

Российская академия наук



**Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН**

**Российский фонд
фундаментальных исследований**



Тезисы докладов

**Санкт-Петербург
9-10 декабря 2010 года**

Российская академия наук

**Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН**

**Российский фонд
фундаментальных исследований**

XI Молодежная научная конференция

Тезисы докладов

**Санкт-Петербург
9-10 декабря 2010 года**

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

XI Молодежная научная конференция проводится совместно Учреждением Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институтом химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН (ИХС РАН) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (№10-03-01701-э_г).

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Конференция проводится 9-10 декабря 2010 г. в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН).

Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.



ОРГКОМИТЕТ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель,

Директор ИХС РАН, руководитель научного направления «Исследования в области наночастиц, наноматериалов и нанокompозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений. Синтез новых неорганических веществ»

академик В.Я. Шевченко

Зам. председателя,

руководитель научного направления «Разработка новых принципов и методов создания новых материалов и химических продуктов с улучшенными свойствами (стекло и стекломатериалы, керамика, защитные и функциональные покрытия)»

академик М.Г. Воронков

Зам. председателя,

руководитель научного направления «Химическая энергетика и экология»

академик Я.Б. Данилевич

Зам.директора ИХС РАН по научной работе ИХС РАН

к.т.н. И.Ю. Кручинина

Ученый секретарь ИХС РАН

к.х.н. Л.П. Ефименко

Заведующая лабораторией физической химии стекла

д.х.н. Т.В. Антропова

Заведующая лабораторией структурной химии оксидов

д.х.н. Р.С. Бубнова

Заведующий лабораторией строения и свойств стекла

д.х.н. В.В. Голубков

Ведущий научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур

д.х.н. А.Е. Лапшин

Ведущий научный сотрудник лаборатории кремнеорганических соединений и материалов

д.х.н. С.И. Свиридов

Заведующий лабораторией химического синтеза наночастиц и нанокompозитов

д.х.н. Н.Н. Химич

Заведующая лабораторией неорганического синтеза

д.х.н. О.А. Шилова

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Научный сотрудник лаборатории кремнеорганических соединений и материалов

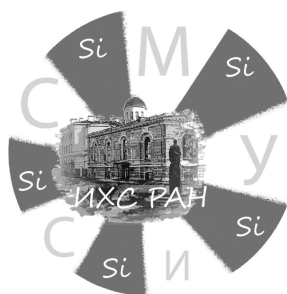
к.х.н. Н.Г. Тюрнина

Научный сотрудник лаборатории кремнеорганических соединений и материалов

к.х.н. З.Г. Тюрнина

Инженер-исследователь лаборатории физической химии стекла

И.В. Кухтевич



Вступительное слово

Директора Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
академика В.Я. Шевченко

Начиная с 1998 года, когда в ИХС РАН было всего 3 молодых специалиста, дирекция проводит целенаправленную политику воспитания и привлечения научных кадров в фундаментальную науку. За эти годы укреплены научные связи с ведущими профильными вузами Санкт-Петербурга, обучающих специалистов в области химии и наук о материалах (СПбГУ «ЛЭТИ», СПбГУ, СПбТИ(ТУ), СПбГУ ИТМО, СПбПУ), вузами других городов России и стран СНГ (Белгорода, Гомеля, Минска, Харькова), с институтами Российской академии наук и Украины.

В институте создаются все условия для приоритетного развития работ в области препаративной химии, синтезу новых веществ и соединений в лабораториях Института, оснащенных современными приборами, и в Центре коллективного пользования по исследованию наночастиц, наноструктур, нанокompозитов.

Молодые ученые имеют возможность развития своих идей в рамках тематики грантов Президента РФ по поддержке ведущих научных школ академика В.Я.Шевченко «Химия, биология и физика наноразмерного состояния. Исследование процессов формирования химических веществ и материалов»; академика Я. Б. Данилевича «Исследования по созданию новых типов электромеханических преобразователей энергии для решения проблем децентрализованной энергетики и экологии».

Большая роль в подготовке научных кадров принадлежит федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, по которой ИХС РАН проводит научные исследования коллективом научно-образовательного центра (НОЦ) «Химия и химические технологии наноматериалов» по разработке физико-химических основ создания новых композиционных и гибридных наноматериалов для энергетики, оптики, экологии, медицины». На основе действующих базовых кафедр и договоров о сотрудничестве с вузами, в НОЦ «Химия и химические технологии наноматериалов» сотрудники Института профессионально и направленно готовят специалистов, начиная с курсовых, бакалаврских и дипломных работ. Наиболее способные и склонные к научной работе студенты после окончания вуза учатся в аспирантуре и работают в ИХС РАН.

Молодежная конференция ИХС РАН – наше традиционное ежегодное научное мероприятие, в котором участвуют практически все молодые ученые и специалисты Института и других научных и научно-образовательных

учреждений России и стран СНГ. Молодым сотрудникам присуждаются учрежденные Институтом годовые стипендии имени выдающихся ученых, работавших в ИХС РАН: стипендия имени член-корр. АН СССР Н.А.Торопова; стипендия имени профессора А.А.Аппена; стипендия имени академика М.М.Шульца. Впервые в 2009 году академиком Я.Б. Данилевичем учреждена специальная премия за лучшую материаловедческую работу для энергетики. Стипендиаты и лауреаты конкурса лучших работ направляются Институтом для участия в престижных российских и международных конференциях.

Как результат многолетней молодежной политики молодые ученые и специалисты составляют более трети численности научных сотрудников. Совет молодых ученых и специалистов (СМУиС) участвует в решении многих вопросов, касающихся научной, социальной и культурной деятельности ИХС РАН. Представители СМУиС входят в институтские комиссии, в той или иной мере связанные с интересами молодежи.

В 2010 году дирекция Института вместе с молодыми учеными и специалистами стала инициаторами создания СМУиС при Президиуме Санкт-Петербургского научного центра с целью выявления и объединения активной научной молодежи для решения наиболее важных и актуальных проблем, налаживания взаимодействия с молодыми учеными как внутри Санкт-Петербурга, так и России, популяризации научных достижений и научного образа жизни.

Администрация Института от молодежи ждет активной, конструктивной и творческой работы в науке.

Тезисы докладов

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА LnSnSe_2 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)

Агапашаева С.М., Магомедрагимова Р.С., Рагимова В.М.
Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана
Баку, AZ1143, пр. Г.Джавида, 29
Научный руководитель: Алиев О.М.

В настоящей работе представляются результаты изучения термодинамических и фотоэлектрических свойств селеностаннитов РЗЭ типа LnSnSe_2 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$). Синтез соединений SmSnSe_2 , EuSnSe_2 и YbSnSe_2 проводили из элементов высокой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1250–1300 К. После окончания синтеза сплавы гомогенизировали при 875 К в течение месяца.

По методу ХТР получали монокристаллы SmSnSe_2 , EuSnSe_2 и YbSnSe_2 . Режим роста кристаллов: $T_1=790\text{--}800$ К, $T_2=875\text{--}890$ К; концентрация йода $C_{\text{I}_2} = 4,5\text{--}5,0$ мг/см³; время роста $\tau=75\text{--}80$ ч.

Рентгенографическое исследование показало, что соединения LnSnSe_2 изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии.

В данной работе стандартные энтропия, энтальпия и свободная энергия образования тройных соединений типа LnSnSe_2 оценены современными расчетными методами. Методы прогнозирования энтропии соединения можно разделить на аналитические, аддитивные и графические.

Аналитические методы опираются на небольшое число физико-химических параметров исследуемого соединения. Уравнение Герца для расчета стандартной энтропии образования соединения имеет вид:

$$S_{298}^0 = K_{\Gamma} (M/C_{\text{p}, 298})^{1/3} m, \quad (1)$$

где M – молярная масса, m – число атомов в соединении, $C_{\text{p}, 298}$ – теплоемкость, K_{Γ} – некоторая постоянная. Уравнение Герца позволяет оценить энтропию образования с точностью $\pm 8,5$.

Уравнение Истмена позволило повысить точность оценки энтропии до $\pm 6,5\%$ при рассмотрении 50 соединений:

$$S_{298}^0 = m \left[3/2R \ln \frac{(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T_{\text{пл}}} + 52,33 \right] \quad (2)$$

Д.Ш.Цагарейшвили [1] показал, что оценку энтропии по методу Истмена по следующему уравнению можно выполнить с точностью до $\pm 4\%$:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{4} R_m \left\{ \ln \left[\frac{200(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T_{\text{пл}}} \right] \right\}^{4/3} \quad (3)$$

Аддитивные методы основываются на суммировании инкрементов энтропии отдельных ионов соединения. Среди аддитивных наиболее достоверными считают методы Латимера и Келли. Точность метода Латимера составляет 17,5%, а метода Келли – $\pm 6,5\%$.

В работе [2] предложен метод расчета теплоты образования тройного оксида. Этот метод может быть распространен на халькогениды.

Из проанализированных методов прогнозирования стандартной энтропии образования для оценки энтропии тройных селенидов LnSnSe_2 мы выбрали аддитивный метод Келли и уравнение (3):

$$S_{298}^0 (\text{LnSnSe}_2) = S_{298}^0 (\text{Ln}^{2+}) + S_{298}^0 (\text{Sn}^{2+}) + 2 S_{298}^0 (\text{Se}^{2-}) \quad (4)$$

Здесь значение инкрементов $S_{298}^0 (\text{Ln}^{2+}) = 14$ и $S_{298}^0 (\text{Se}^{2-}) = 8,5$ кал/(мольК) заимствованы из [2], а для катионов лантаноидов Ln^{2+} определили по данным справочника [3] для стандартной энтропии селенидов LnSe .

В уравнение (3) вместо температуры плавления тройного соединения взята температура перитектического распада ($T^{\text{пер}}$) из изученных диаграмм состояния систем $\text{LnSe}\text{--}\text{SnSe}$:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{4} R_m \left\{ \ln \left[\frac{200(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T^{\text{пер}}} \right] \right\}^{4/3} \quad (5)$$

где $R=1,98$ кал/(мольК); M – молярная масса, m – число атомов в молекуле, равное 4; ρ – пикнометрическая плотность твердого соединения.

Значение энтропии образования ($\Delta S_{\text{f}, 298}^0$) определили по соотношению:

$$\Delta S_{\text{f}, 298}^0 = S_{298}^0 (\text{LnSnSe}_2) - \sum_i \nu_i S_{298, i}^0 \quad (6)$$

где $S_{298}^0 (\text{LnSnSe}_2)$ – энтропия тройного соединения, значение которой вычислили по уравнениям (4) и (5); $S_{298, i}^0$ – энтропия простых веществ, значения заимствованы из справочников [3, 4].

Стандартная свободная энергия образования рассчитана по известному уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$DG_{298}^0 = DH_{298}^0 - 298 DS_{298}^0 \quad (7)$$

Полученные значения термодинамических функций образования тройных соединений LnSnSe₂ приведена в таблице 1.

Таблице. 1. Стандартные термодинамические функции соединений LnSnSe₂

Соединение	$S_{298}^0 \pm 2$, кал/(мольК)	S_{298}^0 , кал/(мольК)	$-DH_{298}^0 \pm 15$, ккал/моль	$-DG_{298}^0 \pm 15$, ккал/моль	ρ , г/см ³	$T_{пер}$
SmSnSe ₂	44,9	-2,3	136,7	136,0	6,12	1213
EuSnSe ₂	47,9	-2,0	138,7	738,1	6,14	1168
YbSnSe ₂	42,0	-2,9	115,7	114,8	6,32	1170
LuSnSe ₂	40,5	-2,3	117,7	117,0	6,10	1178

Изучение спектрального распределения фотопроводимости соединения LnSnSe₂, легированной сурьмой показало, что максимальное значение фотопроводимости SmSnSe₂ и EuSnSe₂ соответствует $\lambda_{max} = 0,785$ и $0,845$ мкм соответственно. Оптическая ширина запрещенной зоны указанных соединений, вычисленная по λ_{max} соответствует 1,23 и 1,34 эВ для SmSnSe₂ и EuSnSe₂ соответственно.

Список литературы

1. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 262 с.
2. Schvitzgebel K., Lovell P.S., Parsons T.B. // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16. No 4. P. 419.
3. Гордиенко Г.Ш. Справочник. Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1979. 376 с.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. М.: Наука, 1976. 336 с.

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

Акужаева Г. С.

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
191186 Санкт-Петербург, наб.р. Мойки, 48.
Научный руководитель: Гавронская Ю. Ю.

Пористые стекла (ПС) представляют собой твердые наноструктурированные кремнеземные материалы с губчато-корпускулярной структурой. По сравнению с другими пористыми материалами ПС характеризуются химической, термической, биологической устойчивостью, прозрачны в видимой части спектра, а также обладают уникальными адсорбционными, электроповерхностными и транспортными характеристиками [1, 2, 3].

Нами изучена диффузия ионов кальция из водных растворов CaNO₃ в ПС мембранах с радиусом пор от 7.5 до 70 нм.

Мембраны из пористого стекла изготавливались методом кислотной и затем щелочной обработки ликвидированных натриевоборосиликатных стекол марки ДВ-1М следующего состава: 7% Na₂O, 23% B₂O₃, 70% SiO₂ (мольные проценты), прошедших термообработку при 570-650°C в течении 24 ч с последующим ступенчатым отжигом при 530°C (72 ч) и 480°C (2 ч). Для полученных образцов определены пористость, объем пор, удельная поверхность и преимущественный радиус пор.

В опытах по изучению диффузии измеряли количество вещества, прошедшее через мембрану из питающей ячейки в приемную, через определенные промежутки времени. О динамике диффузии судили по увеличению содержания ионов Ca²⁺ в приемной ячейке; концентрацию определяли методом комплексометрического титрования ЭДТА при pH 9–10 с индикатором эриохром черный. Эксперименты осуществляли в условиях термостатирования при 25±1°C.

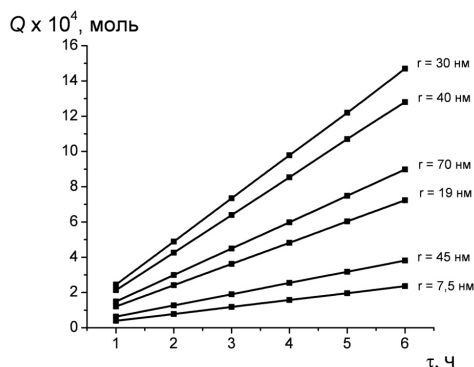


Рис. 1. Кинетические зависимости количества Ca(NO₃)₂, перенесенного через ПС мембраны с радиусом пор 7.5÷70 нм. Концентрация раствора 0.46M; T = 25°C.

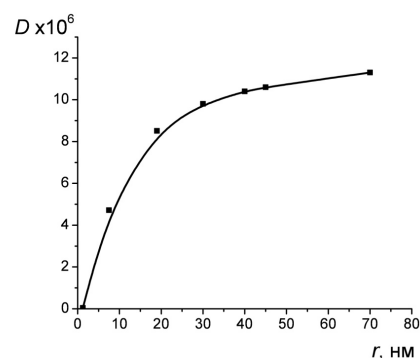


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии 0,46 M Ca(NO₃)₂ от радиуса пор ПС мембран.

Полученные кинетические зависимости (рис. 1) носят линейный характер, что позволило рассчитывать значения диффузионных потоков и использовать их наряду с характеристиками мембран (площадь, толщина, пористость) для вычисления коэффициентов диффузии.

Значения коэффициентов диффузии из растворов 0,46 М нитрата кальция лежат в интервале от 4.7×10^{-6} до $11,3 \times 10^{-6}$ см²/с и существенно зависят от радиуса пор (рис. 2), оставаясь ниже, чем в свободных растворах [4]; что объясняется затрудненностью диффузии в пристеночных слоях растворов в ПС мембранах.

В работах [5-8] было показано выполнение экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от радиуса пор ПС-мембран для ионов щелочных металлов, Co^{2+} , Cu^{2+} и фенолов:

$$D = D_0 \exp(-K_p/r_p),$$

где D_0 соответствует значению коэффициента диффузии в объемном растворе (при $r_p \rightarrow \infty$), а параметр K_p характеризует эффективную толщину пристеночного структурированного слоя с ограниченной диффузией.

Результаты изучения диффузии ионов Ca^{2+} в ПС мембранах также удовлетворяют приведенной зависимости D от r , отвечая значению K_p 7,3 нм. Сравнение величин размерного параметра K_p , полученного нами для иона Ca^{2+} , со значениями K_p для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , приведенными в работе [8], указывает на большую степень протяженности граничных слоев раствора, содержащего ионы кальция, по сравнению с растворами солей щелочных металлов, что можно объяснить меньшей способностью катиона Ca^{2+} к формированию гидратного окружения.

Сопоставление полученных коэффициентов диффузии ионов кальция с коэффициентами диффузии других катионов в ПС мембранах при сходных условиях [5-8] позволяет сделать вывод о возможности использования мембран их пористого стекла для диффузионного разделения веществ в водных растворах.

Список литературы

1. Цыганова Т.А. Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т.А. Цыганова; Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН — СПб., 2010. — 20 с.
2. Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных стекол: автореф. дис. д-ра. хим. наук / Т.В. Антропова; Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН — СПб, 2005. — 45 с.
3. Антропова Т.В. Наноструктурированные пористые стекла / Т.В. Антропова // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanoteach 08» (3–5 декабря 2008, Москва). — М.: [Б.и.], 2008. — Т.1. — С. 639–641.
4. Harned H. S., Parker H. W. The Diffusion Coefficient of Calcium Chloride in Dilute and Moderately Dilute Solutions at 25° / H. S. Harned, H. W. Parker // J. Am. Chem. Soc. — 1955.— 77 (2) — P. 265–266.
5. Волошина О.С., Буркат Т.М., Пак В.Н. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в процессе переноса хлорида натрия в мембранах их пористого стекла / О.С. Волошина, Т. М. Буркат, В.Н. Пак // ЖФХ. — 2000. — Т. 74. — № 6. — С. 1099.
6. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М. Диффузия водных растворов CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в мембранах из пористого стекла / В.Н. Пак, А.Б. Непомнящий, Т.М. Буркат // ЖПХ. — 2002. — Т. 75. — № 12. — С. 1959–1962.
7. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М. Диффузия водных растворов фенолов через пористые стеклянные мембраны / В.Н. Пак, А.Б. Непомнящий, Т.М. Буркат // ЖФХ. — 2003. — Т. 77. — № 11. — С. 1979–1982.
8. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Стримова Е.С. Диффузионный транспорт водных растворов хлоридов щелочных металлов в мембранах из пористого стекла / В.Н. Пак, А.Б. Непомнящий, Е.С. Стримова // ЖФХ. — 2007. — Т.81. — № 3. — С. 558–562.

ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ В КАТАЛИЗЕ

Александрова Ю.В., Власов Е.А., Федорова А.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
Санкт-Петербург, Московский пр. 26, тел: (812)225-2036, факс: (812)316-5512
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Власов Е.А.

В последнее время проводится все большее число исследований, посвященных разработке и совершенствованию гетерогенных катализаторов с использованием разнообразных носителей - активированного угля, полимеров, различных металлических и керамических носителей и с применением разных способов внесения активных компонентов.

Одним из важнейших преимуществ керамических носителей, в большинстве случаев, является их адгезионное сродство с материалом формируемого тонкослойного покрытия, что повышает вероятность синтеза на поверхности носителя более прочных слоев первичного носителя и катализатора. Отсутствие такого спектра полезных свойств, каким обладают оксидные керамические материалы, приводит к уменьшению срока службы многих используемых каталитических композиций и их относительно быстрому разрушению или дезактивации, снижению селективности процесса.

Основной областью применения пористых керамических носителей являются высокотемпературные (700-1100 °С) окислительно-восстановительные процессы: конверсия метана и оксида углерода водяным паром,

окисление диоксида серы и аммиака, метанирование, очистка выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, сжигание топлива в энергетических установках [1,2], пористые фильтры для очистки газовых выбросов от пыли и дымовых газов, от сажи [3].

Необходимо отметить, что меднохромовые катализаторы на носителях из γ -, θ - Al_2O_3 находят все большее применение в процессах окисления углеводородов и оксида углерода и восстановления оксидов азота. Поэтому, данная работа посвящена изучению свойств медьсодержащих катализаторов окисления CO как кислородом воздуха, так и водяным паром, синтезированных методом нанесения новым экстракционно-пиролитическим методом суть которого заключалась в пропитке раствором экстракта, содержащим катионы активных компонентов (Cu и Zn), специально приготовленного алюмохромового носителя с последующим пиролизом органо-солевых композиций.

Поскольку, при синтезе катализаторов с заданными свойствами существенное значение имеют вопросы регулирования пористости и химического состава, поэтому важнейшую роль играют именно параметры носителя.

При высокотемпературном синтезе многокомпонентных оксидных катализаторов всегда возникают вопросы, связанные с характером влияния и степенью участия активных соединений в твердофазном спекании, с реакционной способностью смешиваемых компонентов, образованием и последовательностью превращений промежуточных соединений, их стабильностью. Ответы на поставленные вопросы дает комплексное физико-химическое исследование изучаемых систем в широком температурном и концентрационном интервале. Однако отсутствие данных по составу возникающих твердых и газообразных продуктов в системах типа Al_2O_3 - Me_nO_m - H_2O и большое число возможных фазовых составляющих не позволяет до настоящего времени выявить те факторы, которые влияют на химизм и кинетику процессов, протекающих в гетерогенных системах.

Для обоснования выбора носителя был проведен ряд исследований физико-химических свойств систем $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в широком концентрационном (1,0-21,0 масс.% CuO и ZnO; 1,0-10,0 масс.% Cr_2O_3) и температурном интервале (420-1250 $^\circ\text{C}$). Отжиг гидроксида алюминия (псевдобемита), содержащего CrO_3 , ацетаты меди или цинка приводит к образованию шпинелей. Катионы Cr^{3+} и Cu^{2+} будут заселять формирующиеся октаэдрические, а Zn^{2+} тетраэдрические вакансии решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом параметр кристаллической решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличился с 0,792 до 0,794 нм. В смеси $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ шпинель сохраняется вплоть до 850 $^\circ\text{C}$ (рисунок 1а), когда при 3,0 и более масс.%. CuO происходит снижение $S_{уд}$ с 270 до 80 $\text{m}^2/\text{г}$, вызванное кристаллизацией фазы CuO с размером частиц 26,0 \div 30,0 нм в виду, практически, полного заполнения Cu^{+2} катионных вакансий. При наличии CuAl_2O_4 , стадия восстановления будет не эффективна, а вероятность образования при последующих стадиях, например, при нанесении CrO_3 , хроматов меди с Cu^+ очень мала. Учитывая, что медная компонента является основной в составе катализатора для реакции конверсии CO водяным паром, то композицию $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ нельзя рассматривать в качестве носителя. Однако ее можно использовать, по-видимому, для синтеза катализаторов окисления CO кислородом воздуха.

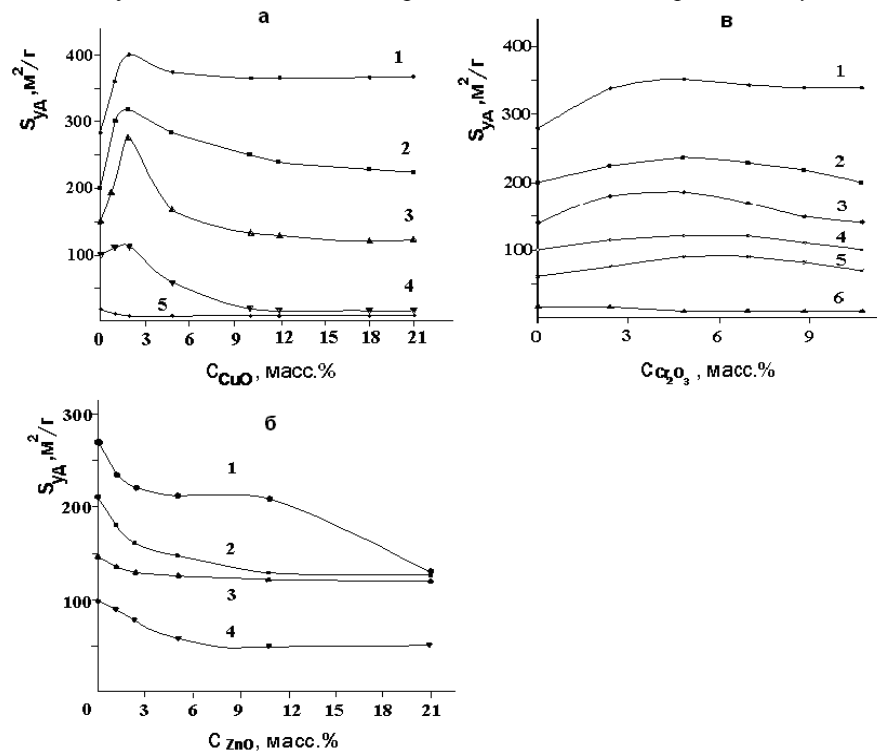


Рисунок 1 - Изменение удельной поверхности системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ от концентрации CuO, ZnO и Cr_2O_3 соответственно при температурах: 1-420 $^\circ\text{C}$, 2-650 $^\circ\text{C}$, 3- 850 $^\circ\text{C}$, 4-1000 $^\circ\text{C}$, 5-1100 $^\circ\text{C}$, 6-1250 $^\circ\text{C}$

В $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается снижение $S_{уд}$ во всем интервале температур и концентраций ZnO, например с 270 до 110 $\text{m}^2/\text{г}$ при 420 $^\circ\text{C}$ (рисунок 1б), что обусловлено интенсивным образованием шпинели ZnAl_2O_4 с параметрами кристаллической решетки: 0,283; 0,243; 0,155 и 0,142 нм. Катионы Zn^{2+} , находясь в

тетраэдрических пустотах структуры γ - Al_2O_3 , ослабляют связь Al-O (степень ионности связи увеличилась с 0,50 до 0,62) и усиливают процессы диффузии и спекания. Так, по данным рентгенографии, уже при 1000°C, зафиксировано появление α - Al_2O_3 . Следует отметить, что присутствие ZnAl_2O_4 на внешних гранях кристалла γ - Al_2O_3 изменит характер распределения катионов $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$, при синтезе катализаторов окисления CO кислородом, в пользу Cu^{2+} , обладающего повышенной активностью. Однако для контактных масс конверсии CO водяным паром оксиды цинка и хрома должны образовывать твердые растворы, играющие роль стабилизаторов для Cu^+ . Последнее затруднено в случае использования в качестве носителя композиции $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

При синтезе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ обработка хромсодержащим соединением псевдобемита, имеющего на поверхности сорбционные центры различной природы: $\equiv\text{Al-OH}_2^+$; $\equiv\text{Al-OH}$ и $\equiv\text{Al-OH}_2$, CrO_3 , приводит к образованию легко гидролизующихся связей Al-O-Cr и Cr-O-Cr. Соединения Cr^{+6} образуют с концевыми функциональными группами псевдобемита поверхностные хроматы. Наличие твердых растворов $(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ и присутствие хроматных групп, сильно изменяющих природу поверхности кристаллов γ - Al_2O_3 , делают композицию $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ перспективным носителем катализаторов окисления. В данной работе проведен комплексный анализ химического и фазового состава, пористой структуры (V_p - порометрические объемы пор; r – преобладающий радиус пор, рассчитанный из дифференциальных порограмм; удельная поверхность - $S_{уд}$), прочности гранул на раздавливание (P). Необходимо отметить, что ростом соотношения $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (от 0,0145 до 0,0293) в алюмохромовом носителе параметры пористой структуры (V_p , $S_{уд}$) и прочности (P) неуклонно возрастают (таблица).

Данный эффект связан с изовалентным замещением катионов Al^{+3} в структуре γ - Al_2O_3 на Cr^{+3} и образованием твердых растворов. Увеличение количества внесенного Cr_2O_3 ведет к монотонному уменьшению значения функции Гаммета, и следовательно, к росту числа кислотных центров на поверхности образцов.

Учитывая, что в приповерхностном слое γ - Al_2O_3 стабилизируются катионы Cr^{+3} и Cr^{+6} , а на поверхности размещаются хромат-ионы, то можно утверждать, что генерируются кислотные центры как Бренстеда, так и Льюиса. Согласно результатам, проведенных исследований свойств смеси $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ концентрация оксидов хрома в носителе не должна превышать 2,5-3,0 масс.% (табл.).

Таблица - Физико-химические свойства алюмохромовых носителей

Обозначение обр.	Состав носителя, масс. %		V_p , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	r , нм	P, МПа
	Al_2O_3	Cr_2O_3				
H-1	98,57	1,43	0,84	198	11,5; 16,9; 234	5,4
H-2	98,42	1,58	0,95	203	5,0; 16,9; 426,6	5,7
H-3	98,04	1,95	0,61	217	30,9; 13,8; 97,7	6,0
H-4	97,87	2,13	0,68	229	4,0; 16,9; 97,7	6,0
H-5	97,15	2,85	0,84	233	7,9; 13,8; 97,7	6,3

Таким образом, применение для синтеза нанесенных катализаторов в качестве носителя системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, способствует с одной стороны, вследствие значительно повысить термостабильность катализатора одновременно давая возможность регулировать пористую структуру и механическую прочность гранул [4].

Список литературы

1. Антонова Н.А., Попова Н.М. Разработка Pt-Pd-катализаторов окислительной очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на блочных керамических носителях // Тезисы докл. 1-ой Всесоюзной научно-техн. конф. «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры». - Пермь, 1990. - С. 59-61.
2. Баранник Г.В. Блочные композиционные монолиты сотовой структуры//Тезисы докл. Международного семинара «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры». - Новосибирск, 1995. - С. 134-138.
3. Орданьян С.С., Власов Е.А., Лаврищева С.А. Синтез керметных катализаторов получения водорода. Материалы 6 Всероссийской научн. конф. «Керамика и композиционные материалы». - Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2007. - С. 13.
4. Патент №2141874 RU Стабилизированный пассивированный медный катализатор и способ его получения / П.У. Брайен // Заявка № 96119266/04, от 28.02.1995; Опубл. 27.11.1999.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ СИЛИКАТОВ

Аммон Л.Ю.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ",

Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, дом 5

Научный руководитель: Тупик В.А.

На основании модели ограниченной диффузией агрегации разработана и программно реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или при щелочном гидролизе силикатов. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Представлен результат зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования, полученный при модельном эксперименте, который был проведен с помощью разработанной программы.

В производстве наноструктурированных материалов часто используется золь-гель технология. В качестве прекурсоров в этом случае используются вещества на основе элементоорганических соединений. В данной работе разработана и реализована модель формирования гибридных наночастиц, образующихся при гидролизе тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или при щелочном гидролизе силикатов. В результате реакции образуются наночастицы кремнезема, структурная модель которых представлена кремнекислородными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]_n$. Эти тетраэдрические группировки, соединяясь друг с другом, образуют цепочку группировок, которая формирует наночастицу. Размер наночастиц не должен превышать 3-5 нм, что при ковалентном тетраэдрическом радиусе в 0,117 нм обеспечивается первыми стадиями химических реакций, в связи с чем, в данной работе рассмотрены первые стадии формирования наночастиц: образование димеров и тримеров. Вторым допущением в данной работе является предположение о том, что в тетраэдрической группировке все четыре связи Si-O равноценны.

В настоящей программе моделируется образование димеров и тримеров в ограниченном пространстве, при определенных параметрах системы. Структура частицы представляется правильным тетраэдром [1], в середине которого находится атом кремния, а в вершинах расположены атомы кислорода (рис. 1).

Движение частиц и принцип образования ассоциатов основаны на модели агрегации, ограниченной диффузией (ОДА) [2].

Как уже было сказано, частица рассматривается как правильный тетраэдр, а значит, вокруг нее можно описать сферу, которая содержит все вершины тетраэдра (атомы кислорода), а ее центр совпадает с центром тетраэдра (с атомом кремния). Это обстоятельство позволяет сделать следующее модельное допущение: блуждающая частица представляется сферой, и образование кластера происходит при соприкосновении сфер, блуждающей и неподвижной.

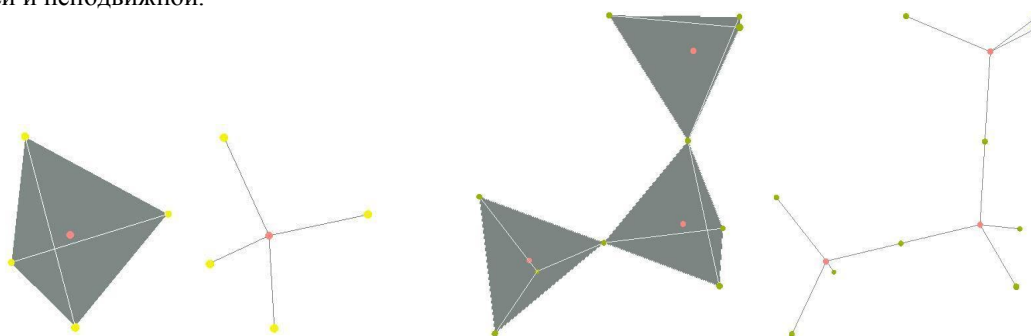


Рис. 1.

Рис. 2.

В данной модели, при присоединении частиц, образуется развернутый угол между атомами кремния и атомом кислорода (рис. 2), через который частицы присоединились (образование связи Si – O – Si).

В рамках модели, движение частицы имеет следующий характер: каждую программную итерацию вычисляется вектор смещения частицы и проверяются граничные условия, при выполнении которых происходит либо присоединение к кластеру, либо отскок от статичной частицы кластера, либо выход за область моделирования. По условию модели, длина вектора смещения равна радиусу описанной вокруг частицы сферы, а направление складывается из двух составляющих - случайной и направляющей. Случайная составляющая соотносится с принципом модели ОДА, где модельные объекты совершают броуновское движение [3], при этом направляющая составляющая выражает влияние поля (природу химической связи, т.е. соотношение степени ионности и ковалентности в связях -Si-O-) и ориентируется в центр области моделирования.

Еще одним важным условием модели является то, что к статичной частице может присоединиться только одна блуждающая частица, причем только в некоторой активной точке (имеется в виду оборванная связь). Это обусловлено тем, что две тетраэдрические группировки встречаются оборванными связями и образуют общую Si-O-Si связь. При этом считается, что активная точка передается к присоединившейся частице.

Помимо визуализации процесса, задачей модели является расчет вероятности образования тримера. Так как в настоящей модели димер образуется с первой попытки присоединения, поскольку имеется только одна статичная частица, то задача сводится к тому, сколько раз блуждающая частица пыталась присоединиться к кластеру (отталкивалась от него), перед тем как в конечном итоге достигла активной точки. Следовательно, значение такой вероятности можно представить следующей формулой:

$$P = \frac{1}{N + 1} \quad (1),$$

где P – вероятность образования тримера в отдельно взятом испытании, N – число неудачных попыток присоединения к кластеру блуждающей частицы.

Очевидно, что результаты такого экспериментального вычисления очень сильно варьируются, например, при некотором начальном положении блуждающей частицы, она сразу достигнет активной точки ($p = 1$), а при другом – только через множество попыток. Поэтому для определения вероятности используется усреднение по предварительно заданному количеству опытов:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^K P_i}{K} \quad (2),$$

где P_i – вероятность образования тримера в i -ом испытании, а K – количество опытов.

На основании созданной модели была реализована компьютерная программа, с помощью которой можно не только визуально проследить за процессом образования ассоциатов, но и рассчитать значения вероятностей, при варьировании параметров моделирования. Стоит отметить, что параметры моделирования задаются, в своем роде, в условных единицах, что не препятствует проецированию реальных данных (к примеру, радиус частицы или длина ее свободного пробега) на модельные величины.

В данной работе приведен результат эксперимента по определению зависимости вероятности образования тримера от радиуса области моделирования. Суть эксперимента заключалась в получении некоторого распределения вероятностей образования тримера по заданному диапазону размера области моделирования. В эксперименте использовались следующие параметры модели: радиус частицы фиксирован и равен длине свободного пробега (положим, единице), при этом радиус области моделирования варьируется в следующем диапазоне: нижняя граница диапазона в пять раз больше радиуса частицы, а верхняя – больше в 50 раз. Для получения приемлемой, адекватной картины распределения, произведено 10 экспериментов с различными значениями радиуса области моделирования, причем каждый эксперимент состоял из 10^6 испытаний. На рис. 3 представлен график распределения вероятности образования тримера, в зависимости от радиуса области моделирования.

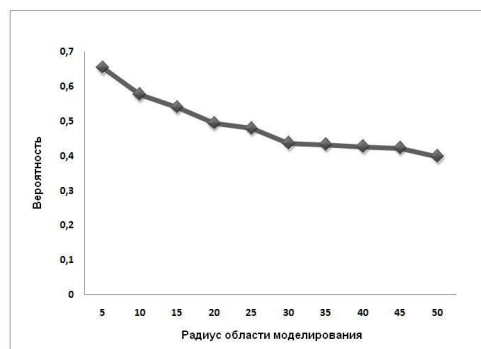


Рис. 3.

Как видно из рисунка, вероятность образования тримера падает с увеличением радиуса области моделирования. Это можно соотнести с тем, что в большей области вероятность активного соударения частиц уменьшается.

Таким образом, модель позволяет прогнозировать образование тримеров в некоторой области. Практическое значение работы заключается в том, что с помощью машинного эксперимента, изменяя внешние или внутренние параметры реакции (концентрация, pH, температура, давление и другие), можно прогнозировать оптимальные условия проведения реакции и не допустить дальнейшего гелеобразования.

Список литературы

1. Фичини Ж. Основы физической химии / Ж. Фичини, Н. Ламброзо-Бадер, Ж.-К. Депензе. - М.: Мир, 1972. - 308 с.
2. Аммон Л.Ю., Жабрев В.А., Марголин В.И. Моделирование процесса синтеза фрактальных наноразмерных пленок для фрактальных антенн и устройств нанорадиоэлектроники // Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ".- 2009.- № 6.
3. В.А. Жабрев, В.И. Марголин, С.В. Чуппина, Л.Ю. Аммон. Роль наночастиц в химии наноразмерного состояния // «Все материалы. Энциклопедический справочник».- №12, 2009 год. С. 11-20.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MOF-5

Афони́на Е.В., Исаева В.И., Ткаченко О.П., Капустин Г.И., Мишин И.В., Кустов Л.М.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Научный руководитель: Исаева В.И.

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs) или трехмерные кристаллические координационные полимеры представляют собой нанопористые твердые вещества, образованные ионами металла или кластерами, соединенными органическими лигандами. Эти системы представляют собой новый класс цеолитоподобных материалов. MOFs характеризуются низкой кристаллической плотностью, сохранением высокой пористости после удаления растворителя (объем пор до $0,69 \text{ см}^3/\text{см}^3$) и высокой удельной поверхностью, что превосходит аналогичные параметры, известные для цеолитов. Металлоорганические каркасные структуры зарекомендовали себя как перспективные материалы для хранения и разделения газов. Преимуществом данных систем является возможность целенаправленного варьирования органических и неорганических компонентов, которые образуют трехмерную решеточную структуру MOFs, делают их весьма привлекательными в качестве носителей для создания новых каталитических и сорбционных систем. Важным преимуществом MOFs, в отличие от традиционных сорбентов, таких как активированные угли и цеолиты, является одномерное распределение пор по размеру.

Наиболее изученным, на сегодняшний день, является металлоорганический координационный полимер

MOF-5 (прототип карбоксилатных MOFs). Структуру MOF-5 можно представить в виде тетраэдров Zn_4O , соединённых жёсткими фенилендикарбоксилатными (1,4-бензолдикарбоксилатными) звеньями в кубический каркас с малыми порами размером 8 Å, и большой сферической порой диаметром 12 (15) Å. Представляло интерес исследовать химию «хозяин-гость» на MOF-5. В качестве гостевых молекул были выбраны каликсарены, которые представляют макроциклические соединения, продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом (рис. 1). Каликс[*n*]арены являются удобными соединениями для конструирования высокоупорядоченных систем благодаря ряду привлекательных свойств: доступности путем одностадийного синтеза, широкий спектр размеров полости, возможность различного пространственного расположения связывающих групп, различающихся числом и типом центров связывания, изменения баланса между жесткостью и гибкостью рецептора. Как и металлоорганические каркасные структуры, каликс[*n*]арены могут быть организованы в супрамолекулярные ансамбли [1, 2].

