

**Монослойные органические полевые транзисторы, полученные методом
Ленгмюра-Блоджетт, на основе димеров олиготиофенов**

Анисимов Даниил Сергеевич

Студент

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

E-mail: danissimov@ro.ru

Создание и улучшение параметров органических тонкопленочных транзисторов (ОТПТ) – важное направление развития органической электроники. Известно, что подвижность носителей заряда в ОТПТ существенно (до пяти порядков) зависит от упорядоченности молекул в слое полупроводника. Также показано, что транспорт зарядов происходит в одном или нескольких молекулярных слоях полупроводника. С учетом этого метод нанесения тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является перспективным для создания высокоэффективных ОТПТ[1]. В нашей работе исследован новый высокостабильный и хорошо растворимый силоксановый димер кватротиофена с концевыми гексильными группами, на основе которого методом ЛБ были изготовлены и исследованы ОТПТ. Полученные ОТПТ хорошо воспроизводимы, высокостабильны и обладают большим временем жизни в нормальных условиях. Измеренные дырочные подвижности достигают $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 13-03-12472-офи-м2 и Гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-6878.2013.3).

Литература

1. A.Sizov et al, Appl. Phys. Lett. 103, 043310 (2013)

Изучение коллоидных растворов гексаферрита стронция

Анохин Евгений Олегович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: anokhin.evgeny@gmail.com

Наночастицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеют сильно анизотропную пластинчатую форму и характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента. Использование магнитных жидкостей на основе таких частиц перспективно в медицине для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

Формирование стабильных коллоидов на основе магнитотвердых частиц осложнено тем, что такие частицы являются ферромагнитными и стремятся к агрегации вследствие сильного магнитного взаимодействия. Для решения этой проблемы было предложено использовать изолированные друг от друга наночастицы, образующиеся в процессе термической кристаллизации стекла состава $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ при $650 - 750^\circ\text{C}$. По данным ПЭМ, частицы представляют собой пластинки толщиной около 5 нм и диаметром 30 – 200 нм в зависимости от условий синтеза стеклокерамики. Согласно РФА, частицы имеют структуру $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в которой 10% атомов железа замещены алюминием. Магнитные измерения показали, что частицы являются магнитотвердыми с намагниченностью насыщения 25 – 50 эме/г и коэрцитивной силой 1200 – 5000 Э.

Стабильность полученных коллоидных растворов гексаферрита стронция в водной среде была исследована методом динамического светорассеяния в зависимости от показателя pH, ионной силы, морфологии и магнитных свойств частиц. Было установлено, что коллоиды стабильны при $\text{pH} = 1.5 - 5$ и вплоть до концентрации электролита 100 ммоль/л (NaCl). В области стабильности дзета-потенциал коллоидов составляет 40 – 50 мВ, что соответствует эффективной электростатической стабилизации частиц. При дестабилизации коллоидов происходит коагуляция частиц, что приводит к быстрой седиментации и образованию осадка.

В силу того, что коллоидные частицы несут нескомпенсированный магнитный момент, растворы обладают высокой чувствительностью к магнитному полю. Так, 50% и 95% от величины насыщения достигаются в полях 5 и 150 Э, соответственно, что, как минимум, на порядок меньше, чем у традиционных коллоидов суперпарамагнитных ферритов.

Вследствие сильно анизотропной формы частиц и привязки вектора намагниченности частиц к кристаллографической оси c , коллоидные растворы проявляют эффект линейного дихроизма – оптическое пропускание коллоидов зависит от величины внешнего магнитного поля и его направления относительно луча света. Это вызвано выстраиванием магнитных моментов частиц вдоль силовых линий магнитного поля. Магнитные измерения в переменном поле показали, что модуляция оптического сигнала с помощью коллоидов гексаферрита стронция возможна с частотами до 1000 Гц. Высокая чувствительность к изменению магнитного поля позволяет использовать малые поля с напряженностью от 4 Э.

Был осуществлен перевод коллоидных частиц в неводные среды (хлороформ и гексан). Было показано, что гексаферрит стронция присутствует в них в виде крупных агрегатов (более 400 нм в диаметре), а высокая агрегационная устойчивость достигается за счет использования поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.

Нанокompозиты ПММА с диоксидом циркония

Антипов Михаил Юрьевич

Студент

Санкт-Петербургский государственный университет

физический факультет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: posich@mail.ru

Методами динамического рассеяния света (ДРС), вискозиметрии и абсорбционной спектроскопии исследованы полностью растворимые полиметил-метакрилаты (ПММА), содержащие наночастицы типа ядро-оболочка, где ядром являются нанокристаллы диоксида циркония (~20 нм) (ZrO_2), а оболочкой – ковалентно присоединенные к поверхности ZrO_2 цепи ПММА. Образцы ПММА- ZrO_2 были получены двумя способами: *in situ* полимеризацией метилметакрилата в массе в присутствии ZrO_2 и в растворе с диспергированными нанокристаллами диоксида циркония. Поверхность ZrO_2 подвергали предварительной химической модификации γ -(триметоксилил)пропил метакрилатом [1]. Показано, что средний размер гибридных наночастиц в составе ПММА- ZrO_2 на порядок (при полимеризации в растворе) и более (при полимеризации в блоке) превышает размер молекул ПММА, синтезированных в тех же условиях без ZrO_2 . Установлено множественное присоединение полимерных ветвей к поверхности нанокристаллов ZrO_2 и оценено их число. Показано, что спектры поглощения позволяют различать как метод синтеза, так и вариации в числе ковалентно связанных с нанокристаллами полимерных ветвей.

Литература

1. Bugrov A.N. et al.//Polymer Science, Series B. 2012. V. 54. No 9-10. P. 486-495.

Методы механической и СВЧ активации в синтезе Al_2O_3 -пилларированного монтмориллонита

Арбузников Виталий Викторович, Белозеров Артем Геннадьевич

Аспирант, аспирант

Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: varbuznikov@gmail.com

Слоистые алюмосиликаты привлекают в настоящее время внимание как субстраты для получения новых полифункциональных наноматериалов. В данной работе ставится цель получения пилларного монтмориллонита (ММ) интеркаляцией полигидрохсокомплексов алюминия в его межслоевое пространство. Такая модификация ММ позволяет добиться развитой удельной поверхности, регулярного распределения микро- и мезопор. Наиболее распространенными интеркалируемыми поликатионами для получения пилларной структуры являются ионы Кеггина $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) [1].

В докладе приводятся результаты использования методов активации синтеза интеркалированного ММ: механоактивации исходного ММ (проводилась в планетарной мельнице с ударно-сдвиговым характером нагружения) и *in situ* СВЧ активации интеркаляции. Текстульные характеристики (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, средний диаметр пор) пилларного ММ, полученного разными способами, определялись методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и приведены в табл. 1. Максимальное значение $S_{\text{ВЕТ}}$ и $\sum V_{\text{пор}}$ имеют образцы сорбентов, полученные на основе предварительно механоактивированного исходного ММ. Можно предположить, что за счет образовавшейся дефектности структуры меняется заряд силикатного слоя, что способствует более равномерному распределению интеркалированных ионов Кеггина и образующихся из них пилларов в межслоевом пространстве ММ.

Установлено, что воздействие сверхвысокочастотного поля на процесс интеркаляции приводит к существенному увеличению удельной площади поверхности с $97 \text{ м}^2/\text{г}$ до $147 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор также существенно возрастает в этом случае.

Таблица 1

Вид обработки	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\sum V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	V_{msp} , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм
Без обработки	97	0,178	0,170	7,27
СВЧ	147	0,213	0,194	5,79
Механоактивация	169	0,247	0,212	5,83

Литература

1. Bergaya F., Aouad A., Tandalia T. Pillared clays and clay minerals. In: Handbook of Clay Science // Elsevier Ltd. 2006, V. 1, pp. 393–421.

Синтез магнитной гранулированной структуры на основе твердых растворов системы $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2 - MnAs$

Аронов Алексей Николаевич

Аспирант

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, Москва, Россия*

E-mail: Aronov_AN@mail.ru

Развитию спинтроники, разделу квантовой электроники, во многом способствовало открытие эффекта гигантского магнетосопротивления (ГМС). На основе этого эффекта созданы современные устройства записи, считывания и хранения информации. ГМС возникает в пленках, представляющих чередующиеся ферромагнитные и немагнитные проводящие нанослои и проявляется в резком изменении электрического сопротивления всей структуры при изменении взаимного направления намагниченности соседних слоев (например при приложении внешнего магнитного поля). Так же этот эффект может возникать и в однослойных наногранулированных структурах. В этом случае, при приложении внешнего поля, магнитные моменты ферромагнитных кластеров выстраиваются вдоль линий напряженности этого поля, что изменяет сопротивление структуры. Основным требованием при создании магнитной гранулированной структуры является четкая граница раздела между немагнетиком и ферромагнитными нанокластерами. Таким требованиям удовлетворяет система ферромагнетик-полупроводник, в частности $Zn_xCd_{1-x}GeAs_2$ с $MnAs$, при изучении которой был получен новый ферромагнитный материал с температурой Кюри выше комнатной [1]. Изучение комплексом методов физико-химического анализа системы $ZnGeAs_2-CdGeAs_2$ позволяет судить о характере ее взаимодействия с $MnAs$ [2].

Литература

1. В.М. Новоторцев, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, А.В. Кочура, Физико-химические основы синтеза новых ферромагнетиков из халькопиритов $A^{II}B^{IV}C^V_2$ //Журнал неорганической химии. 2010, Т.55, №11, с.1868-1880.
2. I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov, L. Kilanski, V. Domuchowski, A. Reszka, B.J. Kowalski, E. Lähderanta, W. Dobrowolski, A.D. Izotov, S.F. Marenkin, Phase equilibriums in the $ZnGeAs_2-CdGeAs_2$ system //Journal of Alloys and Compounds. 2014 (Принято в печать).

Программно-аппаратное решение автоматизации сбора и обработки данных для калориметрической установки

Асмолова Екатерина Александровна

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

E-mail: logani@mail.ru

В лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ им. Ломоносова установлено уникальное оборудование, позволяющее проводить исследование водородосорбционных свойств металлов и интерметаллидов, синтез гидридов интерметаллических соединений, отличающихся магнетокалорическими свойствами и интересных с других позиций металлгидридных технологий. Особую значимость имеет калориметрическая установка для измерения парциальной мольной энтальпии реакции интерметаллического соединения и водорода [1, 2].

В качестве оптимального для имеющегося в лаборатории оборудования было предложено устройство серии QMBox15, которое представляет собой многоканальный аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Выше упомянутый блок АЦП использовался как полноценный электронный самописец-регистратор с возможностью сохранения данных на жестком диске компьютера без разрывов и ограничений по времени записи, что является одним из самых важных условий при работе с калориметрической установкой, в виду того, что тепловой эффект при реакции с водородом ранее неисследованных интерметаллических соединений достаточно сложно точно предсказать.

Для автоматизации расчетов, в качестве программного решения было выбрано программное обеспечение Power Graph [3] - универсальный программный инструмент для работы с устройствами АЦП. Для решения калориметрических задач использовали ряд функций для обработки сигналов.

Основным достоинством PowerGraph является возможность обработки сигналов в режиме реального времени. Это не только дает пользователю полное представление о ходе эксперимента, но и позволяет организовать более "интеллектуальное" управление сбором данных. Например, синхронизация по расчетным данным позволяет исключить запись больших объемов бесполезной информации. Применение универсальных математических программ предполагает только пост-обработку записанных данных.

Литература

1. *Вербецкий В.Н.* «Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов», дис. Дхн, 1998.
2. *Асмолова Е.А.* «Исследование взаимодействия водорода с соединениями составов RSi ($R - Ce, Dy$) и $TbNi_{0,4}Co_{0,6}$ », 2013
3. *Измайлов Д.Ю.* «Виртуальная измерительная лаборатория PowerGraph» ПиКАД, 2007, № 3, С. 42-47.

Изучение фотокаталитической активности композитов на основе диоксида титана

Афанасьев Дмитрий Александрович

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

В последнее десятилетие проявляется большой интерес к получению наноструктурированных материалов на основе системы диоксид титан - оксид железа. Данные материалы перспективны для применения в качестве: магнитных, магнитно-оптических полупроводников, фотокатализаторов для разложения органических соединений. Значительные усилия исследователей направлены на разработку активной фазы для фотопреобразователей энергии.

Целью данного исследования являлась разработка нового подхода для получения нанокомпозитов на основе диоксида титана, полученных путем взаимодействия продуктов гидролиза изопропилата титана с ультрадисперсными частицами оксида железа. Подход основывается на золь-гель переходах и взаимодействиях в многофазной коллоидной системе. Нами разработан новый подход к получению широкозонных полупроводников в системе диоксида титана - оксида железа с применением низкотемпературного золь-гель синтеза. Благодаря данной методике можно получать высококачественные покрытия обладающие значительной эффективностью в поглощении ультрафиолетового и видимого солнечного спектра. В рамках данного подхода нами получен наноструктуры с различным соотношением Fe/Ti типа Fe_2TiO_5 и $Fe_2Ti_2O_7$, а так же наночастицы $TiO_2-Fe_3O_4$ со структурой ядро-оболочка, обладающие смещенной в красную зону областью поглощения солнечного света.

Физико-химические свойства полученных материалов были исследованы при помощи рентгенофазового анализа, методами динамического светорассеяния, электронной микроскопии, термического анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. По данным фотополяризационных измерений, проведенных на пленках, нанесенных на никелевый электрод, был изучен фотоотклик полученных материалов при УФ облучении. В кварцевой термостатируемой ячейке проведены измерения фотокаталитического разложения органических красителей – метилового оранжевого и родамина В в суспензиях порошков полученных материалов при облучении ультрафиолетовым светом.

Работа выполнена при поддержке Грантом РФФИ 14-03-00502

**Функционализация наночастиц магнетит и магнетит-золото
органическими лигандами**

Барулин Александр Владимирович^{1,2}

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

¹факультет наук о материалах,

²лаборатория химического дизайна бионаноматериалов

кафедры химической энзимологии химического факультета

E-mail: alexbarulin73@gmail.com

В настоящее время магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ) получили широкое применение в биомедицинских исследованиях, например, для иммуноанализа, увеличения контрастности изображения в магнитно-резонансной томографии и т.д. В литературе наночастицы магнетита предлагается использовать для лечения раковых заболеваний методом гипертермии, то есть для борьбы с опухолями путем разогрева ранее доставленных в них МНЧ в радиочастотном магнитном поле. Существует другой возможный метод лечения с помощью адресной доставки и высвобождения лекарства около очага заболевания [1]. Кроме того, магнитные наночастицы могут влиять на протекание химических реакций в организме, например, в случае иммобилизации молекулы фермента. При переориентации магнитных частиц под действием магнитного поля прикрепленный к ним фермент может деформироваться (скручиваться, сжиматься, растягиваться), что будет способствовать изменению его каталитических свойств. Магнитные наночастицы, покрытые золотой оболочкой, проявляют меньшую токсичность для организма, меньше агрегируют и могут быть функционализированы органическими лигандами с тиольными или дисульфидными группами.

В настоящей работе синтезированы магнитные Fe_3O_4 и магнитно-золотые частицы $Fe_3O_4@Au$ со структурой core-shell, гипотеза подтверждена микрофотографиями HRTEM и результатами РСМА. Сухие магнитные наночастицы $Fe_3O_4@Au$ стабилизированы и ресуспендированы в широкой области концентраций водного коллоидного раствора. В качестве органического лиганда для функционализации поверхности золотых магнитных наночастиц использовали липоевую и димеркаптоянтарную кислоты. После функционализации на наночастицах иммобилизовали химотрипсин (ChT) и в полученной системе изучили влияние магнитного поля на активность фермента.

Литература

1. Conroy Suna, Jerry S.H. Leeb, and Miqin Zhanga/ Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery/ *Adv Drug Deliv Rev.* 2008 August 17/page 1-7
2. Доп. соглашение № 2 от 06.02.2013 к Договору 11G34.31.0004 от 30.11.2010

**Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO₂
и пленок коллоидных кристаллов на их основе
Бахия Тамуна**

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

Частицы диоксида кремния часто используются для получения коллоидных кристаллов опалового типа, проявляющих фотоннокристаллические свойства. Для выращивания таких кристаллов требуются сферические частицы с достаточно узким распределением по диаметру, чтобы стандартное отклонение не превышало 5%. Наиболее известным методом их синтеза является метод Штобера [1], заключающийся в гидролизе тетроэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии аммиака в качестве катализатора. Однако получение данным методом частиц с требуемым стандартным отклонением оказывается затруднительным, особенно для диаметров менее 200 нм. В этой связи мы поставили задачу совершенствования метода синтеза сферических микрочастиц SiO₂ разных размеров с целью выращивания пленок коллоидных кристаллов опалового типа.

Нами была предложена и экспериментально опробована лабораторная методика синтеза, основанная на принципах многоступенчатого доращивания зародышей [2, 3]. Суть предложенного метода состоит в добавлении ТЭОСа мелкими порциями через каждые 10 минут. В результате была достигнута высокая скорость доращивания микрочастиц при комнатной температуре, позволяющая удваивать их диаметр через каждые 3 часа. Задавая то или иное время доращивания, можно получать сферические микрочастицы любого размера от 100 до 400 нм. При диаметре частиц свыше 200 нм его стандартное отклонение не превышает 4%. Получаемые в результате процесса коллоидные растворы микрочастиц SiO₂ могут быть непосредственно использованы для выращивания пленок коллоидных кристаллов.

Пленки коллоидных кристаллов разной толщины (начиная с монослойных) и с разным периодом структуры были получены методом вертикального осаждения. В их спектрах пропускания наблюдались глубокие провалы, связанные с фотонной стоп-зоной. Положение минимумов пропускания хорошо согласуется с модифицированным законом Брэгга-Вульфа.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 13-03-91151-ГФЕН_а.

Литература

1. *Stöber W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62-69.*
2. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. P. 95-106.*
3. *Giesche H. // J. European Ceram. Soc. 1994. V. 14. P.205-214.*

Хроматографическое разделение смеси модельных аналитов и их определение методом поверхностно – усиленной рамановской спектроскопии

Белич Николай Андреевич

Студент

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

E-mail: nicolaynin@gmail.com

Рамановская спектроскопия является распространенным методом исследования строения веществ и их идентификации. Существует ряд усовершенствованных типов Рамановской спектроскопии, в частности, поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия. В последние годы показано, что данный метод позволяет добиться уникальной чувствительности измерений и детектировать даже единичные молекулы аналита. Усиление достигается за счет эффекта гигантского комбинационного рассеяния света на молекулах аналита, находящихся вблизи наночастиц металла (Ag, Au и др.). В большинстве реальных задач образцы имеют сложный состав, что может значительно усложнить определение целевых соединений в низких концентрациях, следовательно, встает вопрос о предварительном разделении смеси исследуемых веществ. Простым экспрессным методом разделения смеси веществ в данном случае может выступать тонкослойная хроматография.

В нашей работе для хроматографического разделения смеси органических красителей использовались хроматографические пластины Silufol, на которых предварительно были созданы покрытия на основе коллоидного серебра методами термического разложения аэрозоля аммиаката серебра и магнетронного напыления. Разделение смеси красителей (родамин 6G, уранин, метиленовый синий) проводилось в вертикальной колонке, в качестве оптимального элюента был выбран этиловый спирт. Рамановская спектроскопия проводилась на спектрометре Renishaw InVia с использованием лазеров 785, 633 и 514 нм.

Протон-проводящие композитные материалы

Белова Ксения Геннадьевна

Аспирант

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Институт естественных наук, департамент «Химический факультет»,*

Екатеринбург, Россия

E-mail: belova_usu@mail.ru

Твердые электролиты с перовскитоподобной структурой – это материалы с высокой кислород-ионной и протонной проводимостью способные решить ряд проблем электрохимии, таких как создание топливных элементов, ион-проводящих мембран, а также эффективных газовых сенсоров. Повышение транспортных характеристик такого рода материалов долгие годы ведется за счет образования твердых растворов на основе перспективных и хорошо изученных материалов, однако, не проявляющих высоких транспортных характеристик. Примером таких перспективных соединений служит индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, достигающий высоких значений проводимости при температурах выше 930°C . В нашей работе была предпринята попытка замещения части атомов индия на атомы тантала.

В ходе исследований квазибинарного разреза $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ установлено, что не происходит образования твердых растворов $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$ при замещении индия на тантал, однако образуется композит «сложный оксид - сложный оксид».

Фаза $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ характеризуется кубической структурой двойного перовскита (пр. гр. *Fm3m*) с параметром решетки $a=8.279 \text{ \AA}$, а также значительно более низкими показателями проводимости во всем интервале температур (по сравнению с индатом бария). Однако, образующиеся композиты достигают показателей проводимости сравнимых с проводимостью церата бария допированного оксидом иттрия.

По данным ИК- и масс-спектроскопии установлено, что образцы во влажной атмосфере способны к поглощению воды из газовой фазы, при этом максимальная степень гидратации с увеличением параметра x закономерно уменьшается.

Была исследована проводимость данных систем в широком температурном интервале ($300-900^\circ\text{C}$) при варьировании $p\text{H}_2\text{O}$ и давлений кислорода. Системы обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости. Во влажной атмосфере растет доля ионного переноса за счет появления протонной составляющей проводимости.

Концентрационная зависимость электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ носит немонотонный характер: при малых значениях x электропроводность существенно возрастает и на 2-3 порядка превышает значения, полученные для фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ ($x = 0.2, 0.3$); при более высоких значениях x , когда растет содержание фазы $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$, электропроводность падает. Подобное поведение наблюдается как в сухой, так и во влажной атмосферах.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

Исследование механизмов газопереноса в мембранах анодного оксида алюминия

Берекчиян Михаил Вартанович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: mikhail.berekchiyan@yandex.ru

Как известно, попутный нефтяной газ содержит значительную долю углеводородов с длиной цепи C_3 и больше, которые конденсируются при относительно низких давлениях. Поэтому прежде чем подать такой газ в трубопроводную систему, необходимо понизить его точку росы, удалив конденсирующиеся компоненты. Для решения этой проблемы удобно применять мембраны, позволяющие разделять газы методом капиллярной конденсации. Согласно уравнению Томпсона-Кельвина, в пористых средах давление конденсации газа снижается относительно давления конденсации на плоской поверхности. При этом конденсирующиеся газы блокируют поры для неконденсирующихся компонентов попутного нефтяного газа, что позволяет провести его фракционирование. Данный способ уже исследован на примере мембран из стекла Vycor. Однако для реализации этих целей более подходящими выглядят мембраны анодного оксида алюминия, обладающие целым рядом уникальных свойств, таких как возможность контролировать параметры структуры в зависимости от условий анодирования, низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размеру и, значит, возможность контролировать давление начала конденсации.

В связи с этим целью данной работы было изучение возможности разделения постоянных и конденсирующихся газов с использованием капиллярной конденсации в мембранах анодного оксида алюминия.

В рамках данной работы мембраны синтезировали окислением металлического алюминия в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре 1–2°C и напряжениях 40В и 120В. После анодирования проводили удаление металлической подложки в растворе 0,5М $CuCl_2$ и 5% HCl . Для удаления барьерного слоя использовалась методика химического травления в растворе 15 масс. % H_3PO_4 с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Зависимость диаметра пор от продолжительности травления изучили на примере мембран, синтезированных при 120В. Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии. Газопроницаемость образцов измерена по постоянным (He , Ar , CO_2) и конденсирующимся ($i-C_4H_{10}$) газам.

Для мембран, синтезированных при 40В и 120В определили давление начала конденсации изобутана: 3,41 атм (для 40В) и 3,49 атм (для 120В). Установили, что газопроницаемость постоянных газов в случае мембран, полученных при 40В, не зависит от приложенного давления и обратно пропорциональна корню из молекулярной массы газа, то есть реализуется механизм диффузии Кнудсена. В то же время, газопроницаемость мембран, синтезированных при 120В, линейно зависит от приложенного давления, то есть оказывается существенным вклад поверхностной диффузии и вязкого потока: $F = a + b \cdot P_m$, где P_m – среднее давление. Исходя из того, что для аргона не характерна адсорбция, рассчитали вклад каждого из механизмов для углекислого газа: кнудсеновский поток – 67,7%, вязкий поток – 16,3% и адсорбция – 16%.

Таким образом, в рамках данной работы исследована газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия. Установлена зависимость газопроницаемости от приложенного давления для конденсирующихся и постоянных газов. Определено давление начала конденсации изобутана в случае мембран, полученных при напряжении анодирования 40В и 120В. Рассчитанный по уравнению Кельвина согласно результатам капиллярной конденсации $i-C_4H_{10}$ диаметр пор совпадает со значением, полученным методом РЭМ.

**Повышение эффективности осаждения тонких пленок
YBa₂Cu₃O₇ на длинномерных подложках
Бикмухаметов Ильяс Ильдарович**

Магистрант

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

E-mail: my_mail.91@mail.ru

В настоящее время высокотемпературные сверхпроводники представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с технической точки зрения, так как могут использоваться для создания кабелей линий электропередач, генераторов, электромагнитов, в медицине и для других целей. Одним из наиболее перспективных направлений является осаждение текстурированных тонких пленок ВТСП состава YBa₂Cu₃O_{7-x} на поликристаллическую металлическую подложку. Обеспечение эпитаксиального роста пленки на такой подложке является сложной задачей, требующей подбора целого ряда параметров: парциального давления кислорода, температуры осаждения/окисления и др. При этом факторы, повышающие эффективность процесса осаждения (увеличение скорости роста пленки и уменьшение расхода прекурсоров), подразумевают ухудшение качества получаемого материала: появление примесных ориентаций, неоднородности состава и морфологии.

В данной работе проведена оптимизация условий осаждения тонких пленок состава YBa₂Cu₃O_{7-x} методом МОСVD. Для нахождения оптимальной температуры осаждения были получены пленки ВТСП на подложке производства «SuNAM» состава Hastelloy/Al₂O₃/Y₂O₃/IBAD-MgO/epi-MgO/LaMnO₃ с динамическим изменением температуры в зоне осаждения. Полученные образцы аттестованы рядом рентгеновских методов (РФА, φ- и ω-сканирование), методами электронной микроскопии, а также проведены измерения сверхпроводящих свойств. Также была исследована зависимость критического тока в пленках от температуры осаждения.

По результатам измерений установлено, что оптимальная температура осаждения составила 990° С, эта температура соответствует осаждению пленок с наибольшими значениями критического тока, который составил около 100 А при толщине 900 нм. Полученные пленки имеют острую биаксиальную текстуру и не содержат макроскопических дефектов роста (примесных фаз, зерен примесной ориентации).

**Самоорганизующиеся нанокристаллические пленки CeO_{2-x} ,
полученные при помощи электронного испарения в вакууме**

Богинская Ирина Анатольевна

Аспирант

Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, Москва

E-mail: nanocom@yandex.ru

Оксиды церия используют в электрокатализе, оптических и электрофизических приложениях. Сложная диаграмма состояния бинарной системы Ce-O содержит большое количество равновесных кристаллических фаз; для наночастиц оксидов церия характерно нестехиометрическое соотношение РЗЭ и кислорода. Кристаллическая структура и состояния поверхности определяют практическое применение материалов на основе оксида церия. Представляет интерес получение нанокристаллических пленок CeO_{2-x} со сложной самоорганизующейся топологией поверхности и специфическим соотношением катионов Ce^{3+} и Ce^{4+} .

Пленки CeO_2 толщиной $h = 0,2 \div 2,8$ мкм были получены при помощи электронно-лучевого испарения прессованного CeO_2 (чистота 99,95) в вакууме ($p = 10^{-5}$ мм рт. ст., комнатная температура подложки) на керамическую подложку со слоем Al ($h = 350$ нм). Контроль толщины осуществляли по времени нанесения; параметры нанесения пленок были неизменны.

Полученные пленки можно разделить на два типа. Пленки с $h \leq 0,7$ мкм обладают «островковой» структурой, расстояние между островками увеличивается от 0,1 до 0,5 мкм при росте толщины пленки от 0,2 мкм до 0,7 мкм при планарном размере островка 3-5 мкм. Островки обладают правильной геометрической формой, что позволяет предположить образование данной структуры как результат растрескивания пленки CeO_{2-x} по напряжениям кристаллической структуры. При толщине $h = 0,8-2,8$ мкм пленки обладают сплошной структурой; поверхность пленок покрыта трещинами. Ширина трещин составляет 6-10 нм для всех пленок данной группы. При помощи локального рентгеноспектрального анализа (EDX) обнаружено увеличение атомной доли кислорода (от 75,5 до 75,7 ат. % O для $h = 1,6$ и 2,0 мкм соответственно) по отношению к РЗЭ в приповерхностном слое пленок. Увеличение толщины пленки CeO_{2-x} от $h = 0,8$ до 2,8 мкм приводит к увеличению шероховатости поверхности (среднеквадратичная шероховатость увеличивается от $R_q = 12$ нм до 50 нм; средняя высота выступа поверхности увеличивается от $R_c = 60$ до 130 нм; данные АСМ). Поверхность пленки содержит выступы, образующие сетчатую структуру. Выступы расположены по краям трещин, обнаруженных при помощи электронной микроскопии. Поверхность пленки составлена круглыми образованиями размером от 0,3 до 1,0 мкм, которые также имеют сложную структуру. При помощи картирования спектров комбинационного рассеяния обнаружена микронеоднородность пленок. Основной объем пленки представлен нанокристаллическим CeO_{2-x} (широкая полоса в спектре КР при $\nu = 465 \text{ см}^{-1}$, $FWHM = 50 \text{ см}^{-1}$). Дополнительно в структуре пленки присутствуют области со средним размером 1-3 мкм, которые содержат крупнокристаллические образования CeO_2 (узкая интенсивная полоса при $\nu = 469 \text{ см}^{-1}$, $FWHM = 25 \text{ см}^{-1}$). Пленки с большей толщиной содержат большее количество участков, соответствующих CeO_2 . Воздействие лазерного излучения приводит к рекристаллизации пленок CeO_{2-x} и увеличению количества участков, соответствующих CeO_2 . Дифрактограммы пленок содержат существенно уширенные рефлексы CeO_2 ; другие кристаллические фазы рентгеновской дифракции не обнаружены. Изменение толщины пленок CeO_{2-x} при росте из паровой фазы в контролируемых условиях в вакууме приводит к воспроизводимому изменению микроструктуры и влияет на стехиометрию и состояние поверхности оксида. Обнаруженное явление актуально для разработки современных электрокатализаторов и для создания новых метаматериалов для наноплазмоники.

К вопросу о выборе структурообразующих факторов при получении геополимерного газобетона

Бондарева Е.Н., Кожухова Н.И.

Студент, ведущий инженер

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

E-mail: zaya_595@mail.ru

Высокая теплоизолирующая способность, малая средняя плотность и достаточно высокая механическая прочность делают ячеистый бетон эффективным материалом при использовании его как в малоэтажном, так и в высотном строительстве, в основном в качестве ограждающих конструкций. Ячеистые бетоны как на основе традиционных вяжущих, так и с использованием новых бесцементных, не менее эффективных аналогов [1] все активнее внедряются в практику строительства. По своим экологическим свойствам ячеистый бетон приближается к дереву, так как «дышит», регулируя влажность в помещении.

Однако, с учетом малой изученности неклассических вяжущих, возникают вопросы при получении ячеистых материалов на их основе, связанных с необходимостью выявления и подбора основных параметров, доминирующим образом влияющих на формирование структуры и физико-механических характеристик [2].

К таким вяжущим «нового поколения» следует отнести геополимеры, которые играют особую роль в строительном материаловедении за счет преимуществ в ряде технологических, а также эксплуатационных показателей.

В данной работе были изучены физико-механические показатели ячеистого бетона на основе геополимерного перлитового вяжущего при изменении условий их термической обработки (ТО). Также исследовано влияние количества алюминиевой пудры в составе геополимерного вяжущего на формирование структуры ячеистого камня.

В состав геополимерного вяжущего для создания ячеистой смеси вводилась алюминиевая пудра в количествах 0,05%, 0,1%, 0,15% от содержания сухого компонента. Отформованные образцы подвергались тепловой обработке при температурах 40°C, 70°C, 80°C. В ходе испытаний были выявлены зависимости, представленные на рисунке 1.

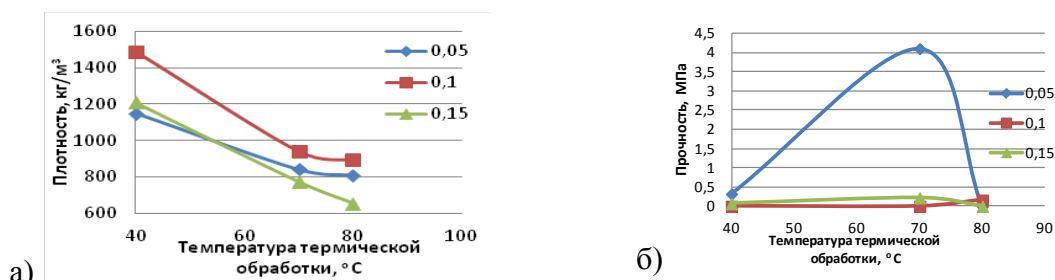


Рисунок 1 – Влияние ТО и содержания газообразователя на свойства бетона

На основании полученных зависимостей следует отметить, что получение оптимальной структуры ячеистого камня обеспечивается при содержании алюминиевой пудры в количестве 0,05% и условиях ТО при 70°C.

**Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации МК-6170.2013.8.*

Литература

1. Павленко, Н.В. Модифицированное вяжущее с использованием нанокристаллических компонентов для ячеистых композитов / Н.В. Павленко, А.Б. Бухало, В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, А.В. Сумин // Строительные материалы. – М: ООО РИФ "СТРОЙМАТЕРИАЛЫ". – 2013. – № 2. – С. 20–23.
2. Войтович Е.В. Концепция контроля качества алюмосиликатных вяжущих негидратационного твердения / Е.В. Войтович, Н.И. Кожухова, И.В. Жерновский, А.В. Череватова, Д.Д. Нецвет // Строительные материалы. – 2013. – № 11 – С. 68–70.

Синтез теллурида $Ni_{1.5}Te$ и поиск твердых растворов на его основе

Брусинский Никита Андреевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: brusinskiy95@mail.ru

Открытие среднетемпературной сверхпроводимости у слоистых халькогенидов и пниктидов железа [1] вызвало очередную волну исследований родственных систем. Хотя впервые сверхпроводимость была обнаружена у аналогичных соединений никеля [2], они исследованы недостаточно, поскольку температура сверхпроводящего перехода пока что не превышает 10 К. Теллурид никеля $Ni_{1.5}Te$, аналогично теллуриду железа $Fe_{1.1}Te$ (матрица для создания сверхпроводников типа $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Ch_x$, $Ch = S, Se$), кристаллизуется в дефектной структуре Cu_2Sb и с этой точки зрения также интересен как потенциальный сверхпроводник (его свойства изучены только выше 100 К [3]). Примечательно, что крайне незначительное изменение состава от $Ni_{1.5}Te$ до $Ni_{1.44}Te$ приводит к изменению кристаллической структуры [3, 4], и вопрос о взаимоотношении этих кристаллических форм (индивидуальные соединения или полиморфные формы) остается открытым. Возможность образования твердых растворов (т.е. гетеровалентного легирования) на основе $Ni_{1.5}Te$ также практически не изучена. Цель настоящей работы – уточнение фазовых отношений в системе $Ni - Te$ в области 60 ат. % Ni , а также получение твердых растворов на основе $Ni_{1.5}Te$ для исследования их магнитных и транспортных свойств.

Образцы получали прямым синтезом из элементов при $580^\circ C$ в вакуумированных кварцевых ампулах, защищенных слоем пиролитического графита.

Найдено, что при $580^\circ C$ соединения $Ni_{1.5}Te$ и $Ni_{1.44}Te$ сосуществуют. При замещении никеля его ближайшими соседями (Co, Fe), а теллура - сурьмой наблюдается структура $Ni_{1.44}Te$ при соотношении катионов и анионов 3:2. Попытки замещения никеля на платину, теллура на мышьяк или серу приводят к соединениям с другими соотношениями элементов.

Максимальная степень замещения никеля в соединениях Ni_3Te_2 и Ni_3TeSe , по всей видимости, наблюдается для кобальта (до $1/3$ атомов Ni), при этом в первом случае наблюдается упорядоченная структура типа $Ni_{1.44}Te$, во втором – неупорядоченная типа Ni_3TeSe .

Литература

1. Clarke S. J., Adamson P., Herkelrath S.J.C., Rutt O.J., Parker D.R., Pitcher M.J., Smura C.F. // *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8473-.
2. Tegel M., Bichler D., Johrendt D. // *Solid State Sci.* 2008, 10, p. 193-197.
3. Barstad J., Grønvold F., Røst E., Vestersjø E. // *Acta Chem. Scand.* 1966, 20, p. 2865-2879.
4. Gulay L.D., Olekseyuk I.D. // *J. Alloys Compd.* 2004, 376, p. 131–138.

Синтез и исследование $\text{Lu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$

Бурунова Наталья Алексеевна

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах

E-mail: Natalja4@yandex.ru

В последние десятилетия мировое сообщество уделяет большое внимание разработке и исследованию материалов, сочетающих в себе несколько функциональных свойств. Первостепенная роль отводится магнитоэлектрическим материалам (*мультиферроикам*), сочетающих в себе одновременно два типа упорядочения – магнитное и сегнетоэлектрическое, между которыми существует эффект взаимовлияния (магнитоэлектрический эффект). К числу таких материалов относится феррит лютеция $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$. Однако относительно высокие диэлектрические потери $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ ограничивают применение данного материала. Одним из направлений решения данной проблемы является допирование $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ переходным металлом, например Mn^{2+} .

Для выявления особенностей тонкопленочного состояния фаз $\text{Lu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_{4+d}$ по сравнению с объемным в работе запланировано тщательное исследование структуры и свойств керамических образцов $\text{Lu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_{4+d}$. $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ термодинамически устойчив лишь в узком интервале парциальных давлений кислорода $p\text{O}_2$, значения которых в данной работе планируется задавать при помощи фазовых смесей (геттеров) в системе Lu-Fe-O [1], которые представляют собой невариантные фазовые ансамбли с фиксированным $p\text{O}_2$ при заданной температуре. Было показано образование фазы $\text{Lu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_{4+d}$ в присутствии геттера $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Увеличение содержания марганца главным образом сказывается на параметре c элементарной ячейки. Для синтезированного таким методом $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ методом церий-метрического титрования определен индекс $d=0.005(3)$. Для изучения степени окисления марганца в синтезированных соединениях применен метод РФЭС. Для всех синтезированных образцов проведены исследования спектров комбинационного рассеяния и магнитных свойств.

В работе впервые предпринята попытка изотопного замещения кислорода в керамических образцах $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$, что само по себе является уникальной задачей, т.к. такого рода замещения проводят традиционно в окислительных условиях при $p\text{O}_2=1$ атм, тогда как фаза $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ устойчива лишь в очень узком диапазоне низких значений $p\text{O}_2$. Для проведения изотопного обмена прекурсорная таблетка с содержанием $\text{Lu}/\text{Fe}=1/2$ предварительно подвергалась изотопному обмену (^{16}O) на (^{18}O) , затем восстанавливалась с геттером Fe/FeO , и окончательно тонко окислялась с изотоп-замещенным геттером $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. На каждом этапе получения фазы $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ проводилось исследование образцов методами РФА и спектроскопии КР (с помощью которого подтверждалось наличие изотопных различий в образцах). Для полученных образцов проведены магнитные измерения.

Для синтеза тонкопленочных образцов был выбран метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Синтез тонких пленок проводился в два этапа: на первом этапе происходило осаждение пленок с соотношением $\text{Fe}:\text{Lu} = 2:1$ при температуре 600°C . В ходе второго этапа, полученные пленки отжигали при $T=800-900^\circ\text{C}$ в условиях термодинамической стабильности $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$, $p\text{O}_2$ задавали геттером Fe/FeO ($T=900^\circ\text{C}$). Благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, удалось получить тонкие пленки состава $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+d}$ на подложке $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111), что было установлено методом рентгенофазового анализа.

Литература

1. T. Sekine, T. Katsura, Phase Equilibria in the System $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Lu}_2\text{O}_3$ at 1200°C , Journal of solid state chemistry, 1976, 17, 49-54.

Влияние борсодержащего сырья на структуру и свойства пеностеклокристаллических теплоизоляционных материалов.

Вайсера Сергей Сергеевич

Аспирант

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова, институт информационных технологий и управляющих систем, Белгород, Россия

E-mail: vaisera_sergei@mail.ru

Эффективность применения теплоизоляционных материалов и их свойства оцениваются по следующим критериям: энерго- и ресурсосбережение; физико-химические свойства; экологическая безопасность; безопасность жизнедеятельности; долговечность; себестоимость производства [1].

Установлено, что по комплексу перечисленных показателей пеностекло является наиболее перспективным теплоизоляционным материалом [2]. Использование пеностекла — это экономия в затратах на теплоизоляцию, снижение затрат на монтажные работы, увеличение полезного объема помещения, снижение нагрузок на фундамент и несущие конструкции, повышение безопасности жилья, а, значит, и спроса на него.

Целью работы является исследование влияния борсодержащего сырья на основные технологические этапы производства теплоизоляционного пеностекла [3].

Задачи:

- Определение минералогического состава сырья (колеманита и улексита).
- Разработка составов шихт для варки экспериментальных стекол на основе борсодержащих продуктов (для производства пеностекла).
- Исследование реологических свойств стекол.
- Разработка температурно-временного режима вспенивания пеностекла.
- Получение образцов пеностекла и отработка технологических режимов вспенивания и отжига пеностекла.
- Исследование свойств, полученных образцов пеностекла.

Результаты эксперимента: Спроектированы модельные (экспериментальные) составы. Определено снижение характеристических температур, соответствующих реперным точкам логарифма вязкости, который определяет интервал вспенивания и фиксации формы пеностекла. Разработан скорректированный температурно-временной режим вспенивания образцов пеностекла на основе улексита и колеманита. Определена зависимость температуры вспенивания образцов от содержания оксида бора в составе стеклопорошка для вспенивания (снижение 5 °С на 1 мас.% оксида бора). Свойства теплоизоляционного пеностекла с борсодержащими компонентами (улекситом и колеманитом) не уступают параметрам образцов заводов, производителей пеностекла, а по прочностным характеристикам даже 0,1-0,3 МПа превосходят их.

