illustrates uniform TiO₂ particles (particle size \approx 15nm) with high surface area obtained with using Pluronic P123. In the case of polyethylenimine as structure – directing agent (sample b), TiO₂ particles have a worm-like morphology. The average size of this particles are about 30 – 40 nm. The AFM image of sample prepared by sol – gel method shows that surface distribution of TiO₂ particles has a chaotic disposition.

Application of polyethylenimine as structure directing agent in sol – gel synthesis leads to insignificant organization of TiO₂ nanoparticles and increasing a size of these particles.

Transparent TiO₂ films from water media with uniform nanoparticles distribution were obtained only with Pluronic P123.

This work was supported by grant RFBR 09 – 03 – 97553.

Acknowledgments

Authors express gratitude to the supervisor prof. Agafonov A.V.

Разработка самосмазывающихся триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и природного цеолита¹

Гоголева О.В.^а, Алексеев А.А.^б

н.с., к.т.н.^а, студент^б

^аИнститут проблем нефти и газа СО РАН

^бСеверо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

677007, г. Якутск, ул. Автодорожная 20, сл. тел.(4112)357916

e-mail: oli-gogoleva@yandex.ru

Проблема повышения качества, надежности и долговечности машин является одной из основных задач современного машиностроения и имеет не только научно-техническое, но и важное экономическое значение. Для создания надёжной современной техники требуется разработка высокоэффективных износостойких материалов для обеспечения долговечной работы узлов трения механизмов, эксплуатируемых в широком диапазоне нагрузок, скоростей, температур и работоспособных в агрессивных средах, при переходных режимах и в вакууме. Использование полимеров в качестве конструкционных материалов антифрикционного назначения обусловлено многими факторами, в том числе возможностью образовывать композиты с заданными свойствами. Расширение сферы использования полимеров ведется в основном в двух направлениях. Одно из них – модификация свойств известных видов полимеров. Наиболее доступным и приемлемым методом модификации является, в частности, использование возможности введения в полимеры жидких и твердых компонентов, совместное действие которых может изменять первоначальные свойства полимеров и тем самым получать материалы с заданными свойствами [2].

Целью данной работы является разработка новых самосмазывающихся триботехнических полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ).

На основании проведенных исследований показано, что при наполнении ПТФЭ активированными в течение 2 мин природными цеолитами физико-механические характеристики увеличиваются на 10-20 %, скорость массового изнашивания снижается до 130 раз по сравнению со свойствами ненаполненного ПТФЭ. При наполнении ПТФЭ, цеолитом, предварительно пропитанным моторным маслом М-8В установлено снижение скорости массового изнашивания до 615 раз при небольшом увеличении относительного удлинения при разрыве на 10 % и некотором снижении предела прочности при растяжении на 20 % по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Также установлено снижение коэффициента трения и температуры в зоне контакта до 2 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Это, вероятно, связано с тем, что смазывание пары трения осуществляется за счет масла, находящегося в порах наполнителя. Из-за повышенной сорбционной способности природных цеолитов к углеводородам они способны удерживать оболочку из адсорбированных молекул компонентов смазки и доставлять их в зону трения, когда наступает истощение их в зоне трибоконтакта из-за десорбции с металлической поверхностью при повышении температуры. Снижение коэффициента трения может обуславливаться также нагревом материала и формированием подвижного слоя переноса, выполняющего функцию смазочного материала. Таким образом, происходит предотвращение адгезионного изнашивания трущихся металлических поверхностей.

Таким образом, разработаны перспективные самосмазывающиеся полимерные композиты для повышения надежности, безопасности и эффективности эксплуатации транспортной техники Севера.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р_восток_a)

Исследование оптических свойств триоксида вольфрама в результате светового воздействия

Гончарова А.С.

Магистрант 1 года обучения

*Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия*

E-mail: epsur@kemsu.ru

Получение наноразмерных пленок триоксида вольфрама и изучение его свойств представляет как научный, так и практический интерес. Немалый интерес представляет фотохромный эффект, знания о котором используются при создании информационных устройств с большим объёмом памяти и изготовлении светоотражающих поверхностей. На основе плёнок триоксида вольфрама в научных лабораториях изготавливают системы отображения информации (электрохромные и фотохромные дисплеи), электрохромные зеркала (устройства, позволяющие управлять коэффициентом отражения), а также сенсоры для контроля содержания окислов азота в атмосфере.

Основной целью данной работы является установление закономерностей изменения оптических свойств (поглощение, отражение) тонких пленок WO_3 в зависимости от толщины пленок и времени светового воздействия. В работе представлены результаты цикла опытов по получению образцов наноразмерных пленок WO_3 методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев индия на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщины исследуемых пленок определяли спектрофотометрическим методом. Облучение проводили полным световым потоком лампы ДРТ-220 в течение 0...90 минут. При этом расстояние от источника облучения до образца составляет $r = 10$ см. Спектры поглощения и отражения образцов до и после светового воздействия регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700» в диапазоне 190-1100 нм.

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок WO_3 , нанесенных на стеклянные подложки, до и после облучения (в течение 1 – 45 минут) в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до воздействия света в значительной степени зависят от их толщины. Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов WO_3 – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм области поглощения и отражения. Определение края полосы поглощения пленок WO_3 в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 300-400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной фотохимической обработки образцов светом из области собственного поглощения WO_3 полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезает. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок WO_3 оценивали по формулам, используя спектры поглощения образцов, подвергнутых предварительной фотохимической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок WO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения, определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок WO_3 .

Построены кинетические кривые степени превращения пленок триоксида вольфрама. Оценены эффективные константы скорости окисления наноразмерных пленок WO_3 .

Биметаллические катализаторы Au-Ag и Au-Pd/мезопористый TiO₂ для селективного окисления СО в присутствии водорода.

Гордеева К.С.

Студентка

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

Водородные топливные элементы являются перспективными источниками энергии. Однако их использование ограничено рядом недостатков. Главной проблемой является загрязненность водорода, получаемого путем парового риформинга метанола, угарным газом, который отравляет платиновые катализаторы, используемые в топливных элементах, и тем самым уменьшает время работы ячейки. Для решения этой проблемы было предложено использовать наночастицы золота, нанесенные на оксиды переходных металлов, так как они обладают уникальными каталитическими свойствами и способны селективно окислять СО в СО₂ в присутствии водорода при комнатной температуре. Для увеличения селективности и каталитической активности процесса было решено использовать дополнительные металлы, содержащие активационные центры для адсорбции СО и кислорода, а в качестве носителя использовался мезопористый оксид титана со средним диаметром пор 3,4 нм. При этом предполагалось, что рост частиц будет происходить только в объеме пор, стенки которых будут ограничивать их размеры и не позволят им агрегировать. Таким образом, цель данной работы – разработка методов получения селективных катализаторов окисления СО в присутствии водорода на основе биметаллических частиц Au-Pd и Au-Ag, нанесенных в матрицу мезопористого TiO₂.

Мезопористый оксид титана был получен темплатным методом синтеза путем гидролиза Ti(O^{*i*}Pr)₄ в присутствии неионного ПАВ – триблоксополимера P123 в кислой среде (рН=2). Реакционную смесь перемешивали в течение 72 часов при комнатной температуре, центрифугировали, промывали водой до нейтральной рН, высушивали на воздухе и отжигали при 250°C в токе кислорода для удаления темплата.

Для получения биметаллических частиц Au-Ag и Au-Pd в суспензию мезопористого TiO₂ добавляли растворы [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂, AgNO₃ или Pd(NO₃)₂, перемешивали в течение 4 часов при постоянном рН = 5±0,1, которое поддерживалось добавлением гидроксида натрия, и температуре 50°C. При этом растворы защищали от света. После этого образцы промывали дистиллированной водой путем центрифугирования и сушили в сублиматоре при -32°C. Согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, образец Au-Ag содержит 0,59% Au и 0,07% Ag, а образец Au-Pd – 0,57% Au и 0,58% Pd.

Далее образцы восстанавливали водородом при температуре 140°C со скоростью 100 мл/с в течение 1 часа. Каталитическую активность и селективность измеряли при помощи газового хроматографа; состав газовой смеси 75% H₂, 1% O₂, 1% СО, 23% He при 50°C, при этом селективность вычислялась как отношение количества кислорода, израсходованного на окисление СО к общему количеству израсходованного кислорода. Было показано, что селективность катализатора Au-Ag составляет 100%, в то время, как селективность Au-Pd не превышает 14%. Различия в селективности, по-видимому, связаны с тем, что катализатор Au-Pd содержит активные центры, способные адсорбировать молекулы водорода, в то время, как образец Au-Ag таких центров не имеет.

Сорбция Pu(IV) и Pu(VI) на коллоидных частицах магнетита в присутствии

силикат-ионов

Горчаков Д.С.

студент 2 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: d-gorchakov@rambler.ru

В настоящее время всё большее и большее применение в промышленности, энергетике и науке находят радиоактивные изотопы различных элементов. В связи с этим значительно увеличились объёмы образующихся радиоактивных отходов (РАО), вопрос о безопасной утилизации которых остаётся открытым. Специалисты, работающие в области обращения с РАО, рассматривают различные концепции их утилизации. Одним из перспективных подходов, среди предлагаемых, является захоронение РАО в подземные геологические формации. Для анализа безопасности предлагаемого метода для окружающей среды и здоровья человека, следует учесть, что с течением времени возможно изменение геохимических условий и, как следствие, разрушение и окисление оболочки контейнера, в результате чего образуются оксиды железа, в том числе и магнетит (Fe_3O_4). Кроме того, магнетит может входить в состав горных пород, вмещающих хранилище. Плутоний является одним из основных компонентов РАО, поэтому для определения факторов, влияющих на его распространение в окружающей среде, важно понимание механизмов взаимодействия плутония с различными минералами, в том числе с магнетитом. Поскольку в горных породах в больших количествах содержатся силикаты и минералы, содержащие кремний, то необходимо исследовать влияние силикат-ионов на процессы, происходящие при взаимодействии плутония с магнетитом.

Проведенные ранее и описанные в литературе исследования свидетельствуют о существовании устойчивых комплексов актининов, в том числе плутония, с ортокремниевой кислотой $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Целью данной работы было определение механизмов взаимодействия Pu с поверхностью коллоидных частиц магнетита в присутствии силикат-ионов.

Все сорбционные эксперименты проводили в пластиковых флаконах. В сорбционных экспериментах устанавливали концентрацию плутония $\sim 10^{-9}$ М, используя исходный азотнокислый раствор смеси изотопов ^{239}Pu , ^{238}Pu . Концентрацию плутония определяли с помощью жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. Определение валентного состояния Pu проводили методом жидкостной экстракции теноилтрифторацетоном (ТТА) и ди(2-этигексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК).

Была проведена работа по определению сорбции Pu(IV) и Pu(VI) на магнетите в зависимости от времени и pH раствора в присутствии силикат-ионов. Было установлено, что добавление силикат-ионов «сдвигает» зависимость сорбции плутония в область более низких значений pH. Результаты кинетических экспериментов свидетельствуют о более быстром протекании сорбции Pu в присутствии силикат-ионов по сравнению с растворами без SiO_3^{2-} при одних и тех же значениях pH. Результаты жидкостной экстракции показали, что наличие ионов SiO_3^{2-} вызывает стабилизацию в растворе Pu(IV), в то время в аналогичной системе в отсутствие силикат-ионов стабилизируется Pu(V).

Коррозия наноразмерных слоев никеля

Гостюнина Н.В.

Студент

*Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия*

E-mail: natik1203@yandex.ru

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры наноразмерной толщины. Эффекты, протекающие на поверхности твердых тел и в тонких пленках, напрямую связаны с размерами объектов, прежде всего их толщиной, и поэтому принципиально отличаются от процессов, протекающих в массивных телах. Пленки, толщиной несколько нанометров, обладают особыми свойствами, отличными от свойств того же вещества в массивном состоянии, т.к. атомы поверхностного слоя связаны меньшим числом химических связей с соседними атомами по сравнению с атомами, находящимися в объеме.

Целью данной работы является исследование закономерностей изменения оптических свойств наноразмерных пленок никеля различной толщины при воздействии теплового излучения.

Пленки никеля получали методом термического испарения в вакууме порошка никеля, осаждая его на стеклянную подложку. Образцы подвергали термообработке ($T = 523 - 573 \text{ K}$) в сушильном шкафу «Memmert BE 300». Спектры поглощения и отражения образцов регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV – 1700» в диапазоне 190 – 1100 нм.

Установлено, что оптические свойства наноразмерных пленок никеля существенно зависят от их толщины. По мере увеличения толщины пленок никеля оптическая плотность и отражающая способность образцов в исследуемом спектральном диапазоне возрастает. У наноразмерных пленок никеля в спектрах поглощения имеется минимум при $\lambda = 380 \text{ нм}$.

При термической обработке пленок Ni, независимо от их толщины, имеет место уменьшение оптической плотности. По мере увеличения температуры термообработки и уменьшения толщины пленок никеля наблюдается увеличение скорости процесса окисления.

В процессе термообработки отражательная способность наноразмерных пленок никеля падает, при этом изменяется форма кривых.

Основным продуктом при термообработке никеля является оксид никеля. С увеличением температуры нагревания пленок никеля наблюдается повышение скорости образования оксида.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок никеля с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ при длине волны в 380 нм. Было отмечено, что степень термического превращения по мере увеличения времени термообработки возрастает. Уменьшение толщины пленки никеля приводит к увеличению степени термического превращения во всем исследованном интервале температур.

Увеличение температуры термообработки при постоянной толщине пленок никеля приводит к возрастанию степени термического превращения.

Известно, что одним из основных условий, характеризующих способность образованного первичного слоя продуктов взаимодействия ингредиентов окружающей среды с металлом тормозить дальнейшее окисление металла, является сплошность получаемой окисной пленки. Образующаяся окисная пленка будет препятствовать проникновению агентов, участвующих в процессе окисления в реакционное пространство, и таким образом тормозить дальнейший ее рост.

Сорбция Am(III) на поверхности микросфер оксида титана (TiO₂)

Грачева Н.Н.

Студентка

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: nadigra91@yandex.ru

Начиная с 50-х г. в результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и испытаний ядерного оружия в окружающую среду поступают трансурановые элементы. К числу наиболее острых и требующих скорого решения проблем современной ядерной энергетики относится обращение с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и другими радиоактивными отходами (РАО). Для определения факторов, влияющих на миграционное поведение радионуклидов в окружающей среде, и для оценки безопасности долгосрочных хранилищ РАО необходимо изучить сорбцию актинидов (Am, Pu, Np) на поверхности частиц. В данной работе исследовалась сорбция на поверхности диоксида титана (TiO₂), который существует в виде трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита. Все они встречаются в природе в виде минералов.

Целью работы является определение сорбционного поведения Am(III) на различных образцах TiO₂. Были поставлены следующие задачи: исследование зависимости сорбции Am(III) на поверхности различных образцов TiO₂ от времени и pH раствора и получение изотерм сорбции.

В работе исследовали два образца TiO₂, которые были получены гидролизом алкоголята Ti. Один из образцов был подвергнут гидротермальной обработке при температуре 170°C в течении 1 часа.

При проведении сорбционных экспериментов были использованы изотопы ²⁴¹Am(III) и ²⁴³Am(III). Эксперименты проводились на открытом воздухе при температуре 25°C в диапазоне значений pH от 1 до 8. В качестве электролита для создания ионной силы использовался раствор 0,01M NaClO₄. Концентрация Am(III) определялась с помощью ЖСС.

Исследование кинетики сорбции Am(III) на поверхности TiO₂ показало, что подвижное равновесие в системе для обоих образцов устанавливается в течение первых 30 минут. Зависимость сорбции Am(III) от pH на образце TiO₂, подвергнутом гидротермальной обработке, сдвинута в область более высоких pH раствора. Это может быть связано с изменением кристалличности образца.

Были получены изотермы сорбции Am(III) на TiO₂, которые были описаны с помощью уравнений Ленгмюра. В результате этого была рассчитана предельная величина сорбции. Для образца TiO₂ без обработки она составила 3,133 мг(Am)/г, для образца TiO₂, подвергнутого гидротермальной обработке, предельная величина сорбции равна 1,554 мг(Am)/г; с учетом свободной удельной поверхности образцов соответственно 12,5 и 12,9 г/м². Близкие значения говорят о малом изменении сорбционных свойств поверхности в результате гидротермальной обработки микросфер TiO₂.

Природа и свойства спиновых центров в нанокристаллическом диоксиде олова

Гришина Д.А., Миронов А.А.

студенты

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

Selena-1@yandex.ru

В настоящее время возрастает потребность создания электронных устройств для регистрации токсичных веществ в атмосфере, контроля качества продуктов питания и диагностики некоторых заболеваний по составу выдыхаемого воздуха. Для этих целей могут быть использованы твердотельные газовые сенсоры. Благодаря высокой чувствительности на ряд взрывчатых и токсичных веществ особое внимание привлекает диоксид олова SnO_2 , модифицированный различными примесями.

Исследуемые образцы представляют собой порошки SnO_2 , сформированные золь-гель методом с последующим отжигом при 300°C . Использовались три серии образцов: немодифицированный (SnO_2), модифицированный палладием (SnO_2/Pd), модифицированный рутением (SnO_2/Ru). Образец SnO_2/Pd проявлял высокую чувствительность к газу CO при комнатных температурах, SnO_2/Ru – к газу NH_3 при

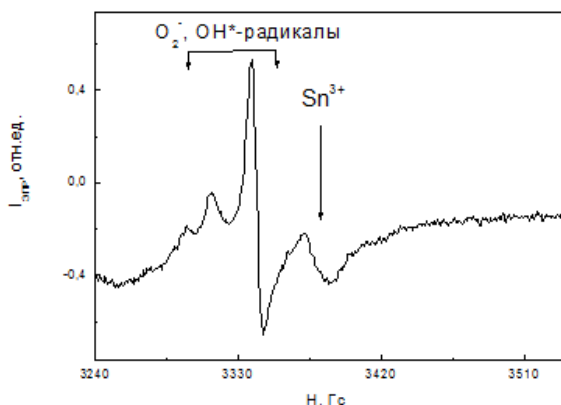


Рис. 1. Спектр ЭПР немодифицированного оксида олова при $T=5\text{K}$

температуре 200°C . Также была приготовлена серия образцов SnO_2 с различной площадью поверхности: $1\text{ м}^2/\text{г}$, $5\text{ м}^2/\text{г}$ и $95\text{ м}^2/\text{г}$. В качестве метода исследования был выбран электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), поскольку дефекты (спиновые центры), являясь центрами захвата носителей заряда, оказывают существенное влияние на формирование сенсорного сигнала. В литературе исследования природы и свойств дефектов носят противоречивый характер. Было обнаружено, что с увеличением площади поверхности образцов увеличивается интегральная интенсивность сигнала ЭПР, что говорит о решающем вкладе в спектр именно поверхностных дефектов. С помощью специальной программы симуляции «SimFonia» было произведено теоретическое разложение спектра немодифицированного SnO_2 на составляющие линии: $g_1=2.0014$, $g_2= g_3=2.0003$, (линия впервые была интерпретирована нами и относится к $\text{OH}\cdot$ радикалам) и $g_1=2.022$, $g_2=2.009$, $g_3=2.003$ (относится к O_2^- радикалам согласно литературным данным). Модифицирование диоксида олова палладием сопровождалось появлением новых спиновых центров Pd^{3+} ($g_1=2.2000\pm 0.0005$, $g_2=2.0100\pm 0.0005$, $\Delta H_1=357\pm 5\text{ Гс}$, $\Delta H_2=257\pm 5\text{ Гс}$). Концентрация палладиевых центров составила $2\cdot 10^{18}\text{ г}^{-1}$. Модифицирование диоксида олова рутением сопровождалось появлением нового интенсивного сигнала ЭПР с $g_1=2.0900\pm 0.0005$, $g_2=1.9500\pm 0.0005$, $\Delta H_1=117\pm 5\text{ Гс}$, $\Delta H_2=105\pm 5\text{ Гс}$, что можно приписать ионам $\text{Ru}^{3+}(\text{I})$, а также с $g_1=2.5500\pm 0.0005$, $g_2=2.3500\pm 0.0005$, $g_3=1.9700\pm 0.0005$, $\Delta H_1=1380\pm 20\text{ Гс}$, $\Delta H_2=1230\pm 20\text{ Гс}$, $\Delta H_3=1170\pm 20\text{ Гс}$, который также относится к $\text{Ru}^{3+}(\text{II})$, как следует из литературных данных.

На основе полученных данных будет выявлен механизм формирования сенсорного отклика, что позволит улучшить характеристики твердотельных сенсорных материалов.

**Исследование формирования структуры цементного камня на основе
магнезиального вяжущего
Гумерова Юлия Альбертовна**

Студент

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
институт физики высоких технологий, Томск, Россия*

E-mail: babochka3@sibmail.com

Состав магнезиального цемента или цемента Сореля со времени своего создания и до настоящего времени не претерпел сколь-либо существенных изменений. Объясняется это необходимостью соблюдения достаточно жесткого соотношения в его составе между каустическим магнезитом и затворителем [1].

Каустическим магнезитом называется порошок, состоящий в основном из окиси магния и получаемый помолом магнезита, обожженного при 700 – 800С. В отличие от других вяжущих каустический магнезит затворяют не водой, а растворами хлористого или серноокислого магния, и в таком виде его называют магнезиальным цементом.

Магнезиальное вяжущее из каустического магнезита, затворяемого растворами солей магния, является воздушным вяжущим веществом. В воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает. В связи с этим основной целью данной работы является повышение водостойкости магнезиального вяжущего [2,3].

Для проведения эксперимента использовали бруситовую породу, как основной компонент магнезиального вяжущего, прокаленный при 600, 700 и 800°С. В качестве жидкостей затворения выступали вода и растворы бикарбоната магния различного происхождения: $Mg(HCO_3)_2$ «Иркутский» и $Mg(HCO_3)_2$ «Магнезит».

Получение бикарбоната магния проходит по реакциям [4]:



Полученные образцы твердели в различных условиях: на воздухе, в воде и в воздушно-влажной среде. Через 3, 7, 14, 28 суток твердения у образцов определялся предел прочности при сжатии. Прочность при сжатии образцов магнезиального вяжущего, затворенного бикарбонатам магния при 28 сутках твердения в воздушной среде составил 3,768МПа, в водной среде – 7,95МПа, в воздушно-влажной среде – 12,75МПа.

Таким образом, используя в качестве жидкости затворения бикарбонат магния, магнезиальное вяжущее имеет высокий предел прочности при сжатии, не только при твердении образцов в воздушных условиях, но и при твердении в воздушно-влажной, водной среде. Следовательно, магнезиальное вяжущее можно отнести к гидравлическим вяжущим веществам.

Литература

1. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Общая технология силикатов. Минск «Высшая школа», 1987.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов/под ред. В.В. Тимашева. М.: Высшая школа, 1980.
3. Зырянова В.Н., канд. техн. наук, Бердов Г.И., д-р техн. наук, заслуж. Деятель науки и техники РФ, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, «Строительные материалы», научно-технический и производственный журнал, апрель 2006.
4. Смиренская В.Н., Антипина С.А., Химическая технология вяжущих материалов. Издательство Томского политехнического университета, 2009.

Несущая способность антифрикционных композиций на основе политетрафторэтилена

Дедюкин Александр Евгеньевич

Аспирант

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
лаборатория климатических испытаний, Якутск, Россия*

E-mail: Dedyukin@mail.ru

С развитием бытовой и электронной техники антифрикционные композиции на основе полимерных материалов все более получают широкое применение в узлах трения данной техники. Этому способствует технологичность изготовления узлов трения из этих материалов, их дешевизна и незначительный вес. Особое широкое применение получают композиции на основе политетрафторэтилена, у которых низкий коэффициент трения даже в отсутствии смазки. Однако широкому применению разработанных антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена в более тяжелонагруженных узлах трения мешает отсутствие данных по максимально допустимому давлению P_{max} .

В работе [1] предложена модифицированная методика определения несущей способности или, максимально допустимых давлений на материал узла трения, где в качестве исходного материала использовался политетрафторэтилен марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80) и композиции на его основе. Отличие в проведении испытаний по указанной методике заключается в том, что вместо плоского образца, прижимающегося к вращающемуся диску, используется диск диаметром равным или большим диаметру вращающегося диска.

В качестве модифицирующих агентов полимерной матрицы были использованы частицы нанометрового размера (НН), обеспечивающие максимальное структурирование полимерной матрицы на различных уровнях структурной организации, со средним размером частиц 10-100 нм: оксиды алюминия, шпинель магния и базальтовое волокно. Концентрация наполнителя варьировалась от 1 до 5 мас.%. Наномодификаторы получали по технологиям плазмо- и механохимического синтеза, также термическим окислением соледержащих продуктов при повышенных температурах.

На основании результатов трибологических испытаний по нагрузочной способности при скорости скольжения 1 м/с и нагрузках от 100 до 1600 Н установлено, что разработанные полимерные нанокомпозиты обладают достаточно стабильными трибологическими свойствами в условиях исследованных нагрузок, что объясняется в основном образованием на поверхностях трения пленок фрикционного переноса.

Таким образом наномодифицирование полимерной матрицы приводит к повышению несущей способности в 2 раза по сравнению с ненаполненным политетрафторэтиленом. Это приведет к повышению работоспособности деталей узлов трения из разработанных материалов в 1,5-2 раза.

Литература

1. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г. Влияние фуллеренсодержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении. //Журнал технической физики. - 2001. том 71, вып. 2, 120 – 124.

Сферические цитозомы из клеток дрожжей

Дзамукова М.Р., Фахруллин Р.Ф.

Студентка 1 курса

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Биолого-почвенный факультет, Казань, Россия

mdzamukova@yandex.ru

Цитозомы являются новым классом гибридных биоимитирующих материалов, представляющие собой полые нанопленки полиэлектролитов, несущие в своем составе живые микробные клетки [1]. Ранее были описаны цитозомы иглообразной [1,2], кубической [1,2] и сферической формы [2,3]. В качестве темплата для формирования цитозом служат неорганические микрокристаллы и микропузырьки воздуха. Цитозомы могут быть использованы как в биомедицине (тканевая инженерия), так и в эволюционных исследованиях.

Нами было изучено влияние некоторых физико-химических факторов на формирование сферических цитозом из клеток дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*), покрытых полиэлектролитными пленками. Для модификации клеток использовали полиаллиламин гидрохлорид и полистиролсульфонат. На Рис. 1 показаны типичные изображения полученных цитозом (оптическая микроскопия при возрастающем увеличении).

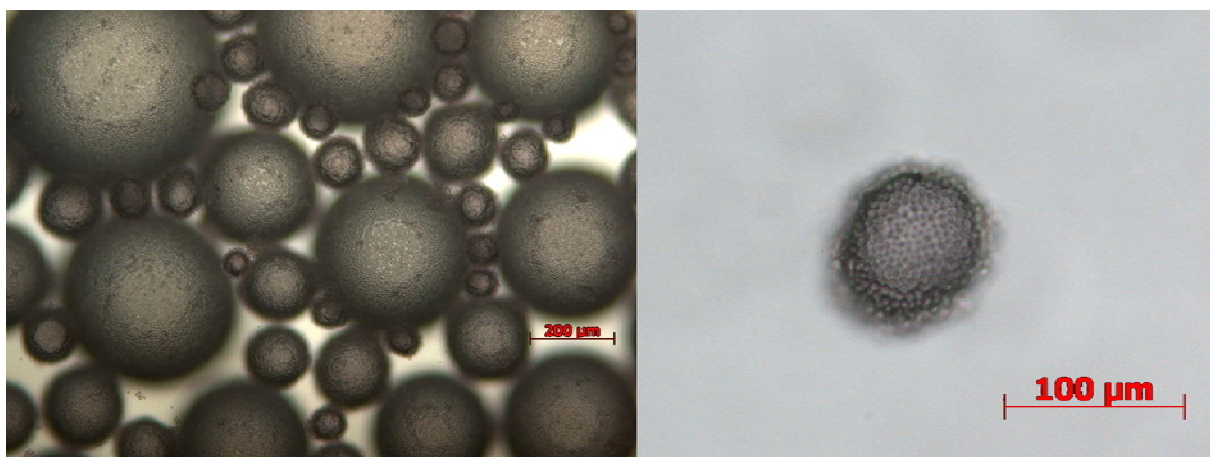


Рис 1. Типичные оптические микрофотографии цитозом

В работе описано влияние на формирование цитозом таких физико-химических факторов, как pH среды, количество и состав полимерных пленок на поверхности клеток, а также впервые показано формирование цитозом из клеток, модифицированных золотыми наночастицами.

Литература

1. R.F. Fakhrullin, V.N. Paunov *Chem. Commun.* 2009, 2511-2513.
2. R.F. Fakhrullin, M-L. Brandy, O.J. Cayre, O.D. Velev, V.N. Paunov *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 11912-11922
3. M-L. Brandy, O.J. Cayre, R.F. Fakhrullin, O.D. Velev, V.N. Paunov *Soft Matter*, 2010, 6, 3494 – 3498.

**Влияние намагниченности дельта-слоя Mn на поляризацию
фотолюминесценции квантовой ямы в гетероструктурах InGaAs/GaAs**

Дмитриев Алексей Иванович

научный сотрудник

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
лаборатория магнетохимии и спиновой динамики, Черноголовка, Россия*

E-mail: aid@icp.ac.ru

Спиновая оптоэлектроника – одна из наиболее активно развивающихся областей фундаментального материаловедения и нанотехнологий. Излучая свет определенной поляризации, зависящей от ориентации спинов, спиновый светодиод позволяет кодировать информацию, переносимую поляризованным светом. В работе исследованы статические и высокочастотные динамические магнитные свойства, а также фотолюминесценция двумерных полупроводниковых гетероструктур, содержащих квантовую яму InGaAs/GaAs и тонкий слой ферромагнитного полупроводника $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (δ -Mn-слой) [1, 2]. Обнаружено влияние ориентации подложек GaAs на магнитные свойства, спиновую динамику и фотолюминесценцию гетероструктур. В δ -Mn-слое могут существовать два типа ферромагнитного упорядочения в зависимости от геометрии образцов: в сингулярных образцах, в которых δ -Mn-слой параллелен плоскости (001) GaAs наблюдается блоховская температурная зависимость намагниченности «3/2», в вицинальных образцах с отклонением δ -Mn-слоя от плоскости (001) GaAs наблюдается перколяционный ферромагнитный переход. Поляризация фотолюминесценции квантовой ямы следует вариациям намагниченности δ -Mn-слоя с температурой по «блоховскому» закону в сингулярных образцах и «перколяционному» закону в вицинальных образцах. Рассмотренные гетероструктуры являются прообразами (предшественниками) спиновых светодиодов нового поколения.

Работа поддержана грантом президента РФ МК-1764.2011.3.

Литература

1. Дмитриев А.И., Моргунов Р.Б., Зайцев С.В. Электронный спиновый резонанс в гетероструктурах InGaAs/GaAs с δ -слоем марганца // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011, том 139, вып. 2. Стр. 367-377.
2. Дмитриев А.И., Таланцев А.Д., Зайцев С.В., Данилов Ю.А., Дорохин М.В., Звонков Б.Н., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Фотолюминесцентный отклик квантовой ямы на изменение магнитного поля δ -слоя марганца в гетероструктурах InGaAs/GaAs // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011, том 139, вып. 6. Принята в печать.

Получение нанокристаллических квазидвойных и квазитройных твердых растворов на основе диоксида церия

Долгополова Е.А.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

dolgopolova.e.a@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия является многофункциональным материалом, широкий спектр применений которого связан прежде всего с его уникальными физико-химическими свойствами, включающими ярко выраженную зависимость таких параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства, от размера частиц $\text{CeO}_{2-\delta}$. Зависимостью кислородной нестехиометрии от размеров частиц наиболее ярко проявляется при их уменьшении до 5-10 нм. Дополнительного увеличения кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

На данный момент существует большое число способов получения твердых растворов на основе диоксида церия, допированного различными элементами, включая РЗЭ. Все они позволяют получить твердые растворы с размерами частиц от 15 до 60 нм. В свою очередь, методы, позволяющие получать твердые растворы с размерами частиц менее 10 нм, практически отсутствуют.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование возможности получения широкого круга нанокристаллических твердых растворов диоксида церия с различным содержанием лантанидов гомогенным гидролизом водных растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)]_6$ и $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$.

В настоящей работе методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина были получены твердые растворы на основе диоксида церия, допированные РЗЭ ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) в различной концентрации (5, 10, 15, 20%). Установлено, что при увеличении концентрации допанта от 0 до 20 мольных процентов размер частиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Согласно полученным результатам, при увеличении концентрации допирующих элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в соответствии с законом Вегарда. Показано, что полученные зависимости параметра кристаллической решетки от концентрации допанта хорошо согласуются с корреляционными зависимостями, описывающими влияние допирования на параметры кристаллических ячеек твердых растворов со структурой флюорита. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, в состав образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. Поскольку для образцов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ использование РСМА для количественного определения состава малоинформативно, концентрация допанта была проанализирована методом лазерной масс-спектрометрии.

Так же в рамках данной работы были получены бидопированные твердые растворы на основе диоксида церия состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Er}, \text{Yb}$). По зависимости параметра кристаллической решетки от концентрации допанта, установлено, что увеличение содержания элемента с меньшим радиусом приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки твердых растворов. Согласно результатам РСМА в состав образцов входят соответствующие катионы обоих РЗЭ, концентрации которых несильно отличаются от номинального значения.