Целью настоящей работы было исследование влияние условий синтеза на структурные и адсорбционные свойства MOF-5, а также синтезированных нами ранее новых композитных материалов на основе синтезированного MOF-5 и каликс[4]арена [3] (структура каликс[4]арен представлена на рисунке 2).

Экспериментальная часть

Образцы MOF-5 и композитных материалов MOF-5/каликс[4]арен (2,3) синтезировали способом прямого смешения по адаптированной нами методике [4]. В типичном синтезе композитных структур терефталевую кислоту (0,507 г, 3,5 ммоль), каликс[4]арен (0,026–0,4 г) и Et_3N (0,85 мл) растворяли в 40 мл N,N' -диметилформамида (DMФА) при комнатной температуре; $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (1,699 г, 7,74 ммоль) растворяли в 50 мл DMФА. Раствор соли цинка постепенно добавляли к раствору органических реагентов (0,25 ч, 20°C). Образовавшийся белый кристаллический осадок выделяли на центрифуге, промывали DMФА (3 x 10 мл) и сушили на вакууме (10–3 Hg, 200°C).

Адсорбционные возможности синтезированных образцов были исследованы объемным методом по N_2 . Удельную поверхность рассчитывали по уравнению БЭТ из данных по адсорбции азота (таблица 1).

Таблица 1

Образец	Расчётное содержание каликс[4]арена, вес. %	$S_{уд}$, м ² /г
1	-	2320
2	3	2560
3	11	550

Было проведено изучение полученных образцов совокупностью физико-химических методов: SEM, РФА, ИКС диффузного отражения.

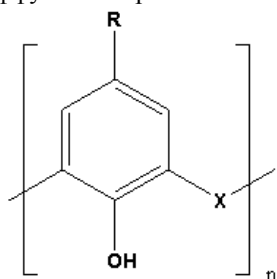


Рис. 1 Структура каликс[*n*]арена.

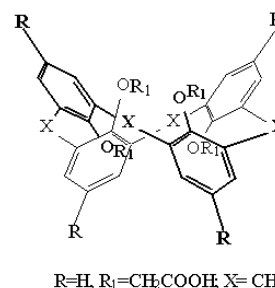


Рис. 2 Структуры каликсаренов, использованных для введения в металлоорганический каркас MOF-5.

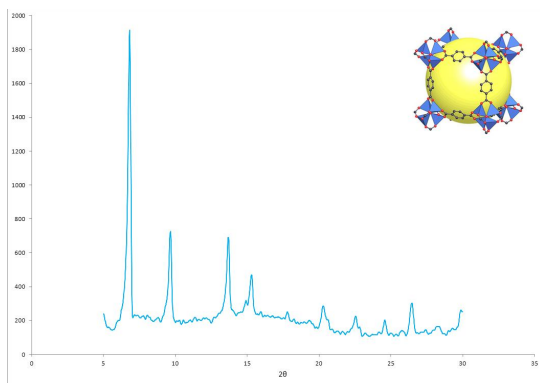


Рис. 3 Рентгенограмма 1 образца.

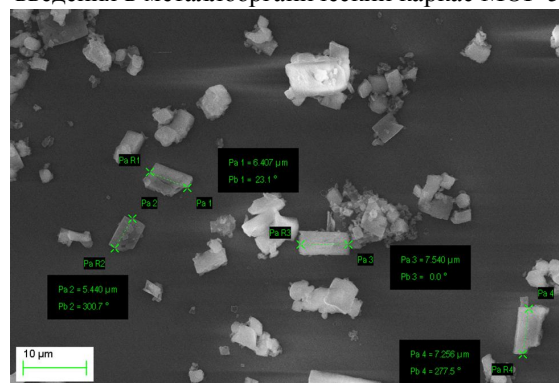


Рис. 4 Микрофотография образца 2 (содержание каликсарена К в полостях MOF-5 – 11%).

Обсуждение результатов

Из литературных данных известно, что условия синтеза существенным образом влияют на текстурные и адсорбционные характеристики формируемого металлоорганической каркасной структуры. Например, в данной

работе были найдены оптимальные условия для получения кристаллических образцов MOF-5 с высокой удельной поверхностью (2320 м²/г) и фазовой чистотой (рис. 3). Сравнение рентгенограммы полученного образца с расчетным спектром указывает на высокую степень совпадения положения пиков по углам 2θ. При оптимизации методики синтеза варьировалось количество реагентов, а также условия выделения продукта.

Из таблицы 1 видно, что удельная поверхность для синтезированных каликсарен-содержащих образцов изменяется в зависимости от содержания каликс[4]арена. Количество каликс[4]арена в металлоорганическом каркасе изменялось от 3 до 11 вес. %. Как следует из проведенных нами исследований, введение каликс[4]арена в металлоорганический каркас влияет на текстурные и адсорбционные характеристики композитного материала.

Полученные образцы исследовались методом SEM. На рисунке 4 представлена микрофотография образца 2 (11% каликс[4]арена). Можно видеть, что полученный металлоорганический координационный полимер кристаллизуются в виде призм. Известно, что метод синтеза существенным образом влияет на размер образующихся кристаллитов MOFs. В настоящее время существует три основных подхода к синтезу MOFs: метод медленной диффузии, сольвотермальный метод, метод прямого смешения. Например, сольвотермальным способом удалось получить MOF-5, размер кристаллитов которого превышают 100 мкм [5]. Хуанг и сотрудники [6] методом прямого смешения синтезировали MOF-5 с получением нанокристаллитов (диаметр ~ 70-90 нм). Размер кристаллитов композитных материалов, синтезированных нами аналогичным способом, составляет ~ 7 мкм, что соответствует 7000 нм. Таким образом, в настоящей работе были найдены условия получения достаточно крупных кристаллитов металлоорганических каркасных структур методом прямого смешения.

В ходе выполнения работы были исследованы текстурные свойства полученных композитных материалов. Показано, что существует прямая зависимость метода синтеза на размер кристаллитов композитных систем MOF-5/каликс[4]арен.

Список литературы

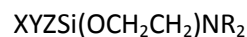
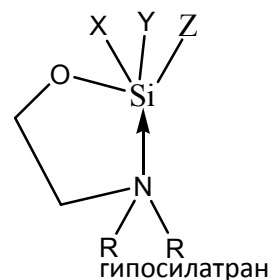
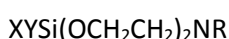
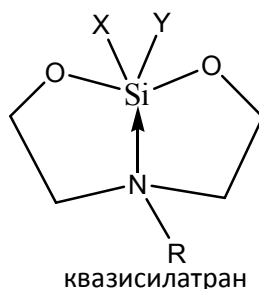
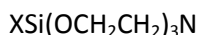
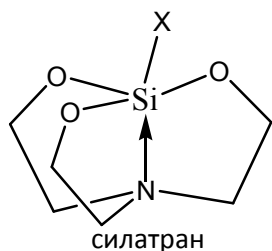
1. Коваленко В. И., Фурер В. Л. и Борисоглебская Е. И. Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Том X, стр. 285-288.
2. Shin D.-M., Kim T. H., Chung G., Kim K. Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects. 2005, V. 461. P. 257–258.
3. Исаева В. И., Ткаченко О. П., Бруева Т. Р., Капустин Г. И., Афонина Е. В., Мишин И. В., Грюнерт В., Кустов Л. М., Соловьева С. Е., Антипин. И. С. Журнал физической химии. 2011. Том 85. № 2, стр. 1–5.
4. Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M. Tetrahedron. 2008. P. 1-5.
5. Jinping L., Shaojuan C., Qiang Z., Peipei L., Jinxiang D. Hydrogen energy. 2009. V. 34. P. 1377-1383.
6. Huang L., Wang H., Chen J., Wang Z., Sun J., Zhao D., Yan Y. Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 58. P. 105-114.

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ НА БАЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАКИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ) АММОНИЯ

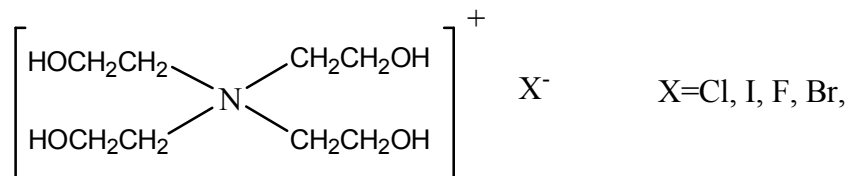
Агапова Я.В.

Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов ИХС РАН
 Научные руководители: зав.лаб. академик Воронков М.Г., в.н.с. д.х.н. Кочина Т.А.

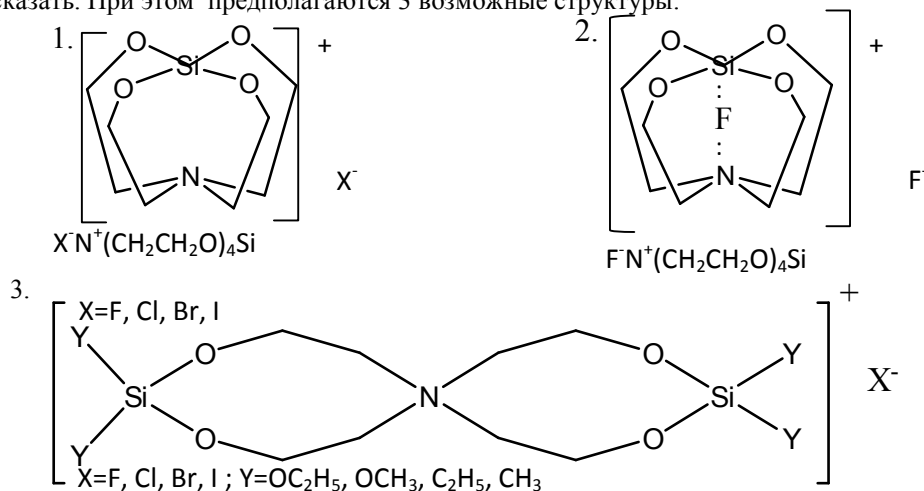
Почти полвека тому назад под руководством академика М.Г. Воронкова начало развиваться новое направление в кремнийорганической химии, посвящённое соединениям пентакоординированного Si, названные им силатранами, которые отвечают общей формуле XSi(OCH₂CH₂)₃N. Эти соединения привлекли большое внимание во многих странах мира своей необычной тригонально-бипирамидальной структурой с внутримолекулярной трансаннулярной координационной связью N→Si и своей специфической биологической активностью. В дальнейшем школой М.Г. Воронкова были синтезированы аналоги силатранов, из скелетов которых были изъяты 1 или 2 фрагмента OCH₂CH₂ – квази- и гипосилатраны (XYSi(OCH₂CH₂)₂NR и XYZSi(OCH₂CH₂)NR₂, соответственно), также содержащие внутримолекулярные координационные связи N→Si.



Задачей нашей работы является синтез новых соединений, из скелета которых будет не удалён, а напротив присоединен фрагмент OCH₂CH₂. С этой целью мы обратились к изучению производных тетракис – (2-гидроксиэтил)аммония (до сих пор малоизученных) с общей формулой XN(CH₂CH₂OH)₄



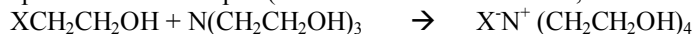
чтобы далее получить из них внутрикомплексные соединения кремния, структуру которых заранее трудно предсказать. При этом предполагаются 3 возможные структуры:



Кроме ожидаемой необычной структуры этих соединений следует полагать, что они будут обладать высокой специфической биологической активностью, так как в литературе имеются сведения, что одно производное тетраakis-(2-гидроксиэтил)аммония в 30-40 раз повышает активность фермента пероксидазы.

Синтез включает следующие основные этапы:

1. Получение исходных 2-галогенэтанолов ($\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{X}=\text{Cl, I, Br, F}$).
2. Взаимодействие 2-галогенэтанолов с триэтаноломином (ТЭА), приводящее к соответствующим галогенидам тетраakis-(2-гидроксиэтил) аммония, которые сами по себе представляют большой теоретический и практический интерес (биологическая активность, ионные жидкости и др).



3. Конечным этапом является взаимодействие этих комплексов с этоксисиланами, а именно тетраэтоксисилоаном ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) и диметилдиэтоксисилоаном ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$).

В результате мы планируем получить интересные и новые соединения с необычной структурой, которые указаны выше.

На сегодняшний день синтезированы исходные йодэтанол и фторэтанол. Также получены хлорид и йодид тетраakis-(2-гидроксиэтил)аммония, которые уже охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектроскопии. Кроме того получен продукт взаимодействия хлорида тетраakis-(2-гидроксиэтил)аммония с тетраэтоксисилоаном (1:1) и проведён его элементный анализ. Полученный результат даёт нам все основания полагать, что мы получили предполагаемую структуру 1 с четырьмя рёбрами.

На данном этапе мы отработываем методы получения 2-галогенэтанолов и галогенидов тетраakis-(2-гидроксиэтил)аммония с целью дальнейшего их синтеза с этоксисилоанами. И проводим исследования уже полученных новых соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ КРАСОК НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО КАЛИЕВОГО СТЕКЛА

Акулова А.В., Мананкова Е.С.

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина,
620002 г. Екатеринбург, ул.Мира, 19. E-mail:htss@fsm.ustu.ru

Научные руководители: Детков Д.Г., к.х.н., зам.начальника экспериментально-исследовательского центра ОАО «Русский магний» г. Асбест Свердловской области;

Власова С.Г., к.х.н., доцент каф. технологии стекла УрФУ.

Производство жидкого стекла из силикат-глыбы - самый распространенный способ получения жидкого стекла в промышленных масштабах. Капитальные и эксплуатационные затраты из-за высокой стоимости стекловаренных печей и их ремонта в этом случае значительны. Есть другие способы получения жидкого стекла, менее энергозатратные.

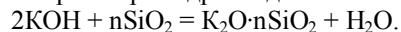
В мировой и отечественной практике переработки минерального сырья все большее значение приобретает комплексность его использования, что обусловлено не только совершенствованием технологии обогащения, но и ужесточением экологических норм путем увеличения штрафных санкций за утилизацию и складирование техногенных отходов.

В настоящее время экспериментальный центр предприятия «Русский магний» реализует проект

переработки отходов сухого обогащения асбестовых руд, основой которых является минерал серпентинит ($Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$). При комплексной переработке серпентинита можно получить металлический магний, жидкое натриевое и калиевое стекло, осажденный кремнезем, железистый пигмент, никелевый концентрат, сульфат натрия или калия. Таким образом получается ресурсосберегающее безотходное производство. Более того, на основе жидкого калиевого стекла разрабатывается технология получения силикатных красок.

Растворимые стекла представляют собой вещества в стеклообразном состоянии, характеризующиеся определенным содержанием и соотношением оксидов Me_2O и SiO_2 , которое называется силикатным модулем, его значение лежит в интервале 2,6-3,5.

Способ получения жидкого стекла на основе серпентинитовых горных пород основан на прямом растворении кремнезема в растворе гидроксида калия по уравнению



Получение жидкого стекла из остатка после выщелачивания (ОПВ) серпентинита соляной кислотой, т.е. «мокрым способом», осуществляется при температуре 90-95 °С, минуя высокотемпературный процесс сплавления с содой. Остаток после выщелачивания содержит малое количество примесей, так как большая часть из них при переработке серпентинита соляной кислотой остается в хлормagneином растворе, что позволяет получать высококачественное стекло.

Как показали практические исследования, фильтрация жидкого стекла протекает в достаточной мере (90-95 %) при плотности 1,4 г/см³. Стекло такой плотности получается при использовании десятипроцентного раствора калийной щёлочи.

Итак, технологическая схема получения жидкого стекла включает следующие стадии процесса: промывка остатка после выщелачивания серпентинита соляной кислотой в пульсационной колонне; фильтрация остатка после выщелачивания серпентинита соляной кислотой; сушка остатка после выщелачивания при 100-105 °С; приготовление раствора гидроксида калия концентрацией 10 %; растворение кремнезема (ОПВ) в растворе гидроксида калия при 90-95 °С и атмосферном давлении; отделение нерастворившегося осадка фильтрованием; промывка осадка на фильтре водой.

Варка осуществлялась в реакторе периодического действия, снабженного мешалкой. Используя аналитические методы анализа определили плотность, массовую долю диоксида кремния и оксида калия, силикатный модуль и количество нерастворимых в воде веществ - важные показатели качества жидкого стекла.

Жидкое стекло, полученное таким способом, отличается от стекол, изготовленных автоклавным методом, более высоким модулем (в данном случае он равняется 3,0-3,2), низкой концентрацией примесей. Все характеристики соответствуют ГОСТ 13078-81. Результаты испытаний показали принципиальную возможность использования жидкого стекла в различных отраслях промышленности.

В лаборатории экспериментального центра ОАО «Русский магний» исследуются возможности получения силикатных красок на основе высококачественного калиевого стекла, проводятся испытания. Силикатные краски долговечны по сравнению с другими лакокрасочными материалами, их применение помогает удешевить стоимость строительных сооружений за счет длительной их эксплуатации, сократить потери от коррозии, т.к. краски обладают водоотталкивающими свойствами. Экономический эффект будет возможен при точном соблюдении технологии их изготовления и применения.

Силикатные краски представляют собой суспензию: пигменты, наполнители, отвердители и другие добавки - в водном растворе силикатов щелочных металлов, в данном случае, в растворе трехмодульного силиката калия. Растворенный в воде силикат можно отнести к неорганическим полимерам, молекулы которого обладают значительным молекулярным весом и способны в определенных условиях к дальнейшей полимеризации. После нанесения на окрашиваемую поверхность жидкое стекло вступает в химическое взаимодействие с материалом основания и пигментной частью краски, в результате чего его растворимость уменьшается и начинается процесс дальнейшей полимеризации силиката.

Процесс приготовления заключается в следующем: в жидкое стекло постепенно добавляют сухую краску, перемешивают, готовую смесь процеживают на вибросите. Жизнеспособность таких составов, готовых к употреблению, невелика, поэтому их рекомендуется поставлять на производство в двухтарной упаковке, а после смешения жидкого стекла с пигментной смесью немедленно использовать по назначению.

Пигментная смесь готовится из молотых сухих материалов, дисперсность которых зависит от назначения краски; пигменты для фасадных красок должны быть более грубого помола (полностью проходить через сито с 600 отв/см²). Кроме того, рекомендуется вводить в пигментную смесь для фасадных красок грубодисперсные материалы с диаметром зерна 100-300 мк в количестве 10-15 %, это могут быть минералы (молотый песок, фосфоритовая мука, пемза, мрамор и т.п.). Хорошие результаты дает также использование в силикатных красках мелкодисперсных добавок. При наличии фракции мелкодисперсного наполнителя (размолотый мел, известняк, бокситы) красочное покрытие становится более плотным, частицы пигмента лучше склеиваются между собой, ориентация молекул кремнекислоты становится более совершенной, все это приводит к увеличению прочности и долговечности окрашенных покрытий. В ряде случаев такой добавкой может быть диоксид титана, цинковые белила, соли хромовой кислоты. Количество такой добавки не должно превышать 20 % веса пигментной смеси из-за опасности образования трещин.

После смешения жидкого стекла с пигментами вязкость краски начинает постепенно возрастать, затем краска «желатинизируется» и переходит в нерастворимое состояние. Загустевшая краска теряет свои ценные свойства, становится непригодной к употреблению. Поэтому пигменты, очень быстро реагирующие с жидким стеклом, не пригодны для получения силикатных красок. Испытания показали, что наилучшие результаты

получаются при использовании красок, которые после их изготовления желатинизируются не ранее 30 и не более 100 часов. После нанесения их на окрашиваемую поверхность процесс ускоряется углекислотой воздуха, и они становятся нерастворимыми через 2-10 часов.

Важно еще раз подчеркнуть, что в качестве сырья в данном случае используются отходы производства, что благоприятно с экологической точки зрения. С экономической точки зрения получение жидкого стекла этим методом не требует больших капитальных вложений по сравнению с автоклавным способом, позволяет сократить расход топлива и время на стеклообразование, что, в конечном итоге, определяет низкую себестоимость готового продукта.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВОБОДНЫХ ДИЭТИЛГЕРМИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ С БУТАНОЛОМ И ДИБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Алферова А.А.¹, Кочина Т.А.², Вражнов Д.В.², Аврорин В.В.¹, Синогова Е.Н.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра Радиохимии, лаборатория Ядерно-химических процессов, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26.

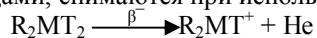
e-mail: radiochem@yandex.ru

²Институт Химии Силикатов Российской Академии Наук, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского 24 корп. 2, e-mail: kom@isc.nw.ru

Один из животрепещущих вопросов современной элементоорганической химии – являются ли карбокатионы и катионы других элементов 14 группы Периодической системы R_3M^+ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) родственными интермедиями. Изучению карбокатионов было посвящено всё предыдущее столетие, тогда как трехкоординированные ионы тяжелых элементов 14 группы практически не изучались. Исключение составляют трехкоординированные органические катионы кремния (силилиевые ионы), генерированию и изучению свойств которых в последнее время было уделено значительное внимание [1-4]. Тем не менее, исследование силилиевых ионов не смогли дать однозначного ответа на вопрос о «родственности» карбокатионов и катионов R_3M^+ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$).

Элементы 14 группы, в частности кремний и германий, имеют уникальную способность расширять свою координационную сферу, в результате чего, ионы R_3M^+ образуют комплексы с любого рода нуклеофилами, включая противоион и молекулы растворителя. Именно поэтому традиционные физико-химические методы оказались непригодными для генерирования и изучения реакций катионов R_3M^+ в конденсированной фазе.

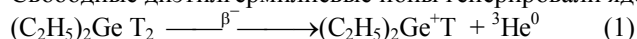
Ограничения, которые неизбежны при получении и изучении ионов всеми ранее разработанными методами, снимаются при использовании ядерно-химического метода.



Необходимость использования в качестве источников как минимум двукратно меченых соединений обусловлена тем, что один атом трития, распадаясь, рождает катион, а второй сохраняется и является меткой, которая позволяет следить за дальнейшей судьбой образовавшегося катиона. Детектирование продуктов реакции по радиоактивности позволяет абстрагироваться от продуктов радиолиза, являющихся немечеными.

Данная работа посвящена распространению ядерно-химического метода на генерирование алкилзамещенных германиевых катионов и изучению их реакций с бутанолом и дибутиловым эфиром.

Свободные диэтилгерманиевые ионы генерировали ядерно-химическим методом [5, 6].



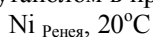
Методика синтеза диэтилдитритийгермана описана в работе [7].

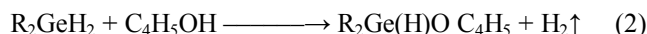
В качестве субстратов использовали дибутиловый эфир марки хч, который перед заполнением ампул тщательно высушивали металлическим натрием и перегоняли, и спектрально чистый н-бутиловый спирт.

Для изучения ион-молекулярных реакций диэтилгерманиевых катионов в газовой фазе были приготовлены реакционные смеси в ампулах из молибденового стекла сферической формы объемом ~ 20 мл. Давление паров дибутилового эфира и н-бутанола составляло ~15 мм.рт.ст., активность диэтилдитритийгермана 0.001 Ки ($3.7 \cdot 10^7$ Бк). Накопление продуктов осуществляли при комнатной температуре в отсутствие света в течение ~4 месяцев.

Анализ продуктов ион-молекулярных реакций диэтилгерманиевых катионов с субстратами осуществляли радиохроматографическим методом с использованием хроматографа «Цвет-500», оснащенного проточно-пропорциональным счетчиком – детектором β^- -излучения трития. При анализе использовались две хроматографические системы: колонка из нержавеющей стали 2000x2 мм, заполненная 5% SE-30 на Inerton-AW и колонка из нержавеющей стали 3000x2 мм, заполненная 5% Polyethylenglycol-2000 на Inerton-AW. Скорость газа носителя (гелий) 20 мл/мин, скорость гасящего газа (метан(5%)/аргон) 5 мл/мин. Идентификацию меченых продуктов реакции осуществляли путем сравнения их времен удерживания с временами удерживания веществ-свидетелей в идентичных хроматографических условиях. Выход продуктов определяли как отношение активности данного соединения к суммарной активности всех обнаруженных продуктов реакции.

Для получения диэтилбутоксигермана и диметилбутоксигермана, используемых в качестве «свидетелей», была использована методика, приведенная в статье [8], по которой диметил- и диэтилбутоксигерман получали путем взаимодействия соответствующих диалкилгерманов с абсолютизированным бутанолом в присутствии никеля Ренея (2):





Идентификацию полученных продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе "Polaris 125".

Таблица. Относительные выходы продуктов реакции диэтилгермилевых ионов с бутанолом и дибутиловым эфиром.

Продукт реакции	Относительный выход ($\alpha=0,95$), %	
	BuOH	BuOBu
Et ₂ TGeOBu	60±5	95±2,5
EtTHGeOBu	20±2,5	5±2,5*
Me ₂ TGeOBu	20±2,5	
*) приведен суммарный выход		

При изучение β-распада трития в составе диэтилдитритийгермана в среде бутанола или дибутилового эфира были получены результаты, которые позволяют утверждать, что в исследуемых системах образуется гермилевые катионы различного брутто и изомерного состава. Обнаружено, что алкилзамещенные гермилевые ионы во время ион-молекулярных взаимодействий претерпевают изомеризацию, характерную для поведения катионов. Образование катионов различного состава подтверждается спектром возникающих продуктов ион-молекулярных реакций. Полученные экспериментальные результаты согласуются с квантово-химическими расчетами поверхности потенциальной энергии катиона C₄H₁₁Ge⁺.

Список литературы

1. Reed S. A., Xie Z., Bau R., Benesi A. // Science. 1993. V. 262. P.402.
2. Lambert J. V., Zhao Y. //Angew Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 400.
3. Кочина Т.А., Вражнов Д.В., Игнатъев И.С., Нефедов В.Д., Синотова Е.Н.//ЖОХ.1999.т.69,с.942.
4. Кочина Т.А., Вражнов Д.В., Игнатъев И.С., Синотова Е.Н. // ЖОХ. 2003. т.73, с.65.
5. Нефедов В.Д., Синотова Е.Н., Торопова М.А. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. н. 1980. Вып. 3. С. 35.
6. Нефедов В.Д., Кочина Т.А., Синотова Е.Н. // Успехи Химии. 1986. Т.55. № 5. С. 794.
7. Мялочкин Д. Л., Кочина Т. А., Вражнов Д. В., Аврорин В. В., Синотова Е. Н. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1831-1833.
8. Massol M., Satge J., Riviere P., Barrau J. // J. Organometal. Chem. 1970, Vol. 22, P. 599-610.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ZrO₂, PЗЭ И Al₂O₃

Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В.
Лаборатория неорганического синтеза ИХС РАН

В настоящее время керамика представляет собой класс наиболее перспективных неорганических материалов XXI века. В ряду наиболее перспективных керамических материалов заметное место занимает керамика на основе оксидов циркония, алюминия, церия, обладающая сочетанием таких свойств как микротвердость, прочность, износоустойчивость, термостойкость, находящая применение в различных областях производства, а также в атомной и водородной энергетике /1-4/.

Целью данной работы является синтез нанокристаллической керамики на основе оксидов циркония, PЗЭ (Ce, Sc, Y) и исследование влияния добавок оксида алюминия на ее физико-химические свойства.

Порошки-прекурсоры (3-5 нм) в системах ZrO₂-CeO₂ (Sc₂O₃, Y₂O₃)-Al₂O₃ были синтезированы с помощью методов соосаждения, по золь-гель технологии, совместной кристаллизации, на основе которых при 1400°C и 1600°C синтезированы нанокристаллические керамические материалы /5,6/.

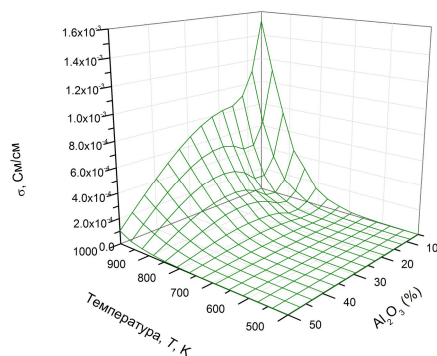


Рис. 1. Изменения значений удельной электропроводности в зависимости от температуры и содержания Al₂O₃ в системе ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ в трехмерном пространстве.

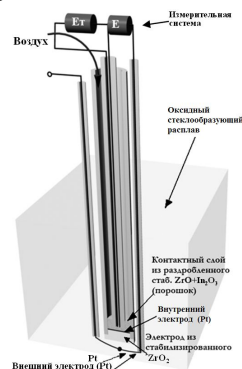


Рис. 2. Конструкция электрохимической ячейки для исследования стеклообразующего расплава.

Проведены измерения удельной электропроводности всех синтезированных образцов керамики – рис. 1. Как видно из рис., малые добавки Al_2O_3 (до 20 мол. %) слабо влияют на электрические свойства; при повышенном содержании Al_2O_3 (до 50 мол. %) наблюдается более заметное снижение удельной электропроводности, т. к. Al_2O_3 является диэлектриком.

В результате измерений электропроводности с разделением электронной и ионной доли нанокерамических материалов на основе ZrO_2 и РЗЭ были выбраны образцы с наибольшей величиной ионной доли проводимости (в системах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ – ионная доля ~99 %) для использования в качестве электрохимического датчика кислорода для анализа оксидных стеклообразующих расплавов силикатов в системе $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Нами была изготовлена электрохимическая ячейка для исследования стеклообразующего расплава с использованием платинового электрода и электрода сравнения с кислородно-ионной проводимостью на основе стабилизированного ZrO_2 – рис. 2.

С помощью компьютерного моделирования предложена энергетическая модель процессов кислородно-ионного транспорта в твердом растворе состава 88 мол. % $\text{ZrO}_2\text{-12 мол. % CeO}_2$, рассчитаны структурные, механо-прочностные, электрофизические характеристики ячейки данного твердого раствора. Выявлено, что миграция ионов кислорода в диоксиде циркония и материалах на его основе осуществляется прыжковым механизмом диффузии кислородных вакансий, энергия активации которой оценена на основе атомистических расчетов (расчетов энергии статической решетки) – рис. 3.

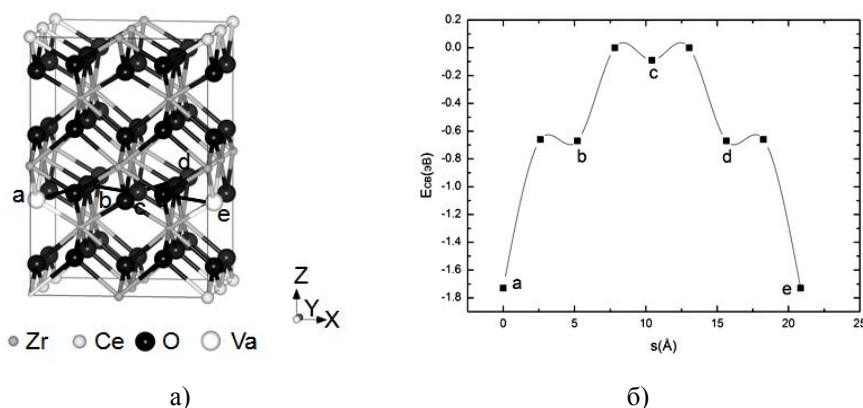


Рис. 9. Схематическое изображение структурной ячейки, используемой при компьютерном моделировании. а) – общий трехмерный вид исследуемой ячейки. б) – энергетический профиль движения кислородной вакансии по направлению a-b-c-d-e.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены наноразмерные керамические материалы с кислородно-ионной проводимостью, контролируемой прочностью и пористостью, перспективные в качестве электрохимических датчиков кислорода, биосовместимой керамики в стоматологическом протезировании, термостойких керамических сенсоров (лямбда-зондов).

Список литературы

1. Шевченко В.Я. Концепция развития нанотехнологий в Северо-Западном федеральном округе. // Научно-производственный журнал. Нанотехнологии Экология Производство. 2010. № 3, с. 106-110.
2. Шевченко В.Я. Исследование в области наномира и нанотехнологий. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 36-45.
3. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993, 187 с.
4. Шевченко В.Я. Исследования, разработки и инновации в области керамических и стекломатериалов. // Сб.: Стекло и керамика – XXI, Перспективы развития – СПб: «Янус», 2001, с. 179-191.
5. Тихонов П.А., Арсентьев М.Ю., Калинина М.В., Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Попов В.П., Андреева Н.С. Получение и свойства керамического композита с кислородно-ионной проводимостью на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2008. т. 34. № 3. с. 417-422.
6. Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Морозова Л.В., Дроздова И.А. Синтез и исследование нанокристаллической керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2010, т. 36, № 4, с. 585-595.

СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ D ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКАНОАТОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ

Березуцкая Г.В.

Алтайский государственный университет, 656049 г. Барнаул, пр. Ленина 61
 Научный руководитель: к.х.н., доцент Ильина Е.Г.

Карбоновые кислоты и их производные находят широкое применение во многих областях химической промышленности [1]. Особое внимание уделяется таким производным карбоновых кислот, как алканоаты металлов. Алканоаты металлов находят широкое применение в химии и химической промышленности, так как обладают рядом ценных физико-химических свойств, таких как высокая химическая активность, растворимость в полярных и неполярных растворителях, летучесть, термическая устойчивость[2]. Как аналитические реагенты

они применяются в химическом анализе, в частности, в титриметрии, гравиметрии и фотометрии. Алканоаты металлов также могут использоваться для выделения и очистки металлов, для получения металлических и оксидных покрытий.

Исследование физико-химических свойств алканоатов металлов представляет как теоретический, так и практический интерес, в частности, алканоаты с длинными (более 5 атомов С) радикалами, так как в литературе до сих пор содержится мало сведений о таких соединениях. Особенно мало изучены алканоатов, не содержащие дополнительных лигандов, состава $M(RCOO)_n$ [3].

Известно также, что сера взаимодействует с предельными углеводородами с образованием сероводорода. Это позволяет предположить возможность получения сульфидов металлов в среде жидких алканов из алканоатов металлов и элементарной серы.

Синтез кристаллических сульфидов является не простой задачей, так как многие сульфиды склонны к гидролизу или образованию их в аморфной форме, из-за чего эти соединения невозможно получать в водной среде или непосредственным взаимодействием элементарной серы и металла [5]. Именно поэтому становится актуальной проблема разработки методик синтеза сульфидов в неводной среде.

Целью данной работы был синтез алканоатов d-элементов III группы, исследование их физико-химических свойств, с последующим использованием их в качестве исходных реагентов для синтеза сульфидов в среде предельных углеводородов и исследование продуктов синтеза.

Изучение литературы показало, что при использовании различных методов синтеза алканоатов весьма сложно выделить продукт состава $M(RCOO)_n$, т.е. алканоат, не содержащий дополнительных лигандов. Предпочтение отдается, как правило, тем методам синтеза, в которых в качестве исходных продуктов выступают оксиды, гидроксиды или соли летучих кислот соответствующих металлов. Поскольку в этих случаях, кроме алканоата металла образуется вода, либо летучая кислота, которые при сравнительно невысокой температуре покидают зону реакции.

В ходе данного исследования были отработаны методики синтеза октаноатов лантана и иттрия, с использованием в качестве исходных веществ оксид лантана, нитрат иттрия и октановой кислоты, которая выступала в роли реагента и растворителя.

Полученные октаноаты представляют собой вещества белого цвета, нерастворимы в воде, взаимодействуют с концентрированными соляной и азотной кислотами. Продукты были исследованы рентгенофазовым, термогравиметрическим, химическим, ИК- спектроскопическим методами анализа.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученные октаноаты рентгеноаморфны, не содержат примесей исходных веществ.

Термогравиметрический метод анализа показал отсутствие дополнительных лигандов в октаноате лантана и наличие координированных молекул октановой кислоты в октаноате иттрия. Разложение октаноата лантана происходит в одну стадию. Состав $La(C_7H_{15}COO)_3$. Октаноат иттрия разлагается в две стадии. На первой стадии происходит удаление октановой кислоты, а на второй – непосредственное разложение алканоата металла. Состав $Y(C_7H_{15}COO)_3 \cdot 0,5C_7H_{15}COOH$. Продуктами термолиза обоих алканоатов являются оксиды металлов.

Химический анализ исследуемых алканоатов на содержание металла подтвердил состав полученных соединений. Октаноат лантана состава $La(C_7H_{15}COO)_3$ содержит 24,42% лантана (теор. - 24,43%), октаноат иттрия состава $Y(C_7H_{15}COO)_3 \cdot 0,5C_7H_{15}COOH$ – 15,04% иттрия (теор. – 15,06%).

Изучение данных ИК - спектроскопии подтвердило, что октаноат лантана не содержит дополнительных лигандов (молекул воды и кислоты), а октаноат иттрия содержит координированные молекулы октановой кислоты. В ИК - спектрах октаноатов лантана и иттрия наблюдается расщепление полос, характерных для симметричных и антисимметричных колебаний карбоксильной группы. Согласно литературным данным, это говорит о присутствии нескольких типов координации карбоксильного аниона [5].

Октаноат лантана и иттрия были использованы в качестве исходных веществ для синтеза сульфидов в неводной среде жидких предельных углеводородов. Вторым реагентом была сера. Оптимальным по времени и выходу оказалось соотношение реагентов $M(C_7H_{15}COO)_3:S$ 1:1,5. Синтез проводили в среде додекана при его температуре кипения (216°C). Продолжительность синтеза сульфида лантана 5 часов, выход составил 92%. Сульфид иттрия получали в течение 2,5 часов, выход – 95%.

Индивидуальность и состав полученных соединений были установлены методами РФА и химического анализа. РФА показал, что получена чистая фаза $\beta-La_2S_3$. Сульфид иттрия – рентгеноаморфный.

Методом химического анализа установлено содержание металла и серы в сульфидах. Сульфид лантана содержит 74,18% лантана (теор. – 74,28%) и 25,75% серы (теор. – 25,72%). Сульфид иттрия – 64,89% иттрия (теор. – 64,90%) и 35,12% серы (теор. – 35,10%).

Прделанная работа показала возможность получения сульфидов лантана и иттрия с использованием в качестве исходных веществ соответствующих алканоатов. К достоинствам предлагаемого метода можно отнести: относительно непродолжительное время синтеза и невысокую температуру, простоту аппаратного оформления, не использование высокотоксичных веществ (H_2S , CS_2), возможность повторного использования растворителей после несложного процесса очистки. Так как исходные вещества растворимы в подобранных растворителях, а продукты синтеза – нет, то упрощается выделение и очистка последнего.

Таким образом, по проделанной работе можно сделать следующие выводы:

1. По отработанным на основе литературных данных методикам синтезированы октаноаты лантана (II) и иттрия (III).

2. Методам рентгенофазового, термогравиметрического, химического и ИК–спектроскопического анализа установлено, что выделенные продукты имеют состав: $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$, $\text{Y}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$.
3. Разработана новая методика получения сульфидов лантана (III) и иттрия (III) в среде додекана.
4. Методами РФА и химического анализа установлено, что продуктами синтеза являются сульфиды составов $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ и Y_2S_3 .
5. Определены оптимальные условия синтеза сульфидов: время синтеза 5 ч для сульфида лантана и 2,5 ч для сульфида иттрия, молярное соотношение реагентов $\text{M}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3 : \text{S} = 1:1,5$. Выход сульфида лантана составил – 92%, сульфида иттрия – 95%.

Список литературы

1. Mechrotra R.C. Metal carboxylates. / R.C. Mechrotra, R. Bohra.-London: Acad. Press., 1983.-400 p.
2. Ильина Е. Г. Кристаллическое строение и летучесть алканоатов меди (II). / Е. Г. Ильина, С. И. Троянов, К. М. Дунаева // Коорд. химия. – 1992. – Т 18. – № 6. – С. 720 – 727.
3. Ильина Е.Г. Термическое поведение алкилацетатов меди (II). / Е.Г. Ильина, Н.А. Санталова, К.М. Дунаева// Журн. неорг. химии. –1991. – №9. –С.2301-2305.
4. Самсонов Г. В. Сульфиды. / Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова / М.: «Металлургия», 1972, – 304с.
5. Deacon G.B. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination / G.B. Deacon, R.J. Phillips //Cordination Chemistry Reviews. –1980. – №33. – P.227-250.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТА НАТРИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТ-БЕТОНОВ

Базанов А. В., Падохин В. А.