Работа выполнена в рамках гранта «Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 годы» (# Б-11/13 от 10.04.13)

Литература

1. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю.П. Горлов. – М.: Высшая школа, 1989. – 383с.
2. Пучка О.В. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал // О.В. Пучка, Н.И. Минько, Е.И. Евтушенко, В.М. Нарцев // Фундаментальные исследования. – 2013. - №6 (часть 4), С.849-854.
3. Пучка О.В. Совершенствование методов подготовки компонентов пенообразующей смеси для повышения качества пеностекла / О.В. Пучка, С.С. Вайсера, С.В. Сергеев // Сб. докл. V Междунар. науч.-техн. Интернет- конференции «Актуальные проблемы менеджмента качества и сертификации». – Белгород: БГТУ, 2013. – С. 136-139.

Исследование структуры терморасширенного графита и его влияния на свойства политетрафторэтилена

Васильева Федора Дмитриевна

Магистрант

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

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: Dorush21@mail.ru

Целью работы было исследование свойств и структуры терморасширенного графита (ТРГ), полученного методом Хаммерса, и его модифицирующего влияния на свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Подготовка пробы терморасширенного графита проводилась путем интеркалирования очищенного графита фирмы "Aldrich" (США) модифицированным методом Хаммерса. Метод заключается в окислении кристаллического графита с внедрением молекул и ионов серной кислоты между слоями кристаллической решетки графита в присутствии перманганата калия [1].

Освоена технология получения терморасширенного графита. Исследование структурных свойств полученного терморасширенного графита проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ, рентгеноструктурного анализа (РСА) и комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах КРС терморасширенного графита в основном выявлены две линии КРС – G (1575 cm^{-1}) и 2D (2720 cm^{-1}). Наличие линии 2D характерно для графита с высокой степенью порядка. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в терморасширенном графите имеются области с практически идеальной структурой кристаллического графита [2].

В работе исследованы физико-механические и триботехнические свойства композитов на основе ПТФЭ и терморасширенного графита. Анализ характеристик композитов показывает, что при введении в ПТФЭ уже 0,1мас.% ТРГ происходит некоторое увеличение значений деформационно-прочностных свойств и износостойкости композитов по сравнению со свойствами исходного ПТФЭ.

Результаты ИК- спектров ПКМ показали, что в процессе трения происходит термодеструкция макромолекул ПТФЭ с образованием разветвленных макромолекул с двойными связями в концевых группах [3].

Для создания полимерных композитов триботехнического назначения показана эффективность использования терморасширенного графита в качестве модификатора полимерной матрицы.

Литература

1. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of graphite oxide. J. Am. Chem. Soc. 80, 1339 (1958).
2. Афанасов И.М. Особенности электрохимически окисленного графита и материалов на его основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 2009. С. 6-8.
3. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Российский химический журнал. Т. LII, №3, 2008. С.139-146.

Core/shell наночастицы NMC/C как катодный материал для литий-ионных аккумуляторов

Воронов Всеволод Андреевич

Аспирант

Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

E-mail: voronovvs89@gmail.com

В течение последних десятилетий, в связи с более высокими электрохимическими характеристиками по сравнению с другими типами аккумуляторов, литий-ионные аккумуляторы преобладали в портативных устройствах. В настоящее время данные системы требуются не только для применения в мобильных телефонах, ноутбуках и другой портативной технике, но также для гибридных и электрических транспортных средств и для других перспективных направлений.

В последнее время активно исследуются материалы со слоистыми структурами на основе $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ [1, 2, 3], которые обладают потенциально более высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный LiCoO_2 . Тем не менее, на сегодняшний день, электропроводность, стабильность при циклировании и реальная емкость являются важнейшими факторами и должны быть улучшены для удовлетворения постоянно растущих требований к накопителям энергии.

Существует множество методов получения данных электроактивных материалов: твердофазный, микроволновой, соосаждение гидроксидов или нерастворимых солей, криохимический [4] и другие, но они обладают недостатками: длительный процесс синтеза, высокая температурная обработка ($900 - 1200^\circ\text{C}$), недостаточная гомогенизация, большой размер частиц ($0,3 - 20\mu\text{m}$), низкая электропроводность и энергоёмкость.

В данной работе предложен новый метод получения катодных наноматериалов NMC/C, в которых оксиды металлов находятся в виде core/shell (ядро-оболочка) наночастиц ($<100\text{nm}$), где оболочкой служит слой углерод, что обеспечивает повышение электропроводности и стабильности электродного материала. Благодаря просвечивающей электронной микроскопии установлено, что толщина углеродного слоя не превышала 5 нм.

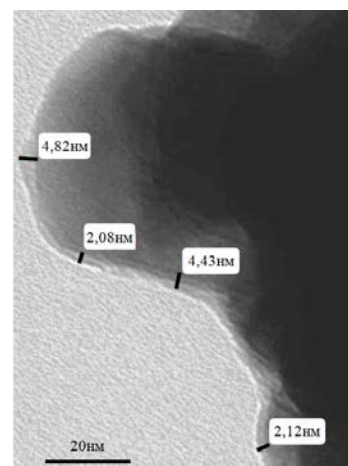


Рис. 1.

Микрофотография LNMCO/C (ПЭМ)

Литература

1. N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugere Layered $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries (J. Electrochem. Soc.) 153 A 261 (2006).
2. Y.M. Todorov, K. Numata Effects of the $\text{Li}:(\text{Mn} + \text{Co} + \text{Ni})$ molar ratio on the electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material (Electrochim. Acta) 50 495 (2004).
3. M.M. Thackeray, S.H. Kang, C.S. Johnson Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) for lithium batteries (Electrochemistry Com) 8 1531–1538 (2006).
4. F. Cheng, Y. Xin, J. Chen Enhanced electrochemical performances of 5 V spinel $\text{LiMn}_{1.58}\text{Ni}_{0.42}\text{O}_4$ cathode materials by coating with LiAlO_2 (J. Materials Chem.) V 1 5301-5308 (2013).

Реакции супероксид-аниона в условиях разряда литий-воздушного аккумулятора

Гавриков Александр Владимирович

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: gavrikovalexandr@gmail.com

В настоящее время к разработке литий-воздушных аккумуляторов (ЛВА) привлекается все больше и больше внимания во всем мире, что связано с их рекордно высокой теоретической удельной емкостью и перспективой их использования в качестве источников тока для электротранспорта. В процессе разряда таких аккумуляторов на катоде происходит восстановление молекулярного кислорода с образованием твердого продукта – пероксида лития. На данный момент наиболее перспективным катодным материалом для ЛВА является углерод, как коммерчески доступный и обладающий высокой каталитической активностью наряду с низким удельным весом. Было показано, что с использованием углеродных материалов в качестве катода ЛВА можно достичь удельной емкости до 16 Ач/г [1]. Тем не менее, коммерческой реализации таких аккумуляторов препятствует существенное падение емкости при перезаряде, связанное с деградацией углеродного электрода.

Было показано, что в ходе разряда ЛВА в апротонных растворителях происходит одноэлектронное восстановление молекулярного кислорода до супероксид-аниона, который взаимодействует с углеродным катодом с образованием карбоната лития, приводя к его деградации [2]. Ранее было высказано предположение, что в апротонных растворителях в присутствии ионов лития образуется нестабильная ионная пара $O_2^-Li^+$, обладающая высокой реакционной способностью [3]. Однако, исследование поверхности катодов после разряда ЛВА методом спектроскопии КР показало возможность существования супероксида лития среди твердых продуктов разряда в некоторых апротонных электролитах. Таким образом, один из возможных путей решения проблемы перезаряда ЛВА заключается в подборе электролита, способного влиять на устойчивость супероксида лития и подавлять его взаимодействие с углеродным электродом.

Целью данной работы является определение условий, способствующих подавлению образования карбоната лития при разряде ЛВА с углеродным катодом. В работе методами РФА, ЭПР и спектроскопии КР было показано наличие супероксида лития среди продуктов, полученных в ходе разряда ЛВА, а также химически в результате взаимодействия супероксида калия с растворами солей лития в ДМСО. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворах $LiClO_4$ и $TBAClO_4$ в ДМСО было показано, что в ходе разряда ЛВА супероксид-анион может претерпевать дальнейшее электрохимическое восстановление. Построение вольтамперограмм в тафельских координатах позволило оценить константы скорости восстановления молекулярного кислорода и супероксид-аниона на стеклоуглеродном электроде в ДМСО с различными фоновыми электролитами. Показано, что способность фонового электролита сольватировать супероксид-анион оказывает заметное влияние как на скорость реакции его образования, так и на скорость его дальнейшего восстановления.

Литература

1. J. Xiao, D. Mei, X Li. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium–Air Battery Electrode, *Nano Letters* 2011 11 5071–5078
2. Daniil M. Itkis, Dmitry A. Semenenko, Elmar Yu. Kataev, Alina I. Belova. Reactivity of Carbon in Lithium–Oxygen Battery Positive Electrodes, *Nano Letters* 2013 13 4697–4701
3. Cormac O. Laroire, Sanjeev Mukerjee, K.M. Abrahaam. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery, *J. Phys. Chem. C* 2010 114 (19) 9178–9186

Исследование структуры модифицированных полимерных композитов на основе СВМПЭ

Гаврильева Алина Алексеевна

Аспирант

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
институт естественных наук, Якутск, Россия*

E-mail: enslaver_alina@mail.ru

Одним из самых эффективных способов повышения эксплуатационных характеристик полимеров, используемых в различных областях промышленности и приборостроения, является наполнение размерными частицами. Но при этом, полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиолефинов, которые в основном представляют собой неполярные или слабополярные полимеры, не обладают такими триботехническими свойствами как материалы на основе полярных полимеров. Прежде всего, это обусловлено тем, что процесс получения наполненных полимерных композиций связан с совмещением твердой гидрофильной дисперсной фазы с полимерной матрицей, представляющий собой гидрофильную низкоэнергетическую систему, вследствие чего сложно обеспечить высокий уровень совмещения полимера и наполнителя. Реализация свойств полимерной матрицы и наполнителей в композиционных материалах на основе полимеров возможна только при наличии оптимальной адгезии на границе раздела компонентов. Этим обусловлен интерес к способам повышения уровня адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель и определение способов ее регулирования, которые могли бы обеспечить максимально прочную связь, что является важнейшим условием для решения задачи создания композитов с заданными свойствами.

Целью данной работы является разработка композиционных материалов с улучшенными триботехническими характеристиками на основе СВМПЭ с применением природных наполнителей и установление взаимосвязи полученных изменений со структурой данных ПКМ.

Объектами исследования являлись сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки Ticona GUR 4120, природный цеолит месторождения Республики Саха (Якутия) (с. Кемпендяй) и натуральное базальтовое волокно.

Физико-механические и триботехнические характеристики композитов, полученных введением природных наполнителей, были исследованы по стандартной методике согласно ГОСТ 11262-80 и 11629-75. Композиты получали методом горячего прессования.

Наличие изменений на надмолекулярном уровне при введении в ПКМ наполнителей исследовано методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопией, микросъемкой просвечивающим электронным микроскопом и сканирующим электронным микроскопом.

Для создания полимерных композитов триботехнического назначения показана эффективность и перспективность использования природных наполнителей в качестве структурирующих частиц на ПКМ. Разработанные композиты характеризуются более высокими физико-механическими и триботехническими свойствами. Образцы с оптимальными деформационно-прочностными и антифрикционными характеристиками обладают наиболее упорядоченной надмолекулярной структурой без видимых дефектов.

Выражаю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю, д.т.н., профессору Охлопковой Айталине Алексеевне.

Кавитационное восстановление механически поврежденной поверхности поливинилхлоридных материалов в коллоидном растворе графита

Гаврилюк Евгений Олегович

Студент

Ровенский государственный гуманитарный университет,

физико-технологический факультет, Ровно, Украина

E-mail: evgenko93@mail.ru

Акустическая кавитация в жидкостях инициирует различные физико-химические явления: сонолюминесценцию (свечение жидкостей); химические эффекты (звукохимические реакции); эрозию твердого тела (разрушение поверхности); диспергирование (измельчение твердых частиц в жидкости), эмульгирование (смешение и гомогенизация несмешивающихся жидкостей) и т.п. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования процесса кавитации в коллоидных растворах, а также изучено влияние эффекта кавитации на механические свойства полимерных материалов.

Экспериментальная установка для получения и исследования кавитационных процессов имеет в своем составе резервуар, частично заполненный коллоидным раствором графита, и погруженный в этот раствор источник ультразвукового поля, над которым располагается жестко закрепленная в нескольких точках полимерная пленка в форме диска. Принцип работы источника ультразвукового поля основан на свойстве пьезоэлектриков преобразовывать электрические колебания в механические. На опущенные в жидкость пьезоэлектрические кристаллы подается напряжение ультразвуковой частоты, преобразуемое в механическую вибрацию. В коллоидном растворе образуются чередующиеся между собой волны повышенного и пониженного давления. В областях пониженного давления происходит вскипание раствора при комнатной температуре (так называемая кавитация). Образованные в жидкости пульсирующие пузырьки (каверны, полости) заполнены паром, газом или их смесью и направлены на поверхность полимерной пленки. В работе использовались образцы поливинилхлоридных пленок с различными искусственно созданными повреждениями (микроцарапинами). При этом площадь и объем дефектов поверхности контролировался фото- и видеосъемкой с помощью комплекса визуализации изображений и микроскопов, предназначенных для измерения геометрических и механических параметров микрообъектов. Для экспериментального исследования динамических механических свойств полимеров применили метод вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно-закрепленного стержня. Метод заключается в измерении амплитуды колебаний свободного конца вязкоупругого стержня при изменении частоты вынуждающей силы, приложенной к другому, закрепленному концу. Резонансная частота и ширина резонансной кривой позволяют определять динамический модуль Юнга E' и коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta = E''/E'$. Кроме того, можно непосредственно измерить скорость и коэффициент затухания продольных волн в исследуемом полимерном материале.

В работе изучалось влияние времени облучения и мощности кавитационного процесса на механические свойства поливинилхлоридных систем, находящихся в коллоидном растворе графита. Показано, что применение различных доз ультразвукового излучения в режиме кавитации может привести как к существенному увеличению разрушений и изнашиванию полимерного материала, так и повлиять на «залечивание» дефектных структур образцов полимера с восстановлением их первоначальных механических свойств. При этом кавитация используется для перемещения наночастиц графита из коллоидного раствора внутрь механически поврежденной поверхности образцов поливинилхлоридных материалов. Открываются перспективы создания новых способов совмещения полимеров и нанодисперсных наполнителей под действием ультразвукового поля в режиме кавитации.

**Бионаноконпозиты на основе нанокристаллической целлюлозы
и диоксида титана**

Галкина Ольга Львовна

Аспирант

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

Шведский Университет сельскохозяйственных наук, Упсала, Швеция

E-mail: olga.galkina@slu.se

В настоящее время, наноконпозитные гидрогели на основе целлюлозы представляют собой материалы нового поколения, имеющие большую перспективу практического применения в фармакологии и медицине, в тканевой инженерии, в качестве биосенсеров и элементов микрофлюидики, для микрокапсулирования и доставки лекарственных препаратов, в качестве селективно проницаемых мембран. Наноразмерный TiO_2 ввиду своих уникальных физико-химических свойств также является перспективным материалом для создания материалов биомедицинского направления. Совмещение физико-химических свойств целлюлозы со специфическими свойствами наноразмерного диоксида титана открывает безграничные возможности для создания новых высокоэффективных наноконпозитов, обладающих одновременно целым спектром функциональных свойств, и определяющих широкую сферу практического применения.

В связи с этим, настоящая работа посвящена разработке новых гибридных бионаноконпозитов на основе привитых к молекулам целлюлозы наночастиц TiO_2 и диклофенака натрия для потенциального применения в качестве новых биомедицинских материалов. Для получения нанокристаллической целлюлозы, нами был предложен новый подход, основанный на использовании медноаммиачного комплекса для перевода целлюлозы в раствор молекулярной формы с последующей регенерацией посредством кислотного гидролиза. В качестве лекарства для прививки на гибриде «диоксид титана-нанокристаллическая целлюлоза» нами был выбран диклофенак натрия, представляющий собой сильный нестероидный противовоспалительный препарат с ярко выраженными анальгезирующим и жаропонижающим свойствами. По данным РФА было установлено, что все синтезированные образцы относятся к структуре целлюлозы II и обладают высокой степенью кристалличности по сравнению с исходным хлопком. Полученные бионаноконпозиты были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

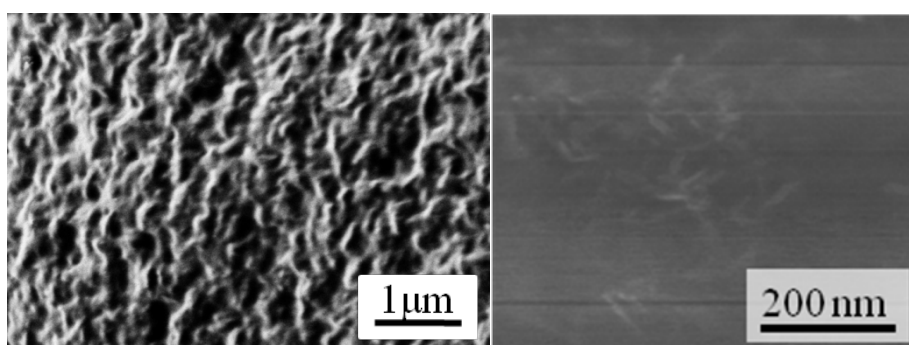


Рис.1. Снимки СЭМ синтезированной нанокристаллической целлюлозы.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям: проф., д.х.н. Агафонову А.В., проф. Кесслеру В.Г, проф. к.х.н. Сейсенбаевой Г.А.

Влияние условий синтеза на состав и кристаллизацию нанокompозитов $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ и $\text{CoTiO}_3+\text{TiO}_2$, полученных низкотемпературным золь-гель методом без последующей высокотемпературной обработки

Герасимова Татьяна Викторовна

Аспирант

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

E-mail: t_v_gerasimova@mail.ru

В последние годы проводниковые полимерные композиты вызывают значительный интерес ввиду их применения в различных электрических и электронных устройствах. Разбавленные магнитные полупроводники на основе оксида кобальта в матрице диоксида титана обладают ферромагнетизмом при комнатной температуре. Вместе с тем, основными методами получения данного материала являются физические методы, основанные на импульсном внедрении атомов кобальта в решетку диоксида титана. Среди современных методов синтеза данных материалов золь-гель метод обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокompозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золь-гель.

В представленной работе магнитные материалы $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ и $\text{CoTiO}_3+\text{TiO}_2$ в полимерной матрице (PVP) были получены различными способами. Синтез кристаллического $\text{CoTiO}_3+\text{TiO}_2$ осуществлялся в одну стадию, путем смешения двух растворов. Первый был получен в процессе пептизации оксида кобальта в сильноокислой водной среде, при перемешивании и нагревании до 70°C , а второй раствор был приготовлен смешением изопропилового спирта и изопропилата титана. Синтез систем $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ в полимерной матрице, с различной концентрацией магнитной фазы, был произведен путем взаимодействия золь-гель оксида кобальта и диоксида титана, полученных низкотемпературным золь-гель методом.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Кривые намагничивания материалов в виде пленок были получены с помощью вибрационного магнетометра при комнатной температуре. Измерения были проведены в Воронежском государственном университете. Измерены эффекты влияния магнитного поля на электропроводность системы $\text{CoO}+\text{TiO}_2$ в полимерной матрице.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований №8 Президиума РАН по направлению: «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Модификация поверхности методом самоорганизации для нанесения активного слоя органических полевых транзисторов

Глушкова Анастасия Викторовна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, международный учебно-научный лазерный центр, физический факультет, Москва, Россия

E-mail: 1963481@mail.ru

Самособирающиеся монослои (ССМ) активно используют для модификации свойств поверхностей оксидов и металлов. В устройствах органической электроники ССМ часто наносят на поверхности диоксида кремния, в том числе с целью использования в качестве подзатворного диэлектрика и даже активного слоя органических полевых транзисторов. В данной работе была разработана методика получения самособирающихся моносоев нового функционального олигомера (диметил){11-[4-(трифторметил)фенил]ундецил}хлорсилана (Cl-Si-Und-Ph-CF₃). Полученные монослои были использованы для роста кристаллического слоя сопряженных тиофен-фениленовых олигомеров, обладающих высоким сродством к концевым группам на нефункционализированном конце молекул веществ, образующих монослои. Ожидается, что дальнейшая работа по улучшению качества таких кристаллических слоев позволит получить высокоупорядоченный интерфейс, способный быть основой высокоэффективных элементов органической электроники.

Установлено, что синтезированный функциональный олигомер Cl-Si-Und-Ph-CF₃ образует частично заполненный аморфный самособирающийся монослой на гидроксил-содержащей поверхности диоксида кремния. При этом процесс самосборки происходит в жидкой фазе, в растворе синтезированного олигомера в толуоле в течение времен порядка суток. Наличие и свойства ССМ устанавливались с помощью комбинации методов спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и исследования угла смачивания.

Показано, что на монослоях олигомера Cl-Si-Und-Ph-CF₃, а также коммерчески доступных соединений октадецилтрихлорсилана (OTS) и гексаметилдисилазана (HMDS), можно выращивать кристаллические слои олигофенилтиофенов. Поверхность диоксида кремния с нанесенными ССМ зарастает поликристаллическим слоем вещества, в то время как немодифицированная поверхность диоксида кремния активному росту кристаллов не способствует. В докладе будут представлены полученные результаты и перспективы роста органических полупроводящих кристаллов на самособирающихся монослоях. Полученные в данной работе структуры являются фундаментальными для дальнейшего создания органических полевых транзисторов. Высокоорганизованность исследуемых интерфейсов не только послужит основой для ключевых элементов органической электроники, но и позволит максимально упростить процесс их создания.

Влияние поверхностных слоев гетерогенных ионообменных мембран на их импеданс

Голубенко Даниил Владимирович

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический

факультет, Москва, Россия

E-mail: xrtan2009@yandex.ru

Ионообменные мембраны вошли во многие области деятельности человека. Вместе с появлением новых методов получения ионообменных мембран развиваются и методы их исследования. Так, электрохимическая импедансная спектроскопия широко используется для определения ионной проводимости всех классов ионообменных мембран. В последнее десятилетие активно развиваются работы, в которых ученые устанавливают механизмы ионного транспорта на основании формы годографов импеданса.

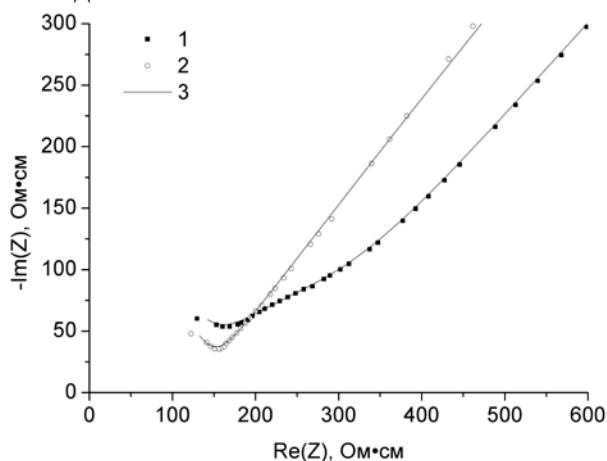


Рис. 1. Годограф гетерогенной мембраны АМЕХ до (1) и после обработки (2).
3 – аппроксимирующие зависимости

В рамках работ, посвященных гетерогенным мембранам, особое внимание ученых привлекает природа дополнительной полуокружности, возникающей на высоких частотах годографов гетерогенных мембран (рис.1). Первоначально это явление связывали с вкладом слоя воды между мембраной и электродами.

В данной работе сделана попытка описать эту полуокружность не с точки зрения водного слоя между электродом и мембраной, а с позиции структурных особенностей гетерогенных мембран. Нами проведено сравнение годографов двух гетерогенных мембран (АМЕХ, «МЕГА», Чехия и МК-40, «Щекиназот», Россия) до и после снятия поверхностного слоя с их электронными микрофотографиями. На основании полученных данных можно утверждать, что все параметры системы, которые изменяются после обработки, изменяются из-за удаления поверхностных слоев мембраны. Одним из таких параметров является мембранное сопротивление, позволяющее оценить удельное сопротивление поверхностных слоев гетерогенных мембран. Так, для мембраны МК-40 удельное сопротивление поверхностных слоев в 5 раз превышает удельное объемное сопротивление. Эта оценка хорошо согласуется с существующей концепцией определяющего влияния поверхности гетерогенных мембран на процессы ионного транспорта.

Предложенная в ходе исследований эквивалентная схема не только позволяет оценить вклад различных составляющих в процессы ионного переноса в гетерогенных мембранах и аналогичных системах, но и, например, исследовать эффективность различных методов поверхностной модификации.

Получение $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ методом кристаллизации стекол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Горбачев Евгений Андреевич

Студент

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

E-mail: basketevgeny@gmail.com

Материалы на основе гексаферритов М-типа имеют множество применений в качестве постоянных магнитов, материалов для хранения данных, а также в качестве высокочастотных устройств. Помимо этого гексаферриты стронция характеризуются высокой химической и термической стабильностью и относительной низкой стоимостью. Особый интерес представляет синтез наноразмерных частиц гексаферритов с частичным замещением ионов железа на алюминий, поскольку такие материалы могут обладать более высокой коэрцитивной силой (до 18 кЭ), по сравнению с незамещенными гексаферритами. Коэрцитивная сила таких материалов зависит от размеров частиц и от степени замещения. Поэтому основной проблемой является контроль этих характеристик в процессе синтеза. Удобным методом для получения наноразмерных частиц гексаферритов является кристаллизация оксидных стекол при термической обработке.

Целью настоящей работы является изучение процессов формирования однодоменных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием, при термической кристаллизации стекол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Были получены стекла составов (1) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}\cdot 8\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($x = 2 - 6$) и (2) $\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19}\cdot 4\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot 4\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. В качестве прекурсоров были использованы SrCO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , которые плавил при 1250°C , после чего закаливали расплав между вращающимися валками. Было показано, что использование плавного оксида бора вместо борной кислоты позволяет воспроизводимо получать стекла заданного состава. Стекла подвергали термообработке на воздухе в трубчатой печи при температуре $900 - 970^\circ\text{C}$ в течение 2 и 24 часов. После завершения процесса производили закалку на воздух.

По данным РФА, образцы серии 1 содержат только кристаллические фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. По мере увеличения содержания алюминия в образцах, на дифрактограммах появляется аморфное гало, которое свидетельствует о присутствии аморфной фазы (стекла). Это, по-видимому, связано с оплавлением образцов. Параметры элементарной ячейки гексаферрита увеличиваются с ростом содержания алюминия, что связано с падением степени замещения в гексаферрите от 1.5 до 0.5, т.е. алюминий преимущественно остается в аморфной фазе при оплавлении образцов. Это коррелирует с данными магнитных измерений. При степени замещения 1.5 коэрцитивная сила составляет 9000 Э и падает до 1700 Э. Такое сильное падение связано с сильным ростом частиц гексаферрита в присутствии жидкой фазы.

В образцах состава 2 при $750 - 970^\circ\text{C}$ кристаллизуются фазы SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Степень замещения атомов железа алюминием составляет 1.2 – 1.8. При температурах $700 - 750^\circ\text{C}$ образуются пластинчатые наночастицы гексаферрита диаметром 40 – 100 нм и толщиной менее 10 нм, коэрцитивная сила которых лежит в интервале 4000 – 6000 Э. При температурах $800 - 970^\circ\text{C}$ образуются субмикронные частицы диаметром 350 нм и толщиной 100 нм, коэрцитивная сила которых достигает рекордного значения 12500 Э.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.

Расчет константы скорости разложения силана при CVD пленок кремния на металлических подложках с буферными слоями

Горбунова Дарья Александровна

Студент

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

E-mail: spiteful.cupcake@gmail.com

Кремниевые пленки с текстурой на металлических подложках с буферными слоями представляют большой интерес. Такие подложки в сравнении с монокристаллами характеризуются меньшей стоимостью и механической прочностью. Недавние исследования [1] показали, что зависимость скорости роста пленок кремния при CVD на металлических подложках с буферными слоями имеет нелинейный характер, что привлекает особый интерес к кинетике разложения силана в условиях CVD.

В данной работе проведено установление константы скорости разложения силана при температуре, характерной для гетероэпитаксии кремния и предсказан режим протекания процесса.

Пленки кремния получены с помощью химического осаждения из газовой фазы. В этой работе использовали подложки следующей архитектуры: BaZrO₃/MgO/ Ni (Cr, W). Были проведены две серии экспериментов: в первой - осаждение проводилось при различных запирающих токах водорода; вторая серия осадений была проведена при различных токах газа-прекурсора.

Пленки анализировали методом PCMA на приборе Zeiss EVO 50 SEM с PCMA-анализатором e2v Sirius SD IXRF при ускоряющем напряжении 20кВ. Первичную обработку результатов PCMA-анализа проводили с помощью ПО IRIDIUM ULTRA v.1.4 beta 19. Дальнейшая обработка данных проводилась в Microsoft Office Excel 2007.

Полученные зависимости толщин пленок от длины реактора в первой серии экспериментов показали, что используемый реактор характеризуется теорией реактора идеального вытеснения. На основе данного вывода были проведены дальнейшие расчеты константы скорости. Расчет константы скорости проводили на основе зависимостей толщин пленок кремния от длины реактора в серии экспериментов с различными токами силана. Полученная константа скорости равна $1,1 \pm 0,2$ (1/с), что хорошо согласуется с литературными данными ($k = 0,95$ 1/с) [2]. Как показано на рис.1, полученное значение константы скорости и знание типа реактора позволяет предсказать профиль осаждения Si в установке, что позволяет получать пленки кремния с заданной толщиной.

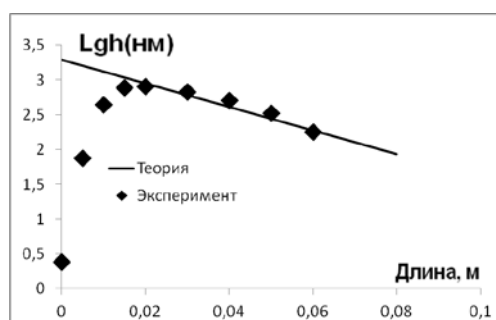


Рис.1. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных

Литература

1. М. Мойзых. Получение текстурированных пленок кремния на металлических подложках с оксидными буферными слоями методом химического осаждения из газовой фазы. Дис. канд. хим. наук, МГУ, 2013.
2. R. F. C. Farrow. The kinetics of silicon deposition on silicon by pyrolysis of silane. Mass spectrometric investigation by molecular beam sampling. Journal of the electrochemical society, 121 (1974) 899.

Структура, электрические и магнитные свойства пленок ZnO, полученных методом MOCVD на монокристаллических подложках

Гордеева Алиса Сергеевна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: alisagord617@gmail.com

Оксид цинка – недорогой, безопасный и легко обрабатываемый материал. Современные применения пленок ZnO включают в себя пьезоэлектрические датчики и преобразователи, люминофоры, катализаторы, сенсоры. Пленки ZnO, легированного трехвалентными металлами (Al, In, Ga), сочетая оптическую прозрачность и высокую проводимость, используются в материалах прозрачной электроники (экраны, прозрачные электроды). Легирование пленок оксида цинка переходными металлами (Co, Ni, Mn) может приводить к возникновению в них ферромагнетизма при комнатной температуре, что, в сочетании с высокой проводимостью, делает их перспективными материалами для спинтроники.

В последнее время стали появляться данные о наблюдении слабых ферромагнитных свойств при комнатной температуре в пленках и наноструктурах нелегированного оксида цинка, однако природа возникновения ферромагнетизма в них до сих пор неясна и остается предметом дискуссии.

Ранее, при изучении магнитных свойств нелегированных эпитаксиальных пленок ZnO на монокристаллических подложках, было установлено, что решающую роль в наличии или отсутствии ферромагнетизма в них играет структура пленок и морфология их поверхности на наноразмерном уровне. Структура эпитаксиальной пленки, в свою очередь, в значительной степени определяется структурой монокристаллической подложки.

Цель данной работы – изучить влияние структуры подложки на структуру, электрические и магнитные свойства пленок ZnO.

Задачами данной работы являлись: 1) синтез тонких пленок нелегированного ZnO методом осаждения из газовой фазы (MOCVD) на различных монокристаллических подложках, 2) исследование структуры, электрических и магнитных свойств пленок.

Синтез пленок проводили на лабораторной установке CVD с порошковым питателем. В качестве летучего прекурсора в методе MOCVD использовали порошок ацетилацетоната цинка $Zn(Asc)_2$. Осаждение пленок проводили на монокристаллические подложки гексагональной сингонии - Al_2O_3 в ориентациях (0001) и (1-102); кубической сингонии - $MgAl_2O_4$ (111) и $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111).

Ориентация пленок была исследована методом рентгеновской дифракции (включая θ - 2θ и φ -сканирование). Морфология поверхности пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. Были исследованы зависимости сопротивления пленок от температуры и получены кривые намагниченности пленок при комнатной температуре.

**Влияние нанодисперсного наполнителя на акустические свойства
поливинилхлоридных композитов**

Гошко Дмитрий Иванович

Студент

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
физико-технологический факультет, Ровно, Украина*

E-mail: Hoshko91@ukr.net

В работе представлены результаты исследований акустических свойств ПВХ-композитов с наноразмерными наполнителями (Cu) при продольной, сдвиговой, объемной деформации на частоте 0,4 МГц в широкой области температур и содержания ингредиентов. Основой для получения композитов в $T-p$ режиме служил поливинилхлорид (ПВХ) марки С-6359-М, содержащий нанодисперсные порошки меди (Cu), полученные различными методами (методом электрического взрыва проводника и электрохимическим методом). Объемное содержание наполнителя в ПВХ варьировали в диапазоне $0 < \varphi \leq 1,0$ об.%. $T-p$ режим реализовали при $T=403$ К и $P=10,0$ МПа. Исследование скорости распространения продольной (v_l) и сдвиговой (v_t) ультразвуковых волн, а также соответствующие им коэффициенты затухания (α_l , α_t) проводили на частоте 0,4 МГц с помощью экспериментальной ультразвуковой установки.

Исследование температурных зависимостей действительной и мнимой частей модулей Юнга, сдвига и объемной деформации ПВХ-систем, содержащих нанодисперсные порошки меди, показали, что для всех систем в диапазоне $298\text{ K} \leq T \leq 353\text{ K}$ наблюдается немонотонное изменение вязкоупругих свойств систем. При этом механизм деформационного процесса для модулей Юнга, сдвига, объемной деформации различен. Получены результаты экспериментальных исследований и теоретических расчетов эффективных значений модулей ПВХ-систем. Оказалось, что в случае ПВХ, содержащего нанодисперсную медь, доминирует простая кубическая упаковка ингредиента с учетом наличия межфазного слоя. Под действием ультразвукового поля при $T \geq 343\text{ K}$ и $\varphi \geq 0,1$ об.% Cu в ПВХ-системе происходит возрастание диссипации энергии, величина которой ограничена эффектами вязкости и теплопроводности. Исходя из результатов измерения скорости распространения продольных и поперечных волн, определена величина акустических и упругих параметров Грюнайзена как мера нелинейности данного эффекта. Отмеченные ранее изменения структуры и свойств ПВХ-систем проявляются также в их акустическом сопротивлении. В исследованном диапазоне концентрации и температуры наблюдается линейное изменение величины акустического сопротивления

В гетерогенных полимерных системах, созданных на основе поливинилхлорида, содержащего в качестве наполнителя нанодисперсные порошки меди, полученной различными физико-химическими методами, наблюдается направленное изменение вязкоупругих свойств материала за счет наличия энергетического взаимодействия между компонентами на границе раздела фаз полимер-наполнитель. При этом активность нанодисперсной меди на два десятичных порядка выше чем в случае низкодисперсных металлов. Это позволяет в рамках механики структурно-неоднородных тел, метода самосогласованного поля в широком диапазоне температур, типа и содержания нанодисперсного наполнителя прогнозировать работоспособность композита в качестве демпферов, а также акустических линий задержки приборов ультразвуковой техники. Наличие донорно-акцепторного взаимодействия между структурными элементами ПВХ и активными центрами поверхности нанодисперсной меди обеспечивает стабильность акустических свойств материала.

Модифицирование поверхности углеродных волокон наноматериалами.

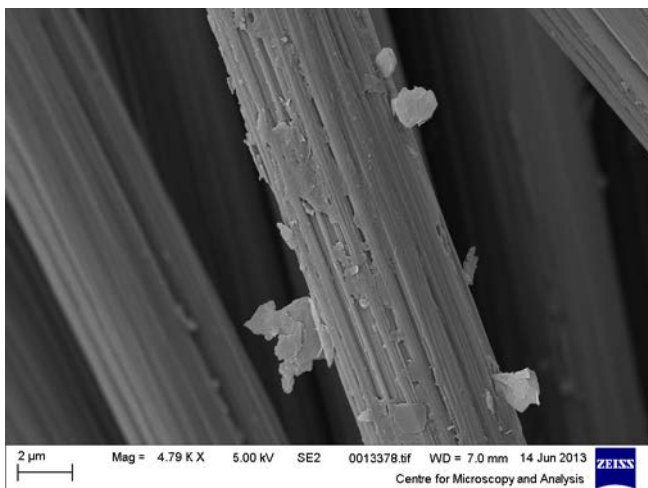
Губанов А.А., Тележкина А.В.

Аспирант, магистр

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Факультет инженерной химии, Россия, Москва.

Email: agubanov@hotmail.ru

Одной из важных задач современной промышленности является создание новых материалов, по свойствам превосходящих традиционно используемые. Возрастает интерес к композиционным материалам, на основе углеродных волокон (углепластиком). Для лучшей адгезии углеродного волокна к эпоксидной матрице применяют следующие, известные в литературе способы модификации поверхности углеродных волокон - термический (термохимический), электрохимический и плазмохимический.[1] Электрохимический метод является наиболее перспективным. Одним из предполагаемых механизмов увеличения адгезии является увеличение поверхности контакта матрицы и наполнителя.[2] Для увеличения площади контакта были использованы углеродные наноматериалы (оксид графена, окисленные углеродные нано чешуйки, углеродные нанотрубки, углеродные наночешуйки, углеродные нановолокна). В отдельном объеме были приготовлены суспензии углеродных наноматериалов, стабилизированные на протяжении 6 часов в ультразвуке, с добавлением ПАВ в качестве стабилизатора. После углеродные волокна проходили электрохимическую обработку в данных суспензиях, холодную пропитку эпоксидной смолой и испытания микропластиков на прочность. Исходная прочность композиционного материала составляет 2,8ГПа. Максимальный предел прочности наблюдается при электрохимической обработке углеродного волокна суспензией УНЧ с добавлением 0,2 г синтанола алм-10, при силе тока 0,021 А и напряжении 1,7 В и составляет 2,9ГПа. На рисунке представлен снимок поверхности обработанного углеродного волокна суспензией УНЧ.



Без добавления ПАВ максимальный предел прочности имеет композиционный материал армированный волокном, обработанным суспензией оксида графена при напряжении 1,2 и силе тока 0,05 А и составляет 1,9ГПа. Время обработки в обоих случаях составляет 1 минуту.

Литература

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна 2-е изд.-М.: Варшавский, 2007- 500с
2. Углеродные волокна под. Ред. Симамуры С., М.: Мир, 1987 – 304с

Коллоидный синтез и исследование квазидвумерных наночастиц сульфида кадмия

Гущина Ирина Игоревна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: Iriska.Gu@gmail.com

В настоящее время исследованию полупроводниковых квазидвумерных (2D) наночастиц уделяется огромное внимание. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как квантово-размерный эффект, высокая подвижность носителей заряда, узкие полосы в спектрах поглощения и люминесценции, 2D наночастицы могут найти широкое применение в таких направлениях как высокопроводящие транзисторы, ячейки солнечных батарей, фотодетекторы, молекулярные сенсоры и т.д.

Теме коллоидного синтеза 2D наночастиц посвящено крайне мало работ, в особенности это касается получения полупроводниковых наночастиц CdS. Большинство описанных методик не позволяют получить одну популяцию наночастиц (то есть частиц одной толщины). Поэтому темой моей работы стал синтез коллоидных квазидвумерных наночастиц сульфида кадмия, а также исследование их свойств

В качестве объекта исследования был выбран сульфид кадмия, который является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ. Иначе говоря, наночастицы сульфида кадмия поглощают в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

Квазидвумерные наночастицы CdS были получены в ходе высокотемпературной реакции прекурсоров в некоординирующем неполярном растворителе (1-октадецен) в атмосфере аргона. В качестве прекурсоров был взят ацетат кадмия, сера, предварительно растворенная в октадеcene и олеиновая кислота в качестве стабилизатора. Рост наночастиц с двумерной морфологией промотировался присутствием ацетата кадмия в растворе.

Проведено систематическое исследование роста квазидвумерных наночастиц CdS, в зависимости от температуры роста, типа анионного прекурсора и скорости его добавления в реакционную смесь. Например, для температуры роста частиц 240°C и времени роста 30 минут получен стабильный коллоидный раствор 2D частиц CdS, для которых наблюдалась полоса экситонного поглощения на 377 нм, соответствующая наночастицам толщиной в 3 монослоя, ссылаясь на литературные данные. В качестве методов исследования использованы рентгеновская дифракция, оптическая спектроскопия поглощения и люминесценции и просвечивающая электронная микроскопия.

Исследование физико-химических свойств $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Данилова Валерия Валерьевна, Каймиева Ольга Сергеевна

Студент, аспирант

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: lerochka575@mail.ru

Материалы с перовскитоподобной структурой ABO_3 (где А – обычно редкоземельный элемент, В – 3d переходный металл) представляют собой большой интерес для использования в качестве катодных материалов. В частности, висмутсодержащие манганиты лантана, обладая смешанным типом проводимости и достаточной пористостью, могут применяться как электроды для твердых электролитов на основе оксида висмута.

Целью настоящей работы является получение, исследование структурных и транспортных свойств соединений $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0.1-0.2$, $y=0.1-0.5$).

Образцы были получены двумя методами: твердофазным синтезом и синтезом через жидкие прекурсоры. В качестве исходных веществ были взяты: Bi_2O_3 , La_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворный метод синтеза проводили с лимонной кислотой в соотношении 2:1 (лимонная кислота: соотношение металлических атомов). Материалы аттестованы с помощью РФА. Изучены процессы фазообразования. Определено, что полученные соединения обладают ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) и/или орторомбической (Пр.гр. $Pbmn$) структурой. Определены области гомогенности твердых растворов. Рассчитаны параметры элементарных ячеек и рентгенографическая плотность.