Работы выполнена в рамках гранта Президента РФ для молодых ученых (проект МК-4829.2010.3).

Влияние термической обработки на напряженное состояние кристаллов алмаза

Евстафьева Г.Д.

Студент

Северо-Восточный федеральный университет

имени М.К.Аммосова

физико-технический институт, Якутск, Россия

E-mail: Galchona_1989_89@mail.ru

В реальных условиях совершенно идеальные кристаллы вырастают крайне редко. Все природные кристаллы имеют несовершенства кристаллической решетки [1]. Эти дефекты кристаллической решетки (примеси, вакансии, дислокации и т.п.), в частности, являются причиной возникновения неравномерно распределяющихся внутренних напряжений в кристаллах, вызывающих явление двойного лучепреломления [2]. Хотя аномальное двупреломление учитывается в производстве бриллиантов технологами, отсутствует достаточная теоретическая база для описания явления.

Одним из методов упорядочения дефектной решетки кристаллических веществ является метод термической обработки. В частности, термическая обработка является одним из наиболее распространенных способов получения заданных свойств металлов и сплавов [6]. Для получения и изменения свойств минералов, в т.ч. алмазов, используют различные методы: НТНР, облучение и бомбардировка элементарными частицами и др. [4]. Известно, что термическая обработка применяется давно для облагораживания минералов. Но недостаточно изучен вопрос, приводит ли совершенствование структуры и свойств в результате термического воздействия к изменению уровня внутренних напряжений минералов.

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки на изменение дефектной структуры и на состояние внутреннего напряжения кристаллов алмаза. Исследования проводились на кристаллах природного алмаза октаэдрического габитуса в количестве 5 шт. Все образцы представляли собой монокристаллы алмаза, октаэдрического габитуса, размерно-весовой группы +11-3 gr и 4-6 gr, сильно дефектные, прозрачные. По классификации GIA относятся к положению Rejection Stones (Rej St) первого и второго качества (1q и 2q).

Образцы исследовались в начальном состоянии и в состоянии после термической обработки. Визуально-оптическим методом в поляризованном свете оценкой картин двупреломления определена степень внутренних напряжений в образцах. Методом рентгеноструктурного анализа получены дифрактограммы с граней кристаллов (111) [3, 5]. Рассчитаны поверхностные напряжения 2-го рода, а также плотность дефектов. В результате проведенной работы выявлено, что термическая обработка влияет на плотность дефектов и напряженное состояние кристаллов алмаза.

Литература

- Бюрен Х. Г. Дефекты в кристаллах, пер. с англ.. М., 1962.
Варшавский А.В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. М., 1968.
Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей, М., 1972.
Конобеевский С. Т., Действие облучения на материалы, М., 1967.
Семенов Я.С., Лебедев М.П. Практика рентгеноструктурного анализа. М., 2008.
Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. Материаловедение. М., 1999.

Природные полимеры как электролиты для нового поколения аккумуляторов

Езепов И.С

Студент

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

E-mail: iezepov@gmail.com

Современное человечество потребляет порядка 12 ТВт электроэнергии, и эта цифра только утроится к 2050 году. Вместе с этим растет и необходимость в запасании электроэнергии для мобильных электроустройств, рынок которых очень динамичен и уже составляет 2 млрд. долл. США. Вместе с этим, проблема малой емкости современных аккумуляторов мешает началу повсеместного использования экологически чистого электротранспорта.

Однако на сегодняшний день насчитывается дюжина новостных публикаций и заметок в прессе о создании нового класса химических источников тока — литий-воздушных батарей. Их отличительная особенность в том, что теоретическое значение удельной емкости превосходит более чем в 20 раз аналогичные показатели для используемых сейчас литий-ионных аккумуляторов.

Переходу же от лабораторных прототипов к началу коммерческого производства мешает то, что эффективность и стабильность таких устройств в циклах заряд-разряд невелика, если не крайне мала. Главная причина этого в том, что конструкция литий-воздушного аккумулятора подразумевает использование в одном корпусе аккумулятора крайне химически активного лития в качестве анода, и в тоже время катода, напрямую соединённого с атмосферой. Получается, что в таком устройстве необходимо полностью защитить анод от паразитных реакций с кислородом, водой и углекислым газом, и эту задачу должен выполнять электролит, сочетающий высокую проводимость наряду с газонепроницаемостью.

Поиск такого материала обладающего одновременно: высокой ионной и низкой электронной проводимостью, газоплотностью и хорошими механическими свойствами ведется научными группами многие годы. Уже изучено множество систем: апротонные растворы литиевых солей, ионные жидкости, аморфные и кристаллические твердые электролиты, различные композитные системы. Однако наиболее перспективными являются полимерные электролиты.

В настоящей работе изучается класс материалов - природных полисахаридов и мембран на их основе для использования в качестве электролитов литий-воздушных аккумуляторов. Были получены мембраны на основе крахмала и различных соединений целлюлозы. Ионная проводимость материалов оказалась порядка 10^{-5} См/см, что позволяет успешно применять их в качестве твердых полимерных электролитов. Кроме того была показана стабильность металлического лития в лабораторных прототипах литий-воздушных аккумуляторов с использованием полученных мембран.

Композиты на основе манганитов с эффектом памяти электросопротивления

Елисеев А.А., Васильев А.В.

Студент, Сотрудник

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: artem@71.ru

В последнее время значительный интерес проявляется к материалам пригодным для создания элементов магнеторезистивной оперативной памяти (MRAM). Для применения в этой области материал должен обладать гистерезисом электросопротивления при предполагаемой температуре использования. Данный эффект характерен для композитов, содержащих манганит лантана-стронция (LSMO, меняет электропроводность при приложении внешнего магнитного поля) и оксид марганца (Mn_3O_4 , имеет высокую коэрцитивную силу и за счет остаточной намагниченности обеспечивает гистерезис сопротивления).

В настоящей работе стеклокерамический композит, содержащий манганит лантана-стронция и оксид марганца (Mn_3O_4) получен методом непосредственной кристаллизации оксидного стекла, успешно использованным авторами ранее для синтеза магнитных стеклокерамических композитов на основе LSMO.

Для синтеза аморфизованных предшественников номинальных составов $xLa_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3 + 0.33Mn_3O_4 + 2SrB_2O_4$ ($x = 1; 2; 3$) исходную механическую смесь оксидов марганца (III) и лантана (III), борной кислоты, карбоната стронция предварительно отжигали при температуре $800^\circ C$. Далее прекурсор спрессовывали в таблетки диаметром 1 см. Таблетки плавил с помощью плазменной дуговой горелки, либо с помощью высокотемпературной печи (если температура плавления смеси не превышала $1400^\circ C$). Расплав быстро закачивали во вращающиеся металлические валки. Полученные таким способом стеклообразные образцы подвергали термостатизации при температурах $800-950^\circ C$ в течение 1 часа.

Полевые зависимости сопротивления образца были получены при помощи стандартного четырехзондового метода при 10, 77, 290K.

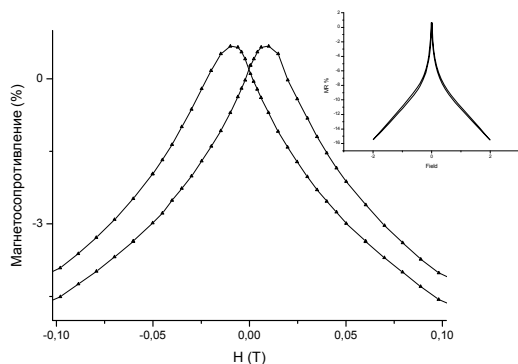


Рис. 1 Гистерезис магнетосопротивления образца стеклокерамики измеренный при 10 К

Показана заметная необратимость магнетосопротивления уже при малых величинах магнитного поля. Для температур ниже 45 К (T_c Mn_3O_4) наблюдается гистерезис для полевых зависимостей сопротивления, величина которого составляет до $1,6\%$ в полях до 150 Э, что позволяет применять подобные материалы в качестве функционального элемента MRAM. Гистерезис наблюдается в магнитных полях до 2000 Э , что может быть использовано в детекторах с памятью воздействия магнитных полей.

Формирование мезоскопического деформационного рельефа на поверхности стальных образцов при растяжении

Емельянова О.С.

студент

Томский государственный университет, физико-технический факультет, Томск, Россия

E-mail: genyayes@mail.ru

В последнее время внимание ученых привлекают исследования поверхности материалов. Этому способствовало появление экспериментальных методик нового поколения, обладающих высокой разрешающей способностью и возможностью сканирования протяженных областей поверхности. Эксперименты показывают [2], что на свободной поверхности нагруженных образцов формируется специфический деформационный рельеф в виде шахматного распределения областей экструзии и интрузии, гофра, двойных и одинарных спиралей. Несмотря на накопленный экспериментальный опыт, удовлетворительного теоретического обоснования сложных многоуровневых явлений, происходящих на поверхности нагруженных материалов, до сих пор не получено.

Работа посвящена экспериментальному исследованию эволюции мезоскопического деформационного рельефа на свободной поверхности образцов высоколегированной стали ЭК-181, обработанной пучками ионов Zr, в условиях одноосного растяжения. Проведено сравнение с результатами, полученными для стальных образцов после отжига, закалки и старения (далее – в основном состоянии) [1]. Показано, что в обоих случаях при растяжении на свободной поверхности образцов формируется система складок, ориентированных под разным углом к оси нагружения. В структуре широких мезополос наблюдается более мелкая мезоструктура в виде островков или складок меньшего масштаба. С увеличением степени деформации и дефектности поверхностного слоя наблюдается укрупнение рельефных складок, рост их амплитуды и ширины.

Несмотря на то, что толщина обработанного ионными пучками поверхностного слоя составляет не более 1 мкм, картины деформационного рельефа в исходных и облученных образцах демонстрируют качественные и количественные отличия.

Различный характер деформационного рельефа, наблюдающегося на обработанной и необработанной поверхностях, предположительно связан с различными механизмами деформации. Субмикроструктурная структура упрочненного поверхностного слоя приводит к тому, что дислокационные механизмы пластической деформации, действующие в исходном образце, блокируются. Это способствует развитию мезоскопических недислокационных мод деформационного поведения, к которым можно отнести формирование рельефных складок. Деформационный отклик материала реализуется за счет движения недеформированных зерен и их групп как целого друг относительно друга. Сдвиги, образующие рельефные складки, происходят по межзеренным границам, причем, чем больше зерен составляют ширину складки, тем меньше величина необходимых деформаций.

Работа выполнена в рамках грантов Президента Российской Федерации № MD-6370.2010.1 и Российского фонда фундаментальных исследований №10-08-00084-а.

Литература

1. Емельянова О.С. Исследование деформационного рельефа на поверхности стали ЭК-181 при растяжении // Сборник статей VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. 8-11 ноября 2010 г. М., 2010. С. 134-135.

2. Панин В.Е. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах. Новосибирск, 2006.

Изменение оптических свойств наноразмерных пленок In, MoO₃ и гетеросистем на их основе в результате светового воздействия

Еремеева Г.О., Почечуева Л.Ю.

Аспирант, студент

Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия

E-mail: epsur@kemsu.ru

Наноразмерные слои оксида молибдена (VI) могут быть использованы при создании термодатчиков, сенсоров, информационных устройств с большим объемом памяти и др. Триоксид молибдена проявляет электрохромные и термохромные свойства. Индий используют как компонент легкоплавких сплавов, в термоограничителях, предохранителях, сигнальных устройствах, в радиационных контурах ядерных реакторов.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев исследуемых материалов на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщину пленок индия и оксида молибдена (VI) определяли спектрофотометрическим и гравиметрическим методами. Облучение проводили полным световым потоком лампы ДРТ-220 в течение 1-120 мин. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 190...1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700».

В результате исследований было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до светового воздействия в значительной степени зависят от толщины исследуемых пленок. В процессе светового воздействия спектры поглощения и отражения претерпевают существенные изменения в зависимости от времени обработки. При исследовании оптических свойств наноразмерных слоев In было обнаружено, что оптическая плотность уменьшается по мере увеличения времени светового воздействия. Это может являться следствием окисления индия и перехода его в оксид In₂O₃. Для образцов MoO₃ независимо от толщины пленки и от времени светового воздействия наблюдается как увеличение, так и уменьшение оптической плотности во всем исследуемом интервале длин волн. При этом наблюдается две характерные для всех образцов области поглощения: оптическая плотность образца в интервале $\lambda = 330...450$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 500...1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм. Полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$. Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления слоев MoO₃ различной толщины. Полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами $[e(V_a)^{++} e]$.

Вид спектров поглощения и отражения систем на основе In и MoO₃ в значительной степени зависит от толщины и последовательности нанесения подслоев. В процессе светового воздействия спектры поглощения и отражения систем претерпевают изменения. Так, например, оптическая плотность образца In-MoO₃ ($d(\text{In}) = 95$ нм, $d(\text{MoO}_3) = 10$ нм) уменьшается во всем исследуемом диапазоне длин волн по мере увеличения времени светового воздействия. При сопоставлении спектров поглощения индивидуальных пленок In, MoO₃ со спектрами поглощения MoO₃-In и In-MoO₃ было установлено, что на спектрах поглощения систем проявляются рефлексы индивидуальных пленок In и MoO₃ в степенях, соответствующих соотношению толщины подслоев.

**Структура и свойства направленно армированного композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$
легированного кремнием
Ермакова Дарья Игоревна
Студент**

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», инженерно-физический факультет, Киев, Украина
E-mail: yermakova_dasha@mail.ru*

Монокристаллический гексаборид лантана на сегодняшний день является одним из лучших эмиссионных материалов. Но из-за низкой механической прочности его использование является достаточно ограниченным. Лучшие результаты по упрочнению LaB_6 получены при использовании направленной кристаллизации его эвтектических сплавов с диборидами переходных металлов. Исследование влияния природы, кинетических параметров направленной кристаллизации и кристаллографической ориентации на формирование структуры и физико-механических свойств показало, что уменьшение размера и увеличение количества армирующих включений приводит к значительному увеличению прочности, твердости и трещиностойкости таких материалов. Но возможность количественной регулировки структуры эвтектических композитов, как правило, ограничена ее эвтектическим составом. Поэтому дальнейшее усовершенствование структуры, которое может привести к повышению физико-механических свойств, может быть реализовано влиянием различных факторов на зону расплава в процессе направленной кристаллизации. Одним из таких методов влияния является легирование боридных материалов кремнием, что позволяет изменить тепловые и концентрационные условия фронта кристаллизации, что приведет к изменению структуры и свойств полученных направленно армированных материалов.

Эвтектический сплав $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ легированный 3 об.% Si выращивался методом бестигельной зонной плавки неспеченых порошковых прессовок при скоростях кристаллизации 1, 2, 3, 4 и 5 мм/мин. Металлографическим анализом установлено, что микроструктура полученного композита представляет собой матрицу из гексаборида лантана, армированную включениями из диборида титана. Причем увеличение скорости кристаллизации приводит к уменьшению диаметра и увеличению количества диборидных включений.

Исследование механических свойств показали, что значение прочности на изгиб при комнатной, как и при повышенной (1600 °С) температурах легированных композитов увеличиваются с увеличением скорости кристаллизации и достигают 600 МПа, что превышает аналогичные данные для нелегированного направленно армированного композита $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, выращенного в аналогичных условиях. Такое поведение хорошо согласуется с изменением геометрических параметров микроструктуры эвтектического сплава: уменьшением диаметра волокон и увеличением их количества по сравнению с нелегированными композитами.

Литература

1. Loboda P.I., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Kysla G.P., Structure and properties of superhard materials based on pseudo-binary systems of borides produced by zone melting // J. Superhard Materials (translation of Rus: Sverkhtverdye Materialy), 2006, №28 (5). p. 28-32.
2. Deng H., Dickey E., Paderno Y., Paderno V., Filippov V., Sayir A., Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ directionally solidified eutectics // J. Mater. Sci. 2004, № 39 (19). p. 5987-5994.

Синтез и исследование аэрогелей на основе оксидов ванадия

Ефремова М.В.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: efremova33@mail.ru

Аэрогели – это мезопористые материалы, состоящие из наночастиц вещества, пересеченных сетью пор. Благодаря уникальному сочетанию высокой удельной площади поверхности, устойчивости частиц к агломерации, высокой и при этом контролируемой пористости, аэрогели находят широкое применение в термоизоляции, гетерогенном катализе, электрохимии и других областях науки и техники. Одним из таких объектов, представляющих собой исследовательский интерес, являются аэрогели, обладающие также и магнитными свойствами благодаря содержанию оксида ванадия (IV). Таким образом, целью работы был синтез и изучение свойств аэрогелей, содержащих оксиды ванадия в разной степени окисления.

Для получения аэрогелей влажный гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученный взаимодействием кристаллического оксида ванадия (V) V_2O_5 и пероксида водорода H_2O_2 , отделенный от воды, либо предварительно высушенный гель (ксерогель) смешивался с ацетоном и этиловым спиртом (в различном соотношении), затем смесь помещалась в стальной автоклав, где подвергалась сверхкритической сушке при температуре $240^\circ C$ и давлении 10 МПа с использованием н-гексана как вторичного растворителя.

Было установлено, что при использовании в качестве прекурсора ксерогеля полученные структуры представляли собой складчатые агломераты с низкой удельной площадью поверхности (40-50 m^2/g) и малым объемом пор (0,13-0,15 cm^3/g). На рентгенограммах образцов наблюдались пики фаз VO_2 и V_2O_5 . По результатам РФЭС, при содержании этанола в исходной смеси растворителей 10%, соотношение степеней окисления V^{+5} и V^{+4} в образце составляло 60% и 40 % соответственно; V^{+3} в данных образцах зафиксировано не было.

При использовании в качестве прекурсора влажного геля полученные аэрогели представляли собой сетчатые мелкопористые структуры с удельной площадью поверхности 70-80 m^2/g и объемом пор 0,4-0,5 cm^3/g . Для всех образцов наблюдалось мономодальное распределение пор по размерам с максимумом для диаметра пор 30-35 нм. На рентгенограммах образцов наблюдались пики фаз оксида ванадия (III) и оксида ванадия (IV), причем относительная интенсивность последних уменьшалась с увеличением доли этилового спирта в первичной смеси растворителей. Однако по данным РФЭС содержание V^{+3} в образцах было постоянным и не превышало 25%, содержание V^{+5} линейно (в пределах погрешности) уменьшалось, а содержание V^{+4} линейно (в пределах погрешности) увеличивалось по мере увеличения содержания этанола в исходной смеси растворителей.

По результатам инфракрасной спектроскопии в структуре полученных образцов присутствуют связи $V=O$ и $V-O$, а также молекулы воды и следовые количества органических реагентов.

Таким образом, можно заключить, что все образцы содержат V^{+4} и потенциально обладают парамагнитными свойствами. Кроме того, установлено, что химический состав аэрогелей (т.е., содержание ванадия в степенях окисления +3, +4 и +5 в различных соотношениях) практически не влияет на их морфологию, что делает их подходящей моделью для физических исследований

**Влияние термообработки при $T=773$ К
на оптические свойства наноразмерных пленок MoO_3
Заречнева К.Л., Еремеева Г.О.**

Студент, аспирант

*Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия*

E-mail: epsur@kemsu.ru

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием различных энергетических факторов, представляет значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). MoO_3 применяется для получения молибдена (его сплавов и соединений), как составная часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка), он добавляется в качестве присадки к моторным маслам.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме путем нанесения тонких (9-56 нм) пленок MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок определяли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Образцы подвергали термообработке в муфельной печи «Тулячка-3П» при температуре 773 К в течение 5-300 с в атмосферных условиях. Регистрацию спектров поглощения и отражения образцов осуществляли спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методом.

В результате исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки существенно зависят от их толщины. При толщине слоев $d \approx 10-20$ нм на спектрах поглощения наблюдается бесструктурное поглощение. В процессе термообработки при $T=773$ К оптическая плотность пленок MoO_3 в интервале $\lambda = 330-400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 400-1000$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм. Было установлено, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++} e]$ (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления слоев MoO_3 различной толщины. Глубина залегания этого $[(V_a)^{++} e]$ -центра составляет $E_F^1 = 3,54$ эВ. Полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами $[e \square (V_a)^{++} e]$. Уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм в процессе термической обработки слоев MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра $[(V_a)^{++} e]$ в $[e \square (V_a)^{++} e]$.

Рассчитаны и построены кинетические кривые степени превращения пленок оксида молибдена (VI). Установлено, что при уменьшении толщины пленок MoO_3 степень превращения – возрастает.

Керамические литий-проводящие материалы на основе диоксида титана

Захарченко Татьяна Константиновна

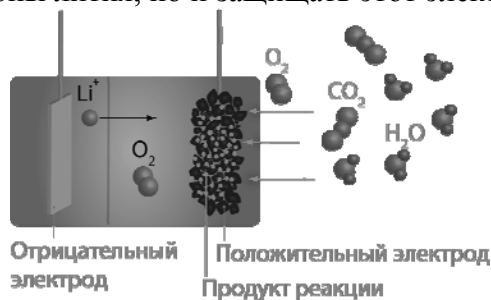
студентка 2 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: tatyana.k.zakharchenko@gmail.com

Созданию нового класса аккумуляторов Li-воздушных батарей мешает ряд проблем, и одна из которых - деградация отрицательного электрода в результате протекания прямых паразитных реакций с атмосферными газами, например водяным паром, кислородом и углекислотой. Одним из наиболее рациональных решений этой проблемы является использование материала электролита, который способен не только проводить ионы лития, но и защищать этот электрод от взаимодействия с окружающей средой.



В настоящей работе предлагается использовать керамические наноматериалы на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ и композитные электролиты типа "дисперсоид" на его основе, для которых удаётся добиться высокой проводимости наряду с газоплотностью и широким температурным диапазоном работы. Эффект увеличения удельной проводимости для нанокompозитов такого типа связан с увеличением границ раздела, подвижность ионов на которых максимальна, в то время как и механические свойства композитов, как эластичные и упругие, так и температурные существенно превосходят таковые для индивидуальных компонент [1]

Синтез керамических материалов в мягких условиях в разы менее энергозатратно ввиду отсутствия высокотемпературных превращений, а так же позволяет синтезировать вещества в высокодисперсном состоянии, что наиболее приемлемо для настоящей задачи.

В ходе работы гидротермальным методом были синтезированы ультрадисперсные порошки. Для ряда образцов были достигнуты значения литиевой проводимости выше 10^{-5} См/см [2]. Так же для дисперсных материалов на основе диоксида титана с индивидуальной проводимостью 10 мкСм/см были приготовлены композиты с полимерной литий-проводящей матрицей, для изготовления газоплотных мембран литий-воздушных электрохимических ячеек.

Литература

Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран. // *Успехи химии*. 2009, №78 (11).

Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Protected anodes for lithium-air batteries // *Solid State Ionics*, article in press.

Синтез магнитополимерных частиц на основе гексаферрита стронция

Зуев Д.М., Кушнир С.Е.

студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: dmitry.xxx@mail.ru

Материалы на его основе гексаферритов М-типа ($MFe_{12}O_{19}$, где $M = Sr, Ba, Pb$) используют в качестве постоянных магнитов. Частицы гексаферрита имеют уникальный набор свойств: пластинчатая форма, одна ось легкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которые приводят к сонаправленности магнитного момента с кристаллографической осью с частицы. Следовательно, во внешнем магнитном поле такие частицы стремятся ориентироваться перпендикулярно полю. Поэтому, одним из способов получения структурированных материалов на основе гексаферрита стронция является ориентация частиц в магнитном поле с последующей фиксацией данных структур в полимерной матрице. Кроме того, магнитополимерные частицы найдут в ближайшем будущем свое применение в гипертермии и магниторезонансной томографии (МРТ).

Существует много различных методов получения частиц гексаферрита. Но стеклокерамический метод синтеза гексаферрита обладает рядом преимуществ. В процессе плавления шихты и образования стекла достигается гомогенизация исходных реагентов на атомном уровне. Фазообразование при кристаллизации стекол протекает значительно легче, чем при твердофазном синтезе, причем скорость роста кристаллитов легко варьируется изменением температуры. Стеклокерамика, получаемая после отжига, содержит изолированные частицы гексаферрита, разделенные между собой фазами, образующими матрицу.

Целью данной работы является синтез структурированных материалов и магнитополимерных частиц на основе гексаферрита стронция.

Синтез образцов стекла осуществляли путём быстрой закалки оксидного расплава между вращающимися стальными валками. Для осуществления стеклокерамического синтеза гексаферрита мы выбрали стекло состава $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$. Образцы были подвергнуты термической обработке при температурах $630^{\circ}C - 680^{\circ}C$. Коллоидные растворы $SrFe_{12}O_{19}$ были получены путём обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте. Порошки наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ были получены упариванием коллоидных растворов.

Выделенные наночастицы исследовали методами СЭМ, РФА, динамического светорассеяния и магнитометрии. Коэрцитивная сила наночастиц, выделенных из коллоидных растворов, достигала 3450 Э, намагниченность насыщения – 51 э.м.е./г., средний диаметр частиц – 71 нм.

В ходе экспериментальной работы синтезировали наночастицы гексаферрита стронция. Полимеризацией пиррола в присутствии полученных наночастиц были синтезированы композитные частицы $SrFe_{12}O_{19}$ /полипиррол. Коэрцитивная сила композита достигала 3800 Э, намагниченность насыщения – 2,3 э.м.е./г. Исходя из данных магнитометрии и микрофотографий СЭМ, было рассчитано, что на одну частицу композита приходится ≈ 1 частица гексаферрита стронция.

Исследование структуры и свойств аморфных и наноструктурных композиционных покрытий

Иванников Александр Юрьевич

Научный сотрудник

*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,
лаборатория физикохимии и технологии покрытий, Москва, Россия*

E-mail: ivannikov-a@mail.ru

В работе проведено исследование структуры и свойств композиционных покрытий с аморфной и наноструктурой, которые создаются при плазменном напылении порошковых материалов на воздухе с защитой от окружающей атмосферы. Такие покрытия формируются при скоростях охлаждения до 10^8 К/с, которые обеспечиваются раздельным затвердеванием дискообразных частиц толщиной 1-15 мкм. В зависимости от напыляемого материала покрытие находится в микрокристаллическом или аморфном состоянии. Из аморфного состояния покрытие может быть переведено в нанокристаллическое последующей термопластической обработкой [1].

В качестве термопластической обработки плазменного покрытия применяется электромеханическая обработка (ЭМО), которая реализует высокие скорости нагрева и охлаждения совместно с интенсивным пластическим деформированием твердосплавным роликом. При такой обработке когезия покрытия может быть повышена до значений, характерных для монолитного состояния, а аморфная структура трансформируется в наноструктуру в результате дисперсионного твердения при оптимальных температурах и времени обработки покрытия. Также происходит повышение качества поверхности покрытия, увеличивается его плотность за счет снижения пористости [2].

Исследование структуры и свойств после ЭМО плазменных покрытий показало, что в их структуре формируются и фиксируются ультрадисперсные и наноразмерные упрочняющие частицы. Для таких образцов износостойкость возрастает в 1,5–2 раза, износ контртел снижается в 3–5 раз, при этом происходит повышение адгезии и когезии покрытия в 1,5–3 раза, и происходит значительное повышение микротвердости на 40–60%.

Таким образом, исследование структуры аморфных плазменных покрытий после ЭМО выявило формирование ультрадисперсных и наноразмерных упрочняющих частиц. Также определено значительное повышение эксплуатационных свойств.

Выражаю благодарность коллегам по работе: д.т.н. В.И. Калите, доц., к.т.н. И.Н. Захарову, к.т.н. Д.И. Комлеву.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-08-00068-а, РФФИ № 10-01-97000-р_поволжье_а, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.2 / 1397.

Литература

1. Калита, В.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой / Под ред. В. И. Калита, Д. И. Комлев. - М.: Лидер. 2008.

2. Багмутов В.П., Калита В.И., Захаров И.Н., Иванников А.Ю., Захарова Е.Б. Исследование структуры и свойств наноматериалов, полученных комбинированной обработкой // Известия Волгоградского гос. техн. ун-та. 2008, № 10. С. 102-106.

**Синтез и исследование коллоидных нанокристаллов оксида индия,
легированного оловом**

Ирхина Анастасия Александровна

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: prinston7@gmail.com

Нынешний век можно по-настоящему назвать веком высоких технологий. Одним из прогрессирующих научных направлений современной электроники является разработка прозрачных проводящих оксидов (ТСО). Наиболее востребованным материалом этого класса является оксид индия, легированный оловом (ITO). ITO является широкозонным вырожденным полупроводником n-типа с высокой концентрацией и подвижностью свободных носителей заряда. В большинстве случаев для нанесения слоев ITO используются вакуумные методы. Значительное упрощение может быть достигнуто при нанесении слоев ITO из растворов.

Непосредственной целью данной работы было разработка методики получения коллоидных нанокристаллов ITO в неполярном растворителе. Электронная проводимость ITO обусловлена введением в In_2O_3 атомов примеси Sn^{4+} . Таким образом, в работе проведен синтез, и изучены свойства нанокристаллов In_2O_3 с различным содержанием легирующей примеси олова.

В синтезе нанокристаллов ITO в качестве прекурсоров использовались ацетат In, ацетат Sn (II), миристиновая кислота и додеканол. Синтез проводился методом быстрой инъекции додеканола при 270°C в раствор миристана In и миристана Sn (II) в неполярном растворителе при постоянном токе аргона. После инжестирования прекурсора образцы отжигались в течение 1 часа.

Получены хорошо закристаллизованные коллоидные нанокристаллы ITO с соотношением $\text{Sn}:\text{In} = 10/90, 20/80, 25/75$ ат. % .

Характеризация полученных образцов проводилась с помощью метода оптической спектроскопии поглощения на спектрофотометре Varian Cary 50, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции, методом рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500), тестером (Fluke 77) и методом ИК-спектроскопии.

Данные ПЭМ показали, что морфология образцов сложная, характерно срастание нанокристаллов. Средний размер нанокристаллов, полученных для соотношением $\text{Sn}:\text{In} = 10/90, 20/80, 25/75$ ат. %, составил $4,3 \pm 1,4$ нм, $3,4 \pm 0,9$ нм, $6,1 \pm 1,7$ нм соответственно.

Спектроскопически показано интенсивное поглощение в ИК-области, что можно объяснить поглощением, связанным с наличием свободных носителей заряда. Хвост полосы поглощения захватывает область видимого излучения, что приводит к синезелёной окраске образцов. По данным спектров поглощения рассчитана ширина запрещенной зоны нанокристаллов. Рентгенофазовый анализ показал индивидуальную фазу In_2O_3 , что может свидетельствовать о внедрении атомов олова в кристаллическую структуру In_2O_3 только на поверхности нанокристаллов. Выдвинуто предположение о поверхностном окислении атомов олова Sn^{+2} кислородом воздуха.

Получена зависимость удельного сопротивления тонкой плёнки на основе нанокристаллов с начальным составом $\text{Sn}:\text{In} = 20/80$ ат. % от температуры. Показано монотонное снижение сопротивления с ростом температуры. Установлена зависимость удельной проводимости от температуры, отвечающая закону Минна, что может свидетельствовать о механизме переноса электронов при увеличении температуры посредством термоэлектронной эмиссии. Экспериментально установлено количество носителей заряда, приходящихся на 1 квантовую точку, равное $7,3 \cdot 10^{-3} e$, что также может свидетельствовать о поверхностном легировании атомами Sn^{+4} .

**Новый метод нанесения тонких пленок
люминесцирующих ароматических карбоксилатов тербия**

Калякина Алена Сергеевна

Студентка 2 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

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

Квазимонохроматичность излучения и возможность достижения квантового выхода до 100% делает координационные соединения редкоземельных элементов (КС РЗЭ) перспективными кандидатами в эмиссионные материалы органических светоизлучающих диодов (ОСИД). Среди этих материалов ароматические карбоксилаты занимают особое место благодаря высокой УФ стабильности и эффективной сенсбилизации люминесценции. Однако их нелетучесть и плохая растворимость из-за полимерного строения препятствует нанесению их тонких пленок классическими методами. Мы предложили принципиально новый подход для получения тонких пленок нелетучих нерастворимых ароматических карбоксилатов РЗЭ. Он заключается в растворении ароматического карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) и нанесении его тонкой пленки на подложку с последующим термическим разложением РЛК и образованием в пленке ароматического карбоксилата (mixed-ligand complexes formation-decomposition MLCFD).

Апробация метода проводилась на примере получения пленок *o*-феноксибензоата тербия $Tb(pobz)_3$, который обладает интенсивной люминесценцией. В качестве нейтральных лигандов были выбраны лиганды разных классов – трифенилфосфиноксид (ТРПО) и ацетилацетонимин (Насим), – имеющие различные температуры испарения: 220 °С (ТРПО) и 100 °С (Насим). Для ТРПО известны РЛК с ароматическими карбоксилатами, однако для Насим такие РЛК в литературе не описаны.