Институт Химии Растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

Одним из эффективных технологических приемов, используемых для формирования высокопрочных мелкозернистых бетонов, является введение в цементный раствор водного раствора силиката натрия. Исследования, проведенные в последние годы показывают, что использование механической или же комбинированной механохимической активации жидкофазных функциональных добавок в бетоны позволяет, с одной стороны уменьшить существенно концентрацию этих добавок, а с другой стороны улучшить структуру и свойства бетонов. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния механохимической импульсно-вихревой активации растворов силиката натрия, используемых в качестве добавок в бетоны, на структуру и свойства последних.

Целью исследования являлось получение композит-бетона, обладающего высокой прочностью и ускоренными сроками схватывания, и вследствие этого применимого в условиях действия низких температурах и повышенной влажности.

Для осуществления процессов механохимической активации растворов жидкого стекла нами был разработан и изготовлен принципиально новый ударно-вихревой аппарат (рис. 1), в котором резко повышена энергонапряженность активации жидкофазных сред, уменьшено время их пребывания в аппарате и снижено тепловыделение. Главной особенностью этого аппарата является возможность осуществлять обработку жидкофазных сред не только в сплошных, но и в высокоскоростных дисперсно-капельных потоках. При этом капли обрабатываемой системы подвергаются импульсному механическому нагружению, гидродинамическому вихревому и акустическому воздействию. Схема установки для активации растворов силиката натрия представлена на рисунке.

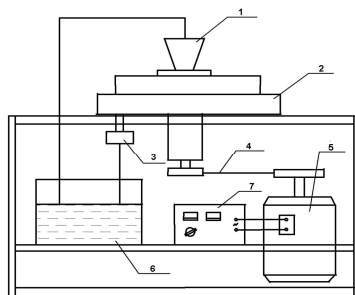


Рис. 1. Схема установки для активации цементного геля: 1 – входной патрубок; 2 – активатор; 3 – магнит совмещенный с патрубком; 4 – ременная передача; 5 – электромотор; 6 – емкость для жидкости; 7 – блок регулировки скорости вращения ротора.

Активация растворов проводилась в непрерывном режиме при максимальной частоте вращения ротора установки. Варьировали кратность обработки раствора. Процесс обработки растворов осуществлялся следующим образом. Водный раствор силиката натрия с функциональными добавками заданной концентрации заливали в ёмкость 6. Из ёмкости 6 раствор поступал в рабочую камеру аппарата. В ней раствор первоначально подвергался диспергированию, затем в виде вихревого воздушно-капельного потока подвергался ударно-импульсному и акустическому воздействию. Активированную растворную систему выгружали через патрубок 3 в приёмную ёмкость 6. Раствор затворения, содержащий растворённые функциональные добавки

использовали для приготовления стандартных образцов (образцы - цементные балочки размером 40x40x160 мм), которые после завершения процесса твердения испытывали на предел прочности, используя гидравлические прессы ПГ-100 и ИПС-200.

Установлено что при активации водного раствора силиката натрия происходило ускорение сроков схватывания, начало и конец схватывания портландцементного раствора сдвигались в сторону уменьшения на 20%. Анализ кинетики роста прочности цементного камня при активировании воды затворения с функциональными неорганическими добавками показывает, что прирост прочности в ранние сроки твердения цементного камня составляет 10-15%, в 28-ми суточном возрасте 1-2%. Цементные растворы, приготовленные на воде затворения с добавками силиката натрия, показали высокие результаты по скорости набора прочности и срокам схватывания.

Известно, что pH среды играет важную роль в процессе гидратообразования и твердения цементных систем, поэтому нами были проведены исследования по выявлению влияния параметров механической обработки воды затворения на изменение её pH, а также электропроводности и температуры.

Показано что в результате активации водных систем затворения, вследствие протекания комплекса физико-химических эффектов и явлений (кавитации, десорбции CO₂, механолиза H₂O и др.) pH интенсивно возрастает (при концентрации силиката натрия свыше 30 г/л.) Наряду с изменением pH происходит также и увеличение электропроводности воды на 3-8% (в зависимости от режимов обработки). Этот эффект, по всей вероятности, связан, по-видимому, с изменением степени гидратации ионов, повышением степени диссоциации солей, находящихся в водном растворе силиката натрия.

Нами был проведен анализ и классификация основных физических, физико-механических и физико-химических эффектов и явлений, происходящих в жидкофазных системах при интенсивных гидромеханических и акустических воздействиях.

На основе экспериментального исследования выявлено влияние определяющих параметров обработки водного раствора силиката натрия в новом аппарате на закономерности формирования структуры мелкозернистых бетонов на основе цементных вяжущих и органических добавок. Исследовано влияние фракционного состава наполнителя на свойства высокопрочного мелкозернистого бетона.

Выявлено, что наилучшие прочностные характеристики показывает бетон с добавкой в качестве наполнителя жидкого стекла с концентрацией 3 г/л при 6-кратной обработке в аппарате. По данным испытаний установлено, что введение небольшого количества (0,3-3 г/л) водного раствора силиката натрия в состав бетона, приводит к увеличению прочности бетона на 10-15%. Дальнейшее увеличение количества вводимого водного раствора силикатов натрия (свыше 30 г/л) приводит к снижению прочности бетона.

Следует отметить, что введение в бетон силиката натрия, активированного при разных режимах позволяет гибко регулировать сроки схватывания бетона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Научные основы физико-химической механики новых мелкозернистых композит-бетонов с заданными структурой и свойствами, регулируемые механохимическими воздействиями №09-08-13671-офи ц»

НОВЫЕ ЧЕТВЕРНЫЕ СУЛЬФОСОЛИ ТИПА MCuBiS₃ И PbCuLnS₃ (M=Pb, Eu, Yb; Ln=La, Nd)

Байрамова С.Т.

Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана, Баку, AZ1143, пр. Г.Джавида, 29
Научный руководитель Алиев О.М.

Получение кристаллов с ценными для практики свойствами является одной из основных проблем современной науки, являющейся важным фактором научно-технического прогресса. Производство синтетических кристаллов во многом определяет развитие таких важных областей техники, как радиоэлектроника, полупроводниковая и квантовая электроника, техническая оптика, акустика и другие.

В силу известной аналогии между кристаллохимическими особенностями Pb, Sb, Bi и редкоземельных элементов, для выявления влияния этих элементов на фазообразование и физические свойства продуктов реакции, необходимо синтезировать соединения с этими элементами и со стабильными катионными и анионными группами.

Учитывая вышеизложенное, получение синтетических аналогов айкинита PbCuBiS₃ путем замещения атомов Pb и Bi атомами Eu, Yb и La, является актуальной.

Экспериментальная часть

Образцы сложных сульфидов PbCuBiS₃, PbCuBiSe₃, EuCuBiS₃, YbCuBiS₃, PbCuLaS₃ и PbCuNdS₃ получали сплавлением исходных элементов в графитовом тигле, находившемся в запаянной кварцевой ампуле при температуре 950-1020⁰С. Вещество трижды переводили в расплав, затем медленно охлаждали до температуры на 50-70 К ниже температуры плавления. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Ампулы отжигали при 1050 К в течение 420 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методами микроструктурного (МСА), дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализ (РФА). МСА выполняли на микроскопе МИМ-6. ДТА проводили по методике [1]. Рентгенографические исследования осуществляли на автодифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение Ni-фильтр). Проведенные анализы полученных данных показали, что в указанных образцах наличие примесных фаз не обнаружено.

Результаты их обсуждения

LnCuBiS_3 ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Yb}$) и PbCuLnS_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) изоструктурны (табл.1) и кристаллизуются в пр. гр. Pnma , $Z=2$.

Таким образом, разработан режим синтеза и выращивания четверных сульфосолей типа айкинита PbCuBiS_3 , PbCuBiSe_3 , EuCuBiS_3 , YbCuBiS_3 и PbCuNdS_3 методом направленной кристаллизации.

Список литературы

1. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М.: Высшая школа, 1988. 272 с.
2. Kohatsu I., Wuensch B.J. The crystal structure of aikinite, PbCuBiS_3 // Acta crystallogr. 1971. V. 27. No 6. P. 1245-1252.
3. Harris D.C., Chen T.T. Crystal chemistry and reexamination on nomenclature of sulfosalts in the aikinite – bismuthinite series // Can. Mineral. 1976. V. 14. No 1. P. 199-205.
4. Алиева Р.А., Байрамова С.Т., Алиев О.М. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{PbS-Cu}_2\text{S-La}_2\text{S}_3$ // Химические проблемы. 2008. № 3. С. 503-508.

БИОКОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЭНДОГЕННЫХ АНТИБИОТИКОВ

Болдина А.С.*, Голубева О.Ю.*, Дроздова И.А.*, Шамова О. В.***, Орлов Д. С.**, Пазина Т. Ю.**, Кокряков В. Н.**

*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199034 Санкт-Петербург, наб.Макарова,д.2

** Научно-исследовательский институт экспериментальной медицины СЗО РАМН, Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Академика Павлова, д. 12

Научный руководитель: к.х.н., в.н.с. Голубева О.Ю.

Коллоидное серебро является одним из наиболее интересных неорганических объектов с точки зрения применения его в медицине. Известно, что серебро в ионной форме и в виде коллоидных частиц обладает широким спектром противомикробного действия. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что серебро обладает несравненными преимуществами перед всеми существующими антимикробными и противовирусными средствами. Особый интерес для дальнейшего применения при разработке новых лекарственных препаратов вызывает серебро в виде наночастиц. Так было установлено, что биоцидный эффект наночастиц серебра существенно превосходит действие ионов серебра Ag^+ в этих же концентрациях.

В последнее время появляется все большее количество штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых к антибиотикам узкого действия и представляющих угрозу для жизни и здоровья людей. В связи с этим универсальные антимикробные свойства наночастиц серебра могут быть использованы для существенного повышения эффективности антисептических препаратов и лекарственных веществ.

Целью работы было получение комплексов неорганических наночастиц и природных антибиотических молекул с целью рассмотрения путей повышения эффективности биологического действия подобных комплексов по сравнению с исходными структурами.

В биомедицинской литературе под биоконъюгатами наночастиц обычно понимают структуру, состоящую из металлического ядра и адсорбированных или химически прикрепленных биомолекул. В каждом конкретном случае методика эффективной конъюгации определяется структурой и характеристиками используемых биомолекул и неорганических наночастиц, а оптимизация условий синтеза и соотношения исходных реагентов начинается с отбора оптимальной пробы.

В качестве биологической составляющей синтезируемых биоконъюгатов были выбраны антимикробные пептиды семейства бактенецинов, являющихся эндогенными антибиотиками. Для решения поставленных задач были отработаны условия синтеза конъюгатов, состоящих из биологических объектов (антимикробных пептидов С-Вас3.4) и наночастиц серебра.

Конъюгаты получали с помощью метода химического восстановления нитрата серебра в среде антимикробных пептидов. Пептиды в этом случае выступают в роли стабилизатора поверхности наночастиц. Полученные образцы были исследованы методом оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (рис.1-2).

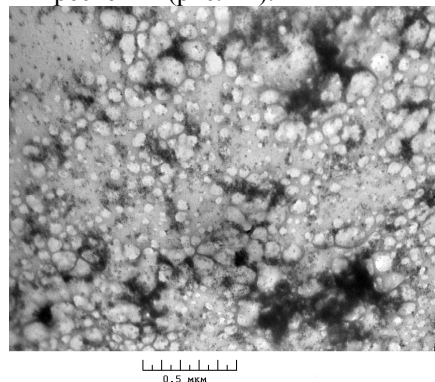


Рис. 1. Электронная микрофотография конъюгата наночастиц серебра и антимикробного пептида.

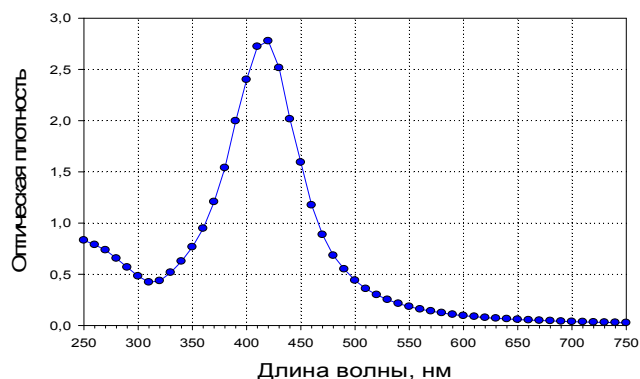


Рис. 2. Спектр поглощения конъюгата.

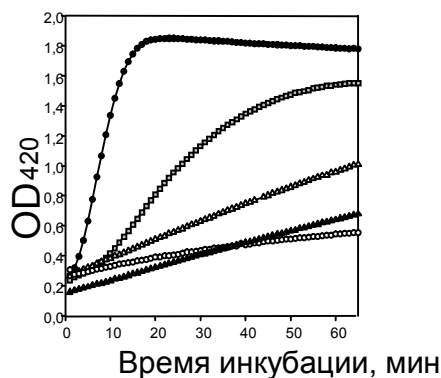


Рис. 3. Влияние биоконъюгатов на проницаемость цитоплазматической мембраны *Escherichia coli* ML35p.

• - протегрин, □ - С-Вас3.4, Δ - наночастицы серебра, о – конъюгаты, ▲ – контроль

Антимикробную активность образцов изучали методом серийных разведений в питательной среде (табл.1). Результаты представлены как разведения образца в 2 (1/2) и 4 (1/4) раза; причем за МИК принимали наибольшее разведение препарата, при котором наблюдалось ингибирование роста микроорганизмов.

Таблица 1. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) образца.

Название микроорганизма	МИК образцов конъюгатов наночастиц серебра с пептидом С-Вас3.4
<i>Escherichia coli</i> ML35p	1/2
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	1/2
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> клинический изолят, устойчивый к антибиотикам	1/2
<i>Staphylococcus aureus</i> SG511	1/4
<i>Listeria monocytogenes</i> EGD	1/2
<i>MRSA ATCC 33591</i>	1/2

Активность исследовали в отношении грамотрицательных бактерий – *Escherichia coli* ML35p, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, устойчивого к антибиотикам клинического изолята *Pseudomonas aeruginosa*; грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* SG511 и *Listeria monocytogenes* EGD. Полученные результаты показали, что синтезированный конъюгат наночастиц серебра с антимикробным пептидом обладает выраженной антимикробной активностью, в том числе, в отношении резистентного к традиционным антибиотикам штамма *Pseudomonas aeruginosa*, а также устойчивого к метициллину штамма *Staphylococcus aureus* (*MRSA ATCC 33591*).

С целью сопоставления механизмов антимикробного действия конъюгата с составляющими его пептидом и наночастицами серебра (рис. 3), была исследована их способность влиять на проницаемость наружной и цитоплазматической мембран *Escherichia coli* ML35p в сравнении с действием наночастиц серебра, не конъюгированных с пептидом С-Вас3.4, интактного пептида С-Вас3.4, и мембранолитического агента протегрина 1 (ПГ1.4 мкМ).

Таким образом установлено, что полученные в результате синтеза конъюгаты не влияют на барьерную функцию мембран и не вызывают роста проницаемости внутренней мембраны *Escherichia coli* ML35p. Следовательно, их антибиотический эффект отличается от действия пептида и с мембранолитическим действием не связан.

Поскольку разрушение мембран является основой токсического действия антимикробных пептидов, то конъюгацию пептидов с наночастицами серебра можно рассматривать как один из возможных путей оптимизации их действия. Полученные результаты показали, что синтезированные наноконъюгаты обладают свойствами, отличающимися от составляющих их наночастиц серебра и пептида. Следовательно, конъюгация биологических молекул и неорганических наночастиц может стать одним из путей получения соединений с новыми свойствами.

С помощью маркера дыхательной активности бактерий - ресазурина была проведена оценка антибиотического действия синтезированного конъюгата. Полученные данные позволяют заключить, что конъюгаты, в отличие от свободных наночастиц, способны эффективно подавлять рост микроорганизмов. Кроме того, одним из механизмов действия конъюгатов является ингибирование процессов клеточного дыхания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-12192 оф_и_м), и программы фундаментальных исследований Президиума РАН 21.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА РАМСДЕЛЛИТА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_2\text{O} - \text{X} - \text{TiO}_2$ ($\text{X} = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5$) И $\text{Li}_2\text{O} - \text{Y} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ($\text{Y} = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3$)

Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.

Институт химии силикатов РАН, ЛХСНН, 199034, наб. Макарова, д.2

Научный руководитель: Петров С.А.

Практический интерес к фазам со структурой типа рамселлита связан с возможностью их использования в качестве одномерных ионных проводников. Действительно, экспериментальные исследования показали, что электрические свойства литийсодержащих рамселлитовых фаз при умеренных температурах позволяют отнести некоторые из них к твердым ионным электролитам, однако практическое использование фаз со структурой типа рамселлита сильно осложняется их поведением при нагревании. Известные рамселлитовые фазы $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и LiFeSnO_4 при температурах 500-650°C претерпевают фазовый переход, сопровождающийся падением проводимости на несколько порядков [1-3].

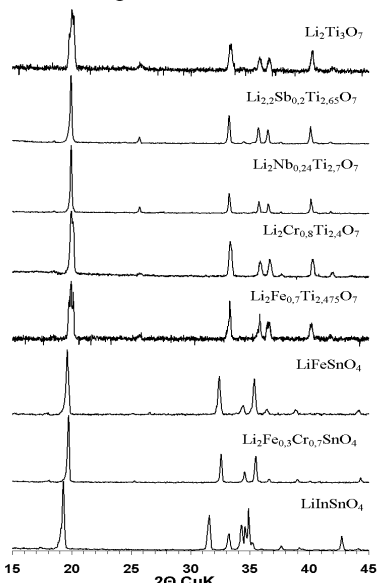


Рис.1 Дифрактограммы фаз со структурой рамселлита, кристаллизующиеся в изученных системах

Целью нашей работы являлось исследование концентрационных границ существования фаз со структурой типа рамселлита в указанных системах и изучение влияния изоморфных замещений, а также метода синтеза на термическую стабильность и электрофизические свойства рамселлитовых фаз.

Исходные смеси для синтеза готовились методом механического измельчения оксидов и карбонатов, а также, для некоторых составов, соосаждением из водных растворов солей и пиролизом цитратно-нитратных композиций. Синтез образцов осуществлялся твердофазным спеканием.

В изучаемых системах нами определены концентрационные области кристаллизации твердых растворов со структурой типа рамселлита: $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0.75x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.7$); $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0.75x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.8$); $\text{Li}_{2.2}\text{Sb}_x\text{Ti}_{2.95-1.25x}\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.24$), $\text{Li}_2\text{Nb}_x\text{Ti}_{3-1.25x}\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.36$), $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SnO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.7$), $\text{LiFe}_{1-x}\text{In}_x\text{SnO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) (рис.1).

Методами отжига и закалки и измерения электропроводности изучены термические и электрические свойства полученных фаз в интервале температур 100-1000°C.

В результате проведенных исследований показано (рис.2), что при изоморфном замещении титана в $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ на железо фазовое превращение происходит при температуре около 550°C, а на ниобий в интервале температур 700-730°C. В системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$, превращения $\text{R} \rightarrow \text{H}$ не наблюдается. Величина проводимости всех изученных твердых растворов в системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{X} - \text{TiO}_2$ составляет $\sigma \approx 10^{-1.5}$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$)⁻¹ при 500°C, но только в составах $\text{Li}_2\text{Ti}_{3-0.75x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ она сохраняется при многократном динамичном нагреве до 1000°C.

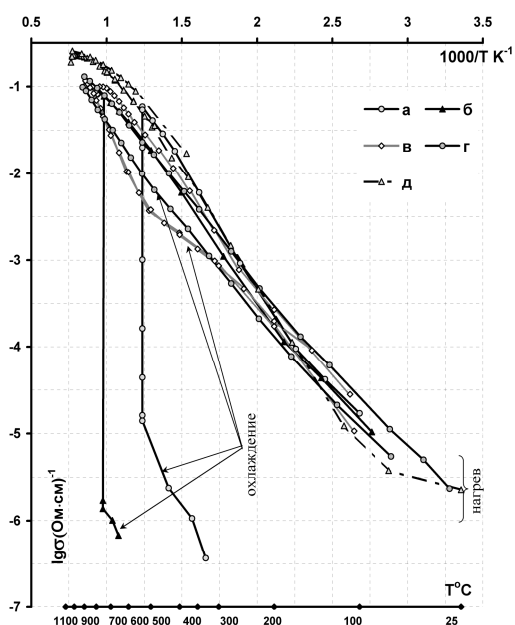


Рис.2 Температурные зависимости электропроводности рамселлитовых фаз состава: а - $\text{Li}_{1.89}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{2.84}\text{O}_7$, б - $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$, в - $\text{Li}_{1.89}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{2.84}\text{O}_7$ (синтезирован по зольгель методике), г - $\text{Li}_{2.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Ti}_{2.65}\text{O}_7$, д - $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{2.4}\text{O}_7$

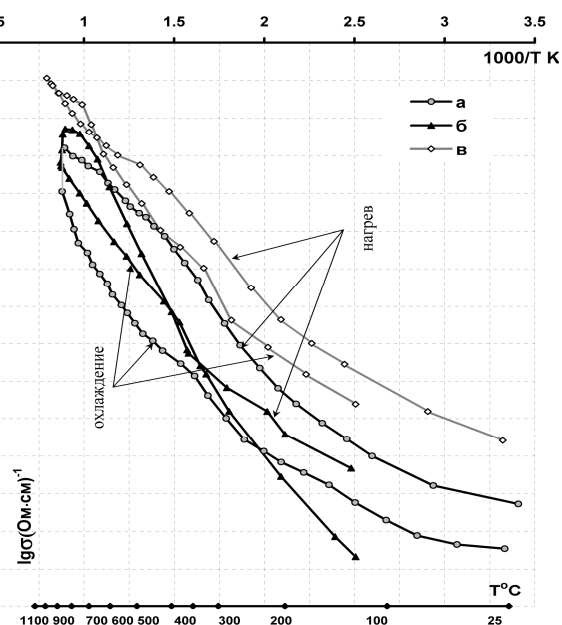


Рис.3 Температурные зависимости электропроводности рамселлитовых фаз составов: а - LiFeSnO_4 , б - $\text{LiCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnO}_4$, в - LiInSnO_4

В системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{Y} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ($\text{Me}=\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3$) температура фазового перехода $\text{R} \rightarrow \text{H}$ постепенно повышается при увеличении содержания хрома и для состава $\text{LiFe}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{SnO}_4$ составляет 850°C , а в твердых растворах содержащих индий данное превращение не реализуется (рис.3). Проводимость рамселлитов $\text{LiFe}_{1-x}\text{In}_x\text{SnO}_4$ возрастает с повышением x и для состава LiInSnO_4 достигает $\sigma \approx 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при 500°C .

Показано, что использование методов растворной химии при синтезе рамселлитовых фаз в исследованных системах не оказывает существенного влияния на концентрационные границы их существования электропроводности.

Список литературы:

1. Boyce J.B., Mikkelsen J.C., JR. Anisotropic conductivity in a channel structured superionic conductors: $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // Solid State Communications. 1979. V.31, №10. P. 741-745.
2. Колотыркин В.И., Метлин Ю.Г., Третьяков Ю.Д. Титанат лития со структурой рамселлита как катион проводящий ионный проводник в обратных гальванических цепях // Вестник МГУ. Химия. 1978. Т.19, №5. С.595-599.
3. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Филатов С.Л., Сазеев И.Ю., Костырева Т.Г. Влияние химического состава фаз типа рамселлита, кристаллизующихся в системе $\text{LiFeO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ на их структуру, электрические свойства и фазовые превращения при нагревании // ЖПХ. 1992. Т.65, вып.1. С.16-22.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ГРАФИТЕ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si} - \text{ZrB}_2 - \text{B}$

Васильева И.А.

Лаборатория кремнеорганических соединений и материалов ИХС РАН

Научные руководители: д.х.н. Баньковская И.Б., н.с. Коловертнов Д.В.

Графит, будучи перспективным высокотемпературным материалом, для работы в окислительных средах нуждается в защитных покрытиях.

Нами разрабатывается направление формирования композиционных защитных покрытий, не требующее использования сложного и дорогостоящего оборудования. Материал покрытия формируется на воздухе за счёт реакционного синтеза стекломатрицы, капсулирующей исходные компоненты и тормозящей диффузию кислорода внутрь образца [1].

Целью работы являлось высокотемпературное реакционное формирование на воздухе жаростойкого покрытия на основе композиции $\text{Si} - \text{ZrB}_2 - \text{B}$. В качестве исходных компонентов были использованы порошки борид циркония и кремния с величиной частиц не более $63 \mu\text{м}$ и рентгеноаморфный порошок бора. В таблице 1 приведён исходный состав смесей.

При исследовании кинетики, фазового состава, режима нагревания использованы дифференциально-термический, термогравиметрический и рентгенофазовый методы анализа.

Из данных дифференциально-термического анализа следует, что окисление диборида циркония начинается уже при 640°C , кремния - при 400°C , а бора - при 568°C .

Таблица 1. Составы исследуемых образцов, масс. %

№	Si	ZrB_2	B
1	70	-	30
2	70	30	-
3	70	20	10

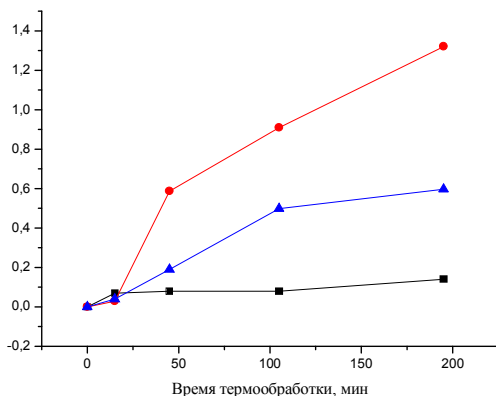


Рис.1 Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями составов 1-3 при 1000°C .

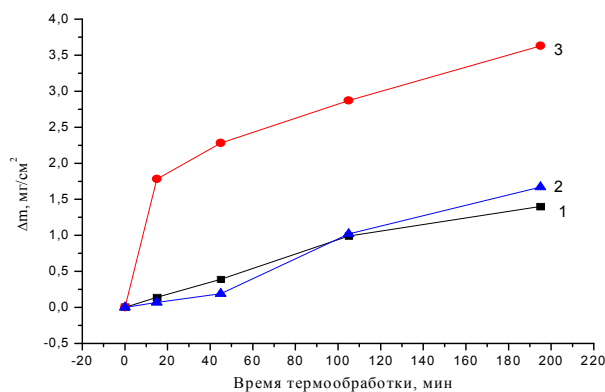


Рис. 2 Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями составов 1-3 при 1300°C (после предварительной термообработки при 1000°C в течение 200 мин).

Защитные покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений синтезированы в воздушной среде с использованием шликерно-обжигового метода. Температурно-временной интервал исследований составлял 1000-1300 °С, 30-360 мин. Полученные покрытия были чёрного цвета с блеском беспористые. О плотном прилегании покрытий к подложке свидетельствует фотография скола образцов графита с покрытиями (рис. 1).

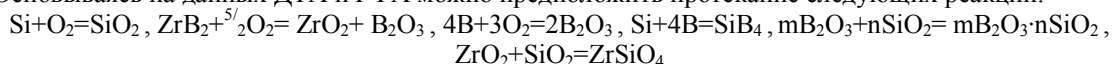
Фазовый состав поверхности покрытий после термообработки представлен в таблице 2.

Таблица 2. Кристаллические фазы на поверхности покрытий на графите после формирования по режиму от 1000°C до 1300 °С со скоростью 10 °С/мин +1300 °С 15 мин и дальнейшей термообработки при 1300°C в течение 195 минут

Номер состава	Кристаллические фазы после термообработки			
1	-	-	SiB ₄	α-кристобалит
2	ZrSiO ₄	ZrO ₂ -	-	α-кристобалит
3	ZrSiO ₄	*(ZrO ₂ , ZrB ₂)	SiB ₄	α-кристобалит

*-неидентифицированная фаза

Основываясь на данных ДТА и РФА можно предположить протекание следующих реакций:



Исследование кинетики окисления образцов графита с покрытиями оптимального состава показало отсутствие выгорания графита, как при 1000 °С, так и при 1300 °С в течение 6 часов (рис. 3 и 4) В процессе формирования происходит ряд параллельных и последовательных химических реакций, приводящих к образованию стеклообразующего расплава, капсулирующего как исходные вещества, так и продукты реакций.

Как видно из рисунков 1 и 2, все исследованные покрытия защищают графит от выгорания благодаря образованию беспористого стеклокерамического поверхностного слоя.

Работа выполнена при поддержке гранта программы ОХНМ РАН, 2009-2010.

Список литературы

1. Баньковская И.Б., Сёмов М.П., Лапшин А.Е., Костырева Т.Г. Нанотехнология капсулирования боридов циркония при формировании жаростойких покрытий // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. С. 581 – 588.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

Ge – Sb – S(Se) – I

Вельмузов А.П.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых РАН, Н.Новгород, Тропинина, 49

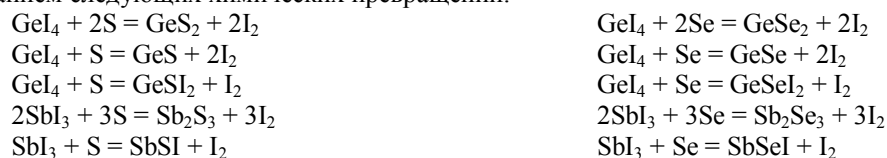
Научный руководитель: Чурбанов М.Ф.

Стекла на основе халькогенидов и халькоидидов германия – перспективные оптические материалы оптоэлектронной техники и инфракрасной оптики. Они обладают широкой областью прозрачности, высоким уровнем пропускания в среднем ИК-диапазоне, низкой склонностью к кристаллизации, хорошими нелинейными оптическими свойствами.

Традиционно халькогенидные стекла получают плавлением простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим охлаждением расплава до стеклообразного состояния [1]. Максимальные температуры синтеза составляют 800 – 950°C, а его продолжительность варьируется от нескольких часов до суток в зависимости от массы и состава стекла. Длительное пребывание расплава при повышенных температурах способствует поступлению в него примесей из материала аппаратуры, что ухудшает целевые свойства этих материалов и ограничивает их применение в инфракрасной оптике. В связи с этим актуальной исследовательской задачей является разработка методов получения халькогенидных стекол при пониженных температурах.

В данной работе рассматривается способ получения высокочистых стекол систем Ge – Sb – S(Se) – I из йодида германия (IV), йодида сурьмы (III) и халькогенов путем совместного плавления реагентов и контролируемого удаления йода.

Процесс формирования стеклообразующего расплава в системах GeI₄ - SbI₃ - S(Se) сопровождается протеканием следующих химических превращений:



Удаление йода из расплава осуществляется путем его конденсации в холодной части реактора, что способствует смещению равновесий в сторону образования стеклообразующих соединений.

Для получения стекол использовали йодид германия (IV) марки «ч», йодид сурьмы марки «ultra dry», серу марки «ос.ч 17 – 4» и селен «ос.ч 22 – 4, дополнительно очищенные двукратной дистилляцией. Синтез проводился в реакторе из кварцевого стекла в атмосфере аргона марки «свч» и в вакууме. Максимальные

температуры синтеза составили 500 – 650°C. Закалка стекол осуществлялась на воздухе.

Полученные образцы были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенной с термогравиметрическим анализом (ТГА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), лазерной масс-спектрометрии (ЛМС).

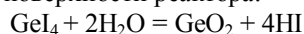
В таблице 1 представлены составы полученных образцов, установленные методом РСМА и соответствующие им температуры стеклования (T_g^+) и температуры убыли массы образца на 1 масс. % (T_w), найденные методом ДСК совмещенным с ТГА (скорость нагрева 10 град/мин). Из таблицы видно, что с увеличением содержания йода T_g^+ и T_w уменьшаются, что, по-видимому, связано с легкоплавкостью и летучестью молекулярного йода и его соединений с компонентами стекла.

Таблица 1. Состав и температуры T_g^+ и T_w стекол.

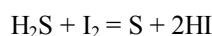
Образец	Состав, ат%				T_g^+ , °C	T_w , °C
	Ge	Sb	S(Se)	I		
GeSbSI - 1	24,7	7,9	60,6	6,9	259	420
GeSbSI - 2	21,5	9,2	64,1	5,3	271	475
GeSbSI - 3	22,4	7,5	61,1	8,9	251	388
GeSbSI - 4	20,8	7,9	60,2	11,1	232	>350
GeSbSeI - 1	21,4	8,9	53,8	15,8	178	390
GeSbSeI - 2	21,4	9,4	57,8	11,4	192	>400
GeSbSeI - 3	20,9	9,2	57,8	12,1	188	>400
GeSeI - 1	18,9	-	76,5	4,6	135	>450

Для установления структурных конфигураций, образующих сетку стекла, образцы были проанализированы методом СКР. Результаты анализа представлены на рисунке 1. Идентификация полос проводилась с использованием литературных данных о спектрах КР стекол тройных систем [2, 3]. Полосы вблизи 305 см^{-1} , 336 см^{-1} , 375 см^{-1} и 415 см^{-1} соответствуют E колебаниям пирамид $\text{SbS}_{3/2}$, A_1 колебаниям тетраэдров $\text{GeS}_{4/2}$, F_2 колебаниям двойных тетраэдров $\text{Ge}_2\text{S}_4\text{S}_{2/2}$ и колебаниям двух тетраэдров связанных через мостиковую серу $\text{S}_3\text{Ge} - \text{S} - \text{GeS}_3$. Полосы в интервале 180 – 240 см^{-1} соответствуют колебаниям смешанных тетраэдров $\text{GeS}_x\text{I}_{4-x}$. Суперпозиция полос с максимумом вблизи 480 см^{-1} отвечает полносимметричным колебаниям колец S_8 и цепочек $-(\text{S} - \text{S})_n-$. В спектрах КР стекол системы Ge – Sb – Se – I полосы от подобных структурных конфигураций смещены в низкочастотную область, за счет большей атомарной массы селена по сравнению с серой.

Поскольку исследуемые материалы предназначены для использования в инфракрасной оптике, особый интерес представляют спектры пропускания полученных образцов (рис.2). Стекла составов $\text{Ge}_{20,8}\text{Sb}_{7,9}\text{S}_{60,2}\text{I}_{11,1}$ и $\text{Ge}_{21,4}\text{Sb}_{9,4}\text{Se}_{57,8}\text{I}_{11,4}$ получены в атмосфере аргона, стекло $\text{Ge}_{20,9}\text{Sb}_{9,2}\text{Se}_{57,8}\text{I}_{12,1}$ – в вакуумированном реакторе. В спектрах проявляются полосы от кислородсодержащих примесей (CO_2 , COS , связь Ge – O). Присутствие примеси оксида германия, по-видимому, обусловлено частичным гидролизом тетраиодида германия при взаимодействии с влагой, адсорбированной на поверхности реактора:



Низкое содержание водорода в стеклах в виде групп S – H и Se – H (оценочная концентрация $3 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ соответственно) может быть следствием геттерирующего эффекта йода, который частично связывает водород по реакции:



и удаляет его из системы.

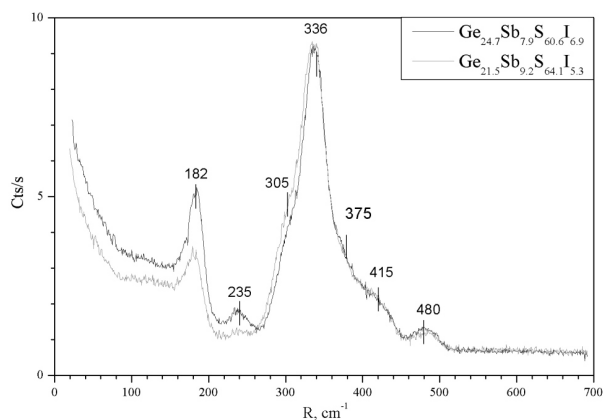


Рис.1. Спектры КР образцов стекол системы Ge - Sb - S - I.

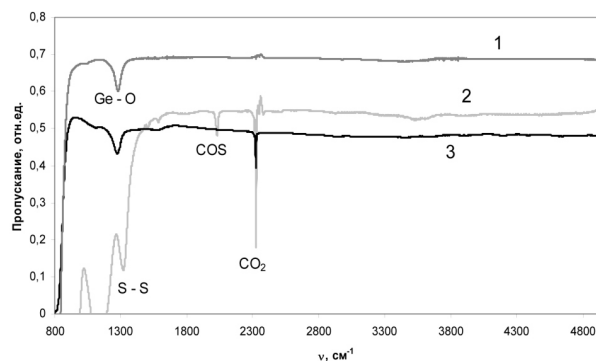


Рис.2. Спектры пропускания стекол: 1 – $\text{Ge}_{20,9}\text{Sb}_{9,2}\text{Se}_{57,8}\text{I}_{12,1}$ ($d=5,5$ мм); 2 – $\text{Ge}_{20,8}\text{Sb}_{7,9}\text{S}_{60,2}\text{I}_{11,1}$ ($d=19,1$ мм); 3 – $\text{Ge}_{21,4}\text{Sb}_{9,4}\text{Se}_{57,8}\text{I}_{11,4}$ ($d=7,4$ мм).

Согласно результатам ЛМС содержание примеси кремния в полученных образцах находится на уровне 1.8 ppm wt, железа – 0,3 ppm wt, калия и кальция – 0,5 ppm wt, брома 9 ppm wt, содержание остальных примесей

ниже пределов обнаружения

Таким образом, показана возможность получения германийсодержащих халькогенидных стекол через йодиды р-элементов при температурах на 200 – 300°C ниже температур синтеза из простых веществ. Полученные образцы обладают хорошим пропусканием в области 2 – 10 мкм и могут быть использованы для изготовления волоконных световодов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХВВ РАН Ширяеву В.С., Ширяеву А.В., Шапошникову Р.М., а так же доценту кафедры неорганической химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского Сибиркину А.А. за полезные консультации и помощь при проведении экспериментов.

Список литературы

1. Виноградова, Г.З. Стеклообразование и фазовые превращения в халькогенидных системах // М. –1984. – С.174
2. Petit, L. Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system / L. Petit, N.Carlie, F.Adamietz, M. Couzi, V. Rodrigues, K.C.Richardson// Mat. Chem. and Phys.- 2006. V. 97. – P. 64 – 70
3. Guo, H. Raman spectroscopic analysis of GeS₂ – Ga₂S₃ – PbI₂ chalcogenide glasses/ H.Guo, H. Tao, Y. Zhai, S.Mao, X.Zhao// Spectrochimica Acta Part A. – 2007. – Vol. 67.- P. 1351 – 1356

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ИХ НАБУХАНИЕ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Веснеболоцкая С.А., Бельникевич Н.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН

Большой пр. 31, 199004 Санкт-Петербург, Россия

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, проф. Г.К.Ельашевич

Полимерные полиэлектролитные гидрогели на основе химически сшитых акриловой метакриловой кислот представляют большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения, в частности, для разработки новых носителей лекарственных препаратов с пролонгированным действием. Известно, что скорость высвобождения лекарств из таких систем зависит не только от химического строения, плотности заряда и степени сшивки гидрогеля, которые определяются условиями синтеза и структурой гидрогелей, но и рН и ионной силы окружающей среды. Целью данной работы являлось изучения влияния типа иницирующей системы на свойства полученных при синтезе гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК). Химически сшитые гидрогели были синтезированы методом радикальной сополимеризации мономеров акриловой кислоты (АК) с использованием сшивающих агентов, содержащих две или больше непердельных групп. В качестве сшивающего агента использовали N,N'- метилбисакриламид (МБАА). Гидрогели ПАК были синтезированы с использованием двух различных по своей химической природе инициаторов: стандартного инициатора - редокс-системы персульфат аммония (ПСА) – тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) (ПАК I) и впервые примененной нами при синтезе ПАК иницирующей системы персульфат аммония - сульфит натрия – соль Мора (ПАК II). В обоих случаях отношение мономер – инициатор составляло 1000 – 1. Сшивающий агент, МБАА, использовали в мольном отношении к мономеру (АК) как 1:300. Было исследовано влияние типа инициатора на кинетику гелеобразования в широком диапазоне концентраций АК, а также на структуру и набухание сшитой ПАК в средах с различными рН.