Распределение частиц порошков по размерам определено с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Образцы, полученные твердофазным методом, имеют больший размер частиц порошков - порядка 10-15 мкм, тогда как в случае цитратно-нитратного метода 3-5 мкм. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ выполнены с использованием прибора термического анализа STA 409 Luxx (NETZSCH, Германия) в интервале температур 25-1200°C. В качестве материала сравнения был использован Al_2O_3 . Определена убыль массы образцов при температурах выше 600°C. Дальнейшие исследования проведены на спеченных в брикеты образцах. Термическое поведение образцов оценено с использованием дилатометрического анализа (дилатометр DIL-402C). Рассчитано значение КТР исследуемых образцов, который составляет $11.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Исследование морфологии поверхности и локальный энергодисперсионный анализ выполнены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионного анализатора JEOL JED 2300. По полученным микроизображениям определено, что полученные образцы однофазные, пористые, межзеренная граница чистая, формируются зерна различных размеров. Определен локальный химический состав образцов, который соответствует формульному значению.

Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°C. По снятым годографам построены температурные зависимости электропроводности. Рассчитана энергия активации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

Комплексы РЗЭ с модифицированной пентафторбензойной кислотой

Дихтяр Юрий Юрьевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: urasha-kun@mail.ru

Биовизуализация является приоритетной задачей современной медицины. Использование в качестве биомаркеров комплексов РЗЭ, способных люминесцировать в ближнем ИК диапазоне, наиболее перспективно из-за большой тканевой проникающей способности в этой области, а также потому, что ионы РЗЭ обладают большим временем люминесценции, и их сигналы могут быть отделены от аутофлуоресценции тканей живого организма.

Поиск новых лигандов нацелен на получение нетоксичных, водорастворимых и стабильных в водной среде комплексов. Для достижения этой цели нами предложено использовать КС Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , излучающих в ИК диапазоне, с пентафторбензойной кислотой. В то же время для селективной доставки необходима дальнейшая модификация периферийной части комплекса, за счет которой полученные соединения можно «сшивать» с антителами.

Для такой модификации была выбрана гидроксиметильная группа из-за большого количества методик щадящего связывания с минимальной потерей активности антитела. Для синтеза 2,3,5,6-тетрафтор-4-(гидроксиметил)бензойной кислоты было предложено использовать схемы, показанные на рис. 1, которые были разработаны нами на основе схожих реакции терефталевой кислоты.

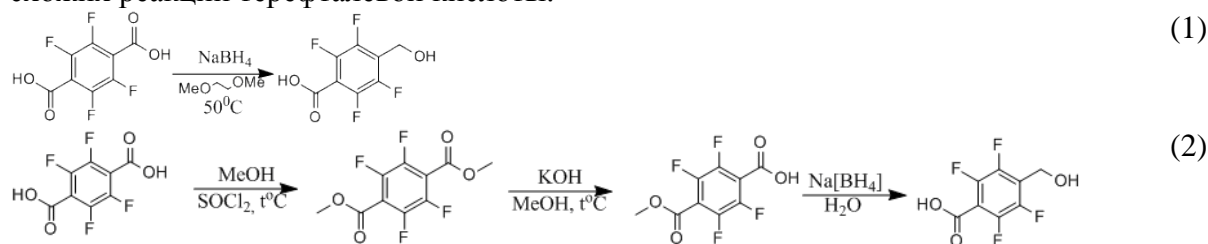


Рис. 1. Схема синтеза 2,3,5,6-тетрафтор-4-(гидроксиметил)бензойной кислоты

Методика (1) оказалась неприменима из-за довольно сложной очистки конечного продукта, всегда загрязненного исходной кислотой и продуктом восстановления двух карбоксильных групп, а также из-за низкого выхода, не превышающего 38%. Переход к более сложному синтезу (2) привел к получению 2,3,5,6-тетрафтор-4-(гидроксиметил)бензойной кислоты. На каждой стадии синтеза чистоту получаемого продукта контролировали методами ^{19}F , ^1H ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Кроме того, были синтезированы комплексы Eu^{3+} и Gd^{3+} с метиловым эфиром 2,3,5,6-тетрафтортерефталевой кислоты, состав которых подтверждали методами ^{19}F ЯМР спектроскопии, масс-спектропии MALDI и термического анализа. Исследование европиевого комплекса методом MALDI показало наличие только монометаллических фрагментов. Исследование спектров люминесценции комплексов Eu и Gd при температурах 298К и 33К показало, что КС европия обладает интенсивной люминесценцией, а значение энергии триплетного уровня полученного лиганда находится на значении 20400 см^{-1} .

Цифровая автордиография для поиска и диагностики радиоактивных частиц

Долгополова Екатерина Андреевна

Магистрант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

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

На протяжении многих лет радиоактивные частицы попадали в окружающую среду вследствие испытаний ядерного оружия и работы предприятий ядерно-топливного цикла. В большинстве случаев измерение радиоактивности окружающей среды основано на определении средней удельной активности радионуклидов. Однако, в большинстве случаев стоит учитывать не только неомогенность распределения радиоактивных частиц, но и их малый размер по сравнению с объемом пробы. Кроме того, существующие различия в миграции таких радионуклидов по сравнению с теми, что находятся в виде молекул или ионов, в значительной мере игнорировались.

На данный момент не существует комплекса методик, которые смогли бы связать характеристики локализованных радиоактивных агрегатов со сценарием их образования, и прогнозировать их дальнейшее поведение в окружающей среде.

Одним из экспрессных методов обнаружения радиоактивных частиц является метод компьютерной автордиографии, представляющий собой быстрое сканирование запасующих пластин и визуализацию захваченных сигналов. Исследования проводились с использованием сканера и комплекта запасующих пластин "Cyclone Plus Storage Phosphor System (PerkinElmer).

В качестве объектов исследования были выбраны пробы загрязненных почв и донных осадков из следующих объектов: технологические водоемы ФГУП Маяк, лавообразные топливосодержащие массы объекта «Укрытие» и радиоактивные частицы, образовавшиеся при аварии на ЧАЭС, почвы Семипалатинского полигона ядерных испытаний.

Изучение затухания фотостимулированной люминесценции при использовании пакета запасующих пластин позволило оценить радионуклидный состав проб при сравнении их поведения с поведением образцов стандартов.

Была проведена дискриминация излучения от α и β -источников методом цифровой автордиографии. Для α -излучения характерной картиной является наличие образов дискретных событий, которые могут быть охарактеризованы; β -источники не дают дискретные счетные события в используемых экспериментальных условиях. Было показано, что положение источника относительно запасующей пластины тоже влияет на получаемое изображение – увеличение угла падения приводит к уменьшению запасенной энергии на одно событие.

Таким образом, метод цифровой автордиографии является экспрессным методом поиска и характеристики большого объема проб, содержащих радиоактивные частицы.

**Высокопористая биорезорбируемая керамика на основе
двойных фосфатов кальция и щелочных металлов
Евдокимов Павел Владимирович**

Аспирант

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

E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

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

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

В ходе работы для создания высокорезорбируемого остеоиндуцирующего каркаса на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов был использован метод трехмерной печати. Для получения керамических материалов использовалась термическая обработка предварительно сформированной композитной высокопористой преформы (на основе фотополимера и $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)) путем трехмерной стереолитографии. В результате такой обработки керамические материалы сохраняли формы и сплошности высокопористого каркаса.

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

Исследование устойчивости коллоидных растворов на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция

Елисеев Артем Анатольевич

Магистрант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: artem.a.eliseev@gmail.com

В последнее время значительный интерес проявляется к материалам пригодным для изготовления магнитных носителей информации высокой плотности. Промышленно используются тонкие нанокристаллические пленки различных ферромагнитных материалов. В связи с этим накладываются серьезные ограничения на минимальный размер сектора жесткого диска, так как требованием стабильной работы является величина коэрцитивной силы около 2000 Э. Одним из способов повысить плотность перпендикулярной записи является переход к упорядоченным массивам наночастиц с высокой магнитокристаллической анизотропией. Создание таких массивов возможно методом осаждения коллоидных частиц на подложку. Однако, получение стабильных коллоидных растворов с магнитотвердыми частицами сильно осложняется их способностью к коагуляции за счет магнитных взаимодействий.

Целью настоящей работы является получение стабильных коллоидных растворов на основе магнитотвердых частиц гексаферрита стронция методом растворения боратной матрицы при использовании различных модификаторов и установка границ устойчивости данных дисперсных систем. В частности, исследование пределов устойчивости относительно величин pH раствора и концентрации добавленного электролита. Отдельной частью работы являлся перевод коллоидных частиц в органический растворитель.

Выбранный метод синтеза позволяет получать частицы, изначально разделенные в стеклокерамике прослойками боратов, что препятствует агрегации частиц и, за счет варьирования температуры, изменять размерное распределение в дисперсной фазе. Полученные закалкой стекла подвергались термостатизации при температурах от 600 °С до 750 °С в течение 2-х часов. После температурной обработки стеклокерамика механически измельчалась, и полученный порошок помещался в раствор 3% соляной кислоты. Взвесь в течение 15 минут подвергали ультразвуковой обработке. Затем осаждали в магнитном поле и удаляли маточный раствор методом декантации. Процедура промывки проводилась несколько раз. Осадок частиц гексаферрита диспергировался в воде и отстаивался в течение нескольких часов, полученный коллоидный раствор отделялся от твердой фазы.

Размер частиц и коагулятов (образующихся в ходе дестабилизации коллоида) определялся методом динамического светорассеяния. Определенные таким методом зоны стабильности для немодифицированных растворов составили по величине pH от 2 до 5.5, а по концентрации электролита – до 50 ммоль/л. Проведение диализа позволяло увеличить концентрацию добавленной соли до 100 ммоль/л, однако, сильно снижало концентрацию частиц за счет осаждения на мембрану и изменяло размерное распределение в растворе. Образование коагулятов в ходе эксперимента фиксировалось методом спектрофотометрии в видимой и ближней УФ области.

Таким образом, в ходе данной работы были установлены максимальные пределы изменения pH и концентрации электролита для коллоидов без модификаторов и для растворов после использования различных методик стабилизации.

Исследование наноструктур на основе ZnS в пористых матрицах оксида алюминия

Еналдиев Валерий Георгиевич

Аспирант

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

E-mail: Valera_0527@mail.ru

Анодный оксид алюминия, благодаря уникальной ячеисто-пористой структуре, диэлектрическим и оптическим свойствам, является перспективным материалом для микро-,нано-, и оптоэлектроники. В настоящее время одним из активно развиваемых направлений является создание наноразмерных структур и композитных материалов с использованием пористого анодного оксида алюминия в качестве матрицы [1]. Наноструктуры на основе ZnS имеют большие перспективы для их применения в оптико-электронных приборах, солнечных батареях, ИК датчиках и лазерах. Интенсивно развиваются направления по разработке высокоэффективных твердотельных источников белого света с малым потреблением энергии, а также новых эффективных когерентных источников излучения, при этом уменьшение размеров (вплоть до десятков нанометров) отдельных источников может привести к значительному увеличению яркости при меньшем энергопотреблении [2].

Целью данной работы является синтез наноструктур на основе ZnS в пористых пленках анодного оксида алюминия, которые могут быть использованы для создания люминесцентных источников нового поколения.

Пористые пленки оксида алюминия синтезировались в электролитах щавелевой кислоты из алюминия А-99 толщиной 100-500 мкм, которые предварительно обезжиривались, термически и механически обрабатывались, химически и электрохимически полировались. Двухступенчатое анодирование проводили в интервале плотностей тока 17,0...34,0 мА×см⁻².

Электроосаждение наноструктур ZnS проводилось в растворе содержащем 7 г ZnCl₂ и 6,5 г серы, растворенных в 1 л диметилсульфоксиде, при температуре 373 К с использованием графитового электрода, напряжение при электроосаждении составляло 10-50 В, 50 Гц.

Диагностика пленок проводилась на оптическом микроскопе Ergaval Carl Zeiss Jena, Germany, атомно-силовом микроскопе SOLVER – NEXT и сканирующем микроскопе Phenom G2 pure.

В результате определено, что наноструктуры сульфида цинка повторяют структуру матрицы, при этом с увеличением диаметра пор наблюдается рост наноструктур в виде колец, что предполагает заполнение пор от стенки к центру.

Литература

1. Сурганов В.Ф. Создание светоизлучающих покрытий на основе анодного оксида алюминия в процессе электрохимической реакции // Известия Белорусской инженерной академии. 1996, № 1, С. 6 – 9.
2. Lee W., Lee J.-K. Non-lithographic Approach to the Fabrication of Polymeric Nanostructures with a Close-Packed 2D Hexagonal Array // Advanced Materials. 2002, Vol. 14, № 17. p. 1187-1190.

Синтез «чернил» на основе коллоидных растворов серебра

для аналитических целей

Ёров Хурсанд Эльмуродович

Магистрант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: khursandy@gmail.com

В настоящее время химия наноматериалов оказывает большое влияние на развитие науки. В частности, актуальны исследования, направленные на изучение функциональных свойств наночастиц серебра, в том числе увеличение эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света молекулами, находящимися вблизи поверхности наночастиц серебра, в сотни тысяч раз, а также создание «чернил» с наночастицами серебра, используемых в дальнейшем в струйной микропечати. Данный подход открывает новые возможности для понижения предела обнаружения известных методов и создания чувствительных диагностических методов анализа. Создание планарных структур с помощью струйной микропечати достигается за счет образования упорядоченного массива частиц. Такие массивы могут выступать в роли «горячих точек» при печати ГКР-подложек. Важным преимуществом подхода является возможность контролируемого концентрирования наночастиц с плазмонным эффектом.

Целью данной работы является разработка подходов по получению «чернил» на основе коллоидных растворов серебра для их дальнейшей микропечати и использовании в спектроскопии ГКР.

Синтез наночастиц серебра для микропечати обычно проводится в смешанных растворителях. Контролируя размер частиц и пропорции растворителей, можно получать «чернила» с различными характеристиками. Анизотропные наночастицы серебра в форме нанопластинок получали двухстадийным методом. На первой стадии проводили восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии цитрата натрия с образованием наночастиц – затравок. На второй стадии к смеси растворов AgNO_3 , цитрата натрия, ПВП добавляли аликвоту затравок определенного объема (160, 480, 640, 960, 2560 мкл) и необходимое количество аскорбиновой кислоты. В качестве растворителей были использованы системы «вода-этиленгликоль» и «вода-глицерин». Полученные коллоидные растворы были исследованы следующими методами: просвечивающая электронная микроскопия, спектры поглощения света в видимой области, метод динамического светорассеяния, вискозиметрия.

Было показано, что с увеличением вязкости растворителя увеличивается доля изотропных частиц. Показано, что с увеличением объема добавляемой затравки уменьшается средний размер частиц и увеличивается доля анизотропных частиц. Показано, что вязкость коллоидных растворов мало зависит от размера частиц в растворе. Большой вклад в изменение вязкости вносит именно выбор растворителя – вязкость растворов в системе H_2O /глицерин выше, чем в системе H_2O /этиленгликоль. Предложенная методика позволяет варьировать в широких пределах реологические и оптические свойства «чернил».

Литература

1. Ю. Крутяков, А. Кудринский, А. Оленин, Г. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. — 2008. — Т. 77, № 3. — С. 242–269.
2. Семенова А.А. Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния, 2012 г.

Синтез, функционализация и физико-химическое исследование наночастиц магнетита для биомедицинского применения

Ефремова Мария Владимировна

Магистрант

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

E-mail: efremova33@mail.ru

В последнее десятилетие магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа получили широкое распространение в биомедицинских исследованиях и практике. Покрытие МНЧ различными оболочками уменьшает их агрегацию в растворе, снижает токсичность для организма и облегчает функционализацию. Таким образом, целью работы был синтез, функционализация и физико-химическое исследование наночастиц магнетита для биомедицинского применения.

В данной работе методами окисления и химического соосаждения были получены наночастицы Fe_3O_4 диаметром 20-24 нм и 8-10 нм, соответственно, после чего их функционализировали 3-(аминопропил)-триэтоксисиланом (APTES), либо покрывали золотом путем кипячения с тетрахлорауратом водорода $HAuCl_4$ в присутствии цитрат-ионов, а затем функционализировали смесью липоевой кислоты и PEG, взятых в различных соотношениях. Полученные наночастицы были охарактеризованы методами TEM, DLS и NTA; наличие структуры типа ядро-оболочка для наночастиц $Fe_3O_4@Au$ подтверждено данными HRTEM и EDX. Для наночастиц Fe_3O_4 , функционализированных APTES, было определено количество свободных аминогрупп, оно составило 25-35 в расчете на одну частицу, что является подходящим значением для последующей химической иммобилизации фермента.

При используемой методике синтеза наночастиц $Fe_3O_4@Au$ раствор магнетита многократно разбавляется в ходе покрытия золотом, промывания цитратным буфером при пропускании через колонку и функционализации органическим лигандом; сам процесс довольно сложный и многостадийный. Поэтому становятся актуальными проблемы увеличения концентрации наночастиц в коллоидном растворе, а также получения стабильного препарата сухих наночастиц. Обе эти проблемы удалось решить с использованием метода лиофилизации. Из раствора была полностью удалена жидкость, после чего наночастицы были ресуспендированы в меньшем объеме воды. Полученный (концентрированный в 10-20 раз) коллоидный раствор был стабильным, распределение наночастиц по размерам не изменилось (подтверждено данными DLS).

С точки зрения дальнейшего применения полученных МНЧ для изменения кинетики химических реакций с участием иммобилизованных ферментов необходимо, чтобы преимущественным процессом при помещении МНЧ в магнитное поле была Броуновская релаксация. Это происходит, если диаметр магнитного ядра превышает некоторое значение, для магнетита расчеты дают величину 10-11 нм. На данный момент эта проблема решена частично – стабильные суспензии магнетита с диаметром 20-24 нм успешно получены, однако методика покрытия их золотом еще не отработана.

Измерения магнитных свойств образцов показали, что наночастицы Fe_3O_4 с диаметром 8-10 нм находятся в суперпарамагнитном состоянии, а наночастицы Fe_3O_4 с диаметром 20-24 нм – в ферримагнитном состоянии со средней коэрцитивной силой (~30 Э), намагниченность насыщения в том и другом случае составляет ~60 э.м.е/г. Для наночастиц $Fe_3O_4@Au$ в пересчете на массу магнетита было получено значение ~20 э.м.е/г.

Таким образом, в работе были синтезированы и охарактеризованы стабильные растворы наночастиц Fe_3O_4 и $Fe_3O_4@Au$ различного диаметра, функционализированных лигандами. В дальнейшем будет изучена возможность их использования для иммобилизации фермента и изучения их поведения в магнитном поле, а также в качестве контрастирующего агента в МР-томографии.

Базальтовые волокна с улучшенными физико-механическими свойствами

Жуковская Елена Сергеевна, Кузьмин Константин Львович

Студент, студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: evg.zhukovskaya@gmail.com

В последнее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение в разных областях (ветряная энергетика, авиастроение, строительство и пр.). Изделия из ПКМ должны соответствовать заданным параметрам, поэтому к наполнителю для ПКМ предъявляют особые требования. В настоящее время для изготовления изделий из ПКМ используется волокно на основе Е-стекла. Базальтовое волокно является перспективным наполнителем для ПКМ, так как оно обладает повышенной жесткостью и прочностью, имеет более низкую стоимость, а также достаточно просто в утилизации [1].

Целью данной работы являлось получение базальтовых волокон с заданными физико-механическими свойствами путем модификации их поверхности. Объектом исследования были волокна на основе адезито-базальтов Сильцевского месторождения. Выбор обоснован использованием данного месторождения ведущими производителями базальтового волокна в России. Объект исследования представляет собой восьмикомпонентную систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Химический состав волокон был модифицирован путем добавления соединений щелочных металлов – натрия и лития. Для всех волокон определены верхний и нижний температурные пределы получения. Установлено, что добавление 8 мол.% Na_2O приводит к уменьшению нижнего температурного предела получения волокна на $130(5)^\circ\text{C}$, 16 мол.% Na_2O – на $190(5)^\circ\text{C}$ по сравнению с исходным волокном. Температурный интервал получения для образцов, содержащих 8 и 16 мол.% Na_2O , увеличивается на $40(5)$ и $230(5)^\circ\text{C}$ соответственно. Добавление 6 мол.% Li_2O приводит к уменьшению нижнего температурного предела получения волокна на $130(5)^\circ\text{C}$ и увеличению температурного интервала получения на $100(5)^\circ\text{C}$.

Поверхность волокон была модифицирована путем выдержки в расплаве KNO_3 в течение 30 минут при температуре 430°C . Определена прочность на разрыв и модуль упругости всех полученных волокон, а также рассчитаны статистические параметры Вейбулла [2]. Прочность исходного волокна составила 1,6(1) ГПа, модуль Вейбулла 2,3(1); при выдержке волокна в расплаве соли прочность и параметры Вейбулла не изменились. Прочность волокна, содержащего 8 мол.% Na_2O , после выдержки в расплаве KNO_3 увеличивается с 1,6(1) ГПа до 2,2(2) ГПа, модуль Вейбулла увеличивается с 3,5(1) до 5,1(2). Прочность волокон, содержащих 6 мол.% Li_2O , после проведения модификации поверхности увеличивается с 2,0(1) ГПа до 2,3(2) ГПа, модуль Вейбулла – с 3,4(1) до 3,7(1).

Модификация поверхности базальтовых волокон путем выдержки в расплаве KNO_3 привела к увеличению прочности на разрыв на 38% и для образцов, содержащих 8 мол.% Na_2O , и на 45% для образцов, содержащих 6 мол.% Li_2O .

Литература

1. Yang B., Sun D. Testing, inspecting and monitoring technologies for wind turbine blades: A survey // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, V. 22, P. 515-526.
2. Faucher B., Tyson W. R. On the determination of Weibull parameters // Journal of Materials Science Letters, 1988, V. 7, P. 1199–1203.

Создание магнитно-люминисцентных наночастиц для *in vivo* применений

Зеленукин Иван Владимирович

Студент

Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и

Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия,

Московский физико-технический институт (Государственный университет),

Долгопрудный, Россия

E-mail: ivan.zelepukin@gmail.com

В настоящее время различные наночастицы находят широкое применение в медицине и биологии, в частности для визуализации опухолей и создания различных диагностических систем.

В данной работе был произведен синтез наночастиц магнетита (МНЧ) и кристаллов апконвертирующих нанофосфоров (НАФ), легированных трехвалентными редкоземельными ионами Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} и на их основе был получен ряд магнитно-люминисцентных наномаркеров. Магнитная составляющая в данных конструкциях может быть детектирована методом регистрации суперпарамагнитных материалов. Данный метод позволяет в реальном времени получить количественную информацию об интегральном накоплении частиц в образцах. Оптический имиджинг НАФ, в свою очередь, позволяют видеть реальную картину распределения частиц в биоткани, так как регистрация сигнала в более высокоэнергетической части спектра в сравнении с волной возбуждения, позволяет избежать вклад от автолюминисценции биологических объектов.

Предварительно синтезированные магнитные наночастицы и апконвертирующие нанофосфоры были соединены в одну конструкцию с использованием различных покрытий: олеиновой кислоты и сополимера молочной и гликолидных кислот (PLGA), оксида кремния, различными гидрофильных полимеров. PLGA-покрытие было получено микроэмульсионным методом «масло в воде», при этом МНЧ и НАФ были предварительно покрыты олеиновой кислотой и растворены в гексане. Покрытие оксидом кремния было получено гидролизом тетраэтилортосиликата в щелочной среде с последующим соосаждением продуктов гидролиза на наночастицы. НАФ и МНЧ, покрытые различными полимерами были соединены в одну конструкцию карбоксидиимидным методом конъюгации.

Наибольшую стабильность в экспериментах *in vivo* продемонстрировали наноконструкции, полученные на основе PLGA. Данные агенты были изучены методами динамического светорассеяния, электронной микроскопии, оптическими методами регистрации фотолуминисценции. Было определено, что наноагенты имели характерный размер 200 ± 60 нм с включениями нескольких ядер магнетита размером 8-10 нм и нанофосфоров с характерным размером 20 нм. Оптическими методами было подтверждена связь МНЧ и НАФ в одной конструкции и было показано что не происходит полное гашение люминисценции НАФ.

Также были изучены *in vivo* фармакокинетические параметры наночастиц, а именно: время полувыведения частиц из кровотока и их биораспределение, - как на здоровых мышцах, так и на мышцах с аденокарциномой молочной железы. Было получено, что время полувыведения наночастиц из кровотока мышцей с опухолью было статистически меньше, чем у здоровых мышцей. Биораспределение частиц в обоих моделях совпадало. Методами регистрации суперпарамагнетиков и оптического имиджинга наночастицы были детектированы в опухолях.

Таким образом, в данной работе были получены эффективные магнитно-люминисцентные наномаркеры и показана возможность их применения *in vivo*.

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю д.б.н., проф., чл.-корр. РАН Дееву Сергею Михайловичу.

Синтез магнитотвёрдых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ гидротермально-микроволновым методом

Зуев Дмитрий Михайлович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: zuev.dmitri@gmail.com

Гексагональный феррит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) – это ферромагнитный материал со структурой типа магнитоплюмбита. Одна ось лёгкого намагничивания с и высокое значение константы магнитокристаллической анизотропии определяют его магнитотвёрдые свойства. Материалы на его основе перспективны в детекторах магнитного поля, плёнках с высокой плотностью записи информации, микроволновых устройствах благодаря высоким значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, хорошей химической стабильности, а также низкой стоимости исходных веществ. Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита обладают магнитооптическими свойствами, а именно проявляют сильный эффект линейного дихроизма даже в малом приложенном магнитном поле благодаря ориентации частиц в растворе. Однако существует проблема стабилизации магнитотвёрдых частиц в коллоидном растворе, которые имеют тенденцию агрегировать из-за сильных магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Предотвратить агрегацию частиц можно путём ослабления магнитных диполь-дипольных взаимодействий за счёт уменьшения размера частиц или увеличения электростатического отталкивания за счёт увеличения электрокинетического потенциала и дебаевской длины.

Наша цель была получить стабильные магнитооптические жидкости, основанные на магнитотвёрдых наночастицах гексаферрита стронция, которые обладают как можно большим отношением оптических плотностей.

Наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ синтезировали гидротермально-микроволновым методом, используя щелочные растворы нитратов стронция и железа (III). При этом варьировали условия синтеза: концентрацию нитратов, время выдержки (от 30 до 120 минут) и температуру обработки (от 190 до 230°C).

Рассмотрим, например, наночастицы, синтезированные при температуре 190°C в течение 30 минут. Для них по данным ПЭМ характерно бимодальное распределение по среднему диаметру частиц. Первый пик наблюдается при 30 нм, второй – 200 нм. Данные электронной дифракции показывают, что каждая отдельная частица представляет собой монокристалл, а РФА подтверждает структуру гексаферрита стронция. Магнитные измерения показали, что наночастицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой (H_c) равной 1,9 кЭ и намагниченностью насыщения (M_s) – 33 э.м.е./г.

В коллоидном растворе гексаферрита стронция ζ -потенциал был в диапазоне +40 - +60 мВ, этот раствор проявляет эффект линейного дихроизма при приложении магнитного поля. Отношение оптических плотностей ($R = A^{\perp}/A^{\parallel}$) для перпендикулярной (A^{\perp}) и параллельной (A^{\parallel}) ориентации электрической компоненты падающего поляризованного света относительно приложенного магнитного поля ($H = 170$ Э) достигает наибольшего значения равного 4 для наночастиц, синтезированных при температуре 190°C в течение 30 минут.

В итоге можно сделать вывод о том, что использование гидротермально-микроволнового метода синтеза приводит к большей анизотропии оптических плотностей, чем в стеклокерамическом методе.

Введение купрат-ионов в гидроксоапатит стронция: возникновение окраски и магнитные свойства

Зыкин Михаил Александрович

Аспирант

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

E-mail: mzykin@gmail.com

Интерес к соединениям со структурой апатита связан с тем, что основным неорганическим компонентом костной ткани человека является гидроксоапатит кальция [1]. Кроме того, структура апатита является очень гибкой по отношению к химической природе составляющих ее ионов, что позволяет существенно расширить область применения этих соединений. Так, например, силикаты и германаты редкоземельных элементов со структурой апатита активно исследуются как перспективные твердые электролиты [2]. Предметом исследования данной работы является допированный медью гидроксоапатит стронция состава $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x\delta}$. Введение меди обеспечивает возникновение интенсивной фиолетовой окраски, что позволяет рассматривать данные соединения как перспективные неорганические красители [3].

Согласно данным рентгеноструктурных исследований, медь встраивается в гексагональные каналы в виде купрат-ионов O-Cu-O, частично замещая гидроксид-ионы. Данный вывод подтверждается методом EXAFS-спектроскопии, согласно которому медь находится в апатите в линейной координации кислородами.

При введении ионов меди в спектре диффузного отражения УФ и видимого излучения появляются две полосы в видимой области, интенсивность которых коррелирует с содержанием меди x . Кроме того, в спектре комбинационного рассеяния возникает резонансный (при облучении образцов лазером с длиной волны, попадающей в полосы поглощения) пик около 657 см^{-1} , отнесенный к симметричным валентным колебаниям O-Cu-O группировки.

Согласно измерениям намагниченности исследуемых образцов в разных магнитных полях, в соединениях присутствуют парамагнитные центры со спином, равным 1, что предполагает наличие меди в степени окисления +3. Однако, концентрация этих центров существенно меньше концентрации меди, в то время как парамагнитных центров со спином, равным $\frac{1}{2}$, характерным для двухвалентной меди, не обнаружено. Эти результаты позволяют сделать вывод, что в апатите медь находится как в степени окисления +1, так и в степени окисления +3. Данный вывод подтверждается спектрами поглощения рентгеновского излучения около К-края меди, в котором наблюдается два пика, отнесенных к меди в степени окисления +1 и +3, относительная интенсивность которых меняется при проведении отжига в окислительной и восстановительной атмосфере. При уменьшении содержания окисленной до трехвалентного состояния меди падает и интенсивность окраски, что позволяет связать возникновение окраски с ионами, содержащими медь в степени окисления +3.

Кроме того, допированный медью апатит стронция демонстрирует сильную магнитную анизотропию, что обеспечивает медленную релаксацию спина при низких температурах. Так, при температуре 2 К, время релаксации достигает 0,3 с.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев, 1998.
2. Slater P., Sansom J., Tolchard J. Development of apatite-type oxide ion conductors // Chem. Rec. 2004, vol. 4, pp. 373-384.
3. Kazin P., Karpov A., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Yu. Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, b. 629, ss. 344-352.

Оценка гидрофобизирующих свойств растворов полисиликатов натрия

Ищенко Алина Валентиновна, Огурцова Юлия Николаевна

Студент, аспирант

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

E-mail: ogurtsova.y@yandex.ru

Снижение миграции влаги в толще строительных материалов, как фактор повышения долговечности, обеспечивается несколькими способами. К ним относятся: подбор высокоплотного состава, снижение водоцементного отношения, использование гидрофобизирующих добавок или поверхностная обработка конструкций водоотталкивающими составами и т.д. Повышение водостойкости цементных строительных материалов, подвергающихся тепловлажностной обработке, возможно также за счет использования гранулированного наноструктурирующего заполнителя (ГНЗ) [1]. В данном случае гидрофобность повышается за счет формирования на поверхности минеральных частиц цементного камня и мелкого заполнителя гидрофобизирующего слоя 2D-наносистем натросилита.

В данной работе исследовалась возможность повышения водостойкости строительных композитов за счет введения в состав ГНЗ гидрофобизирующих добавок. Для проведения эксперимента были получены модельные системы – растворы полисиликатов натрия. Для этого зола-уноса Ново-троицкой ТЭЦ (Оренбургская обл.) подвергалась тепловлажностной обработке в растворе NaOH. Гидрофобизирующие добавки (стеарат кальция и ГКЖ-11) вводились путем тщательного смешения с кремнеземным сырьем. После выдержки в полученных растворах, определялась кинетика водопоглощения цементных образцов (рис. 1).

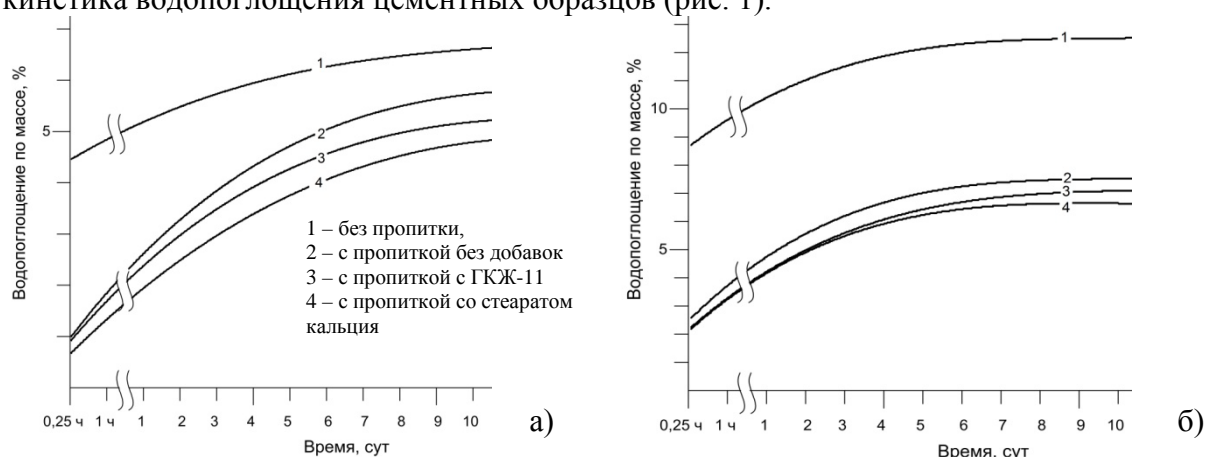


Рис. 1. Кинетика водопоглощения цементных образцов, пропитанных растворами полисиликатов, на основе: а – портландцемента, б – шлакопортландцемента.

Полученные результаты показывают, что пропитка растворами полисиликатов значительно снижает водопоглощение цементных образцов в сравнении с контрольными (непропитанными). Введение гидрофобизирующих добавок позволяет усилить данный эффект. Наиболее эффективно снижение водопоглощения проявляется при использовании шлакопортландцемента (в сравнении с контрольным образцом) – на 47 % при использовании стеарата кальция. Следует отметить, что данный эффект сохраняется длительное время. При использовании портландцемента эффект снижения водопоглощения по сравнению с контрольным образцом уменьшается с 85 % (0,25 часа) до 27 % (10 сут).

Литература

1. Строкова В.В., Жерновский И.В., Огурцова Ю.Н., Максаков А.В. Особенности проектирования строительных композитов на основе гранулированного наноструктурирующего заполнителя // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 16–19.

**Новый компонент для производства электродного связующего –
модифицированная тяжелая смола пиролиза**

Каланов Иван Анатольевич

Студент

Иркутский государственный технический университет, институт металлургии и химической технологии им. С.Б.Леонова, Иркутск, Россия

Одним из наиболее перспективных путей улучшения свойств связующего для производства «сухой» анодной массы, а также получения более экологически чистого связующего, может быть использование смесей высокотемпературного каменноугольного пека и модифицированной тяжелой смолы пиролиза (МТСП)[1].

Были приготовлены и испытаны 4 партии анодной массы, с целью оценки свойств компаундированного связующего и определения влияния параметров качества «сухой» анодной массы (параметры дозировки коксовой шихты и температуры смешивания неизменны). В таблице представлены Результаты технологического опробования анодной массы.

Таблица 1. Физико-химические свойства «сухой» анодной массы с разной дозировкой смолы пиролиза

№	Содержание ТСП, %	Содержание каменноугольного пека, %	Удельное электро-сопротивление, мкОм-м	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Реакционная способность в токе СО ₂ , мг/см-ч	Пористость, %
1	-	26	71,0	1520	43,6	24,49
2	1	25,74	74,52	1480	43,3	26,65
3	5	24,7	66,61	1480	39,5	26,85
4	10	23,4	70,31	1480	47,0	36,68

Установленные закономерности изменения свойств компаундированного связующего показывают, что увеличение количества МТСП в смеси не оказывает существенного влияния показатели пористости и значения удельного электросопротивления, в тоже время улучшаются реологические свойства (что свидетельствует о пластифицирующей способности П), снижается содержание 3,4-бенз(а)пирена (вещество первого класса опасности) в связующем[2]. Кроме того, полученные результаты исследований указывают на то, что анодная масса на основе смеси каменноугольного пека и МТСП требует меньшей (на 1,0-1,5%) дозировки связующего.

В результате проведенных испытаний показана возможность и целесообразность использования высокотемпературного каменноугольного пека в смеси с модифицированной тяжелой смолой пиролиза.

Литература

1. Лубинский М.И., Дошлов О.И., Лебедева И.П. К вопросу использования тяжелой смолы пиролиза для получения углеграфитовых материалов // Тез. Докл. V Респ. научно-тех. конф, молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности. — Иркутск, 2007. — С. 77-78.
2. Зельберг Б.И. Контроль и снижение выбросов перфторуглеродов на предприятиях алюминиевой промышленности: общемировые тенденции и ситуация в России // Электрометаллургия легких металлов. Сб. науч. трудов. — 2004. — С. 165-173.

Механические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц

Калашник Александр Владимирович, Кошина Наталья Александровна

Аспирант, студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых функциональных материалов с заданными характеристиками. Одним из таких материалов является графитовая фольга, которую используют в основном для производства уплотнительных изделий. Графитовую фольгу получают из терморасширенного графита (ТРГ), который имеет свойство прессоваться без связующего, имеет высокую термическую и химическую стабильность. Другим перспективным материалом является пеновермикулит, который также способен прессоваться без связующего, химически инертен и выдерживает нагревание на воздухе до 1350°C. Известно, что вермикулитовая фольга (ВФ) обладает сравнительно небольшим пределом прочности на разрыв. Ожидается, что при введении ТРГ в матрицу пеновермикулита механические свойства фольги будут улучшаться за счет того, что частицы ТРГ будут связывать между собой частицы пеновермикулита.

ВФ получали прессованием и последующей прокаткой пеновермикулита, полученного термической обработкой концентрата вермикулита и химически модифицированного концентрата вермикулита при резком нагреве до 900°C. Были получены графики зависимости прочности на разрыв ВФ от плотности в интервале плотностей 0,6-1,8 г/см³. Установлено, что предел прочности на разрыв фольги из химически модифицированного пеновермикулита в несколько раз больше, чем из пеновермикулита, полученного традиционным способом. Прочность на разрыв линейно зависит от плотности ВФ, причем для обеих зависимостей наблюдается изменение угловых коэффициентов в районе плотности 1,5 г/см³.

Прочность вермикулитовой фольги при растяжении (σ_p), можно представить в виде:

$$\sigma_p \approx f_0 \cdot N_{\text{конт}} \cdot S,$$

где f_0 – удельная сила ван-дер-ваальсового взаимодействия микродисков вермикулита между собой в месте реального контакта, $N_{\text{конт}}$ – количество реальных контактов между микродисками на единицу площади сечения ВФ, S – площадь реального контакта. При небольших давлениях прессования пеновермикулита (плотность ВФ до ~1,5 г/см³) площадь контактов растет линейно, поэтому сила сцепления микродисков также линейно растет. В результате прочность линейно увеличивается с ростом плотности, что и наблюдалось нами до плотности 1,5 г/см³. Далее происходит достижение критического давления при прокатке, число контактов между микродисками скачкообразно увеличивается. При дальнейшем увеличении давления площадь новых и старых контактов опять линейно растет.

Для исследования механических свойств композиционной фольги из пеновермикулита и ТРГ была построена зависимость прочности на разрыв фольги плотностью ~1,2 г/см³ от массовой доли ТРГ в ней. Как и ожидалось, добавка небольших количеств ТРГ значительно улучшает механические свойства фольги. Например, при введении 5% ТРГ в композит предел прочности на разрыв увеличивается почти в 2 раза. Зависимость прочности на разрыв от содержания ТРГ в композите имеет линейный характер, причем при 50% ТРГ имеет место изменение угловых коэффициентов. Линейный характер зависимости, а также наличие излома прямой зависимости можно объяснить изменением типа контактов частиц с ТРГ-пеновермикулит на ТРГ-ТРГ. Косвенным подтверждением этого предположения является то, что предел прочности на разрыв вермикулитовой фольги ложится на прямую до 50% ТРГ, а предел прочности на разрыв графитовой фольги ложится на прямую после 50% ТРГ.

Разработка термоэлектрического материала теллурида свинца под воздействием ультразвука для термоэлектрогенераторов

Калмыков Рустам Мухамедович

Магистрант

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Факультет Микроэлектроники и компьютерных технологий г. Нальчик, Россия

E-mail: kalmykov.rustam@yandex.ru

Одной из основных задач современной энергетики является преобразование тепловых энергий в электрическую. Решение данной задачи сводится к повышению термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов для создания термоэлектрогенераторов. В настоящее время термоэлектрические генераторы с высоким КПД создаются на основе Bi_2Te_3 - в области низких температур, PbTe - в области средних температур и Ge-Si - в области высоких температур [1-3].

Качество слитков удается улучшить, используя ультразвуковое или вибрационное перемешивание расплава при затвердевании. Действие ультразвука на процесс кристаллизации проявляется в увеличении числа и скорости образования зародышевых центров [4]. Это приводит к получению мелкокристаллических гомогенных слитков с хорошими механическими свойствами.

Блок-схема установки, собранная для проведения данной работы, представлена на рис. 1.

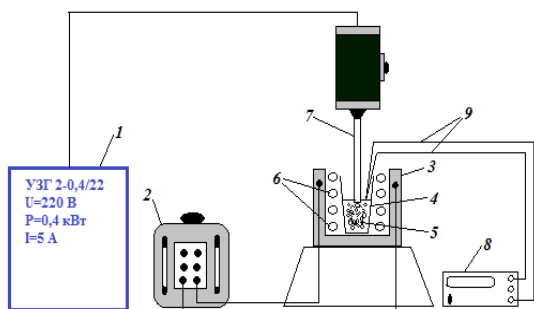


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 - ультразвуковой генератор, 2 - источник питания, 3 - корпус нагревателя (керамика), 4 - керамический тигель, 5 - расплав PbTe , 6 - спираль нихромовая, 7 - волновод, 8 - вольтметр, 9 - термомпара

Синтез образцов проведен под тонким слоем высокотемпературного флюса, изначально расплавленный при температуре 1000 К. Затем в расплав загружены исходные образцы теллура и свинца чистотой 99,99%. Нагрев образцов проводился при температуре порядка 1200-1300 К. Обработка расплава ультразвуком начиналась при этой же температуре и продолжалась до момента затвердевания. При этом частота ультразвука составляла 22 кГц, а мощность - 400 Вт.

Проведенный рентгеноструктурный анализ и исследования под электронным микроскопом показали, что по сравнению с образцом, полученным без воздействия ультразвука, действие ультразвука значительно удаляет пористость, микротрещины, уменьшаются и выравниваются размеры зерен, что значительно влияют и на теплофизические свойства материала. Следовательно, данная технология и полученные результаты представляют значительный научный интерес и является перспективной при разработке новых материалов для термоэлектрогенераторов.