Были синтезированы разнолигандные комплексы $Tb(pobz)_3(ТРПО)_2$ и $Tb(pobz)_3(Насим)_2$. Для определения условий их отжига был проведен термический анализ полученных РЛК. Было показано, что стадии отрыва нейтрального лиганда и термолиза ароматического карбоксилата разделены только в случае Насим. Термическую обработку комплексов проводили при температуре начала разложения РЛК, при этом для анализа полученных продуктов использовали совокупность спектральных методов (КР спектроскопия и люминесцентная спектроскопия), которые затем могут быть использованы для анализа состава пленок. При этом в случае $Tb(pobz)_3(Насим)_2$ термическая обработка приводит к образованию продукта, состав которого соответствует $Tb(pobz)_3$, а разложение $Tb(pobz)_3(ТРПО)_2$ проходит с образованием продукта термолиза.

Для нанесения тонких пленок был выбран $Tb(pobz)_3(Насим)_2$, а подбор условий нанесения (растворитель EtOH:C₆H₆; концентрация $c=50$ г/л; скорость вращения $v = 4500$ об/мин; время нанесения $t = 15$ сек, подложки стекло/ITO) позволил получить пленки со среднеквадратичной шероховатостью 5,3 нм. Их отжиг привел к образованию сплошных пленок $Tb(pobz)_3$ со среднеквадратичной шероховатостью 4,4 нм.

Таким образом, с использованием Насим показана эффективность предложенного подхода, однако работа с ним затруднена из-за низкой стабильности самого лиганда. Предложенный подход был опробован и со стабильным лигандом моноглимом. В работе был синтезирован и охарактеризован новый разнолигандный комплекс $Tb(pobz)_3(MG)$, проведен его термический анализ, который показал наличие плато стабильности между стадиями отрыва лиганда и термолиза феноксибензоата, а спектр возбуждения продукта его разложения соответствует $Tb(pobz)_3$, что говорит о возможности использования моноглима для реализации предложенного метода.

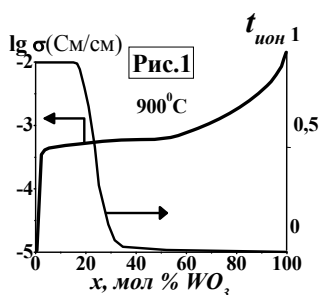
Транспортные свойства композитных эвтектических фаз на основе $MeWO_4$
($Me = Ca, Sr, Ba$), $Me_2(WO_4)_3$ ($Me = Sc, In$) и WO_3
Карапетьян А.В., Пестерева Н.Н.

аспирант, м.н.с.

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
химический факультет, Екатеринбург, Россия*

E-mail: Anastasia.Karapetyan@usu.ru

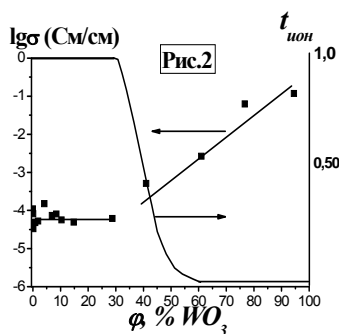
Ранее нами обнаружен феномен возникновения ионной проводимости в эвтектической смеси диэлектрика $MeWO_4$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) с полупроводником n-типа WO_3 , указавший на существование нового типа композитных твердых электролитов – метакомпозитных ТЭ [1]. Суть эффекта состоит в возрастании ионной проводимости на 1,5 порядка при добавке к диэлектрику $CaWO_4$ менее 1% полупроводника n-типа WO_3 , рис. 1. С химической точки зрения явление объяснено образованием неавтономной фазы – так называемой *interphase* ($MeW-s$), которая занимает разупорядоченные приинтерфейсные области как $MeWO_4$ так и WO_3 . $MeW-s$ имеет очень высокую $\sigma_{ион}$ $\approx 10^{-1}$ S/cm, 9000C (заметную долю в её σ вносят полианионы $\{WO_4\}^{2-}$). Топология композитов – Максвелловская распределенная.



Необходимо проверить, свойственен данный эффект исключительно композитам $MeWO_4 - WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) или подобными свойствами могут обладать и другие сходные по природе эвтектические системы. В частности исследованы композиты на основе $Sc(In)_2(WO_4)_3$ и WO_3 , т.к. $MeWO_4$ родственны по структуре $Sc_2(WO_4)_3$.

Синтезированы и охарактеризованы методами РФА, ВТРФА и СЭМ композиты $\{Me_2(WO_4)_3 - xWO_3\}$ ($Sc, In; x = 0.5 - 99\%$). Методами $\sigma(\alpha O_2)$ и ЭДС оценены вклады $\sigma_{ион}$ и $\sigma_{эл}$. Для системы $Sc_2(WO_4)_3 - WO_3$ получено:

(а) в интервале $x = 0 - 30$ об% WO_3 (0 – 70 мол%) проводимость не зависит от состава и является доминирующей ионной (рис.2);



(б) в интервале $x = 60 - 94,5$ об% (90 – 99 мол%) проводимость является электронной и возрастает с увеличением x ;

(в) в промежуточной области 30 – 60 об% WO_3 (70 – 90 мол%) проводимость является смешанной электронно (n-типа) - ионной; этот интервал является переходным от ионной к электронной проводимости.

Таким образом, композиты на основе $Me_2(WO_4)_3$ неожиданно резко отличаются по поведению от композитов $MeWO_4 - WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$). Здесь либо не образуется неавтономная фаза $Me^{3+}W-s$, либо она имеет низкую поверхностную подвижность и адгезионные свойства.

По топологии строения композиты $\{Sc_2(WO_4)_3 - xWO_3\}$ отнесены к статистическому распределенному типу. Резкое различие в поведении родственных по природе композитов требует дальнейшего изучения их строения и свойств.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и гранта РФФИ 11-03-01209-а

Литература

1. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р., Костиков Ю.П.. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\{MeWO_4 \cdot WO_3\}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)// Электрохимия, 2005

Исследование материалов, используемых для совершенствования помехозащищенности аппаратуры энергообъектов

Карманов Андрей Андреевич

Студент

Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал ПГУ),

Кузнецк, Россия

E-mail: starosta07km1@mail.ru

В работе приведена математическая модель процесса распространения электромагнитных волн в Mg – Zn радиопоглощающих ферритах. Получены данные теоретических исследований частотной зависимости модулей коэффициентов отражения волны E- и H- поляризации в области частот 100МГц - 1ГГц. Изучена возможность применения в качестве радиопоглощающих ферритов в исследованном диапазоне частот Mg-Zn ферриты, с коэффициентом ослабления мощности сигнала не менее 15Дб.

Результаты теоретических исследований сравнивались с имеющимися результатами экспериментальных работ [2, 3, 4].

В результате проделанной работы была сформулирована краевая задача о распространении электромагнитного поля в ферромагнитной среде, поставлены граничные и начальные условия, проведено решение методом разделения переменных. Для решения данной задачи использовались следующие условия, характеризующие свойства Mg-Zn феррита : $\epsilon=10$, $\mu=1150$, $E_0=0.1\text{В/м}$, $\gamma=10^8\text{Гц}$, $\alpha=0.4$, $l=0.008\text{м}$, $d=0.06\text{м}$.

В результате был получен закон процесса распространения электромагнитного поля в ферромагнитной среде следующего вида:

$$E(x, y, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} A_{n,m} \cdot [E_0(1 - R_e) \cos \frac{\pi m}{l} x + \frac{E_0 \frac{z_0}{z_t} T_e}{\sin \frac{\pi m}{2}} \sin \frac{\pi m}{l} x] \cdot \sin(\frac{\pi \cdot m}{d} y) \times \frac{8 \sin \frac{\pi \cdot n}{2} (1 - \cos \pi \cdot n)}{\pi^2 n \cdot m \cdot \epsilon (1 - R_e)} \left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(k_1 t) + \frac{k_1}{k_1 - k_2} \exp(k_2 t) \right]$$

В области практических приложений теории электромагнитных волн наиболее характерны задачи об их взаимодействии с неоднородными и линейными средами [1]. В настоящей работе был проведен численный анализ отражений от слоя Mg-Zn феррита, нанесенного на металл при нормальном падении электромагнитной волны на образец. Результат решения задачи - частотная зависимость модулей коэффициентов отражения волны E-и H- поляризации, полученная для области частот 100МГц - 1ГГц.

Технология получения материалов на основе Mg-Zn ферритов, которая будет разработана по результатам проведенных исследований, позволит снизить себестоимость радиопоглощающих ферритов на 25-30%, исключить применение дефицитного, дорогостоящего и канцерогенного опасного сырья (оксида никеля)

Радиопоглощающие пластины из материалов на основе Mg-Zn ферритов могут использоваться на энергообъектах с повышенными требованиями к помехозащищенности систем автоматизированного управления.

Литература

1. Панин Д.Н. Численный анализ отражений плоской поляризованной электромагнитной волны от неоднородного слоя магнитодиэлектрика // Радиоэлектроника. 2007, №2.
2. Yoon H.J., Kim D.I. Two-Dimensional Simulation of Broad-Band Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers by Using the FDTD Method // J Korean Phys. Soc. 2004, № 45(4).
3. Yoon H.J., Song J.M., Kim D.I, Son J.Y. // J. Korean Phys. Soc. 2001, № 39(271).
4. Kim D.I, Son J.Y., Bae J. Y., Won Y. S., Song J. M., // J. Korea Electromagnetic Eng. Soc. 2001, № 1(95).

Катод литиевого аккумулятора на основе композита углеродных нанотрубок и марганцевой шпинели

Катаев Э.Ю.

Студент

Московский государственный институт электронной техники (технический университет),

факультет электроники и компьютерных технологий, Москва, Россия

E-mail: kataev.elmar@gmail.com

Благодаря своим отличным свойствам: большое количество циклов, высокое напряжение питания и быстрая скорость перезарядки, литий-ионные батареи являются многообещающими источниками питания в высокотехнологичных устройствах.

В современных батареях в качестве катода используется марганцевая шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. К её достоинствам можно отнести высокое выдаваемое напряжение (до 4.5 В), химическую и температурную стабильность, низкую стоимость (менее 3\$ за кг). Однако, несмотря на высокую удельную электроёмкость шпинели по сравнению с аналогами (до 170 мА*ч/г), её значение требует повышения для создания современных элементов питания электромобиля, ноутбуков и мобильных телефонов [1]. Многие исследования были направлены на то, чтобы увеличить электроёмкость допированием анода кристаллическим углеродом с использованием металл-оксидных сплавов в качестве катода [2]. Несмотря на то, что в целом удалось повысить электроёмкость до приемлемого уровня, подобные элементы обладают неустойчивостью к циклированию, а также постоянным разрядом [3].

Как одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), так и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) проявляют электрохимическую активность с донорами электронов, например, щелочными металлами. В сочетании с высокой удельной поверхностью данное свойство делает нанотрубки привлекательными с точки зрения элементов питания.

Нанотрубки были выращены в марганцевой шпинели методом ХГО на никелевом золь-гель катализаторе. Затем данная активная масса катода перемешивалась с твердополимерным электролитом, представляющим собой смесь полисульфона с перхлоратом лития. После этого полученная смесь сушилась в вакууме и подвергалась действию высокого давления (1.5 Гпа). Исследования составляющих фаз композита шпинель-углеродные нанотрубки методами СПЭМ и СЭЗЭ показали, что литий находится внутри нанотрубок.

Измерения удельной электроёмкости проводились в электрохимической ячейке. Были исследованы катоды, в основе синтеза которых лежало механическое и ультразвуковое перемешивание нанотрубок и шпинели, а также катод на основе композита шпинель-углеродные нанотрубки. Разработанный композит демонстрирует наилучшие результаты: его удельная электроёмкость на рабочем напряжении 2В составила 410 мА*ч/г. Подобная электроёмкость более чем в два раза превышает электроёмкость современных катодов (170 мА*ч/г).

Таким образом, полученный композит шпинель-углеродные нанотрубки, является перспективным материалом в качестве катода литиевого аккумулятора.

Литература

1. Shimoda H., Gao B.. Lithium Intercalation into Opened Single-Wall Carbon Nanotubes: Storage Capacity and Electronic Properties // Physical review letters. 2002, № 88(1).
2. Wu Y.P., Rahm E., Holze R. // Journal of Power Sources 2003, №144(288).
3. Nazri G.A., Pistoia G. Lithium Batteries: Science and Technology. London: Springer. 2006.

Полимерные композиционные материалы триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена и серпентинита

Кириллина Ю.В.

Студент

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

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: Behindeyes@rambler.ru

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, и обеспечивают не только замену металлов и сплавов, но повышают надежность и долговечность деталей машин. Применение их в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности и ресурса деталей [1].

Одним из материалов, обладающих морозостойкостью, химической инертностью, высокой термической стойкостью, низкой адгезионной стойкостью и низким коэффициентом трения является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Наряду с достоинствами ПТФЭ имеет ряд недостатков, такие как низкая износостойкость, высокий коэффициент линейного термического расширения и высокая деформативность, которые устраняются при введении в ПТФЭ соединений ультра- и нанометрового размера. Использование в качестве наполнителей слоистых силикатов, приведенных в активное состояние с использованием приемов механоактивации, является перспективным методом модификации ПТФЭ для получения ПКМ.

В работе проведены структурные исследования ПКМ на основе ПТФЭ, наполненного механоактивированным серпентинитом различных концентраций методом рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Показаны результаты исследования триботехнических испытаний, а также физико-механические показатели ПКМ. Выявлены оптимальные концентрации наполнения ПТФЭ по критериям улучшения физико-механических и триботехнических свойств.

Для выяснения механизма усиления ПТФЭ наполнителями и установления связи между физико-механическими свойствами, износостойкостью и структурой композитов были проведены исследования их морфологии методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. При введении наполнителей можно наблюдать образование сферолитов, что свидетельствует об относительно прочной связи полимера и наполнителя. Проведен рентгенографический анализ полимерных композитов на основе политетрафторэтилена, наполненного серпентинитом, в зависимости от его концентрации. Показано, что рентгенодифрактограммы имеют типичные для ПТФЭ кристаллический пик ($2\theta \sim 18^\circ$) и гало некристаллической фазы ($10-30^\circ$). Показано, что гало аморфной фазы наиболее выражено у ПКМ с содержанием 5 мас.% серпентинита. Показано, что с увеличением содержания наполнителя степень кристалличности повышается. Методом МУРР в первом приближении определены форм-факторы наночастиц в образцах.

Литература

1. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н.. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. - Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003.

Разработка методов расчета и прогнозирования плотности полимерных композиционных материалов, полученных из порошковых смесей с бимодальным распределением частиц.

Ковалевская Ольга Валериевна

Аспирант

Сибирский Федеральный Университет

Политехнический институт, Красноярск, Россия

E-mail: kov.79@bk.ru

Одной из задач при проектировании полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными свойствами является количественная оценка и оптимизация таких параметров, как соотношение размеров матричных частиц и частиц наполнителя, равномерность распределения частиц наполнителя в объеме матричных частиц. Используя сочетание порошковых смесей с частицами на порядок различающимися по размерам, можно повысить плотность прессовок, что является необходимым начальным условием получения требуемой плотности и уровня физико-механических и эксплуатационных свойств у конечного изделия. Однако задача обеспечения требуемого качества не может быть решена только за счет повышения начальной плотности упаковки. Задача моделирования структуры и свойств ПКМ требует учета как геометрических, так и энергетических факторов, определяющих направленность и интенсивность протекания процессов массопереноса при спекании. В соответствии с предлагаемым в работе подходом, задача прогнозирования разбивается на две подзадачи: моделирование плотности упаковки исходя из геометрических соотношений частиц СВМПЭ (V_m, d_m) и оксида алюминия Al_2O_3 (V_f, d_f); моделирование процессов спекания с учетом различий в кинетике массопереноса. Необходимо подчеркнуть, что изменение размеров и объемного содержания частиц различной фракции, а также их “активности” при спекании неизбежно будет приводить к изменению области оптимума.

Для решения первой задачи использовали результаты анализа известных моделей упаковки сферических частиц (шаров). Расчеты производились по геометрической модели плотности упаковки для частиц СВМПЭ размером $\bar{d}_m = 70 \text{ мкм}$, частиц Al_2O_3 в диапазоне размеров, при изменении объема наполнителя $c_f = 0 \div 25\%$, с учетом изменения размера частиц Al_2O_3 .

Для анализа неизотермического спекания использовали уравнение скорости реакции первого порядка и полученные экспериментальные данные.

На основании полученных результатов можно сделать несколько промежуточных выводов:

1. Соотношение размеров d_m/d_f не должно быть менее одного порядка, иначе задача повышения начальной плотности прессовки не может быть решена.

2. Для получения наиболее плотной упаковки, содержание добавок Al_2O_3 не должно превышать 22% от общего объема.

Таким образом, предлагаемая методика моделирования процессов уплотнения бимодальных порошковых систем позволяет целенаправленно изменять (прогнозировать) их объемные соотношения на стадии проектирования (с учетом различий в размерах d_m и d_f); сократить объем экспериментальных исследований при решении задачи оптимизации состава из аналогичных бимодальных смесей.

**Синтез и исследование нового композитного мультиферроика
на базе семейства двойных искаженных перовскитов**

Козлякова Е.С.

Студент

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

E-mail: Evenuel@rambler.ru

Мультиферроики – это материалы с сочетанием электрических и магнитных свойств, которые сосуществуют одновременно. Этим материалам присущи как свойства, характерные для каждого из классов в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект), так и совершенно новые свойства, связанные со взаимодействием магнитной и электрической подсистем (магнитоэлектрический эффект, эффект магнитоэлектрического контроля, магнитодиэлектрический эффект или «магнитоемкость»). Наиболее привлекательной чертой мультиферроиков является перспектива управления электрической подсистемой с помощью магнитного поля, и магнитной подсистемой посредством электрического поля. Наиболее известный в настоящее время природный мультиферроик BiFeO_3 , в котором при высоких температурах сосуществуют упорядочения в магнитной и электрической подсистемах, требует, однако, заметных магнитных полей (более 20 Т) для воздействия на электрическую подсистему. В связи с чем, перспективным путем создания мультиферроэлектрических материалов является комбинация в одной системе ферромагнетика и ферроэлектрика. Необходимым условием магнитоэлектрического эффекта в композитном мультиферроике является использование ферроэлектрика с большим пьезоэффектом (или электрострикцией) и ферромагнетика с большой магнитострикцией. При этом важно, чтобы оба компонента принадлежали к одному структурному классу и обладали близкими параметрами решетки для уменьшения напряжений несоответствия.

Целью настоящей работы стало получение и исследование нового композитного мультиферроика на основе соединений из семейства двойных искаженных перовскитов состава $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$: релаксорного сегнетоэлектрика с гигантскими значениями диэлектрической проницаемости - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и ферримагнетика с высокими значениями намагниченности - $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Эти материалы принадлежат к классу двойных искаженных перовскитов, группа симметрии $\text{Im}\bar{3}$ с параметрами решетки в $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ $a = 7.241 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $a = 7.391 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ [1, 3].

Манганит $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ был получен твердофазным методом из исходных реактивов CaCO_3 , CuO , MnO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении. Полученная смесь предварительно отжигалась при температуре 900°C . Финальный отжиг проводился при температуре 1200°C под давлением 7.5 ГПа. Качество полученного объекта подтверждалось рентгенофазовым анализом. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в поле $H = 0.1 \text{ Т}$, демонстрирует резкий рост с понижением температуры, что характерно для ферро- или ферримагнетиков. Температура Кюри составляет $\sim 350 \text{ К}$.

Титанат $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ был получен твердофазным методом из исходных реактивов CaCO_3 , CuO , TiO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении. Полученная смесь предварительно отжигалась при температуре 900 или 1000°C . Температура финального отжига варьировалась в интервале $1000^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$. Качество полученных объектов подтверждалось рентгенофазовым анализом. Диэлектрическая проницаемость полученных образцов при комнатной температуре составляла $\sim 10^2$ и 10^4 на частоте 0.1 кГц для образцов, отожженных при 1000 и 1100°C , соответственно.

Влияние электролитов в растворах водорастворимых полимеров на их свойства

Копытков Владимир Владимирович

Старший научный сотрудник

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН

Беларуси», Гомель, Беларусь

E-mail: kopytkou@mail.ru

Растворы поликислот и полиоснований в настоящее время все больше привлекают внимание исследователей, что обусловлено широкими возможностями их использования [1, 2]. При этом не существует теорий, объясняющих наблюдаемые эффекты, поскольку построение теории конформационных свойств заряженных полимеров сталкивается с трудностями [3].

Целью работы являлось установление зависимостей тиксотропия растворов и морфология покрытий на их основе от концентрации электролитов (до 0,1 мас.%).

В качестве объектов исследования были выбраны растворы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида. В качестве электролитов были выбраны $ZnSO_4$, $CoSO_4$ и $CuSO_4$.

Тиксотропные свойства изучали на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ 2.1»

Для исследования морфологии поверхности, последнюю получали методом налива на инертную подложку. Морфологию покрытий изучали с помощью оптического микроскопа.

Полученные результаты обрабатывали методами математической статистики с надежностью 0,95. Повторность опытов – 3-х кратная.

Установлено, что введение в растворы выбранных электролитов приводит к увеличению тиксотропных свойств. Так, разность касательных напряжений между реологическими кривыми при градиенте сдвига $26,957 \text{ с}^{-1}$ максимально увеличивается в 3,3 раза (концентрация $ZnSO_4$ в 0,07 масс.%).

Анализ морфологии поверхностей покрытий, как с электролитами, так и без них свидетельствует, что они, оказывая экранирующее действие на макромолекулы полимеров, заставляют последние переходить в глобулярное состояние. В наибольшей степени образованию глобулярных структур способствует введение $CuSO_4$.

Полученные в ходе исследований данные позволяют целенаправленно модифицировать структуру состава в зависимости от его дальнейшего назначения.

Литература

1. Yang Yu Interpretation of Viscosity Behavior of a Polyelectrolyte in a Salt-Free Polar Solvent by Ion-Association // J. Macromol. Sci., Phys. 2004. V.43. №4. P. 845-858.
2. Rivas B.L. Water-soluble polymer-metal ion interactions // Prog. Polym. Sci. 2003. V.28. №1. P.173 – 208.
3. Балашова О.А. и др. Изучение влияния соли на полиамфолитные растворы методом стохастической динамики. // ВМС. Сер. А. 2007, Т.49, №3. С.481 – 488.

Синтез наночастиц гексаферрита стронция различной морфологии методом кристаллизации стекла в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃

Кошковаев Д.С., Кушнир С.Е.

Студент, аспирант

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

E-mail: dmitri.noblesse@gmail.com

Гексаферриты М-типа обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, что обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материалов на их основе. Гексагональные ферриты являются перспективными материалами для магнитной записи информации высокой плотности, а также для создания элементов микроволновых устройств. Основой для получения тонких пленок из гексаферритов могут служить магнитные жидкости на их основе. Однако стабильность коллоидных растворов ограничена размерами частиц. У таких жидкостей на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция в магнитном поле наблюдается явление дихроизма. Основное влияние на величину этого эффекта оказывает форма наночастиц, а именно отношение диаметра частицы к её толщине.

В настоящее время известно много способов получения наночастиц. Основной сложностью является получение частиц с узким распределением по размерам.

Метод кристаллизации оксидных стекол позволяет получить наночастицы гексаферрита стронция, равномерно распределенные в немагнитной матрице. Суть метода состоит в том, что при отжиге стекла происходит кристаллизация гексаферрита. Путем варьирования состава стекла и режимов его отжига можно получать наночастицы гексаферрита стронция, с заданными магнитными свойствами. Выделение частиц гексаферрита из стеклокерамики проводят при помощи растворения немагнитной матрицы. Такой метод пригоден для ограниченного числа составов, для которых возможно стеклообразование и где гексаферрит является единственной железосодержащей фазой.

Метод, описанный выше, неоднократно использовали в литературе для получения частиц гексаферритов из боратных стёкол. Было изучено несколько составов в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃, однако форме частиц с диаметром менее 100 нм уделялось мало внимания.

Целью данной работы является установление в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃ связей состав стекла – режим термообработки – форма наночастиц гексаферрита стронция.

Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы стёкол различного номинального состава с разной магнитной восприимчивостью. Из стёкол была получена стеклокерамика с различными температурами отжига. Они были охарактеризованы при помощи магнитометрии, РФА. Из стеклокерамики были выделены магнитные частицы в виде стабильного коллоидного раствора и как индивидуальная фаза. Были охарактеризованы их оптические и магнитные свойства. На основе коллоидов были получены покрытия из магнитных частиц на стекле путем адсорбции наночастиц на поверхности подложки. Эксперимент проводили в магнитном поле и в его отсутствии. Покрытия изучали при помощи СЭМ, магнитометрии, спектроскопии в видимой области. Эти данные позволяют однозначно сказать о форме частиц и толщине магнитного слоя на пленке.

Влияние степени упорядоченности структуры анодного оксида алюминия на процесс заполнения каналов металлической фазой

Кузнецов И.И.

Студент

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

E-mail: kuznec505@gmail.com

Пленки анодного оксида алюминия – это один из ярких 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, излучателей и других устройств на основе пористого Al_2O_3 . Следует отметить, что степень упорядоченности используемых матриц, а следовательно и материалов на их основе, существенно влияет на функциональные свойства нанокompозитов, а в некоторых случаях критична для возникновения этих свойств.

Упорядочение пористой структуры анодного Al_2O_3 происходит в процессе роста оксидной плёнки. Для создания пористых пленок с регулярным расположением каналов в настоящее время широкое распространение получила технология двухстадийного анодного окисления. Пористая структура оксидной плёнки, образующаяся в результате первой стадии анодирования, неупорядочена и в процессе синтеза удаляется химическим травлением. При повторном анодировании зарождение пор преимущественно происходит в углублениях на металлической основе, образовавшихся в ходе первой стадии и имеющих малодефектную упаковку в плоскости плёнки. Таким образом, вторая стадия анодирования приводит к формированию пористой структуры, упорядоченной по всей толщине. Ранее была выдвинута гипотеза о том, что упорядочение пористой структуры протекает по механизму остановки роста одной поры и зарождения другой (раздваивание соседней поры). Таким образом, оксидная плёнка, полученная одностадийным анодированием, содержит большое количество тупиковых и ветвящихся пор.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния упорядоченности структуры пористой пленки анодного оксида алюминия на равномерность и полноту ее заполнения при электрохимическом осаждении металлов.

Морфология оксидных плёнок, использованных в работе, была проанализирована методом растровой электронной микроскопии. Проведённая статистическая обработка полученных микрофотографий свидетельствует, что среднее расстояние между соседними порами составляет 105 нм, диаметр пор – 50 нм. Расчётная пористость плёнок равняется 20%.

В ходе выполнения работы были проанализированы временные зависимости плотности тока в процессе потенциостатического осаждения никеля в каналы пористых плёнок, полученных методом одно- и двухстадийного анодирования. Установлено, что процент заполнения пористого темплата металлом в большой степени зависит от его толщины. При толщине мембраны в 50 микрон процент заполнения составляет 60 процентов для образца, полученного в одну стадию и 80 процентов в случае двухстадийного анодирования. Данная величина резко уменьшается при увеличении толщины оксидной плёнки, что объясняется как увеличением количества ветвящихся пор в результате самоорганизации, так и диффузионными ограничениями при электрохимической кристаллизации.

Материалы на основе $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$)

Кузьмова Татьяна Геннадьевна

Аспирантка 3 з/о,

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kuzmova.tatyana@gmail.com

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($R=PЗЭ$) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров. Также в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Высокая чувствительность резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность их использования в качестве датчиков давления.

Ранее было установлено, что перовскиты $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ оказываются неустойчивыми для РЗЭ малого ионного радиуса в условиях стандартного керамического синтеза. Устойчивость к диссоциации с выделением кислорода падает с уменьшением ионного радиуса R^{3+} .

Работа посвящена синтезу соединений $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$) в керамическом и тонкопленочном виде.

Разработаны методики получения керамик и порошков $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ при $x=0-0.5$ для $R=Eu, Sm$. Проведены рентгенографическое исследование структуры и границ области устойчивости твердых растворов. Выполнены измерения электрических свойств керамических образцов зависимости от температуры. Проведены измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры и рассчитан вклад в намагниченность ионов Co^{3+} для серии образцов $Eu_{1-x}Ca_xCoO_3$. Методом иодометрического титрования рассчитана нестехиометрия по кислороду для керамических образцов.

Кроме того, в работе предложена методика МOCVD-синтеза эпитаксиальных пленок $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ на подложках $LaAlO_3$ в ориентации (001). Получение эпитаксиальных пленок таких твердых растворов осуществлено с использованием подхода, основанного на эффекте эпитаксиальной стабилизации фаз на монокристаллических подложках с когерентной структурой. Состав тонкопленочных материалов изучали методами резерфордского обратного рассеяния и рентгено-спектрального микроанализа. Толщину пленок определяли просвечивающей микроскопией высокого разрешения. Микроморфология и шероховатость пленок изучена методом атомно-силовой микроскопии.

Композиционный керамический материал, полученный из фосфатов кальция с соотношением Ca/P<1,67

Кукуева Е.В.

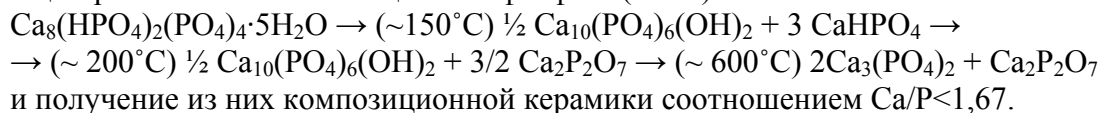
студент

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

E-mail: ku-kunder@mail.ru

Принципом при создании биоматериалов для костных имплантатов первого поколения было соблюдение идентичности химического и фазового состава таких материалов костной ткани или ее неорганической составляющей. В качестве основы для создания биоматериалов для костных имплантатов долгое время рассматривали гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) с соотношением Ca/P=1,67. Однако в последнее время растет интерес к фосфатам кальция (ФК) с соотношением Ca/P меньше, чем у гидроксиапатита, и, следовательно, более резорбируемым. Ведутся интенсивные исследования по созданию бифазных или многофазных материалов на основе порошков ФК, обладающих заданным пределом резорбирования. Основная трудность при получении многофазных материалов – синтез мелкокристаллических порошков, которые будут затем использоваться при получении биокерамики.

Нами предложен метод синтеза порошков различного состава с использованием реакции разложения октакальциевого фосфата (ОКФ):



ОКФ синтезировали гидролизом брусшита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетатном буферном растворе при температуре 60°C и pH=5,75. Температурную обработку ОКФ проводили при температурах 450°, 600° и 700°C, время выдержки 2 часа для каждой температуры. Получившиеся порошки и исходный ОКФ были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК-спектроскопии и методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА можно сделать вывод, что при температуре 450° продуктами термического разложения ОКФ являются ГА и γ -ПФК; при температуре 600° продукт состоит из преимущественно ГА и γ -ПФК и β -ПФК, но присутствуют пики ТКФ; а при температуре 700° фазы ГА не наблюдается, а продукт представляет собой смесь ТКФ и β -ПФК. Полученные продукты частично сохраняют пластинчатую структуру исходного ОКФ, однако, средний размер частиц полученных порошков колеблется от 100 до 500 нм, в зависимости от температуры разложения исходного ОКФ. Наименьший размер частиц зафиксирован у порошков, подвергшихся термолизу при 450°C.

Порошки, полученные при температурах 450°, 600° и 700°, спрессовали в таблетки и провели спекание при температуре 1100°. Полученные керамические материалы имеют плотность не менее 80% от теоретической. Рентгенофазовый анализ образцов полученной керамики показал, что все образцы состоят из ТКФ и ПФК. Средний размер зерна по данным РЭМ не превышает 2 мкм. Порошки, полученные разложением при 700°, спекаются преимущественно по диффузионному механизму. Спекание порошков, полученных разложением при 450° и 600°, может проходить не только по диффузионному механизму, но и сопровождаться химической реакцией, что может благоприятно сказаться на их механических характеристиках.

Биоактивность полученной керамики была исследована в ходе термостатирования компактных образцов в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма ("SBF" – Simulated Body Fluid), пересыщенном относительно ГАП при pH = 7.4. Таблетки фосфатов кальция массой 0.1 г помещали в 20 мл раствора SBF на 7 суток при 37°C. Образование ажурного слоя гидроксиапатита на поверхности керамических образцов свидетельствует о биоактивности материала.

Магнитные жидкости с уникальными магнитооптическими свойствами

Кушнир С.Е., Волкова М.О., Гаврилов А.И., Трусов Л.А.

аспирант, студент, аспирант, сотрудник

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: kushnirsergey@gmail.com

Материалы на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ являются магнитотвёрдыми и широко используются в промышленности для изготовления постоянных магнитов. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Такие частицы перспективны для создания магнитных жидкостей. В магнитных жидкостях на основе неагрегированных анизотропных частиц в магнитном поле возникает эффект линейного дихроизма, т.е. пропускание линейно поляризованного света в такой среде зависит от величины магнитного поля и его ориентации относительно вектора поляризации.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза коллоидных растворов гексаферрита стронция, обладающих дихроизмом в магнитном поле.

Синтез проводили с использованием стеклокерамического и гидротермального методов. Были получены пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция со средним диаметром до 250 нм. Путём ультразвуковой обработки частиц в разбавленной уксусной кислоте были получены прозрачные коллоидные растворы.