Равновесная степень набухания в воде, в кислых (HCl) и щелочных (NaOH) водных растворах измерялась гравиметрически и рассчитывалась как Q_p (г/г) = M_p/M_0 , где M_p и M_0 – масса набухшего и сухого геля, соответственно. Для измерения рН растворов использовали рН-метр АНИОН-410В.

На рис. 1 представлены зависимости равновесной степени набухания ПАК-гелей от концентрации АК при синтезе. Было установлено, что наблюдаются общие закономерности поведения при набухании образцов в воде и растворах низкомолекулярных электролитов для обоих типов гелей. При больших концентрациях АК образцы имеют наибольшую плотность сшивки и соответственно самые низкие степени набухания. При уменьшении концентрации АК до значений 15 % масс. степени набухания медленно увеличиваются, при более низких концентрациях наблюдается резкий рост Q_p , в особенности для ПАК II. При набухании в воде гели, синтезированные при концентрациях ниже 10 %, теряют упругость и геометрическую форму. В то же время для образцов гидрогелей, полученных при концентрации АК ≥ 10%, разрушения при набухании не наблюдается. Однако, гель ПАК I разрушается уже при $Q_p = 930$ г/г, в то время как гель ПАК II при таких величинах Q_p еще сохраняет упругость, а разрушается только при Q_p , большем 3000 г/г, что свидетельствует о значительной разнице в структуре образующихся при синтезе сеток.

На рис.1 видно, что равновесные степени набухания для ПАК II выше, чем для ПАК I, причем, как показали кривые кинетики набухания, достигаются они за меньшие промежутки времени - 15 минут и 3 часа, соответственно. Сополимеризация ПАК II идет быстрее, чем ПАК I благодаря тому, что у иницирующей системы ПСА-сульфит натрия-соль Мора эффективность иницирования выше, чем у системы ПСА-ТМЭДА, что связано с различной реакционной способностью непердельных групп мономера и сшивающего агента. Высокая активность иницирующей системы может приводить к образованию областей, в которых полимеризация приобретает автокаталитический характер вследствие локального разогрева и, как следствие к нарушению регулярности структуры, в результате чего эффективная степень сшивки для ПАК II оказывается ниже (и соответственно степень набухания выше), чем для ПАК I.

Кинетические кривые набухания гидрогелей ПАК I и ПАК II носят аналогичный характер. Было

проанализировано поведение гидрогелей, синтезированных при концентрации мономера (АК) 25% (ПАК I-25 и ПАК II-25). На рис. 2, 3 представлены кинетические кривые для гидрогелей ПАК II-25 при набухании в средах различной кислотности. Как видно на рисунках, значения равновесных степеней набухания в средах с разными рН различаются весьма существенно, и эти изменения тем заметнее, чем больше рН раствора.

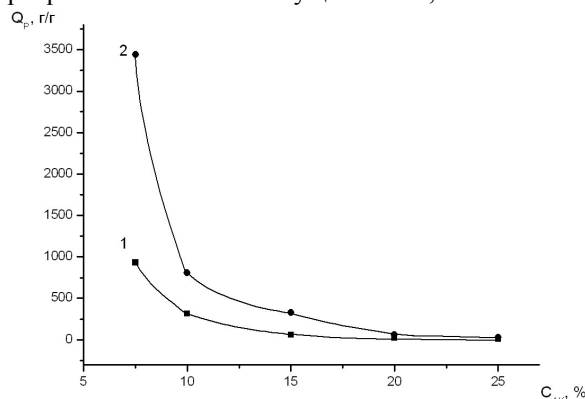


Рис. 1. Зависимости равновесных степеней набухания в воде гидрогелей ПАК I (1) и ПАК II (2) от концентрации АК (C_{AK}) при синтезе.

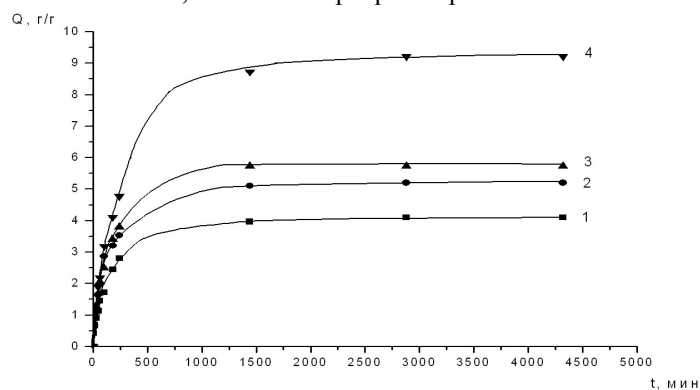


Рис. 2. Кинетика набухания гидрогелей ПАК II-25 в кислых средах с рН 0.3 (1); 1.1 (2); 2.1 (3) и 3.1 (4).

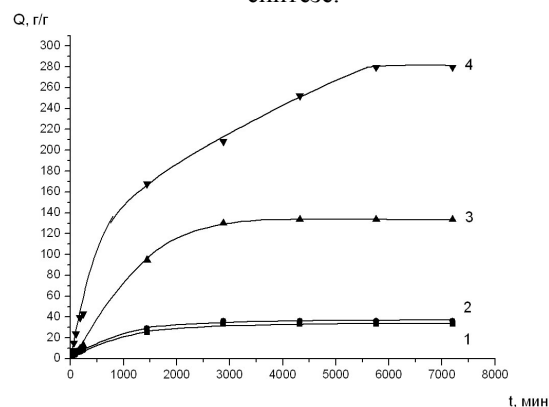


Рис. 3. Кинетика набухания гидрогелей ПАК II-25 в воде рН 6.6 (1) и в щелочных средах с рН 8.6 (2); 10.7 (3) и 11.5 (4).

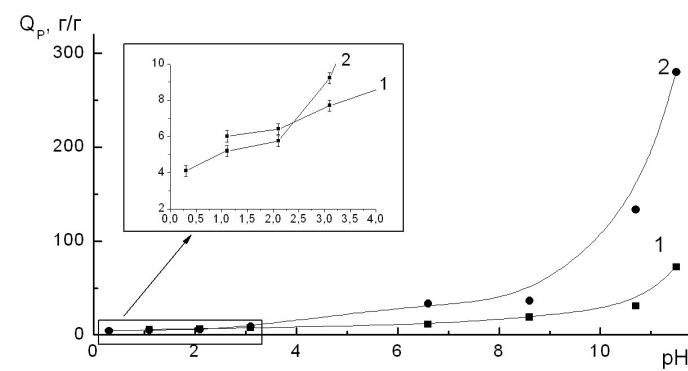


Рис. 4. Зависимости равновесных степеней набухания от рН среды для гидрогелей ПАК I-25 (1) и ПАК II-25 (2).

На рис.4 представлены зависимости равновесной степени набухания для гидрогелей ПАК I-25 и ПАК II-25 от рН среды. Как видно на рисунке, величина Q_p возрастает при увеличении рН и достигает максимального значения при рН=11.5 как для геля ПАК I-25, так и для ПАК II-25. Для всех образцов ПАК II-25 величины Q_p при набухании в средах с рН > 4 превосходят таковые для ПАК I-25.

В сильнощелочных средах происходит замещение ионов H^+ на Na^+ . Образующаяся натриевая соль - значительно более сильный полиэлектролит, чем ПАК. ПАК- Na полностью диссоциирует в водном растворе, в результате чего величина Q_p в этом случае имеет на порядок большие значения, чем для ПАК.

Однако, ПАК I-25 (рис.4, кривая 1) в кислых средах, где полностью подавлен полиэлектролитный эффект, набухает несколько сильнее, чем ПАК II-25 (кривая 2), следовательно в этих средах ПАК I-25 имеет более низкую эффективную степень сшивки. Поскольку природа полимера во всех образцах одинакова, то различия в величине их равновесного набухания в одинаковых растворителях могут быть обусловлены только разницей в топологии сеток, а именно различной степенью сшивки и регулярностью структуры гелей, синтезированных с использованием разных инициаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-03-00177 и 10-03-00421).

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРАТОВ СЕМЕЙСТВА $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$

Волков С. Н.¹, Филатов С. К.², Бубнова Р. С.¹, Уголков В. Л.¹, Светлякова Т. Н.³, Кох А. Е.³

¹ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный университет, каф. кристаллографии

³ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

E-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Методами высокотемпературной порошковой рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии изучено термическое поведение боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$, пр. гр.

R-3, в диапазоне температур от комнатной до 1300 °С. По данным терморентгенографии построены кривые теплового изменения параметров элементарной ячейки этих соединений (рис. 1). Рассчитанные значения средних по структуре коэффициентов теплового расширения для двух соединений близки собой при всех температурах эксперимента; в комнатных условиях они равны $\langle\alpha_v\rangle=38$ для $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $39 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$. Сравнивая эти значения с усредненными по боратам натрия ($\langle\alpha_v\rangle=50$), бария ($\langle\alpha_v\rangle=32$) и трехвалентных металлов на примере Bi^{3+} ($\langle\alpha_v\rangle=32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [3], видим, что усредненное для этих трех групп значение $\langle\alpha_v\rangle=40 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ совпадает с расширением изучаемых боратов.

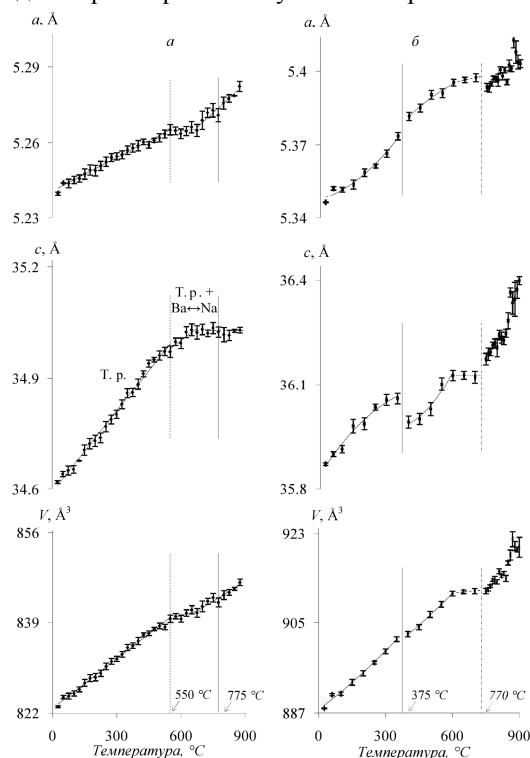


Рис. 1. Кривые теплового изменения параметров элементарной ячейки $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ (а) и $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ (б). Вертикальные линии соответствуют температурам изменения рентгеновских рефлексов hkl (см. текст). Т. – термическое расширение, $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$ – автоизоморфное замещение.

При $775 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sc) и $375 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Y) происходит полиморфный переход второго рода с двукратным сокращением элементарной ячейки; это установлено по исчезновению рентгеновских рефлексов hkl с нечетным l . Очень вероятно, что этот полиморфизм обусловлен процессами порядок–беспорядок в расположении атомов Ba и Na; взаимные перескоки этих атомов (автоизоморфизм) происходят благодаря благоприятному для этого контакту по общей грани ($3.0 \times 3.4 \text{ \AA}$) топологически идентичных полиэдров BaO_9 и NaO_9 (см. рис. 2). Начало их разупорядочения установлено по ослаблению рентгеновских рефлексов hkl с нечетными l . Новые полиморфные модификации $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Ba}_y\text{Na}_{1-y})\text{RE}(\text{BO}_3)_2$, где x меняется от 0 при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ до 0.5 при $770 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{RE} = \text{Sc}$ и от 0 при $t < 20 \text{ }^\circ\text{C}$ до 0.5 при $375 \text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{RE} = \text{Y}$ являются твердыми растворами с разупорядоченным распределением атомов Ba и Na в их объединенной системе позиций.

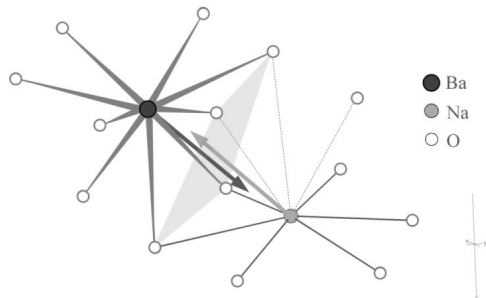


Рис. 2. Сочленение бариевого BaO_9 и натриевого NaO_9 полиэдров по общей грани ($3.0 \times 3.4 \text{ \AA}$) в $\text{BaNaRE}(\text{BO}_3)_2$, $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$.

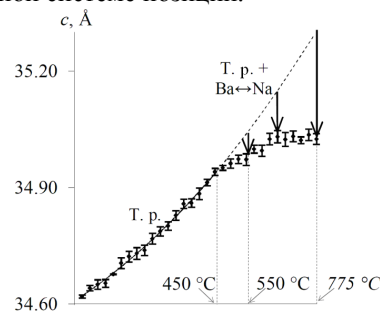


Рис. 3. Тепловое расширение (Т. п.) $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ вдоль оси c . Величина стрелок демонстрирует вклад ионного обмена $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$ в термическое поведение

Процессы разупорядочения Ba и Na вносят существенный вклад в термическое поведение этих боратов; для соединения $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ анализ кривых теплового расширения позволяет количественно оценить вклад разупорядочения Ba и Na в тепловое расширение твердых растворов (рис. 3). Выше $450 \text{ }^\circ\text{C}$ экспериментальная кривая теплового расширения начинает заметно отклоняться от полиномиальной кривой второго рода, описывающей тепловое расширение до этой температуры. Разница между этими кривыми (показана стрелками) может быть использована для оценки вклада процессов разупорядочения Ba и Na в тепловое расширение этих соединений.

При 819 °С (Sc) и 770 °С (Y) начинается твердофазное разложение исследуемых боратов с выделением RE_2O_3 , $RE = Sc, Y$; перед началом этого процесса отмечается почти полное прекращение расширения вдоль оси c .

Список литературы

1. Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A., Kononova G., Svetlyakova T., Kokh K., Drebuschak T. Synthesis and crystal structure of new layered $BaNaSc(BO_3)_2$ and $BaNaY(BO_3)_2$ orthoborates // *JSSC*. 2010. Vol. 183. N. 5. P. 1200–1204.
2. Белоусов Р.И., Филатов С.К. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // *Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33, № 3. С. 377–382.
3. Бубнова Р.С., Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов*. СПб.: Наука, 2008. 760 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В МАГНИТНЫХ ЦЕПЯХ ВТСП ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН

Волков Д.А.

Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, Санкт - Петербург, Россия

Аннотация: Представлены результаты исследования магнитных и теплофизических характеристик магнитопроводов и постоянных магнитов для ВТСП электрических машин.

В настоящее время магнитопроводы, намотанные из аморфной ленты представляют интерес для производства ВТСП электрических машин (генераторов, двигателей, трансформаторов). Были созданы и испытаны цилиндрические магнитопроводы для ВТСП и криогенных (высокочистый алюминий) электрических машин, намотанные из двух типов аморфной ленты 5БДСР и 2НСР. Исследуемые магнитопроводы представлены на Рис. 1.

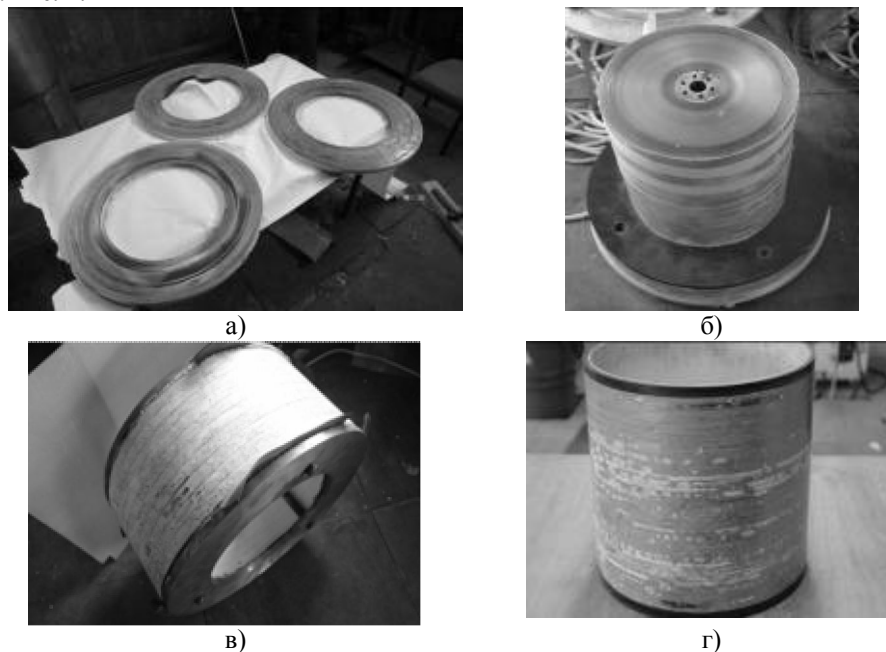


Рис. 1 Образцы магнитопроводов, выполненных из аморфного сплава: для ВТСП двигателя (а), для ВТСП трансформатора (б), для ВТСП генератора (в), для криогенного генератора (г)

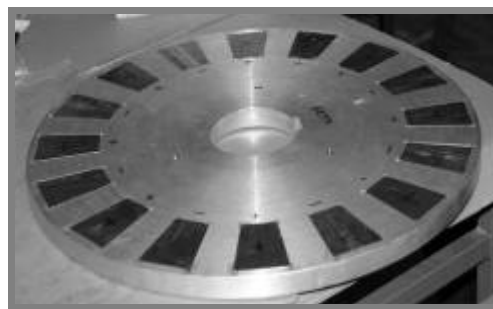


Рис 2 Изменение магнитной индукции редко земельных магнитов Nd-Fe-B при 77 К (а) и ротор дискового типа синхронного двигателя с постоянными магнитами (б)

Магнитопроводы представленные на Рис. 1 (а-в) были отожжены и охлаждены в переменном магнитном поле. Магнитопровод представленный на Рис. 1 (г) не был отожжен.

Полученные кривые намагничивания и удельных потерь позволяют сравнить влияние отжига и криогенных температур на свойства лент из аморфной стали.

Были оценены процессы охлаждения магнитопроводов для различных устройств, учитывая анизотропию удельной теплопроводности цилиндрических магнитопроводов из аморфной ленты в осевом и радиальном направлениях.

Были проведены исследования магнитных свойств редкоземельных магнитов из Nd-F-B при их захлаживании до 77 К. Изменение магнитной индукции от температуры показывает очевидный максимум в пределах температуры от 300 до 77 К (рис. 2, а) относящийся к точке Кюри для данного типа магнитов и показывает, что предпочтительнее применять их не в среде жидкого азота, а в парах азота, при соответствующей системе охлаждения. На рис. 2, б показан дисковый ротор синхронного двигателя с постоянными магнитами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВКОВЫХ СЛОЕВ НИКЕЛЯ НА ПОДЛОЖКАХ POR- Al_2O_3

Воронцова Н.В., Соколова Е.Н.

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»
г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д.5

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м.н. Мошников Вячеслав Алексеевич

С интенсивным развитием науки в последние десятилетия и стремительно ворвавшимся в научную лексику термином «нано», магнетизм наноразмерных объектов оказался едва ли не самой «горячей» наряду с фуллеренами и углеродными нанотрубками темой в научных журналах. Магнитные наноматериалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. При размерах от нескольких до десятков нанометров подавляющее число магнитных материалов в виде наночастиц проявляют особое, характерное для них магнитное поведение – суперпарамагнетизм. Все это объясняет большой интерес специалистов различного профиля к таким системам. Особое внимание уделяется созданию анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу, предотвращающую агрегацию наночастиц, а также позволяющую избежать их магнитно-дипольного взаимодействия [1].

Пористый оксид алюминия - один из перспективных материалов для создания наноструктур на основе самоформирования. Одним из методов формирования пористого Al_2O_3 является метод электрохимического травления. При изменении технологических условий процесса анодирования, удается получить структуры с различными требуемыми параметрами: диаметром и глубиной пор, расстоянием между порами и др. Наибольший практический интерес представляют материалы с упорядоченной структурой пор. Пленки пористого оксида алюминия диамагнитны и обладают химической инертностью по отношению к большинству материалов, что делает возможным их использование в качестве матрицы для синтеза различных нанокompозитов, а также в качестве подложек для формирования углеродных наноматериалов [2].

Одним из методов формирования островковых слоев никеля является электрохимическое катодное осаждение. Данный метод является одним из наиболее гибких и экономически эффективных технологических процессов. В его основе лежит использование локализации электрохимического процесса осаждения в донной части поры [3]. Основными параметрами катодного процесса, определяющими структуру и свойства катодных покрытий, являются плотность тока, напряжение, температура, длительность, условия перемешивания и состав раствора.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение технологии формирования островковых слоев никеля на подложках пор- Al_2O_3 и диагностика полученных структур методом низковольтной растровой электронной микроскопии.

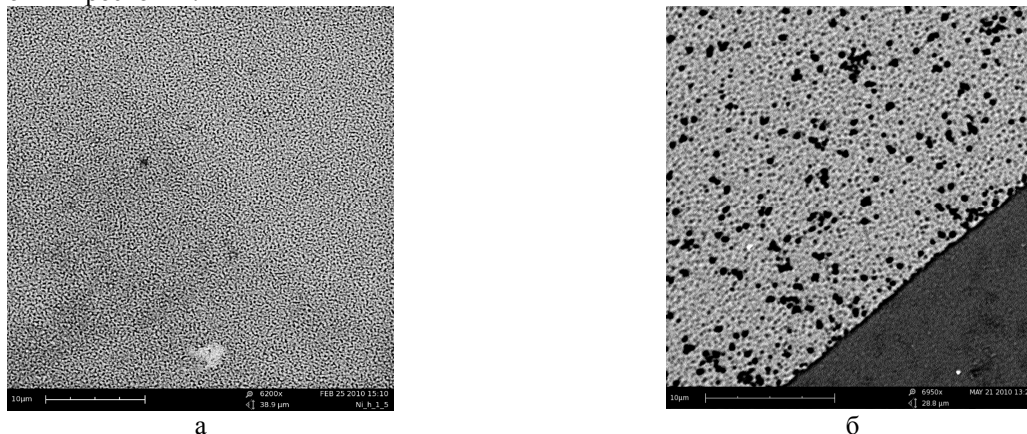


Рис. 1. РЭМ изображения слоев осажденного Ni а) на подложку Al/Si и б) на подложку пор- Al_2O_3 /Si

В работе представлены результаты исследования и оптимизации процесса осаждения никеля на подложку пористого оксида алюминия (Al_2O_3). При этом в отличие, например, от пленок мезопористого диоксида кремния, магнитные наночастицы располагаются в матрице Al_2O_3 не параллельно, а перпендикулярно к поверхности подложки. Становится возможным контролировать количество осажденного металла, варьировать длину получаемых частиц, а также их ориентацию относительно подложки.

Предварительно были получены слои пористого анодного оксида алюминия на кремниевой подложке. В качестве электролита был использован 10% раствор фосфорной кислоты. Анодирование проводилось при напряжении 70 - 100 В и температуре 10 - 20 °С.

Формирование никелевых структур на подложке осуществлялось методом катодного электрохимического осаждения в электростатическом режиме. В качестве электролита был использован раствор на основе соли шестиводного хлорида никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). В работе было изучено влияние тока осаждения, концентрации раствора электролита и типа подложки на характер осаждения.

Исследование полученных образцов показало, что, чем меньше концентрация электролита, тем однороднее структура осажденного никеля на подложке. Замечено что, увеличение тока осаждения никеля ведет к растрескиванию и, как следствие, неоднородности и хрупкости слоя. Была выявлена тенденция улучшения качества слоя, с уменьшением тока. Для исследования влияния типа подложки были использованы слои Al/Si и пор- Al_2O_3 /Si (рис. 1).

Исследования показали, что равномерные слои можно получать на различных подложках, но значения осажденных частиц будут отличаться, так как процесс зародышеобразования быстрее будет происходить на дефектных участках. Из рис. 1а, видно, что поверхность образцов после осаждения Ni остается достаточно равномерной и визуальное ее изменение можно заметить только под определенным углом зрения. В случае, если подложка пористая (рис. 1б) никель осаждается в области, где поры более мелкие, то есть равномерно заполняет поверхность.

Анализ полученных структур осуществлялся методами оптической и зондовой микроскопии. Однако, основным методом исследования полученных образцов являлся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ проводился с помощью малогабаритного растрового электронного микроскопа Phenom фирмы FEI. Изображения получены в режиме регистрации обратно рассеянных электронов. Существует трудность в исследовании диэлектрических образцов методом РЭМ, поскольку заряд, накапливаясь на образце, ухудшает разрешение прибора. Как правило, для исследования диэлектрических материалов используют напыление проводящей пленки на поверхность исследуемого образца, либо проводят анализ в режиме низкого вакуума. Но такие приемы не всегда способны решить проблему. В настоящей работе исследование проводилось низковольтным электронным пучком, при этом малый диаметр электронного пучка обеспечивался использованием острейного катода с полевой эмиссией электронов. При облучении диэлектрических образцов низковольтным электронным пучком под поверхностью материала отсутствуют области поверхностного и объемного заряда, благодаря чему оказывается возможным исследование диэлектрических наноструктур методом РЭМ.

Список литературы

1. Напольский К.С., Лукашин А.В., Кнотько и др. Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния // ДАН. – 2004. - Т.396. - №6. - С. 1-4.
2. Соколова Е.Н., Лучинин В.В. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия // 12-я всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: Тезисы докладов. 25-29 октября 2010г. СПб.: изд-во политехнического университета, 2010, С. 43.
3. Болтушкин А.В., Шадров В.Г., Сосновская Л.Б, Немцевич Л.В. Магнитные металл-оксидные наноструктуры на поверхности алюминия // Материаловедение. – 2004. - №7. - С. 37-43.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ИХ ХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ

Гирсова М.А., Сергеев М.М.

Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Научный руководитель: Г.К. Костюк

Лаборатория физической химии стекла ИХС РАН

Научный руководитель: д.х.н., доц. Т.В. Антропова

В работах последних лет наметилась тенденция к достижению управляемой кристаллизации на поверхности стекол различного состава при воздействии на поверхность стекла излучения лазеров с высокой плотностью энергии [1-3]. Кристаллическая фаза более устойчива к химическому травлению, чем аморфная. При травлении разница в скоростях разрушения кристаллической и аморфной фаз дает возможность формирования рельефа на поверхности стекла с определенными, отличными от подложки, свойствами. Особенностью управляемой кристаллизации является ориентация отдельных кристаллов в пределах кристаллической области. Направление получения кристаллических микрообластей с определенными оптическими, электрооптическими, диэлектрическими свойствами, необходимыми в микроэлектронике и фотонике, при использовании лазерного излучения представляется перспективным.

Известно, что процесс кристаллизации стекла связан со значительным вкладом энергии [2]. Такой

значительный вклад энергии возможен при использовании излучения лазеров с высокой плотностью энергии, приводящего к превышению температуры в области воздействия над температурой стеклования. Такой процесс связан с термическими эффектами, происходящими в стекле во время облучения [4]. Кристаллизация стекла наблюдалась и при химическом травлении двухфазных стекол [5], преимущественно в областях со структурными дефектами, где существует дополнительная энергия в виде напряжений. Но такая кристаллизация спонтанна, не управляема и в результате ее могут образоваться кристаллы произвольных форм и размеров.

Нами был проведен эксперимент, заключающийся в воздействии низкоинтенсивным излучением He-Ne лазера, сформированным в область в форме круга, на двухфазные щелочноборосиликатные стекла (ЩБСС) с последующим сквозным химическим травлением образцов ЩБСС в кислоте, в результате которого были получены пористые стекла (ПС).

При хранении на воздухе ПС теряют прозрачность вследствие процесса переконденсации пор, обусловленного старением структуры вторичного кремнезема [6]. Поэтому важной задачей является определение возможности сохранения микрокристаллических областей при спекании подложек.

Экспериментальная часть

В работе исследовались ЩБСС марок 8Б и 8В. Составы исходных стекол, условия их тепловой обработки и составы ПС из ЩБСС после сквозного травления в кислоте приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Составы исходных стекол, условия их тепловой обработки и составы пористых стекол.

Марка стекла	Состав исходного стекла по анализу, мол. %			Условия тепловой обработки		Состав пористого стекла по анализу, мол. %		
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	T _{т.о.} , °C	t _{т.о.} , ч	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
8Б	7.30	20.80	71.90	550	144	0.22	4.25	95.53
8В	7.60	20.40	71.90	550	144	0.30	4.97	94.73

Примечание. В образцах возможно присутствие <0.1 мол. % Al₂O₃.

На образцы двухфазного стекла воздействовали излучением непрерывного He-Ne – лазера (P=30мВт, λ=635нм), сформированного в область воздействия в форме круга (рис. 1). Энергетические параметры воздействия лазерным излучением с различными длительностями воздействия (экспозиции) приведены в таблице 3.

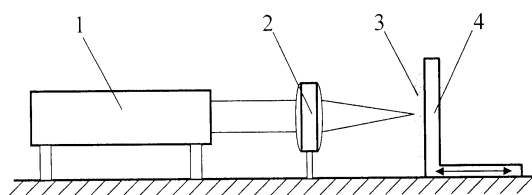


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с He-Ne – лазером: 1) He-Ne – лазер, 2) микрообъектив 10^x, 3) образец, 4) координатный столик.

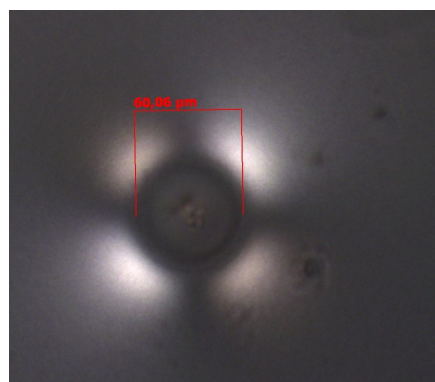


Рис. 2. Фотография кристаллической области размером ~ 60 мкм, сформированной комбинированным методом в стекле.

После облучения образцы подверглись химическому травлению в 3М НСl при температуре T = 100 °C для образца 8Б и при T = 120 °C – для 8В в течение 1 часа до полного сквозного вытравливания. Для сохранения кристаллических областей на подложке ПС последние были подвергнуты спеканию в печи при T = 780 °C в течение 10 мин.

Основные особенности сформированных кристаллических микрообластей в результате реализации указанного комбинированного метода, в зависимости от состава исходного стекла и параметров лазерного воздействия, представлены в таблице 3. На рис. 2 представлена типичная фотография кристаллической области в виде одноосного кристалла кварца, полученная с помощью микроскопа Axio Imager Zeiss с увеличением 200^x в поляризованном свете при скрещенных поляризаторе и анализаторе.

Анализ полученных результатов позволил установить существование порога энергии, при котором:

- 1) образование кристаллов не происходит (Таблица 3, п.п. 6, 14);
- 2) кристаллы образуются не во всей области облучения и сохраняются при спекании (Таблица 3, п.п. 7, 11, 13);
- 3) после спекания кристаллическая область приобретает вид одноосного оптически активного кристалла (предположительно кварца), ось которого перпендикулярна поверхности образца (Таблица 3, п.п. 3, 4, 5, 8, 9, 10) (рис. 2).

При обсуждении результатов принято во внимание то, что процессы, протекающие в стекле при воздействии лазерным излучением, относятся к квантовой природе света [7]. Предположительно, во время переизлучения фотонов в стекле происходит взаимодействие последних с электронами, находящимися на внешних энергетических уровнях атомов. Взаимодействие происходит посредством вхождения фотонов в

резонанс с оптическими колебаниями электронов. Энергии фотона оптического видимого диапазона длин волн не достаточно для перехода электрона с одного энергетического уровня на другой и, тем самым, для возбуждения атома, но достаточно для изменения колебаний самого электрона.

Поэтому поглощения в стекле практически не происходит, но начинается переориентация колебаний электронов в пространстве, которая впоследствии влияет на момент вращения атома в молекуле, а значит и на будущую ориентацию молекулы в пространстве. С учетом этого естественно предположить, что при химическом травлении, когда структуре стекла будет передаваться энергия химических реакций, в области с общей ориентацией молекул в пространстве начнется образование дальнего порядка, т.е. рост кристалла.

Таким образом, процесс формирования кристаллических микрообластей в стекле связан с высокими энергиями. Такой энергетический вклад дает химическое травление образца в кислоте.

Таблица №3. Последовательность экспериментов с марками стекол 8Б и 8В при зоне воздействия в форме круга

п/п	Марка обр.	Параметры воздействия лазерным излучением				Вид кристаллических областей после облучения и кислотной обработки		Вид кристаллов образца после спекания в печи	
		t [с]	2r [мкм]	W [Дж]	ϵ [Дж/см ²]	d _{обл} [мкм]	Особенности кристаллической области	d _{обл} [мкм]	Особенности кристаллической области
1	8В	10	500	0.3	150		Не обнаружено		Не обнаружено
2		60		1.8	920				
3		120		3.6	1830				
4		180		5.4	2750				
5		300		9	4590				
6		10		500	0.3				
7		60		1.8	920	368x184	Отчетливо видны кристаллы в пределах вытянутого образования (4÷40мкм, ср16мкм)		Кристаллическая область увеличилась, но кристаллов стало меньше (15÷110мкм, ср45мкм)
8		120		3.6	1830	547	Область начавшейся кристаллизации в форме круга (2÷24мкм, ср15мкм)	69.88 и 42	Образование одноосных кристаллов круглой формы (кварц)
9	180	5.4	2750						
10	300	9	4590						
11	8Б	60	500	1.8	920	351	Область кристаллизации в форме круга (1÷25мкм, ср15мкм)		Кристаллическая область увеличилась, но кристаллов стало меньше (15÷110мкм, ср45мкм)
12		30	500	0.9	300	124	Область кристаллизации в поверхностном слое, предположительно кристаллический кварц (2÷20мкм, ср12мкм)	116x180	Кристаллическая область в поверхностном слое (5÷20мкм, ср15мкм)
13		10	500	0.3	150		Не обнаружено		Не обнаружено

Обозначения: t [с] – длительность воздействия; 2r [мкм] – размер области облучения; W [Дж] – энергия излучения; ϵ [Дж/см²] – плотность энергии; d_{обл} [мкм] – размер кристаллической области.

При этом лазерному излучению отводится роль управления формированием таких микрообластей, заданием определенных форм и размеров будущих кристаллов.

Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ-02 РАН.

Авторы выражают признательность И.Н. Анфимовой за помощь в подготовке образцов.

Список литературы

1. Sugita H., Honma T., Benino Y., Komatsu T. Formation of LiNbO₃ crystals at the surface of TeO₂-based glass by YAG laser-induced crystallization // Solid State Communications. 2007. V. 143. P. 280-284.
2. Honma T., Hirokawa N., Komatsu T. Micro-architecture of nonlinear optical Ba₂TiGe₂O₈ crystal dots and lines on the surface of laser-induced crystallized glasses by chemical etching // Applied Surface Science. 2008. V. 255. P. 3126-3131.
3. Komatsu T., Ihara R., Honma T., Benino Y. Patterning of Non-Linear Optical Crystals in Glass by Laser-Induced Crystallization // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. No 3. P. 699-705.
4. Ткачев А.С., Антропова Т.В., Вейко В.П., Дроздова И.А. Лучевая стойкость пористых стекол // Физ. и химия стекла. 2004. Т. 30. № 2. С. 233 - 241.
5. Дроздова И.А., Антропова Т.В. Особенности строения пористых наноструктурированных стеклообразных матриц по данным электронной микроскопии // Тезисы докл. XX Симпозиума Современная химическая физика. Туапсе. 2008. С. 169-170.
6. Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №. 6. С. 755-766.
7. Иродов И.Е. Квантовая физика: Основные законы: [Учебное пособие для вузов]. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 271 с.

О НОВОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Гришин А.Н., Лаврищева С.А., Добкина Е.И., Нефедова Л.А.

ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26, 190013, т/ф 8(812)3165512, e-mail: www.ap1804@yandex.ru

Научный руководитель: д.т.н., проф. Добкина Е.И.

Эффективность проведения процесса окисления диоксида серы в производстве серной кислоты в значительной мере определяется характеристиками используемых катализаторов. Увеличение их активности, стабильности, механической прочности, уменьшение гидравлического сопротивления слоя катализатора в контактном аппарате положительно сказывается как на технологических, так и на экономических показателях процесса.

Традиционные сернокислотные ванадиевые катализаторы содержат активный компонент – оксид ванадия (V), промоторы – оксиды, сульфаты щелочных металлов и носитель – диоксид кремния в форме различных модификаций. Следует отметить, что состав промышленных катализаторов варьируется в достаточно узких пределах (6-8 масс.% V_2O_5 , 10-14 масс.% K_2O), поэтому отличие в свойствах зависит, в основном, от метода их получения и природы носителя. В качестве носителей используют силикагели, аэросилы, белые сажи, диатомит (инфузорная земля), асбест, шамот, кварц и др. В нашей стране на сегодняшний день выпускаются три типа сернокислотных ванадиевых катализаторов: ИК (на силикагеле), СВД (на диатомите) и СВС (на силикагеле). Использование природного сырья – диатомита позволяет получать термостойкие катализаторы по простой технологии смешения, однако, в его составе присутствует дезактивирующая примесь ($Al_2O_3 > 3$ масс.%). Применение синтетического силикагеля обеспечивает высокую активность катализаторов, но уменьшает их термостабильность и значительно усложняет технологию.

Модернизация состава или способов производства катализаторов с целью оптимизации их основных характеристик является актуальной задачей.

Выбранная в нашей работе технология была ориентирована на достаточно широко применяемый катализатор марки СВД [1]. Расходные нормы по сырью выдерживали в соответствии с промышленными, из расчета химического состава, масс.-%: V_2O_5 – 8; K_2O – 11,3; сульфата (в пересчете на SO_3) – 13,2; SiO_2 – 67,5. Чтобы исключить негативное влияние соединений алюминия в носителе, предложена полная замена диатомита на альтернативный материал – микрокремнезем (МК) – побочный продукт производства кремния и кремниевых сплавов, характеризующийся высокой дисперсностью, термостойкостью, а также низким содержанием Al_2O_3 (менее 0,5 масс.-%) [2]. В работах [2, 3] достигнут положительный эффект при частичной замене диатомита Инзенского месторождения на микрокремнезем.

Кроме того, использование вторичных материальных ресурсов, промышленных отходов способствует расширению сырьевой базы и решению ряда экологических проблем.

Синтез образцов проводился по стандартной схеме (рисунок 1, а) и с дополнительным тонким размолотом при воздействии реакционно-способной жидкой фазы (рисунок 1, б). Введение новой операции в технологию катализатора должно способствовать гомогенизации и более равномерному распределению компонентов по объему гранулы, увеличению механической прочности, оптимизации пористой структуры образцов.

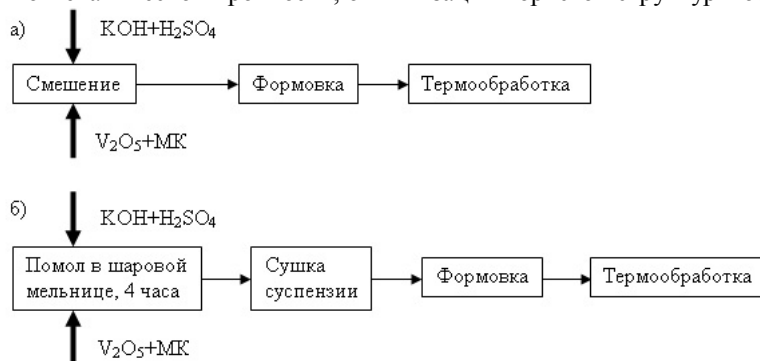


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов.