Литература

1. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010, Т. 180, №8, с. 821-838;
2. Ахмедова Г.А., Абдинов Д.Ш. Влияние легирования таллием на теплопроводность монокристаллов PbTe // Неорганические материалы. 2009, Т. 45, №8, с. 921-925;
3. Прокофьева Л.В., Шабалдин А.А., Корчагин В.А., Немов С.А., Равич Ю.И. Число Лоренца и фактор Холла в вырожденных полупроводниках при резонансном рассеянии носителей тока // Физика и техника полупроводников. 2008, Т. 42, №10, с. 1180-1189;
4. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . Наука, М. 1968.

Резистивное переключение в наноструктурах оксида графена

Капитанова Олеся Олеговна

Аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,

факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com

Возрастающий интерес к элементам резистивной памяти или мемристорам связан с тем, что хранение информации в них энергонезависимо. Мемристор можно обратимо переключать из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением, при этом время записи и считывания этих состояний довольно быстрое (мкс), а время энергонезависимого хранения порядка 10 лет. На сегодняшний день в литературе описано несколько структур, демонстрирующих резистивное переключение. В случае оксидов металлов (NiO, ZnO, TiO₂) механизм переключения из высокоомного в низкоомное состояние объясняют образованием металлических «нитей» в диэлектрической матрице под действием электрического поля. В случае оксида графена эффект переключения связывают с обратимой миграцией кислородных групп [1].

Цель настоящей работы – исследование формирования наноструктур на основе оксида графена и изучение эффекта переключения в полученных структурах.

В ходе данной работы оксид графена был синтезирован модифицированным методом Хаммерса, восстановлен и модифицирован FeCl₃ для изменения его проводимости. При восстановлении использовали как традиционные подходы (восстановления аскорбиновой кислотой, отжиг оксида графена в среде N₂/H₂ при 200-600 °C), так и не традиционный метод (облучение электронным пучком). Методами ПЭМ, АСМ и КР-спектроскопии было показано, что полученные образцы оксида графена имеют слоистую структуру, в среднем толщиной 1 нм и площадью ~20 мкм². С помощью РФС-спектроскопии было показано, что соотношение С:О возрастает после используемых процессов восстановления. Для измерения транспортных характеристик было отработано получение нужной геометрии рисунка из оксида графена на подложках кремния с использованием метода фотолитографии. Были изготовлены планарные структуры на основе оксида графена на подложке Si/SiO₂ с нанесенными титановыми контактами. Измерение данных структур методом Холла показало, что после их обработки электронным пучком и модификации FeCl₃ тип носителей заряда может меняться с электронного на дырочный. Также было показано, что все виды восстановления оксида графена приводят к увеличению проводимости. Структуры на основе восстановленного оксида графена демонстрировали эффект переключения из высокоомного (СВС) в низкоомное (СНС) состояние. Значение тока в структуре оксида графена, восстановленного электронным пучком, изменялось на 2 порядка. Модификация FeCl₃ приводила к уменьшению величины формирующего напряжения с 20 до 8 В. Для изучения механизма переключения в исследуемых структурах были проведены измерения *in situ* в растровом электронном микроскопе в режиме наведенного тока, которые показали локализацию переключения [1]. Согласно модели, предложенной в работе [1], в электрическом поле происходит электромиграция кислородных групп с образованием sp³ и sp² взаимопроникающих доменов, которые контролируют обратимый переход структуры из высокоомного в низкоомное состояние.

Литература

[1] Gennady N. Panin, Olesya O. Kapitanova, Sang Wuk Lee, Andrey N. Baranov, and Tae Won Kang: Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure // Japanese Journal of Applied Physics. 2011, 50. p. 070110-1.

Композиционные материалы на основе терморасширенного графита с модифицированной кремнийорганической смолой

Караваяев Дмитрий Михайлович

Аспирант

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
механико-технологический факультет, Пермь, Россия*

E-mail: kmcm@yandex.ru

Создание уплотнительных устройств с повышенными эксплуатационными свойствами является в настоящее время актуальной и практически значимой проблемой. Одним из последних материалов, используемых для уплотнения пары «шар-седло», является терморасширенный графит (ТРГ) [1]. К преимуществам ТРГ по сравнению с другими уплотнительными материалами относится высокая степень сжимаемости и восстанавливаемости, износостойкость, низкий коэффициент трения и коррозионная стойкость на воздухе в большинстве сред при температурах до 550 °С [2]. Анализ литературных источников [1,3, 4] показывает, что уплотнения из чистого ТРГ не обладают комплексом характеристик, требуемых для материалов седловых уплотнений, и приоритетным направлением развития современного арматуростроения является повышение их физико-механических характеристик.

Для проведения исследований образцы изготавливали из смеси ТРГ и модифицированной кремнийорганической смолы (МКОС) односторонним прессованием в удлиненной вертикальной пресс-форме со съёмным дном (Патент 2469859 РФ). Давление прессования варьировалось в диапазоне 30-90 МПа. Спрессованные образцы подвергались термообработке при температуре 200±10 °С в течении 30 мин. Содержание МКОС в композиционном материале (КМ) варьировали от 10 до 50 масс. %. В КМ №1 МКОС смешивали с порошком молотого графита марки ТРГ-М производства ООО «Силур» (г. Пермь), полученным измельчением предварительно деформированного ТРГ (прокатанного) с размером среднего диаметра частиц 63-315 мкм (преимущественно отходов производства). В КМ №2 с фрагментированным червеобразным ТРГ с длиной фрагментов 0.1-3 мм, полученным измельчением червеобразного ТРГ гладкими спиралеобразными измельчителями [5]. В КМ №3 с диспергированным червеобразным ТРГ с размером среднего диаметра частиц 1-100 мкм, полученным измельчением фрагментированного червеобразного ТРГ вращающимися ножами [5].

Проведенные исследования комплекса физико-механических свойств показали, что максимальной прочностью при сжатии в нормальных условиях и при температуре 500°С обладают КМ №2 с фрагментированным червеобразным ТРГ насыпной плотностью 14±1 кг/м³ при содержании МКОС 40 масс.%. Образцы из КМ №2 обладают наибольшей износостойкостью.

Литература

1. Смирнов Д.В., Исаев О.Ю., Лепихин В.П. SEALUR-500 – новый уплотнительный материал для шаровой арматуры // Арматуростроение. - 2011. № 1(70). - С. 56-57.
2. Об условиях применения изделий из терморасширенного графита в разъемных соединениях и сальниковых уплотнениях промышленного оборудования / Погодин В.К., Погодина А.А., Балакирев В.А., Исаев О.Ю., Колесова С.М. // Безопасность труда в промышленности. – 2003. - №9. – С. 33-35.
3. Ангелини Р. Шаровые краны для тяжелых условий эксплуатации // Арматуростроение. - 2006. - № 2(41). - С. 41-45.
4. <http://www.cesare-bonetti.it>
5. Определение насыпной плотности терморасширенного графита/ Д.М. Караваяев, Л.Е. Макарова, А.И. Дегтярев, К.В. Трошков // Известия Самарского научного Центра Российской академии наук. - 2013. - Т. 15, №4(2). - С. 360-362.

Деламинация силикатного наполнителя как фактор влияния на степень его эксфолиации в нанокompозитах «поливиниловый спирт-монтмориллонит»

Карасев Никита Сергеевич, Белозеров Артем Геннадьевич

Студент, аспирант

Ивановский государственный химико-технологический университет

факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: workingfish1992@lenta.ru

В последние годы все больше внимание привлекают полимерные нанокompозиты – новый класс композитов, в которых частицы наполнителя полимера находятся в нанометрическом диапазоне, по крайней мере, в одном измерении [1]. Среди перспективных одномерных прекурсоров нанокompозитов можно выделить слоистые силикаты [2].

Различают два вида нанокompозитов «полимер – слоистый силикат»: интеркалированные и эксфолиированные [3]. В первом случае происходит интеркаляция полимерных цепей в межслоевое пространство силиката и их особое упорядоченное расположение в этом ограниченном пространстве. Такие структуры еще называют деламинарованными, так как интеркаляция полимера приводит к увеличению базального расстояния d_{001} между слоями. В эксфолиированных структурах индивидуальные силикатные слои полностью разделяются и произвольным образом диспергируют в полимерной матрице.

В данной работе на примере композита на основе поливинилового спирта (ПВС) и монтмориллонита (ММ) развивается идея о том, что полноты эксфолиации можно добиться посредством включения в процесс приготовления нанокompозита «полимер-слоистый силикат» промежуточной стадии, связанной с получением деламинарованной формы слоистого силиката, который затем вводится в полимерную матрицу. В качестве деламинирующих агентов использовали крупноразмерные полигидроксикомплексы алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ – так называемые ионы Кеггина, которые легко интеркалируют в ММ, увеличивая его базальное расстояние на 0.4 – 0.6 нм.

Целями работы являются: получение нанокompозитов ПВС с природным, интеркалированным ионами Кеггина и пилларированным ММ, сравнение прочностных свойств и термостойкости композитных пленок и ПВС, а также сопоставление степени эксфолиации разных форм силикатного наполнителя.

Проведенное исследование показало, что предварительная деламинация силикатного наполнителя позволяет добиться высокой степени его эксфолиации при получении нанокompозитов «полимер – слоистый силикат». На примере различных форм монтмориллонита - природной, интеркалированной крупноразмерными ионами Кеггина и пилларированной - показано, что пленки нанокompозитов «поливиниловый спирт - монтмориллонит» демонстрируют существенно более высокие прочностные свойства в случае деламинарованного силикатного компонента. Методом малоугловой рентгеновской дифракции установлено, что именно для предварительно деламинарованной формы монтмориллонита наблюдается практически полная эксфолиация силикатных слоев.

Литература

1. Bergaya F., Detellier C., Lambert J.-F., Lagaly G. // Introduction to Clay-Polymer Nanocomposites (CPN). In: Handbook of Clay Science, Second Edition (Developments in Clay Science). Elsevier Ltd. Amsterdam. 2013. V. 5A. P. 655.
2. Alexandre M., Dubois P. // Mater. Sci. Eng. 2000. № 28. P. 1.
3. Bergaya F., Jaber M., Lambert J.F. // Clays and Clay Minerals. In: Galimberti, M. (Ed.), Rubber-Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications. Wiley Publications. New York. 2011. Chapter 1. P. 3.

Влияние способа смешения наполнителя и полимерной матрицы на физико-механические и триботехнические свойства фторкомпозитов

Кириллина Юлия Валерьевна

Магистрант

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
институт естественных наук, Якутск, Россия*

E-mail: Kirillina_yv@mail.ru

Повышение качества получаемых композиционных изделий из политетрафторэтилена во многом зависит от технологий подготовки и смешения компонентов. Актуальной является проблема разработки и внедрения методов, обеспечивающих эффективность введения в полимерную матрицу различных модификаторов. Так, в работе [1] было исследовано влияние различных способов смешения компонентов композита.

В данной работе мы использовали два способа смешения – в лопастном смесителе и мельнице планетарного типа, без использования шаров.

Объектами исследования выбраны политетрафторэтилен (ПТФЭ) - полимер, способный обеспечивать плавное скольжение, сохранять низкий коэффициент трения и механические свойства при низких температурах, слоистые силикаты – серпентинит и сунгулит, которые относятся к группе водных силикатов магния и имеют схожий состав $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В работе приведены результаты физико-механических и триботехнических испытаний материала. Также были проведены исследования структуры материала методом рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии.

Анализ физико-механических испытаний, показывает, что смешение в планетарной мельнице не дает существенного улучшения физико-механических характеристик. Снижение физико-механических параметров материала, полученного смешением в мельнице можно объяснить тем, что возможно порошок ПТФЭ накапливает статическое электричество, возникающее при трении частиц порошка и стенкой барабана. Вследствие этого, взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем ухудшается. Ухудшение физико-механических показателей наблюдается и у ненаполненного ПТФЭ, обработанного в планетарной мельнице без использования шаров. Оптимальное соотношение физико-механических и триботехнических характеристик наблюдается у композитов, содержащих 1 – 2 мас. % наполнителя.

С увеличением содержания наполнителя, износостойкость композитов постепенно повышается (до 110 раз). Это объясняется участием слоистого силиката в ориентационных процессах при трении и трансформацией структуры поверхностей трения. Методом рентгеновской дифракции показано, что изменение комплекса свойств композитов связано с проникновением макромолекул полимера в межслоевые пространства силикатов и формированием интеркалированных структур в материале. Исследование надмолекулярной структуры композитов методом растровой электронной микроскопии показало значительное изменение исходной структуры полимерной матрицы. Микрофотографии поверхностей трения свидетельствуют о том, что в процессе трения, частицы наполнителя выталкиваются на поверхность контакта с контртелом и играют роль твердых смазочных материалов, подобно графиту, снижая коэффициент трения.

Литература

1. Будник А.Ф., Руденко П.В., Бурмистр М.В. Влияние процесса смешения наполнителей и матрицы на технологию композитного материала на основе политетрафторэтилена // Вісник СумДУ. 2007, Технічні науки, №1.

Синтез и свойства порошка гидратированных фосфатов магния

Киселев Андрей Сергеевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

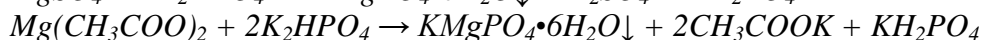
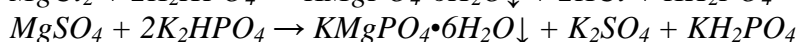
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: artes915@yandex.ru

Одной из задач современного неорганического материаловедения является создание керамических материалов медицинского назначения. Состав неорганической составляющей костной ткани включает в себя гидроксилapatиты, а также ионы магния, натрия, калия, хлора и др. Основой синтетических материалов для костных имплантатов как правило, являются различные фосфаты кальция. Ионы магния или фазы керамического материала, содержащие фосфаты магния способны улучшить образование костной ткани. Для получения керамических материалов со специальными функциями необходимы высокодисперсные активные к спеканию порошки. Для получения порошков с заданными свойствами используют химические методы синтеза из растворов или превращения в присутствии воды.

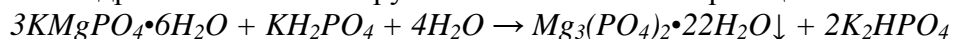
Цель работы состояла в приготовлении порошкового прекурсора для получения керамики медицинского назначения, в состав которой входят фазы ортофосфата магния и пирофосфата магния.

Для получения порошкового прекурсора для керамики, содержащего фазы ортофосфата магния и пирофосфата магния использовали двухстадийный синтез. На первой стадии синтеза получали калиевый струвит по следующим реакциям:



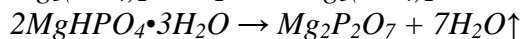
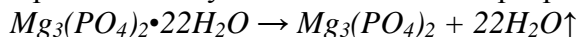
В результате получили порошки, по данным РФА представляющие собой смесь растворимого сопутствующего продукта (KCl, K₂SO₄, KNO₃, CH₃COOK), калиевого струвита (KMgPO₄•6H₂O) и ньюбериита (MgHPO₄•3H₂O).

На второй стадии, при промывании полученных порошковых продуктов дистиллированной водой, происходило растворение сопутствующего продукта реакции, а также гидролиз калиевого струвита в соответствии с реакцией:



По данным РФА использованный протокол промывания позволил получить порошки, содержащие гидратированный ортофосфат магния, ньюбериит и калиевый струвит.

При термообработке гидратированный ортофосфат магния и ньюбериит будут претерпевать следующие химические превращения:



Присутствие калиевого струвита в порошковой заготовке при нагревании будет способствовать формированию расплава в системе K₂O-MgO-P₂O₅. Присутствие расплава – условие для протекания спекания по жидкофазному механизму при формировании микроструктуры керамического материала.

Синтезированные порошки могут быть использованы для получения керамики медицинского назначения, содержащей фазы ортофосфата и пирофосфата магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-08-00681; 12-03-01025; 12-08-33125.

Изучение адсорбции паров воды на пористый кантилевер из оксида алюминия

Клименко Алексей Алексеевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: aleshablond@yandex.ru

Значительный материаловедческий интерес представляет изучение поверхностных процессов в пористых кантилеверах, которые эффективно могут заменить существующие объемные биосенсоры. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении механических свойств (сдвиг резонансной частоты, изгиб балки и т.д.) в результате адсорбции анализируемого вещества на поверхность кантилевера. Получение оптимальных эксплуатационных характеристик пленок (эффективности, экономичности, долговечности) сопряжено с технологическими трудностями. Результаты, полученные в более ранних исследованиях, как правило, не учитывают способы получения реальной пористой пленки, технологические особенности ее обработки, влияние пористой структуры на механические свойства твердой поверхности. Необходимо отметить, что связь величин, характеризующих процесс адсорбции, и механических параметров твердого тела (в том числе пористого) не изучена даже феноменологически.

Целью данной работы является изучение резонансных характеристик кантилеверов на основе пористого оксида алюминия в различных средах, и выявление эффективности применения таких объектов в качестве датчиков влажности. Для структурирования оксидного слоя в работе применяли метод химической фотолитографии.

Экспериментально установлено, что общий вид амплитудно-частотной характеристики кантилеверов не зависит от области детектирования, а интенсивность анализируемого сигнала уменьшается при перемещении лазерного луча от конца к основанию балки. При механическом возбуждении кантилеверов возникают колебания, как перпендикулярные поверхности балки, так и торсионные.

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

Добротность нормальных колебаний возрастает при помещении кантилевера из атмосферного воздуха в вакуум (10^{-5} мбар). Выявлено, что при этом сдвиг пиков, соответствующих нормальным колебаниям, происходит в сторону более высоких частот. Из изменения резонансных частот колебаний кантилевера при варьировании влажности окружающей среды было рассчитано, что на поверхности кантилевера адсорбировано 3-4% воды (в пренебрежении влияния на модуль упругости). Данные дальнейших исследований (термогравиметрический анализ) показали, что масса адсорбированной воды анодного оксида алюминия составляет не более 1% от общей массы. На основе этих результатов был сделан вывод о том, что даже малое количество воды оказывает сильное влияние на модуль упругости данного материала.

Резонансная частота колебаний кантилевера однозначно задается влажностью окружающей среды, при этом данная зависимость в интервале от 10 до 20% является линейной (при $t=20$ °С), и малое изменение влажности вызывает значительный сдвиг пиков резонанса. Это позволяет использовать микрокантилеверы из анодного оксида алюминия в качестве чувствительных датчиков на влажность.

Влияние фазового состава диоксида титана на фотокаталитическую активность катализаторов на его основе

Козлов Даниил Андреевич

Студент

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

E-mail: danilko_zlov@mail.ru

Благодаря высокой фотокаталитической активности (ФКА) и химической инертности диоксида титана изучению катализаторов на его основе уделяется большое внимание. Эффективными методами повышения фотокаталитической активности (ФКА) таких катализаторов являются изменение фазового состава TiO_2 и модификация его наночастицами металлов и полупроводников. Различные полиморфные модификации диоксида титана имеют различную ФКА, помимо этого ФКА композитных материалов на основе диоксида титана может увеличиваться за счет переноса заряда между наночастицами TiO_2 и примесными наночастицами. Для корректного сравнения ФКА различных препаратов, необходимо сопоставлять их удельные площади поверхности, так как в гетерогенном фотокатализе сорбционные стадии являются лимитирующими.

Следует отметить, что, несмотря на большое число работ, посвящённых изучению влияния фазового состава TiO_2 на ФКА, в большинстве статей не рассматривается кристалличность образцов и влияние аморфной фазы на ФКА.

В данной работе мы исследовали влияние фазового состава фотокатализаторов на основе TiO_2 на их ФКА. В качестве образцов диоксида титана мы использовали приготовленный темплатным методом мезопористый TiO_2 , а так же коммерчески доступные фотокатализаторы, такие как P25 Degussa, Hombikat «Rutile» и «UV100» (анатаз). Варьируя параметры отжига мезопористого TiO_2 , мы получили образцы, состоящие из рутила и анатаза в заданных соотношениях, имеющие заданный фазовый состав. Измерение удельной площади поверхности проводилось методом низкотемпературной сорбции азота (ВЕТ), также все препараты исследовались при помощи рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения. Содержание аморфной фазы определялось по интегральным интенсивностям пиков на рентгенограммах смеси образца с заданным количеством кристаллического стандарта с известным корундовым числом.

Фотокатализаторы Cu/TiO_2 были получены восстановлением меди (II), нанесённой путём пропитки TiO_2 водным раствором нитрата меди, в токе водорода.

Измерение ФКА производилось по реакции фотодегградации метилоранжа: смесь суспензии диоксида титана в буферном растворе (pH=6,9) и раствора красителя облучалась излучением ртутной лампы высокого давления. Суспензия прокачивалась через U-образную кювету, в которой снимался её спектр поглощения, изменение которого пересчитывалось в изменение концентрации метилоранжа.

Для образцов диоксида титана с различным фазовым составом мы обнаружили, что анатаз имеет высокую ФКА, также высокие значения могут быть получены в случае композитов рутил/анатаз и брукит/анатаз. Установлено, что присутствие в катализаторах фазы аморфного TiO_2 приводит к заметному снижению ФКА как в случае чистого TiO_2 , так и в случае композитов на его основе, что может быть связано с меньшим временем жизни электрон-дырочных пар в аморфной фазе. Было показано, что прямая связь между величиной удельной площади поверхности образцов и их ФКА наблюдается только для хорошо закристаллизованных образцов одинакового фазового состава. Для композитов Cu/TiO_2 наблюдается повышение ФКА.

Работа проводилась при поддержке Программы Научного Развития МГУ им.М.В.Ломоносова и РФФИ (грант №13-03-12241).

Наноструктурирование поверхности вольфрама и молибдена фемтосекундным лазерным излучением

Кочуев Дмитрий Андреевич

Аспирант

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и

Николая Григорьевича Столетовых,

институт прикладной математики и информатики, био- и нанотехнологий,

Владимир, Россия

E-mail: _b_@mail.ru

Наноструктурированные переходные металлы и их соединения с кислородом и азотом могут эффективно использоваться в сенсорных, электрохромных, фотокаталитических устройствах, фотоэлектрических преобразователях и топливных элементах. Для формирования поверхностных наноструктур и наноструктурированных слоев из таких материалов перспективно использование лазерных технологий. Однако, синтез поверхностных наноструктур из тугоплавких металлов, таких как вольфрам и молибден, затрудняется их высокой температурой плавления. Использование фемтосекундного лазерного излучения позволяет преодолеть данное препятствие.

В представляемом докладе показаны результаты наноструктурирования поверхности вольфрама и молибдена фемтосекундным лазерным излучением в среде атмосферного воздуха и жидкого азота. Обработка образцов производилась при помощи фемтосекундной установки ТЕТА-10 с Yb:KGW активной средой. Параметры воздействия: длина волны излучения $\lambda = 1029$ нм, длительность импульса излучения $\tau = 300$ фс, частота повторения импульсов $f = 10$ кГц, энергия в импульсе $\epsilon = 150$ мкДж. Поляризация лазерного излучения – линейная. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов в пятно с диаметром 50 мкм. Лазерное воздействие на материалы осуществлялось пучком, перемещающимся по поверхности образцов со скоростью 10 мм/с. Расстояние между центрами линий лазерной обработки 100 мкм. Исследование сформированных под действием лазерного излучения наноструктурированных слоев производилось на основе изображений, полученных при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D.

В результате воздействия фемтосекундного лазерного излучения на поверхности образцов были сформированы массивы наноструктур вольфрама, нитрида вольфрама, оксида молибдена и нитрида молибдена. Анализ модифицированной поверхности образцов показал одновременное формирование системы линейных структур (ripples) и массива наностержней. Ширина линейных структур (ripples) 400 нм, а их пространственный период 800 нм. Диаметр наностержней в основном соответствует диапазону от 50 нм до 100 нм.

Модификация поверхности образцов производилась движущимся пучком лазерного излучения. В условиях поставленных экспериментов пятна воздействия лазерных импульсов перекрывались. В зависимости от степени перекрытия и интенсивности лазерного воздействия, обусловленной гауссовым распределением энергии в сечении пучка, вид наноструктурированного поверхностного слоя изменялся. Продолжающееся воздействие лазерного излучения удаляет поликристаллический материал риплов, вскрывая наностержни.

Работа выполнена в рамках государственного задания ВлГУ № 2014/13 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности и при поддержке РФФИ (грант № 14-02-97508).

Количественное определение упорядоченности структуры пористых пленок анодного оксида алюминия

Кошковаев Дмитрий Сергеевич¹, Росляков Илья Владимирович^{1,2}

Студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

¹Факультет наук о материалах, Москва, Россия

*²Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: koshkodaev.d.s@gmail.com*

Оксидные пленки, получаемые анодным окислением металлического алюминия в разбавленных растворах кислот, являются одним из ярких примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. Идеальную структуру данного материала можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно подложке и образующих плотнейшую гексагональную сетку в плоскости пленки. Однако подобное самоупорядочение пористой структуры наблюдается лишь в узком интервале напряжений анодирования и при использовании в качестве электролита строго определенных кислот. Природа данного феномена до сих пор не ясна, равно как неизвестны до конца движущая сила и механизм процесса упорядочения, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне.

Целью настоящей работы стал анализ дефектности пористых оксидных пленок, формируемых анодированием монокристаллов металлического алюминия при различных значениях напряжения.

В качестве исходного материала был использован монокристалл алюминия высокой чистоты. На первом этапе металлическая подложка была охарактеризована методом дифракции отраженных электронов. Установлено, что плоскость (111) располагается параллельно поверхности образца, при этом угол отклонения от идеальной ориентации составил 2,3 °.

Далее методом анодного окисления при напряжениях в интервале от 20 до 140 В получены оксидные пленки с различной морфологией структуры. Анализ дефектности образцов проводили путем статистической обработки данных растровой электронной микроскопии с использованием методик подсчета числа соседей и определения параметра локального порядка [1]. Установлено, что доля пор, окруженных шестью соседями больше на 30 - 40 % для упорядоченных пленок, полученных при 40, 120 - 140 В, а значение параметра локального порядка $\langle \psi \rangle$ достигает 0.5 - 0.8 ($\langle \psi \rangle = 1$ для идеальной гексагональной структуры и стремится к нулю для каналов, расположенных хаотически). Кроме того, ряды пор имеют выделенное направление ориентации, близкое к кристаллографическому направлению [110] монокристаллической подложки. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют, что подобная взаимосвязь пористой структуры оксидных пленок с кристаллографической структурой алюминиевой подложки является следствием анизотропии скоростей окисления металла в процессе анодирования в различных кристаллографических направлениях.

Литература

1. Jose R. Borba и др. Quantitative characterization of hexagonal packings in nanoporous alumina arrays: a case study // J. Phys. Chem. C 2013, №117(1). стр. 246–251

Синтез конденсированных фосфатов аммония как прекурсоров для получения бифазной керамики

Кузина Мария Алексеевна, Ларионов Дмитрий Сергеевич

Студент, аспирант

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

E-mail: mariyakuzi@yandex.ru

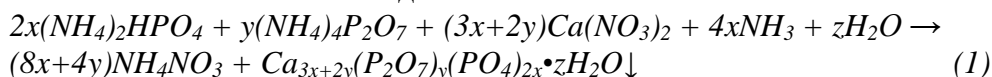
Одним из актуальных направлений современного материаловедения является получение биоматериалов для замены повреждённой костной ткани на основе фосфатов кальция. К настоящему моменту исследователи пришли к идее получения материалов с более высокой скоростью резорбции, что может быть интерпретировано как переход к использованию фосфатов кальция с отношением Ca/P < 1,5.

Целью работы являлся синтез прекурсоров для изготовления керамических имплантатов заданной сложной формы на основе фосфатов кальция с заданным составом в диапазоне Ca/P = 0,5 – 1,5, что подразумевает использование фосфатов с конденсированными анионами, в частности пирофосфата Ca₂P₂O₇ (ПФК) и полифосфатов (полиФК). Указанные фосфаты могут быть получены из растворов в аморфном состоянии в виде коллоидных суспензий.

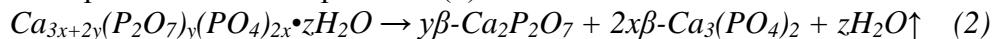
Первая часть работы посвящена синтезу аммонийных солей конденсированных фосфорных кислот, использование которых оказывается наиболее целесообразным по целому ряду причин. Однако невозможность прямого получения конденсированных фосфатов дегидратацией делает синтетический этап получения пирофосфата аммония, пирофосфорной кислоты и индивидуальных полифосфатов аммония наиболее важным с химической точки зрения этапом работы.

В ходе работы были отработаны методики получения пирофосфата и полифосфатов аммония за счёт использования ионно-обменных смол и фосфатов нелетучих азотистых оснований с менее выраженными основными свойствами (в литературе предложено использование меламин [1]). Особое внимание было уделено синтезу циклических конденсированных фосфатов аммония, о получении, чистоте и устойчивости которых в литературе имеются довольно противоречивые сведения.

На основе полученных прекурсоров реакциями соосаждения (1) были получены аморфные смешанно-анионные осадки:



Показана их устойчивость и возможность их получения в широком диапазоне составов. Термической обработкой полученных соединений получены образцы плотной бифазной керамики согласно реакции (2):



Исследованы процессы спекания, микроструктура и свойства полученного материала с использованием рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа, испытаний на прочность.

Литература

1. Sheridan, R. C. et al. (1982) Tetraammonium Diphosphate. *Inorganic Syntheses, Volume XXI*, 157-159.

Получение Hf-содержащих оксидных тонкопленочных покрытий из растворов карбоксилатов

Куимов Александр Николаевич

Студент

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

E-mail: alexkuimov@gmail.com

Оксидные тонкопленочные покрытия HfO_2 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ являются перспективными материалами для применения в электрических, оптических, и каталитических областях. В последнее время, наряду с физическими, широкое распространение находят химические методы получения из растворов. Основными требованиями к осаждаемому из раствора соединению гафния являются наличие в составе легко удаляющихся при отжиге элементов, таких как С, Н, N, О, и отсутствие галогенов, S и Р. Карбоксилаты гафния удовлетворяют этим требованиям, кроме того, их растворы в карбоновых кислотах стабильны при высоких концентрациях и характеризуются приемлемой смачиваемостью поверхности металлов. Химия карбоксилатов гафния сложна, в том числе, ввиду возможности гафния образовывать полиоксометаллатные комплексы. Хорошо описаны похожие соединения циркония, а также получение тонких плёнок ZrO_2 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из них. Химические свойства элементов циркония и гафния очень близки, следовательно, методы синтеза карбоксилатов циркония и гафния могут быть похожи. Изучение химии карбоксилатов гафния представляет интерес, как с точки зрения прикладных задач, так и фундаментальной науки.

Целью данного исследования были синтез карбоксилатов гафния для дальнейшего получения из них тонких оксидных пленок, для чего был выполнен поиск-синтез прекурсоров, синтез карбоксилатов гафния различными методами, исследование их состава, химических свойств и термической устойчивости, а также осаждение пленок карбоксилатов на металлическую подложку и исследование образования оксидов при отжиге.

Получены и исследованы методами масс-спектрометрии, термического и элементного анализов оксалат гафния и его комплексы, ацетат и пропионат гафния, а также ацетилацетонаты гафния и гафнила.

Дальнейшими планами являются проведение синтезов карбоксилатов гафния из полученных нами ацетилацетонатов и изучение процесса осаждения пленок из различных по составу растворов карбоксилатов на металлическую подложку.

Влияние модифицирования Ni поверхности Mg(0001) на использование данного материала для хранения водорода

Куклин Артем Валентинович, Холтобина Анастасия Сергеевна

Аспирант, студент

Сибирский федеральный университет,

Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск, Россия

E-mail: artem.icm@gmail.com

Хранение водорода с большой удельной плотностью является одной из самых важных задач на пути к использованию его в качестве автомобильного топлива [1]. Наиболее перспективным методом считается хранение водорода в абсорбированном состоянии. Гидриды металлов, такие как MgH_2 , AlH_3 , $NaAlH_4$, LiH и другие, с разной степенью эффективности, могут быть использованы в качестве матрицы для хранения водорода. В этом ряду магний является одним из наиболее перспективных металлов ввиду его низкой стоимости, малой молярной массы, доступности и не токсичности.

Однако на пути к его использованию в качестве обратимого сорбента возникает ряд проблем [2-5] которые препятствуют применению магния и его гидрида в чистом виде. Перспективным направлением по преодолению ограничений является уменьшение размера частиц [6, 7] и их модифицирование различными допантами [8]. Однако остается неясным сам механизм модифицирования. Реализация того или иного механизма зависит от многих условий, и зачастую определение этих механизмов экспериментально затруднено или требует больших ресурсозатрат. В этой ситуации квантово-химические методы позволяют установить процессы, происходящие в системе при протекании таких реакций. В связи с этим, важнейшим этапом на пути установления механизма взаимодействия переходного металла с магнием является подробное рассмотрение данных процессов и описание соединений, которые будут образовываться на поверхности и приповерхностном слое. Таким образом, целью данной работы являлось квантово-химическое моделирование поведения атомов никеля на поверхности и в приповерхностных слоях магния.

В результате работы, с использованием метода PAW в рамках DFT-GGA было выполнено детальное изучение поверхности Mg(0001) допированной никелем. Показано, что замещение атомов магния никелем в приповерхностных слоях является наиболее вероятным после допирования. Причиной этого являются низкие потенциальные барьеры для миграции атомов никеля на поверхности магния, с поверхности в объем кристаллической решетки, и в последующем замещении атома магния во втором слое.

Также была рассмотрена возможность образования кластера никеля на чистой поверхности магния. Потенциальные барьеры диффузии атомов никеля с кластера, расположенного на поверхности, в объем магния очень высоки. Таким образом, для эффективного катализа водорода необходимо оставлять кластеры никеля на поверхности магния. Чтобы это осуществить, должны быть применены методы, которые позволяют наносить непосредственно кластеры, а не отдельные атомы. Также это должно быть реализовано только в определенном диапазоне температур, которые не будут настолько высокими, чтобы атомы никеля могли диффундировать в объем.

Литература

1. L. Schlapbach et al. Nature, 2001, **414**, 353
2. O. Friedrichs et al. Appl. Surf. Sci. 2006, **252**, 2334
3. V. Bérubé et al. Int. J. Energ. Res. 2007, **31**, 637
4. K.-F. Aguey-Zinsou. Energy Environ. Sci. 2010, **3**, 526
5. B. Sakintuna et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2007, **32**, 1121
6. B.J. Kooi et al. Appl. Phys. Lett. 2006, **89**, 161914
7. A. Zaluska et al. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2001, **72**, 157
8. M. Pozzo et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2009, **34**, 1922

Исследование поведения пористых пленок анодного оксида алюминия при высоких температурах

Куратова Наталья Сергеевна

Студент

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

natashawithyou@gmail.com

Пленки анодного оксида алюминия (АОА) обладают уникальной пористой структурой, которую можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности оксидной пленки. Подобная геометрия делает возможным использование АОА в качестве мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, а также матриц для формирования наноструктур различного состава и геометрии. Однако для большинства из вышеупомянутых применений пористые пленки должны обладать долговременной химической устойчивостью и стабильностью при высоких температурах. По литературным данным этого можно добиться путем предварительного отжига АОА при температурах более 800°C [1, 2]. Однако термообработка приводит к механической деформации (изгибанию, скручиванию, растрескиванию) первоначально плоских образцов, что недопустимо для их практического применения. Таким образом, исследование поведения АОА при высоких температурах и их структурных изменений в процессе отжига является важной практической задачей.

Целью данной работы является исследование процессов, протекающих при высокотемпературной обработке пористых пленок АОА, а также подбор условий отжига не приводящих к их механической деформации.

Синтез пленок АОА проводили путем анодного окисления высокочистого алюминия (99,99%) в растворе 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при постоянном напряжении 120 В. В результате были получены пористые пленки с различной толщиной от 15 до 100 мкм.

По данным рентгенофазового анализа при отжиге изначально аморфных пористых пленок при 800°C в течение 3 часов происходит кристаллизация анодного оксида алюминия в смесь θ - и γ - фаз Al_2O_3 . При этом необходимо отметить, что уменьшение температуры кристаллизации приводит к увеличению продолжительности процесса. Результаты гравиметрического анализа свидетельствуют, что данный процесс сопровождается удалением анионных примесей, внедренных в структуру АОА из электролита во время анодирования. Это в свою очередь приводит к увеличению удельной площади поверхности вследствие образования мезопор. По данным растровой электронной микроскопии видимых изменений в пористой структуре в результате отжига не наблюдается: поры сохраняют свою форму и размер.

В качестве основного метода борьбы с механическими деформациями АОА в процессе отжига в настоящей работе предложена методика, заключающаяся в медленном нагреве пористых пленок до требуемой температуры (800°C) под действием механической нагрузки. Экспериментально показано, что приложение давления $\sim 0,1 \text{ Н/см}^2$ позволяет получить ровные пористые пленки АОА толщиной 30-50 мкм в кристаллическом состоянии. Для более тонких и толстых мембран требуется дальнейшая оптимизация параметров термообработки.

Литература

1. L. Fernandes-Romero, et al., *Mat. Chem. Phys.* 111, 542 (2008).
2. I.V. Roslyakov, K.S. Napolskii, et al., *Nanosist.: fiz. him. mat.* 4, 120 (2013).

Изучение свойств керамических материалов в системе CaO-MgO-P₂O₅, полученных спеканием смесей дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния

Курбатова Снежана Алексеевна

Студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kurbatova.snezhana@yandex.ru

Важным вопросом современной медицины и материаловедения является создание керамических материалов, способных заменить поврежденные участки кости или способствовать их регенерации. Такие материалы должны служить источником минеральных веществ для построения естественной костной ткани. Помимо фосфатов кальция, неорганическая часть кости содержит примеси ионов магния, натрия, калия, фтора, хлора и др. Каждый из этих компонентов играет важную роль в физиологии костной ткани. Так, магний способствует остеогенезу, участвует в процессах адгезии клеток, является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации.

Целью работы стало изучение процессов, протекающих в системе P₂O₅-CaO-MgO при направленном изменении соотношения Mg/Ca (1:3, 1:1 и 3:1), полученных спеканием компактных заготовок порошков дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния.

Исходные порошки смешивали в рассчитанных количествах, используя планетарную мельницу, из подготовленных смесей прессовали объемные образцы (таблетки) и обжигали в течение 2 часов при разных температурах, предполагая, что высокотемпературная обработка будет сопровождаться протеканием гетерогенных реакций. Обжиг проводили в температурном интервале от 700 до 1100°C с шагом 100°C.

По данным термического и рентгенофазового анализа прекурсоров и трех исследуемых порошковых смесей было установлено, что при дезагрегации в ацетоне смесей с соотношением Mg/Ca = 1:1 и 3:1 происходило образование брусита и ньюберита, которые при температуре около 400°C превращались в пирофосфаты кальция и магния. В смеси с соотношением Mg/Ca = 1:3 такая реакция не проходила, вероятно, из-за небольшого количества карбоната магния. Смесь состояла из дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния.

По данным РФА после обжига образцов керамики, изготовленных из смеси с соотношением Mg/Ca = 1:3, фазовый состав представлен смешанным пирофосфатом кальция и магния; а также твердым раствором Ca_xMg_{3-x}(PO₄)₂. Для двух других образцов – оксидом магния и смешанным ортофосфатом кальция и магния.

Сравнивая керамические свойства материалов после обжига при 1000°C, можно отметить, что по всем показателям (усадка, плотность, прочность) образец с соотношением Mg/Ca = 1:3 превосходит два других, что дает основания для дальнейшей работы по изучению материалов с небольшим содержанием магния.

При исследовании уровня pH при погружении двух образцов (Mg/Ca = 1:3 и 1:1) в дистиллированную воду в течение суток установлено, что первый образец создает чуть кислый pH дистиллята, выравниваемый до нейтрального. В аналогичных условиях второй образец увеличивает его до 11, что может быть связано с гидролизом не прорегировавшего MgO.

Таким образом, применение в медицине перспективно только для полученного указанным способом образца, с небольшим содержанием магния.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-08-01056, 12-08-00681; 12-03-01025; 12-08-33125.

Синтез и исследование коллоидных гетероструктур CdTe/CdSe с квазидвумерной геометрией

Лазарева Елизавета Петровна, Соколикова Мария Сергеевна

Студент, аспирант

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

E-mail: home.ccactus@gmail.com

Оптические свойства полупроводниковых наночастиц определяются их формой и линейными размерами, что делает такие объекты крайне привлекательными для практического применения в качестве материалов для солнечных элементов, светодиодов, биологических меток. Наряду с варьированием размеров и формы полупроводниковой наночастицы, создание наноразмерных полупроводниковых гетероструктур позволяет модифицировать электронные свойства материала, непосредственно управляя пространственным распределением носителей заряда.

Недавно была показана возможность растворного синтеза квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Однако в настоящий момент подходы к формированию гетероструктур на основе наночастиц с квазидвумерной геометрией разработаны в незначительной степени.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe/CdSe проводили в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1 (ODE) в интервале температур от 170 до 240°C; для исследования кинетики роста проводился отбор проб через равные промежутки времени. В качестве катионного прекурсора использовали ацетат кадмия, анионным прекурсором являлась смесь 0,2М TOPSe и TOPTe, взятых в определенном мольном соотношении. Формирование наноструктур с квазидвумерной геометрией происходило при наличии ацетата кадмия в реакционной смеси. Характеризация полученных образцов проводилась с помощью методов оптической спектроскопии поглощения на приборе Varian Cary 50, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA.

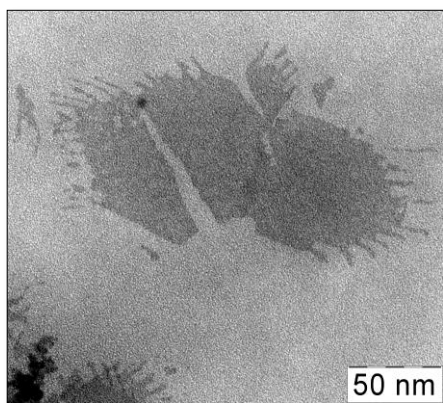


Рис. 1. Микрофотография квазидвумерных пластин, полученных при соотношении халькогенидов 1 к 1.

Различная реакционная способность теллуристого и селенового анионных прекурсоров приводит к формированию нанопластинок CdTe на первом этапе синтеза, последующий рост гетероструктуры осуществляется за счет осаждения CdSe на боковую поверхность квазидвумерной наночастицы. За счет механических напряжений, возникающих на границе раздела нанопластинки CdTe и осаждающегося слоя CdSe, формирование непрерывного домена невозможно, наблюдается островковый рост CdSe в виде усов, рис. 1.