Метод динамического светорассеяния показал, что положение максимума распределения по размеру рассеивающих центров в коллоидном растворе совпадает со средним диаметром выделенных наночастиц, определённым по микрофотографиям. Это говорит о том, что наночастицы в коллоидном растворе не образуют крупных агрегатов. Полученные в этой работе коллоидные растворы стабилизированы за счёт заряда на поверхности частиц, их ζ -потенциал лежит в интервале $+40 \div 70$ мВ, что говорит о достаточной устойчивости синтезированных коллоидных растворов и указывает на наличие положительного заряда.

Исследование магнитных свойств коллоидных растворов показало, что в противоположность свойствам отдельных частиц зависимость намагниченности от напряжённости магнитного поля полностью обратима, т.е. частицы в растворе поворачиваются под действием магнитного поля. В магнитном поле 200 Э происходит практически полная ориентация частиц в одном направлении (плоскости пластин перпендикулярны полю).

В коллоидных растворах, содержащих наночастицы с коэрцитивной силой более 1000 Э, наблюдали изменение оптического пропускания во внешнем магнитном поле. При приложении магнитного поля (Н) вдоль пучка света (К) происходит уменьшение пропускания. В случае ориентации Н перпендикулярно К пропускание увеличивается. При использовании поляризованного света оптическое пропускание раствора зависит от угла между векторами поляризации света (Е) и Н. Если вектора Е и Н параллельны, то пропускание коллоидного раствора увеличивается, в случае их перпендикулярной ориентации пропускание падает. Для полученных коллоидных растворов максимальное отношение оптической плотности в различных направлениях при 550 нм в поле 114 Э составляет 3,7. Время реакции такой системы на магнитное поле составляет ~1 мс. Наибольшее различие в пропускании коллоидных растворов достигается для частиц полученных гидротермальным методом синтеза вследствие большего отношения диаметра пластинчатых частиц к их толщине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (16.740.11.0201) и РФФИ (10-03-00694).

Синтез и исследование высокодисперсных порошков $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$.

Кушнир А.Е.

студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: evgkush@gmail.com

Метод локальной гипертермии является одним из наиболее эффективных способов лечения раковых заболеваний. Раковые клетки более чувствительны к тепловому шоку, чем здоровые, поэтому, за счет введения в организм ферромагнитных веществ с температурой Кюри (T_c) в районе 43-50 °С, в месте локализации опухоли создаётся локальный перегрев. В данной работе предлагается использовать твердые растворы на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ со структурой перовскита. Данные твердые растворы позволяют получать материалы с T_c , близкой к необходимой. Целью данной работы является исследование магнитных свойств порошков $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в зависимости от метода и условий синтеза.

Основными методами синтеза указанных выше твёрдых растворов являлись так называемый «бумажный» метод синтеза и метод пиролиза аэрозолей. Порошок состава $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,17}\text{MnO}_{3+\delta}$ был синтезирован обоими методами. Значительным отличием данных методик является то, что в случае «бумажного» метода синтеза порошок получается после сжигания пропитанных раствором нитратов обеззоленных бумажных фильтров и дальнейшего отжига при 800 °С, $p_{\text{O}_2}=1$ атм в течение 30 часов. В случае синтеза методом пиролиза аэрозолей порошок получается после пропускания аэрозоля, генерируемого ультразвуком, через горячий реактор. Однако для получения конечного материала в случае пиролиза аэрозолей необходимо дополнительное окисление продукта при 800 °С, $p_{\text{O}_2}=1$ атм. Все образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что данные составы являются однофазными со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Контроль катионного состава проводили методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Кроме того, в рамках этой работы предполагается синтез порошков состава $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,17}\text{MnO}_3$ как в «чистом» виде, так и с добавлением в исходную смесь лимонной кислоты (различные концентрации), что будет влиять на морфологию получаемых частиц и магнитные свойства получаемого порошка. Предполагается, что добавление лимонной кислоты улучшит морфологию поверхности и позволит добиться улучшения магнитных свойств, что в свою очередь позволит сделать данные порошки ещё более эффективными для применения в гипертермии[1].

Литература

Jung D. S., Hong S. K., Kang Y. C., Nano-sized LaMnO_3 powders prepared by spray pyrolysis from spray solution containing citric acid // Journal of the Ceramic Society of Japan 2008, № 116(1). p.141-145.

Получение тонких плёнок смешанных оксидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора

Лаврёнов И.В.

Магистрант 2 г/о

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: xstar922@mail.ru

Смешанный оксид лантана и лютеция LaLuO_3 обладает высокой диэлектрической проницаемостью ($k = 22$ в аморфном состоянии [2]), благодаря чему является перспективным материалом затвора металл-оксидных полевых транзисторов (MOSFET). Этот оксид входит в семейство смешанных оксидов РЗЭ общей формулы $\text{LnLn}'\text{O}_3$ (Ln и Ln' – элементы начала и конца ряда, соответственно) со структурой перовскита. Стабильность этих фаз определяется фактором толерантности Гольдшмидта t , выражающимся через радиусы катионов; структура перовскита существует при $t > 0,786$ [1]. Получение фаз $\text{LnLn}'\text{O}_3$ из исходных оксидов затруднено вследствие низкой теплоты реакции и кинетических затруднений, однако образование фазы может быть облегчено посредством химической гомогенизации и эпитаксиальной стабилизации. Одним из кандидатов на роль стабилизирующей подложки является MgO ($Fm-3m$, $a = 0,4213$ нм), для которого рассогласование параметров с LaLuO_3 ($t = 0,800$, $Pnma$, $a = 0,5826$ нм, $b = 0,6022$ нм, $c = 0,8380$ нм) составляет менее одного процента.

В задачи работы входит изучение возможности формирования тонких эпитаксиальных пленок $\text{LnLn}'\text{O}_3$ методом химического осаждения из раствора (CSD). Этот метод обладает рядом преимуществ, к которым относятся “мягкие” условия нанесения пленок и образования фазы, простота технического оформления и высокий уровень контроля стехиометрии образующихся пленок. В качестве прекурсоров выбраны пропионаты РЗЭ, что обусловлено их низкой температурой разложения до оксидов ($600 - 700^\circ\text{C}$), высокой растворимостью, стабильностью их растворов, а так же высоким содержанием металла. Также в качестве прекурсоров исследованы гидроксид-полимерные водные золи, полученные с помощью анионного обмена.

Индивидуальные пропионаты лантана и лютеция, а так же твердые аморфные прекурсоры с $\text{La:Lu} = 1:1$ выделены и охарактеризованы методами ИК и КР спектроскопии. Исследована растворимость пропионатов в пропионовой кислоте и воде. Исследование растворов индивидуальных пропионатов и их смеси методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией и ионизацией показало, что смешанные растворы содержат олигомерные формы пропионатов со статистическим распределением катионов. Исследована устойчивость растворов разной концентрации пропионатов La , Lu и их смеси к выделению осадков, определены значения вязкости этих растворов и углов смачивания на подложках (001) MgO .

Методами термического анализа и рентгеновской дифракции исследованы процессы термического разложения индивидуальных пропионатов La и Lu , а так же твердого стеклообразного La-Lu -прекурсора, определен состав продуктов разложения при различных температурах. Аналогичное исследование выполнено для гидроксидно-полимерных прекурсоров; проведено сравнение исследованных прекурсоров между собой. Пленки из растворов $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{Prop}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{Ln}' = \text{Yb}, \text{Lu}$; $\text{HProp} = \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) осаждали методом центрифугирования (spin-coating) с последующим обжигом при различных условиях. Полученные пленки охарактеризованы методами тонкопленочной рентгеновской дифракции и рефлектометрии.

Литература

Bharathy M. et al. Crystal growth of inter-lanthanide $\text{LaLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Y}, \text{Ho-Lu}$) perovskites from hydroxide fluxes. // Solid State Sciences. 2009, № 11. p. 651 – 654.

Schubert J. et al. Characterization of epitaxial lanthanum lutetium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. // J. Appl. Phys. 2008, № 90, p. 577 – 579.

Синтез и модификация мезопористого SiO₂, легированного титаном

Лебедев В.А., Колесник И.В., Гаршев А.В.

Магистрант 1 г/о,

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: vasya_lebedev@mail.ru

Основным методом синтеза пропиленоксида является эпоксидование алкенов. В качестве катализатора такой реакции может использоваться мезопористый оксид кремния, легированный титаном (Ti:SiO₂). На данный момент установлено, что при использовании этого катализатора можно получить пропиленоксид напрямую из пропена, водорода и кислорода, при этом можно повысить выход и селективность данной реакции, осадив на поверхность катализатора наночастицы золота.

Целью данной работы является повышение активности и селективности золотосодержащего катализатора Ti:SiO₂ в реакции прямого эпоксибования пропена. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: синтез мезопористого Ti:SiO₂, нанесение на его поверхность золотосодержащих металлических наночастиц, гидрофобизация поверхности катализатора для повышения селективности и изучение каталитических свойств полученных образцов.

Мезопористый оксид кремния, легированный титаном (Ti-SBA-15) был получен методом темплатного синтеза. Фторид аммония, тетраэтоксисилан (TEOS) и бутилат титана (мольное соотношение Si:Ti 99:1) были добавлены к водному раствору Pluronic P123 (pH=2). Раствор перемешивали при нагревании в течение суток, затем продукт отделяли центрифугированием, после чего отжигали 12 часов в токе кислорода при 550°C для удаления темплата. Гидрофобизацию поверхности проводили кипячением с обратным холодильником в толуоле в течение 6 часов. В качестве силилирующего агента использовался метилтриметоксисилан (MTMS).

По результатам просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции было установлено, что нами был получен мезопористый материал с гексагональным упорядочением цилиндрических пор, параметр решётки $a = 9,7$ нм. Результаты исследования полученного образца методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что площадь удельной поверхности $S = 1190$ м²/г (BET), средний диаметр пор - $d = 6,9$ нм (BJH). По результатам ИК-спектроскопии установлено, что относительная интенсивность пика, соответствующего валентным колебаниям ОН-связи (3600 см⁻¹) после силилирования заметно уменьшается. Кроме того, в спектре модифицированного Ti:SiO₂ присутствуют пики, соответствующие валентным колебаниям С-Н связи (2800-2900 см⁻¹), смещённые относительно пиков в MTMS, пики Si-O-C, характерные для MTMS, отсутствуют.

Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия в зависимости от упорядочения структуры.

Лебедев А.Г.

Студент

Московский Государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: galuon@yandex.ru

В двадцать первом веке, в условиях уменьшающихся запасов ресурсов, технология недорогого разделения веществ, окажется одной из самых востребованных. Лучше всего с этой ролью справляется мембранная технология. Сегодня она прочно заняла свое место в жизни человека. Одной из самых интенсивно развивающихся тем среди неорганических мембран следует признать тему пористых мембран анодного оксида алюминия (АОА). Мембраны АОА обладают структурой, состоящей из прямых каналов цилиндрической формы с узким распределением по размерам и малой извилистостью. При этом, изменяя условия анодирования, мы можем изменять характеристики мембраны. Структура мембраны, в свою очередь, определяет её транспортные свойства. В связи с этой целью данной работы было изучение влияния упорядоченности структуры АОА на газопроницаемость.

Для синтеза мембран использовали алюминий чистотой 99.999%, и толщиной 0.5 мм, предварительно подвергнутый рекристаллизационному отжигу и электрохимической полировке. Анодирование проводилось при температуре 0°C в течение некоторого времени при напряжении 40 В в тefлоновой ячейке. Электролитом служил 0.3М раствор $H_2C_2O_4$. Были изготовлены две серии образцов. Первая серия состояла из образцов, которые подвергались окислению единожды, вторая – из тех, которые подвергались предварительному окислению в течение 48 часов, после первого окисления оксид стравливался с помощью хромовой смеси, состоявшей из 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 , после чего проводилось повторное окисление. Алюминиевая подложка удалялась в растворе $CuCl_2$ и HCl , а затем стравливался барьерный слой (10 минут при 60°C в H_3PO_4). После чего изучалась газопроницаемость полученных мембран. Микроструктура полученных мембран была исследована методом растровой электронной микроскопии. По данным измерения газопроницаемости мембран установлено, что проницаемость мембран полученных методом двустадийного анодирования выше по сравнению с мембранами, полученными одностадийным анодированием, что объясняется наличием тупиковых пор при упорядочении структуры АОА в процессе первого окисления. Кроме того, с увеличением длительности анодирования увеличивается отношение проницаемости мембран полученных двустадийным окислением по отношению к мембранам полученным одностадийным окислением.

Нитевидные металлические наноструктуры: электрохимическое формирование и изучение транспортных свойств

Лукацкая М.Р.

Студентка 2 г/о магистратуры

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

E-mail: maria.lukatskaya@gmail.com

В связи с общей тенденцией к миниатюризации в электронике синтез и исследование наноразмерных объектов является актуальной задачей неорганического материаловедения. В частности, изучение транспортных свойств нанонитей металлов представляет интерес как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Одним из многообещающих подходов к получению нитевидных наноструктур и их массивов является темплатный синтез с применением матриц, обладающих упорядоченной системой одномерных пор одинакового размера. В качестве темплата в данной работе были выбраны пористые пленки анодного оксида алюминия. Отметим, что варьирование условий анодирования (состав электролита, напряжение, температура и продолжительность эксперимента) позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов. В настоящей работе использованы пористые мембраны с диаметром каналов от 15 до 200 нм.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения нанонитей металлов в пористом оксиде алюминия является электроосаждение, которое позволяет добиться наибольших степеней заполнения пор внедряемым веществом и осуществлять непосредственный мониторинг процесса осаждения. В качестве металла был выбран свинец, который относится к группе простых веществ с наиболее высоким значением критической температуры T_c . Целью настоящей работы является синтез нанонитей Pb различного диаметра и изучение температурной зависимости их проводимости.

Предварительные электрохимические эксперименты по осаждению свинца на гладкие подложки показали, что оптимальными условиями электрокристаллизации являются следующие: потенциал осаждения $-0,55$ В отн. Ag/AgCl электрода сравнения, состав электролита $0,1$ М $Pb(NO_3)_2$ + $0,5$ М H_3BO_3 (pH ~ 4). Осаждение металла проводили из продутного Ag электролита для предотвращения окисления электролитического осадка. По данным РФА выбранные условия приводят к образованию кристаллической пленки Pb, дифракционные рефлексы оксидов свинца не наблюдаются.

По данным РЭМ осаждение металла в каналы пористых пленок анодного оксида алюминия при тех же условиях привело к формированию сильно анизотропных наноструктур. В дальнейшем планируется проведение исследования транспортных свойств нанонитей при различных температурах.

Разработка и исследование нового композиционного антифрикционного материала на основе полиуретана

Любимова А.С.

Аспирант

*Российский государственный университет туризма и сервиса,
факультет технологий и дизайна, Черкизово, Россия*

E-mail: vso3@yandex.ru

Композиционные материалы широко применяются в промышленности для изготовления и ремонта различных деталей и узлов. Это связано с тем, что, комбинируя различные материалы можно получать композиты с заранее заданными свойствами.

Накопленные знания в области трибологии композитов создало предпосылки для создания материалов, способных приспосабливаться к внешним воздействиям и обеспечивать оптимальную износостойкость, а также высокие антифрикционные свойства.

Анализ литературных источников показал, что композиты с полимерной матрицей могут обладают хорошими триботехническими характеристиками.

Данные материалы могут обладать высокими антифрикционными свойствами, самосмазыванием, виброгашением, износостойкостью. Их можно использовать при восстановлении различных повреждений пар трения скольжения, а также для изготовления некоторых трущихся деталей.

Для ремонта и модернизации узлов трения технологического оборудования сферы сервиса с успехом можно применять полимерные композиционные материалы на полиуретановой основе.

В данной работе представлены результаты исследования композиционного материала на основе полиуретана с наполнителем в виде ультрадисперсного омедненного графитового порошка. Такое сочетание наполнителей позволяет значительно повысить триботехнические характеристики пары трения за счет снижения коэффициента трения, а также реализации режима избирательного переноса.

Омеднение графитового порошка проводилось методом химического осаждения. Для определения оптимального количества наполнителя применялись методы математической статистики.

Испытания разрабатываемого материала на антифрикционность и износостойкость проводились на модернизированном триботехническом комплексе ТК-1 по ГОСТ 23.216-84. Прочностные характеристики исследовались на разрывной машине Р-5 по ГОСТ 11262-80.

Результаты эксперимента показали повышение износостойкости пары трения «композит-сталь» до 2 раз; снижение коэффициента трения в 1,5 раза (при сухом трении).

Проведенные исследования показали возможность применения разработанного композита в качестве материала пар трения оборудования различного назначения.

Микроструктура и динамические магнитные свойства плёнок Co, полученных магнетронным распылением

Маклаков С.С.¹, Осипов А.В.¹, Амеличев В.А.²

аспирант

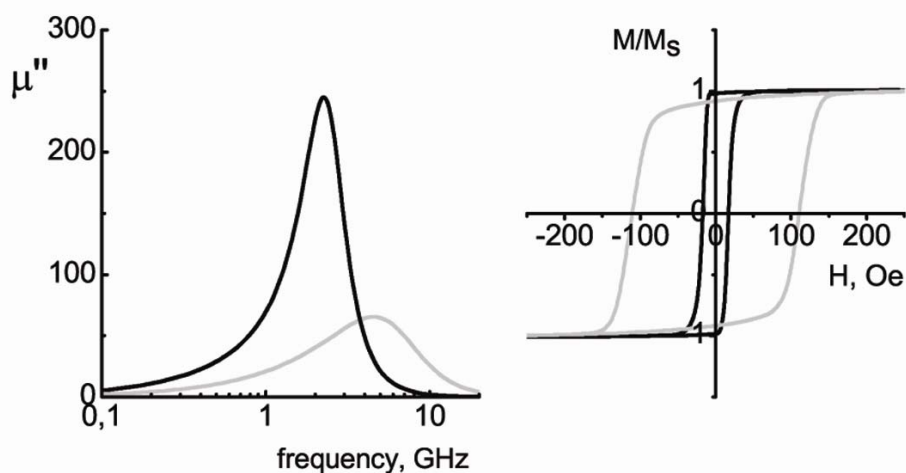
¹Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия

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

E-mail: squirrel498@gmail.com

Тонкие магнитные плёнки используют для создания устройств, работающих в СВЧ диапазоне. К таким устройствам относятся антенны и датчики электромагнитного излучения. Для разработки материалов, обладающих заданным резонансным поглощением СВЧ электромагнитного излучения, необходимо исследование взаимосвязи особенностей частотной дисперсии магнитной проницаемости и микроструктуры магнитных веществ. Подобные закономерности интенсивно исследуются. Актуальной задачей является проведение данных исследований применительно к конкретным методам получения магнитных плёнок.

Представлены результаты магнитных и структурных исследований плёнок кобальта толщиной 20 нм, полученных магнетронным распылением на постоянном токе. Структура плёнок исследовалась с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и рентгеновской дифрактометрии в режиме скользящего падения (GIXD). Магнитостатические свойства изучались посредством вибрационного анизометра. СВЧ магнитная проницаемость исследовалась при помощи магнитной радиоспектроскопии.



Изменение параметров нанесения даёт возможность направленного получения плёнок кобальта со значениями частоты ферромагнитного резонанса (ФМР), лежащими в интервале от 2 до 8 ГГц. Получаемые таким способом плёнки обладают нанокристаллическим строением. При увеличении характерных размеров кристаллитов от 5 до 20 нм, происходит увеличение частоты ФМР от 3 до 8 ГГц и коэрцитивной силы металла от 15 до 95 Э.

Обнаруженные зависимости позволяют создавать новые подходы к получению плёнок магнитных веществ, обладающих заданными магнитными свойствами.

**Синтез аморфных пленок оксида иттрия
методом химического осаждения из растворов**

Мартынова И.А.

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

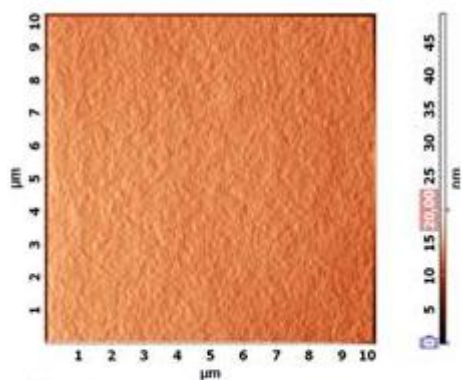
Факультета наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: irinamartynova87@gmail.com

Интерес к аморфным оксидам металлов обусловлен их уникальными функциональными свойствами, отличающимися от свойств кристаллических соединений. Аморфные оксиды металлов находят широкое применение в различных областях науки и техники, не только в форме порошков разного функционального назначения, но и тонких пленок, например, как материалов с высокой диэлектрической константой (high-k materials).

Аморфные оксидные пленки находят применение и в производстве высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) проводов 2-го поколения, например, в технологии IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Суть этой технологии состоит в осаждении текстурированных буферных слоев с использованием вспомогательного ионного луча, при этом основным требованием является очень малая шероховатость (1 нм) подложки. Одним из решений этой проблемы является сглаживание поверхности металлической ленты осаждением аморфных пленок Y_2O_3 из растворов (Solution Deposition Planarization, SDP). Такая техника планаризации основана на использовании золь-гель процесса.

В данной работе предложен подход к осаждению аморфных пленок оксида иттрия методом химического осаждения из растворов металл-органических соединений (МО CSD). Он основан на сочетании традиционного комплексообразования, когда прекурсор представляет собой соединение общего состава $[M(L)_zQ_n]$, и некоторых приемов золь-гель метода, а именно введения лигандов, способствующих гидролизу. С целью поиска таких новых прекурсоров изучено взаимодействие ацетата иттрия с тремя аминами (Q): моноэтаноламином (MEA), этилендиамином (En) и триэтилендиамином (DETA) в среде органических растворителей. Выделенные продукты взаимодействия, общего состава $[Y(Acet)_{3-x}(OH)_x \cdot Q_y]$ исследованы методами ИК-спектроскопии, ПМР, элементного анализа. Термообработка растворов прекурсоров привела к образованию гелеобразных продуктов, превращение которых в оксид иттрия изучено методом термического анализа.



Морфология поверхности пленки Y_2O_3 по данным атомно-силовой микроскопии (средняя шероховатость $Sa=0,96$ нм)

Проведена серия экспериментов по осаждению на металлические ленты различного состава методом погружения (dip-coating) с последующей термической обработкой. Полученные пленки охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлена корреляция между качеством поверхности пленки и составом растворов прекурсоров (природа растворителя и нейтрального лиганда), концентрации раствора, условиями осаждения (число циклов нанесения, скорость протяжки ленты, температура предотжига). На рис. показана микрофотография АФМ одной из полученных пленок.

**Исследование структуры коллоидных кристаллов
методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения**

Мартынова Наталья Александровна

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: m-nat21@yandex.ru

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с упорядоченной структурой, характеризующиеся строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. ФК привлекают огромное внимание в качестве элементной базы для создания новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, фильтров и высокоэффективных светодиодов. Одним из наиболее распространённых примеров ФК являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из сферических частиц. Структуру КК удобно рассматривать в терминах плотнейших шаровых упаковок, состоящих из гексагональных плотноупакованных слоёв, каждый из которых может занимать одну из трех неравнозначных позиций А, В или С. Трехслойная шаровая упаковка АВСАВС... (или АСВАСВ...) соответствует ГЦК решетке, двухслойная АВ АВ... – ГПУ, при произвольном чередовании слоев, например АВСВАС..., говорят об образовании случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ). Нарушения в чередовании слоев называют дефектами упаковки.

Целью настоящей работы является разработка метода формирования малодефектных коллоидных кристаллов из монодисперсных полимерных частиц сферической формы. Для достижения цели в работе предложен новый способ получения КК, основанный на методе вертикального осаждения коллоидных частиц полистирола при одновременном приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложке и переменного электрического поля параллельно ей. По данным растровой электронной микроскопии полученные коллоидные кристаллы состоят из плотноупакованных гексагональных слоев, расположенных параллельно подложке. Кроме очевидных достоинств РЭМ, к которым можно отнести доступность и высокое разрешение, данный метод обладает и серьезным недостатком – локальностью. В связи с этим изучение дальнего порядка в структуре КК с помощью РЭМ сильно затруднено.

В данной работе были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения, результаты которых согласуются с данными РЭМ и дополняют их. По уширениям дифракционных рефлексов рассчитана мозаичность структуры, относительное количество дефектов упаковки и размер доменов. Регистрируемые двумерные дифракционные картины являются плоскими сечениями обратного пространства. По их набору, полученному при повороте образца, в работе была проведена трехмерная реконструкция обратного пространства КК. При образовании дефектной структуры с нарушением чередования плоских слоев, состоящих из плотноупакованных микросфер, в обратном пространстве наблюдаются протяженные стержни. Распределение интенсивности вдоль брэгговских стержней характеризует тип реализуемой структуры коллоидных кристаллов. Экспериментально найденные распределения интенсивности вдоль стержней были сопоставлены с теоретическими зависимостями, рассчитанными по модели Loose и Ackerson [1] с единственным аппроксимационным параметром α , характеризующим вероятность нахождения n -го и $(n+2)$ -го слоев микросфер в различных позициях. Значения α , равные 0,5 и 1, соответствуют образованию СГПУ и ГЦК структуры, соответственно. Для всех полученных образцов α лежит в интервале $0,7 \div 0,8$.

Литература

1. Loose W., Ackerson B.J. Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures. // J. Chem. Phys., 1994, № 101(9). p.7211-7220.

**Изучение влияния активных разбавителей
на реологические свойства эпоксидного олигомера**

Матвеев Н.А., Сагдеев М.Р., Хасанов Р.Р.

Студент, студент, аспирант

*Казанский государственный технический университет имени А.Н.Туполева,
Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, Казань, Россия*

E-mail: ajzamags@mail.ru

Эпоксидные смолы представляют собой синтетические материалы, широко применяемые в качестве основы при получении лакокрасочных материалов, клеев, связующих для высокопрочных армированных пластиков, изготовления герметиков, пенопластов и т.д. Общим недостатком эпоксидных смол является их высокая вязкость, которая сильно сказывается на технологичности эпоксидных связующих. Снижение вязкости эпоксидных связующих, как правило, достигается введением в состав композиции пластификатора или растворителя. Результатом в обоих случаях является заметное снижение физико-механических характеристик и усадка полимера. Это связано с тем, что присутствие пластификатора приводит к разрыхлению структуры полимера, а применение растворителя приводит к образованию большого количества пор, появлению усадочных внутренних напряжений.

Целью данной работы является исследование влияния активных разбавителей на технологические свойства эпоксидного олигомера, на процесс отверждения эпоксидных композиций. В эксперименте были использованы: эпоксидная смола - высоковязкая смола зарубежного производства с числом эпоксидных групп (Э.Ч.) = 24.02; отвердитель - 1-метил-3,5-диэтил-2,6-диаминобензол (МДЭДАБ); активные разбавители – фосфорсодержащее эпоксидное соединение - триглицидилфосфат (ТГФТ) – с Э.Ч. = 48, и алифатический эпоксидный олигомер на основе диэтиленгликоля – ДЭГ-1 – с Э.Ч. = 28.7

Вязкость смесей определяли по времени истечения определенного объема смеси через капилляр вискозиметра типа ВПЖ-1 (в соответствии с ГОСТ 10587-84). В зависимости от вязкости смеси подбирали вискозиметр с соответствующим диаметром капилляра. Вязкость измеряли при различных температурах от 20 до 80°C с использованием термостата. Вискозиметрическое исследование показало, что связующие с добавлением активных разбавителей, таких как ТГФТ и ДЭГ-1, обладают высокими технологическими свойствами вследствие более низкой вязкости по сравнению с немодифицированным эпоксидным связующим. Анализ полученных зависимостей вязкости от концентрации активных разбавителей при различных температурах показал, что существенное снижение вязкости (в 2-3 раза) наблюдается уже при 20-30%-ном содержании активных разбавителей.

Жизнеспособность композиций определялась методами: по нарастанию вязкости после совмещения с отвердителями и динамического механического анализа.

Процесс отверждения исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Испытания проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 2 град/мин в интервале температур 20-250°C. Показано влияние состава олигомерной смеси на кинетические характеристики процесса отверждения. Полученные данные будут использованы при разработке низковязких связующих для полимерных композиционных материалов.

**Синтез и исследование новых β -дикетонатов одновалентной меди
с кислород- и азот-донорными лигандами**

Мешков М.Н.

студент

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

E-mail: mihailmes@gmail.com

Создание технологии получения качественных проводников (медных и серебряных пленок) в интегральных схемах вычислительных устройств является важной задачей современной электроники. Метод химического осаждения из паров (CVD) является одним из наиболее перспективных методов получения таких пленок, так как не требует условий высокого вакуума и высокой температуры. Для CVD необходимы исходные летучие соединения меди (прекурсоры). Наиболее результативным представляется использование разнолигандных β -дикетонатов меди(I) с нейтральными донорными лигандами (алкил- и арил-фосфинами, алкилами, алкенами и их производными).

Однако такие соединения проявляли недостаточную летучесть, крайнюю неустойчивость или наличие в их составе элементов, загрязняющих получаемую металлическую пленку. Целью данной работы являются синтез и исследования β -дикетонатов меди(I) с азот-донорными лигандами 1,10-фенантролином (phen) и 2,2'-бипиридилем (bipy), которые практически не изучены.

Синтезы $\text{Cu}(\text{thd})$ ($\text{thd}^- = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионат) и разнолигандных $\text{Cu}(\text{thd})\text{Ln}$ (где $\text{L} = \text{phen}, \text{bipy}$) проведены по обменной реакции между CuCl и $\text{K}(\text{thd})$ при добавлении phen или bipy в абсолютированных растворителях (гексан, ацетонитрил) в атмосфере аргона с использованием Шленк-техники. Полученные продукты охарактеризованы методами РФА, ИК и ^1H -ЯМР спектроскопии, ТГА.

По данным РФА, $\text{Cu}(\text{thd})$ без нейтральных лигандов неустойчив в растворе, легко диспропорционирует при Ткомн с образованием металлической меди и $\text{Cu}(\text{thd})_2$. При добавлении phen/bipy удается стабилизировать степень окисления +1 и выделить из раствора твердый продукт предположительного состава $\text{CuL}_2(\text{thd})$, где $\text{L} = \text{phen}, \text{bipy}$.

$\text{Cu}(\text{thd})(\text{bipy})_2$ разлагается при сублимации и окисляется на воздухе даже в твердом виде за 1-2 минуты. В то же время $\text{Cu}(\text{thd})(\text{phen})_2$ сублимируется в вакууме при $T \sim 130^\circ\text{C}$ без разложения, а при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$ разлагается с образованием металлической меди. Кроме того, $\text{Cu}(\text{thd})(\text{phen})_2$ устойчив при хранении на воздухе при $T = -18^\circ\text{C}$ в течение 3 недель.

Проведены квантово-химические расчеты молекул $\text{Cu}(\text{acac})$, $\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})$, $\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipy})$, $\text{Cu}(\text{thd})(\text{phen})_2$. Установлено, что присоединение дополнительного нейтрального лиганда (phen или bipy) является энергетически выгодным ($\Delta E = -154$ и -109 кДж/моль соответственно), в молекулах $\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})$ и $\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipy})$ атом меди находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Различие в энергетических выигрышах присоединения phen и bipy объясняет экспериментальные данные об относительной устойчивости соединений с данными лигандами.

**Сегнетопъезоэлектрические материалы на основе ниобатов щелочных металлов
как экологически безопасная альтернатива свинецсодержащим керамикам
и технология их получения**

*Андрюшин К.П., Кравченко О.Ю., Миллер А.И., Павленко А.В., Вербенко И.А.,
Садыков Х.А., Абубакаров А.Г.*

аспирант

Южный федеральный университет,

Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tmikle-man@mail.ru

Большую часть широко используемых в промышленности сегнетоэлектрических материалов составляют свинецсодержащие композиции. Вследствие значительной токсичности соединений свинца в ряде развитых стран мира сформирована законодательная база, запрещающая использование свинецсодержащих соединений в электронной технике [1]. Это послужило отправной точкой для проведения ведущими научными группами широкомасштабных исследований, направленных на разработку альтернативных (бессвинцовых) пьезокерамик [2]. Однако, несмотря на предпринятые усилия, конкурентоспособные бессвинцовые керамические материалы для большинства пьезотехнических применений не созданы из-за технологических трудностей.

В ходе работы удалось получить следующие материалы: на основе нестехиометрических ниобатов натрия, лития и серебра с бесконечной анизотропией пьезосвойств для дефектоскопии; на основе модифицированной многокомпонентной системы $[(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-y-z}\text{Ta}_y\text{Sb}_z)\text{O}_3$ с экстремально высокими обратными пьезомодулями, пригодные для использования в высоковольтных актюаторах; на основе системы $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ с практически нулевым уходом резонансной частоты для эксплуатации в частотно-селективных устройствах; на основе LiNbO_3 с рекордно высокой рабочей температурой для устройств неразрушающего контроля нагретых тел, уравнивателей жидкостей и газов в нагретых трубопроводах; на основе системы $(\text{Na,K,Cd}_{1/2})\text{NbO}_3$ для использования в электромеханических преобразователях, работающих в режиме приёма.