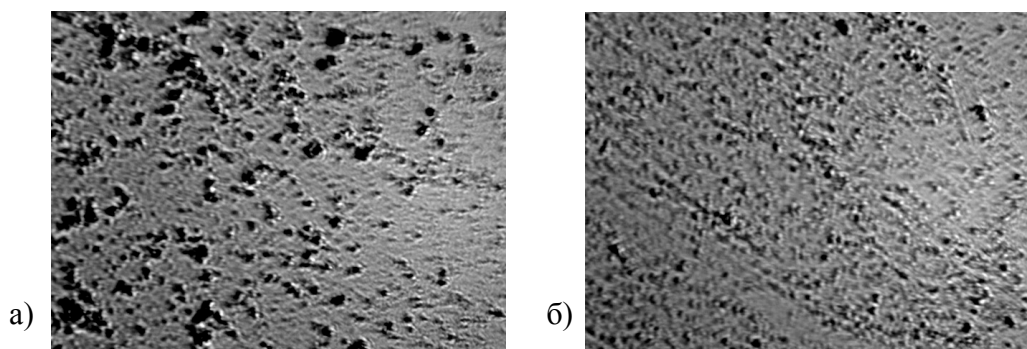


Рис. 2. Фотографии тонкого слоя суспензии после 1 часа (а) и 4 часов (б) помола, x40.

Процесс синтеза образца катализатора №1 включал в себя следующие стадии: приготовление твердой фазы – шихты, представляющей собой смесь тонкодисперсных порошков микрокремнезема и пятиоксида ванадия (89 масс.-% - микрокремнезем; 11 масс.-% - V_2O_5); с целью введения в катализатор SO_3 в форме сульфата, жидкая фаза была приготовлена следующим образом: к серной кислоте (40 масс.-%) добавляли

гидроксид калия (45 масс.%) и воду. В полученный раствор постепенно вводили шихту. После перемешивания массу формовали экструзией в виде цилиндров с диаметром 2 мм и высотой 3 мм. При синтезе образца катализатора №2 массу подвергали дополнительному увлажнению и продолжительному по времени (4 часа) помолу в шаровой мельнице при совместном воздействии растворов KOH и H₂SO₄. На рисунке 2 (а, б) представлены фотографии тонкого слоя суспензии после 1 и 4 часов помолы соответственно. Полученную суспензию подсушивали на воздухе и формовали методом вмазывания в пластины с отверстиями диаметром 2 мм и высотой 3 мм. Далее оба образца сушили (100°C, 4 ч.) и прокаливали (550°C, 4 ч.).

Исследование макроструктуры катализаторов включало в себя: определение пористости образцов методом вдавливания ртути на ртутной порометрической установке [1]; определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота; определение механической прочности образцов проводили методом раздавливания по образующей в воздушной атмосфере при комнатной температуре с помощью экстензометра ИПГ-1 [1].

На рисунке 3 представлены интегральные кривые распределения объема пор (V) по радиусам (r) для исходного микрокремнезема (МК) и образцов катализаторов №1 и №2.

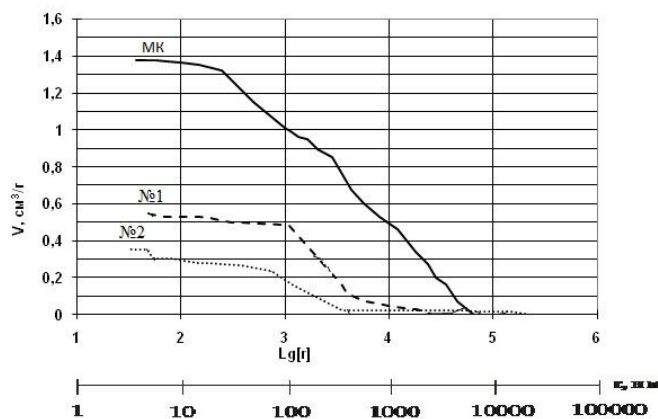


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор (V) по радиусам (r) для исходного микрокремнезема (МК), образцов №1 и №2.

Как видно из рисунка 3, ход кривых, характеризующий распределение объема пор по радиусам примерно одинаков, но суммарная пористость образца катализатора №2 несколько меньше суммарной пористости образца №1 (0,36 против 0,54 см³/г), размер пор варьируется в интервале от 10 до 2500 нм; для сравнения, суммарный объем пор промышленного образца СВД – 0,31 см³/г. Также следует отметить, что основной объем пор приходится на поры с радиусом от 100 до 300 нм, что является наиболее оптимальным для сернокислотных катализаторов [4, 5]. Величина удельной поверхности для образцов катализаторов 1 и 2 составляет 8 м²/г, в то время как у заводского СВД – 3 м²/г. Каталитическая активность полученных образцов в реакции окисления SO₂ составила X=30,0 об.% при 420°C; X=85,0 об.% при 485°C, где X – степень конверсии SO₂. Активность промышленного катализатора марки СВД: X=21,0 об.% при 420°C; X=83,0 об.% при 485°C.

Прочность на раздавливание образцов катализаторов №1 и №2 – 7 и 10 МПа соответственно. Прочность заводского катализатора СВД – 1,3 МПа.

Таким образом, предлагаемая технология позволяет получить катализатор повышенной прочности, что, видимо, связано с глубокой гомогенизацией катализаторной массы [6].

Полученные нами предварительные данные по суспензиям могут быть в дальнейшем реализованы для изготовления блочных катализаторов с тонкослойными каталитическими покрытиями.

Список литературы:

1. Технология катализаторов./Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. и др. – Л.: Химия, 1979. – 325 с.
2. Нефедова Л.А. Разработка широкотемпературного сернокислотного катализатора с использованием новых видов сырья: Дисс...канд.техн.наук: 05.07.01. – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 1999. – 156 с.
3. Лаврищева С.А. Модифицированные ванадиевые катализаторы для окисления диоксида серы: Дисс...канд.техн.наук: 05.07.01. – СПб.:СПбГТИ(ТУ), 2005. – 172 с.
4. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты. – М.: Госхимиздат, 1954. – 348 с.
5. Добкина Е.И., Мухленов И.П. К вопросу об оптимальности структуры катализаторов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. - №2. – С.531 – 533.
6. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. - Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2005. - 350 с.

СЕРНОКИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Гришин А.Н., Нефёдова Л.А., Лаврищева С.А

ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Научный руководитель: Нефёдова Л.А.

Серная кислота широко используется в производстве минеральных удобрений, красителей, взрывчатых веществ и других химических продуктов. Одним из основных направлений технического развития сернокислотного производства является создание новых, более эффективных катализаторов, а также усовершенствование существующих контактных масс.

В нашей стране наиболее широко применение нашли сернокислотные катализаторы смешанного типа марки СВД. Они содержат ванадий в высшей степени окисления, щелочные промоторы и природный носитель – диатомит. В настоящее время перед производителями ванадиевой контактной массы СВД стоит несколько сырьевых и экологических проблем. Во-первых, расширение сырьевой базы и изучение возможности замены природного носителя - диатомита на другие виды сырья. Во-вторых, с каждым годом становится все острее необходимость утилизации различных отходов.

Цель работы: для увеличения конечной степени превращения диоксида серы и производительности контактных аппаратов, разработать усовершенствованный катализатор, активный как в области высоких, так и в области низких температур.

Была изучена целесообразность использования в качестве носителя контактной массы СВД нового нетрадиционного материала микрокремнезема - пылевидного силикатного отхода процесса электротермического производства кремния и кремниевых сплавов. Одним из преимуществ этого материала является постоянство его химического состава на определенном производстве при регламентируемых технических условиях, тогда как состав диатомита может меняться даже в пределах одного месторождения.

Микрокремнезем это пылевидный силикатный материал практически нерастворимый в воде и кислотах. Высокая дисперсность, термостойкость, а также низкое содержание Al_2O_3 , позволили прогнозировать возможность применения микрокремнезема в качестве носителя при производстве катализаторов типа СВД.

Была рассмотрена возможность частичной или полной замены носителя – диатомита на микрокремнезем – побочный продукт производства кремния.

Все приготовленные катализаторы обладают высокой активностью в широком интервале температур. Следует отметить, что использование силикатного отхода в качестве носителя позволяет обойтись без дополнительного промотирования солями рубидия и цезия. По-видимому, высокая каталитическая активность контактной массы обусловлена низким содержанием оксида алюминия, а также наличием в силикатном материале носителя соединений калия, натрия и магния, оказывающих промотирующее воздействие на сернокислотные катализаторы, особенно в области низких температур.

В ходе проведенных исследований удалось синтезировать катализаторы, характеризующиеся высокой активностью в широком интервале температур ($X_{420^\circ C}=55\%$, $X_{485^\circ C}=85\%$), что обусловлено уникальным химическим составом, мультидисперсной пористой структурой и равномерным распределением активного компонента по внутренней поверхности зерна.

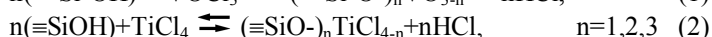
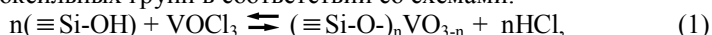
Следовательно, возможность частичной или полной замены диатомита на другой виды сырья представляется весьма перспективной, и способствует решению утилизации отходов.

КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ВАНАДИЙ – ТИТАН СОДЕРЖАЩЕГО НАНОПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Гукова А.Н., Дубровенский С.Д

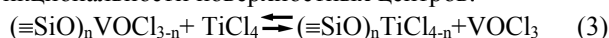
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт – Петербург, Московский пр, 26
Научный руководитель: Малыгин А.А.

Оксидные соединения ванадия и хрома, нанесенные на поверхность оксидных подложек, широко используются в качестве катализаторов в реакциях мягкого окисления и дегидрирования. Особый интерес вызывают многокомпонентные системы монослойного характера [1,2], которые могут быть получены с применением нанотехнологических подходов, в частности, методом молекулярного наслаивания (МН) [3]. Двухкомпонентные системы могут быть получены путем обработки носителя смесью паров реагентов. Например, при взаимодействии паров хлоридов титана и ванадия с поверхностью кремнезема протекают реакции замещения гидроксильных групп в соответствии со схемами:



где n – количество связей элемента – модификатора с подложкой (функциональность).

Поверхностные ванадий – оксохлоридные группы могут обратимо замещаться на титан – хлоридные, при этом возможно изменение функциональности поверхностных центров:



Взаимодействие поверхностных центров подложки со смесью паров реагентов можно представить в виде совокупности параллельно-последовательных реакций по схемам (1-3). После исчерпания гидроксильных групп по реакциям (1-2) устанавливается квазиравновесное состояние, в котором состав покрытия не зависит от времени обработки и не возникает концентрационных градиентов. Выбор режимов синтеза подобных покрытий сталкивается с рядом проблем, поскольку на поверхности носителя протекают химические превращения с участием двух реагентов (3). Таким образом, состав конечного продукта зависит от двух

различных факторов: соотношения реагентов в газовой фазе и температуры. Для решения задачи подбора условий синтеза и обеспечения заданного состава конечного продукта может быть использован аппарат квантово – химического моделирования.

В данной работе использовались кластерные модели поверхности SiO_2 и возможных V,Ti – содержащих центров. Для оценки вероятности образования тех или иных структур проводился расчет стандартной свободной энергии Гиббса (G^0_T) для всех реагентов и продуктов химического взаимодействия в приближении закрытой изобарно – изотермической системы при различных температурах и атмосферном давлении с учетом фазовых равновесий. При расчете G^0_T учитывали вклад полной квантово-химической, колебательной, вращательной и поступательной энергии, а также величину стерических напряжений. Т.к. в ходе синтеза возможно большое количество альтернативных химических превращений, использовали метод экстремумов характеристических функций [4], а результаты вычислений представляли в виде концентрационных полей. Расчеты проводили в интервале температур 273-673К. В качестве начальных условий рассматривали полностью гидроксильрованную поверхность SiO_2 , содержащую 1 моль силанольных групп. Количество паров TiCl_4 фиксировали на уровне 2 моль. Количество паров оксохлорида ванадия варьировали в пределах от 1 до 60 моль. Итоговые данные представляются в форме количества образующихся элемент – содержащих групп по отношению к одному активному центру (ОН – группе) поверхности. Результаты расчета приведены на рисунке 1. В дальнейшем изложении элемент-оксидные наноструктуры на поверхности подложки обозначены символом соответствующего химического элемента (V,Ti); функциональность обозначается римскими цифрами в форме нижнего индекса.

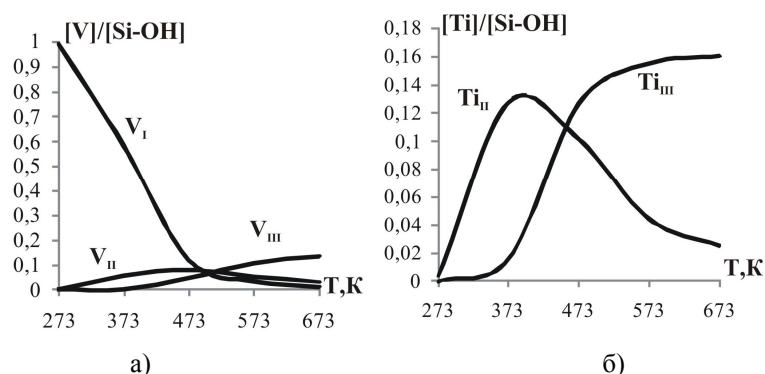


Рисунок 1 - Расчетные зависимости содержания элемент-оксидных групп различной функциональности от температуры при соотношении реагентов $\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4=20$: а) ванадий-оксидных б) титан-оксидных.

Расчет концентрационных полей показал, что сопоставимые концентрации элементов в покрытии достигаются при температуре 473К, причем образуются преимущественно трехфункциональные ванадий и титан – содержащие группы. В данной области наблюдается экстремальная зависимость состава покрытия от температуры, и соотношение реагентов является главным управляющим фактором. Для получения двухкомпонентного монослоя с концентрациями титана и ванадия $[\text{V}] / [\text{Ti}]$ в твердой фазе = 0,5 необходимо обеспечить соотношение реагентов в газовой фазе $[\text{V}] / [\text{Ti}] = 8 - 15$.

С использованием расчетных прогнозов оптимальных условий синтеза получены образцы кремнезема с двухкомпонентным ванадий-титан-оксидным покрытием. Экспериментальный синтез осуществляли в проточной системе, при температуре 200°C. Смесь газофазных реагентов была получена путем испарения в токе газа – носителя смеси жидких хлоридов, с заданным объемным соотношением VOCl_3 и TiCl_4 .

Синтезирован ряд образцов при варьировании отношения количеств реагентов от 4 до 20, что позволило получить покрытия с мольным отношением модификаторов от 0,21 до 0,96 (Таблица 1). Доля ванадия в продуктах синтеза изменяется симбатно отношению концентраций газофазных реагентов. Получено хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных, что говорит о возможности дальнейшего использования данной методики квантово – химического моделирования (Рисунок 2).

Таблица 1– Состав продуктов модифицирования силикагеля ШСКГ.

Отношение реагентов [V]/[Ti]	Концентрация в твердой фазе, ммоль/гSiO ₂		Отношение компонентов в твердой фазе [V]/[Ti]	Количество хлора в образце [Cl] ммоль/г	Отношение элементов в составе образца [Cl] / ([V]+[Ti])
	[V]	[Ti]			
4	0,18	0,84	0,21	1,1	1,1
7	0,24	0,76	0,31	1,1	1,1
8	0,27	0,7	0,39	0,93	0,95
15	0,36	0,57	0,72	0,89	0,95
20	0,37	0,52	0,96	0,94	1,1

На основе расчета колебательных характеристик моделей в качестве метода идентификации локального строения поверхности – привитых центров была предложена ИК – спектроскопия. При спектральных исследованиях тестовых образцов методом диффузного отражения в ИК – области была показана возможность

идентификации строения получаемых нанопокровов, и применимости аппарата квантово – химического моделирования для решения этой задачи.

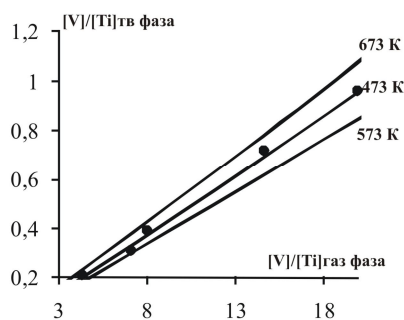


Рисунок 2– Расчетные при различных температурах (линии) и экспериментальная (точки) зависимости мольного отношения модификаторов от отношения концентраций реагентов при различных температурах.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют об эффективности использования квантово-химического моделирования для решения технологических задач синтеза и спектральной идентификации многокомпонентных элемент-оксидных структур и о возможности использования предложенного метода синтеза двухкомпонентных наноразмерных покрытий

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (контракт П685) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-12225-офи_м и 10-03-00658).

Список литературы

1. Wachs I.E. // *Catal Today*. 2005. V. 100. P. 79-94
2. Kytokivi A., Naukka S. // *J.Phys.Chem. B*. 1997. V. 101. P. 10365-10372
3. Малыгин А.А. ЖОХ, 2002, т. 72, № 4, с. 617
4. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филипов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико – химических и технических системах. Новосибирск: Наука. 2001. 296 с.

СИНТЕЗ ДИФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ VO^{+2} И TiO^{+2} В РАСТВОРЕ

Даулеткалиева С.С., Ниязбекова А.Б.

Западно-Казахстанский Государственный университет им. М.Утемисова,
Республика Казахстан, г. Уральск

Научный руководитель: д.х.н., профессор Куанышева Г.С.

Проблема исследования комплексообразования переходных металлов 3-d ряда периодической системы с дифосфатными лигандами представляет практический в качестве эффективных ингибиторов коррозии стали / 1,2 / и теоретический интерес.

Данная работа посвящена синтезу комплексных соединений VO^{+2} , TiO^{+2} с дифосфат-ионом в водном растворе. Определение состава, полученных веществ проводили расчетными, спектрофотометрическими и методами химического анализа. Водные системы построены по методу молярных отношений /3,4/. Расчет лигандного числа и определение состава, образующихся комплексов проводили по модифицированному методу Бьерума /5 /. Для определения состава, образующихся комплексов в системах дополнительно применяли метод Бента-Френча, основанный на логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов /3/. При постоянной концентрации C_m эта зависимость выражается прямой линией, угловой коэффициент которого равен искомому стехиометрическому коэффициенту n .

В эксперименте использовали хорошо растворимые соли $TiOSO_4$ и $VOSO_4$. Известно, что в разбавленном водном растворе данные соединения образуют аквакомплексы следующего состава: $[Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$, $[VO(H_2O)_5]^{2+}$. Это подтверждают спектры поглощения холостых растворов, содержащих только $VOSO_4$, $TiOSO_4$, найденные в ультрафиолетовой области. В системах $(VO;TiO)^{+2} - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$, полученных методом молярных отношений вполне могут протекать процессы замещения молекул воды, как на дифосфат-ионы, так и на протонированные формы дифосфат-иона. Подтверждением этому являются результаты спектрофотометрических анализов водных систем $TiOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7$, $VOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7$ (рис. 1-4), где наблюдается смещение спектров поглощения в длинноволновую часть спектра, связанные со сложными электронными переносами, присущим комплексообразовательным процессам.

Расчетные данные, произведенные по экспериментальным показателям водных систем $TiOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7$, показали, что значение n , для образующихся в системах комплексных соединений находится в пределах числа 2 (табл.1). В целом в системе $TiOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$, с концентрацией компонентов 10^{-2} моль/л по аналитическим расчетным и спектральным данным образуются два вещества отличающихся между собой по составу. Вещество, образующееся при соотношении $TiOSO_4 : Na_2H_2P_2O_7$ 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 имеет максимум поглощения при длине волны 261,2 нм. Интенсивность поглощения, которого уменьшается с повышением концентрации дифосфата (рис 1). В системах с соотношением исходных веществ 1:7, 1:8, 1:9

образуется новое вещество максимум поглощения, которого находится при длине волны 245,9. Интенсивность поглощения данного пика растет с увеличением количества дифосфата (рис 2.). Если сопоставить интенсивности спектров новых веществ и исходного вещества, то можно отметить, что концентрация полученных веществ в системах относительно высокая.

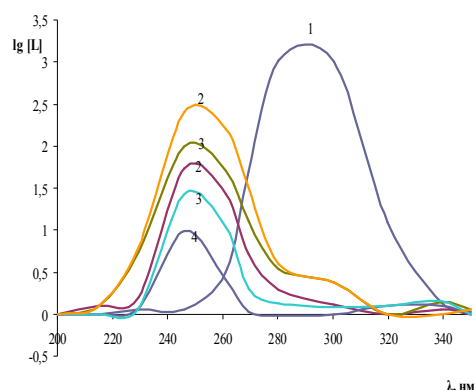


Рисунок 1. УФ-спектры поглощения: раствора 1- $TiOSO_4$; растворов $TiOSO_4: Na_2H_2P_2O_7$, полученных методом молярных отношений (10^{-2} Моль/л) 2-1:2; 3 - 1:3 ; 4 -1:4 ; 5 -1:5; 6 -1:6 (комплекс 1).

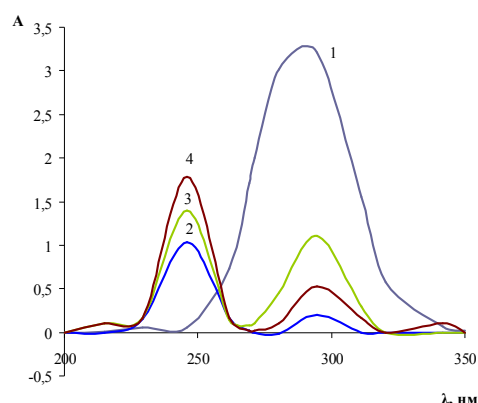
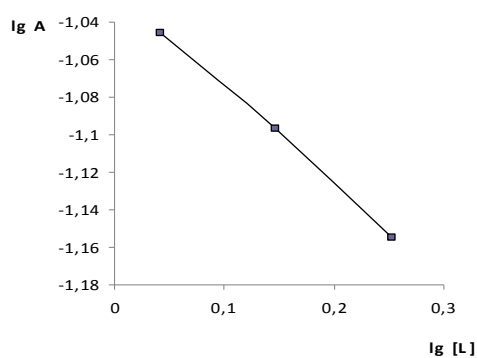


Рисунок 2. УФ-спектры поглощения: раствора 1- $TiOSO_4$; растворов $TiOSO_4: Na_2H_2P_2O_7$, полученных методом молярных отношений (10^{-2} Моль/л) 2- 1:7; 3 - 1:8; 4 -1:9 (комплекс 2).

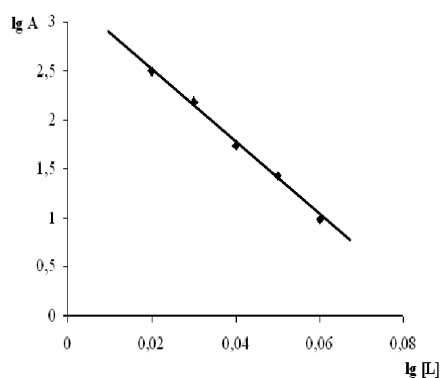
Расчет лигандного числа, проведенный по методу Бента-Френча (рис. 3) подтверждает значение лигандного числа $n=1,5\pm 0,2$, $n=1,7\pm 0,2$ для комплексных соединений образованных в системе $TiO^{+4} - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$.

Таблица 1- Расчетные данные растворов системы $Na_2H_2P_2O_7 - H_2O - TiOSO_4 (10^{-2}$ Моль/л).

$Me^+ : P_2O_5$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7	1 : 8	1 : 9
n	0,90	1,99	2,70	2,80	2,50	2,50	2,50	2,60	2,80
λ	261,2	261,2	261,2	261,2	261,2	261,2	245,9	245,9	245,9
A	2,20	2,20	1,70	1,43	1,04	0,41	1,03	1,40	1,79
Lg K	10,0 ± 0,9						8,7 ± 0,5		



а)



б)

Рисунок 3. Графики логарифмической зависимости интенсивности поглощения от концентрации лиганда для системы $TiOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$: а) комплекс 1 б) комплекс 2.

В результате проведенных исследований установлено, что в системе $TiOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$ имеет место образование предположительно смешанно лигандных комплексных соединений состава $[TiO(H_3P_2O_7)_2(H_2O)_2]$, $Na_2 [TiO(H_2P_2O_7)_2(H_2O)_2]^2$.

При изучение спектров поглощения систем $VOSO_4 - Na_2H_2P_2O_7 - H_2O$, представленных на рис. 4 видно смещение пика поглощения полученных веществ в более длинноволновую область (215 нм) от пика исходного пентаакваванадила (265 нм). Такие изменения в электронных спектрах растворов, связаны перестройкой аквакоординационной сферы вокруг иона комплексообразователя VO^{+2} и согласно закона действующих масс немало важную роль оказывает концентрация реагирующих веществ. Полученное вещество довольно устойчивое, свидетельством тому является присутствие его, в качестве одного и того же пика во всех растворах системы (рис.4, пики 2-5). Наибольшее количество комплекса образуется при соотношении компонентов 1:9.

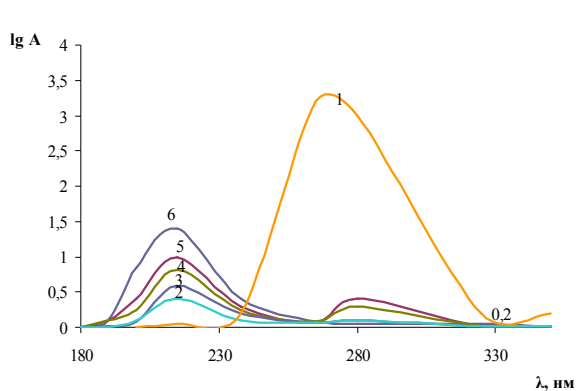


Рисунок 4. Спектры поглощения: 1- раствора $VOSO_4$ и систем $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O$, полученных методом молярных отношений (10^{-2} моль/л) 2- 1:1 и 1:2, 3-1:4 и 1:5, 4- 1:6 и 1:7, 5-1:8, 6- 1:9.

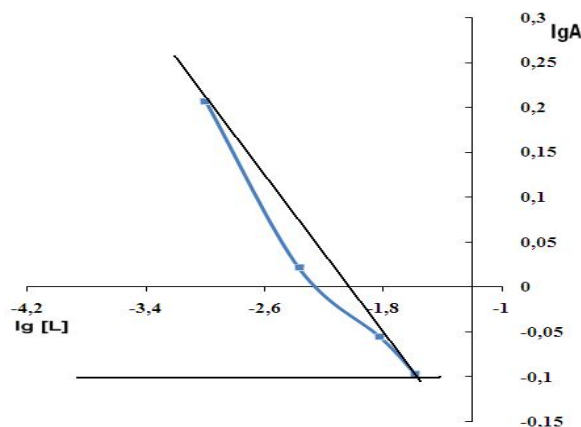


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации лиганда для системы $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O$

График логарифмической зависимости (рис.5) оптической плотности серии растворов от концентрации свободного лиганда для системы с рабочей концентрацией 10^{-3} Моль/л в результате вычислений углового коэффициента дал значение n равной 1,95.

Опираясь на полученные в ходе изучения результаты, можно предположить, что в системе $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O$ при концентрации веществ в пределах 10^{-2} моль/л, образуется смешаннолигандный комплекс состава $Na_2[VO(H_2P_2O_7)_2 H_2O]^{2-}$.

Таблица-5. Расчетные данные растворов системы $Na_2H_2P_2O_7-H_2O-VOSO_4(10^{-2}$ Моль/л).

$Me^+:P_2O_5$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7	1 : 8	1 : 9
n	0,1	1,7	3,5	3,1	3,9	3,6	3,8	3,2	3,7
λ	215,0	215,0	215,0	215,0	215,0	215,0	215,0	215,0	215,0
A	1,40	1,43	1,00	1,01	0,06	0,06	0,81	1,00	1,40
$Lg K$	15,5± 1,2								

Комплексообразующее свойство ванадия в четырехвалентном состоянии с дифосфат ионом в отличие от титана является относительно высоким, этому способствуют такие факторы как ионный радиус и энергия ионизации табл.6.

Таблица-6. Сопоставление фундаментальных значений и констант устойчивости дифосфатных комплексов

Ион комплексообразователь	Ионный радиус, нм	энергия ионизации, эВ	$lg K$	потенциал ионизации, эВ
TiO^{2+}	0,064	6,74	$10,0 \pm 0,9$	43,24
VO^2	0,061	6,82	$15,0 \pm 1,2$	48,00

Список литературы

- Ниязбекова А.Б. «Влияние солей d-элементов на устойчивость в воде труднорастворимых полифосфатов»// Автореф. кан. дис. хим. наук.-Алматы, 1999.
- Камалова Г.С. «Взаимодействие гидро-и дигидрофосфатов с солями марганца, кобальта, меди и цинка»// Автореф. Кан. дис. хим. наук.-Алматы, 1999.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е издание перераб.-Л.-Химия, 1986-432 с.
- Бек М. Надьпал И. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.:Мир.,1992.
- Л.Мейтис. Введение в курс химического равновесия. Перевод с английского. М. «Мир»,1984.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ РЯДА $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$

Деркачева Е.С., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Кржижановская М.Г.
ИХС РАН им. И.В. Гребенщикова, наб. Макарова 2, г. Санкт-Петербург, 199034

Бор-замещенные лейцитоподобные соединения $KBSi_2O_6$ и $CsBSi_2O_6$ кристаллизуются в кубической сингонии, пр. гр. $I\bar{4}3d$ и $Ia3d$, соответственно [1, 2], между ними обнаружены изоморфные замещения $K-Cs$ [3]. Твердые растворы, принадлежащие группе $Ia3d$, характеризуются более низким термическим расширением, чем соединения $I\bar{4}3d$ группы [4]. В [5] была обнаружена метастабильная фаза $CsBSi_2O_6$, которая в результате отжига переходит в кубический борополлцит. В [6] исследовано термическое разложение борополлцита $CsBSi_2O_6$ с образованием нового цеолитоподобного соединения $CsBSi_5O_{12}$ и

выделением газовой фазы.

В данной работе в ряду твердых растворов $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ изучено преобразование кристаллической структуры под воздействием изоморфных замещений меньшего катиона K^+ на больший Cs^+ . Выявлено подобие термических и химических деформаций. Показано, что в образце состава $CsBSi_2O_6$ первой кристаллизуется метастабильная фаза. Удалось провести предварительное индентирование этой фазы. Приведены данные по термическому поведению боролейцитов $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$.

Кристаллические структуры твердых растворов $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ составов $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.35, 0.375, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0$ после термообработки $850\text{ }^\circ\text{C}$ 10 ч. были уточнены методом Ритвельда (Stoe Stadi P., геометрия на прохождение, $CuK\alpha_1$). Было установлено, что образцы составов $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.35$ кристаллизуются в пр. гр. $I\bar{4}3d$, а $x = 0.375, 0.4, 0.5, 0.7$ и 0.8 в $Ia\bar{3}d$ группе. В области составов с $x = 0.35\text{--}0.375$ происходит обратимый кубическо–кубический фазовый переход $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$.

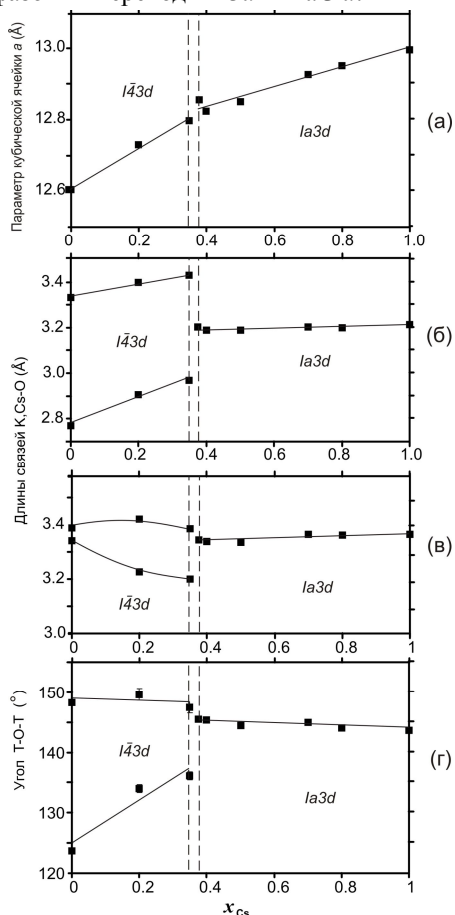


Рис. 1. Геометрические характеристики структуры твердых растворов $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ в зависимости от химического состава: а) параметр кубической ячейки a ; б) в) длины связей внутри катионного полиэдра RO_{12} . (на рисунках приведены только кристаллографически независимые длины связей 12-ти вершинника); г) углы между тетраэдрами в четверном кольце каркаса.

Используя полученные структурные данные, анализировали преобразования кристаллической структуры боролейцитов в процессе изоморфных замещений. Структуры обеих модификаций содержат трехмерный каркас из соединенных через вершины тетраэдров $(B,Si)O_4$, которые в свою очередь образуют 4-, 6- и 8-членные кольца. В каркасе образуются каналы вдоль направления $[111]$, в которых располагаются атомы щелочных металлов K ($KBSi_2O_6$) и Cs ($CsBSi_2O_6$). Как уже отмечалось выше, крайние члены данного ряда $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ кристаллизуются в кубической сингонии, в разных пространственных группах: $KBSi_2O_6$ в пр. гр. $I\bar{4}3d$, $CsBSi_2O_6$ в пр. гр. $Ia\bar{3}d$. В ряду $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ при повышении симметрии ($I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$) в каркасе уменьшается число кристаллографически неэквивалентных позиций атомов кислорода (от двух в общей позиции кратности 48 в $I\bar{4}3d$ до одного в общей позиции кратности 96 в $Ia\bar{3}d$), и одна общая позиция кратности 48 в $I\bar{4}3d$, в которой статистически располагаются тетраэдрически координированные атомы B и Si , становится частной (кратность 48) в $Ia\bar{3}d$. В результате в группе $Ia\bar{3}d$ в структуре имеется одно неэквивалентное четверное кольцо, а в $I\bar{4}3d$ их 2. В последней один тип колец сформирован конденсацией тетраэдров через мостиковые атомы $O(1)$, другой – через атомы $O(2)$. Эти 2 типа колец различаются по степени гофрировки, которую можно оценить по величине угла $T-O-T$: в $I\bar{4}3d$ – фазе по мере увеличения содержания цезия, значения этих двух углов сближаются (рис. 1).

Под воздействием изоморфных замещений меньшего катиона K^+ на больший Cs^+ , как и с повышением температуры, кристаллическая структура в ряду твердых растворов преобразуется одинаково – происходит

перестройка структуры в направлении повышения симметрии перед фазовым переходом $I\bar{4}3d \leftrightarrow Ia\bar{3}d$. Проведено сравнение химических и термических деформаций для пр. гр. $I\bar{4}3d$ и $Ia\bar{3}d$ по методу, описанному в [7] (рис. 2 и 3).

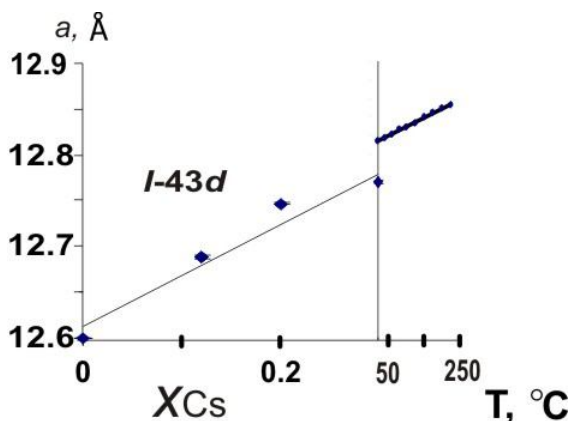


Рис. 2. Подобие термических и химических деформаций для пр. гр. $I\bar{4}3d$

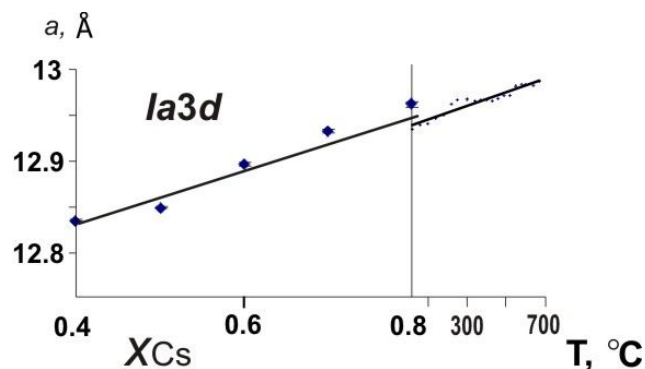


Рис. 3. Подобие термических и химических деформаций для пр. гр. $Ia\bar{3}d$

Для количественного анализа подобия деформаций был использован химический эквивалент термической деформаций (a/γ (0.01 ат. доли Cs / °C)). Эти значения для пр. гр. $I\bar{4}3d$ и $Ia\bar{3}d$ имеют близкий порядок величин. Значение эквивалента для пр. гр. $I\bar{4}3d$ составляет 0.03 ат. доли Cs / °C, а для $Ia\bar{3}d$ 0.02. Это означает, что нагревание образцов, кристаллизующихся в пр. гр. $I\bar{4}3d$ (рис. 2), на 1 °C приводит в общих чертах к тем же деформациям структуры, что и увеличение содержания атомов Cs в твердых растворах $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ на 0.03 ат. доли Cs. Нагревание образцов $Ia\bar{3}d$ -группы (рис. 3) на 1 °C эквивалентно увеличению содержания в образцах Cs на 0.02 ат. %.

В образце состава $CsBSi_2O_6$ первой кристаллизуется метастабильная фаза, обнаруженная впервые в [5]. При термообработке 750 °C 2 ч. эта фаза у нас получилась в чистом виде. При более длительном времени выдержки ее количество уменьшается, начинают расти пики борополлукита. С увеличением в образце содержания калия количество новой фазы заметно уменьшается. Следы данной фазы были обнаружены в образцах с небольшим содержанием К: $x = 0.85, 0.8$.

Удалось провести предварительное индентирование этой фазы. По полученным данным она кристаллизуется в ромбической сингонии, в пр. гр. $P2_12_12_1, P222_1, P2_12_12$, с параметрами элементарной ячейки $a = 13.23(1), b = 11.79(1), c = 12.623(9)$ Å.

Термическое поведение боролейцитов изучали с использованием методов отжига и закалки, рентгенографии, ДСК и ТГ. Данные ДСК и ТГ трех образцов стекла $CsBSi_2O_6, Cs_{0.7}K_{0.3}BSi_2O_6, Cs_{0.3}K_{0.7}BSi_2O_6$ показали, что в ряду наблюдается потеря массы при температуре выше 1000 °C, т.е. перед плавлением вещества. Потеря возрастает с увеличением содержания в образце Cs. Для исследования методом отжига и закалки были взяты поликристаллические образцы $CsBSi_2O_6, Cs_{0.7}K_{0.3}BSi_2O_6$ и $Cs_{0.3}K_{0.7}BSi_2O_6$. Температура термообработки этих образцов выбиралась с учетом данных о потере массы, т.е. около 1000 °C. В результате из исходных составов было получено 10 образцов с разной термообработкой.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в образцах, обогащенных Cs, появляется, обнаруженная в [6], фаза $CsBSi_5O_{12}$, изоструктурная цеолиту $CsAlSi_5O_{12}$. Для образца после термообработки 1000 °C 77 ч. были определены параметры решетки новой цеолитоподобной фазы: $a = 16.21(1), b = 13.361(5), c = 4.869(3)$ Å. Сравнение с данными для $CsBSi_5O_{12}$ $a = 16.251(5), b = 13.363(3), c = 4.879(1)$ Å позволяет предположить, что незначительное количество Cs замещается К, т.е. возможно образование твердых растворов в узком интервале $(Cs,K)BSi_5O_{12}$. Таким образом, при температуре выше 1000 °C происходит фазовый переход с выходом из структуры $(Cs,K)VO_2$ и образованием фазы, обогащенной SiO₂: $(Cs,K)BSi_2O_6 \rightarrow (Cs,K)VO_2\uparrow + (Cs,K)BSi_5O_{12}$, по аналогии с термическим разложением $CsBSi_2O_6$.