По результатам оптической спектроскопии можно сделать вывод, что при формировании усов (нитевидных доменов) CdSe в спектрах поглощения гетероструктур сохраняется экситонная полоса, отвечающая индивидуальным нанопластинкам CdTe, причем при увеличении линейных размеров доменов CdSe ее положение не меняется. В области низких энергий появляется полоса, которую можно отнести к переходу с переносом заряда, с увеличением размера формирующихся доменов CdSe наблюдается сдвиг этой полосы в красную область, при этом интенсивность ее увеличивается. В спектрах люминесценции наблюдается сдвиг в красную область и уширение экситонной полосы.

Влияние хлорид-ионов на каталитическую систему Pt+PdO_{1-x}/Al₂O₃

Лапина Мария Михайловна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: mashalpshn@gmail.com

Каталитические системы окисления углеводов обычно состоят из активного компонента и подложки. В качестве каталитически активных компонентов широкое применение получили благородные металлы (Pd, Pt, Rh) и различные оксидные соединения металлов (простые оксиды, перовскиты и гексаалюминаты). В настоящее время наибольший интерес представляет система Pt+PdO_{1-x}/Al₂O₃, обладающая высокой активностью при температуре 400-500°C. Исходными соединениями, используемыми для нанесения частиц благородных металлов на носитель, обычно являются их хлориды или хлоридные комплексы. Однако в ходе работы катализатора часто наблюдается снижение его активности, которое может происходить из-за роста частиц катализатора и уменьшения их активной поверхности. Одним из факторов, который может влиять на микроструктуру катализатора, является природа используемых прекурсоров.

Целью данной работы является изучение влияния остаточных ионов хлора на состав и структуру катализатора Pt+PdO_{1-x}/Al₂O₃. На первом этапе был проведен анализ прекурсоров H₂PtCl₆ и PdCl₂ методом ТГ-ДТА. Согласно полученным данным возможно неполное разложение хлорида палладия при кратковременном нагреве до 650°C, предусмотренном стандартной технологией изготовления каталитической системы. Присутствие хлора (до 7 мольн. %) в образцах катализаторов, изготовленных по этой технологии, было подтверждено методом локального рентгеноспектрального микроанализа.

Затем мы провели исследование эволюции микроструктуры частиц катализатора с помощью растровой электронной микроскопии. Изображения, полученные при помощи РЭМ, были проанализированы с использованием программного пакета ImageJ, и были рассчитаны распределения частиц по размерам. Сразу после проведения кратковременной термической обработки катализатора при 650°C средний диаметр частиц в образце составляет 10 нм. После проведения старения при 470°C средний размер частиц увеличивается до 15 нм, а после проведения испытаний в течение 1 года распределение частиц по размерам сильно уширяется, а средний диаметр составляет 25 нм. Таким образом, наблюдается увеличение размера частиц, что может быть связано с присутствием в образцах хлорида палладия, образующего в α-модификации летучие кластеры Pd₆Cl₁₂.

Удаления ионов хлора из состава катализатора можно добиться с помощью полного восстановления прекурсоров после их нанесения на оксид алюминия. В качестве восстановителей мы использовали H₂C₂O₄ и N₂H₄. При использовании щавелевой кислоты требуемого эффекта достичь не удалось. При комнатной температуре реакция не протекала, а при нагревании системы кислота разлагалась до начала разложения хлорида палладия. Реакция с гидразином протекала при комнатной температуре, по данным рентгенофазового анализа хлорид палладия в полученном образце отсутствует. Так же было проведено восстановление прекурсоров в водороде, при этом они разлагались до металлических палладия и платины. Таким образом, восстановление водородом или гидразином может служить фактором, позволяющим стабилизировать каталитические свойства системы Pt+PdO_{1-x}/Al₂O₃.

Химическое осаждение из пара β -дикетонатов твердого раствора ZrO_2 (Y_2O_3)

Лелюк Дарья Петровна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: lelyuk_darya@mail.ru

Метод химического осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD) является одной из перспективных технологий получения ВТСП проводов 2-ого поколения, представляющих собой пленку сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) на металлической ленте, покрытой системой оксидных буферных слоев. В отличие от физических методов осаждения (лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия и магнетронное распыление) метод MOCVD не требует создания высоковакуумных условий и является гораздо менее энергоемким. Эти факторы существенным образом уменьшают стоимость ВТСП-ленты, полученной с использованием CVD-технологии для нанесения буферных слоев и сверхпроводящего слоя.

Весьма перспективным оксидным материалом, способным выступать в качестве буферного слоя, является YSZ (ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3), способный образовывать эпитаксиальные пленки на текстурированных подложках. Его кубическая элементарная ячейка имеет хорошее эпитаксиальное соотношение с Y_2O_3 , на котором, в свою очередь, в дальнейшем образует эпитаксиальные пленки сверхпроводник YBCO.

Нанесение YSZ непосредственно на металлическую ленту оказывается невозможным по причине окисления поверхности металла, приводящего к нарушению текстуры пленки. Для решения данной проблемы использовался затравочный буферный слой MgO, защищающий подложку от окисления. Ленты из сплава Hastelloy не являются ориентированными, и пленка MgO в данном случае играет роль слоя, в котором формируется текстура в процессе его осаждения по технологии IBAD.

В ходе работы были проведены эксперименты по химическому осаждению из газовой фазы тонких пленок YSZ на металлические ленты Ni(Cr, W) с эпитаксиальным слоем MgO и ленты на основе сплава Hastelloy со слоем IBAD MgO. Полученные образцы пленок YSZ были проанализированы с помощью рентгено-дифракционного анализа ($2\theta/\omega$ -сканирование, ϕ -сканирование) и атомно-силовой микроскопии.

Была исследована зависимость текстуры получаемых пленок от их толщины. С увеличением толщины пленки увеличивается процент зерен требуемой (001)-ориентации YSZ. То есть по мере увеличения толщины пленки происходит постепенное вытеснение (111)-ориентации (002)-ориентацией, а после толщины приблизительно 30 нм происходит рост только (001)-ориентации YSZ. Также была исследована зависимость текстуры получаемых пленок YSZ от температуры и времени отжига ленты со слоем MgO, проводимого перед осаждением YSZ. В данном случае осаждался слой YSZ толщиной около 30 нм, при которой в отсутствие предварительного отжига подложки примесная (111)-ориентация еще составляет значительный процент. Положительное влияние отжига связано с очисткой поверхности MgO от образующихся за счет его взаимодействия с воздухом при хранении примесей карбоната и гидроксида магния. Данные примеси присутствуют в очень малом количестве, но локализованы на поверхности, а потому серьезно затрудняют эпитаксиальный рост оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Выяснено, что при увеличении температуры такого отжига возрастает доля (001)-ориентации YSZ при последующем нанесении этого слоя, а доля примесной (111)-ориентации YSZ уменьшается. Экспериментально установлено, что ток 20 - 21,2 А ($T \approx 800^\circ\text{C}$) при отжиге в течение 15 минут является достаточным для обоих типов подложек: ленты на основе сплава Hastelloy со слоем IBAD MgO и ленты Ni (Cr, W) со слоем MgO. Это позволяет получить чистую (001)-ориентацию даже для крайне малых толщин пленок YSZ.

Нанонити родия: синтез, структура и функциональные свойства

Леонтьев Алексей Павлович

Студент

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

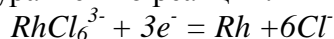
E-mail: solnyshco_rshi@mail.ru

Среди металлов платиновой группы родий проявляет наибольшую каталитическую активность в реакциях электрохимического восстановления азотсодержащих соединений, благодаря чему активно применяется в качестве трёхмаршрутного катализатора. С тем же успехом родиевые катализаторы могут быть использованы для очистки питьевой воды и сточных вод, а также для синтеза важнейших азотсодержащих соединений, таких как гидроксилламин и аммиак. Из-за дороговизны родия актуальной задачей является разработка метода контролируемого синтеза структур с высокой удельной площадью поверхности, шероховатостью и каталитической активностью. Одной из таких структур может быть массив нанонитей.

Целью настоящей работы стала разработка управляемого метода получения высокоэффективных катализаторов на основе массивов нанонитей родия для разложения азотсодержащих соединений.

В работе использован метод темплатного электроосаждения. В качестве матриц (темплата) использованы пористые пленки оксида алюминия, полученные методом двухстадийного анодирования высокочистого Al (содержание металла не менее 99,99 %) в щавелевой кислоте при постоянном напряжении 40 В. Такие матрицы обладают высокоупорядоченной пористой структурой с гексагональным упорядочением каналов, располагающихся перпендикулярно поверхности оксидной пленки. Диаметр пор в полученных образцах составлял 45 – 65 нм, расстояние между каналами равнялось 104 ± 3 нм. Для повышения химической стабильности матриц был проведён отжиг оксидных пленок при 800 °С (скорость нагрева 1 °/мин, выдержка 6 часов).

Потенциостатическое электроосаждение Rh производили из раствора, содержащего 0,5 М NaCl + 0,01 М Na_3RhCl_6 при потенциале -0.3 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения согласно следующему уравнению реакции:



В ходе исследований были получены нанонити длиной от 2 до 9 мкм с диаметром 50 ± 5 нм с большой удельной площадью электроактивной поверхности (до 28 м²/г). Фактор шероховатости полученных образцов превышает 1000, а в единичных случаях достигал 2700.

Каталитическую активность нанонитей родия в реакции электровосстановления нитратов определяли из стационарных поляризационных кривых, измеренных в кислой и нейтральной средах в растворах 0,5 М H_2SO_4 + 0,005 М NaNO_3 и 1 М NaCl + 0,005 М NaNO_3 .

Высокая каталитическая активность нанонитей родия, а также механическая и химическая стабильность матрицы делают полученные нанонити родия перспективным материалом для разложения азотсодержащих соединений. Разработанные катализаторы могут успешно использоваться как в нейтральной, так и в кислой и щелочной средах.

Получение полипорфина кобальта и его каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода

Лизгина Ксения Валерьевна

Аспирант

МГУ им. М.В.Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия

E-mail: ks09@inbox.ru

Благодаря своим уникальным химическим и физико-химическим свойствам порфириновые системы являются объектом пристального изучения последние десятилетия [1]. Вследствие этого большой интерес представляет их иммобилизация на поверхностях твердых электродов в виде электроактивной пленки для последующего использования в качестве электрокатализаторов и сенсорных устройств.

В последние годы были получены первые представители нового семейства электроактивных материалов, представляющих собой полимеры из порфириновых мономерных звеньев, соединенных либо одинарными *мезо-мезо* связями ("полипорфины типа I", рMP-I), либо тремя (*мезо-мезо* и двумя *бета-бета*) связями ("полипорфины типа II", рMP-II) [2-4]. В качестве координированных ионов внутри порфириновых циклов (M) выступали лишь Mg^{+2} , H^+ или Zn^{+2} , не обладающие редокс-активностью. Целью нашей работы являлась разработка метода получения полипорфинов кобальта, рCoP-I и рCoP-II, на основе полимерной пленки рMgP-I на поверхности электрода методом ионного обмена. Такой непрямой метод является предпочтительным по сравнению с полимеризацией мономера CoP, которая приводит к образованию низкосопряженной структуры с *мезо-бета* и/или *бета-бета* связыванием соседних мономерных звеньев.

В настоящей работе предложен метод внедрения кобальта в пленку рMgP-I, а также последующей окислительной трансформации рCoP-I в конденсированную структуру с тремя связями между соседними порфириновыми циклами (рCoP-II), обладающую высокой проводимостью в диапазоне потенциалов более 3В. Наличие кобальта в структуре материала подтверждено методами циклической вольтамперометрии и РФЭС.

Обнаружен каталитический эффект модифицированных пленками рCoP-I и рCoP-II электродов в реакции электровосстановления кислорода как в нейтральных, так и щелочных водных растворах. Установлено, что потенциал полуволны электровосстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с пленкой р-CoP-II становится на 200 мВ положительнее по сравнению с немодифицированным стеклоуглеродом и приближается по этому показателю к платине.

Таким образом, получены новые электроактивные материалы и продемонстрирована возможность их применения в качестве бесплатиновых электрокатализаторов реакции восстановления кислорода.

Литература

1. Kadish K.M. et al (ed.). The Porphyrin Handbook. Academic Press, 2000, vols. 1–20.
2. Konev D. V. et al. Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg (II) by $2H^+$ or Zn (II) cations inside Mg (II) polyporphine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials // Electrochim. Acta. 2014. doi 10.1016/j.electacta.2013.10.004.
3. Vorotyntsev M. A. et al. Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential // Electrochim. Acta. 2010, v. 55. p. 6703-6714.
4. Vorotyntsev M. A. et al. Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium (II) polyporphine // Electrochim. Acta. 2011, v. 56. p. 3436-3442.

Мембраны твёрдого литий-проводящего электролита на основе $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON

Луковкина Анастасия Романовна, Визгалов Виктор Анатольевич

Студент, аспирант

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

E-mail: luk-94@mail.ru

В связи с возрастающей потребностью использования портативных электронных устройств, а также необходимостью улучшить текущие характеристики электромобилей, аккумуляторы стали одной из ключевых современных технологий. В случае электромобилей современные литий-ионные аккумуляторы не способны удовлетворить требованиям по таким параметрам как удельная энергия и мощность [3]. В связи с этим, большой интерес вызывают новые электрохимические системы, способные превысить текущие показатели литий-ионных источников тока в несколько раз, например, литий-воздушные аккумуляторы [3]. Литий-воздушный аккумулятор основан на реакции электрохимического окисления металлического лития кислородом воздуха. Для создания такого аккумулятора необходимо решить несколько материаловедческих и инженерных задач, одной из которых является проблема защиты металлического литиевого анода от доступа к нему компонентов воздуха. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы является создание тонкой газоплотной мембраны твёрдого литий-проводящего электролита, способной изолировать анодную часть аккумулятора от катодной [1]. Для этого самым перспективным является использование твёрдого электролита $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, так как он удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к твёрдому электролиту: высокая ионная проводимость при комнатной температуре ($>10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) [2], химическая стабильность в контакте с компонентами воздуха и металлическим литием, электрохимическая стабильность.

Целью данной работы является получить тонкую газоплотную литий-проводящую мембрану на основе $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON в качестве твёрдого электролита литий-воздушного аккумулятора. В ходе работы золь-гель методом были получены образцы состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, с различной температурой и временем термообработки и определён их фазовый состав, что позволило установить минимальное время и температуру термообработки необходимую для получения однофазного порошка. Затем при помощи метода РЭМ было показано, что получаемые порошки содержат субмикронные частицы с достаточно широким распределением по размерам. Из этого порошка была спрессована таблетка, проводимость которой была исследована методом импеданс-спектроскопии и составила $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Кроме того, из синтезированного золь-гель методом LAGP по технологии *tape-casting* была получена литий-проводящая мембрана, проводимость которой составила $7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Низкий уровень проводимости связан с плохим контактом между частицами. Чтобы улучшить эти показатели, для синтеза частиц LAGP использовался метод кристаллизации стекла. Проводимость мембраны, полученной на основе этих частиц, составила $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Дальнейшая оптимизация условий процесса *tape-casting* позволит увеличить проводимость мембран.

Литература

1. Jake Christensen et al. A Critical Review of Li/Air Batteries. // Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159 (2) R1-R30.
2. J. Fu . Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics, 1997, vol. 104, no. 3, pp. 191–194.
3. Peter G. Bruce et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. // Nature materials, January 2012, vol. 11.

Стекла для сцинтилляционных детекторов

Луня Олег Иванович

Студент

Белорусский государственный технологический университет, факультет химической

технологии и техники,

Минск, Республика Беларусь

e-mail: OI-01@mail.ru

В настоящее время проявляется большой интерес к разработке составов стекол и стеклокомпозитов для сцинтилляционных детекторов. Простота изготовления и низкая стоимость делает их более перспективными по сравнению с традиционными используемыми кристаллическими материалами. Стекланные сцинтилляторы на основе лития, активированного церием при УФ облучении излучают люминесценцию, что является важнейшим свойством для использования в детекторах для измерения тепловых нейтронов. Однако, актуальной проблемой является ограниченное содержание активатора (CeO_2), что обусловлено сложностью стабилизации его в одной валентной форме. В зависимости от условий синтеза материала происходит неконтролируемый переход ионов Ce^{3+} в четырехвалентное состояние. Ионы Ce^{4+} обладают широкой бесструктурной полосой поглощения, перекрывающей широкую спектральную область от УФ до видимого диапазона. Полоса поглощения четырехвалентных ионов перекрывает полосу люминесценции ионов трехвалентных активаторов и, тем самым, уменьшает выход люминесценции [1].

В настоящей работе приведены результаты исследования стекол для сцинтилляционных детекторов на основе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$ стеклообразующей системы. С целью поддержания ионов церия в валентной форме Ce^{3+} , в качестве восстановителя в состав шихты дополнительно вводился углерод (C) в количестве 1–2 мас.%. Протекание реакции $4\text{CeO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ обеспечивает достаточно полную стабилизацию ионов церия в трехвалентном состоянии.

Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях емкостью 100 мл в газовой печи при температуре 1400–1420 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. В процессе синтеза поддерживались восстановительные условия варки. Исследуемые стекла хорошо проварены и осветлены, без признаков желтого окрашивания, обусловленного присутствием церия в Ce^{4+} состоянии [2].

Изучены основные физико-химические характеристики. Установлено, что все стекла кристаллизуются в интервале температур 630 – 900 °С, что хорошо согласуется с известными литературными данными по Се-содержащим стеклам. Температура начала размягчения стекол лежит в интервале 475–500 °С. ТКЛР синтезируемых стекол изменяется $(81,7-90,9) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Плотность стекол изменяется от 2426 до 2442 kg/m^3 . Исследовано оптическое светопропускание синтезированных стекол в диапазоне длин волн 300–800 нм. Показано, что полоса поглощения стекол лежит в области 350–380 нм. Крутизна нарастания оптической плотности 3,5 при длине волны 380 нм. Максимальное пропускание в видимой части спектра 85 % при пересчете на толщину образца 2 мм. На спектрах фотолюминесценции наблюдается появление интенсивной полосы, характерной для сигнала от ионов Ce^{3+} , с максимумом около 360–420 нм.

Автор выражает признательность научному руководителю Трусовой Е.Е. за обсуждение результатов и важные замечания.

Литература

1. Арбузов В.И., Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я. (1992). Особенности возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} в силикатном стекле // Физика и химия стекла. Т.18, №2. С. 96–105.
2. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. М.: Стройиздат, 1983. 211 с.

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: эксперимент и термодинамическое моделирование

Макаров Павел Юрьевич

Студент 2 г/о магистратуры

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

E-mail: PYMakarov@gmail.ru

Стеклообразующая система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ является одной из ключевых в стекольной промышленности благодаря специфическим физико-химическим свойствам (низкий коэффициент термического расширения, высокая химическая устойчивость и т.д.). Однако при плавлении в промышленных печах образуется значительное количество продуктов испарения, вызывающих коррозию материалов печи. В связи с этим в качестве объекта исследования была выбрана данная система, интерес к термодинамическим свойствам которой проявляет компания Saint-Gobain. Эти данные необходимы для оптимизации процесса стеклопроизводства.

Целью работы является экспериментальное исследование равновесий жидкость – пар в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и оптимизация термодинамических свойств конденсированных фаз системы для корректного моделирования парожидкостных равновесий.

Эксперименты по испарению стекла были проведены в НИЛ Saint-Gobain Recherche. Состав конденсата исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для термодинамического моделирования экспериментов использовали комплекс FactSage.

В ходе работы были модифицированы термодинамические параметры газовых компонентов в исходной базе данных FactPS, и на их основе была создана новая база данных FactTEST. Моделирование парожидкостного равновесия с использованием FactTEST показало, что расчетные значения плохо согласуются с полученными экспериментальными данными. Одной из возможных причин несоответствия является плохое описание термодинамических свойств жидкой фазы тройной системы в FactSage.

Для оптимизации свойств исследуемых объектов был проведен поиск литературных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям тройной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и составляющих ее двойных систем. Описание избыточных термодинамических функций фаз системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проводили с использованием полиномиальных моделей; для описания свойств фаз системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ выбрана модель ассоциированных растворов. Программы оптимизации термодинамических свойств написаны в среде MatLab и в настоящий момент ведется настройка параметров оптимизации. На основе оптимизированных термодинамических параметров в дальнейшем будет произведено термодинамическое моделирование свойств выбранных бинарных и тройной системы, а также расчет фазовых равновесий жидкость – пар.

**Полимерные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена,
модифицированного механоактивированным оливинитом**

Макаров М.М., Кириллина Ю.В.

Студент, магистрант

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

Институт естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: makarov.mikhail.97@mail.ru

В настоящее время, изделия из современных полимерных композиционных материалов могут работать в вакууме, химически активных средах, широком интервале нагрузок и скоростей скольжения, но антифрикционных материалов, способных работать в условиях холодного климата, очень мало. Одним из таких полимеров является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Однако, имеются недостатки, ограничивающие его использование в качестве основы для материалов узлов трения, такие как ползучесть, низкая износостойкость [2]. Для устранения недостатков используют различные наполнители. В данной работе исследована возможность наполнения минеральным наполнителем – оливинитом, широко распространенным островным силикатом. В условиях холодного климата использование полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ в узлах трения позволяет решить проблему повышения работоспособности и ресурса деталей [1].

Целью данной работы является исследование зависимости физико-механических и триботехнических свойств композитов на основе политетрафторэтилена от содержания наполнителя - механоактивированного порошка оливинита. Объектами исследования были выбраны полимерные композиционные материалы на основе ПТФЭ марки ПН (ГОСТ 10007-80), наполненного природным островным силикатом — оливинитом $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ Хабозерского месторождения, с различными содержаниями наполнителя.

Результаты триботехнических испытаний показывают, что модифицирование ПТФЭ механоактивированным оливинитом способствует значительному улучшению триботехнических характеристик полимера: происходит снижение скорости массового изнашивания до 78 раз, коэффициент трения снижается по мере увеличения содержания наполнителя. При оценке результатов физико-механических испытаний наблюдается повышение модуля упругости композитов по сравнению с исходным полимером при ухудшении показателей предела прочности и относительно удлинения при разрыве, что объясняется повышением твердости материала с одновременным снижением эластичности.

Литература

1. Кербер М. Л. И др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. Санкт — Петербург: изд. Профессия, 2008. - 560 с.
2. Рекомендации по применению фторопластовых композитов для уплотнительных устройств. Якутск: изд. ЯФ СС АН СССР, 1988. - 56 с.
3. Рыженков Д. И. И др. Наноматериалы : учебное пособие. М.: Бинوم. Лаборатория знаний. 2008

Получение плёнок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом химического осаждения из раствора на металлической подложке $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$

Маклаков Александр Сергеевич

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва
maklakov.alexandro@gmail.com*

ВТСП-ленты второго поколения применяют в электродвигателях и ускорителях элементарных частиц. В лабораторной практике данные материалы используют при работе спектрометров ядерного магнитного резонанса. Для предотвращения окисления и массопереноса между подложкой и активным слоем, между ними необходимо создать буферный слой. Наибольший интерес представляет поиск новых, максимально простых и эффективных путей получения буферных слоёв с требуемыми свойствами [1]. Проведённая работа направлена на получение тонких плёнок цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на подложке из пермаллоя $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ с заранее созданной кристаллической текстурой $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Исходным раствором для нанесения плёнки цирконата лантана на металлическую подложку послужил раствор пропионатов La и Zr. Для выбора режимов термической обработки, устойчивость исходных веществ при нагревании была изучена методом синхронного термического анализа в интервале температур 40 – 1300°C со скоростью нагрева 10 °C/мин в токе воздуха. Для изучения возможностей оптимизации технологических параметров высокотемпературного фазообразующего отжига был проведён предварительный рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки на воздухе геля, полученного из смеси пропионатов Zr и La в форме порошка. На основе результатов анализа для проведения эксперимента использовали температуру печи предварительного отжига $t = 750^\circ\text{C}$. Высокотемпературный фазообразующий отжиг выполняли в режиме лентопротяжки при температуре $t = 1100^\circ\text{C}$ в токе H_2 при давлении $p(\text{H}_2) = 5$ мбар. Для подтверждения образования пропионатов металлов, плёнки геля пропионатов лантана и циркония исследовали при помощи ИК-Фурье спектроскопии. Также был проведён анализ рентгеновской дифракции плёнок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Растворный подход использовали для получения пленок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора на металлической подложке $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$. Методом рентгенофазового анализа отожженных при 550°C и 750°C порошков прекурсоров выявлено образование фаз оксида лантана и циркония. Методом рентгенофазового анализа показано образование однофазной пленки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Показано, что при использовании подложки $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ и выбранных параметрах отжига, рекристаллизации и текстурирования $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ не происходит. Проведённая работа представляет интерес для дальнейших исследований способов получения буферных слоёв для ВТСП-лент второго поколения.

1. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Martynova I.A., Kharchenko A.V., Korolev V.V., Kardashov S.V. Chemical Solution Deposition of Ceria Textured Thin Films from Novel Mixed-Ligand Metal–Organic Precursors. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 5803-5813

**Формирование ГКР-активных подложек
на основе золотых инвертированных опалов**
Мартынова Наталья Александровна

Магистрант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: natalia.nn21@gmail.com

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) активно используется для анализа различных молекул и биологических объектов. Для повышения чувствительности КР спектроскопии на несколько порядков широко используется эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), заключающийся в многократном усилении сигнала КР от молекул аналита в присутствии подложек и плазмонных наночастиц благородных металлов (Au, Ag).

Дизайн ГКР-активных подложек с повышенной эффективностью направлен на формирование наноструктур с большим числом «горячих точек» - участков со значительным усилением напряженности электрического поля при возбуждении плазмонных колебаний лазером. Согласно литературным данным, наибольшее усиление электрического поля достигается на острых углах наночастиц и элементов подложки, либо в местах контакта плазмонных наночастиц между собой или с ГКР активной подложкой.

В настоящей работе в качестве таких структур предложены инвертированные опалы на основе Au, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов золотом с последующим удалением матрицы. От таких структур, скомбинированных с наночастицами благородных металлов, предполагается получение большего сигнала КР в широком диапазоне в связи с созданием сложной системы кластеров, расположенных периодически, а также увеличением числа «горячих точек» на подложке.

Таким образом, целью настоящей работы является формирование 2 типов подложек для усиления сигнала КР: золотых инвертированных опалов и инвертированных структур, покрытых наночастицами золота.

На первом этапе работы синтезировали монодисперсные полистирольные микросферы методом полимеризации $C_6H_5CH=CH_2$ в присутствии инициатора $K_2S_2O_8$. Далее проводили формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках методом вертикального осаждения микросфер при приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложкам. Пленки коллоидных кристаллов использовали в качестве матриц для электрохимического формирования золотых инвертированных опалов. Электроосаждение золота проводили из электролита следующего состава: $0,005 M HAuCl_4$, $0,7 M HClO_4$, $3,5 M C_2H_5OH$ при $E_d = 0,5 V$. По данной растровой электронной микроскопии золото полностью заполняет пустоты коллоидного кристалла, а полученные пленки характеризуются неоднородностью по толщине.

На следующем этапе работы были получены наночастицы золота со средним диаметром 15 ± 5 нм цитратным методом путем добавления натриевой соли лимонной кислоты к $H AuCl_4$. Далее проводилась пропитка инвертированных опалов наночастицами Au с целью получения более эффективного сигнала КР от таких структур.

Предварительные эксперименты на полученных подложках показывают усиление интенсивности рамановского сигнала от красителя путем его возбуждения с помощью красного лазера. Следует отметить, что дополнительное введение наночастиц золота в золотой инвертированный опал позволяет увеличить интенсивность сигнала от красителя в несколько раз.

Изучение работы вспомогательного слоя стрептавидина на кантилевер из пористого оксида алюминия

Мельникова Полина Александровна

Студент

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

E-mail: polunya95@mail.ru

Микромеханические сенсоры-кантилеверы обладают исключительным потенциалом для детектирования сигнала физических, химических и биологических систем. Механизм обнаружения объектов основан на изменении поверхностного натяжения и изгиба балки кантилевера при адсорбции на него молекул вещества. Измеряемым сигналом служит разностный сигнал между отклонениями модифицированного и базового кантилевера, что позволяет повысить чувствительность и исключить неспецифическое связывание. В настоящее время активно развиваются микрокантилеверы из анодного оксида алюминия. Уникальные механические свойства этого материала с упорядоченной системой пор и возможность изменять модуль Юнга через контролируемые параметры пористой структуры (диаметр пор, расстояние между порами) позволяют детектировать некоторые вещества в вакууме с точностью порядка ppT , а в жидкостях и газах – ppb . Изучение работы вспомогательного селективного слоя, выступающего в роли рецептора для адсорбируемых на пористый кантилевер молекул, является приоритетной задачей при создании сенсорных систем. Целью данной работы является изучение реакции с участием биотинилированных молекул на модифицированной стрептавидином поверхности кантилевера из пористого оксида алюминия.

Синтез кантилеверов проводился в два этапа: вначале проходило анодирование алюминиевой подложки, затем химическая фотолитография. Электрохимическое окисление алюминия в растворе 0.3M шавелевой кислоты при напряжении 120В осуществлялось на предварительно подготовленную подложку. Для формирования массива кантилеверов, содержащих 4 отдельных балки, из полученной пористой пленки оксида алюминия использовался многостадийный метод химической фотолитографии. На пленку наносился слой позитивного фоторезиста, затем последовательно образец подвергался экспонированию, засветке и травлению. Протекание каждой стадии контролировалось методами оптической и сканирующей электронной микроскопий. Заключительное удаление алюминия проводилось в растворе хлорида меди (II). В результате работы были синтезированы массивы кантилеверов с толщиной пористого слоя 10 и 20 мкм, для каждой толщины оптимизированы параметры стадий химической фотолитографии. Для изучения специфической реакции на поверхности пористого кантилевера предварительно проводилась модификация последней стрептавидином (Streptavidin from *Streptomyces avidinii*). Методом рамановской спектроскопии было зафиксировано связывание белка с адсорбируемым антителом (взаимодействие биотин-стрептавидин). С участием сканирующего зондового микроскопа измерены амплитудно-частотные характеристики массивов кантилеверов в воздушной среде, проведена оценка чувствительности пористых кантилеверов на антитела.

**Боразин: механохимический синтез
и использование для получения нанокристаллических пленок h-BN**
Меренков Иван Сергеевич

Студент

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия
merenkov@niic.nsc.ru*

Углеродные наноразмерные материалы, такие как, фуллерены, нанотрубки, нановолокна, графен, наноалмазы и т.д., обладают рядом уникальных физико-химических и электрофизических свойств, которые позволяют им иметь широкий круг потенциального применения. Нитрид бора (BN) - соединение изоэлектронное углероду, поэтому существуют все основания предполагать получение наночастиц BN, аналогичных углеродным, с набором значимых функциональных характеристик. Но разработке методов синтеза наноразмерных форм нитрида бора уделяется меньшее внимание. В первую очередь это связано трудностью и опасностью работы с галогенидами и гидридами бора, являющимися наиболее популярными реагентами для получения BN. Альтернативный путь включает в себя использование элементоорганических соединений - боразина ($B_3N_3H_6$) и его производных в качестве исходных летучих соединений в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Целью настоящей работы является синтез боразина механохимическим методом и получение нанокристаллических пленок гексагонального BN. Синтез пленок осуществляли методом плазмохимического осаждения при пониженном давлении. В качестве исходных смесей использовали $B_3N_3H_6 + He$ и $B_3N_3H_6 + NH_3$. При синтезе пленок изменяли температуру осаждения или состав газовой смеси. В случае использования смеси боразина с аммиаком ($B_3N_3H_6:NH_3=1:1$) в интервале температур 100-700°C соотношение элементов в пленке B:N=1:1, концентрация элементов остается постоянной по толщине пленки. В слоях, полученных при низкой температуре (до 500°C) обнаружены связи B-N и N-H, а при высоких температурах синтеза – только связи B-N. В результате работы на подложках Si(100) и GaAs (100) были получены пленки с нанокристаллической структурой, состоящие из образований, вытянутых в направлении роста. Кристаллиты, входящие в состав образований имеют характерный размер 2-4 нм. Между пленкой и подложкой Si(100) находится аморфный переходный слой толщиной 4-6 нм. Также были определены некоторые функциональные характеристики полученных пленок h-BN.

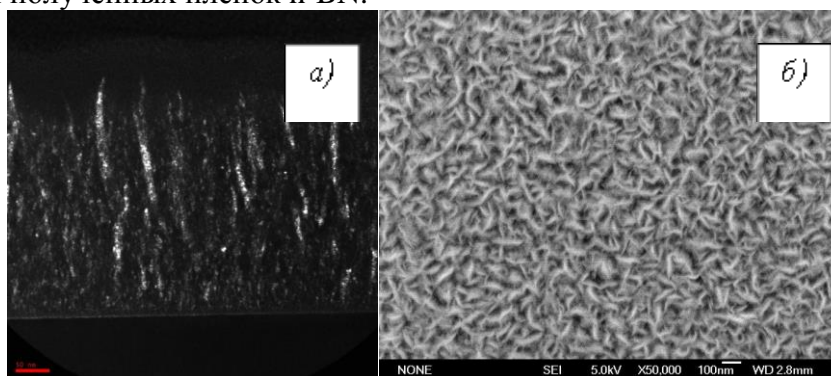


Рис. 1. ПЭМ изображение в темном поле среза (а) и СЭМ изображение поверхности (б) пленки h-BN (исходная газовая смесь $B_3N_3H_6:NH_3=1:1$, $T_{\text{осаж.}}=600^\circ\text{C}$),

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект №3 Программы №8).

Квантово-химическое моделирование комплексов редкоземельных элементов с экстрагентами на основе диалкилфосфорной кислоты

Мешков Михаил Николаевич

Студент

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

E-mail: mihailmes@gmail.com

В последние годы вновь остро возникла проблема производства редкоземельных элементов (РЗЭ). В первую очередь это связано с резким ростом цен на РЗЭ на мировом рынке. В России имеются значительные запасы РЗЭ, однако технологии их производства оказались практически полностью утрачены.

В основе современной технологии концентрирования и разделения РЗЭ лежит метод жидкостной экстракции с применением сложных эфиров фосфорной кислоты с алифатическими спиртами (например HDEHP = ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, TBP = трибутилфосфат) и солей алкиламмония. Эти экстрагенты образуют устойчивые и хорошо растворимые в органических растворителях комплексы с ионами РЗЭ, причем устойчивость таких комплексов заметно меняется в ряду РЗЭ, что и позволяет проводить разделение группового концентрата РЗЭ на отдельные элементы.

Несмотря на широкое использование экстракции для выделения РЗЭ, строение возможных комплексов с экстрагентами, особенности механизма экстракции и роль тех или иных органических заместителей остаются малоизученными. Целью настоящей работы является установление возможного состава и молекулярного строения комплексов РЗЭ (на примере La, Gd, Lu и Y) с экстрагентами, выявление корреляций их устойчивости в ряду РЗЭ и при замещении органических заместителей методом квантово-химического моделирования.

Квантово-химическое моделирование комплексов РЗЭ проводится в рамках двух методов: (i) *ab initio* DFT B3LYP с использованием псевдопотенциальных базисов с большим остовом; (ii) полуэмпирического метода PM6 с использованием подхода Sparkle.

Для описания состояния ионов РЗЭ в водной фазе методом DFT проведено моделирование серии гидратированных катионов состава $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$, где Ln = La, Gd, Lu, Y; n = 6-11. Установлено их геометрическое строение, оценены энергии взаимодействия катиона с водой.

Моделирование свободной кислоты HR_2PO_4 (R = метил-, 2-этилгексил-) методом DFT показало, что она существует в димерной форме $[HR_2PO_4]_2$. Димеры образованы за счет двух межмолекулярных водородных связей.

Методом PM6 проведено моделирование гомологического ряда комплексов вида $Ln((HR_2PO_4)-(R_2PO_4))_3$ для Ln = La, Gd, Lu, Y, R=метил-, этил-, изопропил-, 2-метилбутил-, 2-этилпентил-, 2-этилгексил-. Методом DFT проведено моделирование ряда комплексов вида $Ln((HR_2PO_4)-(R_2PO_4))_3$ для Ln = La, Gd, Lu, Y, R=метил-. Проведено сравнение структур, полученных полуэмпирическим методом и методом DFT.

В дальнейшем будут проведены расчеты комплексов вида $Ln((HR_2PO_4)-(R_2PO_4))_3$ (Ln = Gd, Lu, Y) с различными R методом PM6 для выявления зависимости устойчивости комплекса от состава лиганда. Кроме того, с использованием COSMO-модели будет изучено влияние различных растворителей на процесс экстракции.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Цымбаренко Д.М. за помощь в проведении работы, а также персоналу НИВЦ МГУ за доступ к суперкомпьютеру СКИФ-МГУ «Чебышёв».

Динамика кислородных радикалов в нанокристаллическом оксиде индия

Миронов Андрей Александрович

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: mironov.andrey@physics.msu.ru

Необходимость создания газовых сенсоров, регистрирующих вредные химические вещества в атмосфере, возрастает с каждым годом. Одним из перспективных материалов для детектирования токсичных примесей является нанокристаллический оксид индия In_2O_3 . Для его правильного функционирования необходимо понимать механизмы взаимодействия молекул кислорода с поверхностью нанокристаллов.

В работе исследовались образцы нанокристаллического оксида индия с различным размером нанокристаллов (и, соответственно, различной удельной площадью поверхности), синтезированных золь-гель методом с последующим отжигом при различных температурах (300, 500 и 700°C). Удельная площадь поверхности уменьшается с ростом температуры отжига от $100 \text{ м}^2/\text{г}$ (In_2O_3 -300) до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (In_2O_3 -700). Измерения проводились при температуре $T=100\text{К}$, так как при комнатной температуре вследствие очень короткого времени спин-решеточной релаксации спиновых центров линии в спектре ЭПР не наблюдаются из-за их уширения.

На рис.1 представлены спектры ЭПР данных образцов. Как видно из рисунка, наблюдается широкий сигнал ($\Delta H \sim 300\text{Гс}$) с g-фактором, равным 2,03. Данный сигнал можно приписать кислородным радикалам O_2^- (супероксид) [1], которые образуются при адсорбции молекул кислорода на поверхности нанокристаллов с последующим захватом электрона. Интенсивность сигнала ЭПР (и, соответственно, концентрация радикалов) падает с ростом температуры отжига, что можно объяснить уменьшением удельной площади поверхности. Результаты влияния освещения на динамику кислородных радикалов показаны на рис.2. Уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при освещении можно объяснить процессом фотодесорбции молекул кислорода. Во время освещения в объеме нанокристалла образуются электрон-дырочные пары. Отрицательный ион кислорода захватывает дырку и затем десорбируется с поверхности: $h\nu \rightarrow e + h$ (1), $\text{O}_2^- + h \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$ (2), что приводит к уменьшению концентрации кислородных радикалов и является, на наш взгляд, причиной возникновения задержанной фотопроводимости в данных образцах (в уравнении (1) пара разорвана, оставшийся электрон не может рекомбинировать) [2]. После выключения освещения интенсивность сигнала ЭПР начинает возрастать, а проводимость падать вследствие обратного процесса адсорбции молекул кислорода на поверхность: $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^-$.

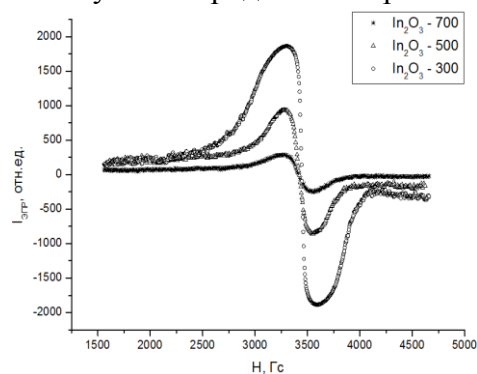
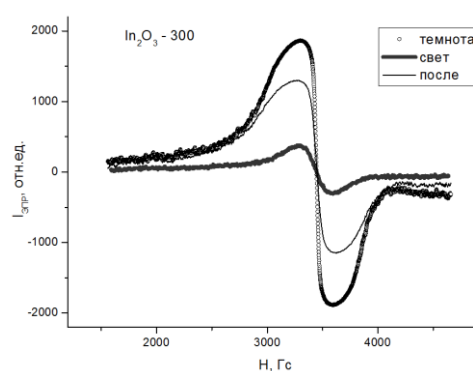


Рис.1. Спектры образцов In_2O_3 -300, In_2O_3 -500, In_2O_3 -700.

Рис.2. Спектр образца In_2O_3 до, во время и через 20 минут после освещения.



Полученные данные могут быть полезны при разработке сенсоров.

Литература

1. N. Siedl, P. Guegel, O. Diwald // J. Phys. Chem. C, v.117, p. 20722-20729.
2. Е.А. Форш, А.С. Ильин, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, П.К. Кашкаров // Российские нанотехнологии, т.9, №3-4, 2014.

**Исследование микроструктуры и показателей сверхпластичности магналиев,
легированных переходными металлами**

Мочуговский Андрей Геннадьевич

Магистрант, инженер

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Кафедра металловедения цветных металлов, г. Москва, Россия

mochugovskiy@mail.ru

Известно, что высокие показатели сверхпластичности у материала обеспечиваются наличием микрозерненной (МЗ) структуры. Основным принцип формирования МЗ структуры в алюминиевых сплавах основан на возможности переходных металлов образовывать с алюминием аномально пересыщенный твердый раствор, в процессе распада которого при последующей термической и деформационной обработке формируются дисперсоиды фаз алюминия с переходными металлами [1], препятствующие миграции межзеренных границ, а как следствие, росту зерен при высокотемпературном отжиге и во время сверхпластической деформации. Цель работы - исследование влияния переходных металлов (Zr, Sc, Mn и Cr) и режимов получения листов на микроструктуру и показатели сверхпластичности сплава Al-3Mg.

Листовые заготовки получали при помощи термодформационной обработки по нескольким технологиям, которые отличались, в первую очередь, режимами гомогенизации. Установлено, что режим гомогенизационного отжига сильно сказывается на размере зерна перед началом сверхпластической деформации и на показателях сверхпластичности. В сплавах, содержащих хром и марганец, наблюдается существенное уменьшение размера рекристаллизованного зерна при увеличении температуры гомогенизационного отжига, что закономерно обеспечивает улучшение показателей сверхпластичности. Сплавы были испытаны при двух температурах 560 °С и 460 °С. При 560 °С максимально удлинение составило приблизительно 250 %. При температуре 460 °С сплавы не сверхпластичны.