Для всех указанных групп керамик разработаны легко адаптируемые к промышленным условиям технологии, сводящие к минимуму негативные явления, свойственные этим материалам: гидролиз исходных веществ, повышенную реакционную и абсорбционную способность реагентов, высокую летучесть щелочных металлов при относительно невысоких температурах, чрезмерный анизотропный рост гигантских идеоморфных зёрен при рекристаллизации, саморазрушение, повышенную проводимость, приводящую к электрическому пробое при поляризации,- позволяющие достичь оптимальных электрофизических параметров объектов.

Литература

DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23.

Cross E. Lead-free at last // Nature. 2004. V.432. №4. P 24-25.

Структурные исследования эластомерных композиционных материалов на основе смеси изопренового и бутadiensового каучуков и наноалмаза

Михайлова Н.В., Федоров К.А.

аспирант, студент

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

E-mail: lybimka@mail.ru

В настоящее время непрерывно возрастает интерес к смесям каучуков с каучуками или другими полимерами так как, каждый из них в отдельности не может в полной мере удовлетворить тем разнообразным требованиям, которые предъявляются к резинам, применяющимся в различных отраслях промышленности [1, 2].

Работы, проводимые в Институте проблем нефти и газа СО РАН, показывают эффективность введения наноалмазов и кластеров алмазографита в полимерные композиты. Модификация повышает механические характеристики и обеспечивает в ряде случаев уникальные триботехнические свойства за счет образования пространственной сетки физических связей на границе раздела полимерной матрицы с наночастицами, имеющими повышенные адсорбционные свойства.

В связи с этим, в данной работе было изучено влияние алмазосодержащей шихты на свойства резины на основе смеси изопренового и дивинильного каучуков, имеющего широкое применение в шинной и резино-технической промышленности.

В работе была использована резина на основе смеси синтетического изопренового (СКИ-3) и бутadiensового (СКД) каучуков марки ИРП 1347 НТА. В качестве наноразмерной добавки использована алмазосодержащая шихта производства НП ЗАО "Синта" (Минск, Республика Беларусь) со средним размером частиц 10 нм. Дозировка наноалмазной шихты составила от 0,1 до 3 м.ч. на 100 м.ч. каучука соответственно.

Для выяснения физической структуры полимеров были применены методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, позволяющие непосредственно проследить весь процесс структурообразования от наблюдения формы отдельных молекул и простейших видов агрегации до образования сложных надмолекулярных структур.

Полученные микроснимки позволили выявить отдельные кристаллы наноалмаза в матрице эластомерного материала. Также наблюдаются объемные структуры из частиц графита, который входит в состав алмазосодержащей шихты. Этим, по-видимому, можно объяснить улучшение эластичности и триботехнических характеристик резин, т.к. графит работает в качестве сухой смазки. По мере увеличения содержания добавки наблюдается агрегация отдельных частиц, что приводит к снижению основных свойств материалов.

В ходе исследования были проведены испытания, измерены основные показатели. Установлено, что при введении от 0,1 до 0,3 м.ч. добавки в резиновую смесь марки ИРП 1347 НТА на 14% снижается остаточная деформация сжатия, на 10% - объемный износ, на 13% увеличивается относительное удлинение при разрыве и растет прочность материала, что является положительным моментом. Остальные показатели меняются незначительно.

Таким образом, введение наноалмазной шихты в качестве активного наполнителя в полимерную матрицу смеси изопренового и бутadiensового каучуков, приводит к улучшению деформационно-прочностных характеристик и снижению остаточной деформации сжатия, которая характеризует релаксационные свойства материала, что важно для шин и амортизаторов, в рецептуре которых используется данная резиновая смесь.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Полимерные наноконпозиционные материалы / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. – 2009. - №7. – С. 10-13.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. - М.: Комкнига, 2006. – 395 с.

Одностадийное получение текстурированного буферного слоя оксида церия на подложке Ni-W для создания текстурированных полупроводников и ВТСП-лент II поколения

Мойzych М.Е.

Аспирант

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

E-mail: moyzykh@gmail.com

Текстурированные слои оксида церия (CeO_2), осажденные на металлические подложки, перспективны в качестве буферных слоев для последующего осаждения пленок полупроводников – кремния и германия (перспективные солнечные элементы) и РЗЭ-бариевых купратов (технология ВТСП-лент II поколения).

В качестве металлических подложек используют сплавы на основе никеля с кубической текстурой (RABiTS) и без нее. В первом случае текстура подложки задает ориентацию роста пленки буферного слоя. Во втором случае текстура буферного слоя формируется за счет особенностей процесса осаждения, например, вследствие бомбардировки растущей пленки пучком ионов (метод IBAD).

Текстура RABiTS-подложек формируется посредством прокатки с высокой степенью деформации и последующим высокотемпературным отжигом (свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Как правило, получение буферного слоя CeO_2 с острой кубической текстурой на RABiTS также требует проведения отжига при высокой температуре.

В настоящей работе предпринята попытка совместить в рамках единой термообработки текстурообразование в холоднотемпературной металлической ленте и нанесенной на нее поликристаллической пленки CeO_2 . Впервые о применимости такого подхода сообщалось в [1], однако это исследование не нашло дальнейшего развития.

В качестве подложек нами использовались холоднокатанные подложки сплавов Ni-W, Ni-Cr-W, Ni-Fe и Cu-Ni. Осаждение пленок CeO_2 проводилось методом химического осаждения из пара диваллоилметаната церия $\text{Ce}(\text{thd})_3$. В ряде экспериментов пленки легировали оксидом лантана путем добавления $\text{La}(\text{thd})_3$ в навеску $\text{Ce}(\text{thd})_3$, что приводило к значительному повышению остроты кубической текстуры. Температура осаждения CeO_2 составляла $550\text{ }^\circ\text{C}$. Отжиг лент с пленкой CeO_2 проводили в атмосфере водорода при температуре $1050\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, время нахождения ленты в реакторе составляло 10-40 минут.

Полученные образцы были исследованы набором методов: рентгенодифракционными (XRD θ - 2θ , φ , φ/χ -сканирование), микроскопическими (электронная и ионная микроскопия), дифракцией отраженных электронов (EBSD). Совокупность результатов этих методов доказывает, что при одновременной термообработке пленки и подложки состава Ni-W возможно получение буферного слоя CeO_2 с острой биаксиальной текстурой. Согласно результатам φ/χ -сканирования, после отжига сплав Ni-W приобретает кубическую текстуру по типу $\{100\}\langle 001\rangle$, а CeO_2 – $\{110\}\langle 001\rangle$ (разворот элементарной ячейки CeO_2 на 45° относительно ячейки Ni).

Легирование пленки CeO_2 лантаном (10 ат.%) позволяет еще более повысить остроту текстуры и кристаллическое совершенство поверхности пленки, что было установлено по результатам EBSD. Зерна CeO_2 демонстрируют очень малый угол разориентации в плоскости подложки (менее $5\text{--}6^\circ$).

Таким образом, нами была продемонстрирована возможность упрощения технологии получения буферных слоев CeO_2 путем проведения одновременного текстурирующего отжига пленки и подложки. Полученный буферный слой обладает достаточным структурным совершенством для проведения экспериментов по осаждению РЗЭ-бариевых сверхпроводников и текстурированного кремния.

Литература

1. Wang S., Chen S., Fu H., Shi K., Liu L., Liu Q., Han Z. // IEEE Trans. on Appl. Supercund. 2005, № 15 (2).

Квантово-химическое моделирование нанокаталитических систем

Мусабек Даурен

Студент

*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
физико-технический факультет, Астана, Казахстан*

E-mail: mus.dauren@gmail.com

Работа посвящена исследованию и моделированию нанокаталитических систем, предсказанию их физико-химических свойств для выявления наиболее устойчивых и активных конфигураций.

Целью проекта является создание нанокаталитических систем, отвечающих экономическим потребностям производства и обладающих хорошими активными свойствами. Экономичность нанокатализаторов достигается за счет инкапсуляции активного агента в полимерные носители, выполняющих роль, удерживающего агента, с целью последующего их нанесения на кристаллические носители.

В качестве исследуемого образца в работе представлена система из полимера ПЭГ(полиэтиленгликоль), нанесенного на кристаллическую поверхность ZnO. Роль инкапсулированного металла, выполняли наночастицы Pd.

Моделирование проводилось при помощи программного пакета Cache Work System Pro Version 6.1, Fujitsu Limited, Oxford Molecular Ltd., лицензированного для ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, на базе Открытой инженерной лаборатории новых материалов и технологий ЕНУ им. Гумилева.

Методом исследования системы является квантово – химическое моделирование реакционного комплекса, в ходе которого выявлялись возможные пути появления связей полимера с частицами металлов и образования полимер-металлических комплексов, а так же процесс закрепления полимера на кристаллическую поверхность.

В ходе расчетов были использованы полуэмпирические методики: AM-1, MNDO/d. В методах AM-1 и MNDO достигается лучше согласие с экспериментом. Методом AM-1 было смоделирована полимерная цепь ПЭГ, определена наиболее устойчивая структура и конфигурация полимерной цепи, отвечающая минимальным энергетическим параметрам. Методом MNDO смоделировано взаимодействие наночастиц Pd с полимерной цепью-подложкой. Выявлена наиболее устойчивая и энергетически выгодная ориентация наночастиц Pd относительно полимерной цепи. Определение наиболее устойчивой конфигурации для системы полимер-металл, достигалось путем параметризации длины связи нанометалла с полимерной цепью и определения потенциальной ямы.

Квантово-химические расчеты дают достаточно точное описание процессов и механизмов, протекающих в исследуемой системе, и способны выявить необходимые данные. Предлагаемые нано-катализаторы обладают соответствующими активными свойствами, при достаточно низкой концентрации активного металла (около 10 %), что значительно снижает экономические затраты производства. Низкопроцентные нано-катализаторы, способны сохранять свои реакционные способности, обладая при этом низкой концентрации активного агента.

Работа выполнена в рамках проекта Комитета науки Министерства образования и науки РК «Наноразмерные низкопроцентные катализаторы окисления: дизайн, характеристика и реактивность»– Руководитель Бактыбеков К. С.

Литература

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
2. Кларк Т. Компьютерная химия/Пер. с англ. канд. физ.-мат. наук А.А. Коркина / Под ред. д-ра хим. наук В.С. Матрюкова и канд. хим. наук Ю.Н. Паиченко. М.:Мир, 1990.

**Катодные материалы топливных элементов с анионообменной мембраной
на основе перовскитов**

Напольский Ф.С.¹, Истомин С.Я.², Антипов Е.В.²

аспирант

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

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

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

Щелочные топливные элементы являются первыми представителями широкого спектра технологий топливных элементов, которые начали применяться на практике. Впервые они были использованы на борту космических аппаратов и продемонстрировали высокую надёжность и эффективность работы. В последнее время в связи с открытием твёрдых полимерных мембран, способных проводить гидроксид-ионы, интерес к щелочным топливным элементам (ЩТЭ) вновь возродился. Уникальным преимуществом ЩТЭ перед другими топливными элементами является возможность использования в них катализаторов на основе оксидов переходных металлов вместо металлов платиновой группы, что приводит к существенному уменьшению их стоимости. Одними из наиболее перспективных материалов катализаторов ЩТЭ являются сложные оксиды с перовскитоподобной структурой ABO_3 . Целью данной работы является синтез и исследование катодных материалов для ЩТЭ на основе перовскитоподобных оксидов $RCoO_3$ и $RMnO_3$, $R=La, Pr$.

Синтез оксидов проводился с помощью золь-гель метода с использованием полиакриламидного геля при температуре 650°C в течение 1ч. Фазовая чистота образцов контролировалась методом РФА. С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что полученные порошкообразные материалы представляют собой агломераты, состоящие из частиц размером около 50-100 нм.

Были проведены электрохимические измерения полученных материалов методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке с вращающимся дисковым электродом из стеклоглерода. В качестве электролита использовался 1М раствор NaOH. Исследуемые порошкообразные материалы наносились на рабочий электрод в виде водной суспензии с последующей сушкой в токе азота. Для удержания порошкообразного материала на поверхности электрода использовали иономер, для чего его водный раствор наносился на слой исследуемого материала и высушивался в токе азота. В докладе обсуждаются электрохимические характеристики полученных катодных материалов в сравнении с литературными данными.

Особенности фазообразования силикатных материалов в присутствии наноструктурированного модификатора

Нелубова В.В.

канд. техн. наук

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

E-mail: nelubova@list.ru

Прочностные и деформативные показатели силикатных материалов, а также их стойкость к воздействию внешних агрессивных факторов – воды, мороза, углекислого газа, воздуха и высоких температур – во многом зависит от фазового состава и морфологических особенностей синтезируемых в гидротермальных условиях цементирующих новообразований.

Вместе с тем, большинство из указанных фаз являются промежуточными, а получение в промышленных условиях силикатных строительных материалов с мономинеральной структурой цементирующего вещества практически невозможно. Реальные силикатные системы характеризуются полиминеральными композициями гидросиликатных цементирующих новообразований. В связи с этим заключение о рациональной структуре, как правило, содержит рекомендации по качественному и количественному соотношению гидросиликатных фаз. То есть, имея данные о свойствах гидросиликатов кальция можно установить рациональное соотношение фаз, обеспечивающее получение силикатного камня высокой прочности и эксплуатационной стойкости.

Объектом исследования являлись две партии образцов: известково-песчаное вяжущее (ИПВ) контрольного заводского состава и ИПВ+НМ. Все образцы подвергались автоклавной обработке при температуре 180 °С и избыточном давлении 10 атмосфер. При этом значение CaO/SiO_2 полностью соответствовало аналогичному соотношению в традиционном известково-песчаном вяжущем. Необходимо отметить, что время изотермической выдержки в первой партии составило 6 часов, тогда как время выдержки второй партии составляло 24 часа. Увеличение времени автоклавирования до 24 часов было вызвано необходимостью получения образцов с кристаллическими формами гидросиликатных новообразований, для минералогической идентификации их парагенезисов. Динамика повышения и снижения температуры проходила одинаково в обеих партиях.

Для установления состава новообразований использовались методы рентгенофазного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенограммы образцов после 6-часовой выдержки показали идентичность их компонентного состава. Кристаллические фазы представлены порландитом, кальцитом и кварцем.

После 24-часовой гидротермальной обработки, рентгенограммы образцов с НВ отличались от контрольного образца ИПВ (без НМ). Так, рентгенограммы контрольного образца после различных выдержек оказались идентичными. При этом, на рентгенограммах с введением наноструктурированного вяжущего, после 24-часовой выдержки проявились отражения гидросиликатных новообразований. При этом анализ микроструктуры материалов свидетельствует о том, что происходит рост 1D-наноразмерных новообразований, полностью покрывающих зерна заполнителя.

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что существенный набор прочностных свойств наноструктурированных силикатных материалов автоклавного твердения обусловлен присутствием в системе наноструктурированного модификатора, который ускоряет процессы фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Грунтобетоны на основе отходов Коркинского Угольного Месторождения

Нецвет Дарья Дмитриевна

Студентка

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

E-mail: netsvet_dd@mail.ru

Защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами является наиболее актуальной проблемой современности, решению которой с каждым годом уделяется все больше внимания не только за рубежом, но и в нашей стране. Практика показывает, что наиболее широко и эффективно попутные продукты промышленности могут быть применены в производстве строительных материалов [1].

С целью разработки композиционного грунто-известкового вяжущего, получаемое путем совместного помола в шаровой мельнице гашеной извести и попутно–добываемой породы Коркинского угольного месторождения для строительства укрепленных оснований автомобильных дорог. Был исследован весь спектр отходов Коркинского Угольного месторождения. Техногенное сырье КУМ характеризуется разнообразием в генетическом, минералогическом и гранулометрическом составах и представлено крупными и мелкими обломками аргиллитов, алевролитов, песчаника, угля, глинистыми грунтами. Анализ состава и свойств отходов показал, что наиболее пригодным материалом для получения комплексного вяжущего является глина опоковидная, отличающаяся высокой емкостью поглощения (65 мг/г) [2]. Анализ прочностных характеристик вяжущего показал, что наиболее высокую прочность на 90-е сутки твердения имеет состав с удельной поверхностью 500 м²/кг, при содержании извести 20%, воды – 20%.

Проведенные исследования показали, что на основе разработанного вяжущего возможно получение грунтобетонов различных классов прочности. Данные укрепленные материалы имеют высокие физико-механические показатели и могут быть использованы при устройстве покрытий со слоем износа, верхних и нижних слоев оснований на дорогах IV, V категории, а также нижних слоев оснований на III категории.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оптимальное количество КГИВ, вводимого в техногенный грунт для получения материала 1-го класса прочности, составляет 50% по массе смеси. Грунтобетон удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в основаниях автомобильных дорог в III дорожной климатической зоне.

Внедрение предприятиями Челябинской области предложенного способа утилизации отходов будет способствовать не только уменьшению стоимости строительства автомобильных дорог, но также снижению темпов образования отвалов и оздоровлению экологической обстановки, уровень которой в регионе в настоящее время достигает критической отметки.

Литература

1. Тынтеров И.А. Коркинский угольный разрез / И.А Тынтеров, Ю.М. Кузьменко, Г.Г. Ширкин. – Челябинск, 2000. – 225 с.
2. Строкова В.В. Грунтобетоны на основе глинистых пород КМА для дорожного строительства: монография / В.В. Строкова, А.Ф. Щеглов. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. – 152 с.

Структурные исследования композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природных слоистых силикатов

Никифоров Леонид Александрович

Аспирант

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

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются наиболее перспективными материалами, используемыми в машиностроении, обеспечивающими не только замену металлов и сплавов, но повышающими надежность и долговечность деталей машин. Применение их в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности и ресурса деталей. Изделия из современных ПКМ могут работать в вакууме, химически активных средах, широком интервале нагрузок и скоростей скольжения. В настоящее время промышленностью выпускается недостаточный ассортимент антифрикционных материалов, работоспособных в условиях холодного климата [1-3].

Целью работы является исследование структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного соединениями природного происхождения, подвергнутыми механической активации.

В качестве наполнителей были выбраны природные слоистые силикаты: бентонит, вермикулит и каолинит. Все модификаторы были подвергнуты механоактивации на планетарной мельнице АГО-2 разработки ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск) в течение 2 мин.

В рамках проведенных исследований методом рентгенографии и просвечивающей микроскопии изучены материалы на основе СВМПЭ, наполненного различными наполнителями, а также ультрадисперсные порошки минералов природного происхождения. Методом электронной микроскопии и рентгеновской дифракции получены параметры кристаллических решеток порошковых материалов, степень кристалличности, изучена структура ПКМ в зависимости от природы наполнителя.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что при наполнении происходит изменение ряда параметров структуры полимерного композиционного материала, таких как степень кристалличности и межплоскостные расстояния кристаллической решетки. Выявлено уменьшение степени кристалличности с увеличением содержания активированного бентонита. Однако подобная закономерность не выявлена при наполнении каолинитом.

Обнаружено увеличение межплоскостных расстояний бентонита, возможным объяснением которого является проникновение макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена в межслоиное пространство слоистой структуры глин. Данное явление может способствовать некоторому снижению коэффициента трения и возникновению эффекта самосмазывания.

Также на основании снимков просвечивающего электронного микроскопа и элементного распределения можно утверждать о наличии наноразмерной фракции в наполнителе размерами 50-100 нм.

Литература

1. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972.
2. Энциклопедия полимеров. / Под ред. В.А. Каргина, Т.1 - М.: Сов. энциклопедия, 1986.
3. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003.

Исследование влияния условий синтеза на свойства наночастиц слоистых оксигидроксидов железа (III)

Осокова В.А.

Студент

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

E-mail: ososvaal@gmail.com

На сегодняшний день наночастицы оксигидроксидов железа (III) находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, в качестве катализаторов, синтетических пигментов, магнитных сорбентов для очистки загрязнённых вод и почв, в том числе, для эффективного удаления радионуклидов [1]. Кроме того, представляется перспективным использование наночастиц магнитных оксигидроксидов железа в различных биомедицинских технологиях [2].

Одной из основных задач современного материаловедения является разработка методик получения наночастиц и наноматериалов с возможностью управления их свойствами путём варьирования условий синтеза. В то же время, многие литературные методики получения наноматериалов на основе оксидов и оксигидроксидов железа представляют собой описания отдельных экспериментов, оптимизированных под конкретные задачи, и не раскрывают возможности управления свойствами получаемых продуктов. В связи с этим, целью настоящей работы было изучение влияния условий синтеза (концентрации прекурсоров, pH среды) на физико-химические свойства наночастиц оксигидроксидов железа (III).

В качестве объектов исследования были выбраны наночастицы ферроксигита (δ' -FeOOH) и лепидокрокита (γ -FeOOH), слоистая структура которых обеспечивает высокую сорбционную ёмкость, а также открывает широкие возможности модификации свойств за счёт включения в межслоевое пространство допирующих ионов.

Синтез наночастиц проводился путём осаждения смеси гидроксидов железа (II) и (III) с последующим окислением кислородом воздуха (для получения γ -FeOOH) или избытком H_2O_2 (для формирования δ' -FeOOH). Согласно данным рентгенофазового анализа, выбранный метод синтеза позволяет получать однофазные наночастицы γ -FeOOH и δ' -FeOOH в широком диапазоне pH (6,5 – 12). В то же время, в более кислых средах происходит формирование большого количества примесей (в частности, α -FeOOH).

По данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы ферроксигита, синтезированные при pH 8, представляют собой гексагональные пластинки с поперечным размером 250-300 нм и толщиной около 30 нм, тогда как лепидокрокит образует наностержни со средней длиной 300 нм и толщиной 5-10 нм. Снижение pH реакционной смеси приводит к уменьшению наночастиц, например, нанопластинки δ' -FeOOH, синтезированные при pH 6, имеют поперечный размер ~ 150 нм. Аналогичное влияние оказывает уменьшение концентрации прекурсоров.

Данные магнитных измерений, проведённых для образцов ферроксигита, свидетельствуют об уменьшении намагниченности насыщения от 12 э.м.е./г (синтез при pH 12) до 8 э.м.е./г (синтез при pH 6,5), что, по-видимому, связано с уменьшением размеров наночастиц и может свидетельствовать о снижении их кристалличности. Полученные результаты открывают возможность оптимизации методик синтеза наночастиц оксигидроксидов железа (III) с контролируемыми свойствами.

Литература

1. Cornell, R.M., Schwertmann, U. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions Occurrences and Uses. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003.
2. Figuerola, A. et al. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications // Pharm. Research. 2010, 62, p. 126–143.

Влияние высокоэнергетической обработки на структуру защитно-восстановительных покрытий для лопаток газовых турбин

Павленко Людмила Сергеевна

Студент

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,

инженерно-физический факультет, Киев, Украина

E-mail: ljudmila_pavlenko@mail.ru

подавляющее количество деталей и узлов ГТД в энергетике, авиации и ряде других отраслей эксплуатируемых в условиях одновременного воздействия высоких температур, циклических механических нагрузок, трения, коррозионного воздействия. Элементы и узлы таких конструкций должны иметь высокие механические свойства и коррозионную стойкость в течение заданных ресурсов эксплуатации, что обеспечивается наличием в их материале интерметаллидных фаз и фаз воплощения в основной матрице со стабильным химическим составом. Максимальная жаропрочность и другие эксплуатационные параметры таких деталей достигается созданием на их поверхности защитных покрытий.

В настоящее время существует большое количество методов нанесения покрытий на жаропрочные сплавы (ЖС) с основой Ni-Cr, в большинстве случаев наносятся сплавы системы Ni-Cr-Al, легированные другими элементами, например Ta, В, Hf [1-2]. Особенно распространенный среди таких методов обработки наплавки и легирования поверхности с использованием источников с высокой концентрацией энергии. Использование электронно-лучевого нагрева поверхностного слоя позволяет получать бездефектные слои с более высокими пластическими характеристиками, при этом удается избежать недостатков присущих традиционным методам нанесения покрытий.

Цель данной работы - исследование изменения структуры защитно-восстановительных покрытий нанесенных методом микроплазменного напыления.

Исследовались защитные покрытия на основе Ni-Cr-Co-Al сплава легированного Hf, нанесенные на жаропрочный сплав ЧМ-70Л (ХН58КВТЮМБА) методом микроплазменного напыления, с последующим электронно-лучевым проплавлением. Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (сканирующий электронный микроскоп-анализатор РЕММА-101А), микродюрOMETричного анализа, рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4.13) и электронной микроскопии на просвет (микроскоп ПЭМ-У) по стандартным методикам.

После обработки полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Обработка электронным лучом поверхностных защитно-восстановительных микроплазменных покрытий на исследованных образцах приводит к упорядочению их структуры, устранения таких макродефектов как поры и термические трещины, наблюдается повышение микротвердости поверхностных слоев покрытия до уровня 7000МПа.

2. Обработка электронным лучом не приводит к изменению фазового состава покрытий, микроструктура переходной зоны "защитное покрытие - матрица" характеризуется более равномерным распределением частиц упрочняющей γ' фазы.

Литература

1. Шеенко И.Н., Орешкин В.Д., Репкин Ю.Д. Современные наплавочные материалы. Киев: Наукова думка, 1987, с. 43-51.

2. Абрамов Н.В. Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин. М: Машиностроение, 1993, с.336.

О возможности синтеза и морфологии ультрадисперсных частиц α -фазы ковалентного нитрида углерода

Пак Александр Яковлевич

студент

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Энергетический институт, Томск, Россия

E-mail: alexpk@sibmail.com

В период с 1985 года по настоящее время опубликовано свыше 800 работ по проблеме синтеза кристаллических фаз сверхтвердого ковалентного нитрида углерода C_3N_4 , однако в подавляющем большинстве из них нет веских доказательств получения какой-либо из теоретически предсказанных фаз [1]. Одним из возможных путей реализации успешного синтеза является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе (до 10^4 м/с) углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой сильноточным (до 10^5 А) импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем и истекающей в азотную атмосферу [2].

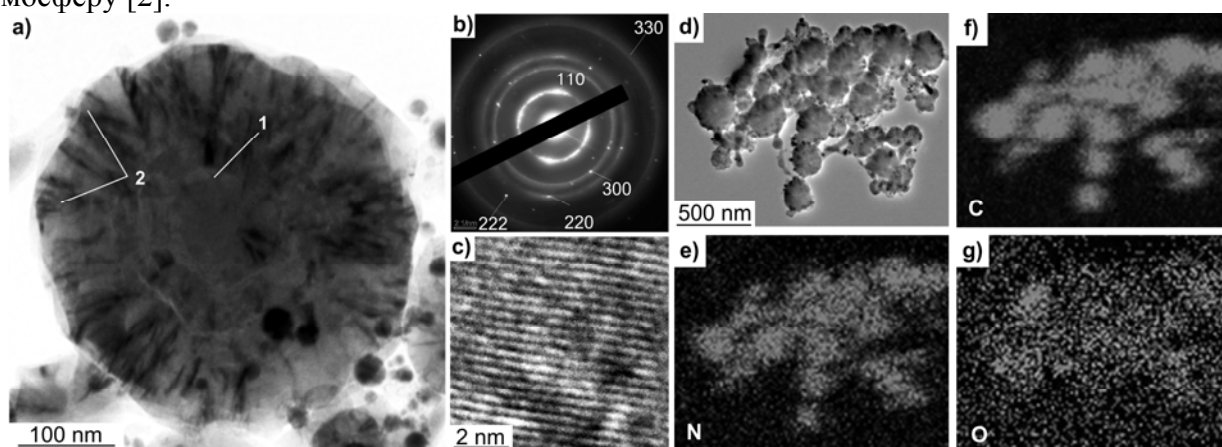


Рис.1. Микроэлектронные снимки уплощенных кристаллитов αC_3N_4 : морфология частицы (а), соответствующая картина дифракции электронов (b), снимок частицы в режиме прямого разрешения (с), скопление рассматриваемых объектов (d) и карты распределения основных элементов (е), (f), (g).

По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Jeol JEM2100F) в составе синтезированного ультрадисперсного продукта плазгодинамического синтеза обнаружены уплощенные округлые кристаллические объекты (рис.1а) размером до ~ 350 нм с явно различимой сердцевинкой (1) и радиально расположенными клиновидными контурами (2). Картина дифракции электронов, а также полученное по серии типичных снимков в режиме прямого разрешения среднее значение $d=3,60\pm 0,03$ Å достаточно точно соответствуют теоретической структурной модели αC_3N_4 [3]. На рис. 1d представлен светлопольный ТЕМ-снимок скопления упомянутых объектов при небольшом увеличении, для которого проведен анализ элементного состава. Результаты анализа, представлены на рис.1 е), f), g) в виде карт распределения основных элементов: углерод, азот и, как видимо, адсорбированный кислород. По совокупности представленных данных с большой уверенностью можно утверждать, что рассматриваемые уплощенные объекты являются частицами α -фазы ковалентного нитрида углерода.

Литература

1. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of Art and Recent Trends in Bulk Carbon Nitride Synthesis // Materials Science and Engineering R Reports. Vol. 58, №6, 2008. P.195-227.
2. Sivkov A.A., Naiden E.P., Pak A. Ya. Dynamic synthesis of ultradispersed crystalline phases of the C-N system // Journal of Superhard materials. vol.31, №5, 2009. p.300-305.
3. Teter D.M., Hemley R.J. Low compressibility carbon nitride // Science. 1996. V. 53. № 271. P. 53-55.

Сочетание процессов анодного окисления и фотолитографии для получения пленок пористого оксида алюминия с контролируемой морфологией

Петухов Д.И., Бойцова О.В., Нанольский К.С.

Аспирант 1 г/о

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова

e-mail: di.petukhov@gmail.com

Интерес значительного количества исследователей к анодному оксиду алюминия связан, с уникальными свойствами его структуры, такими как узкое распределение пор по размерам, возможность контроля параметров структуры в широких пределах в процессе синтеза, а также одинаковой ориентацией прямых пор. Эти свойства обуславливают возможность применения анодного оксида алюминия в качестве темплата для синтеза нанотрубок и наностержней, в качестве основы при создании планарных газовых сенсоров, двумерных фотонных кристаллов, а также мембран и мембранных материалов для проведения процессов разделения в жидких и газовых средах. Однако серьезным недостатком пленок анодного оксида алюминия является их хрупкость. Кроме того, для использования пленок в таких областях, как МЭМС и НЭМС, микроэлектроника, устройства микрофлюидики требуется получать анодный оксид алюминия с контролируемой морфологией. В связи с этим целью данной работы было исследование возможности сочетания процессов анодного окисления и фотолитографии.

В рамках данной работы использовался позитивный фоторезист MICROPOSIT S1818. Для формирования пленок анодного оксида алюминия требуемой морфологии было использовано две схемы процесса: на алюминиевую пластинку наносился фоторезист, затем проводилось его экспонирование через фотошаблон и удаление засвеченного фоторезиста, после на участках, свободных от фоторезиста проводилось формирование защитного слоя, путем анодирования алюминия при напряжении 150В в 0.1М Н₃РO₄ с последующим удалением остатков фоторезиста, после чего проводилось анодирование в 0.3М Н₂С₂О₄, при требуемом напряжении. Согласно данным растровой электронной микроскопии использование данной схемы не позволяет добиться высокого разрешения, кроме того в процессе анодирования наблюдается прорастание анодного оксида алюминия под защитный слой. Согласно анализу микрофотографии, оксидный слой при получении пленки толщиной 30-35 мкм заходит под защитный слой на глубину 7-9 мкм. Для увеличения разрешения фотолитографии нами была использована иная схема процесса, в которой формирование структуры проводилось на уже синтезированном оксиде алюминия. На первой стадии проводилось анодирование алюминия в 0.3М Н₂С₂О₄ по всей поверхности, затем на поверхность сформированной оксидной пленки наносился фоторезист, проводилось его экспонирование через фотошаблон и удаление засвеченных областей, после чего незащищенный фоторезистом оксид алюминия растворяли в смеси содержащей 20 г/л CrO₃ и 35 мл/л Н₃РO₄, после чего удалялись остатки фоторезиста. Согласно данным РЭМ использование данной схемы процесса позволяет достигнуть разрешающей способности фотолитографического процесса порядка 1 мкм. Граница составляет 90° по отношению к металлической подложке, заваливания или «паразитного» роста пористой оксида алюминия не наблюдается, что объясняется анизотропным травлением оксида алюминия, при попадании травителя в поры.

Также, в рамках данной работы, с использованием первого подхода была сформирована гибкая мембрана анодного оксида алюминия, представляющая собой пленку оксида алюминия размерами 140x900 мкм, разделенную металлом, обеспечивающим мембране гибкость.

Рост наностержней ZnO на подложках по шаблону
Плахова Татьяна Вячеславовна
Студент 3 г.о. бакалавриата
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: sunlight91@mail.ru

В последние десять лет на базе квазиодномерных наноструктур оксида цинка (имеющих форму стержней, нитей, проволок, лент и т.д.) был создан целый ряд полупроводниковых устройств: солнечные батареи, пьезоэлектрические наногенераторы, УФ-светодиоды и газовые сенсоры.

Важной задачей, при разработке наноустройств на основе ZnO, является локальное получение их массивов на заданном участке подложки. Обычно для этого используют подложки с шаблонами, полученными при помощи литографии. Однако использование литографии затрудняет использование хорошо отработанных методик нанесения затравок (например, разложение тонкого слоя ацетата цинка), позволяющих получить тонкий равномерный слой затравок для успешного роста наностержней.