Таким образом боролейциты $KBSi_2O_6$ - $CsBSi_2O_6$ стабильны приблизительно до 1000 °C, выше начинается их разложение с выделением газовой фазы: в образцах, обогащенных Cs, формируется цеолитоподобная фаза $(Cs,K)BSi_5O_{12}$, в то время как твердые растворы обогащенные калием распадаются с образованием тридимита и выделением газовой фазы.

Список литературы

1. Ihara M., Kamei F. *J. Ceram. Soc. Japan.* **88** (1980) 32-35.
2. Bubnova R. S., Stepanov N. K., Levin A. A., Filatov S. K., Paufler P., Meyer D. C. Crystal structure and thermal behaviour of boropollucite $CsBSi_2O_6$ // *J. Solid State Sci.* **6** (2004) 629–637.
3. Bubnova R.S., Levin A.A., Stepanov N.K., Paufler P., Filatov S.K., Meyer D. *Z. Krist.* **217** (2002) 55-62.
4. Бубнова Р. С., Деркачева Е. С., Филатов С. К., Уголков В. Л. Термическое расширение и фазовые переходы в твердых растворах боросиликатов $K_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ // *Физ. хим. стекла* **36** (2010) № 1. 79-88.
5. Hubner R., Belger A., Meyer D., Paufler P., Polyakova I., *Z. Krist.* **217** (2002) 223.

6. Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Ugolkov V.L., Paufler P. Z. *Krist.* **222** (2007) 83-86
7. Филатов С. К. *Высокотемпературная кристаллохимия*. Л.: Недра. 1990. 288 с.

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{InGaAs/GaAs}/\delta\text{-Mn}$ КАК ОСНОВА СПИНОВЫХ СВЕТОДИОДОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Дмитриев А. И.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Академика Семенова Н. Н., 1
Научный руководитель: Моргунов Р.Б.

Требования, предъявляемые к размеру, потребляемой энергии, скорости работы приборов современной полупроводниковой электроники стремительно растут. Это ставит задачу поиска и внедрения в технику альтернативных материалов и структур, работающих на неклассических принципах. Одним из решений этой проблемы является создание приборов спинтроники, в которых для управления их свойствами помимо заряда электрона используется его спин.

Какие требования выдвигает спинтоника к материалам? Центральным вопросом спинтроники является вопрос о времени спиновой когерентности. Если это время слишком мало, то разориентация спинов приводит к потере информации, переносимой каждым спином. Поэтому термин спинтоника часто употребляют со словом «когерентный». «Полупроводниковая» спинтоника кажется более привлекательной и реалистичной, чем «металлическая». Измерения времени спиновой когерентности при комнатной температуре показали, что в полупроводниках оно на несколько порядков величины больше, чем в металлах, обычно используемых в спиновых мультислоях. Это делает легко выполнимыми требования спиновой когерентности.

В Spin-LED (англ. spin light-emitting diode (spin-LED) - спиновый светодиод) спин-поляризованные носители инжектируются из контакта, объединенного с композитным материалом, содержащим, например, тонкий слой $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Если носители сохраняют свою спиновую поляризацию, испускаемый свет будет иметь круговую поляризацию. Квантовые правила отбора, описывающие рекомбинацию, устанавливают связь между циркулярной поляризацией света, испускаемого вдоль нормали к поверхности, и спиновой поляризацией электронов. Таким образом, Spin-LED позволяет количественно анализировать поляризацию спина носителей в полупроводнике, инжектированных из любого контакта. Spin-LED может быть использован для передачи информации с помощью спин-кодов. Излучая свет определенной поляризации, зависящей от ориентации спинов, spin-LED позволяет кодировать информацию, переносимую поляризованным светом.

Отметим, что с точки зрения спинтроники разбавленные магнитные полупроводники, например квази-двумерные (2D) гетероструктуры на основе $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ заслуживают особого внимания, поскольку создают условия для инжекции спин-поляризованных носителей в светоизлучающих диодных структурах. Прямое внедрение Mn в 2D-канал приводит к низким значениям подвижности носителей заряда, а также к подавлению излучательной рекомбинации. Пространственное разделение носителей заряда и $\delta\text{-Mn}$ -слоя (тонкого слоя твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) позволяет существенно повысить подвижность носителей в 2D канале более чем на два порядка величины.

В настоящей работе с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного (СКВИД) магнетометра (MPMS 5XL, Quantum Design) исследованы температурные зависимости намагниченности полупроводниковых гетероструктур, содержащих квантовую яму InGaAs/GaAs и $\delta\text{-Mn}$ -слой. Гетероструктуры $\text{InGaAs/GaAs}/\delta\text{-Mn}$ были выращены комбинированным методом ступенчатого эпитаксиального роста. На первом этапе на подложке GaAs (001) методом металл-органической гидридной эпитаксии последовательно выращены буферный слой GaAs легированный Si, далее имеется $\delta\text{-C}$ -слой (тонкий слой углерода), затем идет слой нелегированного GaAs, нелегированная квантовая яма InGaAs и наконец разделяющий слой GaAs. На следующем этапе в том же реакторе методом лазерного распыления Mn и GaAs мишеней последовательно выращены $\delta\text{-Mn}$ -слой и покровный слой GaAs. Цель работы заключалась в выделении вклада ферромагнитного $\delta\text{-Mn}$ -слоя в магнитный момент образца, получении основных параметров ферромагнитного резонанса этого слоя, а также в поиске других подсистем, чувствительных к наличию ферромагнитного упорядочения в $\delta\text{-Mn}$ -слое. Установление влияния ориентации подложек GaAs на магнитные свойства, спиновую динамику и фотолуминесценцию гетероструктур. Изучение фотолуминесценции квантовой ямы обнаружило чувствительность циркулярной поляризации света к ферромагнитному упорядочению в $\delta\text{-Mn}$ -слое. Это позволило в данной работе обнаруживать ферромагнетизм независимым оптическим методом.

В настоящей работе разделены вклады магнитоупорядоченного $\delta\text{-Mn}$ -слоя с температурой Кюри ≈ 35 К, $\delta\text{-C}$ -слоя, парамагнитных дефектов в GaAs и примесных центров в подложке в магнитную восприимчивость двумерных полупроводниковых гетероструктур $\text{InGaAs/GaAs}/\delta\text{-Mn}$. Слою $\delta\text{-Mn}$ отвечает линия ферромагнитного резонанса, анизотропия этой линии соответствует полю магнитной анизотропии ≈ 600 Э. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости $\delta\text{-Mn}$ -слоя согласуется с данными статических измерений магнитного момента. В спектрах электронного спинового резонанса обнаружена нерезонансная линия, которая наблюдается при наличии ферромагнитного упорядочения в $\delta\text{-Mn}$ -слое и связана с микроволновым магнетосопротивлением в $\text{GaAs}/\delta\text{-Mn}$. Обнаружено влияние ориентации подложек GaAs на магнитные свойства, спиновую динамику и фотолуминесценцию гетероструктур с квантовой ямой InGaAs/GaAs и $\delta\text{-Mn}$ -слоем. В гетероструктуре $\text{InGaAs/GaAs}/\delta\text{-Mn}$,

выращенной на точно ориентированной подложке, температурная зависимость магнитного момента описывается законом Блоха «3/2», а в выращенной на разориентированной подложке – имеет плавный не блоховский ход, описываемый в рамках теории протекания для неупорядоченных ферромагнетиков. Различия также видны на температурной зависимости степени поляризации, которые объясняются снятием закона сохранения квазимпульса в условиях сильного беспорядка в структуре на разориентированной подложке. Беспорядком в гетероструктуре InGaAs/GaAs/ δ -Mn, выращенной на разориентированной подложке объясняется также значительное уширение линий ферромагнитного резонанса и фотолюминесценции, а также быстрое затухание импульсов свечения. Определены основные обменные параметры и установлено влияние ограничений размерности на микроволновые магнитотранспортные свойства δ -Mn-слоя.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Добродей А.О.

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого»,
246746, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь
Научный руководитель: д.х.н. Подденежный Е.Н.

Люминофоры со структурой граната, активированные церием используются для производства светоизлучающих диодов (СД) белого цвета свечения.

Традиционная структура СД белого цвета содержит InGaN – кристалл с высокой яркостью свечения (излучающий в области 450-475 нм), покрытый компаундом, в состав которого входит люминофор на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), в котором возбуждается жёлто-зелёное или жёлто-оранжевое свечение. Суммарное излучение синего СД и желто-зеленого люминофора воспринимается глазом как свет белого цвета.

В НИЛ ТKN ГГТУ им. П.О. Сухого разработана улучшенная методика синтеза порошковых микрокристаллических люминесцентных материалов путем соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия аммиаком [1] с последующей термообработкой (рисунок 1а).

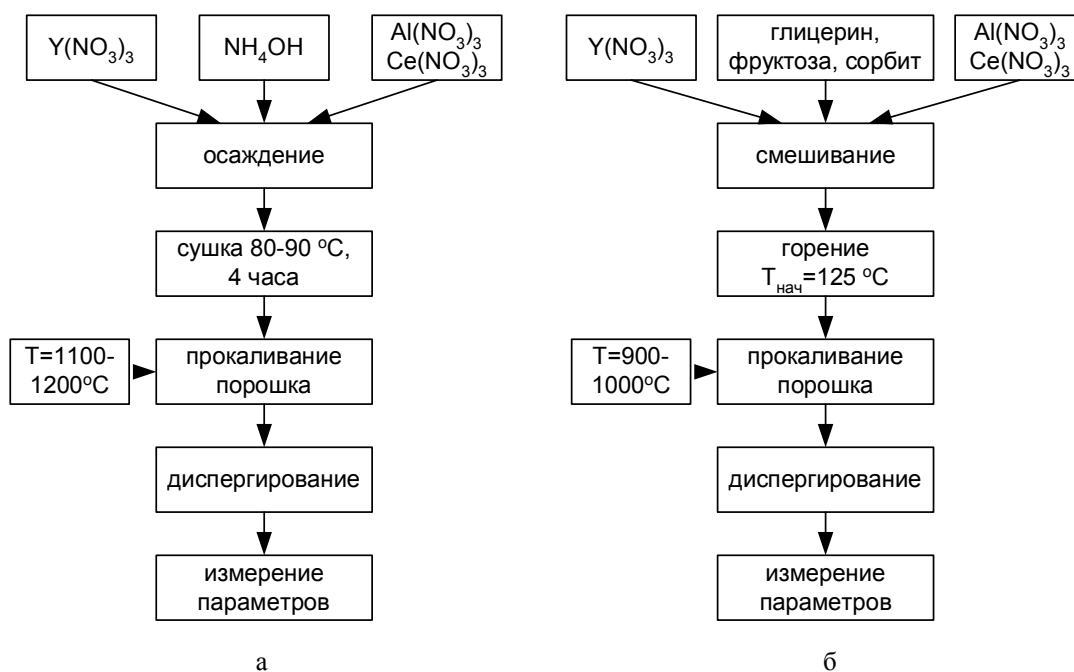


Рис. 1. Схемы получения порошка ИАГ:
а – методом соосаждения; б – методом горения.

Также разработана новая схема формирования ультрадисперсных порошкообразных материалов на основе ИАГ, легированного ионами церия методом термохимической реакции горения (рисунок 1б), в которой используется водный раствор углевода, а в качестве окислителя выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия. Полученные образцы являются исходными материалами для получения высокоплотной керамики и композитов для создания белых СД. Установлено, что при соблюдении оптимальных режимов идентифицируется фаза граната кубической модификации $Y_3Al_5O_{12}$.

С использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) была изучена морфология полученных порошков. Морфология микропорошков $Y_3Al_5O_{12}$, полученных методом соосаждения представлена на рис. 2.

Морфология наноструктурированных порошков $Y_3Al_5O_{12}$, полученных методом горения представлена на рис. 3. Из анализа данных РЭМ установлено, что получаемые порошки слабо агломерированы, легко распускаются до состояния наночастиц с размерами 40-50 нм.

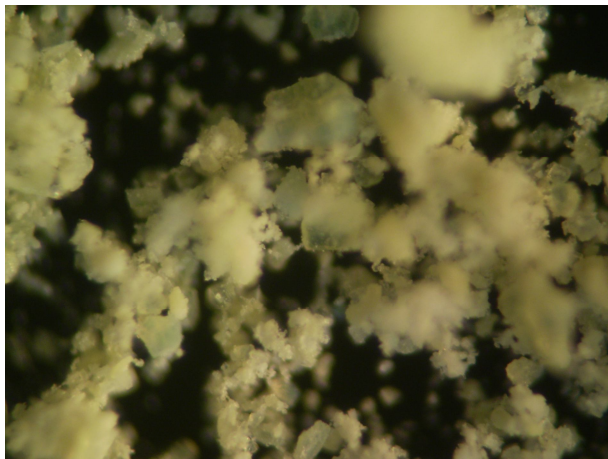


Рис. 2. Морфология микропорошков ИАГ, полученных методом соосаждения (увеличение 200^x).

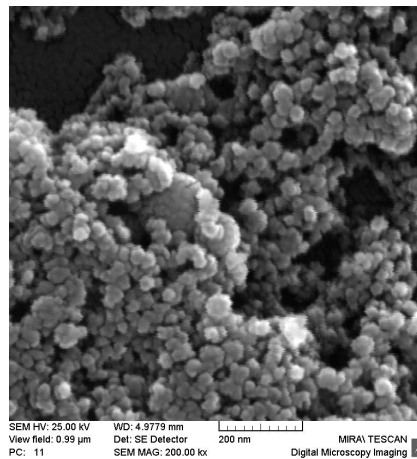


Рис. 3. РЭМ-изображение наноструктурированного порошка ИАГ кубической модификации (Тобр. = 1000 °С).

Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с фильтром, вырезающим область длин волн 300-500 нм с центром на 450 нм. Порошки на основе YAG: Ce³⁺, синтезированные с использованием смеси нитратов иттрия и алюминия, и легирующих добавок, люминесцируют в диапазоне 470–750 нм (рис. 4).

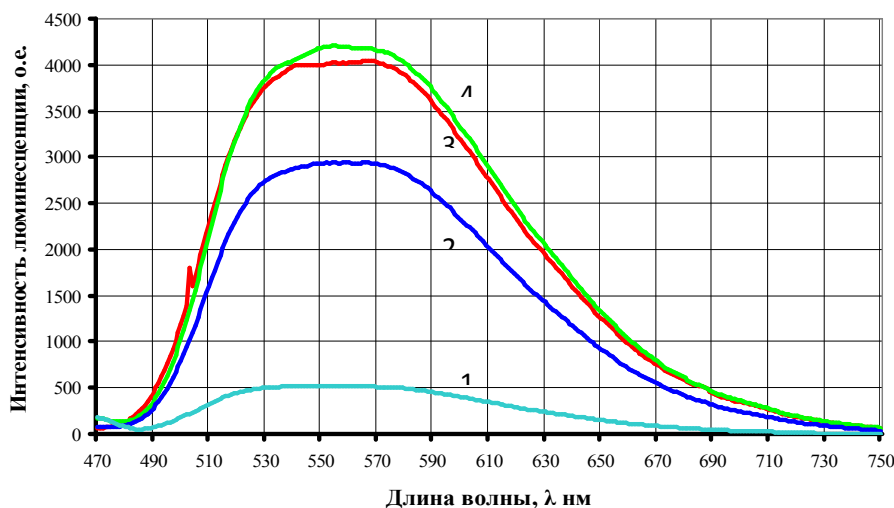


Рис. 4. Спектры люминесценции порошков люминофора: 1 – нано YAG-Ce³⁺, T=1000 °C, t=1 час, воздух; 2 – нано YAG-Ce³⁺, T=1000 °C, t=1 час, аргон; 3 – микро YAG-Ce³⁺, T=1100 °C, t=1 час, аргон; 4 – нано YAG-Ce³⁺, T=1200 °C, t=1 час, аргон.

С целью изучения влияния различных вариантов термообработки порошков люминофора в газовых средах на интенсивность люминесценции были проведены эксперименты по обжигу синтезированных материалов в воздушной атмосфере и в среде аргона при температурах 1000–1200 °C. Из рассмотрения рис. 4 можно сделать заключение, что обработка порошка YAG: Ce³⁺ в аргоне приводит к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 8 раз.

Выводы

Разработаны методики получения порошкообразных материалов, активированных ионами редкоземельных элементов для преобразования коротковолнового излучения синих СД в белый свет.

Изучены структурные и морфологические характеристики ультрадисперсных порошков, формируемых в системе Y₂O₃-Al₂O₃, легированной ионами церия (3+).

Изучение спектрально-люминесцентных характеристик порошков люминофора подтвердило перспективность их применения для оптоэлектроники и систем освещения [2, 3].

Обжиг полученных порошков YAG: Ce³⁺ в среде аргона при температурах 1000–1200 °C приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Список литературы

1. Добродей, А.О. Получение наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для светодиодов / А.О. Добродей, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, Г.Е. Малашкевич, Т.Г. Хотченкова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: IV Международная научно-техническая конференция (Минск, 19–21 октября 2009 г.): сборник материалов. – Минск: ФТИ НАН

- Беларуси, 2009. – С. 64–69.
2. Химич, Н.Н. Синтез нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (III) / Н.Н. Химич, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, А.В. Здравков, В.Л. Уголков, Л.А. Коптелова, Е.И. Гришкова, А.О. Добродей // Физика и химия стекла (Россия). – 2009. – т. 35, № 5. – С. 667–673.
 3. Лампа светодиодная: патент на полезную модель Респ. Беларусь, МПК⁷ H01 J 17/16 / А.О. Добродей, Е.Н. Подденежный; заявитель Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». – № 6440; получ. 03.05.2010; опубл. 30.08.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 4 (75). – С. 236.

СТЕКЛА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА, СОГЛАСОВАННЫЕ ПО КОМПЛЕКСУ СВОЙСТВ

Дяденко М.В.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,
220006, РБ, г. Минск, ул. Свердлова 13а
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Левицкий И.А.

Оптическое волокно представляет собой систему, состоящую из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек, основным материалом для изготовления которых является стекло. Как правило, в качестве основы для его синтеза используют боросиликатные составы. Выбор стекол для световедущей жилы и оболочек обусловлен предъявляемыми к ним требованиями: они должны обладать высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 600–1050 °С и заданным уровнем физико-химических свойств (показатель преломления, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), вязкость) [1].

Промышленный состав стекла марки ТБФ–10 для изготовления световедущей жилы характеризуется кристаллизацией в температурном интервале вытягивания волокна, что приводит к повышенному браку выпускаемой продукции и увеличению затрат электроэнергии. Исследованиями фазового состава установлено, что в качестве основных продуктов кристаллизации выступают лантан- и титансодержащие фазы: LaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$.

Стекло для световедущей жилы оптического волокна относится к сложным поликомпонентным системам, поэтому предупреждение фазового разделения у стекол данного типа является сложной задачей и вызывает большие трудности при ее решении. По данному вопросу в литературе имеются лишь отрывочные сведения о влиянии отдельных оксидов на кристаллизационную способность оптических стекол [2, 3].

Для решения поставленной задачи синтезирована серия стекол (серия «О») на основе системы $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, в которой сумма оксидов ($\text{B}_2\text{O}_3\text{+ZrO}_2\text{+SiO}_2\text{+Nb}_2\text{O}_5$) сохранялась постоянной и составляла 60 мол. %. Тройная система $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ изучена относительно слабо и сведения о влиянии концентрации данных оксидов на структуру и свойства стекол в литературе являются отрывочными. Поэтому исследование указанной системы представляет научный и практический интерес.

Стекла изучаемой системы в той или иной степени проявляют признаки фазового разделения. Минимальная степень кристаллизации характерна для стекол с содержанием BaO 20–35 мол. % и концентрацией La_2O_3 , составляющей 5 мол. %. Наиболее склонными к кристаллизации являются стекла, в которых концентрация оксида титана составляет 12–25 мол. %, а содержание оксида лантана – 15–25 мол. %. Методом ЭПР и рентгенографическими исследованиями установлено, что поверхностное глушение стекол связано с наличием кристаллических образований, в которых присутствуют ионы Ti^{+4} .

При определении показателя преломления опытных стекол установлено, что высокие значения ему обеспечивают добавки оксидов титана и лантана в связи с высокими зарядами катионов и минимальными ионными радиусами.

Исследуемые стекла относятся к инвертному типу, что является причиной нетрадиционного влияния TiO_2 на ряд свойств. При увеличении содержания La_2O_3 на изолиниях с постоянным содержанием оксида титана наблюдается уменьшение ТКЛР опытных стекол в результате упрочнения структуры стекла за счет появления более прочных, чем Ba-O связей. Однако при концентрации оксида лантана 15–20 мол. % наблюдается увеличение ТКЛР на $(1-3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что вероятно связано с перераспределением количества мостиковых и немостиковых атомов кислорода и преобладанием последних, которые снижают прочность стеклообразной сетки стекла. При содержании La_2O_3 20–25 мол. % наблюдается последующее снижение величины ТКЛР. Следует также отметить постепенное исчезновение максимума с увеличением концентрации TiO_2 за счет того, что $\text{Ti}(\text{IV})$ встраивается в сетку стекла, способствуя ее упрочнению, проявляющемуся в снижении ТКЛР.

При исследовании вязкости опытных стекол в интервале $10^{10}\text{-}10^4$ Па·с отмечены особенности влияния BaO на эти значения. Его введение вместо оксида титана в состав опытных стекол в количестве 15–30 мол. % способствует смещению интервала вязкости стекол $10^{10}\text{-}10^7$ Па·с на 50–60 °С в область более высоких температур. Можно предположить, что данная закономерность обусловлена наличием в составе стекол B_2O_3 в количестве 24 мол. %, который может присутствовать в матрице стекол в трех- и четырехкоординированном состоянии. Введение оксида бария в состав исследуемых стекол в указанном выше количестве приводит к появлению дополнительного кислорода, который идет на построение тетраэдров $[\text{BO}_4]$. В связи с этим увеличивается доля групп $[\text{BO}_4]$, встраиваемых в кремнекислородный каркас и способствующих росту его прочности. Последующие добавки BaO в количестве 30–40 мол. % обеспечивают смещение интервала вязкости $10^{10}\text{-}10^7$ Па·с на 10 °С в область более низких температур в связи с последующим снижением концентрации TiO_2 от 10 мол. % до 0 мол. % и уменьшением доли

относительно прочных связей Ti–O, что обеспечивает разупрочнение кремнекислородного каркаса.

На основании проведенных исследований определен базовый состав стекла, который в последующем модифицирован оксидами WO₃ и Y₂O₃ с целью повышения его устойчивости к кристаллизации и улучшения оптических характеристик при сохранении требуемого уровня величины ТКЛР и вязкости.

Как известно, стекла для оптического волокна должны быть совместимы по ряду показателей, при этом изменение их у одного из пары стекол требует последующего корректирования свойств у второго стекла. В связи с этим синтезирована серия стекол «А» для светоотражающей оболочки на основе системы K₂O–B₂O₃–SiO₂, которые характеризуются отсутствием кристаллизации в области температур формования, низким показателем преломления ($n_D=1,47-1,50$), температурами варки $T=1550-1600$ °С и широким выработочным интервалом.

Значения показателя преломления исследуемых боросиликатных стекол изменяются в интервале 1,470–1,495, что обусловлено низкими значениями рефракции, которая является сложной функцией и в свою очередь связана с поляризацией, прочностью связи и ближайшим окружением в структуре стекла.

Кроме того, опытные составы стекол имеют сравнительно низкие значения ТКЛР в интервале $(40-80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено повышенным содержанием оксидов бора и кремния, которые упрочняют структуру стекол.

В малощелочной области системы K₂O–B₂O₃–SiO₂, когда K₂O/B₂O₃<1/3, структура исследуемых стекол представлена двумя составляющими: кремнеземной и калиевоборатной [2], что связано с преимущественным преобладанием трехкоординированного бора. Однако при увеличении соотношения K₂O/B₂O₃>1/3 происходит переход бора из тройной в четверную координацию. Ионы бора проникают в кремнеземный каркас, замещая в нем ионы кремния, при этом боратная составляющая исчезает и образуется единый кремний-борокислородный каркас. Данная закономерность подтверждается результатами ИК-спектроскопии и исследованием вязкости стекол серии «А»: увеличение количества B₂O₃ в составе исследуемых стекол до 5–15 мол. % приводит к смещению температурного хода кривой вязкости на 70–100 °С в низкотемпературную область. Добавки оксидов щелочных металлов в состав стекол обуславливают рост немолекулярных атомов кислорода и снижение целостности каркаса ввиду увеличения доли связей Me–O (где Me – K⁺), являющихся ненаправленными, прочность которых в несколько раз уступает прочности связи Si–O. При этом наблюдается уменьшение «длины» исследуемых стекол на 100–150 °С.

По результатам исследований серии «А» определен состав стекла, которое дополнительно модифицировано оксидами алюминия, кальция и бария. Использование оксида кальция в стеклах данной системы является оправданным в количестве 0,5–1,0 мол. %, так как последующие его добавки вызывают появление опалесценции, которая при термообработке стимулирует рост объемной кристаллизации. Введение Al₂O₃ в составы стекол обеспечивает снижение величины ТКЛР на $(1,5-2,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, повышает устойчивость боросиликатных стекол к кристаллизации. Однако его использование является оправданным лишь в количестве 0,5–2,0 мол. %, что обусловлено существенным увеличением вязкости синтезированных стекол. Применение оксида бария в составе опытных стекол ограничено содержанием 0,5–2,0 мол. % в связи с его способностью значительно увеличивать показатель преломления.

В результате выполненных исследований синтезирован состав стекла для светоотражающей оболочки на основе системы K₂O – B₂O₃ – SiO₂, модифицированной оксидами Al₂O₃, BaO и CaO в указанных выше количествах, обеспечивающих комплекс необходимых свойств.

Оптимизация стекол световедущей жилы и светоотражающей оболочки вызвала необходимость корректирования состава стекла для защитной оболочки (ВТО-73) по вязкостным характеристикам. В связи с этим синтезирована серия опытных стекол на основе системы Na₂O–K₂O–CaO–MgO–BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂, в которой концентрация оксидов Al₂O₃, K₂O, CaO, MgO и BaO фиксировалась постоянной и составляла 10 мол. %.

Структурное состояние оксидов алюминия и бора при совместном содержании их в стекле определяется главным образом соотношением $\psi_B=(\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$: чем выше содержание оксида бора и ниже концентрация оксидов щелочных металлов, тем выше доля групп [BO₃]. Наступает такое состояние, при котором весь кислород оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов идет на построение только тетраэдров [AlO₄], а бор входит в стекло в виде [BO₃]-треугольников. Данный факт подтверждается температурной зависимостью вязкости опытных стекол в интервале 600–1000 °С: увеличение содержания оксида бора в составе исследуемых стекол в количестве 5–15 мол. % смещает интервал формования в высокотемпературную область. При последующем увеличении концентрации B₂O₃ происходит обратное явление, обусловленное преобладанием доли группировок [BO₃] над тетраэдрами [BO₄].

Рост температуры связан с преобладанием доли оксида бора в структуре стекла в тетраэдрической координации. Группы [BO₄] встраиваются в кремнекислородный каркас, замещая в нем ионы кремния, и укрепляют матрицу стекла, образуя единый кремнеборокислородный каркас. Для низкокремнеземистых составов при некотором содержании оксида бора наступает такой момент, когда доля групп [BO₃] и [BO₄] становится одинаковой, что на зависимостях фиксируется в виде экстремума. Авторами работы [2] установлено: чем богаче стекло кремнеземом, тем при меньшем избытке кислорода возможен полный переход бора в четверную координацию. Установлено оптимальное значение величины $\psi_B=(\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$, при котором соотношение групп [BO₃] и [BO₄] позволяет получать стекла с низкой температурой стеклования и широким выработочным интервалом.

Комбинация разработанных составов стекол обладает согласованностью по физико-химическим свойствам, что позволяет ее использовать в производстве оптического волокна и решить при этом ряд поставленных технологических проблем и задач.

Список литературы

1. Вейнберг, В. Б. Оптика световодов / В. Б. Вейнберг, Д. К. Сатаров. – Л.: Машиностроение, 1977. – 320 с.
2. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 351 с.
3. Мухин, Е.Я. Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения / Е.Я. Мухин, Н.Г. Гуткина. – Москва: Государственное издательство оборонной промышленности, 1960.– 127 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВТСП ЛЕНТЫ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ В ВТСП ИНДУКТИВНЫХ НАКОПИТЕЛЯХ

Житкова С.В.

Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова Российской Академии Наук
199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д.2
Научный руководитель: Чубраева Л.И.

Специфической особенностью работы сверхпроводниковых электротехнических устройств является зависимость токонесущей способности сверхпроводника от величины приложенного внешнего магнитного поля, которое необходимо учитывать уже на стадии проектирования.

На рис.1. представлены критические параметры ленты ТГ-90 в параллельном и перпендикулярном внешних магнитных полях для трех диапазонов температур.

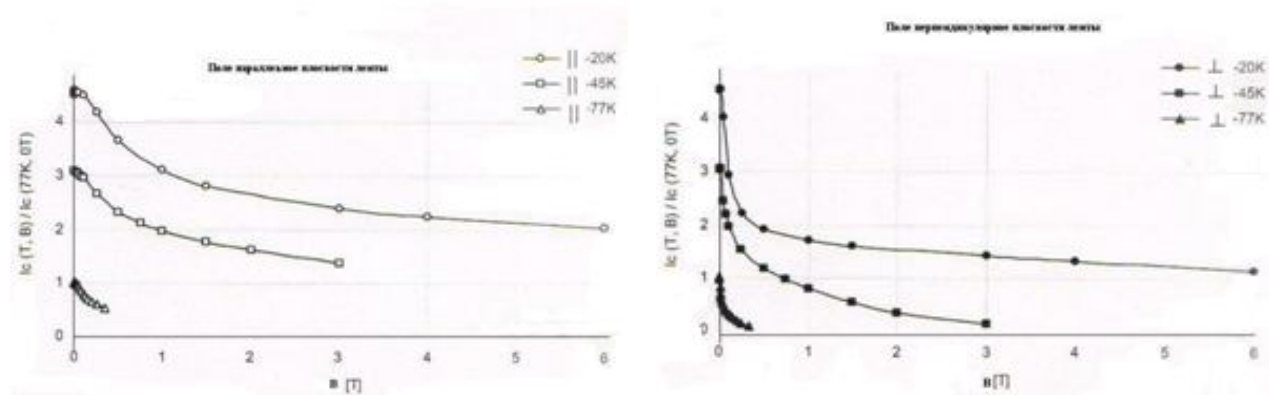


Рисунок 1 – Критические параметры Bi-2223/Ag во внешних магнитных полях

Сравнительный анализ показывает, что наиболее существенное снижение критической плотности тока определяется наличием нормальной к поверхности ленты составляющей индукции магнитного поля.



Рисунок 2 — Схема установки датчиков магнитного поля.

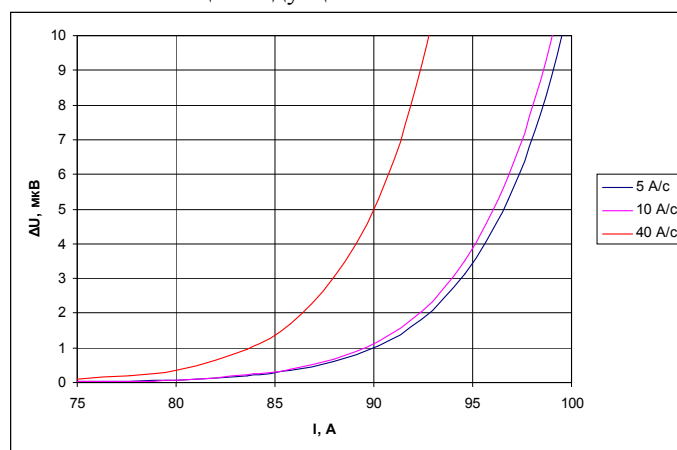


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики ВТСП ленты при различных скоростях заведения энергии.

Для определения величины нормальной составляющей магнитного поля на основании для катушки СПИНа в торцевой зоне, где наблюдается наибольшее значение нормальной составляющей магнитной индукции поля, и в центре, где значение нормальной составляющей индукции магнитного поля будет наименьшей, установлены два преобразователя магнитного поля типа ПХЭ. Схема установки датчиков представлена на рис.2. Датчики закреплены на каркасе путем технологической подклейки клеем БФ-6.

Исследование вольт-амперных характеристик короткого образца ВТСП ленты с целью определения критических параметров сверхпроводника при различных скоростях изменения поля проводилось при помощи установки, в состав которой входят: управляемый источник постоянного тока, блок управления источником питания, датчик тока, датчик напряжения, система обработки информации, азотная ванна с исследуемым

сверхпроводником. Различная скорость заведения энергии в сверхпроводник обеспечивается микропроцессорным устройством плавного ввода тока.

Значение критического тока определялось при достижении падения напряжения на одном сантиметре длины сверхпроводника величины 1 мкВ. В результате проведенного эксперимента выявлена зависимость величины критического тока сверхпроводника от скорости заведения энергии. Значение критического тока уменьшается с увеличением скорости нарастания тока через сверхпроводник. Полученные вольт-амперные характеристики представлены на рис. 3.

РАЗРАБОТКА ОРТОФОСФАТОВ С МАЛЫМ И РЕГУЛИРУЕМЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ ДЛЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Иванова А.С., Волгутов В.Ю.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Среди большого круга неорганических материалов особое место занимает класс ортофосфатов каркасного строения, кристаллизующихся в структуре $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP).

Фосфаты NZP семейства характеризуются способностью расширяться-сжиматься вдоль разных кристаллографических направлений, благодаря чему многие из них обладают малым объемным расширением. Для некоторых из них установлены близкие к нулю осевые коэффициенты теплового расширения при близкой к нулю анизотропии теплового расширения. Однако веществ с такими термическими характеристиками немного (табл. 1).

Таблица 1. Близкие к нулю коэффициенты теплового расширения ($\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$) фосфатов NZP семейства.

Фосфат	α_a	α_c	α_{cp}	Анизотропия, $\Delta\alpha$	Температура, К	группа симметрии
$\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$	-0,56	0,45	-0,22	1,0	873 - 1273	$R\bar{3}c$
$\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$	-1,1	1	-0,4	2,1	873 - 1273	$R\bar{3}c$
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-0,7	1,1	-0,1	1,8	—	$R\bar{3}c, R\bar{3}$
$\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	2,0	2,0	2,0	0	—	$R\bar{3}c, R\bar{3}$
$\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	-1	0	-0,3	-1	873 - 1273	$R\bar{3}c$

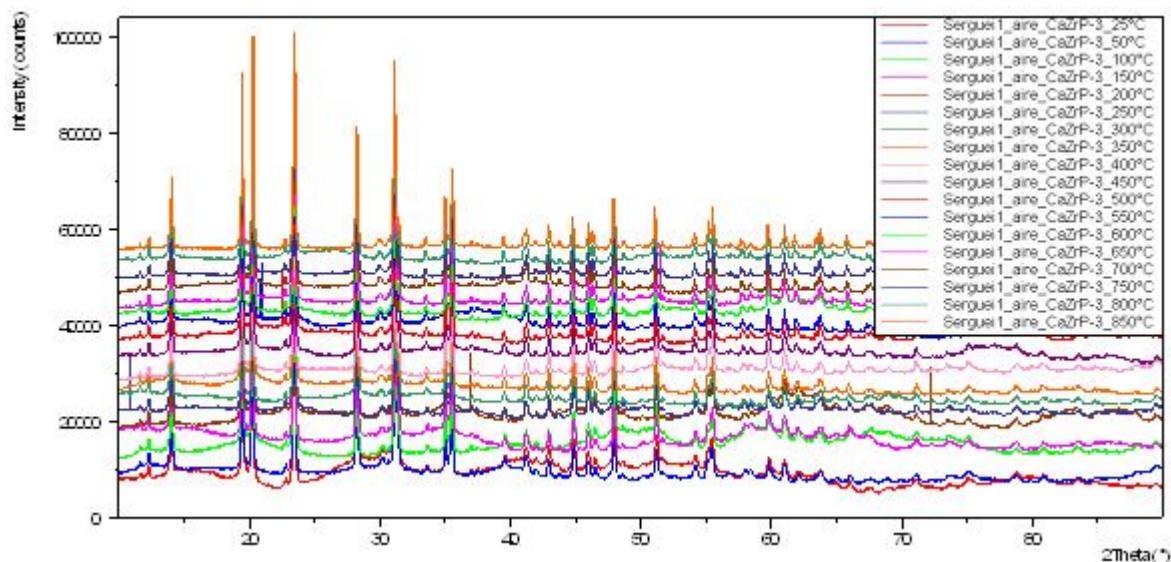


Рис. 1. Рентгеновские спектры при температурах от 25 °С до 850 °С в интервале $2\Theta = 10.00 - 90.00^\circ$. Фосфат $\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

В то же время знание особенностей структуры и возможностей реализации изоморфизма атомов в ней помогают направленно регулировать данные свойства.

Фосфаты данной структуры описываются общей кристаллохимической формулой $(M1)^{VI}(M2)^{VIII}_3[L^{VI}_2(\text{PO}_4)_3]$, где M1 и M2 – пустоты каркаса, а L – позиции каркаса, занятые цирконием, римскими цифрами обозначены координационные числа элементов.

Одним из факторов, определяющих снижение анизотропии теплового расширения, является уменьшение доли занятых межкаркасных M1 позиций.

Задачей настоящего исследования являлась разработка материалов с малой заселенностью таких позиций (M1).

Объектами исследования являлись: ряды фосфатов циркония и 2-валентных элементов, вида $B_{(1-x)/2}Zr_{x/4}[Zr_2(PO_4)_3]$ ($B = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, 0 \leq x \leq 1, \Delta x = 0.25$). Заселенность М позиций меняется от 6.25%, до 12.50%.