При легировании вместо марганца и хрома цирконием увеличение его содержания с 0,1 до 0,3 % приводит к подавлению рекристаллизации при нагреве до температуры сверхпластической деформации, и улучшению показателей сверхпластичности. При этом листы сплавов легированных цирконием более технологичны, так как во время прокатки кромка листов остается ровной, а при легировании марганцем и хромом наблюдали значительное растрескивание краев. Легирование 0,2 % Sc и 0,2 % Zr эффективнее стабилизирует зеренную структуру. После отжига холоднодеформированных образцов наблюдается полностью нерекристаллизованная структура, причем понижение температуры гомогенизационного отжига приводит к образованию более тонких волокон после прокатки. Сплавы с добавками Sc и Zr обладают хорошими показателями. При температуре испытания 460 °С и скорости $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ относительное удлинение ≈ 300 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования РФ в рамках Государственного задания на 2014-2016 гг.

Литература

[1] В. И. Елагин. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами – М.: Металлургия, 1975

Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана *in situ*
Окатенко Валерий Дмитриевич

Студент

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

E-mail: vok1995@gmail.com

Высокодисперсные частицы палладия и платины, нанесенные на оксид алюминия, в настоящее время являются одной из наиболее эффективных системам полного каталитического окисления углеводородов. При этом палладий находится преимущественно в виде оксида палладия (II), а платина – в виде металла.

К сожалению, со временем данные катализаторы теряют активность. Это связывают с присутствием остаточных хлорсодержащих соединений, поскольку при нанесении каталитических частиц на носитель наиболее часто используют хлориды и хлоридные комплексы. Согласно данным, термического анализа, в ходе изготовления катализатора хлорид палладия может оставаться в системе после нанесения каталитических частиц. Предполагается, что хлорсодержащие соединения блокируют активные центры окисления метана или способствуют росту частиц катализатора. Тем не менее, механизм процессов, протекающих на катализаторе в ходе его работы, тщательно не изучен. Таким образом, целью данной работы установление того, какие процессы протекают на катализаторе в ходе его изготовления и работы. Для этого мы использовали КР-спектроскопию в режиме *in situ* как наиболее эффективный метод, обладающий рядом достоинств. При этом использование в КР-спектрометра, которой интегрирован в оптический микроскоп позволяет исследовать очень малые количества вещества в ходе работы катализатора в максимально близких к реальным условиям, визуально наблюдая за изменениями внешнего слоя катализатора. КР-спектроскопия высокочувствительна к присутствию соединений, которые могут образовываться в процессе работы катализатора, в том числе, к PdO, α - и β -PdCl₂.

В первую очередь, мы получили спектры стандартных образцов оксида и хлорида палладия *ex situ* при комнатной температуре. Полученные спектры согласуются с представленными литературными данными, при этом можно отметить, что хлорид находится в летучей бета-форме, состоящей из кластеров Pd₆Cl₁₂. В тех же условиях мы зарегистрировали КР-спектры с реальных катализаторов. Можно отметить, что фаза хлорида палладия присутствует как в катализаторе, только начавшем работу, так и в уже потерявшем активность катализаторе. Также в образцах присутствует оксид палладия, при этом интересно отметить, что пики сдвинуты относительно пиков стандартного образца; согласно литературным данным, это указывает на нестехиометричность оксида палладия.

Параллельно исследованию катализаторов, полученных из хлоридных прекурсоров мы также проводим синтез соединений, которые могут послужить альтернативными прекурсорами; в первую очередь, это азотсодержащие комплексные соединения, такие как [Pt(NH₃)₃NO₂]NO₂. Такие прекурсоры позволяют избежать появления хлора в системе, но сложнее в изготовлении; тем не менее, их использование может оказаться достаточно эффективным.

Для измерения спектров в режиме *in situ* нами была сконструирована специальная ячейка, позволяющая в ходе измерений контролировать состав газовой смеси и температуру катализатора. Полученные при помощи этой ячейки данные говорят о том, что фазовый состав катализатора зависит от условий его нанесения и последующей термической обработки и изменяется в процессе его работы.

Оценка фазово-размерной гетерогенности природных алюмосиликатов

Пальшина Юлия Валерьевна

Аспирант

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

Белгород, Россия

E-mail: yusta7@gmail.com

Учитывая позицию онтогенического подхода к сырьевым материалам, заключающуюся в изучении фазово-размерной гетерогенности, целесообразно предопределять необходимость оценки в технологических процессах частиц от нано- до микромасштабного уровня структурной организации сырьевого компонента [1]. При структурно-фазовом анализе природных алюмосиликатных пород, отличающихся полиминеральным составом и принадлежащим к различным минеральным видам, установлено, что во всех породах доминирующая часть принадлежит аморфной фазе кремнезема, показателями реакционной активности которой можно считать соотношения полиморфных модификаций, кристаллиты которых находятся в различных размерных пределах. В структурном сочетании этих показателей в аморфной фазе зачастую не придают значения, в связи с этим очевидна важность не только количественной оценки содержания SiO_2 , но и определение его формы. В качестве объекта исследования использовались цеолитизированные породы осадочного происхождения месторождения Хонгуруу (Якутия) и Мухор-Тала (Бурятия).

Оценка рентгеноаморфных составляющих пород проводилась на основе кристаллических «структур-аппроксимантов». Применяя такой подход, можно получить не только концентрационные параметры наноразмерных фаз, но определить размеры их кристаллитов в изотропном приближении. Полнопрофильные расчеты проводились при помощи программы FullProf с применением стратегии уточнения масштабных (концентрационных) и микроструктурных параметров (размеров кристаллитов в изотропном приближении) [2]. Установлено, что количественные концентрации полиморфных модификаций породы Хонгуруу составляют 80% β -кристобалита и 20% α -кварца, с размерными параметрами наноструктурированных полиморфов Si_2O -сырья 1,4 и 17 нм соответственно. Породы Мухор-Таллы – 60% β -кристобалита и 40% α -кварца с размерными параметрами полиморфов Si_2O -сырья 1,4 и 17 нм соответственно. В этом случае полиморфные модификации кремнезема определяют фазовую гетерогенность, а степень кристалличности этих компонентов определяет размерную гетерогенность. Следует отметить, что наногетерогенные составляющие кремнезема будут выполнять функцию реакционного, а микрогетерогенный кварц, присутствующий в породе – функцию структурообразующего компонента.

Полученные данные о фазово-размерной гетерогенности наноструктурированной составляющей Si_2O в алюмосиликатном сырье, исходя из реакционной активности в ряду кристобалит > тридимит > кварц, позволяют решать принципиально новые задачи по рациональному выбору сырьевых материалов для их полифункционального применения в качестве компонентов вяжущих, что послужит доминирующей причиной вариативности свойств вяжущих на основе алюмосиликатных пород.

Литература

1. Жерновский И.В., Строкова В.В. К проблеме фазово-размерной гетерогенности минерального сырья как фактора структурообразования строительных материалов // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. 2013. Вып. 31(50). Ч. 2. Строительные науки.
2. Жерновский И.В., Строкова В.В. Некоторые возможности применения полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения // Строительные материалы. Наука. 2010. № 3. С. 102–105.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-6170.2013.8

**Химическая модификация поверхности силикатных
стекловолокон на основе природного базальта с различной
подшихтовкой**

Паншина Дарья Дмитриевна
Студент

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: panshina.dasha@gmail.com*

Одной из актуальных задач материаловедения является получение высококачественного базальтового волокна (БВ), обладающего высокими механическими свойствами. Изделия на основе БВ - материал XXI века, который используется в теплоизоляции, звукоизоляции, а также в современных строительных композитах. Наиболее практически значимыми характеристиками БВ являются высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость. Основным ограничением БВ является низкая коррозионная стойкость в агрессивной химической среде. Поэтому повышение устойчивости БВ к химической деградации является перспективным направлением. Одним из путей повышения такой устойчивости является химическая модификация приповерхностного слоя волокна (например, при окислении). При этом для волокон с направленно измененным составом шихты (введением компонентов, отсутствующих в составе исходного базальта – P_2O_5 , ZrO_2 и др.) процессы, протекающие при такой модификации, не исследованы.

Целью настоящей работы является исследование диффузионных процессов, протекающих в стекловолокне на основе природного базальта с элементным составом, модифицированным введением оксида фосфора и их влияние на поведение волокна в цементном растворе. Задачи, стоящие при выполнении работы – определение условий окисления волокон разного состава, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) поверхности волокон и по сечению волокна, гидролитическая обработка волокон, исследование влияния проведенной обработки на формирование гидросиликатных новообразований.

Объектом изучения были базальтовые волокна, полученные с помощью лабораторной установки при различных условиях. Для изучения условий окисления нами были выбраны БВ, содержащие 2, 4, 6 мас. % оксида фосфора, (образцы Р2, Р4, Р6), обезжелезенное волокно и волокно, полученное из базальта Сильцевского месторождения. Все выбранные филаменты были подвергнуты термической обработке в течение часа при 500 °С, 600 °С и 700 °С. Следующим этапом работы было измерение рН воды с отожженными образцами, кроме того, методом РСМА определялся элементный состав волокон.

Проведенные исследования показали, что основность неподшихтованного волокна заметно ниже, чем у волокон, для которых ранее проводились исследования диффузионных процессов при окислении (что, очевидно, вызвано в различии использованного базальтового сырья), подшихтовка же еще более снижает их основность. Это приводит к заметному ослаблению (по сравнению с ранее рассмотренными случаями) эффекта повышения при окислении равновесного с волокном рН водного раствора.

РСМА исследование окисленных волокон показало некоторое кажущееся обогащение их Na, что вероятно свидетельствует об обогащении Na приповерхностного слоя волокна. Детальное изучение перераспределения концентраций при окислении требует проведения рентгеновского картирования по сечению волокна.

Особенности образования трещин при интенсивном пластическом деформировании высоконикелевого сплава

Пастухов В.И.¹, Аверин С.А.², Серебряков А.В.³

Студент

¹*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, институт материаловедения и металлургии, г. Екатеринбург, Россия*

²*ОАО “Институт реакторных материалов”, г. Заречный, Россия*

³*ОАО “Первоуральский новотрубный завод”, г. Первоуральск, Россия*

E-mail: vladimir.pastuhov1991@gmail.com

Исследовалось состояние поверхности образцов особо тонкостенных труб из сплава 02Х18Н40М5Г2ТФРЮ-ИД (Fe-осн., 0,02% С, 18% Cr, 40% Ni, 5% Mo, 2% Mn, Ti<1%, V <1%, В<1%, Al<1%, изготовленных методом холодного волочения. На поверхности труб обнаружены дефекты в виде трещин глубиной до 40 мкм. Исследования, проведенные с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием рентгеноспектрального микроанализа показали, что в процессе интенсивного деформирования в структуре материала образуются цепочки нитридов, карбидов, карбонитридов. Морфология цепочек выделений свидетельствует о том, что в исходном недеформированном состоянии сплав содержал крупные выделения, которые разрушились в процессе деформации. Показано, что при деформации вокруг цепочки выделений образуется область повышенной дефектности с большим количеством несплошностей, которые хорошо выявляются на шлифах или после электролитической полировки. Под воздействием деформации нитриды по сравнению с карбидами и карбонитридами фрагментируются в большей степени, что приводит к образованию более протяженных цепочек. В результате, из-за особенности деформации нитридов в исследуемом высоконикелевом сплаве, образование строчек выделений нитридов может приводить к образованию трещин и распространению трещин по цепочкам выделений.

**Поэтапная имплантация высокоэнергетических ионов азота и аргона
при изготовлении внутрикостного имплантата с многослойной системой
биосовместимых покрытий**

Перинская Есения Дмитриевна

Студент

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
физико-технический факультет, Саратов, Россия*

E-mail: vulpessk@yandex.ru

Задача разрабатываемого способа изготовления внутрикостного имплантата заключается в расширении области практического применения внутрикостных имплантатов с модифицируемым электроплазменным покрытием путем повышения прочности металлической основы внутрикостного имплантата.

Разработанный нами способ изготовления внутрикостного имплантата с многослойной системой биосовместимых покрытий и поэтапной имплантацией высокоэнергетических ионов азота и аргона состоит из следующих этапов:

– перед напылением поверхность основы металлического имплантата многослойной системы биосовместимых покрытий ее имплантируют [1] высокоэнергетическими ионами азота (N) в установке ионного легирования «Везувий-5» и, при этом в процессе имплантации в объем приемной камеры установки подают реакционный углеводородный газ, например оксид углерода (CO) или углеводорода (CH), что обеспечивает повышение микротвердости, за счет ионного перемешивания фрагментов адсорбированной на поверхности металлической основы полимерной пленки с приповерхностным слоем металла, при этом энергия и доза ионной имплантации составляет от 40 до 120 кэВ, и от 1000 до 10000 мкКл/см² соответственно.

– многослойную систему биосовместимых покрытий из порошка титана и гидроксипатита кальция полученную на имплантированной ионами азота основе имплантата облучают в вакуумной среде углеводородного газа высокоэнергетическими ионами инертного газа (аргона) с энергией 40-130 кэВ и дозой облучения 2000-5000 мкКл/см², образуя покрытие, способствующее более эффективному росту костной ткани при остеоинтеграции.

Таким образом, разработан способ изготовления внутрикостного имплантата с многослойной системой биосовместимых покрытий и поэтапной имплантацией высокоэнергетических ионов азота и аргона. Предлагаемое техническое решение позволяет повысить механическую прочность металлической основы имплантата за счет образования на нем алмазоподобной беспористой наноразмерной химически инертной пленки [2], активно стимулирующей рост костной ткани и обладающей высокой твердостью.

Литература

1. Перинская И.В., Перинский В.В. Экспериментальное изучение механических и химических свойств поверхностных слоев титана, меди, алюминия, обработанных ускоренными ионами аргона в составе приборов медицинского назначения и имплантологии / И.В. Перинская, В.В. Перинский // Современные проблемы отечественной медико-биологической и фармацевтической промышленности. Развитие инновационного и кадрового потенциала: сборн. труд. 1-ой Междунар. науч.-практ. конфер. «» 29-30 ноября 2011г. Пенза: ФГБОУ ВПО ПГУ. – 2011.– с. 751-753.

2. Перинский В.В., Крыночкина В.В. Модель ионно-лучевого наноструктурирования композиционных покрытий материалов имплантологии / В.В. Перинский, В.В. Крыночкина // Актуальные вопросы биомедицинской инженерии: сборн. матер. Всерос. заоч. науч. конфер. для молодых ученых, студентов и школьников. ФГУП НТЦ «Информрегистр», Депозитарий электронных изданий, 2011. – с. 105-113.

Моделирование подвижности ионов в слоистых перовскитоподобных оксидах $A\text{LnTiO}_4$ ($A = \text{Na}, \text{Li}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) методом молекулярной динамики

Петров Андрей Андреевич

Студент

*Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: basolon@gmail.com

Слоистые перовскитоподобные оксиды NaLaTiO_4 и NaNdTiO_4 обладают структурой фаз Раддлесдена-Поппера, в которой катионы Na^+ находятся в межслоевом пространстве и связаны с перовскитными слоями довольно слабо. Это объясняется разницей в плотности заряда слоев A^+ и Ln^{3+} , в результате чего титан-кислородные октаэдры претерпевают искажение. В результате этого межслоевые ионы A^+ обладают значительной подвижностью вдоль слоя. С использованием расчётов молекулярной динамики проведена оценка подвижности межслоевых ионов A^+ в структурах слоистых титанатов NaLaTiO_4 , NaNdTiO_4 , LiLaTiO_4 и LiNdTiO_4 , которые были получены по керамической технологии. [1]

Методом DFT на базе плоских волн с использованием функционала GGA-PBE была рассчитана электронная структура кристаллов с использованием программы CASTEP [2]. Базисный набор был ограничен значением cut-off – 400 eV. Расчётная ячейка составляла $\approx 10^4$ атомов. В результате расчётов были получены зарядовые состояния атомов, определённые по схеме Малликена.

Заряды, полученные при расчётах были применены для моделирования подвижности атомов в кристаллах $A\text{LnTiO}_4$ методом молекулярной динамики с использованием пакета FORCITE. Были рассчитаны значения среднеквадратичного смещения атомов натрия и лития, располагающихся в межслоевом пространстве в температурном диапазоне 298 K – 636 K (рис.1). В результате расчётов было выяснено, что подвижность атомов Na в NaLaTiO_4 выше, чем в NaNdTiO_4 , что хорошо согласуется с экспериментальными данными по измерению проводимости в данных соединениях. На основании разработанной схемы, был проведен расчёт подвижности ионов Li в LiLaTiO_4 и LiNdTiO_4 , что служит надёжной оценкой при прогнозировании свойств новых материалов.

Расчёты выполнены в ресурсном центре «Вычислительный центр СПбГУ» при поддержке гранта НИР 12.0.105.2010.

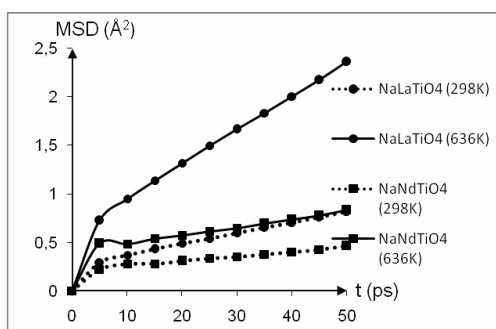


Рис.1. Среднеквадратичные смещения

Литература

1. Зверева И.А., Силуков О.И., Маркелов А.В., Миссюль А.Б., Числов М.В., Родионов И.А., Лиу Д.-Ш. Физика и химия стекла. 2008, Т.34, 6. с. 984-991.
2. Clark, S.J., Segall M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., Payne, M.C. // Zeitschrift fuer Kristallographie. 2005, 220(5-6). p. 567-570.

Синтез и исследование кристаллических наночастиц CeO_{2-x} и ThO_2

Плахова Т.В., Романчук А.Ю.

Студент, аспирант

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

E-mail: Tatiana.v.plakhova@gmail.com

Исследование оксидных наночастиц и связанных с ними размерных эффектов имеет важное значение для развития наноустройств. Кроме того оксиды актинидов, присутствуют в окружающей среде в виде наночастиц и их поведение играет важную роль в вопросах экологической безопасности. В данной работе объектами исследования являются наночастицы оксида церия (IV) и оксида тория(IV), которые являются структурными аналогами друг друга. Несмотря на широкий спектр применения на данный момент существует ряд нерешенных задач, поэтому целью данной работы является синтез и исследование размерных эффектов кристаллических наночастиц CeO_{2-x} и ThO_2 .

Для синтеза образцов был выбран метод, основанный на осаждении наночастиц из растворов их солей (нитрата церия (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), сульфата церия (IV) ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) и нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) водным раствором аммиака или гидроксида натрия. Морфология и структурные особенности полученных образцов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и рентгенофазового анализа (РФА). Агрегативная устойчивость образцов определялась путем измерения ζ -потенциала при различных рН суспензии. Для определения соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ на поверхности и в объеме наночастиц были сняты спектры мягкого рентгеновского поглощения (NEXAS) $M_{5,4}$ -края Се и К-края О.

По данным РФА и электронной дифракции, все образцы представляют собой кристаллические наночастицы CeO_{2-x} и ThO_2 со структурой флюорита. Размер кристаллитов определяется концентрацией катионов в исходных растворах: с ростом концентрации увеличивается размер частиц. Установлено, что средний размер частиц CeO_{2-x} и ThO_2 , синтезированных из одинаковых концентраций прекурсора соли (IV), совпадает. Область агрегативной устойчивости для всех изученных коллоидных суспензий находится в диапазоне рН 2÷5 и 8÷10, рН изоэлектрической точки около 6,5 для CeO_2 и около 7,0 для ThO_2 .

В рамках работы были проведены эксперименты по изучению растворимости образцов нанокристаллического диоксида церия с размером частиц 2 и 5 нм. Для данных экспериментов были приготовлены образцы с радиоактивной меткой ^{141}Ce , содержание которого определялось с использованием метода γ -спектрометрии. В диапазоне низких значений рН наблюдается резкое уменьшение концентрации церия (от 10^{-5} М при рН=2 до 10^{-9} М при рН=8); в диапазоне рН от 8 до 11 зависимости растворимости от концентрации H^+ не наблюдается. По данным XAS при уменьшении размера частицы от 5 до 2 нм происходит значительное увеличение количества Ce^{3+} в образце, данный факт может быть объяснен различным вкладом атомов на поверхности с изменением размера частиц.

Новые виды хромофоров медьсодержащих Са-Вi-гидроксиапатитов

Погосова Мариам Александровна

Аспирант

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

E-mail: pogosova.m.a@yandex.ru

Окраска медьсодержащих гидроксиапатитов была впервые обнаружена в 2002 году [1]. Было установлено, что в подобных материалах ионы меди занимают позицию водорода в гексагональных каналах и линейно координируются атомами кислорода (рисунок 1). Было также установлено, что медь присутствует в двух степенях окисления: +1 (около 97 масс. %) и +3 (около 3 масс.%) [2]. Именно медь в степени окисления +3 формирует хромофор, который можно представить в виде линейного аниона [O-Cu-O]⁻ (рисунок 1). Данный хромофор обуславливает три полосы поглощения в спектрах диффузного отражения: А (основная), В и С (рисунок 2).

Исследование медьсодержащих Са-Вi-гидроксиапатитов показало подавление основной полосы А и возникновение новых полос поглощения D и E (рисунок 2). Сопоставление результатов уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда, рамановской спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, а также математической модели, было установлено, что ионы меди занимают не только «классическую» позицию внутри гексагонального канала, но и позицию Са(1) структуры апатита. Ионы Cu⁺²(1) являются новым видом хромофора, который обуславливают появление полос поглощения D и E, что приводит к песочно-желтой окраске полученных материалов.

В ходе работы было исследованы материалы с номинальным составом Ca_{10-x}Bi_x(PO₄)₆O₂H_{2-x-y-δ}Cu_y (x = 0, 0.8, 1; y=0, 0.2, 0.6).

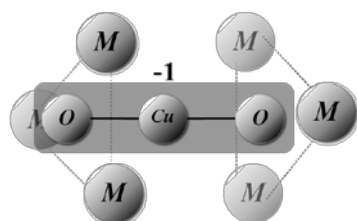


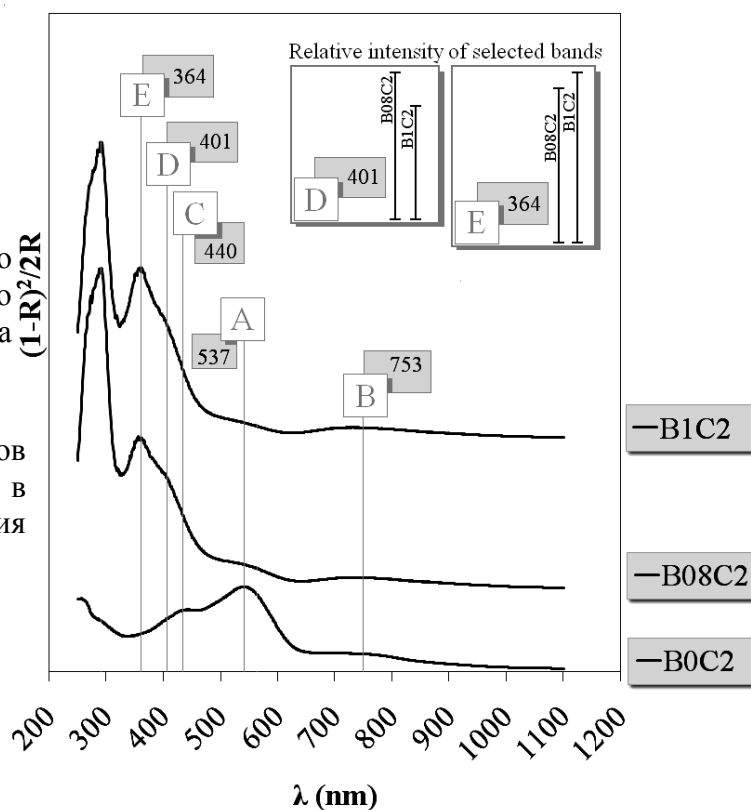
Рисунок 1. Схема линейного аниона [O-Cu-O]⁻, расположенного внутри гексагонального канала структуры апатита

Рисунок 2. Изменение спектров диффузного отражения в зависимости от содержания висмута:

B0C2 – Ca₁₀(PO₄)₆O₂H_{2-δ}Cu_{0.2};

B08C2 – Ca₉Bi_{0.8}Cu_{0.2}(PO₄)₆(OH)₂

B1C2 – Ca₉Bi(PO₄)₆O₂H_{0.8-δ}Cu_{0.2}



Литература

1. E. Kazin, A.S. Karpov, M. Jansen, et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 344-352
2. P.E. Kazin, M.A. Zykin, Y.V. Zubavichus, O.V. Magdysyuk, R.E. Dinnebir, M. Janzen. J. Chem. Eur. 19 (2013) 1-15.

Исследование и разработка технологических режимов изготовления контейнеров для выращивания монокристаллов германия методом VGF

Подшибякина Елена Юрьевна

Аспирант

*Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

E-mail: podshibyakina.elenka@mail.ru

Развитие полупроводниковых нанотехнологий определяет спрос на монокристаллы германия с минимальным содержанием дислокаций и примесей. Бездислокационный германий используется при создании наноразмерных транзисторных структур. Особо чистый германий необходим для производства радиационноустойчивых детекторов. Последнее время возрасли требования к характеристикам германия. Важнейшая задача при его в производстве – обеспечение максимальной чистоты на всех операциях получения. Особые требования предъявляются к материалу контейнера для расплава германия.

Повышенные требования к чистоте, а также механическим характеристикам изделий обусловили выбор шликерного литья в качестве способа формования контейнеров, что предпринято также в работе [1]. Использование шликерной технологии обеспечивает высокую плотность полуфабриката и, соответственно, более высокие механические свойства конечного продукта по сравнению с известными методами формования. Жесткие требования к чистоте контейнеров обеспечиваются в процессе шликерного литья чистотой исходных компонентов литьевой системы.

В связи с этим, контейнеры получали по представленным технологическим режимам: приготовление концентрированного шликера на основе кварцевого стекла (плавленого кварца) методом мокрого помола в течение 15÷24 ч с концентрацией шликера 65 масс.%; шликерное литье в гипсовую форму; сушка формы с изделием при температуре 293 К в течение 24 ч; сушка и обжиг изделия при 1473 К в течение 2 ч.

По представленным выше режимам были изготовлены экспериментальные керамические образцы, предназначенные для очистки германия методом замораживания в поле градиента температуры (VGF).

Суммарное содержание примесей в полученных образцах $\Sigma_{пр}$ составляет 0,120 масс. %, преобладают такие примеси, как Na, K, Mg и Fe, поэтому требуется проводить очистку исходного плавленого кварца в кислотах, в этом случае суммарное содержание примесей снижается до 0,050 масс. %.

Кардинальным способом очистки является нанесение покрытий на основу из плавленого кварца. В качестве материалов покрытий используют тетраэтоксисилан (ТЭОС) и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ).

В результате проведенных испытаний контейнеров, изготовленных по керамической технологии с покрытиями, направленные на получение кристаллов германия показали, что изделия из аморфного оксида кремния могут использоваться в качестве контейнеров для выращивания германия. Изделия, не смачиваются расплавом германия, пригодны для выращивания монокристаллов германия методом замораживания в поле градиента температуры (VGF) при условии высокой чистоты материала контейнера.

Литература

1. Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. –М.: Металлургия, 1974. – 264 с.

Получение энергоэффективных ячеистых бетонов при введении органоминерального наномодификатора

Прасолова Екатерина Олеговна
Аспирант

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

E-mail: katgirl007@mail.ru

В последние годы можно отметить устойчивую тенденцию повышенного спроса на изделия из ячеистых бетонов.

Развитие индивидуального домостроения делает высокоприоритетным производство высококачественных и высокоэффективных строительных материалов, в том числе неавтоклавных ячеистых бетонов.

Для оптимизации структуры и увеличения прочностных характеристик, теплофизических свойств энергоэффективного неавтоклавного ячеистого бетона, разработан органоминеральный наномодификатор, при введении которого можно регулировать коллоидно-химические свойства суспензии, интенсивные процессы гидратации клинкерных минералов и получить высокие физико-механические характеристики.

Создавались композиционные вяжущие с применением органоминерального наномодификатора включающие до 30% различных сырьевых компонентов – кварцсодержащих, кремнеземсодержащих и техногенных песков. Рациональность использования техногенных песков заключается в выборе кремнеземистых компонентов с повышенным содержанием минерало-образующей среды, которые при помеле совместно с клинкером и пластификаторами трансформируются в активные минеральные добавки.

Выявлены особенности реологических свойств суспензий от времени и вида композиционного вяжущего с применением органоминерального наномодификатора, заключающиеся в том, что газоцементные системы на композиционном вяжущем с отсевом дробления КВП и наномодификатором имеют эффективную вязкость с оптимальными характеристиками для вспучивания газобетона и формирования пористой структуры за счет сравнительно быстрого возрастания вязкости смеси и предельного напряжения сдвига, позволяющие сочетать процессы поро- и структурообразования материала и способствующие получению газобетона высокопоризованной структуры.

На основе разработанных композиционных вяжущих с применением органоминерального наномодификатора, были получены составы неавтоклавных ячеистых бетонов, позволяющие изготавливать газобетон со средней плотностью 250...300 кг/м³, прочностью на сжатие 1,5...2,5 МПа, теплопроводностью 0,065...0,078 Вт/м·°С.

На рынке Белгородчины имеется автоклавный газобетон плотностью 500-700 кг/м³, себестоимость которого достаточно высока. Полученный неавтоклавный ячеистый бетон является энергоэффективным материалом, который по эксплуатационным характеристикам на порядок выше, а за счет использования неавтоклавной обработки, себестоимость материала значительно ниже.

¹ Автор выражает признательность профессору, д.т.н. Лесовику В.С. за помощь в подготовке тезисов.

Порошковые наполнители на основе магнитомягкого нанокристаллического сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B

Рамалданова Анастасия Анверовна

Инженер II категории

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victorm@crism.ru

С учетом постоянно возрастающего электромагнитного фона Земли, связанного с увеличением количества силовых и энергетических установок, актуальной задачей уже на протяжении нескольких десятков лет является разработка материалов для защиты от электромагнитного излучения. Наиболее интересными представляются радиопоглощающие материалы и покрытия, применяемые для уменьшения радиолокационной заметности техники, уменьшения помех и паразитных излучений от многочисленных радиоизлучающих устройств при работе радиолокационной и другой электронной аппаратуры. На сегодняшний день наиболее популярными радиопоглощающими материалами являются композиты на основе альсиферов, пермаллоев, ферритов, а также аморфных сплавов системы Fe-Ni-Co. Однако они не удовлетворяют требованиям по диапазону рабочих частот и эффективности работы. Решение этой проблемы многие исследователи связывают с разработкой новых наноматериалов.

В настоящей работе были исследованы наноструктурированные порошки из аморфной ленты АМАГ-200 (Fe-Cu-Nb-Si-B), полученные методом универсальной дезинтеграторно-активаторной обработки, а также композиционные материалы на их основе. Образцы композитов для измерения магнитных характеристик были изготовлены путем введения порошкового наполнителя в полимерную матрицу при различном массовом содержании наполнителя в композите. Было исследовано влияние термической обработки исходной ленты сплава АМАГ-200 и порошка после УДА-обработки на магнитные свойства металлополимерных композитов. Измерения проводились на базе оборудования нанотехнологического центра ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

В докладе представлены результаты исследований магнитных характеристик полученных композитов и даны рекомендации по изготовлению радиопоглощающих композитов с точки зрения совмещения оптимальных свойств и достаточной технологичности процесса.

Особенности влияния условий золь-гель синтеза диоксида титана на величину электрореологического эффекта

Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В.

Аспирант

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

e-mail: ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, наноккомпозиты и т.д.

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния кристалличности диоксида титана на величину электрореологического эффекта – изменения вязкопластических характеристик суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической жидкости под воздействием электрического поля. Для получения диоксида титана использовали золь-гель метод. Кристалличность диоксида титана регулировалась различным значением рН раствора во время синтеза. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для растяжения-сжатия в условиях постоянного электрического поля. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях постоянного электрического поля для диоксида титана с различной кристалличностью при напряженности поля до 5кВ/мм. Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд: TiO_2 (рН 11) > TiO_2 (рН 7) > TiO_2 (рН 4). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации материалов. Показано, что наибольшими значениями электрореологического отклика обладают системы с медленной диэлектрической релаксацией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_a

Ароматические полиимиды как перспективный материал для первапарации

Ростовцева В.А., Тяг Н.С.

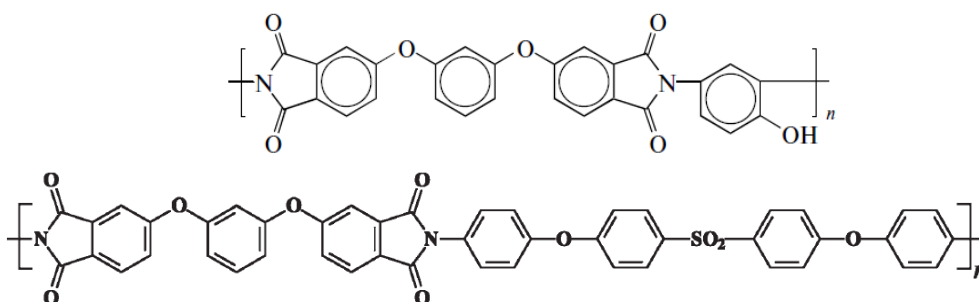
Студент, студент

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valfrank56@gmail.com

Первапарация или испарение через мембрану является относительно новым и одним из наиболее интенсивно развивающихся мембранных методов ввиду высокой экологической чистоты процесса, а также возможности разделять жидкие азеотропные, близкок кипящие или термически неустойчивые смеси при низких температурах и с использованием компактного, легко масштабируемого оборудования. Новые технологические задачи инициируют поиск и исследование новых первапарационных материалов. Полиимиды - класс полимеров гетероатомной структуры, отличающийся высокими термомеханическими свойствами. Данный факт, а также возможность долгого времени эксплуатации определило их широкое использование в диффузионных мембранных методах, таких как газоразделение и первапарация.

В настоящей работе основной задачей является разработка новых мембран на основе ароматических полиимидов, обладающих улучшенным комплексом физико-химических свойств. В качестве объекта исследования были выбраны полиимиды следующих структур:



Полимеры подобного строения обладают высокой плотностью упаковки макромолекул, что способствует хорошей разделительной способности мембран на их основе.

В ходе исследования были сформированы гомогенные пленки из полиимидов, и исследованы их физико-механические и транспортные свойства при разделении жидких смесей различной природы. Установлено, что исследуемые мембраны стабильны при температурах до 350 °С, а также обладают высокими прочностными показателями. При дегидратации спиртов методом первапарации, а также разделении водно-органических смесей мембраны селективны по отношению к воде. Показано, что мембраны на основе полиимидов также могут быть использованы для разделения органических смесей, в частности для трудноразделимой смеси метанол-толуол.

Благодарность: Авторы выражают благодарность СПбГУ за исследовательский грант (рег. № 12.38.257.2014).

Синтез новых магнитных пирохлоров на основе сложных оксидов висмута

Руднев Павел Олегович

Студент

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: pa-rud@yandex.ru

В настоящее время сложные оксиды висмута со структурой типа пирохлора общих формул $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}})\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{M}^{\text{II}}_{2/3}\text{M}^{\text{V}}_{4/3})\text{O}_7$ вызывают интерес исследователей в связи с их диэлектрическими и фотокаталитическими свойствами[1]. Кроме этого они являются модельными объектами для изучения такого явления, как спиновые стёкла [2,3]. Особенности структуры этих соединений существенно влияют на их свойства. Благодаря наличию неподелённой пары электронов $6s^2$ иона Bi^{3+} , он смещается из высокосимметричного (16d) в низкосимметричное (96h) положение в кристаллической решётке, приводя к ее разупорядочению. Это сопровождается возникновением вакансий в анионной и катионной подрешетках и частичным вхождением M^{III} и M^{II} катионов в позицию висмута. В результате этого соединения, соответствующие идеальным формулам, не существуют, а соединения со структурой пирохлора реализуются в широкой области твёрдых растворов.

Ранее [2] была исследована система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_x$. Было показано, что соединение со структурой типа пирохлора реализуется при замещении висмута ионами железа в интервале от 7 до 25% позиций. Интересная особенность этих твердых растворов была связана с их магнитными свойствами, а именно, с переходом в состояние спинового стекла при температуре 14К.

Как продолжение этой работы, было бы интересно рассмотреть влияние состава и дисперсности поликристаллических образцов на свойства этих соединений. Таким образом, целью работы стало определение границ твердого раствора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ и разработка методики синтеза нанокристаллических образцов.

Методом твердофазного синтеза были получены новые соединения состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$) и тем самым показано существование непрерывного твёрдого раствора между железо- и галлийсодержащими пирохлорами. Установлено, что зависимость параметра кристаллической ячейки от состава отклоняется от закона Vegarda. Это связано с неравномерным замещением железа галлием в двух различных позициях, что подтверждено данными Мессбауэровской спектроскопии.

Для синтеза нанокристаллических порошков был выбран метод соосаждения с последующим отжигом. Задача соосаждения разных по своей химической природе элементов, таких как висмут, железо и сурьма, является нетривиальной, требует тщательного выбора исходных прекурсоров, растворителя и осадителя и других условий. Показано, что использование в качестве растворителя соляной кислоты, а осадителя – раствора аммиака или моноэтаноламина дает наилучшие результаты. Оптимизация условий позволило получить частицы размером 10-30 нм при температуре 550°C, что на 450°C меньше, чем температура твердофазного синтеза.

Литература

[1] D.P. Cann, C.A. Randall, T.R. Shroud, Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores, *Solid State Commun.* 100 (1996) 529–534.

[2] A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Yu.V. Maksimov, V.D. Volodin et al. Subsolidus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_x$ system. *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013) 311–314.

[3] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, Magnetic pyrochlore oxides, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 53–107.

Композиционные материалы для дорожного строительства на основе битумов, модифицированных нанобъектами.

Русина Светлана Юрьевна

Аспирант

Белгородский государственный технологический университет

им. В.Г. Шухова, транспортно-технологический институт,

Белгород, Российская Федерация

E-mail: Rusina.svetlan@yandex.ru

Ежегодное увеличение интенсивности дорожного движения и нагрузки на ось автотранспорта, оказывают негативное, разрушающее действие как на дорожную одежду, так и на земляное полотно. Исходя из указанных проблем, необходим поиск и создание материалов нового поколения, отвечающих всем современным требованиям, и обеспечивающих долгосрочную работоспособность дорожного конструктива без отказа.

Перспективным направлением в современном материаловедении является создание модифицированных наноструктурными объектами, композиционных материалов, обладающих набором уникальных свойств.

В представленной работе разрабатывались составы и исследовались композиты для дорожной и строительной отраслей, на основе органического вяжущего, модифицированного одностенными (ОУНТ), многостенными (МУНТ) углеродными нанотрубками, а также золой. На основе модифицированного нанобъектами вяжущего, были получены полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), мастики и дорожные асфальтобетоны.

Установлено, что наноразмерные включения оказывают дифференцированное влияние на каждый композит: так, у битума при наномодификации значительно повышаются показатели температуры размягчения и хрупкости, адгезии и когезии, что ведет к увеличению температурного интервала работоспособности вяжущего и его долговечности. При использовании наноразмерных объектов в интервале $2-5 \cdot 10^{-3}\%$, теплостойкость вяжущего увеличилась с 56°C до 67°C . Использование модифицированных вяжущих в составе асфальтобетонных смесей способствует повышению водостойкости и деформативной устойчивости асфальтобетона, показатель водостойкости без использования адгезионных добавок возрастает до 0,98-1,1. Значительно увеличивается водонепроницаемость и теплостойкость модифицированных мастик, когезионная прочность увеличивается более чем на 30%. Очевидно, это происходит за счет того, что нанобъекты встраиваются в структуру асфальтенов и являются своеобразными мостиками, при этом они соединяют собой более дисперсные агрегаты из асфальтенов [1].

Также установлено, что наномодифицированные композиты менее подвержены процессам старения, что является следствием происходящих процессов пептизации асфальтенов в структуре модифицированных вяжущих. Все это позволяет надеяться на возможность получения эффективных дорожных композитов с комплексом показателей, необходимых для долгосрочной работы, с учетом непрерывно возрастающих нагрузок на конструктив дорожной одежды.

Литература

1. Высоцкая М.А. Влияние наноразмерных объектов на структуру асфальтенов в битумах [текст] / М.А. Высоцкая, С.Ю. Русина // Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014», Том II. Сборник тезисов стендовых докладов. Часть вторая. – Москва – 879с.

Исследование текстурно-фрактальных характеристик композиционных наноматериалов с помощью компьютерного анализа микрофотографий

Савельев А.Ю., Галаев А.Б.

Студент, аспирант

Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), механико-технологический факультет, Москва, Россия

E-mail: butusov-1@mail.ru

Разработаны алгоритмы и комплекс программ исследования свойств композиционных наноматериалов по микрофотографиям (МФ) текстуры нанокомпозитов. Программное обеспечение разработано на основе принципов модульного и объектно-ориентированного программирования на языке пакета Matlab с использованием функций библиотеки Image Processing Toolbox. С помощью разработанных алгоритмов и комплекса программ был проведен фрактально-морфологический анализ (Саркисов П.Д. и др., 2010, с.620) для объёмно-рентгеновских микрофотографий морфологии образцов карбида кремния (рис.1), полученных спеканием исходного порошка при высокой температуре и давлении. В результате фрактально-морфологического анализа было выяснено, что фрактальная размерность текстуры образца при разных масштабах (исходном, увеличенном в 4, 8 и 16 раз) имеет приблизительно одно и то же значение $1,8 \pm 0,03$. Это указывает на то, что исследованная структура самоподобна на различных масштабах, а, следовательно, образовалась в результате действия механизма диффузионно-ограниченной агрегации, на основе чего можно сделать вывод о фрактальности строения материала и свойствах, присущих такому структурному типу веществ. Также была исследована пористость материала. Определение открытой пористости производилось по логико-статистическому (ЛС) алгоритму (Галаев А.Б. и др., 2013, с.42). Применение предложенного ЛС-алгоритма показало, что площадь сквозных пор для МФ (рис.1) составляет 46,52% от общей площади сечения, или 97,5% от общего количества пор на этом исходном МФ.