В связи с этим, в данной работе была поставлена цель: методом химического осаждения из раствора синтезировать массивы наностержней оксида цинка локально на кремниевых подложках из зародышей, полученных разложением ацетата цинка.

На подложку с фоторезистом, вращающуюся с небольшой скоростью, наносили каплю 0.05 М водного раствора $Zn(CH_3COO)_2$. После испарения воды на поверхности подложки оставался равномерный слой ацетата. Затем фоторезист “взрывали” (удаляли) и проводили отжиг при $t=350^\circ C$, что соответствует температуре окончания разложения ацетата (ТГА). На местах, свободных от фоторезиста, формировались текстурированные зародыши ZnO.

Для синтеза наностержней использовали метод химического осаждения из раствора при повышенной температуре. Подложку с зародышами помещали в герметичный сосуд и заливали смесью 20% этилендиамина $(NH_2)_2C_2H_4$ и 0.2М водного раствора ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ (рН раствора был равен 8.6). Сосуд помещали в сушильный шкаф при температуре $80^\circ C$ на 2 ч. Условия осаждения (температура, концентрации реагентов, рН раствора, время синтеза), при которых наностержни растут преимущественно из слоя затравок, определяли в ходе предварительных экспериментов. По данным сканирующей электронной микроскопии, после синтеза на засвеченных участках подложки наблюдались массивы наностержней оксида цинка размером 500×500 мкм.

Формирование частиц LiFePO_4 с заданной морфологией

Плешаков Егор Андреевич

Студент

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

E-mail: egor.pleshakov@gmail.com

Фосфат лития и железа является одним из материалов для литий-ионных источников тока. Известно, что эксплуатационные характеристики таких материалов зависят от формы и размера частиц. Разработана методика получения LiFePO_4 с заданной морфологией частиц путем формирования промежуточной фазы $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим замещением аммонийной группы на литий. Замещение аммонийной группы на литий происходило без изменения размера и формы исходных частиц. Методом электронной дифракции показано, что железо-кислородные слои при этом сохраняют свою ориентацию. Выявлены основные факторы, влияющие на размер и форму частиц $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при кристаллизации из раствора, такие как, изменение концентрации аммиака и введение добавок карбамида, уротропина, гидразина и гидроксиламина. Для получения $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заданного размера и формы использован также метод промежуточного осаждения гидроксида железа(II).

Фторированные бета-дикетонаты европия (III) с 2,2-дипиридил-N'N-диоксидом и 2,2-дипиридиллом: функциональные свойства и причины их различий

Плешков Д.Н., Цымбаренко Д.М.

Магистрант 2 г.о., аспирант 2 г.о.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о материалах, г. Москва, Россия.

pleshkov@inorg.chem.msu.ru

□-Дикетонаты европия широко известны как люминесцентные материалы, перспективные для применения в электролюминесцентных устройствах и в качестве люминесцентных меток в различных системах. Разнолигандное комплексообразование (РЛК) с нейтральными лигандами является наиболее эффективным приемом в дизайне подобных материалов. Для сенсбилизации люминесценции европия в настоящее время наиболее эффективными признаны бидентатные N-донорные лиганды, такие как 1, 10-фенантралин и 2,2'-дипиридил. Однако в литературе до последнего времени не были описаны комплексы □-дикетонатов РЗЭ с O-донорными бидентатными лигандами, хотя известно, что кислород как донорный атом образует с РЗЭ более прочные связи, что может способствовать сенсбилизации люминесценции.

В данной работе на примере $\text{Eu}(\text{dik})_3$ ($\text{Hdik} = \text{Hhfa}, \text{Hbta}, \text{Htta}$) с 2,2'-дипиридиллом и его O-донорным аналогом 2,2'-дипиридил-N'N-диоксидом (рис. 1) проверена целесообразность замены N-донорных на O-донорные лиганды для получения новых люминесцентных материалов. Для оценки энергии присоединения металла к лиганду было проведено квантово-химическое моделирование методом функционала электронной плотности. Для $[\text{Eu}(\text{dik})_3\text{dipy}]$ при изменении Hdik в ряду Htta (45,0 кДж/моль)– Hbta (51,4 кДж)– Hhfa (81,1 кДж/моль) продемонстрировано увеличение энергии присоединения лиганда к металлу. Также показано, что эта величина для $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})]$ (97,6 кДж) больше чем для $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipy})]$ (81,1 кДж/моль).

Впервые получены и охарактеризованы $[\text{Eu}(\text{dik})_3\text{dipyox}]$, их состав подтвержден различными физико-химическими методами. Масс-спектры РЛК, полученные методом лазерной десорбции/ионизации, содержат ионы РЛК общей формулы $[\text{Eu}_x(\text{hfa})_y(\text{dipyox})_z]^+$. Получены монокристаллы РЛК состава $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})(\text{benzene})]$, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что этот комплекс имеет мономерное строение. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования в изменении оптических свойств □-дикетонатов оценена энергия триплетного уровня dipyox по спектру фосфоресценции комплекса $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{dipyox})$, посчитана разница между энергиями триплетных уровней лигандов и $^5\text{D}_0$ уровня европия. Сопоставлены величины квантового выхода комплексов $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})]$ и $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})]$, времена жизни возбужденных состояний (при 77 и 298 К). По результатам термического анализа в атмосфере аргона $[\text{Eu}(\text{dik})_3(\text{dipyox})]$ устойчивы до ~170–190 °С. Получены тонкие пленки $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})]$ двумя методами, изучена их морфология и фотофизические свойства.

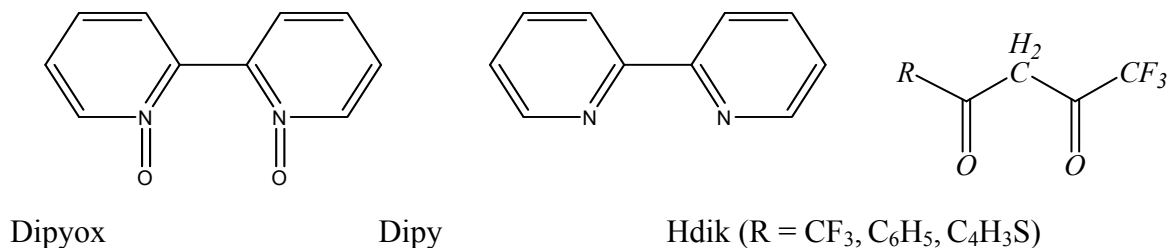


Рис. 1. Структуры лигандов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00850а.

Осаждение тонких пленок мультиферроика LuFe_2O_4

Плохих Александр Владимирович

Студент (бакалавр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: bachelor48@yandex.ru

Магнитоэлектрические материалы, обладающие одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, могут найти широкое применение в сенсорной технике, СВЧ, а также в новой области электроники – спинтронике. Одним из перспективных магнитоэлектриков являются RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{PЗЭ}$). В литературе хорошо описаны свойства LuFe_2O_4 в объемном виде [1, 2], однако фактически отсутствует информация о получении тонких пленок LuFe_2O_4 и аналогичных соединениях других редкоземельных элементов.

Целью данной работы являлось поэтапное получение тонких эпитаксиальных пленок LuFe_2O_4 , включающее осаждение методом MOCVD тонких пленок системы Lu-Fe-O (Lu:Fe=1:2) на подложке (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с использованием прекурсоров $\text{Fe}(\text{thd})_3$ и $\text{Lu}(\text{thd})_3$, а также последующий отжиг полученных образцов в атмосфере низкого парциального давления кислорода.

Рентгенофазовый анализ показал, что на первом этапе в оптимизированных по катионному составу тонких пленках содержатся фазы гексагонального феррита LuFeO_3 и оксида Fe_2O_3 . Последующие отжиги были произведены с разными геттерами (Fe/FeO и Ni/NiO), в процессе которых происходило частичное восстановление ионов Fe(III) до Fe(II).

Методом рентгеновской дифракции было показано, что после отжига тонкие пленки представляли собой смесь оксидов - фазы LuFe_2O_4 , FeO и Lu_2O_3 . Примечательным является тот факт, что искомая фаза LuFe_2O_4 растет эпитаксиально подложке в ориентации (001).

Литература

1. К.-Т. Ко, Н.-J. Нох, // Electronic Origin of Giant Magnetic Anisotropy in Multiferroic LuFe_2O_4 PRL 103, 207202 (2009)
2. Jinsheng Wen, Guangyong Xu // Magnetic-field control of charge structures in the magnetically disordered phase of multiferroic LuFe_2O_4

Синтез катодных материалов для литиевых аккумуляторов $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ с использованием криохимического метода

Поздеев А.Н.

студент

*Московский Государственный Университет, Факультет Наук о Материалах,
Москва, Россия*

E-mail: nikopale@gmail.com

В современных коммерческих перезаряжаемых литиевых источниках тока в качестве материала положительного электрода используется кобальтит лития. Возможной альтернативой чистого кобальтита выступают соединения изучаемого состава, в которых часть кобальта замещена на никель и марганец, что позволяет снизить стоимость катодного материала, а также увеличить его практическую удельную емкость и интервал рабочих потенциалов.

Синтез объектов исследования проводился двумя путями. В обоих случаях прекурсор готовился криохимическим методом. По одной методике он был получен из раствора нитратов и/или ацетатов лития, никеля, кобальта и марганца с мольным соотношением катионов 1,05:0,35:0,3:0,35, соответственно (литиевый прекурсор). По другой – из раствора солей никеля, кобальта и марганца с соотношением молей катионов 0,35:0,3:0,35 (безлитиевый прекурсор), а литий вводился после его термообработки при 400°C путем механического помола с соответствующим количеством $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. При использовании безлитиевого прекурсора состав продуктов термообработки при 400°C представляет собой замещенный марганцем и никелем в позициях кобальта оксид Co_3O_4 и не зависит от анионной предыстории. Затем прекурсоры подвергались термообработке варьируемой продолжительности (1-20 ч) при различных температурах (600-950°C).

Синтезированные образцы исследовались методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического циклирования (ГЦ) и спектроскопии электрохимического импеданса. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных ячейках с литиевым анодом, катодом, состоящем из 75% активного вещества, 15% сажи и 10% пластификатора, и 1M LiClO_4 (DME:PC=3:7) в качестве электролита.

При использовании литиевого прекурсора оптимальными условиями синтеза целевых материалов являются: использование раствора нитратов, отжиг при 850-900°C. Увеличение продолжительности отжига при 900°C приводит к росту среднего размера частиц с 70 нм (1 час) до 300 нм (20 часов).

По данным ЦВА разрядная ёмкость катодного материала, синтезированного из литиевого прекурсора, на третьем цикле составила 115 мАч/г. Данные ЦВА и гальваностатического циклирования ячеек, собранных на основе материалов, полученных из безлитиевого прекурсора, свидетельствуют о значительных ёмкостных потерях во время первого цикла. Последующие стадии заряда и разряда протекают более обратимо.

Прекурсор	Нитратный литиевый		Ацетатный безл. 10ч		Ацетатный безл. 15ч	
	200 нм		200 нм		500 нм	
Средний размер частиц	200 нм		200 нм		500 нм	
1 заряд / 1 разряд	212	131	204	110	150	121
2 заряд / 2 разряд	182	120	106	90	119	119
3 заряд / 3 разряд	166	115	90	83	108	95

Методом спектроскопии электрохимического импеданса для образца $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$, полученного из литиевого прекурсора термообработкой при 850°C в течение 3 часов, был определен эффективный коэффициент диффузии катионов лития. После первого заряда током C/10 он составил $2,5\cdot 10^{-13}$ см²/с.

Исследование *in situ* стабилизации наночастиц гидратированных оксидов железа с использованием природных макролигандов

Поляков А.Ю.

Студент (бакалавр)

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

E-mail: a.yu.polyakov@gmail.com

Наночастицы гидратированных оксидов железа являются перспективными материалами для различных биомедицинских технологий, таких как магнитно-резонансная томография, адресная доставка лекарств, протеомика, клеточная сепарация и др. При этом важной задачей является предотвращение агрегации наночастиц и коагуляции суспензий для их эффективного использования как в *in vivo*, так и в *in vitro* экспериментах. Одним из способов решения этой задачи является создание поверхностно-модифицированных частиц, за счёт их стабилизации органическими макромолекулами.

В настоящей работе была проведена *in situ* стабилизация наночастиц ферроксигита (δ' -FeOОН) и лепидокрокита (γ -FeOОН), синтезированных путём осаждения и последующего окисления «зелёной ржавчины», при помощи природных макролигандов – гуминовых веществ (ГВ).

По данным рентгенофазового анализа, ГВ не препятствуют формированию фаз ферроксигита и лепидокрокита. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что ГВ эффективно предотвращают агрегацию нанокристаллитов ферроксигита во время их синтеза в водной среде. В отсутствие ГВ формируются пластинчатые частицы δ' -FeOОН с поперечным размером 250-300 нм и толщиной до 30 нм, тогда как *in situ* стабилизированные наночастицы имеют до 10 раз меньшие размеры (поперечный размер 20-30 нм, толщина 2-3 нм). При этом, по данным растровой электронной микроскопии, наночастицы неорганической фазы оказываются инкапсулированными в глобулы гуминовых макролигандов, самопроизвольно образуя органо-неорганический композит (Рис. 1). Размерный эффект *in situ* стабилизации наночастиц ферроксигита также подтверждается результатами Мёссбауэровской спектроскопии. В то же время, заметной стабилизации наночастиц лепидокрокита достигнуть не удалось – как в присутствии, так и в отсутствие ГВ были получены стержнеобразные частицы γ -FeOОН длиной до 300 нм и толщиной ~ 10 нм. По-видимому, описанные различия в эффективности стабилизации частиц различной морфологии связаны со специфичным соответствием параметров пустот между цепями гуминовых макролигандов пластинчатой форме наночастиц. Полученные данные открывают возможности разработки новых методик стабилизации наночастиц гидратированных оксидов железа для биомедицинского применения с использованием гуминовых веществ.

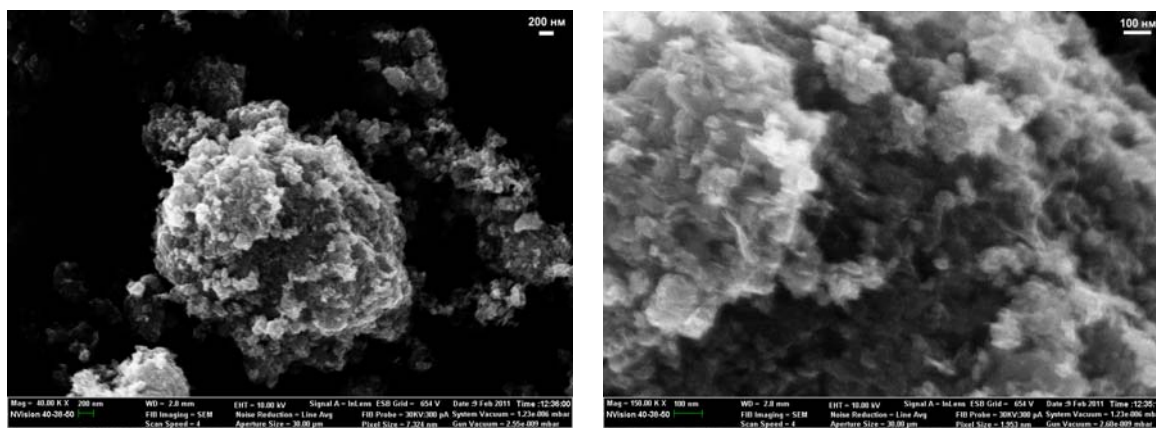


Рис. 1. Микрофотографии органо-неорганического композита на основе ГВ и наночастиц δ' -FeOОН.

Полимерные наноматериалы на основе фуллерена и хитозана как перспективные средства для раневой терапии

Пыхова А.Д.

Студент (бакалавр)

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

E-mail: morke@inbox.ru

Благодаря своим размерам, липофильности, мембранотропным и электронным свойствам фуллерены в настоящее время рассматриваются как весьма перспективный носитель функциональных группировок, обладающих тем или иным видом фармакологической активности [1].

Целью настоящей работы является синтез органических производных фуллеренов с гетероциклическими заместителями и использование их в качестве биологически активного компонента при создании полимерных материалов с наноструктурированной поверхностью (НСП), проявляющих антимикробные свойства.

В рамках нашей работы был синтезирован ряд производных фуллерена C₆₀ – фуллеропирролидинов и фуллеропролинов с индольным, хинолиновым и фенольным фрагментами. Антиоксидантные свойства полученных соединений были исследованы в тестах перекисного окисления структурных фрагментов липидов мембран (на примере олеиновой кислоты) и по отношению к супероксид-аниону, генерируемому в ферментативной реакции ксантин/ксантиноксидаза.

Производные фуллерена с индольными и хинолиновыми фрагментами были использованы для модифицирования биосовместимого полимера (полиэтилентерефталата) с наноструктурированной поверхностью. Полученные материалы проявляют антимикробную активность по отношению к нескольким видам исследованных микроорганизмов. Затем используемая методика была распространена на биодеградируемый полимер хитозан, уникальное сочетание физико-химических и биологических свойств которого обуславливает возможность его использования для создания разнообразных биологически-активных материалов [2, 3].

Полученные полимерные наноматериалы были охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии, РФЭС, электронной спектроскопии поглощения, а также были изучены их механические свойства (прочность на разрыв).

1. Nielsen G., Roursgaard M., Jensen K., Poulsen S., Larsen S. *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.*, 2008, **103**, 197-208.

2. Majeti N.V. Ravi Kumar *Reactive & Functional Polymers*, 2000, **46**, 1–27

3. Chervinets V. M., Bondarenko V. M., Vinogradov V. F., Chernin V. V., Baslov S. N., Komarov B. A., Albulov A. I., Smolenskaya L. P. *Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*, 2003, **No.1M**

**Влияние микроструктуры металла на структуру пористых плёнок
анодного оксида алюминия**

Росляков Илья Владимирович

Студент

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: ilya.roslyakov@gmail.com

Пленки анодного оксида алюминия – это один из ярких примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. Идеальная структура анодного Al_2O_3 может быть представлена как система упорядоченных каналов с плотнейшей гексагональной упаковкой, расположенных перпендикулярно подложке. Следует подчеркнуть, что упорядоченность пористой структуры чрезвычайно важна при использовании анодных плёнок для создания калибровочных решёток для атомно-силовой микроскопии, высокоразрешающих детекторов, устройств хранения информации и т.д. Ранее проведённые исследования методом малоугловой дифракции нейтронов свидетельствуют, что степень чистоты и кристаллическая структура исходного алюминия в значительной степени определяют упорядоченность пористой структуры получаемых мембран. Целью настоящей работы являлось детальное исследование взаимосвязи между ориентацией системы пор анодного Al_2O_3 и микроструктурой алюминия, выступающего в качестве стартового материала.

На предварительном этапе работы методом дифракции отраженных электронов была составлена карта ориентации зёрен металла во всех точках подложки с шагом 50 мкм. По полученным данным размер зёрен достигает 37 мкм^2 . После аттестации микроструктуры металла алюминиевую подложку подвергали двухстадийному анодному окислению в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В с целью получения оксидной пленки с упорядоченной пористой структурой. Для определения ориентации системы пор в работе применён метод РЭМ совместно с последующим Фурье-анализом полученных микрофотографий. Было установлено, что внутри одного зерна Al подложки угол, отражающий ориентацию системы пор в различных точках оксидной плёнки, постоянен. При переходе через межзёренную границу среднее значение угла резко меняется.

По данным атомно-силовой микроскопии рельеф Al подложки после анодирования и удаления оксидного слоя 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. При этом направление ребер в основании данной пирамиды совпадает с направлением рядов пор в оксидной пленке. В ходе анализа полученных данных была выдвинута гипотеза, что боковые грани рассматриваемых выступов должны быть образованы наиболее устойчивыми к химическому травлению гранями кристалла, которыми для ГЦК структуры алюминия являются грани $\{100\}$ и $\{111\}$. В противном случае выступ металла, располагающийся между порами, будет стремиться изменить своё положение/ориентацию, влияя тем самым на положение прилегающих пор.

В ходе выполнения работы было экспериментально показано соответствие между ориентацией зерен алюминия и ориентацией системы пор в оксидной пленке. Выделенное направление в расположении рядов пор для каждого зерна сонаправлено с высокосимметричными плоскостями в кристаллической структуре подложки. Данный факт подтверждает правдоподобность предложенной модели, связывающей ориентацию пирамидальных выступов металла на интерфейсе металл/оксид с ориентацией системы пор в оксидной пленке.

Оптические и механические свойства композиционного наноматериала на основе белка и многослойных углеродных нанотрубок

Рындина Татьяна Сергеевна

Студентка

Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Факультет электроники и компьютерных технологий, Зеленоград, Россия

E-mail: ryndina.tatyana@gmail.com

Введение углеродных нанотрубок при весьма малой их концентрации (~ 0,1 мас. %) существенно улучшает механические свойства материалов на основе металлов, полимеров, керамик и т.п., что служит одной из причин значительного интереса к широкому применению объемных композиционных наноматериалов (ОКНМ) в современной технике и биомедицине [1, 2]. При этом исследования вопросов безопасности человеческого здоровья и экологии показали, что ОКНМ менее токсичен, чем сажа.

В работе исследованы оптические свойства (коэффициент поглощения) ОКНМ на основе бычьего сывороточного альбумина (БСА) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Для синтеза МУНТ использовался биметаллический катализатор Fe-Mo/MgO. Процесс протекал при температуре ~ 900 °С в потоке Ar и CH₄ в течение 40 мин. После синтеза материал подвергался многостадийной химической обработке, в результате которой происходила пришивка функциональных групп к МУНТ, способствующих образованию стабильной водной суспензий МУНТ-ф. Доля МУНТ в итоговом материале после очистки составляла 95 ± 1 мас. %.

В 25 % водный раствор БСА добавлялись МУНТ, МУНТ-ф в интервале (0,004-0,1) мас. %, а для контрольных образцов сажа К-354 в тех же пропорциях. Суспензии БСА+МУНТ, БСА+МУНТ-ф, БСА+сажа получались после их механического и УЗ перемешивания и декантирования.

Оптические спектры снимались на фотометре КФК-3-01 в области длин волн 300-990 нм с кюветами различной толщины (0,5-10 мм). Установлены следующие значения коэффициентов поглощения на длине волны 970 нм - для раствора БСА – 0,004 мм⁻¹, для суспензии с концентрацией ~ 0,04 мас. %: БСА+сажа – 0,4 мм⁻¹, БСА+МУНТ – 0,17 мм⁻¹, БСА+МУНТ-ф – 1,1 мм⁻¹. Более высокое значение коэффициента поглощения в суспензиях БСА+МУНТ-ф могут быть вызваны многими факторами, видимо, в том числе их более высокой однородностью, а также возможным повышением дефектности МУНТ при функционализации.

Приготовленные растворы и суспензии использовались в нанотехнологических процессах для создания методами лазерной инженерии ОКНМ. Растворы и суспензии подвергались воздействию лазера с длиной волны 970 нм при импульсном и непрерывном режимах облучения с различной мощностью и временем облучения. Твердость образцов измерялась методом Виккерса.

В результате исследований выяснилось, что максимальная твердость (220-320 МПа) ОКНМ в 3-5 раз выше, чем у высушенных БСА и БСА+сажа, и находится на уровне твердости алюминия, будучи близка к твердости человеческой костной ткани (~ 500 МПа). Исследованные ОКНМ могут быть перспективны для биомедицинского применения.

Автор выражает благодарность научному руководителю доценту Ичкитидзе Л.П.

Литература

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия. 2005.
2. Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Селищев С.В. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 3/2. С. 125-129.

Теплостойкие эпоксиноволачные связующие для композиционных материалов

Сагдеев М.Р., Матвеев Н.А., Хасанов Р.Р.

Студент, студент, аспирант

Казанский государственный технический университет имени А.Н.Туполева,

Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, Казань, Россия

e-mail: ajzamags@mail.ru

При разработке полимерных связующих для полимерных композиционных материалов большое внимание уделяется увеличению их тепло- и термостойкости. К смолам с более высокими показателями тепло- и термостойкости относятся кремнийорганические и полиимидные. Однако свойственные им недостатки, в первом случае - хрупкость, а во втором – выделение низкомолекулярных веществ, приводящих к пористости структуры, ограничивают их широкое внедрение в качестве полимерных матриц для композитов, применяемых, например, в аэрокосмической промышленности или радиоэлектронике. Конкуренцию кремнийорганическим и полиимидным смолам составляют эпоксидные материалы. Эпоксидные смолы имеют хорошие технологические свойства (меньшую вязкость олигомера), меньшую усадку при отверждении, хорошую адгезию к различным материалам, возможность совмещаться с большим количеством отвердителей, а значит варьирование широкого набора эксплуатационных свойств композитов на их основе.

Эпоксидные смолы, в отличие от других термореактивных смол, имеют широкий марочный ассортимент. Однако именно термостойких смол среди них немного. Наиболее перспективными из них являются: циклоалифатические эпоксиды, эпоксидированные полиолефины, глицидиловые эфиры гетероциклических соединений, эпоксидные смолы на основе резорцина, эпоксидно-новолачные смолы. Ряд преимуществ имеют эпоксиноволачные смолы: в их молекулярной цепи содержится больше бензольных или фенольных колец. В связи с этим для работы были выбраны эпоксиноволачные смолы различных зарубежных производителей и для сравнения – наиболее распространенная эпоксидиановая смола ЭД-20. Для их отверждения были использованы аминные и ангидридные отвердители.

Целью исследования было определение термомеханических свойств полимерных образцов на основе эпоксиноволачных смол, отвержденных различными ангидридными и аминными отвердителями. На первом этапе исследований была проведена оценка теплоустойчивости, динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь изучаемых полимерных систем с использованием динамического механического анализатора (ДМА, TA Instruments, США). Испытания методом динамического механического анализа проводили при частоте $\omega=10$ Гц, амплитуде $A=10$ мкм и скорости нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Сравнение термомеханических свойств новолачных полимеров производили с наиболее распространенной в промышленности смолой марки ЭД-20 - эпоксидиановой смолы на основе бисфенола А. Максимальные величины температуры стеклования ($T_{\text{стекл}}$) были обнаружены для систем на основе эпоксиноволачных смол в сочетании с аминными отвердителями.

Было показано, что для всех систем, отвержденных с использованием одного и того же отвердителя и при одних и тех же условиях, величина $T_{\text{стекл}}$ определяется маркой смолы. Высокие значения модуля упругости и температуры стеклования объясняются влиянием густоты сшивки отверждаемых полимеров, определяемой величиной молекулярной массы полимерной цепи между узлами сшивки, M_c . Показатель M_c рассчитывали из термомеханических кривых на сжатие.

Процесс термического разложения отвержденных полимеров проводили с использованием микрокалориметра ДСК.

Таким образом, результаты термомеханических исследований позволяют предложить композиции на основе эпоксиноволачных смол в сочетании с аминными отвердителями для получения теплостойких составов.

Люминесцентные материалы на основе нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe

Саматов Иван Германович

Студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: samatov@front.ru

Квантовые точки (КТ) привлекают в последнее время большой интерес как люминесцентные материалы. Зависимость энергетического спектра квантовых точек от их размера обуславливает возможность практического применения полупроводниковых наночастиц в тех областях, где требуются варьируемые по длине волны оптические свойства. Возможность существования в виде зольей позволяет встраивать их в различные матрицы. Большое число публикаций посвящено созданию композитных микросфер с полимерной матрицей и квантовыми точками в качестве наполнителя.

В настоящей работе синтезированы и исследованы полупроводниковые наночастицы «ядро-облочка» CdSe/CdS и CdS/ZnSe. Квантовые точки CdSe/CdS относятся к типу I (ядро покрыто тонкой оболочкой более широкозонного полупроводника), в котором реализуется увеличение квантового выхода люминесценции за счёт пассивации поверхностных состояний. Гетероструктура CdS/ZnSe относится к типу II (края зон материалов ядра и оболочки сдвинуты друг относительно друга), в котором реализуется пространственное разделение зарядов.

Работа ставит перед собой две цели. Первая состоит в оптимизации квантового выхода КТ в различных областях видимого диапазона. Второй целью является получение фотонного кристалла на основе композитных микросфер (полистирол – КТ CdSe/CdS), обладающего зависимостью интенсивности люминесценции от угла детектирования. Этот эффект является следствием перекрытия полосы люминесценции квантовых точек и стоп-зоны фотонного кристалла при определённых углах съёмки².

Наночастицы CdSe и CdS, стабилизированные олеиновой кислотой, синтезированы из пересыщенного раствора в октадецене, исходя из олеата кадмия и TOPSe (TOPS). Этот метод позволяет получить стабильные золи квантовых точек в гексане. Размер частиц составил 3 нм для КТ CdSe и 4,5 нм для КТ CdS.

Показано, что рост оболочки CdS толщиной 0,4 нм на ядрах CdSe диаметром 3 нм приводит к 6-кратному (с 7% до 40%) увеличению квантового выхода люминесценции и сдвигу полос поглощения и эмиссии на 20 нм в красную область. В работе синтезирована гетероструктура «ядро-облочка» CdS/ZnSe. Спектры поглощения и эмиссии свидетельствуют об её принадлежности к типу II.

Получены композитные микросферы на основе полистирола и квантовых точек CdSe/CdS методом эмульсионной полимеризации стирола в присутствии соответствующих коллоидных нанокристаллов. Средний размер микросфер составил 200 нм, относительное стандартное отклонение размеров частиц – 20% (по данным РЭМ и динамического светорассеяния). Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают присутствие наночастиц внутри полимерных микросфер.

Методом вертикального осаждения получен коллоидный кристалл на основе монодисперсных микросфер полистирола, обладающий максимумом отражения на длине волны 558 нм ($R=37\%$, θ_{max} - угол съёмки относительно нормали). При увеличении угла съёмки с θ_{max} до 52° максимум отражения смещается с 558 нм до 486 нм.³

² Friederike Fleischhaker and Rudolf Zentel - **Photonic Crystals from Core-Shell Colloids with Incorporated Highly Fluorescent Quantum Dots**, Chem. Mater. 2005, 17, 1346-1351;

³ Работа выполнена совместно с Саполетовой Н.А. (лаборатория неорганического материаловедения ХФ МГУ).

**Исследование люминесцентных фотонных кристаллов
флуоресцентно-кинетическим методом**

Самсонова Елена Валерьевна

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

E-mail: samsonowa@gmail.com

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают т. н. фотонные кристаллы – оптические материалы, обладающие строго периодической структурой на субмикронном масштабе, которые часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников.

Широкие возможности практического применения фотонных кристаллов открывает введение в структуру материала люминесцентных веществ. В данной работе анализируется кинетика безызлучательного переноса энергии оптических возбуждений и определяется морфология люминесцирующих пористых материалов, таких как фотонные кристаллы. В частности, определяется степень заполнения пор инверсной опаловой матрицы на основе диоксида кремния люминофором на основе хелатных комплексов РЗЭ с 2-пиразинкарбоновой кислотой. Таким образом, удается отличить пленку из люминесцирующего материала внутри пор опаловой матрицы от объемного заполнения пор. Возможности использования закономерностей статического (прямого) переноса энергии в 2D пространстве, ограниченные низкими концентрациями люминесцирующих центров, развиты для случая высоких концентраций люминесцирующих центров, когда необходимо учитывать миграцию энергии по донорам к тушащим акцепторам.

Влияние коллоидных растворов серебра на эритроциты

Сарычева А. С.

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. На кафедре биофизики биологического факультета разработан подход, позволяющий получать сигнал гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от интактных эритроцитов с помощью коллоидных частиц серебра. Усиление сигнала комбинационного рассеяния коллоидными частицами вследствие плазмонного резонанса происходит в том случае, когда расстояние между молекулой, комбинационно рассеивающей свет, и поверхностью частиц составляет не более 10-20 нм. Это позволяет исследовать свойства примембранного гемоглобина, который, очевидно, является важным звеном в процессе транспорта кислорода. В то же время известно, что коллоидные частицы благородных металлов ввиду своей реакционной способности могут оказывать деструктивное воздействие на живые клетки.

В связи с этим, целью данной работы является определение влияния коллоидных растворов серебра на эритроциты.

В ходе проделанной работы освоен метод получения растворов коллоидного серебра, вызывающего усиление комбинационного рассеяния. Определён размер частиц и положение максимума плазмонного резонанса. Найдена зависимость между размером коллоидных частиц, положением плазмонного резонанса, коэффициентами усиления и процентом гемолиза клеток эритроцитов. Обнаружено, что частицы с большим радиусом вызывают больший гемолиз и обладают меньшим коэффициентом усиления, по-видимому, непригодны для исследования гемоглобина в интактных эритроцитах. Также получены микрофотографии интактных эритроцитов методом лазерно-интерференционной микроскопии и показано, что коллоидные частицы не вызывают достоверных изменений площади и средней высоты эритроцита. Разработана методика приготовления образцов эритроцитов с коллоидными растворами серебра для измерения методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что частицы коллоидного серебра адсорбируются на поверхности эритроцита.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ A^2B^6 , ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Сачкова Татьяна Юрьевна

Студентка 3 г.о. бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: amarena17@yandex.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) перспективны для создания люминесцентных биометок, фотоприемников, лазеров, оптических усилителей. Для использования ККТ в качестве биометок необходим улучшенный контраст наблюдения, один из вариантов достижения которого реализуется в случае, когда наблюдаемое излучение находится в диапазоне наибольшей прозрачности тканей, то есть диапазоне ближнего ИК-излучения. Нарращивание оболочек и легирование примесями – эффективные способы смещения диапазона люминесценции в сторону ИК-диапазона.