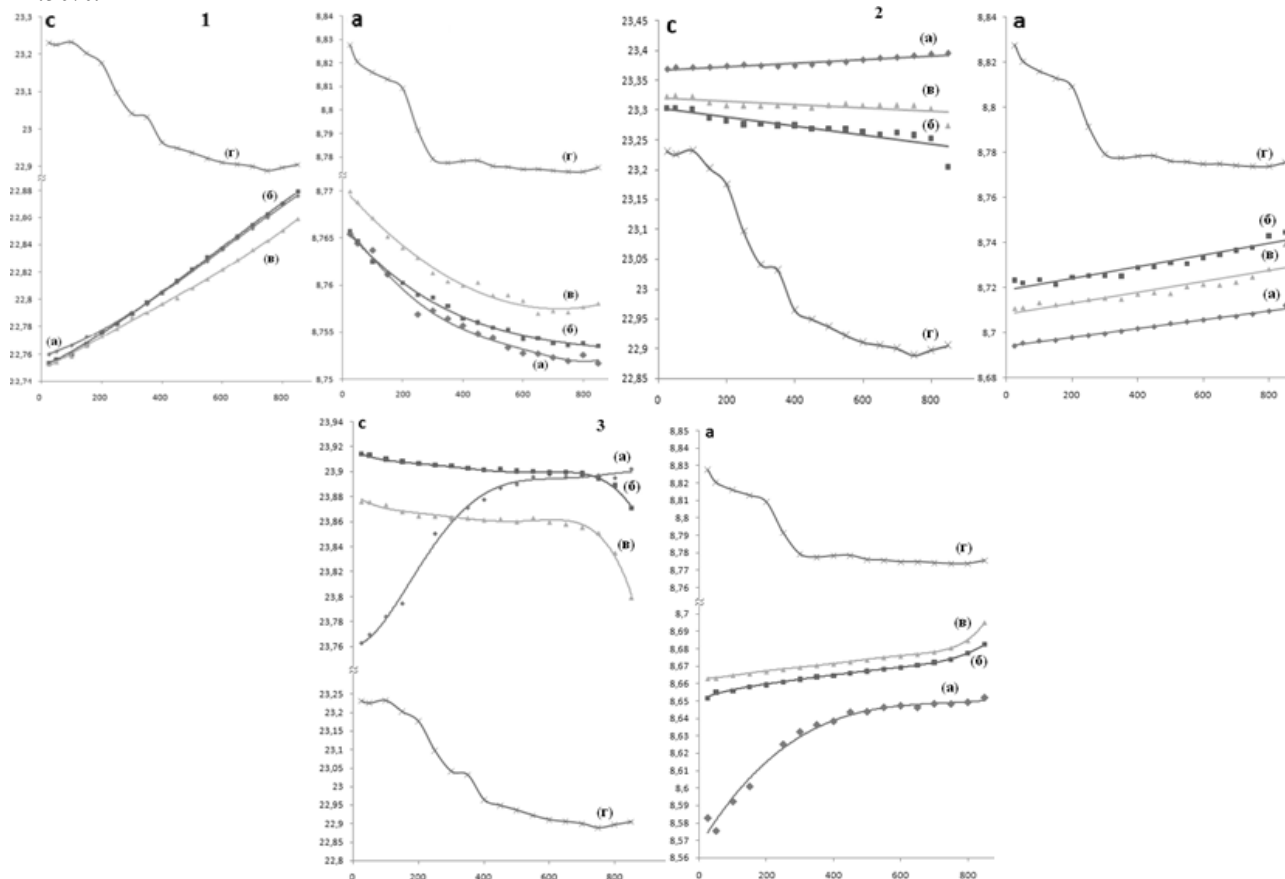


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры. Фосфаты $B_{(1-x)/2}Zr_{x/4}[Zr_2(PO_4)_3]$: $B^{II} = Ca$ (1), Sr (2), Ba (3) при $x = 0$ (а), $1/4$ (б), $1/2$ (в), 1 (г).

Предстояло установить области образования твердых растворов и проследить влияние степени заселенности М1 позиций на характеристики теплового расширения.

Методы исследования включали: РФА, в т.ч. высокотемпературную рентгенографию (дифрактометры Shimadzu LabX XRD-6000 и X'Pert PRO с термоприставкой Anton Paar НТК 1200N).

Синтез фосфатов проводили золь-гель методом с использованием органических комплексообразователей и процесса этерификации.

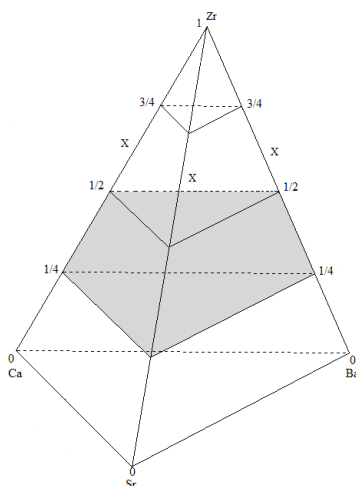


Рис. 3. Диаграмма составов системы фосфатов вида $B_{(1-x)/2}Zr_{x/4}[Zr_2(PO_4)_3]$, $B^{II} = Ca, Sr, Ba$ при $0 \leq x \leq 1$. Область $1/4 \leq x \leq 1/2$ (затемненная): α_a от $-1,01 \cdot 10^6$ °C⁻¹ до $2,79 \cdot 10^6$ °C⁻¹; α_c от $-2,59 \cdot 10^6$ °C⁻¹ до $7,15 \cdot 10^6$ °C⁻¹.

Полученные образцы представляли бесцветные поликристаллические порошки.

По данным РФА установлено, что в рядах фосфатов с катионами $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ в интервале $0 \leq x \leq 3/4$ образование твердых растворов происходит на основе соответствующих фосфатов: $Ca_{1/2}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Sr_{1/2}[Zr_2(PO_4)_3]$, $Ba_{1/2}[Zr_2(PO_4)_3]$ (пр. гр. R $\bar{3}$). Крайний член всех рядов $Zr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$ ($x = 1$) кристаллизовался в

пр. гр. РЗ с.

Полученные соединения исследованы методом высокотемпературной рентгенографии. Съемку рентгеновских спектров проводили при температурах 25, 50 – 850 °С с шагом 50 °С. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры для состава $\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

На основании полученных данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек a и c для фосфатов $\text{B}^{\text{II}}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{B}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ($x = 0, 1/4, 1/2, 1$), при исследованных температурах (рис. 2). Как очевидно, зависимости найденных параметров от температуры в исследуемых рядах имеют сложный характер.

Для ортофосфата циркония $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при $x = 1$, крайний член всех рядов (доля занятых позиций составляет 6,25 %) установлено, что в интервале температур 25 – 125 и 325 – 575 °С значения осевых коэффициентов теплового расширения и их анизотропия малы: 25 – 125 °С $\alpha_a < 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c < 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta\alpha < 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 325 – 575 °С $\alpha_a = -1,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = < 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta\alpha < 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В интервале 125 – 325 °С имел место фазовый переход 2-го рода с относительно большим сжатием структуры вдоль всех кристаллографических направлений: $\alpha_a = -16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = -48 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Для образцов Zr-B^{II} фосфатов при $0 \leq x \leq 1$ на наблюдаемых зависимостях $a = f(T)$, $c = f(T)$ можно выделить интервал температур (300 – 800 °С), характеризующийся малыми величинами α_a , α_c , $\Delta\alpha$: $\alpha_a = -1,12 \cdot 10^{-6} \div 3,97 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_c = -2,59 \cdot 10^{-6} \div 7,15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\Delta\alpha = -8,16 \cdot 10^{-6} \div 5,34 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (рис. 3). Из вида кривых $a = f(T)$, $c = f(T)$ для фосфата $\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2) можно предположить изменения в структуре при $T = 50 - 250 \text{ } ^\circ\text{C}$, что может быть обусловлено фазовым переходом.

В целом полученные данные позволили дополнить группу известных веществ, мало деформирующихся при нагревании, новыми фосфатами NZP строения с малой заселенностью позиций полости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$ И ЕГО СВОЙСТВА

Игнатъева Е.О., Дворянова Е.М.

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет,

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Научный руководитель: Гаркушин И.К.

Составы на основе солевых систем имеют широкий спектр применения: расплавляемые электролиты для химических источников тока (ХИТ), теплоаккумулирующие материалы, флюсы для сварки и пайки металлов, среды для синтеза монокристаллов [1, 2]. Совершенствование технологий переработки и получения веществ невозможно без изучения диаграмм состояния солевых систем и полученных на их основе составов, которые могут использоваться самостоятельно или в качестве растворителей технологически необходимых неорганических соединений.

С целью выявления фазового комплекса и определения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика термо-э.д.с. использовали платина–платинородиевые термпары. Исходные реактивы квалификации "чда" (Na_2CrO_4 , NaF, NaI), были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали данным, приведенным в [3]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежепрокаленный Al_2O_3 . Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в мол. %.

В результате экспериментального исследования системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$ определена температура плавления трехкомпонентной эвтектики, которая составила 496 °С. На рис. 1 приведена кривая охлаждения эвтектического состава системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$.

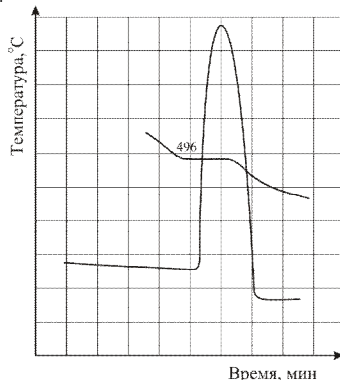


Рис.1. Кривая охлаждения эвтектического состава системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$

Методом количественного ДТА для эвтектического состава определена удельная энтальпия плавления. Снимали по три кривых охлаждения и нагревания сплава эвтектического состава E и эталонного вещества (PbCl_2 494°С $\Delta_m H = 85,88 \text{ кДж/кг}$). Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями международного комитета по стандартизации в термическом анализе [4].

Расчёт удельной энтальпии плавления проводили по формуле (1):

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{Эт} \cdot \frac{S_E}{S_{Эт}} \cdot \frac{T_E}{T_{Эт}} \text{ кДж/кг}, \quad (1)$$

где: $\Delta_m H_{Эт}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода эвтектики, кДж/кг; S_E , $S_{Эт}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие фазовому переходу эвтектики и эталонного вещества соответственно; T_E , $T_{Эт}$ – температуры фазового перехода эвтектики и эталонного вещества соответственно, К.

Окончательное значение энтальпии (кДж/кг) находили как среднее из трёх измерений. Данные по энтальпиям плавления индивидуальных веществ взяты из [5].

Удельная энтальпия плавления трехкомпонентной эвтектики, определённая по результатам трёх измерений, для состава Е составила: $\Delta_m H = 193,0$ кДж/кг, молярная энтальпия плавления равна 25,5 кДж/моль.

Энтропия плавления тройной эвтектики рассчитана по формуле (2):

$$\Delta_m S_E = \frac{\Delta_m H_E}{T_{плЕ}}, \quad (2)$$

где $\Delta_m H_E$ – молярная энтальпия фазового перехода эвтектики, кДж/моль; $T_{плЕ}$ – температура фазового перехода эвтектики, К.

Энтропия плавления тройной эвтектики составила — 33,2 Дж/(моль·К).

Таблица 1. Сравнение теоретически рассчитанных значений теплофизических свойств с полученными экспериментальными данными

Теплофизические свойства	Теоретическое прогнозирование	Экспериментальное исследование
Удельная энтальпия	196,6 кДж/кг	193,0 кДж/кг
Удельная энтропия	255,7 Дж/(кг·К)	251,0 Дж/(кг·К)

При выборе смеси для использования в качестве электролита ХИТ или теплоаккумулирующего материала является важным этап прогнозирования свойств эвтектик, поскольку предварительный прогноз сужает поиск ценных составов и оптимизирует процесс экспериментального исследования многокомпонентных систем. В работе проведен теоретический расчет величин удельных энтальпии и энтропии плавления эвтектического состава по аддитивности (с учетом молярных вкладов индивидуальных солей в эвтектику). Результаты эксперимента и теоретического прогноза приведены в табл. 1. Данные полученные в результате теоретического расчета хорошо согласовываются с экспериментальными данными, что говорит о возможности применения аддитивного расчета при прогнозировании величин энтальпии и энтропии плавления смесей невариантного состава.

Список литературы

1. Ю.К. Делимарский. Химия ионных расплавов // Киев: Наук. думка, 1980. – 327 с.
2. Н.В. Коровин. Электрохимическая энергетика // М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
3. Термические константы веществ: Справочник. Под ред. Глушко В.П., М.: ВИНТИ. Вып. X, Ч. 1, 1981. 300 с.
4. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
5. Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С.Г. Шапошникова. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем // М.: Химия, 1984. – 112 с.

РАСЧЕТ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА (IV) И ЖЕЛЕЗА (III)

Иканина Е.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28.
Научный руководитель: Марков В.Ф.

Введение

Модифицирование углеродных матриц микро- и нанодисперсным гидроксидом многовалентного металла является новым перспективным направлением по созданию композиционных материалов с широкой областью применения. Имеются сведения об использовании композитов в качестве электрокатализаторов, электрохимических накопителей энергии, аккумуляторов газообразного водорода, сорбентов [1, 2, 3].

Гидроксиды железа (III) и титана (IV) относятся к селективным ионообменникам, но из-за неудовлетворительных гидродинамических, механических и кинетических свойств, а также сложности гранулирования они не нашли широкого применения. Авторами установлено, что стабилизирующее действие пористого носителя позволяет устранить перечисленные недостатки гидроксидов и повысить их сорбционную способность, в качестве носителя были использованы ионообменные смолы [4, 5].

Степень извлечения железа (III) и титана (IV) из раствора универсальными смолами и возможность получения высококачественных сорбентов на основе данных поливалентных металлов определяется составом их ионов. Ионы железа (III) и титана (IV) проявляют большую склонность к комплексообразованию и гидролизу. Эти процессы зависят от концентрации металла и кислотности среды.

Цель данной работы:

1. определить, какой вид смолы (анионит или катионит) следует использовать для получения композиционных сорбентов;
2. рассчитать значения pH растворов железа и титана, оптимальные для синтеза сорбентов.

Расчетная часть и обсуждение результатов

Для расчета равновесных состояний систем с большим разнообразием ионных форм была разработана специальная методика, математическое описание которой выполнено в Microsoft Excel. Необходимые для расчета константы устойчивости гидроксокомплексов металлов, логарифмы которых приведены в таблице 1, были взяты из справочных данных [4]. Величина константы устойчивости позволяет судить о прочности соответствующего комплекса: чем больше ее значение, тем прочнее комплекс.

Таблица 1. Константы устойчивости гидроксокомплексов железа (III) и титана (IV).

Центральный ион	$\lg K_1$	$\lg K_{1,2}$	$\lg K_{1,2,3}$	$\lg K_{1,2,3,4}$
Fe^{3+}	11,8	22,33	30	34,4
Ti^{4+}	18	35,2	47,7	58,7

Согласно [6], растворы титана существуют в диапазоне значений pH от 0 до 2, растворы железа – от 0 до 4,1, поэтому расчеты были проведены для этих интервалов. При повышении pH металлы выпадают в осадки гидроксидной формы. Результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2. Для удобства использования полученных диаграмм содержание металлов в растворе было выражено через долевые концентрации α_i , где $\alpha_i = C_i/C_{\Sigma}$.

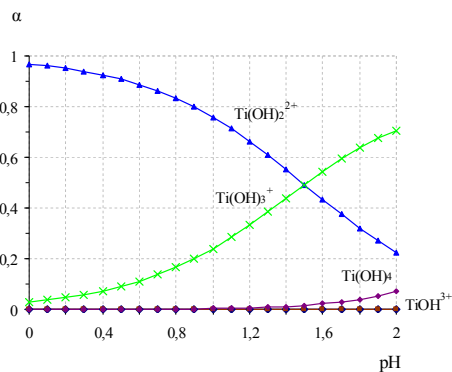


Рис. 1. Диаграмма распределения Ti^{4+} по ионным формам в водном растворе.

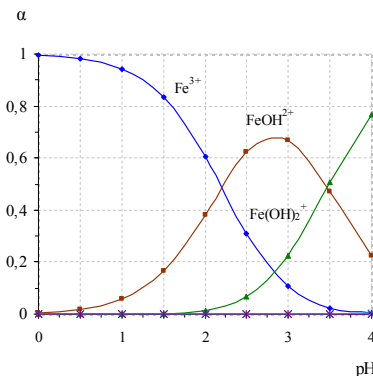


Рис. 2. Диаграмма распределения Fe^{3+} по ионным формам в водном растворе.

Из приведенной диаграммы (рисунок 1) видно, что титан в растворе находится в виде положительно заряженных гидроксокомплексов. При значениях pH, меньших 1,5, преобладает двухзарядный гидроксокомплекс $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, при снижении концентрации ионов водорода доминирующей формой становится $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$. При pH 1,5, содержание обоих комплексов равно 42,22 %. Менее 10 % титана находится в растворе в молекулярном виде $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в форме комплекса TiOH^{3+} – менее 0,5 %.

Анализ проведенных расчетов и полученной диаграммы (рисунок 2) показывает, что железо в растворе находится в виде положительно заряженных ионных форм. Концентрация железа в молекулярном виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и в виде анионного комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ составляет менее 0,01 %, поэтому на диаграмме не представлена. При высоких концентрациях ионов водорода в растворе преобладает катионная форма Fe^{3+} : на интервале pH от 0 до 1 ее содержание превышает 90 %, при pH от 1 до 2 количество Fe^{3+} больше 60 %. При увеличении pH возрастает концентрация комплекса FeOH^{2+} , достигающая максимального значения 67 % при pH, равном 3. В диапазоне pH от 3 до 4 железо в растворе находится в виде гидроксокомплексов FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. При значениях pH, больших 3,5, доминирующей формой становится $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Согласно литературным данным [7], ионообменник, в соответствии с эффектом электроселективности, предпочтительнее поглощает из разбавленных растворов противоионы с большим зарядом. Из полученных диаграмм (рисунки 1 и 2) видно, что формы $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ и Fe^{3+} преобладают в растворах с высокой концентрацией ионов водорода, которые, в свою очередь, конкурируют с титаном и железом за сорбционные центры и снижают емкость катионитов по исследуемым металлам.

Выводы

1. По результатам вычислений установлено, что в растворах не содержится анионных форм металлов, поэтому для получения композиционных сорбентов следует использовать только катиониты.
2. Оптимальный диапазон pH растворов для синтеза композиционных сорбентов на основе железа (III) составляет от 1,5 до 3, на основе титана (IV) – от 1 до 1,5.

Список литературы

1. Takasu Y., Kawaguchi T., Sugimoto W., Murakami Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation. // *Electrochem. Acta*. 2003. V.48. P.3861-3868.
2. Chang J.K., Lin C.T., Tsai W.T. Manganese oxide/carbon composite electrodes for electrochemical capacitors. // *Electrochemistry Communications*. 2004. V.6. P.666-671.
3. Miranda-Hernandez M., Ayala J.A., Rincon M.E. Electrochemical storage of hydrogen in nanocarbon materials: electrochemical characterization of carbon black matrices. // *J. Solid State Electrochem*. 2003. V.7. P.264-270.
4. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Беззапонная О.В. Композиционный наноструктурированный сорбент для извлечения тяжелых металлов из стоков сложного состава: Тез. докл. II Всерос. науч.-техн. конф. и XII шк. молодых ученых «Безопасность критических инфраструктур и территорий». – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 127-128.
5. Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Исследование селективности наноструктурированного композиционного сорбента. // *Науч. труды XV междунар. науч. конф. молодых ученых: сб. ст. В 3 ч.* Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. Ч 2. – С. 227-229.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
7. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.С. Пахолков и др. М.: Металлургия, 1975. 352 с.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ

Ислентьев Д.В., Власов Е.А., Постнов А.Ю.
 СПб ГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,
 тел: (812) 316-55-12, факс: (812) 316-55-12, эл. почта: dmi_isl@hotmail.com
 Научный руководитель: профессор, д.х.н Власов Е.А.

В настоящее время актуальна проблема создания новых катализаторов с полифункциональными пористыми покрытиями со стабилизированной поверхностью, устойчиво работающих в агрессивных и динамически меняющихся во времени условиях процессов получения и окисления водорода. Определяющим фактором инвестиционной привлекательности катализаторов и процессов с его использованием являются условия синтеза и внедрения соединений никеля в структуру исходной оксидной матрицы. Для оптимизации существующих технологий приготовления никелевых катализаторов предлагается использование основного карбоната никеля состава $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из литературных данных известно {1}, что использование основного карбоната никеля снижает шпинелеобразование за счет нерастворимости его в воде, что позволяет вводить мелкодисперсный карбонат никеля или продукт его термообработки непосредственно на стадии изготовления высококонцентрированной алюмооксидной суспензии. Особый интерес представляет изучение процесса термолиты $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в различных условиях и получение корреляционных зависимостей между составом продукта и его гранулометрическим составом и физико-химическими свойствами катализаторов.

Оценку дисперсности полупродуктов термолиты проводили с использованием прибора «Nanotrac» (Microtrac Inc.). Время и температурный интервал термообработки были выбраны в соответствии с результатами ДТА (рис.1).

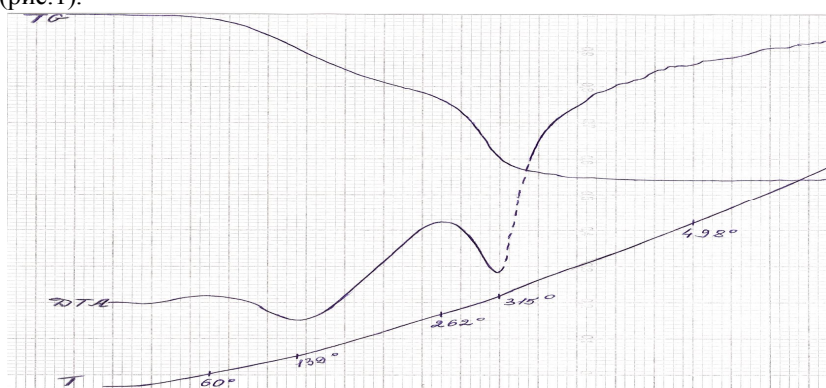


Рисунок 1 – Дериватограмма $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; параметры записи: $m_{\text{навески}} = 240$ мг, чувствительность 200, $T_{\text{нач}} = 26$ °С, $T_{\text{кон}} = 600$ °С, $v(T) - 10^0/\text{мин}$, $v(\delta) - 2,5$ мм/мин, $TG = 500$ mV, $DTA = 250$ mV.

Для исходного основного карбоната никеля распределение частиц по размерам выглядит следующим образом: фракции 3500 нм -14,2%; 1000 нм – 68,4% нм; 60,3 нм – 17,4%. Анализируя данные таблицы 1, следует отметить, что процесс термолиты основного карбоната никеля носит неоднозначный характер. На начальной стадии процесса наблюдается расширение диапазона дисперсного состава материала по сравнению с исходным карбонатом, что подтверждается появлением значительных количеств частиц фракций порядка 500 нм и 1500-1700 нм. Наибольший диапазон фракций полупродукта термообработки отмечается для 40 минут проведения процесса, а для конечной точки в 50 минут характерна довольно резкая агломерация частиц с разделением на 2

преобладающие фракции. Подобные тенденции могут быть обусловлены сложным многостадийным механизмом разложения $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при котором протекают перекрывающиеся процессы первичной дегидратации и разложения индивидуальных карбоната и гидроксида в кристаллической решетке исходного соединения. Начальное интенсивное газовыделение способствует появлению частиц в широком диапазоне размерных фракций, однако уже в ходе первичной дегидратации может происходить частичная агломерация, сужающая этот диапазон. Финальная агломерация может быть вызвана структурными перестройками в кристаллической решетке полупродукта, частично обусловленными различными скоростями разложения карбоната и гидроксида.

Таблица 1. Фракционный состав полупродуктов термообработки основного карбоната никеля

Температура, °С	Время термообработки образца, мин									
	10		20		30		40		50	
300	S, нм	Q, %	S, нм	Q, %	S, нм	Q, %	S, нм	Q, %	S, нм	Q, %
	5000	19,3	5000	8,2	3400	3,8	2300	32,8	5000	4,6
	1500	29,1	1000	91,8	1300	79,4	1100	33,4	900	74,8
	1000	30,3			650	16,8	630	30,8	220	20,6
	530	21,3					2,3	3,0		
350	1700	39,2	2600	27,8	5300	33,2	4500	24,6	5000	39,5
	540	32,0	1100	42,1	900	66,8	2300	15,3	760	60,5
	10	28,8	315	30,1			800	54,4		
							120	5,7		
400	4100	8,9	5800	6,1	4100	20,8	5800	9,1	2700	29,7
	1300	50,7	1400	67,6	1400	29,8	3450	7,9	590	70,3
	700	34,9	450	11,1	400	49,4	1100	52,6		
	250	5,5	220	15,2			280	30,4		

(S – размер частиц; Q – доля частиц заданного размера в материале)

Таблица 2. Характеристики паровой конверсии n – гептана на различных катализаторах.

Температура, °С	Состав сухого газа, % об.				Степень превращения, %	Расход сухого газа, см ³ /с
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂		
Катализатор типа ГИАП - 8						
380	77,18	0,4	0,32	22,1	19	1,3
420	77,39	0,6	0,61	21,5	34	3,5
440	77,49	1,39	1,53	19,59	23	2,4
480	80,03	2,39	2,5	15,1	40	2,8
Катализатор типа ГТИ – 1 (КН ₁ 600)						
380	78,18	3,6	0,22	18,0	15	0,6
420	78,69	4,9	0,41	16,0	30	1,9
460	77,94	6,4	0,31	15,35	23	2,2
Катализатор типа ГТИ – 4 (КН ₄ 600)						
380	74,0	2,6	0,6	22,8	19	2,4
420	71,6	3,2	1,3	23,9	45	3,6
440	70,9	5,4	0,9	22,8	40	5,1
470	73,5	7,9	1,0	17,6	52	7,9

Возможность получения ультрадисперсных продуктов посредством терморазложения основного карбоната никеля является очевидной, однако только детальное исследование данного процесса позволит выбрать условия термолиза $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, определяющие необходимый вариант синтеза полупродукта в соответствии с требуемыми характеристиками для каждого конкретного катализатора. Были приготовлены образцы катализаторов с использованием полупродуктов, полученных термообработкой $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в неподвижном и кипящем слое. Из исследованных физико-химических свойств синтезированных катализаторов особо отмечаются характеристики удельной поверхности и суммарного объема пор, существенно превосходящие параметры катализатора приготовленного по аналогичной суспензионной технологии, но на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Так, для катализаторов на основе $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Суд. составляет от 240 до 355 м²/г, Vпор от 1,1 до 1,6 см³/г; для катализатора, приготовленного с использованием нитрата никеля соответственно Суд.=75 – 150 м²/г и Vпор = 0,5 – 0,6 см³/г.

На разработанной экспериментальной установке процесса паровой конверсии n – гептана было проведено тестирование синтезированных с использованием $\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образцов катализаторов ГТИ – 1 и ГТИ – 4, а также промышленного катализатора ГИАП – 8. Исходное сырье для проведения процесса:

вода с остаточным содержанием абсорбированного кислорода ниже 0,01 % об., и *n* – гептан квалификации «Х.Ч.» и температурой кипения 98 °С, являющийся одним из компонентов керосиновой фракции авиационного топлива. Для исследований был выбран интервал температур 380 – 470 °С, где исключалась возможность термического разрушения молекул *n* – гептана, а также минимизировалась вероятность отложения кокса при соотношении H₂O:УГВ = 1,4 (по весу). Объем катализатора, загружаемого в реактор, составлял 20 см³, а размер зерна 2 – 3 мм. Объемная скорость по пару составляла не выше 2500 ч⁻¹. Длительность непрерывных испытаний каждого никелевого катализатора составляла 6 часов. Расход сухого газа (продуктов паровой конверсии) на выходе из контактного реактора контролировался с использованием пенного расходомера или газового счетчика. Анализ состава газообразных продуктов и конденсата проводили на хроматографах типа «ЦВЕТ – 100» и 3700С с использованием программного обеспечения «Мультихром for Windows». Результаты испытаний по паровой конверсии *n* – гептана на никелевых катализаторах представлены в таблице 2.

Составы газообразных продуктов, полученных в ходе конверсии *n* – гептана в интервале температур 380 – 470 °С, близки между собой. Однако при этом расход газообразных продуктов и, следовательно, водорода на выходе контактного реактора с катализатором типа ГТИ – 4 почти в три раза выше по сравнению с расходами для других образцов катализаторов. Содержание восстановителей H₂ + СО составляет 75 – 82 % об. Закоксовывания катализатора типа ГТИ – 4 при максимальном времени работы, равном 16 часам, практически не наблюдается.

Таким образом, по результатам испытаний катализаторов в процессе паровой конверсии *n* – гептана, можно сделать заключение, что образцы, синтезированные с использованием в качестве активного никельсодержащего компонента основного карбоната никеля, функционируют относительно лучше промышленного ГИАП – 8. Представляется целесообразным продолжение исследований по разработке оптимальной технологии получения полупродуктов на основе NiCO₃·*m*Ni(OH)₂·*n*H₂O и их внедрения в структуру носителя с целью достижения наилучших показателей в процессах конверсии углеводородного сырья.

Список литературы

1. Туваева А.С., Комарова М.А. Особенности стабилизации структуры блочных катализаторов конверсии углеводородного сырья. - Водородная энергетика будущего: регионы и отрасли.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ НАНОАЛМАЗОВ

Ивашевская С.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН
185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская 11
Научный руководитель: Рожкова Н.Н.

Алмазные наночастицы в настоящее время являются наиболее синтезируемыми наноматериалами. Порошок наноалмаза (НА) обладает уникальной величиной удельной поверхности и поверхностной энергии, что позволяет использовать его в качестве мощного структурообразователя в различных материалах (резины, керамики, пластмассы) для существенного улучшения характеристик. НА имеет активную поверхность из-за своих размеров, так как обладают высокой дисперсностью и наличием дефектов поверхностных структур частицы. Это позволяет использовать их для создания наноконпозиционных материалов, элементов наноэлектроники, селективных адсорбентов, катализаторов, объектов медико-биологического использования. Высокая адсорбционная способность и большая удельная поверхность химически инертных ядер, гидрофобность поверхности позволяют использовать НА в медицине и биологии: в онкологии, гастроэнтерологии, при сосудистых заболеваниях, при производстве лекарств [1,2,3]. В настоящий момент главным препятствием к их широкому использованию является отсутствие четкой стандартизации и низкая стабильность качества у разных производителей. Перечисленные факты делают изучение НА актуальным и перспективным.

НА состоит на 80–88% из углерода. Кроме углерода в нем содержится кислород (10% и более), водород (0.5–1.5%), азот (2–3%) и несгораемый остаток (0.5–8.0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов (Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb) [4,5]. Неуглеродные компоненты НА являются составляющими продукта, определяющими его свойства.

Средний размер алмазной наночастицы, указываемый разными производителями (ООО «SINTA», ООО «Нанотех»), равен 4-6 нм. Такая частица представляет собой алмазное ядро, окруженное оболочкой, в которой присутствуют две фазы: аморфная алмазная (углерод в состоянии sp³-гибридизации) и аморфная графитовая (sp²) [6]. Различие наблюдается не только в химическом составе оболочек, но и в их толщине (в числе слоев углерода и в межплоскостных расстояниях в оболочке) [4]. Поверхность частицы покрыта функциональными группами (углеводородные, кислород-, серо- и азотсодержащие). Большое влияние химическое состояние поверхности НА оказывает на их спекание. Химическое модифицирование исходных НА уменьшает степень графитизации алмаза при спекании, что приводит к увеличению прочности и твердости получаемых поликристаллов [7].

Ранее предполагалось, что алмазные наночастицы имеют квазисферическую форму. Полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения изображения отдельных НА кластеров показали, что НА - многогранники с хорошей огранкой [8]. Используя компьютерное моделирование, было

показано, как эта многогранная форма влияет на стабильность поверхности наночастиц. [9,10].

НА склонны к агрегации с образованием первичных и вторичных структур. Агрегаты имеют фрактальную структуру и разрушаются ультразвуком. В суспензиях могут образовываться сети, волокна, нити и цепи, что свидетельствует о существовании дипольного момента у НА, который исчезает при образовании надмолекулярных структур [4].

Надежность и воспроизводимость таких сложных материалов зависят от химической и структурной стабильности наноалмазного ядра, а также от структуры и реакционной способности поверхности. В данной работе было исследовано влияние способов термической и химической обработок на структурные характеристики и химический состав НА детонационного синтеза.

Образцы в виде порошков и водных дисперсий были получены из разных источников: УДА-1 (ФНПЦ «Алтай»); УДА-3 (ООО "Реал-Дзержинск"); УДА-4 (ФСУП СКТБ «Технолог»); УДА-5 (NanoCarbon Research Institute Ltd.); УДА-6 (Gansu Liru Lingyun NanoMaterial Co Ltd.).

Химический состав был определен методами масс-спектрометрии (масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Xseries2 (ThermoFisher Scientific)), атомно-абсорбционного анализа (атомно-абсорбционный спектрофотометр ААS3) и рентгеноспектрального микроанализа (анализатор INCA-350 (Oxford AG), совмещенный с электронным микроскопом VEGA II LSH (ООО TESCAN)), анализ агрегации структурных элементов - методами СЭМ (VEGA II LSH) и АСМ (сканирующий мультимикроскоп CMM-220), анализ структурных параметров кристаллитов был проведен с помощью РСА (Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System).

Для определения химического состава образцов были приготовлены водные дисперсии (с концентрацией 0.1 мг/мл). УДА-4 и УДА-6 перевести в воду не удалось. Анализ показал наличие в образцах следующих примесей (мкг/л): УДА-1 (Cu=30.01±0.32; Zn=22.44±0.57; Sb=14.09±0.20), УДА-3 (Cu=73.34±0.31; Ni=19.36±0.28), УДА-5 (Zr=2245.99±74.17; W=126.25±6.62; Y=75.88±2.28; Zn=40.7±2.2; Hf=40.4±1.9; Pb=23.25±0.53; Cr=19.06±0.79; Cd=17.26±0.01).

По данным СЭМ и АСМ, в образцах наблюдалась вторичная агрегация (размеры агрегатов указаны в таблице 1). Агрегаты образцов УДА-1 и УДА-5 имеют правильную форму близкую к кубической, УДА-3 – округлую, а образец УДА-6 содержит крупные вытянутые агрегаты.

Таблица 1 - Размеры агрегатов (нм)

УДА-1	100-200
УДА-3	40-110
УДА-4	10
УДА-5	110-180
УДА-6	1000

Таблица 2 - Размеры ОКР исследуемых образцов (нм)

<i>HKL</i>	УДА-1	УДА-3	УДА-4	УДА-5	УДА-6
1 1 1	3.6(1)	3.8(1)	4.2(1)	3.9(1)	3.8(1)
2 2 0	3.6(1)	3.8(1)	4.0(1)	3.7(1)	3.7(1)
3 1 1	3.9(1)	4.0(1)	4.4(1)	4.2(1)	4.0(1)

Анализ данных, полученных методом порошкового рентгеноструктурного анализа, показал, что необработанный образец УДА-6 содержит большое количество аморфного углерода и наблюдается только один слабый пик, который может соответствовать отражению (111) алмаза. На дифрактограммах остальных образцов присутствуют пять четко выраженных отражений, соответствующих алмазу (Fd3m). Способ обработки не повлиял на параметр элементарной ячейки НА ($a = 0.357(1)$ нм).

Свойства поликристаллического материала зависят от размера кристаллитов, который зависит от условий получения материала и воздействий, которым он подвергался. Оценить размер кристаллитов в образце можно, рассчитав размер области когерентного рассеяния (ОКР) по уширению дифракционных линий. Размеры ОКР образцов были рассчитаны по трем наиболее интенсивным отражениям: (111), (220) и (311). В пределах точности эксперимента, наблюдается разница в размерах ОКР не только между отдельными образцами, но и в пределах одного образца в разных направлениях (таблица 2). Такой результат можно объяснить предположением, что кристаллит – многогранник.

Термообработке (ТО) были подвергнуты два образца: УДА-5 и УДА-6. Процесс проходил в вакууме при температуре 300⁰С в течение 9 часов. После обработки образец УДА-6 изменил цвет со светло-коричневого на шоколадный, а УДА-5 с темно-серого на темно-коричневый.

Анализ данных, полученных методами РСА и СЭМ, показал, что после ТО в образцах произошли структурные изменения. На дифрактограмме образца УДА-6 вместо фазы аморфного углерода появились пять отражений, соответствующих алмазу. Если сопоставить дифрактограммы УДА-6 после ТО и исходного образца УДА-5, то можно видеть, что они практически полностью совпадают. На фотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, видно, что исходный образец УДА-5 и термообработанный УДА-6 имеют сходную морфологию. Таким образом, достаточно мягкая термообработка позволила избавиться от аморфного углерода и определить размеры ОКР для образца УДА-6 (таблица 2). На дифрактограмме образца УДА-5 после ТО появилось гало в области углов (13-35)⁰. Отражения, соответствующие алмазу сохранились, но их интенсивность снизилась почти в два раза. На фотографии термообработанного УДА-5, полученных на сканирующем электронном микроскопе, видно, что мелкие частицы спеклись в плотные сферические агрегаты размером примерно 10-15 микрон. Эти агрегаты не разрушились при растирании образца в агатовой ступке. По-видимому, их образование привело к уменьшению интенсивностей дифракционных пиков и образованию гало. ТО не повлияла на размер ОКР.

Анализ данных, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа, показал, что в исходном образце УДА-6 обнаружен только углерод. После ТО был обнаружен ряд механических примесей: титан и

свинец (в виде металлических частиц, покрытых тонким слоем оксида металла); оксид железа и частицы, состоящие из серебра, алюминия и кислорода примерно в равной пропорции. Размер обнаруженных частиц 5-10 мкм. Рентгеноспектральный микроанализ образца УДА-5 позволил дополнительно обнаружить титан, железо, алюминий и хлор. Было показано, что в состав образца в виде металлических частиц, покрытых оксидной пленкой входят титан (3-10 мкм), цирконий (5-10 мкм) и цинк (~80 мкм). Были обнаружены частицы (10-15 мкм), состоящие из серебра, алюминия и кислорода примерно в равной пропорции. Алюминий, хлор и хлор входят в виде частиц (~100 мкм), состав которых наиболее вероятно описывается формулой $Al(ClO_4)_3$, а железо и хром в виде частиц (от 3 до 40 мкм), состав которых можно описать формулой $Fe(CrO_2)_2$. После ТО были обнаружены частицы, соответствующие оксиду железа (~10 мкм).

Работа поддержана ОНЗ РАН-5, SI Visby project 00996/2008, РФФИ 080498825-р-север. ФА РФ по науке и инновациям ГК (№ 02.740.11.0395, № 02.740.11.5179), ФА по образованию, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 год" ГК (П1156, П1220) и программы "Развитие научного потенциала высшей школы" задание № 2.1.1./497.

Список литературы

1. Shenderova, V.V.Zhirnov, D.W.Brenner // Crit. Rev. Solid State Mater., 2002, **27**, P.227
2. A.M.Schrand, H.Huang, C.Carlson, J.J.Schlager // Phys. Chem. B., 2007, **111**, P.2.
3. В.Ю.Долматов, Л.Н.Кострова // Сверхтвердые материалы, 2000, **3**, С.82
4. И.И.Кулакова // ФТТ, 2004, т. 46, **4**, С.621
5. И.И.Кулакова // Рос. хим. ж., 2004, т. XLVIII, **5**, С.97
6. M.Baidakova, A.Vul // J. Phys. D.: Appl. Phys., 2007, **40**, P.6300
7. А.А.Шульженко, А.А. Бочечка // Сверхтвердые материалы, 1988, **4**, С.46
8. T.Tyler, V.V.Zhirnov, A.V.Kvit, D.Kang, J.J.Hren // Appl.Phys. Lett., 2003, **82**, P.2904
9. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook // DiamondRelat. Mater., 2004, **12**, P.1867
10. A.S.Barnard, S.P.Russo, I.K.Snook // J. Comput. Theor.Nanosci., 2005, **2**, P.180

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ФЕРРОХРОМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛЯННОЙ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ

Козионова Ю.В., Васюцкая Я.О.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
620002, г. Екатеринбург ул.Мира, 19
Научный руководитель: Власова С.Г.

Сегодня важным является снижение стоимости строительных материалов при разработке новых составов за счет использования более дешевых сырьевых материалов: отходов промышленности и местного сырья. Это приведет не только к снижению расходов в стекольном производстве, но поможет решить и некоторые вопросы по охране окружающей среды.

Целью работы является исследование возможности использования альтернативных красителей для изготовления декоративной облицовочной плитки. В связи с этим в исследовательской работе рассматривается возможность применения отходов производства низкоуглеродистого феррохрома в Уральском регионе и хромовой руды Алапаевского месторождения (Свердловская область) для синтеза облицовочной плитки. Данная работа, связанная с синтезом и исследованием свойств зеленого заглуженного стекла, должна привлечь внимание производителей строительного облицовочного материала.

Переработанный обогащенный шлак заводов Челябинской области носит название «Ларнит», содержит большое количество оксидов-модификаторов, поэтому был добавлен в шихту вместо доломита и частично других основных оксидов.

Химический состав шлака и хромовой руды представлен в таблице (мас. %).