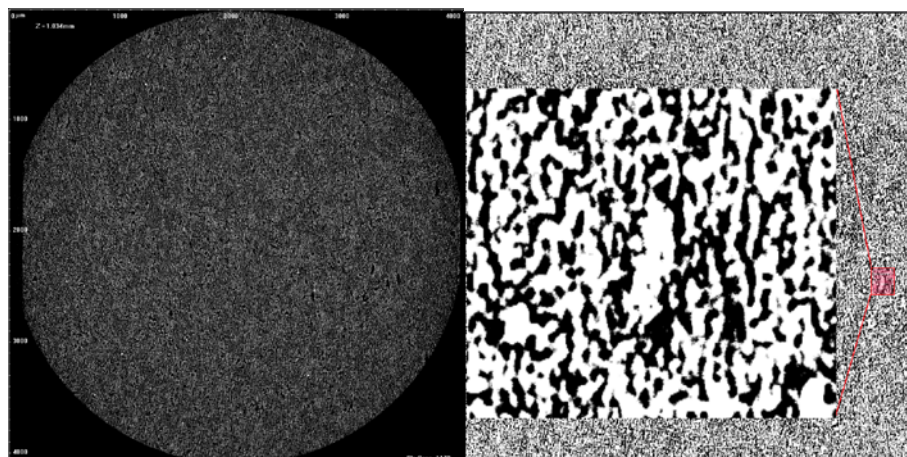


Рис.1. Исходное изображение (слева) и подготовленное для анализа бинаризованное изображение с увеличенным фрагментом (справа)

Литература

Галаев А.Б., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Орлова Л.А., Севастьянов В.Г. Логико-статистический алгоритм идентификации сквозных пор и его применение для анализа структуры наноматериала // Прикладная информатика.2013.№2(44). с.42-48.

Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Севастьянов В.Г., Галаев А.Б. Компьютерный метод анализа текстуры нанокомпозитов на основе расчета изолиний фрактальных размерностей // Теоретические основы химической технологии.2010.т.44.№6.с.620-625.

Синтез и фотокаталитические свойства гомокомпозитов диоксида титана

Садовников Алексей Александрович

Аспирант

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия*

E-mail: trinki13@gmail.com

Нанокристаллический диоксид титана является полифункциональным материалом, находящим применение в составе УФ-фильтров, самоочищающихся покрытий, фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязнений и т.д. Необходимо подчеркнуть, что функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана определяются его физико-химическими характеристиками, в том числе фазовым составом, размером частиц, состоянием поверхности. Основным недостатком фотокатализаторов на основе диоксида титана является то, что они поглощают солнечный свет практически только в УФ диапазоне. Увеличения фотокаталитической активности TiO_2 можно достичь за счет его допирования другими элементами (как правило, это приводит к сдвигу края полосы поглощения в видимую область). Кроме того, для улучшения сорбционных характеристик TiO_2 используют модификацию его поверхности.

В последнее время появились публикации, посвященные получению диоксида титана, модифицированного фторид-анионами, который обладает высокой фотокаталитической активностью. При этом фторид-анионы могут входить как в подрешетку кислорода, так и сорбироваться на поверхности TiO_2 . Также существуют работы в которых исследуется фотокаталитическая активность нанонитей диоксида титана. В работах для синтеза нанокристаллического диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью было предложено использовать метод гидротермальной обработки растворов сульфата титанила в присутствии фторид ионов. Высокую фотохимическую активность получаемого таким образом диоксида титана авторы объясняют высокой относительной площадью реакционноспособных неравновесных граней (001) на поверхности кристаллов TiO_2 .

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза гомокомпозитов диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью с использованием гидротермально-микроволновой обработки в различных растворах.

Результаты. В ходе выполнения работы была изучена возможность образования гомокомпозитов из нанонитей диоксида титана и сульфата титанила в присутствии HNO_3 или NH_4F с использованием гидротермально-микроволновой обработки. Также было исследовано влияние параметров синтеза на физико-химические характеристики и фотокаталитическую активность композитов. Показано, что с добавлением фторида аммония наблюдается увеличение фотокаталитической активности образцов, значение которой сопоставимо со значением для коммерческого фотокатализатора Evonik Aeroxide® TiO_2 P 25, а для некоторых образцов фотокаталитическая активность превосходит коммерческий фотокатализатор. Отметим, что добавление фторида аммония к сульфату титанила и нанонитям диоксида титана приводит к уменьшению удельной площади поверхности (от ~ 140 до ~ 100 $\text{m}^2/\text{г}$), что по всей видимости связано с лучшей растворимостью диоксида титана в присутствии фторид-ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №13-03-12415.

Химическое газофазное осаждение тонких пленок VO₂ с термохромными свойствами

Садыков Илья Игоревич

Студент

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

E-mail: sadykov1994ilia@mail.ru

В последнее время широко исследовались материалы на основе VO₂, который претерпевает переход металл-изолятор при температуре, близкой к комнатной - 68°C (монокристалл). Такие материалы обладают термохромными (в ИК-области), электрохромными и другими свойствами, позволяющими использовать их в качестве электронных, тепловых переключателей, сенсоров, как метаматериалы [1,6]. Большой интерес представляют эпитаксиальные пленки с толщиной 20-200 нм, поскольку они не уступают по свойствам монокристаллам, а по механическим свойствам даже превосходят их.

Чтобы снизить температуру получения пленок и не использовать высокий вакуум используют метод химического газофазного осаждения [3,5,4] с использованием различных прекурсоров [2]. Так как стабилизировать степень окисления V(IV) при осаждении таким методом трудно, мы использовали процесс пиролиз гидролиза с использованием прекурсора гексафторацетилацетоната ванадила, при этом происходит реакция $VO(hfa)_2(g) + H_2O(g) = VO_2(тв) + 2Hhfa(g)$.

Нами была предложена методика синтеза прекурсора VO(hfa)₂·H₂O, полученный комплекс исследовали. Мы провели серию осаднений пленок на r-сапфире, при температуре реактора 400°C, в среднем вакууме с подачей паров воды в токе аргона (поток Ar(10%), с различной массой прекурсора и температурой испарителя. Пленки анализировали методами рентгеновской дифракции и РСМА, электронной микроскопии, фазовый переход изучали по спектрам поглощения в интервале 400-4000 (см⁻¹) при различной температуре, по кривой сопротивление-температура. Мы подобрали оптимальные условия осаждения пленок.

Литература

1. Claes G. G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review // Solar energy materials & solar cells. 2007. №91. p. 1554-1563.
2. Davide B., Laura E. D. et al. Vanadyl precursors used to modify the properties of vanadium oxide thin films obtained by chemical vapor deposition // Journal of the electrochemical society. 1999. №146. p. 551-558.
3. Joyeeta N., Haglund J. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles // Journal of physics: condensed matter. 2008. №20. p. 1-10.
4. Sahana M.B., Subbanna G.N., Shivashankar S.A. Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition // Journal of applied physics. 2002. №92. p. 6495-6504.
5. Tsung-Han Y., Ravi A., Alok G. et al. Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates // Journal of applied physics. 2010. №107. 053514.
6. Zheng Y., Changhyun K., Shriram R. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions // Annual review of materials research. 2011. №41. p. 337-361.

Приготовление катализаторов на металлических носителях для обезвреживания выбросов автомобильных двигателей

Сафина И.Р., Ахметшина А.И., Нуждин Е.В.

Студент, аспирант, сотрудник

Казанский национальный исследовательский технический университет им.

А.Н. Туполева-КАИ,

Институт Радиоэлектроники и телекоммуникаций, Казань, Россия

E-mail: vinchik1605@yandex.ru

Важное место в решении проблемы загрязнения воздуха вредными выбросами автомобилей отводится системам нейтрализации, способным в несколько раз снизить токсичность выхлопных газов с помощью использования эффективных катализаторов. Известно, что активность многокомпонентных катализаторов является сложной функцией химического состава и параметров микро- и макроструктуры. Поэтому в последнее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов нейтрализации выхлопных газов.

В задачи исследования входило: поиск оптимальных условий для приготовления катализаторов на основе палладия на спиралевидных металлических носителях. Использовали проволоку в виде пружинок, травили их азотной кислотой с добавкой хлористого калия и последующим нанесением палладия из раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,02 г/мл в присутствии соляной кислоты.

Было выполнено обследование поверхности пружинок после нанесения палладия, а также прочности полученного слоя палладия. Анализ покрытия был проведен на сканирующем электронном микроскопе. Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ для микрозондового рентгеноспектрального количественного и качественного анализа.

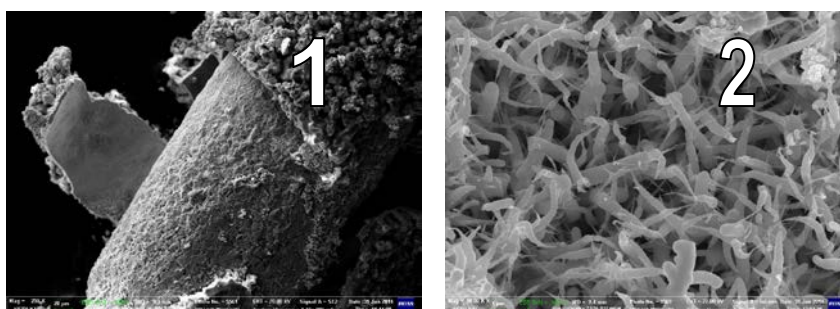


Рис. 1. Аморфный осадок палладия с медью на поверхности проволоки;
Рис. 2. Структура осажденного палладия.

Синтез и характеристика люминесцирующих комплексов лантанидов с 2-хлор-6-фторбензойной кислотой

Сергеев Павел Геннадьевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sergeevpavel2008@rambler.ru

За последние два десятилетия изучение люминесцентных свойств координационных соединений (КС) лантанидов привлекает все большее внимание ученых различных областей координационной, супрамолекулярной и аналитической химии, физики и материаловедения благодаря широкому спектру их возможных применений в телекоммуникации, твердотельных лазерах и LED/OLED устройствах и солнечных батареях и в медицине.

Ароматические карбоксилаты лантанидов обладают УФ-, термической и химической стабильностью и эффективной люминесценцией, однако вследствие своего полимерного строения такие комплексы нерастворимы. Для увеличения растворимости в данной работе предлагается модифицировать лиганд введением галоген-заместителей (рис.1).

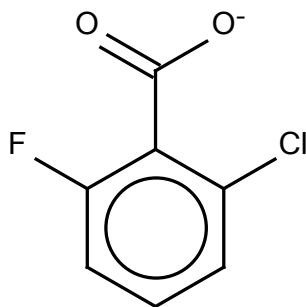
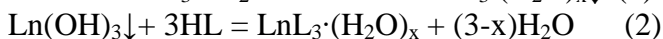
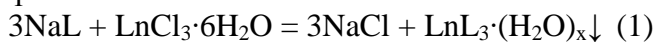


Рис. 1 Анион 2-хлор-6-фторбензойной кислоты

На первом этапе производился выбор оптимальной методики на примере комплекса иттербия:



При этом в обоих случаях получалось соединение состава $\text{Yb}(\text{2,6-clfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, однако так как комплекс оказался водорастворимым, то выделения продукта из смеси с NaCl было затруднено, и даже после проведения очистки примесь не удалось удалить полностью. Методика 2 позволяет синтезировать более чистое соединение состава $\text{Yb}(\text{2,6-clfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

Синтез комплексов состава $\text{Ln}(\text{2,6-clfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $x = 4$; $\text{Ln} = \text{Lu}$, Tb , Eu , $x = 0,5$) проводился по методике 2. Выявлено, что соединения с тербием и европием обладают интенсивной люминесценцией и в настоящее время их свойства изучаются более подробно. Высокая растворимость таких комплексов позволит использовать их как люминесцентные тонкопленочные материалы.

“Invisible” Molecules Trapped into Charge Transfer Complexes: a New Hint for Surface Enhanced Raman Spectroscopy

A.Sidorov¹, O.Vashkinskaya²

PhD student, Student

¹*Materials Science Department, Lomonosov Moscow State University, Russia*

²*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Russia*

sidorov.msu@gmail.com

The SERS technique becomes rapidly an ultimate tool for biomedical and environmental diagnostics of molecules or even living cells with extraordinary low concentration of analytes¹⁻⁷. Noble metals, mostly silver and gold, are often used to design nanostructures enhancing Raman scattering by many orders of magnitude^{1,2}. At the same time, a SERS signal could be effectively recorded only under a fundamental condition that a plasmonic band position, a laser excitation wavelength and an absorption range of analysing molecules are coincided. Due to the Stokes effect, a blue shift of laser irradiation or plasmon band position with respect to the molecule absorption still makes it possible to observe partly a SERS enhancement. Unfortunately, many important analytes like heterocyclic compounds existing in raw oil or as pollutants⁹⁻¹⁰ demonstrate main absorption lines in the UV – region, far above in energy compared to the plasmonic band of ca. 400 nm for silver or 500 nm for gold, therefore these molecules become practically “invisible” for SERS. Nowadays this restriction does not allow to apply SERS as a highly sensitive analysis for many important analytes since the above mentioned mismatch of absorption and plasmonic bands seems not to be unambiguously abandoned.

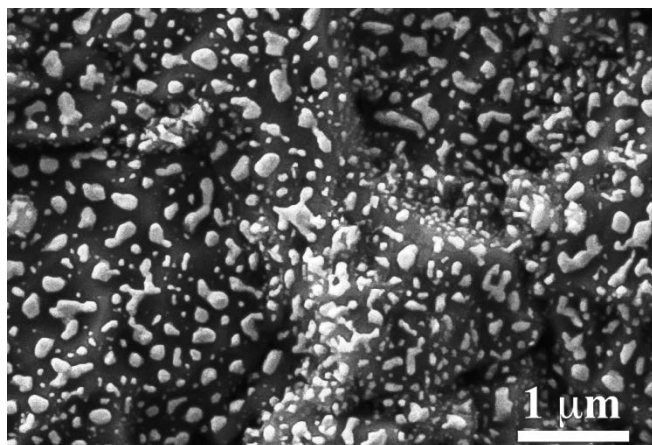
This paper suggests for the first time a unique approach expanding the range of important molecules becoming available for SERS due to trapping them into charge – transfer complexes immobilized onto SERS – active nanostructures.

Previously, a new simple chemical approach to design nanostructured silver substrates in a form of overlapping silver rings formed during deposition of aerosol droplets (ASP) on preheated plates has been suggested^{4,5}. In this paper, we used rough glass substrates in addition to this procedure as described in electronic supporting materials. Such artificially roughened substrates can significantly increase sensitivity of SERS, preventing aggregation of the nanoparticles and their recrystallization, and also giving an effective contact with analytes.

The scanning electron micrographs illustrate that nanostructured silver substrates deposited either by magnetron or ASP have rough morphologies of silver nanoparticles of different sizes within 30 – 100 nm range coating bare dielectric substrates. All the nanoparticles form layers with a discontinuous structure.

These immobilized plasmon structures have been applied to record SERS spectra of raw oil components at a low concentration.

SERS measurements were carried out onto the obtained rough substrates with silver deposited by magnetron sputtering or ASP followed by immobilization of DDQ on nanostructured surface which is involved in the formation of charge-transfer complex with the analyte (DBT, DMDBT). Organic sulfur compounds were deposited onto the surface of the substrate directly before the measurements in an amount of 10 μ l at a concentration of 1×10^{-4} mol/l.



1 M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. 1985, **57**, 783

2 J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig and K. Kneipp, Nano Lett. 2007, **7**, 2819

3 R.A. Alvarez-Puebla and L.M. Liz-Marzán, Small, 2010, **6**, 604

4 A.A. Semenova, E.A. Goodilin, A.N. Brazhe, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, V.A. Lebedev, A.E. Goldt, O.V. Sosnovtseva, S.V. Savilov, A.V. Egorov, A.R. Brazhe, E.Y. Parshina, O.G. Luneva, G.V. Maksimov, Y.D. Tretyakov, J. Mater. Chem., 2012, **22**, 24530

5 A.A. Semenova, V.K. Ivanov, S.V. Savilov, E.A. Goodilin, CrystEngComm, 2013, **15**, 7863

6 E. Moosavi, S. Dastgheib, R. Karimzadeh. Energies, 2012, **5**, 4233

7 J.S. de Melo, J. Pina, L.M. Rodrigues, R.S. Becker, J. Photochem. Photobiol. A, 2008, **194**, 67

**Мономолекулярно гладкие органические полупроводниковые кристаллы,
выращенные из раствора и пара, для органической электроники**

**Соборнов В.В.¹, Бруевич В.В.¹, Борщев О.В.², Лупоносов С.А.², Пономаренко С.А.²,
Паращук Д.Ю.¹**

Студент

¹*Физический факультет и Международный Лазерный Центр, Московский
Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

²*Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова
ул. Профсоюзная 70, 117393 Москва, Россия*

Vladimir.sobornov@gmail.com

В настоящее время все больший интерес приобретает органическая электроника. Одни из важнейших устройств органической электроники — органические полевые транзисторы (ОПТ). Ключевым параметром ОПТ является проводимость канала, в котором электрические заряды главным образом движутся в приповерхностной слое полупроводящей органической пленки. Следовательно, качество поверхности выступает одним из определяющих факторов, влияющих на эффективность ОПТ. Поэтому особый интерес вызывают ОПТ, выполненные на тонких монокристаллических пленках органических полупроводников.

В данной работе проведено сравнение двух методов роста монокристаллических органических пленок производных олиготиофен-фениленов: из раствора и из паровой фазы. Такие кристаллы перспективны для создания ОПТ и светоизлучающих органических устройств. В качестве критерия для сравнения был выбран размер зоны мономолекулярной гладкости. Это область, образующаяся в результате роста кристаллической пленки, характеризующаяся отсутствием каких-либо дефектов на ней, которые можно обнаружить методами зондовой микроскопии.

Кристаллы олиготиофен-фениленов, полученные из паровой фазы показывают лучшие характеристики по сравнению с выращенными из раствора, в частности, превосходят их по размеру зоны молекулярной гладкости, имеющей порядок не менее 10×10 мкм², и занимающей практически весь кристалл (к сравнению, минимальная ширина канала транзистора – 100 мкм). Также на таких кристаллах была достигнута дырочная подвижность в $0,3$ см²/В*с. В докладе сравнены характеристики кристаллов, полученных из пара и раствора различными методами.

Синтез коллоидных квазидвумерных наночастиц теллурида кадмия и формирование сульфидного монослоя на их поверхности

Соколикова Мария Сергеевна

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: msokolikova@gmail.com

Уникальные функциональные свойства полупроводниковых наночастиц, связанные с эффектом размерного квантования, обуславливают все возрастающий интерес к этим объектам с точки зрения применения в качестве материалов для светоизлучающих диодов, солнечных батарей и биологических меток. Наряду с варьированием размеров, одним из ключевых параметров, позволяющих модифицировать зонную структуру, является форма полупроводниковой частицы. В настоящее время разработаны методы синтеза коллоидных сферических и анизотропных наночастиц халькогенидов кадмия. Недавно была показана возможность роста двумерных наночастиц халькогенидов кадмия при одновременном присутствии пары длинноцепочечный лиганд – короткоцепочечный лиганд на примере карбоновых кислот. Однако подходы к получению таких двумерных атомно-тонких наночастиц в растворах остаются разработанными в малой степени.

Нанопластинки теллурида кадмия получены методом коллоидного синтеза. Синтез проводили в инертной атмосфере аргона при температурах 180-250°C, в качестве стабилизатора выступала олеиновая кислота. Присутствие в реакционной смеси ацетата кадмия приводило к формированию нанопластинок.

Коллоидные квазидвумерные наночастицы CdTe представляют собой пластинки толщиной 1-2 нм, латеральные размеры которых составляют десятки нанометров. В настоящей работе получены две популяции квазидвумерных наночастиц CdTe. Нанопластинки, относящиеся к одной популяции, имеют строго определенную толщину, которая определяется размером зародыша и не изменяется в ходе синтеза. Толщины квазидвумерных наночастиц, относящихся к разным популяциям, различаются на целое число монослоев CdTe. Высокая однородность наночастиц по толщине обуславливает наличие чрезвычайно узких полос в спектрах поглощения и люминесценции. В спектрах поглощения квазидвумерных наночастиц CdTe присутствуют два выраженных перехода между валентной зоной и зоной проводимости - $lh-e$ (между зоной легких дырок и зоной проводимости) и $hh-e$ (между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости), положение которых для каждой популяции фиксировано. В спектрах люминесценции квазидвумерных наночастиц CdTe присутствуют две полосы - экситонная и дефектная. Положение экситонной полосы люминесценции практически совпадает с экситонной полосой поглощения (отсутствие стоксова сдвига), а полная ширина на половине высоты пика не превышает 8 нм для всех популяций CdTe.

Формирование сульфидного монослоя на поверхности квазидвумерных наночастиц CdTe осуществлялось за счет замены стабилизатора на 1-гексадекантиол. Для этого нанопластинки CdTe выдерживали в течении суток в избытке 1-гексадекантиола, завершение процесса замены стабилизатора определяли по результатам спектроскопии поглощения. Обнаружено, что после замены стабилизатора на 1-гексадекантиол изначально плоские нанопластинки CdTe склонны сворачиваться в трубки. Согласно результатам спектроскопии поглощения, в ходе замены стабилизатора на 1-гексадекантиол положение экситонных полос в спектрах поглощения модифицированных нанопластинок не изменяется, однако наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности экситонных полос. Также было обнаружено возникновение в спектрах поглощения новой полосы, лежащей в области низких энергий, отвечающей состоянию, связанному с пространственным переносом электрона.

Создание OLED на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия

Соколова Елена Юрьевна, Калякина Алена Сергеевна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: elena8033@gmail.com

Благодаря возможности достижения квантового выхода электролюминесценции до 100%, длительным временам жизни и квазимонохроматической люминесценции координационные соединения лантанидов – перспективные материалы для использования в качестве эмиссионных слоев OLED. Среди таких материалов особое внимание следует уделять ароматическим карбоксилатам из-за сочетания термической, химической и УФ-стабильности и эффективной сенсбилизации люминесценции. Однако для применения в OLED требуется получение материалов в виде тонких пленок, что в случае ароматических карбоксилатов практически невозможное требование, так как ввиду своего полимерного строения они нелетучи и нерастворимы, что делает невозможным нанесение их тонких пленок физическими методами. Это заставляет искать новые химические подходы, одним из которых стал метод образования-разложения разнолигандных комплексов (MLCFD - mixed-ligand complexes formation-decomposition) [1]. Идея метода заключается в растворении карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) с нейтральными лигандами L, нанесении РЛК в виде тонкой пленки на подложку и его термическом разложении с образованием пленки исходного ароматического карбоксилата (Рис. 1).

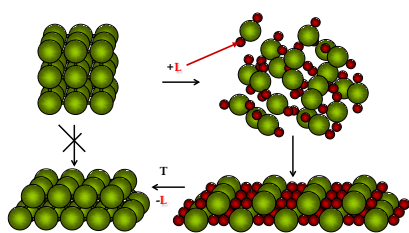


Рис. 1 Схема метода MLCFD получения тонких пленок нерастворимых соединений

Целью данной работы является апробация этого метода для нанесения пленок о-феноксibenзоата тербия ($Tb(Pobz)_3$) и нафтоата европия ($Eu(Naph)_3$) с использованием монолига (MG) и ацетилацетона (Hacac), соответственно, в качестве нейтральных лигандов L. В работе были впервые синтезированы и охарактеризованы разнолигандные комплексы $Tb(Pobz)_3(MG)(H_2O)_2$ (I) и $Eu(Naph)_3(Hacac)_2(H_2O)_2$ (II), которые удовлетворяют условиям реализации данного метода.

Оптимизация условий нанесения тонких пленок методом spin-coating проводилась на примере комплексов (I) и (II) как прекурсоров $Tb(pobz)_3$ и $Eu(Naph)_3$. Оптимизация условий нанесения и термообработки пленок этих прекурсоров позволила получить гладкие сплошные пленки $Tb(Pobz)_3$ и $Eu(Naph)_3$ со среднеквадратичной шероховатостью ~4 нм, при толщине 50 нм.

Полученные тонкие пленки были протестированы в качестве эмиссионных слоев гетероструктур OLED, при этом варьировали толщину эмиссионного слоя, а также состав проводящей матрицы и дыркопроводящего слоя. Наилучшими характеристиками обладали прототипы со структурами стекло/ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(Pobz)_3$:TPD(1:1)/TAZ/AL [2] и стекло/ITO/PEDOT:PSS/ $Eu(Naph)_3$:TPD(1:0,25)/TAZ/AL, Упр.=3,4; 4,1 В, а спектры электролюминесценции полученных светодиодов на основе $Tb(Pobz)_3$ и $Eu(Naph)_3$ содержали сигналы, соответствующие переходам Tb (III) и Eu (III), соответственно.

Литература

1. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. *Inorganic Chemistry Communications* 2011, 19,4-7.
2. Уточникова В., Калякина А., Соколова Е., Ващенко А., Лепнев Л., Кузьмина Н. Метод нанесения эмиссионного слоя // Патент RU, LV № 2013139931 публ. 28.08.2013

Синтез люминесцирующих комплексов лантанидов с модифицированной фторбензойной кислотой

Солодухин Николай Николаевич

Студент

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

E-mail: Nikolay.Solodukhin@gmail.com

Оптическая биовизуализация - это один из наиболее информативных инструментов современной биомедицины. Особый интерес в качестве люминесцирующих меток представляют координационные соединения (КС) РЗЭ, излучающие в ближнем ИК диапазоне, люминесценция которых попадает в окно прозрачности биологической ткани. Однако для адресной доставки к изучаемым тканям биометки – КС РЗЭ - должны быть связаны с таргетирующими антителами, что требует модификации органических лигандов, входящих в состав КС.

В качестве лиганда была выбрана фторзамещенная бензойная кислота, что позволит исключить гашение ИК люминесценции за счет С-Н связей и межмолекулярных взаимодействий. Целью данной работы был синтез и модифицирование этой кислоты, получение КС Gd(III), Eu(III), Yb(III) с модифицированной кислотой и изучение их люминесцентных характеристик.

Основная идея модифицирования – введение в ароматическое кольцо пентафторбензойной кислоты функциональной группы, способной обеспечить связывание люминесцирующего комплекса с антителами. В качестве таких групп были выбраны amino- и азидогруппы. Синтез и модифицирование фторзамещенных бензойных кислот проводили по схеме:

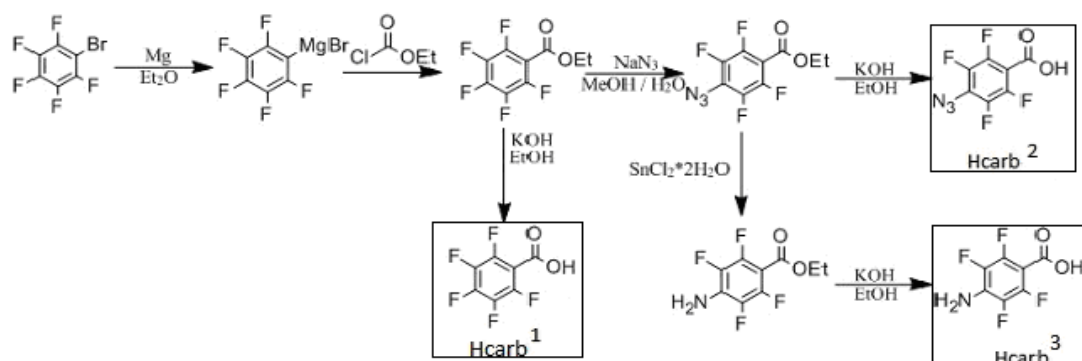


Рис. 1. Схема модификации периферийной части пентафторбензойной кислоты

Промежуточные продукты на каждой стадии синтеза очищали перекристаллизацией, их состав и состав конечных продуктов определяли методами ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР спектроскопии и элементного анализа.

Изучение комплексообразования модифицированных лигандов с ионами РЗЭ проводили на примере КС Eu(III), Gd(III) и Yb(III). Состав полученных продуктов приписывали на основании данных элементного и термического анализов, масс-спектрологии MALDI, и ^{19}F ЯМР спектроскопии. Изучение люминесцентных характеристик комплексов и $\text{Ln}(\text{carb}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (Ln - Gd(III), Eu(III)) было проведено при $T=77\text{K}$ и 300K . Показано, что энергия возбужденного состояния комплексов $(\text{carb}^1)^-$ и $(\text{carb}^2)^-$ составила 20400 и 15400 см^{-1} соответственно, модифицированные лиганды способны сенсibilизировать люминесценцию Eu(III), и, таким образом, возможна их дальнейшее связывание с антителом.

**Получение компонентов композита «аэрогель/вискеры» на основе оксидов ванадия
и исследование их физико - химических свойств**
Старостин Леонид Юрьевич

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

ФНМ, Москва, Россия

E-mail: nik.dru@mail.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко применяются в большинстве электронных устройств в целом ряде государств. Производительность аккумулятора, его ёмкость, мощность и плотность энергии в наибольшей степени зависят от активного материала, используемого при производстве катода. В настоящей работе к рассмотрению представляются составляющие нового катодного материала – композита «аэрогель/вискеры», состоящие из материалов на основе оксида ванадия.

Аэрогели VO_x обладают очень высокой ёмкостью по сравнению с другими материалами, большим значением удельной площади поверхности, а также значительным количеством микро- и мезопор, благодаря чему диффузия катионов лития происходит очень быстро, а вискеры обеспечивают высокую электропроводимость без блокирования доступа для электролита к активному материалу аэрогеля.

Для изучения перспективности использования данного материала были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать различные аэрогели VO_x , варьируя растворители и добавки; исследовать физико-химические свойства полученных образцов; 2) подобрать условия синтеза (Т, время синтеза) для получения вискеров с высоким выходом; 3) синтезировать композит «аэрогель/вискеры» и исследовать его физико-химические свойства.

Синтез аэрогеля проходил по следующим стадиям: 1) гидролиз окситрипроксида ванадия (в степени окисления 5+) - химическая формула $OV(OC_3H_7)_3$; 2) получившийся влажный гель $VO_x \cdot nH_2O$, подвергли сверхкритической сушке при температуре 245-250°C и давлении 10-12 МПа. В качестве растворителя использовались н-гексан, н-гептан и н-октан.

Образцы аэрогеля были исследованы методом рентгенофазного анализа, сканирующей электронной микроскопии, термического анализа. Фазовый состав полученных в настоящей работе аэрогелей соответствовал оксидам ванадия в различных степенях окисления (VO_2 , V_6O_{13} , V_3O_7 , V_2O_5). Кроме того, почти во всех образцах присутствовали остатки влажного геля (преимущественно $VO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 1.5-3$). Полное окисление аэрогеля до V_2O_5 происходило при 400°C.

Электроды, изготовленные из полученных аэрогелей, были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Наиболее высокие показатели оказались у аэрогеля, для получения которого в качестве вторичного растворителя был использован октан. В дальнейшем планируется синтезировать несколько идентичных образцов и провести тщательное исследование электродов на их основе.

Для синтеза вискеров также использовался влажный гель $VO_x \cdot nH_2O$, из которого после сушки в шкафу при 40°C получался ксерогель, который в течение нескольких суток перемешивался на магнитной мешалке с насыщенным раствором нитрата бария. Получившийся осадок центрифугировался, сушился и подвергался гидротермальной обработке при 240°C в течение 48 часов.

Было получено несколько образцов, они были исследованы методом рентгенофазного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Состав вискеров - $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n \approx 1.5$), они представляли собой волокна с толщиной $\sim 50 - 100$ нм и до 3 — 4 мм в длину (для пучка вискеров). Однако, количества образцов было недостаточно для получения композита, поэтому в дальнейшем планируется подобрать параметры синтеза с целью увеличения выхода.

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

Гидротермальный синтез аналогов природных цеолитов при фазообразовании композиционных вяжущих
Сулим Ксения Петровна

Студент

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

E-mail: xenia.sulim@yandex.ru

Изучение свойств и структуры древнего бетона позволило установить, что их исключительная долговечность и прочность предопределяется фазовым составом продуктов твердения, где наряду с низкоосновными гидросиликатами кальция присутствуют новообразования натриевых и калиевых цеолитов – аналогов порообразующих минералов земной коры. Формирование природных цеолитов возможно из алюмосиликатных составляющих в комбинации со щелочью при температурах и давлениях, близких к процессам, протекающим при гидратации и твердении вяжущих веществ, и, следовательно, могут быть синтезированы в щелочных системах вяжущих автоклавного твердения. В данной работе синтез природных аналогов щелочных алюмосиликатов производили на известково-песчано-цементном вяжущем (ИПЦВ). В качестве алюмосиликатного компонента применяли эффузивную породу вулканического происхождения – перлит. Гидротермальная обработка проводилась при температуре 183°C и давлении насыщенного водяного пара 8 атм., по режиму: 1,5 – 6 – 1,5 ч.

Экспериментально доказано, что аморфная фаза перлита представлена высокотемпературными полиморфными модификациями кварца кристобалитом и тридимитом с размерами кристаллитов 1–1,6 нм, что предопределяет его высокую реакционную способность. В насыщенной щелочной среде на более раннем сроке аморфная составляющая перлита активно участвует в процессах гидратации ИПЦВ, что способствует получению кристаллических образований на ранних стадиях твердения с дальнейшим их ростом при автоклавной обработке. Исследование кристаллических фаз автоклавированных образцов проводилось полнопрофильным количественным рентгенофазовым анализом в варианте ритвельдовского алгоритма и при помощи растрового электронного микроскопа. Результаты позволяют сделать вывод, что добавление в состав ИПЦВ небольших количеств (15 масс. %) перлита взамен кварца интенсифицирует образование ленточного низкоосновного гидросиликата кальция – 11Å-тоберморита, вносящего основной вклад в формирование прочностных свойств материала. Позитивным моментом также является существенное уменьшение концентрации доминирующей в образце состава без добавления перлита высокоосновной ортосиликатной фазы α - C_2SH при увеличении концентрации кальцита и уменьшении концентрации кварца. В то же время в результате катионного обмена гидросиликатной фазы со щелочными металлами K_2O , Na_2O , содержащимися в перлите, синтезируется цеолит L – $K_{11.7}(Al_{1.8}Si_{34.2}O_{72})$ – аналог природного цеолита. Различия в фазовом составе образцов проявляются в морфоструктурных особенностях гидратных новообразований. Структура образца без добавки перлита представлена микроглобулярными агрегатами кристаллических индивидов изометрического облика фазы α - C_2SH , добавление перлита приводит к формированию спутанно-волоконистых тоберморитовых агрегатов и способствует микроармированию структуры с увеличением прочности автоклавированного вяжущего на 35%.

Таким образом, возможно изменять механизмы фазообразования и моделировать процессы генезиса природных цеолитов, способствуя созданию высокопрочных и долговечных строительных материалов и конструкций на их основе.

Особенности фотостимулированных превращений наноразмерных пленок MoO_3

Суровая Виктория Эдуардовна

Аспирант

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,

Институт химических и нефтегазовых технологий, Кемерово, Россия

E-mail: sur.vik@mail.ru

В результате облучения светом ($\lambda = 320$ нм, $I = (1,5 - 7) \cdot 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) пленок MoO_3 толщиной ($d = 5-54$ нм) наряду со смещением края полосы поглощения в коротковолновую область спектра наблюдается формирование полосы поглощения при $\lambda = 870$ нм. Последующее облучение образцов светом $\lambda = 870$ нм вызывает рассасывание длинноволновой полосы поглощения.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев MoO_3 на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Регистрацию эффектов до и после световой обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

В результате анализа оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 было установлено, что при облучении образцов светом из области собственного поглощения, на спектрах поглощения можно выделить характерные для пленок, поли- и монокристаллов MoO_3 – коротковолновую $\lambda < 400$ нм и длинноволновую $\lambda > 400$ нм области поглощения. Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции продуктов последовательного восстановления $\text{MoO}_{3-\gamma}$, установлено, что область нестехиометрии очень мала и соответствует значению $\gamma < 0,001$. Концентрация анионных вакансий $(V_a)^{++}$ при этом составит $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Край полосы поглощения пленок MoO_3 находится при $\lambda \approx 328$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3,76 эВ), определенным по спектрам отражения мелкокристаллических порошков MoO_3 .

При облучении светом одинаковой интенсивности по мере увеличения толщины образцов наблюдается последовательное возрастание эффектов изменения оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400-1100$ нм. С увеличением интенсивности падающего света при одинаковой толщине пленок MoO_3 наблюдается возрастание эффектов изменения оптической плотности. При воздействии на предварительно облученные при $\lambda = 320$ нм пленки MoO_3 светом $\lambda = 870$ нм наблюдается уменьшение значений оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400-1100$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм. Одновременно наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, которое связано с увеличением оптической плотности в коротковолновой области спектра $\lambda = 310-400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм.

Для выяснения закономерностей протекания стимулированного светом $\lambda = 320$ нм и $I = 1,5 - 7 \cdot 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ процесса в пленках MoO_3 были рассчитаны и построены кинетические кривые степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время облучения) при $\lambda = 870$ нм. Установлено, что при облучении образцов светом из области собственного поглощения по мере увеличения толщины пленок MoO_3 степень превращения уменьшается. Увеличение интенсивности падающего света (при постоянной толщине пленок MoO_3) приводит к возрастанию скорости фотохимического превращения.

Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм в процессе облучения пленок MoO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом стимулированного светом из области собственного поглощения MoO_3 преобразования центра T_1 ($[V_a]^{++} e$).

**Direct Synthesis of Hematite Microspheres by Solution Combustion in Ultrasonic –
generated Aqueous Aerosols**

Tarasov A.B.¹, Trusov G.V.²

¹ *PhD. student, Laboratory of Solid State Ionics, Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka, Russia;*

² *Student, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;
E-mail: alexey.bor.tarasov@gmail.com*

Iron oxides are most demanded oxide materials for scientific and industrial applications. They are widely used in different forms and modifications as pigments, catalysts, magnetic materials, for medical purposes in magnetothermia [1]. Although many different approaches are developed to obtain iron oxides with required properties, any new technique allowing a direct synthesis of single-phase nanomaterials still attracts a significant attention.

As it has been shown, a "solution combustion" technique is one of the most promising candidate for different iron oxides production with controllable properties [2]. The method is based on the usage of highly exothermic self-sustained redox reactions between metal nitrates and organic "fuels", which are mixed on a molecular level in aqueous solution. Heating of reaction solution leads to water evaporation and formation of a homogeneous reactive mixture, followed by reaction initiation with rapid heat release. The intensive adiabatic self-heating of the environment and appearance of a great amount of gaseous products facilitates the formation of oxide nanocrystalline aggregates. The further development of the method requires to overcome aggregation of the resulted nanoparticles.

In present work, we have developed the solution combustion reaction in the individual micron-size droplets of ultrasonic - generated aerosols using an oxidizer and fuel, namely iron nitrate and glycine. An aqueous reaction solution was nebulized in a preheated to 650-750°C quartz tube furnace to produce brown or red powder depending on preparation temperature and aerosol flow velocity. Phase composition, morphology and optical properties of resulted powders were studied by XRD, SEM, TEM and BET techniques. The brown product obtained at mild thermal treatment conditions was found to be an amorphous dried mixture of initial reagents which reacts after the initiation by a hot wire and produces a mixture of alpha and gamma Fe₂O₃. The red magnetic powder obtained at high temperatures at low flow velocity was found to be a well crystalline single phase hematite. Both powders consisted of non-aggregated hollow micron - sized spheres with a complex internal structure. All oxide products demonstrated high values of specific surface area. Based on the obtained results, the possible reaction mechanism was proposed what could help to develop the synthetic conditions for a direct synthesis of another oxide materials.

***Authors express their special thanks to Prof. E.A. Goodilin and Prof. A.S. Mukasyan for their supervision and fruitful scientific discussions of the work.

References

1. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions and Uses*; VCH: Weinheim, 1996.
2. K. Deshpanda, A. Mukasyan, A. Varma. *Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties // Chem. Mater.* 2004, v. 16., pp. 4896-4904.

Синтез, структура и процессы гидратации оксифторидов $\text{Ba}_{3-x}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_{2-x}$

Тарасова Наталия Александровна

Ассистент

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

E-mail: Natalia.Tarasova@usu.ru

В последние годы одной из важных задач химического материаловедения является поиск и изучение свойств протонпроводящих сложнооксидных соединений. Исследование таких систем весьма актуально, поскольку является одним из направлений в области водородной энергетики, основной задачей которой является создание топливных элементов и использование водорода для получения электрической энергии. Создание протонных проводников перспективно с точки зрения их практического применения при формировании частей топливных элементов, газовых сенсоров и различного рода электрических устройств.

В качестве перспективных материалов, пригодных для использования в качестве мембран и устойчивых в широкой области парциальных давлений кислорода и температур, успешно зарекомендовали себя сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Оптимизация их транспортных свойств достигается путем различного рода замещений. На сегодняшний день наиболее полно изучено катионное допирование. Новым перспективным методом является анионное допирование, которое позволяет открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств соединений. Для кислород-дефицитных перовскитоподобных оксифторидов установлено, что введение небольших концентраций фтора приводит к увеличению кислородно-ионной и протонной проводимости (полианионный эффект).

Обширную группу оксифторидных соединений, свойства которых активно изучаются специалистами по физико-химии твердого тела, представляют собой перовскиты и родственные им семейства перовскитоподобных кристаллов. К ним относится класс оксифторидов, обладающих структурой Руддлесдена-Поппера. Данные фазы состоят из блоков структурного типа перовскита ABX_3 по n октаэдров в высоту, соединенных вершинами друг с другом и разделенных слоями структуры каменной соли AX . Одним из примеров подобных соединений является $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_2$, структура которого описана, однако процессы гидратации не изучены.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены оксифториды $\text{Ba}_{3-x}\text{In}_2\text{O}_5\text{F}_{2-x}$, подтверждена их однофазность и установлена структура. Доказано, что полученные оксифториды способны к обратимому поглощению паров воды. Определены предпочтительные места локализации протонов и установлена природа кислородно-водородных групп (оседлые формы протонов).

*Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации
Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ»*

**Влияние модификаторов на свойства катодных материалов
на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$**

Тебеньков Павел Владимирович

Студент

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

E-mail:tpv-93@mail.ru

Особое место среди катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов занимают литий-ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, структура которых устойчива в широком интервале концентраций лития. Данные материалы могут быть получены твердофазным методом, а также с использованием методов «мягкой» химии.

Известно, что размер частиц непосредственно влияет на электрохимические характеристики катодных материалов, а использование криохимического синтеза позволяет получить катодные материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками. До настоящего времени для получения литий - ванадиевых бронз этот метод практически не использовался. Поэтому целью данной работы является синтез литий - ванадиевых бронз состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ с использованием криохимического метода. Также, при синтезе, в качестве модификаторов использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ) с различной молекулярной массой, CuCl_2 и ZnCl_2 . Хлориды меди и цинка были добавлены в готовые образцы литий-ванадиевых бронз с использованием метода криопротитки.

Прекурсоры $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ были получены из водных растворов содержащих LiNO_3 и NH_4VO_3 при $\text{pH} = 8$. Массовое содержание модификаторов варьировалось от 2 до 10%. Термообработка материалов была проведена при $450\text{--}550^\circ\text{C}$ (время выдержки 10ч). Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, термического анализа и гальваностатического циклирования.