Авторами синтезированы ККТ халькогенидов (сульфида, селенида и теллурида) кадмия на основе олеатного метода (R. B. Vasiliev, 2004, 169). ККТ селенида кадмия были покрыты оболочкой сульфида кадмия также на основе олеатного метода.

Проводилось легирование предварительно полученных ККТ медью, взятой в виде стеарата меди, при комнатной температуре, варьировалось соотношение ККТ и медного прекурсора. Методика проведения реакции (Тананаев П. Н., 2010, 77) была усовершенствована, что позволило упростить выделение легированных ККТ.

Была исследована реакция высокотемпературного легирования ККТ сульфида кадмия медью в ходе синтеза (Тананаев П. Н., 2010, 77).

Все полученные образцы были выделены и охарактеризованы методами люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения, измерена кинетика люминесценции легированных ККТ. Полученные данные позволили уточнить модель R. (W. Meulenberg, 2004, 4, 2277). люминесценции, связанной с медной примесью в ККТ халькогенидов кадмия.

Литература

1. Тананаев П. Н., кандидатская диссертация «Квантовые точки селенида кадмия, легированные медью».
2. R. W. Meulenberg, T. van Buuren, K. M. Hanif, T. M. Willey, G. F. Strouse and L. J. Terminello, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2277.
3. R. B. Vasiliev, S. G. Dorofeev, D. N. Dirin, D. A. Belov and T. A. Kuznetsova, *Mendeleev Commun.*, 2004, 169.

Взаимные процессы на интерфейсе $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ | MoO_3

Селенских Я.А.

Студент

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

E-mail: ya.selenskih@mail.ru

Система MoO_3 - $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ – эвтектическая, компоненты не должны взаимодействовать друг с другом. Однако эксперименты при 600°C в симметричной ячейке (+/-) MoO_3 | $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ | MoO_3 (+/-) (1), показали, что это не так.

В спонтанных условиях, без пропускания электрического тока, наблюдали самопроизвольный переход MoO_3 в брикет $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ – масса $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ увеличивалась, а брикетов MoO_3 уменьшалась, рис.1. Кинетика процесса описывается линейным законом, рис. 2.

РФА показал, что MoO_3 , проникший в брикет $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, не образует отдельной фазы, хотя его мольная доля в отожженном образце достигает 6,8 моль.%, однако наблюдаются новые рефлексы, относящиеся к ромбической модификации молибдата.

Эксперименты с наложением внешней поляризации проводились в ячейке (1) при температуре $T=600^\circ\text{C}$. Напряжение на ячейке 300 В, сила тока менялась со временем от 1 до 0,2 мА. Через ячейку пропускали заряд (Q) до 25 Кл. В результате отжига наблюдался незначительный, не зависящий от Q и τ прирост массы брикетов $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, рис. 2.

После всех отжигов брикеты $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ приобретали желтый блеск на контактных сторонах, а после опытов в спонтанных условиях также блеск на изломе. Брикеты MoO_3 внешне не изменялись.

Как видно из зависимости, приведённой на рис. 2, при наложении внешней поляризации процесс массопереноса в исследуемой ячейке резко замедляется – в спонтанных опытах прибыль массы $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ достигала 0,006 г, а в полевых опытах была на порядок меньше.

На основе полученных результатов можно предположить, что процесс спонтанного втягивания MoO_3 в молибдат индия происходит вследствие образования на границе неавтономной поверхностной фазы, обладающей высокой поверхностной активностью и подвижностью, благодаря чему она втягивается вглубь керамики $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Вероятно вследствие того, что MoO_3 смешанный (O^{2-} ,e) проводник, а $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -ионный, то протекание тока приводит к резкому замедлению переноса (граница двух ионных проводников является мало обратимым электродом) вследствие замедления перехода MoO_3 на поверхность $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Для дальнейшего изучения описанных процессов начаты подробные исследования проводимости и чисел переноса ячейки (1) и её компонентов.

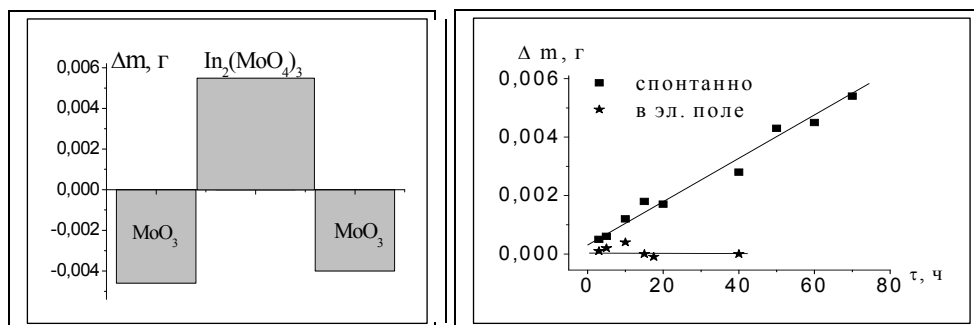


Рис. 1. Диаграмма изменения масс секций в ячейке (1).

Рис. 2. Зависимость прироста массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от времени отжига при 600°C .

Порошки для резорбируемой керамики на основе фосфатов кальция с отношением Ca/P=1, полученные с использованием механической активации

Сечейко П.А.

Студент

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

E-mail: secheyko.pa@gmail.com

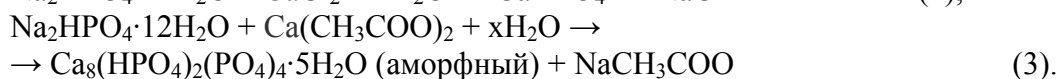
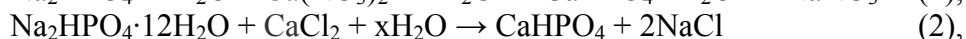
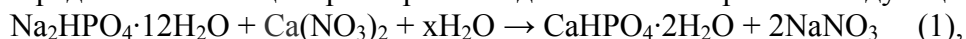
Как известно, фосфаты кальция (ФК) являются основной составляющей костной ткани. Для лечения заболеваний костной ткани в современном медицинском материаловедении требуются новые подходы, одним из которых является регенеративный подход. Он предполагает использование резорбируемых материалов. ФК с отношением Ca/P=1 могут выступать в качестве резорбируемой фазы в материале.

На практике ФК преимущественно получают методом соосаждения из водных растворов. Использование механической активации при синтезе ранее не рассматривалось.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение методом механической активации порошков ФК с отношением Ca/P=1, содержащих сопутствующий продукт реакции, и исследование свойств полученных порошков.

В качестве прекурсоров брали гидрофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и растворимые соли кальция: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. К смесям солей добавляли равное по массе количество воды и мололи в шаровой мельнице в течение часа при комнатной температуре. Химическое взаимодействие реагентов, представлявших суспензию нерастворенных частиц соли в растворе солей, протекало при высокой механической нагрузке. Подобная нагрузка является достаточным фактором, чтобы активировать взаимодействие в системе «твердые исходные соли/ растворы исходных солей» и способствовать формированию системы «нерастворимый фосфат/ раствор сопутствующего продукта/ нерастворенный сопутствующий продукт». Синтезированные порошки прессовали и отжигали методом термических выдержек при температурах 400-1100°C.

Порошки исследовали с помощью РФА, ДТА, РЭМ. Был проведен анализ распределения частиц по размерам. По данным РФА прошли следующие реакции:



Сопутствующие продукты реакции (соли натрия), полученные в условиях механохимического синтеза, могут взаимодействовать с частицами ФК, приводя к образованию новых фаз, которые могут выступать в роли спекающих добавок.

Синтезированные порошки были использованы для получения образцов керамики. Фазовый состав керамики после отжига представлен биосовместимыми ренанитом NaCaPO_4 (для всех синтезированных порошков) и хлорапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (для порошка, полученного по реакции 2).

Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe

Соколикова М.С.

Студентка 4 курса

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

sokolikova_m_s@mail.ru

Полупроводниковые гетероструктуры вызывают все возрастающий интерес у исследователей в области химии и физики твердого тела. Объемные гетероструктуры уже нашли применение в качестве светоизлучающих диодов, лазеров, транзисторов и других элементов микро- и оптоэлектроники. Актуальной задачей сегодняшнего дня становится создание полупроводниковых гетероструктур нанометровых размеров. Ключевую роль в решении поставленной задачи могут сыграть коллоидные квантовые точки.

Методы коллоидной химии позволяют синтезировать полупроводниковые наночастицы разветвленной формы – тетраподы. Квантовые точки ядро/оболочка на основе тетраподов обладают сложной электронной структурой. Эти объекты можно рассматривать как системы из четырех слабо связанных потенциальных ям. Данный подход может стать основой для создания 4-кубитного квантового компьютера. С другой стороны анизотропные наногетероструктуры обладают гигантскими коэффициентами экстинкции, что делает их перспективными материалами для ячеек солнечных батарей.

В литературе показана возможность формирования анизотропных наностержней CdSe/CdTe на основе CdSe, которые демонстрируют люминесценцию, связанную с переносом заряда. Целью нашей работы было исследование роста оболочки в более сложной системе. В рамках данной работы изучена зависимость морфологии образцов от условий роста, проведено исследование эволюции оптических свойств коллоидных нанокристаллов с ростом оболочки CdSe. Экспериментально определены коэффициенты экстинкции полученных наногетероструктур.

Нанокристаллы ядро/оболочка получали на основе тетраподов CdTe. Синтез велся в непрерывном токе аргона при температурах 200-210°C. Медленное добавление олеата кадмия и триоктилфосфин селенида ([Cd]:[Se]=1:1) приводило к эпитаксиальному росту оболочки на поверхности имеющихся ядер и позволяло предотвратить нуклеацию CdSe.

По данным ПЭМ показано, что в результате варьирования концентрации стабилизатора реализуются два режима роста оболочки – изотропный и анизотропный. При соотношении [Cd]:[олеиновая кислота]=1:2 наблюдается анизотропный рост CdSe, длина лучей тетраподов увеличивается (с $11,7 \pm 1,5$ до $21,3 \pm 6,4$ нм), а толщина остается неизменной ($3,0 \pm 0,7$ нм и $3,1 \pm 0,9$ нм для ядер и гетероструктур соответственно). При избытке стабилизатора ([Cd]:[олеиновая кислота]=1:3) происходит изотропный рост оболочки, толщина лучей увеличивается с $3,0 \pm 0,7$ до $4,7 \pm 0,9$ нм, в то время как длина меняется незначительно ($11,7 \pm 1,5$ нм для ядер и $12,1 \pm 1,9$ нм для гетероструктур).

Синтезированные КТ исследованы методами спектроскопии поглощения и люминесценции в видимой и ближней ИК-области. Интенсивность $1S_e-1S_h$ перехода с ростом оболочки CdSe падает, но при анизотропном росте в спектрах поглощения сохраняется экситонный максимум CdTe, а при изотропном формируется бесструктурный хвост поглощения.

Экспериментально обнаружено расщепление полосы люминесценции, между интенсивностями переходов наблюдается Больцмановское соотношение, что свидетельствует о формировании системы связанных уровней.

Сольвотермальный синтез коллоидных растворов ультратонких нанопластин $Gd_2O_3:Eu$

М.Н. Соколов, А.С. Ванецев

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва
vanetsev@gmail.com

В последнее время появилось много исследований, посвященных возможностям использования наночастиц оксидов редкоземельных элементов, обладающих люминесцентными и полупроводниковыми свойствами, в медицине, оптических устройствах высокого разрешения и при создании высокоэффективных источников света нового поколения. Следует отметить, что синтез слабоагрегированных порошков большинства оксидов РЗЭ с частицами менее 20 нм из водных растворов представляет собой практически неразрешимую задачу, в связи с формированием устойчивых до высоких (300-400°C) температур промежуточных гидроксосоединений. Отжиг полученного промежуточного продукта неминуемо приводит к неконтролируемой агрегации и росту сформировавшихся частиц. В связи с этим разработка одностадийных методов синтеза наночастиц оксидов РЗЭ из неводных растворов представляет значительный фундаментальный и практический интерес.

В настоящей работе предложен новый метод сольвотермального синтеза коллоидных растворов наночастиц $Gd_2O_3:Eu$, основанный на сольволизе солей и гидроксидов гадолиния и европия в высококипящих растворителях в присутствии ПАВ (олеиламин, олеиновая кислота) при относительно высоких (150–320°C) температурах.

Поскольку полученные наночастицы покрыты слоем ПАВ и нерастворимы в полярных жидкостях, для их осаждения и редиспергирования использовали, соответственно, ацетон или этанол и гептан. Формирование наночастиц $Gd_2O_3:Eu$ наблюдалось в диапазоне температур 225-280°C. При более низких температурах сольволиза исходных соединений не происходило, а при температурах 300°C и выше наблюдалось быстрое выпадение крупных (>300 нм) частиц оксида гадолиния. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что полученные коллоидные растворы характеризуются наличием тонких округлых пластин шириной 4-6 нм и толщиной не превышающей 1 нм. При этом увеличение температуры синтеза в указанном диапазоне (225–280°C) приводит к увеличению среднего размера формирующихся частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

Разработка модифицированного аминного отвердителя

Старов А.Н., Исхакова Р.Р.

Студент, студент

Казанский государственный технический университет имени А.Н.Туполева,

Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, Казань, Россия

e-mail: ajzamags@mail.ru

Известно, что эксплуатационные свойства эпоксидных полимеров во многом определяются отвердителем и режимом отверждения. В качестве отвердителей эпоксидных смол могут быть использованы полиспирты, ангидриды дикарбоновых кислот, амины, изоцианаты, карбоновые кислоты и другие соединения. Для отверждения диановых эпоксидных смол широко используются амины. Благодаря дешевизне и доступности самым распространенным из аминных алифатических отвердителей является полиэтиленполиамин (ПЭПА). Однако полимерные материалы, отвержденные с использованием ПЭПА, обладают существенным недостатком - хрупкостью ($\epsilon_p \leq 0.6 \pm 1\%$), для устранения которого используют различные приемы химической модификации.

В данной работе осуществлялась модификация отвердителя ПЭПА отходами производства пенополиуретанов (ППУ) (кромки, обрезки, пыль). В работе подобраны условия гидролитического растворения пенополиуретановых отходов в полиэтиленполиамине. Модификатор вводили в отвердитель ПЭПА в количестве 5, 7, 10 и 20%. Растворение полиуретановой модифицирующей добавки в ПЭПА проводили при различных температурах.

Химическое строение модифицированных отвердителей изучали методом ИК-спектроскопии.

Вязкость модифицированного отвердителя определяли по времени истечения определенного объема смеси через капилляр вискозиметра типа ВПЖ-1 (по ГОСТ 10587-84). В зависимости от вязкости смеси ПЭПА с полиуретаном подбирали вискозиметр с соответствующим диаметром капилляра.

Плотность модифицированных ПЭПА определяли с помощью пикнометра.

Было изучено влияние модифицирующей полиуретановой добавки на процесс отверждения эпоксиаминных композиций на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано влияние вводимых добавок на скорость реакции, величину теплового эффекта и температуры отверждения изучаемых композиций. По ДСК определены оптимальные соотношения модифицированного отвердителя и эпоксидной смолы.

Методом динамического механического анализа (ДМА) на анализаторе DMA Q800 фирмы TA Instruments (США) изучены механические, демпфирующие свойства и теплостойкость полимеров на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и модифицированного отвердителя. Показано, что использование модифицированного отвердителя позволяет существенно повысить эластичность эпоксидных полимеров.

Кроме того, использование отходов ППУ в качестве компоненты модифицированного отвердителя способствует решению вопроса утилизации путем его вторичного использования, что, в свою очередь, позволяет значительно уменьшить количество отходов ППУ вывозимых на полигоны промышленных и бытовых отходов или сжигаемых в утилизационных печах.

Таким образом, разработанные составы на основе алифатических диаминов и отходов ППУ предложены в качестве отвердителя холодного отверждения для клеев, покрытий и связующих в полимерных композиционных материалах.

Синтез и исследование фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$

Сторожилова Д.А.

Студентка

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

E-mail: dstorozhilova@gmail.com

В настоящее время активно ведется поиск новых электродных материалов для литиевых аккумуляторов, что обусловлено возрастающими потребностями в легких, компактных и недорогих источниках энергии для современных портативных устройств. Целью данной работы являлись синтез и исследование изменения структуры $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$) при процессах интеркаляции/деинтеркаляции Li . Структура фторидофосфатов вышеуказанного состава представляет октаэдры MO_4F_2 , соединенные по ребру, образующие бесконечные цепи в направлении b , которые объединены между собой через вершины тетраэдров PO_4 [1]. В пустотах образованного трёхмерного каркаса расположены ионы Li . Такое строение может способствовать диффузии ионов Li при использовании этих соединений в качестве катодного материала. Процессы деинтеркаляции/интеркаляции Li , сопровождающиеся различными изменениями, были изучены в данной работе.

Синтез фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ проводился твердофазным методом в две стадии. Полученные соединения были охарактеризованы методом РФА. Было проведено химическое окисление фторидофосфатов указанного состава. В случае $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ для деинтеркаляции Li использовался раствор нитрата нитрозония в CH_3CN , а для окисления $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ - раствор трифлата нитрония в CH_3CN . Данные РФА окисленных образцов показали, что происходит изменение структуры, сопровождающееся увеличением параметров a и c и уменьшением параметра b . Результаты химической деинтеркаляции Li , полученные для $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, хорошо согласуются с данными гальваностатических измерений $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$. Такие изменения параметров, происходящие в результате сжатия вдоль направления b и кооперативного разворота октаэдров MO_4F_2 и тетраэдров PO_4 [2], приводят к увеличению объема элементарной ячейки, что в случае $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ достигает 4.7 %, а для $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4\text{F}$ составляет 1 %. Это, возможно, будет способствовать диффузии ионов Li по каналам вдоль направления b .

Содержание Li в соединениях, полученных при процессах химической интеркаляции/деинтеркаляции может быть оценено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Данная методика была отработана на примере соединения LiCoPO_4 . Был установлен интервал концентраций от 0 до 50 ppm для Li , зависимость интенсивности сигнала от концентрации линейна и может быть использована для оценки содержания Li в исследуемом соединении.

Литература

1. S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki. Fluoride phosphate $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as a high-voltage cathode in Li-ion batteries // J. Power Sources № 146 (2005), p. 565 – 569.
2. N. Khasanova, A. Gavrilov, E. Antipov, K. Bramnik, H. Hibst. Structural transformation of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ upon Li-deintercalation // J. Power Sources № 196 (2011), p. 355–360.

Влияние условий синтеза пленок $CdS_{1-x}Se_x$ на микроструктуру, состав и фотоэлектрические свойства

Стратейчук Диана Михайловна

старший преподаватель, к.х.н.

Северо-Осетинский государственный медицинский факультет, фармацевтический факультет, Владикавказ, Россия

e-mail: diana.a83@mail.ru

В настоящее время для синтеза фоточувствительных пленок $CdS_{1-x}Se_x$ используется ряд методов (химическое осаждение из растворов, прессование с последующей термообработкой и т.д.), среди которых метод трафаретной печати отличается простотой реализации и низкой себестоимостью продукта. Однако влияние условий синтеза на микроструктуру, состав и фотоэлектрические свойства пленок, согласно источникам литературы, остается не изученным. Поэтому целью работы было исследование влияния условий синтеза пленок $CdS_{1-x}Se_x$ на микроструктуру, состав и фотоэлектрические свойства.

Смесь CdS , $CdSe$, $Cu(OH)Cl$ и $CdCl_2 \cdot H_2O$ предварительно спекалась, спек размалывался и смешивался с связующим. Паста наносилась через трафарет (300-600 меш.) на ситалловую подложку, высушивалась при 300-380 К и затем подвергались термообработке с ограниченным доступом воздуха при 823-873 К в течение 5-60 мин. Диагностика промежуточных продуктов и пленок проводилась на электронном микроскопе SUPRA 50 VP и рентгеновском дифрактометре Брукера, исследование окисленной поверхности пленок $CdS_{1-x}Se_x$ проводилось методом РФЭС с помощью спектрометра ESCALAB МК-II, измерение электропроводности осуществлялось двухзондовым методом при освещении в 100-1500 Лк в интервале 295-473 К.

Установлено, что для пленок, активированных в оптимизированных режимах термообработки (отжиг в течение 15-30 мин при 823 К и охлаждение со скоростью 30 К/мин), характерно возрастание фоточувствительности с увеличением содержания Se в $CdS_{1-x}Se_x$. Наилучшие фотоэлектрические параметры достигаются при среднем размере зерна – 5-10 мкм; плотности межзеренных границ – $3-3,5 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^{-1}$; однородном распределении зерен по размеру ($5 \text{ мкм} \geq \text{ППШПВ} \leq 18 \text{ мкм}$) и наличии на поверхности зерен окисленного слоя ($CdSO_4$ и/или $CdSeO_3$) толщиной 2-3 монослоя. Очевидно, при таком режиме термообработки соотношение размера кристаллитов, толщины диэлектрического слоя и качества гетерограниц более благоприятное. Автор выражает признательность Острицову Е.Ф., Сурвилу Л.Н., д.х.н. Яшиной Л.В., Неудачиной В.С., к.т.н. Рыжикову И.А. и к.т.н. Трофимову Ю.В. за помощь в подготовке тезисов.

Структура и свойства композитов на основе политетрафторэтилена*

Стручкова Т.С., Колесова М.Г.

доцент, студент

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

Биолого-географический факультет, г. Якутск, Россия

sts_23@mail.ru

Разработка высоконаполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в узлах трения машин, позволяет не только заменить металлы и сплавы, но и повышает надежность и долговечность технических средств, снижая энергозатраты на их изготовление, эксплуатацию.

Целью является исследование структуры свойств ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированного бинарным наполнителем.

Объекты исследования: политетрафторэтилен, углеродное волокно (УВ) и нанонаполнитель – шпинель магния (НШ).

Исследования триботехнических характеристик показало, что при введении в ПТФЭ бинарного наполнителя износ материала уменьшился в 7-8 раз по сравнению с исходным полимером при тех же условиях. Износ ПКМ с увеличением содержания УВ в целом уменьшается. Износостойкость композита, содержащего 15 мас. % УВ повысился в 65-80 раз по сравнению с исходным полимером при тех же нагрузках.

Показано, что износ ПКМ при содержании 15 мас. % УВ при больших нагрузках от скорости скольжения не зависит. Видимо, это связано с экранирующим действием наполнителей сконцентрированных на поверхностных слоях ПКМ и переориентацией последних по направлению скольжения.

Для выявления закономерности износа ПКМ были применены метод ИК-спектроскопии и атомно-силовая микроскопия.

В результате сопоставления спектрограмм, полученных ИК-спектроскопией, поверхности и поверхностей трения при разных скоростях скольжения и нагрузки, показано, что вследствие трения появляются пики в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют -ОН связи, в области $1740-1720\text{ см}^{-1}$ пики, соответствующие альдегидным группам углеродных волокон.

Следовательно, в процессе трения происходит обнажение полимерного слоя и концентрирование УВ на поверхностных слоях ПКМ, которые предохраняют материал от износа.

Исследование поверхности трения ПТФЭ и ПКМ на его основе методом АСМ показало, микрогеометрическая развитость поверхности ПКМ возрастает при наполнении полимера УВ и выполняет роль защитного экрана. Изучение локальной жесткости показало, что с увеличением содержания УВ в композите твердость материалов повышается. Исследование рельефа поверхности ПКМ, трению подвергаются УВ. Сравнение фазового контраста ПТФЭ и ПКМ показал, что материалу содержащему 15 мас. % УВ соответствует наиболее разупорядоченная структура.

Исследование структуры ПТФЭ и ПКМ показало, что при наполнении бинарным наполнителем происходит трансформация ленточной структуры полимерной матрицы в сферолитную. Наноразмерные частицы шпинели магния выступают в качестве зародышеобразователя и инициируют рост сферолитоподобных образований, которые характеризуются высоким значением износостойкости.

Таким образом, показана взаимосвязь структуры и свойств композитов на основе политетрафторэтилена и выявлена закономерность изнашивания материалов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СВФУ имени М.К. Аммосова

Формирование наноразмерных систем $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ в процессе термообработки пленок висмута

Суровая В.Э.¹, Еремеева Г.О.²

Аспирант, аспирант

Кузбасский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Кемерово, Россия

Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия

E-mail: sur.vik@mail.ru

В работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках висмута различной толщины в зависимости от времени теплового воздействия при $T = 473 \text{ K}$.

Образцы готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) путем нанесения тонких (3...92 нм) слоев Bi на стеклянные подложки, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Образцы подвергали термообработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» при $T = 473 \text{ K}$ в течение 0 – 420 мин. Толщину пленок висмута определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

При исследовании оптических свойств до и после термической обработки пленок висмута было установлено, что спектры поглощения и отражения зависят от толщины и времени термообработки. По мере увеличения толщины оптическая плотность образцов возрастает. В исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения и отражения для всех исследованных образцов можно выделить характерные для висмута полосы. При уменьшении толщины пленок висмута на спектральных кривых отражения и поглощения постепенно перестают проявляться характерные для висмута полосы. Для пленок висмута толщиной ($d \approx 10 \text{ нм}$) наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне $\lambda = 190 \dots 1100 \text{ нм}$.

В результате термообработки наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 380 \dots 1100 \text{ нм}$ и увеличением в диапазоне $\lambda = 300 \dots 380 \text{ нм}$ оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому краю поглощения (в координатах $k \sim (E_v - E_i)^{0,5}$) оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 3,2 \text{ эВ}$. Полученное значение удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида висмута (III).

Установлено, что степень термического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки. Степень термического превращения по мере увеличения времени термообработки возрастает. Уменьшение толщины пленки висмута приводит к увеличению степени термического превращения.

Для выяснения механизма окисления наноразмерных пленок висмута кинетические кривые степени превращения построили в координатах $\lg \square = f(\lg \square)$. Установлено, что в зависимости от толщины пленок висмута кинетические кривые окисления условно можно разбить на 5 участков (линейный, обратно - логарифмический, параболический, параболически - логарифмический, логарифмический). Первый участок соответствует начальному периоду окисления и описывается либо линейной функцией ($\square = K\tau + A$) или в рамках обратно - логарифмического закона ($K / \square = B - \lg \tau$). Третий участок описывается параболическим законом ($\square^2 = K\tau + B$). Четвертый участок описывается параболически-логарифмическим законом ($\square = K_1 \lg(B_1\tau + 1) + B_2\tau^{0,5}$). На пятом участке кинетическая кривая описывается в рамках логарифмического закона ($\square = K \lg(B\tau + 1)$).

Поиск, разработка, атомарное конструирование релаксорных сегнетопъезокерамических материалов и технологии создания на их основе активных элементов

*Павелко А.А., Таланов М.В., Миллер А.И., Андриюшина И.Н.,
Андриюшин К.П.*

аспирант

Южный федеральный университет,

Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tmikle-man@mail.ru

В последние годы внимание исследователей сосредоточено на разработке и создании новых высокоэффективных сегнетопъезокерамических материалов со структурой типа перовскита, обладающих релаксорными свойствами. Для этого класса диэлектриков характерны рекордные значения диэлектрической проницаемости, высокие электрострикционные и пьезоэлектрические свойства при комнатной температуре [1].

При разработке таких материалов для повышения эффективности обычно используют либо модифицирование (введение в состав твёрдых растворов (ТР) небольших количеств простых веществ или бинарных соединений), либо построение многокомпонентных систем (конструирование систем новых ТР с более высокой мерностью на основе базовых бинарных). Последний путь более предпочтителен в силу множества факторов. Рост числа компонентов приводит к увеличению мерности морфотропной области, в окрестности которой важнейшие электрофизические параметры экстремальны, расширяются области составов с оптимальными для различных применений сочетаниями параметров, растёт разнообразие свойств ТР, а, значит, появляются возможности выбора ТР с целевыми характеристиками [2]. Всё это свидетельствует о значительных преимуществах многокомпонентных систем перед составляющими их более простыми.

Наиболее выгодными основами для конструирования релаксорных материалов являются тройные оксиды типа АВ'В"О₃ (PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃, PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O₃, PbNb_{2/3}Ni_{1/3}O₃, PbTiO₃) и их ТР, составляющие основу практически всех известных сегнето-пьезоэлектрических (СПКМ) и электрострикционных материалов. Нами были разработаны оптимальные энергосберегающие технологии на базе колумбитного метода, обеспечивающие получение указанных функциональных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Полученные материалы могут быть использованы при создании приемных устройств – гидрофонов, микрофонов, сейсмоприемников; в приборах медицинской диагностики, преобразователях, использующих обратный пьезоэффект – в вибровозбудителях перемещения, линейных и шаговых двигателях малой мощности, преобразователях для юстировки зеркал в системах оптической связи, астрономии.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю: доктору физико-математических наук, профессору Резниченко Ларисе Андреевне.

Список литературы.

Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука. 1985.

Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону. РГУ. 1983.

Самоорганизация коллоидных частиц под действием электрического поля

Тимошкин И.А.

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

timoshkin.ilya@gmail.com

Фотонные кристаллы – это материалы с пространственно-периодической структурой, которые характеризуются изменением коэффициента преломления в диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного излучения. Одним из перспективных применений фотонных кристаллов являются оптические переключатели, разработка которых позволит открыть путь к созданию сверхбыстрой фотонной вычислительной техники. Оптическое переключение может быть основано на использовании магнитооптических эффектов, таких, например, как эффекты Фарадея и Керра, суть которых заключается в повороте плоскости поляризации излучения, взаимодействующего с веществом, находящемся в постоянном внешнем магнитном поле. В связи с этим, особый интерес представляют магнитные фотонные кристаллы, в которых за счет локализации излучения с длиной волны, соответствующей краю стоп-зоны, взаимодействие электромагнитного излучения с веществом значительно усиливается и обуславливает усиление нелинейных магнитооптических эффектов в таких материалах по сравнению с неструктурированными пленками.

Одним из наиболее перспективных магнитных фотонных кристаллов являются инвертированные опалы на основе магнетита, которые получают заполнением пустот коллоидного кристалла требуемым веществом. Основными методами получения таких структур являются методы пропитки и электрохимического осаждения. Важным преимуществом электрохимического осаждения является низкая дефектность образцов, в связи с тем, что синтез проводится при более низких температурах, чем в случае с методом пропитки. Другим достоинством является высокий коэффициент заполнения пустот магнитным материалом. Кроме того, при электрохимическом осаждении можно варьировать толщину образца, контролируя пропущенный заряд.

Целью данной работы является синтез и исследование пленочных инвертированных опалов на основе магнетита (Fe_3O_4). На первом этапе были получены монодисперсные полистирольные микросферы, из которых методом вертикального осаждения с приложением внешнего электрического поля синтезировали пленочные опаловые матрицы на Au/Si- или ITO-подложках. Для выявления оптимальных условий осаждения сначала были проведены эксперименты по электрохимическому осаждению магнетита на золотую подложку. Для этого в трехэлектродной ячейке электролит (состав 0,005 М $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ + 0,04 М CH_3COOK + 0,005 М додецилсульфат натрия) нагревали до 80°C и продували в токе аргона в течение 30 минут. Затем в раствор опускали Au подложку, которая выступала в качестве рабочего электрода, и снимали циклическую вольтамперограмму. Далее проводили осаждение магнетита на золотую подложку при потенциале, характеризующем на вольтамперограмме пик образования магнетита, относительно Ag/AgCl электрода сравнения. По данным рентгенофазового анализа образцы на золотой подложке являются однофазными (Fe_3O_4). После подбора оптимальных условий осаждения магнетита на золотую подложку планируется получение инвертированных опалов на его основе.

Сенсибилизация наностержней ZnO квантовыми точками CdSe

Трошин А.В.

Студент 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: tral1990@gmail.com

Получение эффективных солнечных элементов, способных конкурировать с современными топливными источниками энергии - сложная и не решенная до сих пор задача. Фотоэлектрохимические ячейки, основанные на мезопористом оксиде титана, сенсибилизированного органическим красителем (ячейки Грэцеля), интенсивно изучаются в течение последних 20 лет благодаря дешевизне по сравнению с традиционными полупроводниковыми солнечными элементами с p-n переходом. Достигнуты значительные успехи по подбору и оптимизации компонентов солнечных элементов, сенсибилизированных красителем, максимальная эффективность которых составляет ~11% [1]. В таких многослойных структурах свет поглощается молекулами красителя, расположенного между пленкой мезопористого TiO_2 и жидким электролитом с дырочным типом проводимости. В настоящий момент интенсивно развивается коммерциализация этих солнечных элементов.

В то же время развиваются новые подходы для дальнейшего увеличения эффективности и уменьшения цены конечного продукта. Одним из наиболее интенсивно исследуемых альтернативных материалов TiO_2 является оксид цинка в виде упорядоченного массива наностержней. Наностержни ZnO имеют высокое структурное совершенство, что обеспечивает эффективный транспорт зарядов к подложке. Массив наностержней оксида цинка обладает высокой удельной поверхностью, что увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии за счет образования большего количества электронно-дырочных пар под действием света.

Также ведутся поиски материалов для создания ячеек, не содержащих органических красителей. Особенно активно исследуются фотоэлектрохимические ячейки, сенсибилизированные полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) CdS, CdSe, CdTe, PbS. Квантовые точки эффективно поглощают свет в видимом и коротковолновом инфракрасном диапазонах длин волн. К достоинствам КТ относят возможность варьирования оптических свойств и электронной структуры, изменяя размер КТ.

Работа посвящена получению массивов наностержней ZnO и их сенсибилизации квантовыми точками CdSe для дальнейшего использования в солнечных элементах.

В рамках работы оптимизирован низкотемпературный синтез ориентированных массивов наностержней оксида цинка заданной высоты и диаметра на проводящих подложках. Варьирование концентрации прекурсоров и времени синтеза позволяют изменять диаметр и длину наностержней в диапазоне 40 – 600 нм и 0.5 - 15 мкм соответственно. Обработка изображений СЭМ синтезированных массивов наностержней позволяет провести оценку удельной поверхности, максимальное значение которой было достигнуто в случае тонких (до 100 нм) и длинных (до 15 мкм) наностержней. Изучены оптические и проводящие свойства массива наностержней ZnO.

Квантовые точки CdSe в олеиновой шубе были синтезированы и предоставлены к.х.н. Дорофеевым С.Г. Для увеличения проводящей способности квантовых точек и уменьшения размера КТ в шубе произведена замена олеиновой шубы на более короткую пиридиновую. Изучены оптические свойства квантовых точек, нанесенных на массив наностержней оксида цинка.

[1] Y.Chiba, A.Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L.Y. Han. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. Jpn. J. Appl. Phys. 2006, Part 2, 45, L638.

Одностадийный синтез композитных микросфер с морфологией ядро-оболочка на основе гексаферрита стронция и диоксида титана

Трусов Герман Валентинович

студент 2 курса

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

E-mail: geroi951@rambler.ru

Наноматериалы на основе диоксида титана обладают рядом уникальных свойств и имеют широкие перспективы практического применения, в частности для фотолиза воды, в качестве электродных материалов, катализаторов окислительных процессов, сенсоров, при создании самоочищающихся покрытий, а так же фотокатализаторов для очистки воды и воздуха. Используемые в настоящее время в промышленности азокрасители, фармацевтическая, парфюмерная продукция и другие органические соединения, содержащие ароматические производные, попадая в сточные воды, значительно загрязняют окружающую среду. В силу их высокой термической и химической стабильности удаление такого рода загрязнений происходит в жестких условиях (высокая температура и/или сильные неорганические окислители).

Перспективным способом обработки сточных вод является фотодеградация органических загрязнений в присутствии нанокристаллического диоксида титана под действием УФ-излучения. Этот метод имеет такие неоспоримые преимущества, как экологическая чистота, высокая эффективность, относительно низкая себестоимость, и, кроме того, может быть использован для удаления всех типов органических загрязнителей [1].

Наибольшую каталитическую активность демонстрируют суспензии нанодисперсных порошков и тонкие мезопористые пленки TiO_2 . Однако отделение наночастиц диоксида титана от обработанного раствора представляет собой отдельную задачу.

В данной работе для решения этой проблемы предложен метод синтеза магнитно-сепарируемого фотокатализатора на основе диоксида титана и гексаферрита стронция. Нанесение функциональных покрытий на поверхность различных наночастиц посредством обработки в газовой фазе привлекает всё большее внимание научного сообщества в силу своей простоты и эффективности [2]. Для получения композитных наночастиц с морфологией ядро-оболочка в данной работе использовался проточный двухзонный аэрозольный реактор. Раствор нитратов стронция и железа в стехиометрическом соотношении распылялся с использованием ультразвукового ингалятора, полученный аэрозоль разлагался в кварцевом реакторе первой трубчатой печи с образованием наночастиц гексаферрита стронция. Затем поток аэрозоля наночастиц гексаферрита стронция смешивался в смесительной трубке с парами тетрахлорида титана, что приводило к образованию на поверхности наночастиц гексаферрита стронция оболочки аморфного диоксида титана. Полученный аэрозоль композитных наночастиц $TiO_2@SrFe_{12}O_{19}$ подвергался термической обработке во второй трубчатой печи, после чего продукт синтеза собирался на стеклянном фильтре.

Синтезированные порошки были исследованы методами РФА, РЭМ, ПЭМ, капиллярной адсорбции азота, СКВИД-магнитометрии и представляют собой микросферы диаметром 0.5-1 мкм с удельной площадью поверхности $\sim 30\text{ м}^2/\text{г}$, состоящие из оболочки нанокристаллического анатаза и ядра магнитной фазы гексаферрита стронция.

Литература

1. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Michael R. Hoffmann, etc. *Chem. Rev.* 1995, V. 95, pp. 69-96
2. Continuous Surface Functionalization of Flame-Made TiO_2 Nanoparticles. A. Teleki, etc. *Langmuir*, 2010, V.26, I.8, pp. 5815-5822

Получение висмут-содержащих алюмосиликатных материалов лазерно-индуцированным плавлением

Аспирант 2 г/о

Усович О.В.^а, Ленников В.В.^б, де ла Фуенте Г.Ф., Трусов Л.А.^а, Казин П.Е.^а,
Третьяков Ю.Д.^а

^а Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^б Институт Наук о Материалах Арагона, Университет Сарагосы, Сарагоса, Испания

usovich@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ближней ИК - области (1100 – 1400 нм) [1], которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности [2]. Известно, что атом висмута в степени окисления +3 проявляет люминесценцию в ближнем УФ - области и голубом спектральном диапазоне, но люминесценции в ИК - области для такого состояния Bi не наблюдали. Существует множество гипотез о природе люминесцентных центров, такие как ионы Bi^{+5} , Bi^+ , BiO , димеры Bi_2 , Bi_2^- , Bi^0 и даже точечные дефекты [3]. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна.

В настоящей работе были получены аморфизованные образцы составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}100\text{-}3.3x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.01; 0.02; 0.05; 1$). Данные стёкла были получены методом лазерной обработки. Аморфизация порошков проводилась с помощью импульсного CO_2 -лазера при комнатной температуре. Цвет образцов зависит от их состава: белый ($\text{Bi}_2\text{O}_3 = 0.1$ мол. %) и розовый (до 1 мол. %).

В ходе работы была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ближней ИК - области). Отметим, что все аморфизованные образцы имеют красную люминесценцию ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм). Также наблюдаются пики люминесценции в ближней УФ - области, голубой и ближней ИК - области спектра. Интенсивность люминесценции зависит от содержания Bi в образце. Данные стёкла обладают интенсивной люминесценцией в ИК - диапазоне.

Образцы были также исследованы методами РФА, ИК - спектроскопии, РФЭС, ДТА.

Также полученные стёкла были подвергнуты термообработке в различных условиях, варьировались время, температура отжига и атмосфера. При отжиге в атмосфере аргона и кислорода цвет стекла меняется и происходит падение интенсивности пиков люминесценции.

Хотя существует большое количество предположений о природе висмутовых центров, но мы предполагаем наличие пониженных степеней окисления. Так как при подобном методе синтеза окисление Bi_2O_3 невозможно, тогда можно говорить о процессе восстановления в стёклах. Можно предполагать, что в процессе лазерной обработки происходит образование ионов Bi^+ , которые образуются в результате реакции сопропорционирования Bi^{3+} и Bi^0 [4].

Таким образом, в работе были подобраны условия аморфизации висмут-содержащие алюмосиликатные системы импульсным CO_2 -лазером. Химические состояния висмута в стекле были изучены и сопоставлены со спектрами люминесценции.

Литература

1. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 19, 3325.
2. Л. И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, *Ж. Радиоэлектроники* 2009, **3**, 1.
3. M. Peng et al., *J. Non-Cryst. Solids* 2010, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.086.
4. A.N. Romanov et al., *Opt. Mater.* 2010, doi:10/1016/j.optmat.2010.11.019.

Комплексы цинка с N,N-донорными лигандами как потенциальные люминесцентные материалы

Уточникова В.В.^{§*}, Котова О.В.[§], Цымбаренко Д.М.[§], Нелюбина Ю.В.[€]
аспирантка

[§]МГУ им. М.В. Ломоносова, 111992, Москва, Ленинские горы, д. 1

[€]ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28
valentina.utochnikova@gmail.com

Координационные соединения цинка с основаниями Шиффа интересны благодаря возможности целенаправленно изменять оптические свойства, варьируя состав лиганда. В нашей работе этот подход был опробован на примере комплексов цинка с N,N-донорными лигандами. В качестве органического фрагмента, ответственного за люминесценцию, было выбрано бензольное кольцо, к которому в орто-положениях присоединены два заместителя (R_1 и R_2) через атомы азота: аминный и бензилиденовый. Квантово-химическое моделирование методом DFT при варьировании заместителей в ряду $R_1=CH_3-CH_2F-CHF_2-Ts-CF_3$; $R_2=CH_3-CH_2F-CHF_2-CF_3$, где тозил $Ts = -SO_2-C_6H_4-CH_3$ (Рис. 1), показало, что энергетический зазор между HOMO и LUMO, который определяет длину волны люминесценции, увеличивается при усилении акцепторных свойств заместителя R_1 и усилении донорных свойств заместителя R_2 .

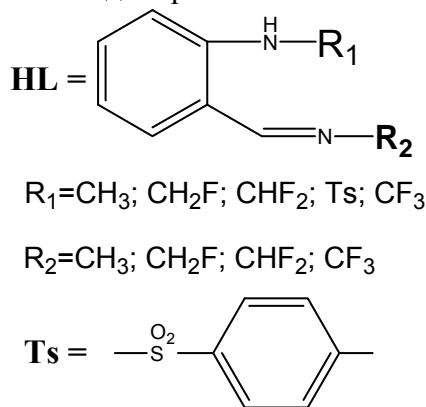


Рис. 1. Структурная формула выбранных лигандов

Расчет методом TD DFT люминесценции комплекса ZnB_2 , где HB содержит акцепторный заместитель $R_1=Ts$ и донорный заместитель $R_2=i-Pr$, предсказал рекордное для этого класса соединений значение максимума длины волны люминесценции 419 нм, поэтому именно он был выбран для синтеза. Была определена его структура и получены данные люминесцентной спектроскопии, которые показали, что длина волны люминесценции ZnB_2 в растворе составляет 423 нм, что соответствует рассчитанной для этого соединения длине волны люминесценции, тогда как длина волны люминесценции лиганда HB составляет 520 нм. Гипсохромный сдвиг длины волны люминесценции от лиганда к комплексу можно объяснить присутствием в лиганде межмолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (Excited state intramolecular proton transfer, ESIPT), который отсутствует в комплексе. Кроме того, введение иона цинка по данным рентгеноструктурного анализа приводит к отсутствию π -стекинга, что может приводить к гипсохромному сдвигу.

На основе комплекса ZnB_2 был создан ОСИД со структурой стекло/ITO/ α -NPD/ ZnB_2 /Ca:Al, который продемонстрировал люминесценцию в синей области при напряжении выше 5.6 В.

**Синтез и электрические свойства фтор-замещенных кислороддефицитных
браунмиллеритов $Ba_2In_2O_{5-x}F_{2x}$**

Филинкова Яна Валерьевна, Тарасова Наталия Александровна

Студент

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

E-mail: tarasova-nataliya@yandex.ru

Одной из актуальных задач материаловедения является поиск новых высокотемпературных проводников с высокими стабильными значениями проводимости. В этом аспекте интерес представляют фазы со значительной степенью структурной некомплектности кислородной подрешетки, поскольку разумно предполагать, что в этих оксидах принципиально могут реализоваться высокие значения ионной проводимости. Среди сложно-оксидных фаз, проявляющих кислородно-ионную либо протонную проводимость, известен индат бария $Ba_2In_2O_5$, который характеризуется наличием вакантных кислородных позиций, что обуславливает возможность внедрения воды и образование протонных дефектов. С целью увеличения подвижности протонных носителей в настоящей работе проведено допирование анионной подрешетки $Ba_2In_2O_5$ фтором. Возможность введения F^- -ионов в подрешетку кислорода в литературе практически не описана. Однако, можно предполагать, что из-за близости размерных характеристик ионов F^- и O^{2-} такое замещение возможно и данный подход будет достаточно перспективен.

Для индата бария $Ba_2In_2O_5$ было проведено частичное замещение ионов кислорода на фторид ионы $Ba_2In_2O_{5-x}F_{2x}[V_o]_{1-x}$. Все образцы были получены по стандартной керамической технологии при ступенчатом повышении температуры (650°C - 1200°C) и многократных перетираниях. Рентгенографически установлено, что образцы $Ba_2In_2O_{5-x}F_{2x}$ однофазны в интервале $0 < x \leq 0,24$ и характеризуются орторомбической структурой браунмиллерита (пр. гр. *Icmm*). Составы $0,5 \leq x \leq 2,0$ не являются однофазными.

Для составов $Ba_{20.5x}In_2O_{5-x}F_x$ $x=0,1-0,24$ методом термогравиметрии исследована возможность внедрения воды из газовой фазы. Проведено исследование температурных зависимостей общей проводимости в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{H_2O}=10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{H_2O}=0.02$ атм). Изучена зависимость электропроводности от парциального давления кислорода ($p_{O_2}=0,21-10^{-20}$ атм) в температурном интервале $600-1000^\circ\text{C}$. Произведена дифференциация проводимости в сухой и влажной атмосферах. Проведено обсуждение влияния анионного допирования на транспортные свойства.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-01149а и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы

Исследование свойств одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями

Харламова М.В.¹, Елисеев А.А.¹, Яшина Л.В.^{2,3}, Лукашин А.В.¹, Третьяков Ю.Д.¹
студент

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

³*ОАО "ГИРЕДМЕТ", Москва, Россия*

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

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными структурными, электрическими и механическими характеристиками. Электронные свойства бездефектных ОСНТ зависят от их геометрической структуры и полностью определяются вектором хиральности нанотрубок. В зависимости от структуры углеродные нанотрубки могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости. Регулирование проводимости одностенной углеродной нанотрубки путем изменения ее структуры, является перспективным подходом для получения новых наноматериалов и наноустройств, для использования их в качестве элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС) и наноэлектроники. В связи с этим большой интерес представляет разработка методов направленного изменения электронных свойств ОСНТ без необходимости их разделения по хиральности. Направленное изменение свойств нанотрубок может быть реализовано путем внедрения в каналы ОСНТ электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков).

Целью данной работы являлась разработка метода направленной модификации электронной структуры нанотрубок путем заполнения их каналов одномерными кристаллами галогенидов марганца и цинка, а также халькогенидов олова, висмута и галлия и исследование влияния химической природы внедряемых наночастиц на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Синтез наноструктур "одномерный кристалл-ОСНТ" был реализован путем капиллярного заполнения внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные нанокомпозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеноспектрального микроанализа.

По данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии КР и спектроскопии оптического поглощения было установлено влияние вводимых в каналы ОСНТ наночастиц на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре углеродных нанотрубок после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом. При этом, согласно данным РФЭС, в полученных нанокомпозитах происходит перенос заряда со стенок ОСНТ на нанокристаллы неорганических соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №09-02-01278).

Получение пленок высокотемпературных сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ ($n=2, 3$) на биаксиально текстурированных подложках
Харченко Андрей Васильевич

Аспирант

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

E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

Фазы состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ ($n=2, 3$) используются для изготовления высокотемпературных сверхпроводящих кабелей первого поколения – технологии, которая на сегодняшний день занимает наибольшую часть рынка производства такого рода проводников. Однако необходимость использования больших количеств серебра привела к тому, что такую технологию считают далекой от идеальной. Альтернативный подход состоит в получении ориентированных пленок сверхпроводящей фазы за счет текстурирующего действия подложки. Такой кабель представляет собой слоистую структуру, состоящую из основы, никелевой ленты, одного или нескольких буферных слоев, собственно высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) и защитного слоя. Уже созданы первые опытные экземпляры, передающие ток без потерь. В качестве ВТСП в них используют иттрий-бариевые купраты.

Цель данной работы – получение пленок высокотемпературных сверхпроводящих фаз $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ ($n=2, 3$) на биаксиально текстурированных подложках. К преимуществам этих ВТСП по отношению к иттрий-бариевым купратам относятся более высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние (110К и 93К для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, соответственно). Более низкие температуры плавления висмутсодержащих купратов могут оказаться важным фактором в случае расплавных методов получения пленок.

В работе рассматриваются два подхода получения пленок висмутовых ВТСП. Первый заключается в использовании порошков готовых фаз $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. Для точного определения температур плавления рассмотрены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) в атмосферах воздуха и кислорода. Показано влияние условий отжига (температуры и атмосферы) на поведение порошка ВТСП и подложки на основе никелевого сплава. Второй подход состоит в использовании прекурсоров висмутовых сверхпроводников, среди которых рассматриваются нитраты и ацетаты, которые могут быть использованы в растворных методах получения пленок. Методами термического анализа (термогравиметрии и ДТА) показана температурная зависимость разложения таких прекурсоров. Для изучения морфологии пленок применяли оптическую и растровую электронную микроскопию. Фазовый состав подтверждали методом рентгенофазового анализа.

Формирование наноструктур висмута под действием плазмы водорода

Хрипунов Ю.В.¹, Коростелев Д.А.²

Аспирант^{1,2}

¹Орловский государственный университет,

Физико-математический факультет, Орел, Россия

²Государственный университет – учебно-научно-производственный комплекс

Естественно-научный факультет, Орел, Россия

E-mail: Phyrexia@yandex.ru

При создании современных материалов используются процессы протекающие на поверхности кристаллов в атмосфере газа (адсорбционные, каталитические), управляя которыми становится возможным создавать наноструктуры с заданными параметрами. Полуметалл висмут обладает широким комплексом полезных свойств: концентрация носителей $\sim 10^{-5}$ на атом, малая эффективная масса $\sim 10^{-2} m_e$, большая диамагнитная восприимчивость $\sim 10^{-5}$, диэлектрическая проницаемость ~ 100 , значение g-фактора ~ 200 тесно связаны с малым отличием его ромбоэдрической кристаллической решетки от более симметричной - кубической модификации [1], что объясняет некоторые результаты при исследовании наноструктур висмута и делает его интересным для создания новых функциональных материалов.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение влияния плазмы водорода на состояние поверхности монокристалла висмута. Данная работа является продолжением [2, 3].

При комнатных температурах водород не растворяется в твердом висмуте. [4] Соединения висмута с водородом - гидриды водорода Bi_2H_2 и BiH_3 не образуются прямым взаимодействием висмута и водорода. После кратковременного плазмохимического травления [2, 3] скол монокристалла висмута (111) выдерживался в атмосфере в течение полугода. Визуально отмечалось появление золотой пленки равномерно покрывающей скол в отличие от необработанного скола, имеющего металлический блеск. Затем образец обрабатывался плазмой водорода в течение часа. Фрактальный анализ показал присутствие двух разнородных по морфологии групп объектов. Средняя шероховатость составляет ~ 20 нм, среднеквадратичная ~ 25 нм. Произошло образование наноструктурированных одиночных и скоплений треугольных пирамид с длинами сторон основания 150-200 нм и углами между ними 60° , угол наклона грани составляет $\sim 54^\circ$ - 56° , что соответствует кристаллографическим параметрам висмута. Помимо пирамид видны треугольные ямки с углом 60° между сторонами, являющиеся, вероятнее всего, местами выхода дислокаций.

Литература

1. Фальковский Л. А. Физические свойства висмута// УФН. Т. 94. Вып. 1 – 1968. С. 3-41.
2. Хрипунов Ю. В. Исследование воздействия газовой среды водорода на поверхность монокристалла висмута//Материалы докладов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». М.: 2010. [электронный ресурс]
3. Хрипунов Ю. В., Марков О. И., Коростелев Д. А. Исследование поверхности монокристалла висмута после обработки молекулярным и атомарным водородом//Учёные записки ОГУ. Серия: естественные, технические и медицинские науки. 2010.-№2(36).-С.52-58.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.2 , М.: ГИФМЛ.-1962.

Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонких эпитаксиальных пленок $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) с оксидными нановключениями

Чендев В.Ю.

Студент, бакалавр

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

4endeff@gmail.com

В настоящее время всё большее значение приобретают высокотемпературные сверхпроводники в виде тонких пленок на длинномерных металлических подложках, которые в перспективе могут иметь широкий спектр применения (например, для передачи электроэнергии, в медицинской технике, в транспортных системах и т.д.).

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей увеличения плотности критического тока за счет образования центров пиннинга путем введения наноразмерных частиц оксидов иттрия и лютеция внутрь структуры тонких пленок сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Основные задачи данной работы - получение и исследование сверхпроводящих свойств тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих вторую фазу – оксидные наночастицы с различными размерами и распределением.

Методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллических подложках SrTiO_3 (001) получены тонкопленочные композиты на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с включениями оксидов иттрия Y_2O_3 и лютеция Lu_2O_3 . В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты Y, Ba, Cu и Lu.

Полученные пленки исследовались методами рентгено-фазового анализа, дифракции обратно отраженных электронов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Из данных РФА и ПЭМВР рассчитаны параметр кристаллической решетки и размер включений оксида иттрия (20×10 нм). С помощью дифракции обратно отраженных электронов доказана эпитаксиальность матрицы пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и подложки, при этом наблюдается преимущественный рост включений в направлении (001) ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [001] || Y_2O_3 [100]), что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и Y_2O_3 . Также были рассчитаны параметры кристаллической решетки для пленок, содержащих разное количество Lu_2O_3 . Выяснено, что при увеличении содержания оксида лютеция происходит уменьшение параметра кристаллической решетки оксида, в то время как параметр сверхпроводящей фазы фактически не изменяется. Введение примесных частиц оксида лютеция не влияет на эпитаксиальность матрицы пленок. Для полученных образцов проведены измерения температурных зависимостей электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. Значения критической температуры и плотности критического тока составили 88K и $2,2 \times 10^6$ А/см² соответственно, что близко к рекордным показателям для эпитаксиальных пленок.

Газофазный синтез терефталатов европия и тербия

Чепига А.А., Уточникова В.В.

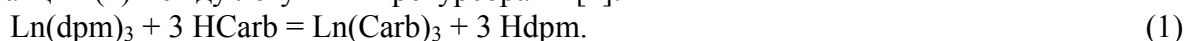
Студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: alexey.4e@gmail.com

Возможность достижения квантового выхода в 100 % делает координационные соединения редкоземельных элементов (КС РЗЭ) перспективными материалами для эмиссионного слоя органических светоизлучающих диодов (ОСИД), при этом необходимо подобрать материал, который будет УФ стабилен и способен к образованию тонких плёнок. Ароматические карбоксилаты РЗЭ обладают высокой УФ стабильностью и эффективной люминесценцией, однако из-за полимерного строения они практически нерастворимы и нелетучи, что заставляет искать альтернативные пути получения их тонких плёнок. Ранее была показана возможность нанесения тонких плёнок орто-замещённых бензоатов РЗЭ методом реакционного химического осаждения из пара по реакции (1) между летучими прекурсорами [1]:



Однако применение этого метода для получения тонких плёнок КС РЗЭ с ароматическими двухосновными кислотами может быть затруднено. Для проверки применимости этого метода к двухосновным ароматическим карбоксилатам была выбрана простейшая ароматическая двухосновная кислота – терефталевая (H_2tph), – для которой также известна эффективная сенсбилизация люминесценции европия и тербия [2]. Синтез с ними, однако, может быть осложнён из-за возможности образования кислых солей и продуктов неполного замещения.

Для выяснения принципиальной возможности протекания реакции



предварительно эта реакция была проведена в спиртовом растворе. Эта реакция затруднена тем, что является гетерофазной, так как терефталевая кислота нерастворима в органических растворителях. Тем не менее, данные термогравиметрии и элементного анализа свидетельствуют, что реакция (2) протекает с образованием двух продуктов состава $\text{Ln}_2(\text{tph})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{tph})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{tph}$. Спектры возбуждения последнего продукта показали, что для него характерен обратный перенос энергии с центрального иона на координированную протонированную кислоту, проявляющийся в сдвиге красной границы возбуждения в синюю область. При этом показано, что координированная кислота в дальнейшем может быть удалена вакуумным отжигом при 300 °С с образованием продукта полного замещения состава $\text{Ln}_2(\text{tph})_3$, что может быть использовано в дальнейшем при проведении газофазного синтеза.

Газофазный синтез по реакции (2) был проведён в двухзонном реакторе, где в одной зоне происходило испарение $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$), а в другой – испарение кислоты, протекание обменной реакции и осаждение продукта, которому, по данным люминесцентной спектроскопии, также может быть приписан состав $\text{Ln}_2(\text{tph})_3 \cdot x\text{H}_2\text{tph}$. Отжиг этого продукта, как и в случае продукта растворного синтеза, приводит к удалению координационной кислоты.

Литература

1. В. В. Уточникова, О. В. Котова, Е. М. Щукина, С. В. Елисеева, Н. П. Кузьмина, *Журнал неорганической химии*, 2008, **53**, 12, 1879
2. M. Hilder, P. C. Junka, U. H. Kynast, M. M. Lezhnina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **202**, 14.

Получение инвертированных опалов из полипиррола

Чумакова В.Т., Саполетова Н.А.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: valentina_chum@ramber.ru

Фотонные кристаллы (ФК) - материалы, характеризующиеся периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света, что приводит к образованию фотонной запрещённой зоны. Фотонная запрещённая зона - область частот, в пределах которой фотоны не могут распространяться, а отражаются от упорядоченной структуры ФК.

Наиболее распространёнными примерами ФК являются коллоидные кристаллы (КК), обычно состоящие из плотноупакованных сферических частиц, и инвертированные опалы, формирующиеся путём заполнения пустот КК требуемым веществом с последующим удалением матрицы. Особый интерес представляют инвертированные опалы на основе полипиррола, так как в них можно контролируемо изменять положение фотонной запрещённой зоны. Основные методы получения таких структур – электрополимеризация и окислительная полимеризация в газовой фазе. Электрополимеризация обладает рядом преимуществ, а именно позволяет контролировать толщину и проводимость образца в процессе синтеза. Однако в литературе мало исследован вопрос о зависимости качества структуры и физических свойств инвертированных опалов из полипиррола от условий электрополимеризации. Цель настоящей работы - нахождение оптимальных условий электрополимеризации инвертированных опалов на основе полипиррола для создания фотонных кристаллов с наилучшими оптическими характеристиками.

На первом этапе были синтезированы монодисперсные микросферы из полистирола методом безэмульгаторной полимеризации мономера. По данным динамического светорассеяния средний диаметр частиц составил 600 нм, стандартное отклонение от среднего размера не превышает 11%, что говорит об их монодисперсности. ζ - потенциал микросфер в коллоидном растворе равен -62 мВ, что свидетельствует об агрегативной устойчивости частиц. Далее были получены коллоидные кристаллы на проводящих подложках (ITO, Au/Si), состоящие из плотноупакованных полистирольных микросфер, методом вертикального осаждения с приложением внешнего электрического поля. Значения напряжённости электрического поля варьировали от 0.4 В/см до 0.75 В/см с целью определения оптимальных условий для осаждения КК. По данным оптической спектроскопии при напряжённости электрического поля 0.7 В/см на катоде формируются малодефектные пленки ФК с максимальной интенсивностью отражения от стоп-зоны (111), равной 54%. По данным растровой электронной микроскопии структура коллоидного кристалла, сформированного на катоде, характеризуется малым количеством дефектов, а толщина пленки ФК составляет 4,5 мкм, что согласуется с данными оптической спектроскопии.

На втором этапе планируется синтезировать инвертированные опалы на основе полипиррола методом электрополимеризации и исследовать зависимость их структуры и физических свойств от условий получения.

Новые люминесцентные материалы на основе комплексов тербия (III) с фосфорилфенольными лигандами.

Шуваев Сергей Викторович

студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук
о материалах, Москва, Россия
sergeyshuvaev@gmail.com*

Комплексные соединения (КС) редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматриваются в качестве перспективных люминесцентных материалов благодаря высокому квантовому выходу люминесценции и высокой монохроматичности излучения. Известно, что использование трифенилфосфиноксида (ТРПО) в качестве нейтрального лиганда в КС РЗЭ способно сенсibilизировать люминесценцию комплекса. Однако, насколько известно, до сих пор не исследовалась возможность использования производных ТРПО в качестве анионных лигандов.

Настоящая работа посвящена получению КС тербия (III) с фосфорилфенольными лигандами (HL^1 и HL^2) и исследованию их люминесцентных свойств. КС тербия были синтезированы по следующей реакции:



в растворе метанола при слабом нагревании (60^0 C) и перемешивании. Образовавшийся осадок был промыт водой, после чего фильтрат был высушен в вакууме (10^{-2} Торр) при 60^0 C. Полученные соединения были идентифицированы методами C,H,N-анализа, ИК, ЯМР и MALDI-спектроскопии.

Для исследования фотофизических свойств были измерены спектры люминесценции (свидетельствующие об эффективном переносе лиганд-металл), времена жизни возбужденного состояния $Tb(L^1)_3$ и $Tb(L^2)_3$ (около 1 мс), были оценены энергии триплетных уровней лигандов (около 23000 см^{-1}).

Для демонстрации возможности практического применения полученного материала был получен органический светодиод (OLED) со структурой ITO/ α -NPD/ $Tb(L^2)_3$ /Ca-Al методом нанесения из газовой фазы. На рис. показаны спектры электролюминесценции полученного диода при различных величинах приложенного напряжения. Во всех спектрах электролюминесценции полосы ионной люминесценции комплекса $Tb(L^2)_3$.

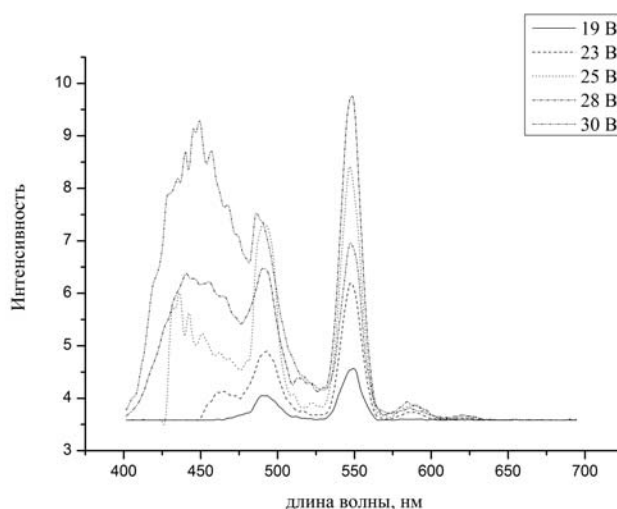


Рис. Спектры электролюминесценции светодиода ITO/ α -NPD/ $Tb(L^2)_3$ /Ca-Al

Исследование влияния условий синтеза твердых растворов $ZrO_2:Eu$ на их состав и люминесцентные свойства

Япрынцев Алексей Дмитриевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: yaprynsev@mail.ru

Люминесцентные материалы на основе диоксида циркония, допированного ионами редкоземельных элементов, представляют интерес для создания термолюминесцентных датчиков, устройств для бесконтактного измерения температуры и др. В ряде работ отмечается, что в настоящее время проблема получения высокодисперсных порошков на основе диоксида циркония остается весьма актуальной, но в то же время, данные о влиянии условий синтеза из водных растворов на люминесцентные свойства весьма ограничены. Кроме того, изучение процессов кристаллизации, исследование закономерностей изменения фазового состава и разработка методов получения функциональных материалов на основе оксида циркония остается важной материаловедческой задачей.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий осаждения и последующей термической и гидротермальной обработки на состав, микроморфологию и люминесцентные свойства высокодисперсных порошков диоксида циркония, допированного европием.

В рамках работы были поставлены следующие задачи:

1. Получение нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида циркония, допированного Eu^{3+} , методами гидротермальной и термической обработки соответствующих соосажденных гидроксосоединений;

2. Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии;

3. Выявление взаимосвязи между свойствами материала и условиями их синтеза.

В данной работе был осуществлен синтез высокодисперсных люминесцентных порошков кристаллического диоксида циркония, допированного европием ($Zr_{0.99}Eu_{0.01}O_{2x}$). Показано, что значение pH, при котором проводится соосаждение исходных гидроксосоединений циркония и европия, в значительной степени определяет скорость фазового перехода $ZrO_2:Eu$ из тетрагональной в моноклинную модификацию. Скорость перехода увеличивается с ростом pH осаждения. Установлено, что размер частиц тетрагональной модификации $ZrO_2:Eu$, образующейся в результате термического отжига, уменьшается с ростом pH осаждения исходных ксерогелей. Для моноклинной модификации $ZrO_2:Eu$ размер частиц практически не зависит от условий осаждения.

Также показано, что с увеличением температуры гидротермальной обработки исходных ксерогелей при 200 и 240°C относительное содержание метастабильной тетрагональной модификации $ZrO_2:Eu$ увеличивается. Данный факт связан, по-видимому, с тем, что превращение рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot xH_2O$ в тетрагональную и моноклинную модификации ZrO_2 происходит независимо.

Показано, что все полученные твердые растворы люминесцируют под действием УФ-облучения. При этом, наличие ОН-групп в ксерогелях ZrO_2 , подвергнутых гидротермальной обработке негативно сказывается на интенсивности их люминесценции. Установлено, что интенсивность люминесценции при длине волны 604 нм пропорциональна содержанию тетрагональной модификации в исследуемом материале.