По данным РФА, образцы, полученные без добавления модификаторов, были однофазными при $\text{pH} = 8$. По данным растровой электронной микроскопии, с увеличением pH размер частиц уменьшается. При введении полиэтиленгликоля в качестве темплата наименьший размер частиц наблюдается при содержании 2% ПЭГ (2000г/моль) ($\approx 450\text{нм} \times 200\text{нм}$ для образца, полученного при $\text{pH} = 8$ и отжиге при 550°C). Исследования методом гальваностатического циклирования показали, что при добавлении полиэтиленгликоля увеличивается начальная разрядная емкость (258 мАч/г для образца с добавлением 2% ПЭГ(2000г/моль) и 163 мАч/г для образца без ПЭГ (ток C/10)), но ухудшается стабильность материала при циклировании (148 мАч/г для образца 2% ПЭГ(2000г/моль) и 165 мАч/г для образца без ПЭГ после 10 циклов (ток C/10)). Это, по-видимому, связано с различной морфологией полученных материалов.

В случае добавления ZnCl_2 и CuCl_2 размер частиц увеличивается по сравнению с исходным материалом ($\approx 700\text{нм} \times 250\text{нм}$ и $\approx 4\text{мкм} \times 900\text{нм}$ для образцов, полученных при $\text{pH} = 8$, без ZnCl_2 и добавлении 10% ZnCl_2 , соответственно).

Оптический метод визуализации распределения микротрещин для мониторинга коррозионного растрескивания на основе фотолюминесценции металлических наночастиц

Тиунов Иван Александрович

Магистрант

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

E-mail: ivantiunov59@gmail.com

Во всем мире, убытки нефтяной и газовой промышленности, вызванные коррозионным растрескиванием, выше, чем материальные потери, вызванные стихийными бедствиями. Необходимость выявления и предотвращения коррозионного растрескивания становится все более и более актуальной проблемой, так как оборудование непрерывно используется в жестких условиях, а продолжительность его использования зачастую превышает нормы.

Существует множество методов неразрушающего контроля для мониторинга коррозии нефтегазового оборудования. Проникающая дефектоскопия является одними из простейших и дешевых методов. Поверхность трубопровода тщательно очищается, распыляется раствор пенетранта, и избыток раствора удаляется. Раствор остается только в трещинах, тем самым делая их контрастными в видимом или ультрафиолетовом свете. К сожалению, этот метод не подходит для шероховатых поверхностей, имеет низкую контрастность, и не позволяет оценить размеры микротрещин.

Мы разработали модифицированный метод дефектоскопии, в котором в качестве проникающей жидкости (пенетранта) используются оптически активные металлические наночастицы. Способ детектирование наночастиц основан на физическом принципе фотолюминесценции. Вероятность поглощения необходимого количества фотонов для возбуждения наночастиц достаточно мала, поэтому необходим большой поток возбуждающих фотонов, который можно получить при помощи фемтосекундного лазера. Такой метод обладает преимуществом, выражающемся в селективном возбуждении только целевых частиц (метод исключает рассеяние из нерезонансных примесей), что выгодно отличает этот метод от флюоресцентной и темнопольной микроскопии. Этот метод позволяет с большей надежностью проводить детектирование трещин и позволяет оценить их размер, даже в случае если их размер меньше, чем длина волны видимого света.

Прототипа системы детектирования включает в себя: фемтосекундный лазер с регулируемой мощностью, микрообъектив, дихоричные зеркала, фотоэлектронный умножитель и высокочувствительный спектрометр. При этом, сигнал с фотоэлектронного умножителя позволяет строить изображение распределения микротрещин в режиме сканирования, а высокочувствительный спектрометр служит для исследования спектров фотолюминесценции.

В ходе тестирования системы контроля были получены изображения образцов модели трубопроводной стали в высоком разрешении.

Разработанный метод представляется чрезвычайно эффективным диагностики и предотвращения коррозионного растрескивания при условии разработки и внедрения компактных систем гиперспектральной визуализации, а также доступных пенетрантов на основе металлических наночастиц.

Синтез ОКФ, интеркалированного карбоксилат-ионами.

Тихонов Андрей Александрович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: andytikhon94@gmail.com

Для восстановления функции костных тканей и соответствующих органов необходимо использовать резорбируемые имплантаты из различных материалов. В качестве таких материалов были предложены керамические композиты на основе трехкальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) и пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК). Данные соединения являются продуктами термического разложения слоистых фосфатов кальция: октакальциевого фосфата $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ).

Целью работы является получение интеркалированного карбоксилат-ионами ОКФ как прекурсора для получения бифазной керамики с варьируемым соотношением ТКФ/ПФК.

Структура ОКФ состоит из чередующихся слоев, структурно схожих с апатитом и брушитом. Апатитоподобные слои разделены брушитоподобными гидратированными слоями, содержащими молекулы воды. Уникальной особенностью ОКФ является тот факт, что группы $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$ в брушитоподобном слое заполняют пространство между апатитоподобными слоями и поэтому могут быть заменены на другие ионы, в частности на остатки дикарбоновых кислот. В ходе предыдущих исследований было установлено, что при использовании буфера на основе одноосновных органических кислот интеркалирования карбоксильного аниона в структуру ОКФ не происходит. Поэтому в данной работе мы поставили задачи, связанные с изучением возможности интеркалирования сукцинат-иона (остатка двухосновной кислоты) и цитрат-иона (остатка трехосновной кислоты) в ОКФ.

В литературе описано несколько методов интеркалирования ОКФ дикарбоксилат-ионами. Основным является гидролиз брушита или α - или β -ТКФ в буферном растворе, содержащем этот дикарбоксилат-ион.

Изучение фазового состава продуктов гидролиза проводилось методом рентгенофазового анализа. В случае гидролиза брушита в цитратном буфере мы не наблюдали образования ни стехиометрического ОКФ, ни интеркалированного ОКФ; в янтарном буфере наблюдалась иная ситуация, которую мы связываем с образованием плохо упорядоченного ОКФ. При использовании β -ТКФ не происходит интеркалирование. При гидролизе α -ТКФ в янтарном буфере при выбранных условиях по данным РФА мы наблюдали смещение пиков в сторону меньших углов, то есть увеличения межплоскостного расстояния, что говорит о введении в структуру ОКФ сукцинат-иона. Полученный интеркалированный ОКФ можно описать следующей формулой: $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, интеркалированный ОКФ мы получили при гидролизе α -ТКФ в янтарном буфере. При дальнейшем термическом разложении этого интеркалята можно получать бифазную керамику различного состава в зависимости от степени замещения гидрофосфат-иона. Контролируя количество сукцинат-иона в структуре ОКФ, мы можем изменять отношение Ca/P , а следовательно и резорбируемость получаемой бифазной керамики за счет изменения соотношения ТКФ/ПФК.

Получение эмульсий типа масло-вода с использованием мембран анодного оксида алюминия

Тишкин Алексей Александрович

Студент

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

E-mail: alextishmsu@gmail.com

Получение эмульсий методом мембранного эмульгирования привлекло к себе большое внимание примерно 20 лет назад, в связи с тем, что данный метод отличается достаточной простотой и, в то же время, позволяет получать эмульсии с узким распределением капель по размеру. Кроме того, варьирование параметров эмульгирования позволяет получать эмульсии различных типов (масло/вода, вода/масло, а также масло/вода/масло) в широком диапазоне размеров частиц дисперсной фазы. На данный момент широко исследованы эмульсии, полученные с использованием стеклянных мембран SPG, и влияние различных параметров эмульгирования (перепад давления на мембране, скорость подвижной фазы, напряжение сдвига и т.д.). Кроме того, на данный момент в литературе практически не описано исследование возможности использования мембран анодного оксида алюминия для получения эмульсий, с диаметром капель дисперсной фазы менее 1 мкм.

В связи с этим целью данной работы было исследование возможности использования мембран анодного оксида алюминия для получения эмульсий типа масло/вода.

В рамках данной работы был проведён синтез мембран анодного оксида алюминия окислением металлического алюминия в "жёстких" условиях: в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре $-5^{\circ}C$. Подъём напряжения до необходимого значения производился со скоростью 0,5В/с. Далее проводилось травление алюминия в 0,5М $CuCl_2$ в 5% HCl и контролируемое травление барьерного слоя в двухсекционной электрохимической ячейке, содержащей в катодном пространстве 0,2М раствор KCl , а в анодном - 2,5М H_3PO_4 .

На втором этапе работы было проведено исследование проницаемости мембран анодного оксида алюминия по различным органическим растворителям и воде. В ходе данного исследования было установлено, что мембраны анодного оксида алюминия устойчивы к действию органических растворителей - падение проницаемости мембраны не происходит. В то же время под действием воды мембраны анодного оксида алюминия деградируют, что приводит к снижению их проницаемости. Поэтому было решено использовать мембраны анодного оксида алюминия для получения эмульсий типа масло/вода путём продавливания изооктана через мембрану в водный раствор ПАВ, циркулирующий под поверхностью мембраны.

Также в качестве образца сравнения в работе была использована мембрана Anodisc (анодный оксид алюминия). В ходе проведённых экспериментов было установлено, что при использовании коммерчески доступных мембран не удаётся получить стабильные эмульсии изооктан-вода, так как капли изооктана быстро коалесцируют. Вероятно, это связано с тем, что данные мембраны обладают высокой пористостью, а, значит, частицы изооктана объединяются ещё на поверхности мембраны. Эмульсии, полученные с использованием синтезированных нами мембран, оказались гораздо более стабильными, что было подтверждено исследованием эмульсий методом динамического светорассеяния в различные моменты времени. Так, удалось получить стабильную эмульсию с размером капель 200 нм.

Таким образом в рамках данной работы исследована возможность использования мембран анодного оксида алюминия для получения эмульсий изооктан-вода. Показано, что с использованием данных мембран удаётся получить эмульсии со средним размером капель 200 нм, обладающие высокой стабильностью.

A NOVEL PREPARATION TECHNIQUE OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES BY SOLUTION COMBUSTION COMBINED WITH ULTRASOUND AEROSOL PYROLYSIS

Trusov G.V.¹, Tarasov A.B.²

¹ Student, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;

² PhD. student, Laboratory of Solid State Ionics, Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia;

Titanium dioxide (TiO₂) is commonly used in industry as a white pigment, however currently it attracts great interest as a promising nanomaterial for applications in catalysis, photo-catalysis, photovoltaics [1]. The variety of TiO₂ application defines permanent efforts of scientific society to develop new approaches for the synthesis of titania-based nanomaterials. In particular, for applications in photocatalysis, good crystallinity and a high specific surface area of material are required, while a micrometer-scale aggregate structure is essential for its practical use.

Many strategies have been developed to obtain oxide nanomaterials in a form of compact porous aggregates of well - crystallized nanoparticles. Especial interest attracts the "solution combustion" technique. This approach is based on the usage of high exothermic self-sustained redox reactions between metal nitrates and organic "fuel", which are mixed on a molecular level in aqueous solution. Heating of reaction solution leads to water evaporation and formation of homogeneous reactive mixture, followed by reaction initiation with a rapid release of heat. The intensive adiabatic self-heating of the media and appearance of great amount of gaseous product facilitate a formation of oxide nanocrystalline aggregates. This technique was already successfully applied for many systems, particularly for synthesis of iron oxide nanoparticles and possible reaction mechanisms of their formation were suggested [2]. However, a limited number of works are dedicated to an application of solution combustion technique for the synthesis of the titanium dioxide nanomaterials [3], due to the difficulty to achieve the self-sustained redox reaction in titanium-based systems.

In present study, titanium dioxide nanoparticles were synthesized by solution combustion method from titanyl nitrate, fuel (urea or glycine) and ammonium nitrate (used as an oxidizer, fuel and exothermic admix, respectively) in both conventional macroscopic conditions and via a reaction in micro reactors.

The specifics of pure titanyl nitrate thermal decomposition, as well as of reactions between titanyl nitrate and organic fuels were investigated by TGA and DSC-MS methods. Based on the obtained results, low titanyl nitrate stability and the necessity of addition of exothermic additives to accomplish a self-propagating reaction were revealed. In the presence of exothermic addition, the combustion reaction sustains in macroscopic conditions and led to the formation of nanocrystalline titanium dioxide agglomerates.

It is most important that for a first time, titanium dioxide nanoparticles were obtained by a solution combustion reaction conducted in the individual micron-size droplets of ultrasound aerosols. Briefly, an aqueous solution of freshly prepared mixture of titanyl nitrate, urea or glycine and ammonium nitrate was nebulized in preheated to 750 °C quartz tube furnace and the combustion product, i.e. slightly yellow powder, was collected on a glass filter. Phase composition, morphology and optical properties of resulted powder were studied by XRD, SEM, BET and UV-vis DRS. The obtained powders were found to be a micron-scale aggregates of nanoparticles of well crystalline anatase and rutile phases, which have with high specific surface area. Such materials are promising candidates for variety of applications photocatalysis.

References

1. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. // Chem. Rev. 2007, 107, 2891-2959.
2. K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties. // Chemistry of materials 16 (24), 2004, 93, 4896-4904.
3. G. Sivalingham, K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras, Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂, Applied Catalysis B, 2003, vol. 45, no. 1, pp. 23-38.

Мембраны на основе сополимеров полиимид-полиметилметакрилат для разделения водно-органических смесей

Тян Н.С., Ростовцева В.А.

Студент, студент

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tyan-nadenka@bk.ru

В настоящее время приоритетной задачей промышленности является активное внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий. В частности в сфере разделения, очистки и концентрирования жидкостей и газов одним из наиболее экономически выгодных является использование мембранных технологий. При оптимальном подборе мембранного материала возможно достичь высокой степени извлечения индивидуальных компонентов из разделяемых смесей.

Целью настоящего исследования являлась разработка новых полимерных мембран для очистки водно-органических смесей. Задача их разделения возникает при получении органических растворителей, содержащих водные примеси, а также при очистке водных стоков от промышленных загрязнений. Эффективным способом создания новых полимерных структур является модификация уже зарекомендовавших себя полимеров. В настоящей работе объектами исследования являются новые непористые мембраны на основе сополимеров полиимида и полиметилметакрилата (ПИ-ММА). Полиимиды уже широко известны как термостойкие и механически прочные диффузионные мембранные материалы для разделения жидкостей и газов. Создание сополимеров, где к полиимидной основе присоединяются боковые цепи полиметилметакрилата, способствуют изменению степени упаковки макромолекул, и приводят к новым физико-химическим свойствам.

Термические свойства ПИ-ММА мембран были исследованы методом термогравиметрического анализа, температура стеклования охарактеризована путем дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлена однородность структуры мембран. Долю свободного объема в структуре мембраны рассчитывалась на основе данных по плотности мембран, определенных флотационным методом. Разделительная способность мембран была изучена в процессах перапарации водно-органических смесей в вакуумном режиме. Для анализа транспортных свойств дополнительно проведены сорбционные эксперименты и определены основные сорбционные и диффузионные параметры.

Установлено, что мембраны на основе сополимеров ПИ-ММА являются термостойкими, обладают хорошими механико-прочностными характеристиками, а также показывают высокую селективность при разделении смеси вода-изопропанол, а также при извлечении примесей ацетонитрила от водных растворов. Для увеличения производительности были созданы композиционные мембраны, комбинирующие тонкий селективный слой ПИ-ММА и пористую подложку, обеспечивающую механическую прочность. Было показано, что поток через композиционные мембраны на порядок превышает аналогичный показатель гомогенных мембран на основе ПИ-ММА.

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

Зондирование динамики молекулярного порядка активного слоя полимерных фотоэлементов

Фельдман Е.В., Бруевич В.В., Маннанов А.А., Труханов В.А., Паращук Д.Ю.

Студент

Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ev.feljdman@physics.msu.ru

Органические фотоэлементы (ОФЭ) обладают высоким потенциалом в солнечной энергетике будущего. Уже на сегодняшний день лучшие образцы полимерных ОФЭ достигли 10% КПД, и в дальнейшем этот показатель предполагается улучшить. Одним из ключевых параметров, определяющих эффективность ОФЭ, является морфология активного слоя на нано- и микромасштабах. В частности, конформация молекул в полупроводниковых полимерных материалах значительно влияет на оптоэлектронные свойства.

В работе использована методика измерения динамики упорядоченности полимера поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) в смесях с производными фуллеренов (PC₆₁BM и PC₇₁BM) с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при термической обработке ОФЭ. В данной методике спектры КР образца измеряются непосредственно во время термообработки пленки.

Добавление акцептора нарушает упорядоченность молекул в РЗНТ, но отжиг частично восстанавливает квазикристаллическую фазу РЗНТ. Данный метод позволяет оптимизировать условия термического отжига смеси СП с фуллереном.

Для сопоставления степени молекулярного порядка полимера с эффективностью ОФЭ в нашей научной группе были произведены солнечные фотоэлементы с аналогичными параметрами, используемые в нашей технике. Были получены характеристики ОФЭ, изготовленных на основе изучаемых материалов, в том числе максимальная внешняя квантовая эффективность (ВКЭ) и КПД.

Проводя сравнение данных КПД ОФЭ с результатами по динамике отжига при различных температурах, можно сделать вывод, что наблюдается хорошая корреляция упорядоченности полимера с эффективностью ОФЭ.

Оценка параметров структуры кластеров меди на поверхности углеродных нанотрубок.

Фомин Владислав Валерьевич

Студент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
биологический факультет, Ярославль, Россия

E-mail: grindevalt2@yandex.ru

Исследования, направленные на выяснение причин проявления необычных свойств металлических нанокластеров, показали, что в их основе лежит, специфика структурной организации наноразмерных кластеров [1]. Нанокластеры меди обладают уникальными свойствами, которые, как известно, определяются их атомной структурой и электронным строением. В связи с чем исследование электронного строения и атомной геометрии нанокластеров, а также их эволюции с размером кластера, представляется интересной и актуальной задачей [2].

Было проведено исследование микроразмерных частиц меди, а также дисперсии модифицированных нановолокон методом Сканирующей Туннельной Микроскопии. Для сравнения, был проведен анализ углеродных нанотрубок (УНТ) без функциональных групп и наноразмерных кластеров меди.

Структура, состоящая из карбоксилированных углеродных нанотрубок и нанокластеров меди, была построена с использованием программных пакетов CambridgeSoft ChemOffice 2010. Целью исследования было найти оптимальное местоположение переходного металла (Cu) в разрыве нанотрубки.

В результате были смоделированы и рассчитаны пространственные конфигурации структуры для моделирования, в которых медь находилась рядом с функциональными группами. Квантово-химический расчет показал, что и для двух атомов меди, где они располагается на –COOH группе наблюдается существенная устойчивость системы.

Найдены оптимальные параметры анализа топологии микроразмерных частиц меди, карбоксилированных УНТ с восстановленной медью на поверхности образца. Получены двухмерные и трехмерные изображения, а также сечения прессованных микроразмерных частиц меди и карбоксилированных углеродных нанотрубок с восстановленной медью на поверхности образца (рис. 1).

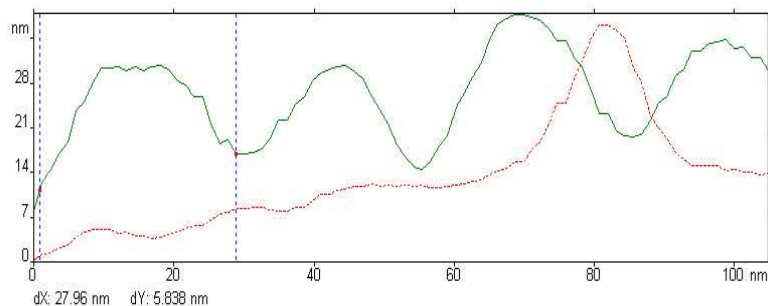


Рис. 1 Сечение на поверхности Cu+УНТ-COOH 600*600нм

Удалось оценить диаметр карбоксилированных углеродных нанотрубок с восстановленной медью на поверхности образца (20-27нм), а также сравнить с размерами обычных углеродных нанотрубок (6-12нм). Установлено, что для прессованных микроразмерных частиц наблюдаются перепады высот около 85 нм.

Литература

1. Михайлов Е.А., Структурная самоорганизация кластеров палладия и наноразмерных систем Pd-Cu, Cu-Ni, Москва, 2010.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига/Москва, 2006, с. 406-423.

Экзотермический синтез нанодисперсных сегнетоэлектрических материалов

Хорт Александр Александрович

Аспирант

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

khortaleksandr@gmail.com

Керамические сегнетоэлектрические материалы являются неотъемлемыми компонентами большого числа радиоэлектронных приборов. Их используют для изготовления конденсаторов высокой емкости, элементов физических датчиков различного назначения, запоминающих устройств (DRAM и FRAM), применяют в производстве высокочастотных приборов, таких как варисторы, частотные мультипликаторы, фильтры, осцилляторы и резонаторы. Одним из важнейших требований, предъявляемым к материалам, используемым в современном приборостроении, является их дисперсность. Как известно, нанодисперсные сегнетоэлектрики обладают отличными от микродисперсных аналогов свойствами, позволяющими создавать на их основе уникальные по своим эксплуатационным характеристикам приборы и компоненты электронных устройств. В связи с этим все большую практическую актуальность приобретают методы синтеза материалов, позволяющие с высокой степенью надежности получать однородный нанодисперсный материал. Среди них особое место занимают методы экзотермического синтеза.

В данной работе представлены результаты по проведению синтеза и исследованию керамических сегнетоэлектрических материалов на основе титанатов бария и висмута, полученным методом экзотермической реакции в растворах. Для синтеза использовались стехиометрические смеси нитрата бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) и предварительно приготовленного раствора нитрата титанила ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$). В качестве восстановителей использовались аминокислотная кислота (глицин) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, карбамид $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ и 1,2,3-пропантриол (глицерин) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Восстановители добавлялись в раствор исходных компонентов с избытком 15 мас. %. Для инициирования процесса синтеза приготовленные растворы в термостойком стакане ставились в нагретую до температуры 500 °С муфельную печь. Время протекания реакции 5–10 минут.

Было установлено, что использование глицина позволяет синтезировать образцы материалов заданного фазового состава. При этом образование побочных фаз не диагностировано. При использовании в качестве восстановителя карбамида, кроме основных кристаллических фаз, в материале отмечено присутствие BaCO_3 , а при использовании глицерина – перекристаллизованные тонкодисперсные фазы диоксида титана и нитратов бария и висмута. При проведении термического анализа процесса горения исходных растворов было установлено, что глицин обеспечивает оптимальные температурно-временные параметры процесса синтеза сегнетоэлектриков на основе титанатов бария и висмута. При использовании карбамида и глицерина условия и время протекания реакции не оптимальны. Все синтезированные материалы, полученные с использованием глицина, характеризуются однородной структурой с размером зерен 50–130 нм.

В результате измерений частотных и температурных зависимостей электрофизических свойств титанатов бария и висмута было установлено, что полученные материалы характеризуются низкими значениями ТКЕ, в широком диапазоне температур с пиковыми значениями диэлектрической проницаемости 1000 и 9000 для титаната бария и титаната висмута соответственно. При этом синтезированные материалы обладают высокой стабильностью диэлектрических свойств в частотном диапазоне от 0 до 100000 Гц.

Исследование формы частиц электроэрозионных медных порошков методом растровой электронной микроскопии

Хорьякова Наталья Михайловна, Малюхов Виталий Сергеевич

Аспирант, студент

Юго-Западный государственный университет, Курск

В настоящее время поиск и внедрение новых методов переработки медных отходов является одним из инновационных направлений. В последние годы, одним из перспективных методов получения высокодисперсных порошков становится метод электроэрозионного диспергирования металлов (ЭЭД). Этот способ позволяет получать порошок из практически любого токопроводящего металла. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности определяют область применения полученных порошков [2]. Поэтому,

Целью исследования стало изучение формы частиц медных порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования на установке электроэрозионного диспергирования [1] из отходов электротехнической медной проволоки. Снимки частиц медного электроэрозионного порошка получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «QUANTA 600 FEG». На основании проведенных исследований установлено, что порошок, полученный методом ЭЭД из медных отходов, в основном состоит из частиц правильной сферической формы (или эллиптической) формы. В составе порошка, также имеются включения частиц неправильной формы (конгломератов). Сферические частицы обладают лучшей текучестью, чем, например, игольчатые или пластинчатые, что говорит о более широкой возможности их дальнейшего применения [3].

Авторы выражают благодарность научным руководителям – дтн, профессору Е.В. Агееву и ктн, доценту Е.В. Агеевой.

Список литературы

1. Агеев Е.В. Патент 2449859, Российская Федерация, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов [Текст] / Агеев Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. – 4 с.: ил.
2. Агеев Е.В. Форма и морфология поверхности частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердых сплавов, содержащих вольфрам / Е.В. Агеев // Технология металлов. – 2011. – № 7. – С. 30–32. – ISSN 0131-2499.

Электрофизические свойства покрытий Al_2O_3 , полученных плазменно-электролитическим окислением и модифицированных поли-*n*-ксилиленом

Цыганов А.А.^{1,2}, Маклаков С.С.², Гусев А.В.²

Студент

¹Московский физико-технический институт (ГУ), Россия, Долгопрудный

²Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Россия, Москва
lesha.tsyganov@gmail.com

Керамические Al_2O_3 покрытия, получаемые при помощи плазменно-электролитического окисления, применяют для защиты от коррозии и увеличения микротвёрдости корпусов аэрокосмической техники. Варьирование характеристик керамического слоя позволяет получать материалы с существенно различными диэлектрическими свойствами; максимальное значение электрического сопротивления достигает $R \sim 10^{11}$ Ом·см. Актуальной задачей является модификация пористых оксидных слоёв полимерным наполнителем для увеличения электрического сопротивления при сохранении прочностных характеристик и теплопроводности исходного оксида.

Получен композиционный материал поли-*n*-ксилилен – Al_2O_3 . Пористый Al_2O_3 толщиной $h_1 = 120$ мкм на Al подложке использован в качестве исходного материала; полимер наносили пиролизом *n*-ксилола с последующей конденсацией *n*-ксилилена и полимеризацией на охлаждаемой поверхности Al_2O_3 [1]. Использовали полимерные плёнки толщиной $h_2 = 3$ и 10 мкм.

Исходный оксидный материал обладает диодной вольт-амперной характеристикой; электрическое сопротивление в открытом состоянии составляет $R = 6 \cdot 10^9$ Ом·см. Измерения импедансной спектроскопии позволяют ввести один эквивалентный контур; полное сопротивление $|Z| = 1 \cdot 10^9$ Ом·см. Электрофизические параметры материала существенно зависят от влажности: выдерживание в вакууме повышает сопротивление ($R' = 7 \cdot 10^{10}$, $|Z| = 3 \cdot 10^{10}$ Ом), насыщение во влажном воздухе снижает сопротивление ($R'' = 4 \cdot 10^8$, $|Z| = 1 \cdot 10^8$ Ом·см) и приводит к образованию дополнительного RC контура. Модифицирование поли-*n*-ксилиленом приводит к выпрямлению вольт-амперной характеристики и снижению электрического сопротивления материала ($R = 2 \cdot 10^{13}$ Ом·см). Электрофизические параметры полученного материала не зависят от влажности окружающей среды. Измерения проведены при помощи потенциостата-гальваностата Solartron 1287 с частотным анализатором Solartron 1260.

Увеличение толщины полимерной плёнки от $h_2 = 0$ до 10 мкм приводит к монотонному росту краевого угла смачивания водой от $\theta = 54(3)^\circ$ до $81(3)^\circ$; максимальное значение угла смачивания соответствует значению, полученному на реперной поверхности поли-*n*-ксилилена. Данное явление предположительно объясняется соотношением диаметра пор и толщиной слоя полимера; сопоставимость данных параметров приводит к максимальному значению θ .

Полученный материал представляет интерес для использования в качестве подложек микроэлектронной техники. Запланировано дополнительное исследование поверхности материала при помощи колебательной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

1. *Streltsov D., Mailyan K., Gusev A., Ryzhikov I., Erina N., Su C., Pebalk A., Ozerin S., Chvalun S.* // Electrical properties, structure, and surface morphology of poly(p-xylylene)–silver nanocomposites synthesized by low-temperature vapor deposition polymerization. **Appl. Phys. A.** 2012. V. P. 1-10.

**Золь-гель технология синтеза наноразмерной системы
SiO₂-суперпластификатор Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE**
Чебакина Виктория Константиновна, Шведова Мария Александровна
Студент, студент
*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
строительно-технологический факультет, Воронеж, Россия*
E-mail: chebakina.victoria@yandex.ru, marishwedowa@mail.ru

В основе резкого изменения свойств бетонов лежат происходящие в цементной системе сложные коллоидно-химические и физические явления, которые поддаются воздействию модификаторов и отражаются, в конечном счете, на фазовом составе, пористости, прочности и долговечности цементного камня [1].

Таким образом, поиск и разработка новых комплексных нанодобавок является динамично развивающимся направлением в науке, поэтому цель данной работы состояла в разработке методики синтеза комплексной добавки наноразмерный кремнезём – суперпластификатор Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE и в обосновании возможности применения данной добавки для создания для создания цементной системы с улучшенной структурой и свойствами.

В ходе работы была разработана технологическая цепочка золь-гель синтеза наноразмерных частиц SiO₂ при стабилизации их в ходе обратного титрования суперпластификатором Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE. Исходными прекурсорами для получения наноразмерных частиц (НРЧ) SiO₂ являлись силикат натрия (Na₂SiO₃·5H₂O), марки ХЧ, ГОСТ 50418-992; соляная кислота (HCl), марки ХЧ, ГОСТ – 3118 – 77, дистиллированная вода, ГОСТ 6709. Экспериментально установлена необходимая концентрация суперпластификатора ω = 0,2 %. Размер частиц образцов контролировали методом лазерной дифракции (лазерный анализатор размера частиц «Анализетте 22») и методом динамического светорассеяния (спектрометр PhotocorComplex). Установлено, что средний размер частиц добавки составлял 5-7 нм и был стабилен в течение 7 суток.

Изучена кинетика набора прочности цементного камня модифицированного комплексными добавками SiO₂ – CH₃COOH – СП и SiO₂ – HCl – СП. Установлено повышение прочности на сжатие по сравнению с системой цемент – вода на всем временном отрезке испытаний. Величина прочности на сжатие для обеих систем в 14 суток составила 83 МПа.

Литература

1. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Модифицированные бетоны в практике современного строительства // Строительные материалы. 2011.-№9. С.64-65.

Получение буферной гетероструктуры Y_2O_3/YSZ на различных подложках методом МOCVD

Чепиков Всеволод Николаевич

Аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

sev1990@yandex.ru

Данная работа посвящена получению гетероструктуры из биаксиально текстурированных слоев Y_2O_3/YSZ на различных подложках, покрытых слоем биаксиально текстурированного MgO . Эта система слоев является перспективным кандидатом на роль системы буферных слоев для ВТСП-лент второго поколения и для солнечных батарей на основе текстурированных пленок кремния.

В обоих случаях крайне важна текстура данных слоев, так как они служат подложкой для эпитаксиального роста на их поверхности пленок, которые для выполнения своих задач обязательно должны быть биаксиально текстурированными. В случае ВТСП-лент на поверхности Y_2O_3 получают слой $YBa_2Cu_3O_7$, текстура в котором необходима для получения высокой плотности критического тока. В случае солнечных батарей поверх Y_2O_3 осаждают слой кремния, текстура в котором требуется для снижения удельного сопротивления кремния, на которое огромное влияние оказывают высокоугловые межзеренные границы, а снижение сопротивления, в свою очередь, значительно повышает КПД солнечной батареи.

Для облегчения эпитаксиального роста последующих слоев завершающий буферный слой должен иметь хорошее согласование параметров своей элементарной ячейки с параметрами их элементарных ячеек. В случае $YBa_2Cu_3O_7$, имеющего орторомбическую, но крайне близкую к тетрагональной, ячейку среднее между длинами находящихся в плоскости подложки а- и с-ребер составляет 3,852 Å. Параметр кубической элементарной ячейки кремния составляет 3,565 Å.

Оксид иттрия, обладающий структурой биксбиита (производной от структуры флюорита) и параметром кубической элементарной ячейки 10,604 Å, полученный с биаксиальной текстурой с (001)-ориентацией вне плоскости подложки, таким образом, является перспективным завершающим буферным слоем для вышеописанных целей. Рассогласование параметров оксида иттрия с ВТСП составляет примерно 2,75%, а с кремнием примерно 2,4%, что дает возможность получения качественных эпитаксиальных покрытий. Технология МOCVD выбрана за сочетание высокого качества получаемых буферных слоев с низкой себестоимостью.

В свою очередь, подложками для наших образцов служили два типа объектов: текстурированные металлические ленты с эпитаксиальным покрытием MgO и поликристаллические металлические ленты, покрытые текстурированным слоем $IBAD MgO$. Формирование текстурированного Y_2O_3 непосредственно на MgO невозможно из-за большого рассогласования параметров, что наблюдалось экспериментально. Оксид иттрия в данном случае рос как в нужной (001), так и в примесной (111)-ориентации. Поэтому между слоями оксида магния и оксида иттрия вводился дополнительный слой YSZ (оксида циркония, стабилизированного 15 мол. % оксида иттрия). YSZ формирует пленки смешанной (001) и (111)-ориентации, тем не менее, на их поверхности при достаточной их толщине образуется биаксиально текстурированный слой оксида иттрия. После анализа текстуры пленок YSZ различной толщины было обнаружено, что соотношение ориентаций $I(001)/(I(001)+I(111))$ имеет тенденцию к увеличению с толщиной. Также замечено, что предварительный отжиг оксида магния обеспечивает достижение биаксиальной текстуры при меньшей толщине слоя YSZ за счет очистки поверхности MgO от образовавшихся при хранении $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$.

Полученные в данной работе образцы $Y_2O_3/YSZ/MgO/Ni$ были в дальнейшем успешно использованы для осаждения эпитаксиальных пленок $YBa_2Cu_3O_7$ и кремния.

Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия

Шароваров Дмитрий Игоревич

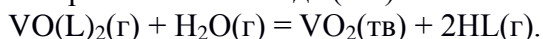
Студент

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

sharodi@yandex.ru

Среди множества оксидных материалов, обладающих переходом металл-диэлектрик (МД), диоксид ванадия занимает особое место. Он обладает рядом особенностей: МД-переход происходит вблизи комнатной температуры ($T_c = 68^\circ\text{C}$ для объемных образцов) и практически мгновенно (< 1 пс), при этом сопровождается огромным изменением проводимости (в ~ 10000 раз для монокристаллов). Как известно, МД-переход в диоксиде ванадия — это фазовый переход первого рода. Выше T_c — металл с тетрагональной симметрией решетки (стр. тип MoO_2), ниже T_c — полупроводник с моноклинной симметрией решетки (стр. тип рутил). Электронному переходу в диоксиде ванадия сопутствует изменение оптической прозрачности в ИК диапазоне, который может быть вызван не только температурным воздействием, но и влиянием электрического поля и лазерного излучения. Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом целого ряда новых миниатюрных устройств — электронных переключателей, термических, оптических сенсоров, устройств памяти. Наибольший интерес у исследователей вызывает диоксид ванадия в виде тонких эпитаксиальных пленок толщиной 50-300 нм, так как по своим физическим характеристикам они приближаются к монокристаллическим образцам, а по механическим свойствам превосходят их. Способность ванадия проявлять различные степени окисления создает трудности в получении однофазных пленок стехиометрического состава. В нашей лаборатории был предложен химический подход получения пленок VO_2 , суть которого заключается в использовании в качестве прекурсоров координационных соединений ванадия(IV) и паров воды. В результате пирогидролитического разложения превращение молекул комплекса в диоксид ванадия можно проводить в неокислительной среде путем отщепления молекул протонированного лиганда (HL):



Такая схема процесса обеспечивает сохранение степени окисления ванадия(IV), уменьшает загрязнение углеродом и позволяет проводить осаждение пленок при низких температурах ($< 600^\circ\text{C}$). В качестве прекурсора для получения тонких пленок диоксида ванадия был выбран гексафторацетилацетонат ванадила общего состава $\text{VO}(\text{hfa})_2$ ($\text{Hhfa} = \text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$), обладающего высоким давлением пара и низкой гидролитической устойчивостью.

Целью данной работы является получение эпитаксиальных пленок диоксида ванадия, исследование зависимости свойств от условий осаждения и материала подложки.

К настоящему времени с использованием предложенного подхода методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) проведены успешные эксперименты по получению тонких пленок VO_2 на монокристаллических подложках из r-сапфира при температуре 400, 550, 600, 700 $^\circ\text{C}$. Результаты рентгенфазового анализа показывают, что были получены тонкие структурированные пленки VO_2 . Измерение зависимости сопротивления от температуры 4-зондовым методом показало высокие физические характеристики полученных образцов: изменение сопротивления в более чем 1000 раз при ширине гистерезиса 2θ .

Применение ионной микроскопии для анализа механизмов сверхпластической деформации в сплавах типа AA5083

Яковцева Ольга Анатольевна

Магистрант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Кафедра металловедения цветных металлов, г. Москва, Россия

E-mail: yakovtseva.o@mail.ru

Цель работы – анализ вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации в сплавах типа AA5083. Для изучения вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации (СПД) анализируют изменения рельефа поверхности [1, 2], для чего перед деформацией на поверхность образцов наносят поверхностные царапины [3] или маркерную сетку [5, 6]. Исследуемые сплавы Al–4,9%Mg–0,6%Mn и Al–4,9%Mg–0,6%Mn–0,25%Cr содержат дисперсные частицы фаз Al₆Mn или Al₆(Mn,Cr), которые обеспечивают зерно 8-12 мкм. Сплавы сверхпластичны с $m > 0,5$ при температурах 540-560 °С и скоростях $5 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

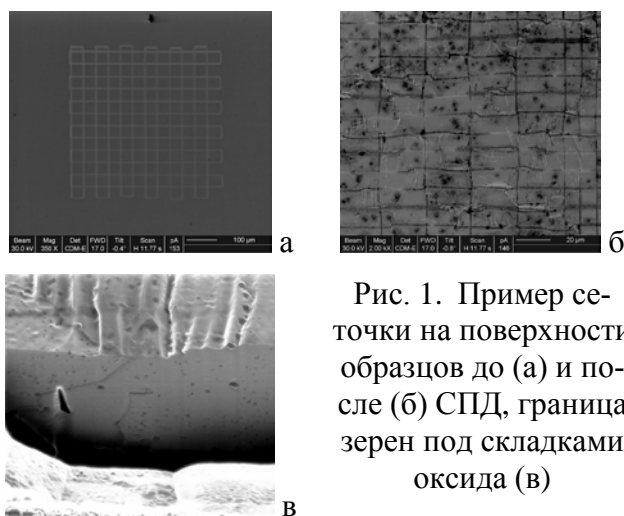


Рис. 1. Пример сеточки на поверхности образцов до (а) и после (б) СПД, граница зерен под складками оксида (в)

Для исследования механизмов СПД образцы с маркерной сеткой (рис. 1а) деформировали при температуре 550 °С и скорости $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ [4]. Показано, что в процессе СПД на поверхности образцов образуются ориентированные вдоль оси деформации складчатые зоны - в сплаве с хромом в «мантии» зерна, а в сплаве без хрома на всей поверхности зерен. В деформированных образцах наблюдали вытягивание зерен, смещение царапин по границам зерен и развороты зерен (рис. 1б). Как показал анализ поверхности образцов и поперечных срезов при помощи фокусированного ионного

пучка в микроскопе STRATA FIB-2051 под складками оксида проходят границы зерен (рис. 1в). Вклад зернограницного скольжения не превысил 30%, остальное обеспечивают дислокационная и диффузионная ползучесть. В структуре после деформации наблюдали повышенную дислокационную активность и зоны свободные от выделений.

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования РФ в рамках Государственного задания на 2014-2016 гг. под руководством проф., д.т.н. Портного В.К. Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Металловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».

Литература

1. Новиков И.И., Портной В. К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981, 168 с.
2. Gifkins R.C. Grain boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity. Metal. Trans. 7A, 1976, P. 1225–1232.
3. Portnoy V.K., Novikov I.I. Evaluation of grain boundary sliding contribution to the total strain during superplastic deformation. Scr. Materialia, 1999, V. 40, №1, P. 39–43.
4. Portnoy V.K., Rylov D.S., Levchenko V.S., Mikhaylovskaya A.V. The influence of chromium on the structure and superplasticity of Al–Mg–Mn alloys, Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581, P. 313–317
5. Rust M.A., Todd R.I. Surface studies of Region II superplasticity of AA5083 in shear. Acta Materialia, 2011, V. 59, P. 5159–5170.
6. Sotoudeh K., Bate P.S. Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys. Acta Materialia, 2010, V. 58, P. 1909–1920.

**Получение слоистых гидроксосоединений иттрия с использованием
гидротермально-микроволновой обработки в присутствии гексаметилентетрамина
Япрынцев Алексей Дмитриевич**

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: yaprynsev@mail.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ). Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой $M_2(OH)_5X \cdot nH_2O$, где М – ион редкоземельного элемента, Х – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы различных органических и неорганических кислот.

Известные методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксосоединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при температуре 90–100°C. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ в присутствии щелочей или триэтиламина с последующей гидротермальной обработкой. Основным недостатком существующих методов получения данных соединений является большая продолжительность синтеза.

Целью данной работы является разработка нового эффективного метода получения слоистых гидроксосоединений иттрия, основанного на использовании гидротермально-микроволновой (ГМТВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина.

Синтез слоистых гидроксосоединений иттрия (СГИ) проводили следующим образом. К 0.1 М водному раствору $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ прибавляли водный раствор $NaNO_3$ и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГМТВ обработке при температурах 150–210 °С и в течение 1–120 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные образцы представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты иттрия, при этом даже в образце, полученном в результате ГТМВ обработки в течение 1 мин, отсутствовали заметные количества рентгеноаморфных фаз. Снижение концентрации $NaNO_3$ в исходной реакционной смеси приводило формированию двухфазной смеси слоистых гидроксонитратов иттрия, различающихся межплоскостным расстоянием в направлении [001].

По результатам РЭМ показано, что в результате высокотемпературной ГТМВ обработки (> 180°C) СГИ образуются в виде структур, представляющих собой гексагональные пластинки с латеральным размером ~2 мкм и толщиной 10–100 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером до ~10 мкм.

Показано, что полученные нами СГИ обладают анионообменными свойствами. В частности в их структуру были успешно интеркалированы сульфонат-анионы RSO_3^- ($R=C_6H_{13}$, C_8H_{17} , $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$). С увеличением длины углеводородной цепи на рентгенограммах продуктов интеркалирования происходило закономерное изменение положений линий семейства {001} в сторону меньших углов.

Таким образом, использование предложенного нами подхода позволяет осуществить синтез слоистых гидроксосоединений иттрия с высоким выходом (>80%) за время не превышающие 1 ч. Указанный метод не имеет аналогов и может быть распространен на синтез слоистых гидроксосоединений других редкоземельных элементов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907).