Сырье	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	FeO	Cr ₂ O ₃
Ларнит	26,10	5,12	-	47,10	13,38	-	1,16	5,95
Хромовая руда	4,50	18,00	-	0,80	17,00	-	17,00	48,00

Добавка красителей в стекольную шихту составляла от 0,5 до 3,0 мас.% с шагом 0,25. Варка производилась в силитовой печи при температуре 1400°C в течение 6 час, отлитые в графитовые формы образцы отжигали в муфеле. Образцы получили от темно-зеленого прозрачного (стекло) до оливкового заглуженного цвета (стекло-кристаллический материал).

Исследованы физико - химические свойства полученных образцов: химическая устойчивость, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), предел прочности при сжатии, кристаллизационная способность, термическая стойкость. Синтезированные стекла шести составов по всем параметрам лежат в допустимом пределе для облицовочной плитки. Оптимальным можно считать состав: SiO₂ - 72 %, Al₂O₃ - 1,7 %, Na₂O - 13,1 %, MgO - 4,0 %, CaO - 7,0 %, Cr₂O₃ - 2,0 %, Fe₂O₃ - 0,2 %, исходя из технологической целесообразности (ТКЛР - $93 \cdot 10^{-7}$ 1/град; кислотостойкость - 99,8 %; щелочестойкость - 82,9 %; прочность при сжатии - 93,1 МПа; термическая стойкость - 128 °С).

Итак, в результате исследований удалось получить ряд прочных, химически стойких образцов с требуемыми характеристиками, но особое внимание уделяется стеклам с добавкой шлака «Ларнит». Интенсивность окрашивания стекломассы соединениями хрома высокая, но растворимость этих соединений в

стекле ограничена. При концентрации ионов хрома в стекле выше 1,5 %, с использованием ларнита, при определенной температуре начинают выделяться тонкие изумрудно-зеленые пластинки Cr_2O_3 и образуется хромовый авантюрин, т.е. кристаллы оксида хрома дали «авантюриновый» эффект: мерцание и блеск получаются за счет высокого показателя преломления кристалликов - включений по сравнению с основным стеклом. Вне профессиональной сферы зачастую авантюриновое стекло называют просто «авантюрин», имея в виду цветовую характеристику, а не состав материала. Интерес к такому стеклу большой, что расширяет возможности его применения, ценовая категория промышленного авантюринового стекла гораздо выше простого поделочного камня.

Максимальный размер и количество кристаллов наблюдается при содержании оксида хрома в стекле 2%, повышение содержания Cr_2O_3 свыше 2% приводит к снижению авантюринового эффекта из-за глушения и кристаллизации стекла в массе. Максимальный размер кристаллов получили 0,3 – 0,5 мм (возможен до 1,5 мм).

Используемый шлак «Ларнит» – это готовое силикатное сырье, поэтому его наличие в шихте позволяет снизить температуру варки стекла и ускорить процессы стекловарения. Применение переработанного шлака, содержащего SiO_2 – 26,14; Al_2O_3 – 5,12; MgO – 13,38; CaO – 47,1, Cr_2O_3 – 5,95; FeO – 1,16 мас. %, эффективно и с экономической точки зрения, т.к. является комплексным сырьевым материалом: позволяет экономить минеральное сырье, сократить расходы на его приобретение, снизить себестоимость облицовочной плитки. Известно применение хромовых авантюриновых стекол, получаемых на основе минерального сырья и металлургических шлаков с добавками оксидов хрома. Мы предлагаем использовать как добавку к основному сырью только феррохромовый шлак, тем самым сокращая число компонентов шихты.

Итак, результаты исследований и анализ расчетов показали возможность использования «Ларнита» для получения авантюриновой облицовочной плитки, благодаря чему достигается максимальная экономия до 40000 рублей на каждые 100 кг стекломассы. Наряду с декоративными свойствами она имеет улучшенные физико – химические свойства: повышенную микротвердость и щелочеустойчивость, температуру размягчения примерно 650 °С и показатель преломления до 1,596 единиц.

С результатами работы ознакомлены уральские предприятия, получены положительные отзывы, заинтересовались также ювелирные кампании, есть заказы для оформления таким стеклом витрин в ювелирных магазинах. Авантюриновые стекла можно использовать и для покрытия керамических плиток в качестве глазури.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ДВУХФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

Конон М. Ю.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, лаборатория физической химии стекла,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Научный руководитель: к.х.н. Столяр С. В.

Введение

Одной из самых распространенных систем, применяемых для получения нанопористых стекол (НПС), является система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (НБС) [1].

Структура и свойства НПС зависят от фазовой структуры исходных двухфазных стекол, информацию о которой можно получить, в том числе, и по результатам дилатометрических исследований. Благодаря экспериментам с различными составами НБС стекол было выяснено, что при наличии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ добавок других оксидов, таких, например, как Fe_2O_3 , PbO , Al_2O_3 и т. д. реологические свойства (коэффициент линейного термического расширения и температура стеклования) варьируются. Кроме того, изменяются и другие свойства, например, при добавлении в НБС систему оксида железа Fe_2O_3 стекла приобретают магнитные свойства. В настоящее время такие стекла достаточно широко известны и находят применение в различных областях [1]. Однако сведения о реологических свойствах силикатных стекол с добавкой железа в литературе крайне ограничены, а в случае НБС стекол практически отсутствуют. Данная работа посвящена дилатометрическим исследованиям стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с целью направленного выбора оптимальных составов базовых стекол и режимов их тепловой обработки, пригодных для создания НПС с магнитными свойствами.

Патенты [2, 3] посвящены способам изготовления пористых стекол, содержащих кристаллы Fe и обладающих магнитными свойствами. Базовые составы содержат Na_2O и/или K_2O , Fe_2O_3 , B_2O_3 и SiO_2 . Различные оксиды также добавлены в небольших количествах – в сумме не больше 15 мас. %: Al_2O_3 , CaO , MnO , CdO , Li_2O , PbO , MgO , P_2O_5 , ZnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 и ZrO_2 .

Магнитооптические кварцовидные стекла отличаются от обычных магнитооптических стекол, получаемых, как правило, на основе малокремнеземных или бескремнеземных стекол с высоким содержанием щелочных оксидов и борного ангидрида, высокой термостойкостью и высокой химической стойкостью, что позволяет использовать их в условиях тропического климата в приборах, работающих на эффекте Фарадея [4]. Также следует упомянуть, что пористые стекла, обладающие магнитными свойствами, используются в биологии в качестве носителей для антител, ферментов и других протеинов. Это связано с тем, что при необходимости отделения этих частиц от носителя можно использовать действие магнитного поля, которое эффективнее, чем обычное центрифугирование [2, 3].

Основной дилатометрической характеристикой стекол является коэффициент термического расширения

(или температурный коэффициент линейного расширения, ТКЛР). ТКЛР отражает силы связи, действующие между ионами, и тепловое расширение существенно зависит от поведения всех входящих в стекло компонентов. На основании обширного экспериментального материала показано, что имеет место обратная пропорциональная зависимость между силой поля катиона и ТКЛР. Величина теплового расширения стекол должна повышаться при увеличении концентрации неметаллических атомов кислорода в стекле, при переходе от трехмерной структуры, образованной полиэдрами иона – стеклообразователя, к слоистой и далее к ленточной и цепочечной, при появлении в стеклах структурных образований, связанных между собой лишь слабыми межмолекулярными силами. В отличие от обусловленного колебаниями атомов (ионов), или «мгновенного» теплового расширения, проявляющегося при температурах меньших, чем нижняя граница интервала стеклования, для интервала стеклования и более высоких температур характерно еще и структурное тепловое расширение, обусловленное изменениями объема стекла при структурных перестройках.

Результаты работы и их обсуждение

В настоящей работе были синтезированы и исследованы 3 стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: (Стекло 1: $\text{Na}_2\text{O} - 5$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 20$, $\text{SiO}_2 - 50$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 25$ масс %; Стекло 2: $\text{Na}_2\text{O} - 5$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 15$, $\text{SiO}_2 - 60$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 20$ масс %; Стекло 3: $\text{Na}_2\text{O} - 5$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 20$, $\text{SiO}_2 - 60$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 15$ масс %). Исходными компонентами для синтеза стекол являлись Na_2CO_3 марки «осч», H_3BO_3 марки «чда» и SiO_2 - в виде молотого кварцевого стекла и Fe_2O_3 марки «чда». Синтез образцов проводили в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1500°C в течение 4 ч. Отжиг полученных стекол проводили в муфельной печи при температуре 600°C в течение получаса. Затем охлаждали до комнатной температуры вместе с печью в течение 6-7 часов. Далее стекла подвергались различной тепловой обработке для проявления фазового разделения.

Дилатометрические исследования проводили на кварцевом дилатометре - вискозиметре [5]. Дилатометрические кривые (температурная зависимость относительного удлинения образца) снимали при нагревании образцов со скоростью 3 град./мин. в температурном интервале от комнатной температуры до $600-700^\circ\text{C}$. Для каждого из составов стекол и для каждой термообработки было подготовлено и измерено 2-3 образца. Размеры образцов 6-8*3-4*6-8 мм.

По дилатометрическим кривым были определены температуры стеклования (T_g) и рассчитаны коэффициенты теплового расширения как выше (α_c), так и ниже интервала стеклования (α_g) [6].

Практически на всех дилатометрических кривых наблюдаются два интервала стеклования (кроме стекол с термообработкой при 700°C и стекла 2 при отсутствии термообработки). Соответственно, были определены две температуры стеклования T_{g1} и T_{g2} и рассчитаны по два коэффициента теплового расширения, как ниже (α_{g1} , α_{g2}), так и выше (α_{c1} , α_{c2}) интервала стеклования.

Два интервала стеклования явно указывают на существование двух фаз в стекле, один – на то, что фаза одна или их две, причем легкоплавкая фаза составляет каркас стекла, а тугоплавкая находится в каплях. При двух интервалах стеклования обе фазы, видимо, составляют взаимопроникающий каркас.

Четкой зависимости полученных нами данных от состава стекла не выявлено. Это объясняется варьированием содержания исходных компонентов.

Полученные нами данные показывают, что T_{g1} для стекол 1 и 3 не изменяется при изменении времени термообработки. Это говорит о том, что состав легкоплавкой фазы, образовавшийся в стеклах после их синтеза (стекла без термообработки) не меняется. Для стекла 2 наблюдается некоторый разброс в значениях T_{g1} , хотя он близок к погрешности определения T_g ($2-3^\circ\text{C}$), можно и здесь предположить практическую неизменность состава легкоплавкой фазы.

Термообработка при 550°C для всех стекол приводит к значительному увеличению высоты пика на дилатометрической кривой по сравнению с другими термообработками и резкой деформации после достижения максимума. Можно предположить, что именно при 550°C происходит интенсивное образование каких-либо агломератов железа в стекле и при дальнейшем нагревании до 700°C происходит образование кристаллических соединений, которые и вызывают резкое разрушение структуры стекла (кристаллизацию) при температурах, близких к 700°C .

Заключение

Синтезированы и исследованы методом дилатометрии 3 стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками Fe_2O_3 , подвергнутые изотермической выдержке при $550 - 700^\circ\text{C}$. Установлено, что в результате тепловой обработки в исследованных стеклах формируется двухфазная структура, и образуются железосодержащие агломераты. Полученные результаты дают основание полагать, что синтезированные двухфазные стекла могут быть использованы для получения нанопористых стекол с магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ ОХНМ-02 РАН.

Список литературы

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
2. Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs, J W. H U.S.Патент №4395271 Method for making porous magnetic glass and crystal-containing structures. 07/26/1983
3. Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs, J W. H U.S.Патент №4233169 Porous magnetic glass structure. 11/11/1980
4. Анфимова И.Н., Зарубина Т.В., Роскова Г.П. и др. А.с.895942(СССР). Способ получения кварцоидного стекла и кварцоидное стекло // Б.И. 1982. №1. С.109.
5. Клюев В.П., Черноусов М.А. Автоматический дилатометр с малым измерительным усилием // Тезисы. докл. 3 Всесоюзн. совещ. «Методы и приборы для точных дилатометрических исследований материалов в

широком диапазоне температур». - Л., 1984.- С. 46.
6. Мазурин О.В. Стеклование. Л.:Наука. 1986. 158 с.

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ОРТОБОРАТА МЕЛКОГО RE КАТИОНА (LuVO₃)

Корзинова А.С.^{1,2}, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.², Кржижановская М.Г.²

1 - Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН.
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

2 - Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
Научный руководитель: Бубнова Р.С.

Полиморфные модификации LuVO₃ (с.т. кальцита, псевдофатеритового строения) получены твердофазным и гидротермальным синтезом. Изучено термическое расширение обеих модификаций. Для метастабильного бората LuVO₃ псевдофатеритового строения (# 27940-ICSD) исследован полиморфный переход в борат с.т. кальцита (# 16525-ICSD) при 900 °С. Кальцитовая модификация переходит в стабильную псевдофатеритовую фазу при 1400 °С.

Синтез

Твердофазный синтез осуществлялся при 800 °С, последующая термообработка с промежуточным рентгенографированием проходила при 900, 1000, 1150 и 1400 °С. Гидротермальный синтез проводился независимо в двух автоклавах (каждый объемом 50 мл) при $T = 200$ °С; в один из автоклавов была добавлена щелочь - NaOH; время варьировалось от 2 до 4 недель; в обоих автоклавах была синтезирована псевдофатеритовая фаза LuVO₃.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометрах ДРОН-3 и Rigaku. Термическое расширение исследовали методом терморентгенографии, дифрактометр Stoe Stadi P с термоприставкой HDK S1, использован также метод отжига и закалки в интервале 20–900 °С.

Результаты

Термическое расширение LuVO₃ с. т. кальцита, как и у родоначальника этого структурного типа – CaCO₃, резко анизотропно: структура расширяется максимально вдоль оси c ($\alpha_c = 13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), и минимально – в перпендикулярном направлении ($\alpha_a = 1.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); соответственно объемное расширение $\alpha_V = 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Такая анизотропия обусловлена тем, что треугольники VO₃ данной структуры располагаются в главной плоскости (0001).

Термическое расширение LuVO₃ псевдофатеритового строения оказывается также резко возрастает, при этом близко к изотропному при комнатной температуре, а при 540 °С параметр c становится близким к 0, $\alpha_c = 1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, вдоль a при этом, $\alpha_a = 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, объемное расширение $\alpha_V = 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Наиболее характерными чертами кристаллического строения соединений структурного типа кальцита являются прочные химические связи В–О в треугольниках VO₃, и параллельное расположение треугольников в кристаллической структуре. Именно эта анизотропия атомного строения и определяет хорошо известную исключительную анизотропию многих физических свойств соединений кальцитового строения, и в первую очередь термического расширения [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-03-00232).

Список литературы

1. Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов, СПб.: Наука, 2008, **153**, 760.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИОУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Кудашев С.В., Гурина С.Ю.

Волгоградский государственный технический университет,
400131, Волгоград, проспект Ленина, 28, e-mail: aspirant-vstu@yandex.ru
Научные руководители: Рахимова Н.А., Нистратов А.В.

Полимерные материалы находят все более широкое применение в узлах трения машин и приборов. Развитие данного направления связано с исследованием широко известных полимеров и разработкой новых полимерных антифрикционных материалов. К числу перспективных материалов для использования в узлах трения относятся материалы на основе тиоуретановых композиций (ТУК), сочетающие в себе ряд ценных свойств: износостойкость, эластичность, химическую стойкость. Улучшение свойств ТУК достигается за счет введения функциональных наполнителей, правильный подбор которых обеспечивает необходимые фрикционные, механические и другие свойства.

Цель настоящей работы — изучение износостойкости, антифрикционных характеристик и установление характера разрушения поверхностей трения наполненных ТУК во взаимосвязи с их свойствами.

В качестве нанонаполнителей ТУК использовался высокодисперсный слоистый алюмосиликат

натриевый монтмориллонит (ММТ) с размерами неорганических нанослоев порядка 20-250 нм в длину и 1 нм в толщину (рис.1). Предварительно ММТ был гидрофобизирован и органофилизирован полифторированными спиртами (ПФС) типа $N(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации $n = 2-5$. Добавки органофильного ММТ в количествах 0,1-5 масс. % вводили в процессе синтеза полимеров.

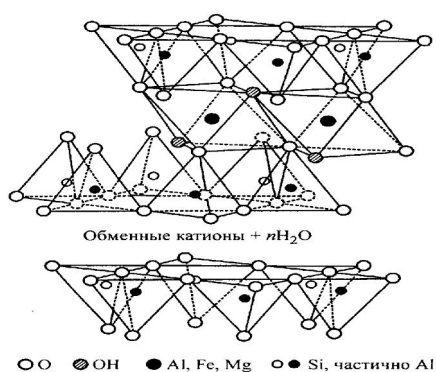


Рис. 1. Структура ММТ.

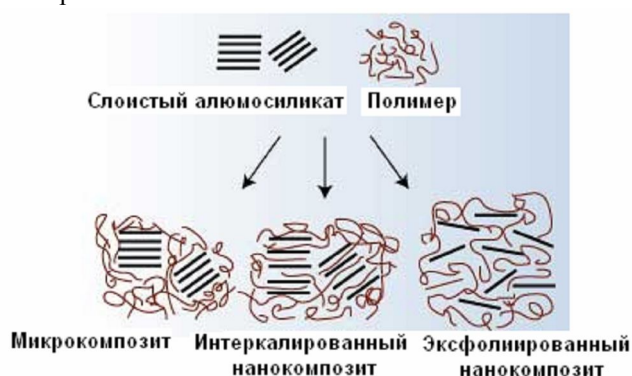


Рис. 2. Морфология нанокompозиционного материала при допировании ММТ в полимеры.

Модификация поверхности ММТ позволяет, во-первых, разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого алюмосиликата. Во-вторых, сформировать в результате адсорбции полифторированных спиртов (ПФС) органофильные слои, снижающие поверхностную энергию на границе раздела фаз и тем самым способствующие проникновению макромолекул полимеров в межплоскостные пространства глины. В-третьих, достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала. Известно, что полярные адсорбаты (вода, спирты, амины) способны внедряться в структуру слоистых алюмосиликатов, значительно увеличивая расстояние между слоями вплоть до их расслаивания. С этой точки зрения, полярные ПФС представляют несомненный интерес как эффективные модификаторы поверхности ММТ.

Структурные характеристики образцов органофильного ММТ, а также модифицированных ими ТУК оценивали методами малоуглового рентгеновского рассеяния при синхротронном излучении, ИК-Фурье спектроскопии и атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии. Теплофизические свойства нанокompозитов оценивали, анализируя кривые дифференциально-термического анализа и термогравиметрии.

В зависимости от того, как наполнитель распределяется внутри матрицы, морфология получаемых нанокompозитов может различаться от так называемых внедренных (интеркалированных) нанокompозитов с регулярно перемежающимися слоистыми силикатами и монослоями полимеров до расслаивающихся (деламинарованных) типов нанокompозитов, в которых слои силиката беспорядочно и однородно распределяются внутри полимерной матрицы (рис. 2).

По данным рентгеноструктурного анализа минеральный состав ММТ представлен (%): ММТ – 98,0, гипс – 1,2, кварц и модификации кремнезема – 0,3, кальцит – 0,2, фосфаты – 0,2, полевые шпаты – 0,1. В свою очередь содержание оксидов в пробе составляет (%): натрий – 3,80, магний – 2,25, алюминий – 16,57, кремний – 53,72, калий – 1,08, кальций – 1,51, титан – 0,69, марганец – 0,13, железо (III) – 3,03, фосфор – 0,13.

Установлено, что наноуполненные ТУК обладают достаточно высокими прочностными, деформационными характеристиками, низкими значениями износа, что объясняется присутствием наноуполнителя, изменяющего характер фрикционного взаимодействия. Оптимальными антифрикционными характеристиками обладают ТУК, содержащие 4-4,7 масс. % ММТ-наноуполнителя с максимальной длиной перфторуглеродной цепи (рис. 3).

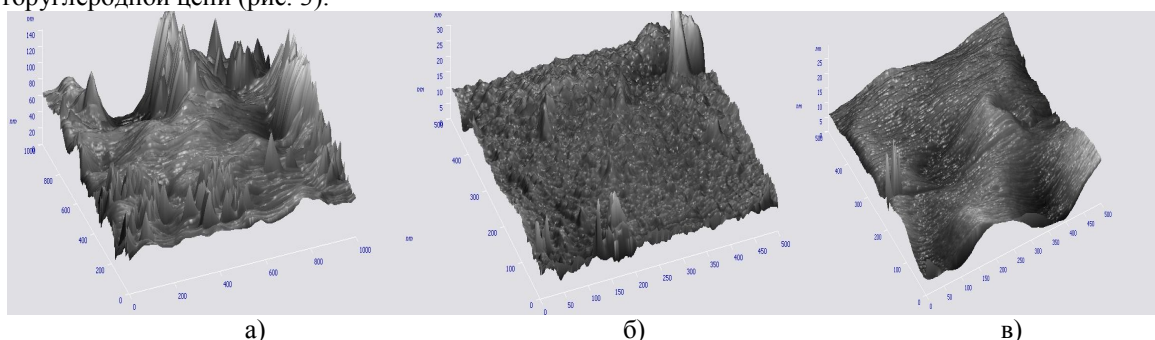


Рис. 3. Рельеф поверхности трения наполненных эластомеров.
а – ММТ-ПФС2, б – ММТ-ПФС3, в – ММТ-ПФС4.

Введение модифицированного ММТ позволяет повысить эксплуатационные показатели материалов при сохранении упруго-прочностных свойств. Использование ПФС в составе ММТ значительно улучшает перерабатываемость композиций и увеличивает уровень взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем.

Эластомеры, содержащие ПАВ и модифицированный монтмориллонит характеризуются улучшенными динамическими свойствами.

Выявлено, что введение полифторалкилированного ММТ приводит к улучшению эксплуатационных свойств покрытий в процессе светового и термоокислительного старения. Так, например, с помощью термогравиметрического анализа выявлено, что период начала деструкции смещается в сторону больших температур. Модифицированные образцы значительно дольше сохраняют глянцевую поверхность, а пигментированные материалы выцветают в меньшей степени.

Таким образом, ТУК, наполненные наибольшим количеством полифтормодифицированного органотфильного ММТ могут быть рекомендованы в качестве антифрикционных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХФАЗНЫХ И ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Кухтевич И.В.^{1,*}

Научные руководители: Антропова Т.В.¹, Евстапов А.А.²

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

²Институт аналитического приборостроения РАН, 190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26

*ba@inbox.ru

Практическая ценность исследований двухфазных (ДФС) и пористых стекол (ПС) обусловлена возможностью применения ПС в качестве функциональных элементов для создания микроаналитических систем - «lab-on-a-chip» (лабораторий на чипе) или « μ -TAS» - «micro-Total Analytical System» (микросистем полного анализа) [1]. Это было подтверждено работами, проводимыми в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН совместно с Институтом аналитического приборостроения РАН, которые показали пригодность ПС для применения их в микрофлюидных системах и позволили создать прототипы микрофлюидных чипов с интегрированными элементами из ПС для биохимического анализа [2]. Также актуальным направлением применения ПС является использование их в качестве базовых матрицы для синтеза наноккомпозитных материалов с заданными параметрами и свойствами [3] и получение на основе ПС сенсоров различных типов [4].

Перспективность применения ПС вызывает необходимость направленного выбора состава исходного стекла и режимов его тепловой обработки для оптимизации состава и структуры порового пространства ПС, что предполагает проведение соответствующих исследований.

Необходимая информация о структурных характеристиках образцов стекол может быть получена по изображениям микроскопии высокого разрешения (конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) [5], просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6, 7]) и при помощи спектрофотометрического метода [6, 8]. Также целесообразным является использование специализированных программных средств для обработки и анализа полученной информации [7, 9].

Объектами исследования в рамках данной работы являлись образцы стекол, полученные в лаборатории физической химии стекла Института химии силикатов им. Гребенщикова РАН из исходного стекла натриевоборосиликатной системы (НБС) с добавками оксида фосфора и фторид ионов, состава (мол. %) $6,8\text{Na}_2\text{O}-22,1\text{B}_2\text{O}_3-70,4\text{SiO}_2-0,2\text{P}_2\text{O}_5-0,5\text{F}$. Такие стекла далее будем сокращенно называть НФФ стекла (НФФ – натрий-фтор-фосфор). Непосредственно изучались образцы НФФ ДФС подвергнутые термообработке при 550°C от 0,5 до 500 часов и изготавливаемые из них путем кислотного и щелочного травления НФФ МАП стекла (макропористые по классификации Жданова С.П. [10, стр. 222 - 227]).

Для обработки и анализа изображений НФФ стекол полученных методом ПЭМ на микроскопе ЭМ-125 (ОАО SELMI, Украина) [6, 7], методом КЛСМ на системе Leica TCS SL (Leica Microsystems GmbH, Германия), а также для обработки и анализа спектров пропускания образцов НФФ стекол полученных на спектрофотометре HITACHI U-3410 (Hitachi Ltd, Япония) [6] в среде MatLab был разработан комплекс специальных программ.

Так на изображениях НФФ стекол полученных методом ПЭМ, при помощи разработанных программ, выбирались равномерные участки (рис. 1, а), а затем для устранения шумов и дискретизации выполнялась фильтрация изображения выбранного участков методом свертки [11, стр. 134-143] при помощи ядра свертки вида $[0\ 1\ 0; 1\ 0\ 1; 0\ 1\ 0]$.

Далее производилось построение гистограмм распределения количества пикселей (интенсивность) по градациям (оттенкам серого) для каждого изображения. В случае ПЭМ, осуществлялся сдвиг гистограмм так, чтобы их начало было в нуле по оси X , а затем проводилось усреднение гистограмм для каждого из времен термообработки (для каждого из времен термообработки было получено более одного ПЭМ изображения) по оси Y (по интенсивности) в каждой точке оси X (координаты смещения). Полученные гистограммы (рис. 1, б) позволили интерпретировать процессы (определить условную границу между процессом зародышеобразования и процессом перекоденсации, а также проследить, как происходит выделение фаз) протекающие в НФФ ДФС во время их термообработки и травления при получении НФФ МАП стекла.

Также, используя разработанные программы, по ПЭМ изображениям были произведены оценки таких структурных характеристик НФФ стекол как объем нестойкой фазы, пористость, средний диаметр частиц нестойкой фазы, средний диаметр пор.

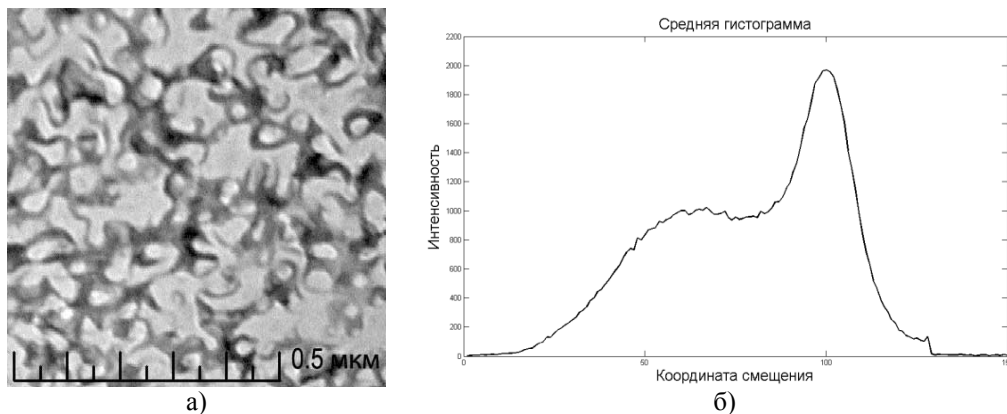


Рис. 1. (а) ПЭМ изображение НФФ ДФС подвергнутого термообработки в течение 140 часов при 550 °С; (б) гистограмма, полученная в результате усреднения гистограмм изображений НФФ ДФС для данного времени термообработки. [7, 8]

Разрешение метода КЛСМ (~200 нм [11, стр. 211-115]) не позволяет непосредственно исследовать тонкую структуру образцов НФФ стекол, но дает возможность регистрировать отражение и рассеяние от структурных неоднородностей (рис. 2, а). Это позволяет предложить следующую интерпретацию полученных изображений: 1) с увеличением времени термообработки НФФ ДФС при 550 °С происходит образование структурных неоднородностей сопоставимых с длиной волны излучения (в данном случае 488 нм); 2) НФФ МАП стекла обладают большим светорассеиванием, чем НФФ ДФС, что свидетельствует о наличии большего количества соответствующих неоднородностей.

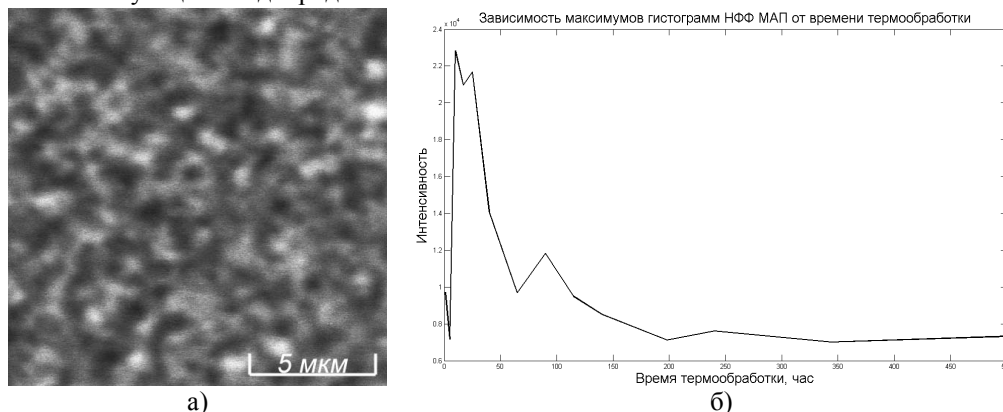


Рис. 2. (а) КЛСМ изображение НФФ ДФС подвергнутого термообработки в течение 140 часов при 550 °С; (б) зависимость максимумов гистограмм КСЛМ изображений НФФ МАП стекол от времени термообработки при 550 °С. [6]

Для устранения шумов на КЛСМ изображениях, как и в случае с ПЭМ изображениями, выполнялась фильтрация методом свертки при помощи аналогичного ядра свертки.

Были построены гистограммы КЛСМ изображений НФФ стекол. В отличие от случая с гистограммами ПЭМ изображений все гистограммы КЛСМ изображений корректировались таким образом, чтобы максимум гистограмм располагался в нуле по оси X (ось X больше не отображает градации, а является координатой смещения). Далее для НФФ МАП стекол была построена зависимость максимумов интенсивности гистограмм КЛСМ изображений от времени термообработки образцов стекол (рис. 2, б).

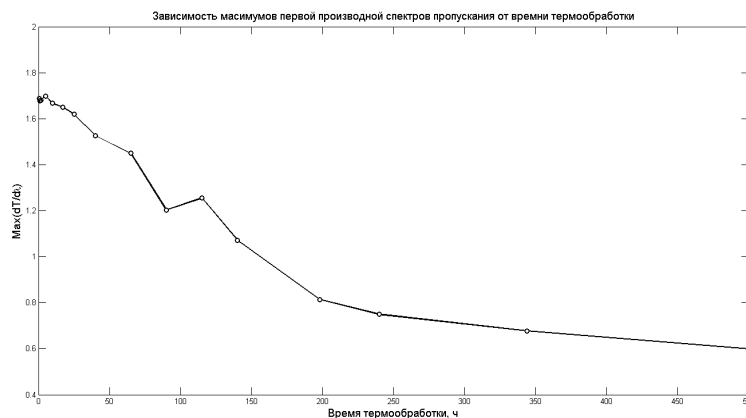


Рис. 3. Зависимость максимумов первой производной спектров пропускания НФФ ДФС от времени термообработки при 550 °С.

Можно предположить, что максимумы и минимумы зависимости представленной на рис. 2 (б) свидетельствуют о фазовых трансформациях, происходящих при термической обработке образцов [7]. Так, по-видимому, в районе 65 часов термообработки исходного двухфазного стекла наблюдается переход между двумя процессами: процессом фазового разделения (образование зародышей новой фазы, формирование двухфазной структуры) и процессом переконденсации, т.е. укрупнением фаз [7]. Это согласуется с результатами анализа ПЭМ изображений.

Полученные спектры пропускания наглядно показали, что при увеличении времени термообработки НФФ ДФС при 550 °С, уменьшается светопропускание образцов НФФ стекол в диапазоне 250-850 нм, что подтверждает образование структурных неоднородностей сопоставимых с длиной волны излучения. Обнаружено, что НФФ МАП стекла в сравнении с НФФ ДФС обладают большим светорассеиванием.

Также на примере построенной при помощи специальной программы, зависимости максимумов первых производных спектров пропускания НФФ ДФС от времен термообработки можно наблюдать (рис. 3), что оптические свойства НФФ ДФС изменяются практически линейно (на зависимости имеются линейные участки).

Автор благодарит Анфимову И.Н. за помощь в получении образцов стекол, Дроздову И.А. за помощь в снятии изображений стекол методом ПЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-08-00733а) и Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга.

Список литературы

1. Khandurina J., Guttman A. Bioanalysis in microfluidic devices // Journal of Chromatography. - 2002. - V. 943. - № 2. - P. 159–83.
2. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. Application of porous glasses in microfluidic devices // Optica Applicata. 2008. - V. 38. - № 1. - P. 31–38.
3. Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. - СПб: Изд. СПб ГИТМО (ТУ), 1998. - 332 с.
4. Евстрапов А. А., Есикова Н. А., Рудницкая Г. Е., Антропова Т. В., Анфимова И. Н. Разработка оптического сенсорного элемента для микрофлюидных чипов на основе натриево-боросиликатного пористого стекла // Научное приборостроение. - 2010. - Т. 20. - № 1. - С. 52-58.
5. И.В. Кухтевич, А.А. Евстрапов, Т.В. Антропов. Исследование образцов двухфазных и нанопористых стекол методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии // Сборник трудов конференции «Прикладная Оптика 2010» (Санкт-Петербург, 18-22 октября 2010 г.). - С. 26-30.
6. Tatiana Antropova, Irina Drozdova, Igor Kukhtevich, Anatolii Evstrapov, Nadia Esikova. Application of high resolution microscopy and optical spectroscopy for study of phase separation in phosphorus- and fluorine-containing sodium borosilicate glasses // Optica applicata. - 2010. - V. 40. - № 2. - P. 293-304.
7. Kukhtevich I.V., Antropova T.V., Anfimova I.N., Evstrapov A.A., Dozdova I.A. Study of the phase-separated and nanoporous borosilicate glasses by high resolution microscopy images // Physics and Chemistry of Glasses. - 2010. (в печати).
8. Евстрапов А.А., Муравьев Д.О., Антропова Т.В., Ястребов С.Г. Изучение оптических свойств двухфазных и микропористых стекол. // Оптический журнал. - 2001. - Т. 68. - № 1. - С. 34-40.
9. Кухтевич И.В., Антропова Т.В. Оценка параметров структуры двухфазных стекол по изображениям, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии // Физика и химия стекла. - 2009. - Т. 35. - № 6. - С. 899-903.
10. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. - Л.: Наука, 1991. - 276 с.
11. Кларк Эшли Р., Эберхардт Колин Н. Микроскопические методы исследования материалов. - М.: Издательство Техносфера, 2007. - 376 с.

ЭКСПЕРТИЗА ПОЛИТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРЕЗА $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{BiCl}_3 - \text{LiCl} - \text{AgCl}$ МЕТОДОМ ДТА-NEW

Кабалоев З.В.

Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, г. Владикавказ, ул. Ватугина 46, Россия
Научный руководитель: Дзеранова К.Б.

Проведена экспертиза политермического разреза $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ трехкомпонентной системы $\text{BiCl}_3 - \text{LiCl} - \text{AgCl}$ на соответствие характеристики эвтектики литературным данным. Проведение экспертно-проверочных исследований необходимо в тех случаях, когда характеристики той или иной системы используют в качестве входных данных для использования их при моделировании характеристик систем высшей мерности. При этом точность вводимых данных приобретает особое значение, так как от этого зависят результаты моделирования многокомпонентных систем. Моделирование систем экономит в ряде случаев время и трудозатраты на несколько порядков. Это ускоряет разработку новых композиций из многокомпонентных систем.

Указанная система ранее была исследована нами с помощью пирометра Курнакова ФРУ-64[1].

Для осуществления планирования эксперимента на графики были нанесены исходные данные, что

позволило выбрать состав, подлежащий экспериментальному исследованию методом ДТА-NEW (рис. 1).



Рис. 1.

В работе были получены термограммы индивидуального вещества – хлорида серебра и тетраоксида висмута серебра, на которых отражены существующие фазовые переходы известных температур не только плавления, но и полиморфной разности.

Предварительно рассчитывали состав политермического разреза и взвешивали компоненты на электронных весах. Важно учитывать гигроскопичность веществ [2].

Исходные соли просушивали и прокаливали до исчезновения потери массы. Для этого дважды после повторного прокаливания вещества охлаждали и быстро взвешивали. Затем, используя полученные данные, взвешивали полученные вещества на электронных весах. Измельченные до однородного порошка взвешенные вещества помещали в тигель и осуществляли эксперимент [2].

Контрольная термограмма AgBiCl_4 показала хорошую воспроизводимость. Исследована полученная термограмма системы $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ (55 мол.% AgBiCl_4).

Ликвидус разреза состоит из двух ветвей соответствующих первичному выделению компонентов AgCl и LiCl . Ветви первичной кристаллизации сплавов пересекаются в точке, где выделяется двойная эвтектика ($\text{AgCl} + \text{LiCl}$) при 55 мол.% AgBiCl_4 и 120°C . Третичное выделение из всех сплавов заканчивается при температуре перитектике 120°C . Вторичная кристаллизация ($\text{AgCl} + \text{LiCl}$) на отрезке $\text{LiCl} - \text{P}$ происходит при постоянной температуре. В поле компонента AgCl между 65 и 55 мол.% AgBiCl_4 вторично кристаллизуется ($\text{AgCl} + \text{AgBiCl}_4$).

При полном затвердевании сплавов лежащих на отрезке $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ происходит следующий перитектический процесс: $\text{Ж} + \text{AgCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{AgBiCl}_4$ который заканчивается в виде смеси ($\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$) так как избытка компонента AgCl на этом отрезке нет.

Полученные данные показали хорошую сходимость с ранее полученными результатами на пирометре Курнакова Н.С. ФРУ-64. Однако использование прибора ДТА-NEW более прост и экономичен по сравнению с методом, в котором использовался пирометр Курнакова Н.С. ФРУ-64.

Результаты рентгенофазовых исследований свидетельствуют, что при переходе от 100%-го содержания хлорида лития интенсивности и межплоскостные расстояния меняются и подтверждают наши выводы.

Список литературы

1. Кабалоев З.В., Дзеранова К.Б.// Физико-химическое исследование квазибинарного разреза $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ трехкомпонентной системы $\text{BiCl}_3 - \text{LiCl} - \text{AgCl}$ // XLV Всероссийская конференция молодых ученых. - Москва. - РУДН. - С.43-44. 20-24 апр. 2009г.
2. Руководство по препаративной неорганической химии/ под. ред. Брауэра М.:1956.

СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Кадулина Ю.С., Уголков В.Л., Химич Н.Н.

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной нанонауки, в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины. Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой природного минерала шпинели. Химический состав ферритов-шпинелей отвечает формуле MeFe_2O_4 , где под Me понимают какой-либо двухвалентный катион. Наличие или отсутствие магнитных свойств определяется кристаллической структурой материалов и, в частности, расположением ионов двухвалентных металлов и железа между ионами кислорода. Элементарная ячейка шпинели представляет собой куб, в состав которого входит восемь структурных единиц типа MeFe_2O_4 , т.е. 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла. Кислородные ионы расположены по принципу плотной кубической упаковки шаров. При этом возникают междуузлия двух типов: тетраэдрические, образованные окружением четырех ионов, и октаэдрические, образованные окружением шести ионов кислорода. В этих кислородных междуузлиях находятся катионы металлов. Всего в элементарной ячейке шпинели может быть заполнено 8 тетраэдрических промежутков (назовем их позициями типа А) и 16 октаэдрических мест (позиции типа В).

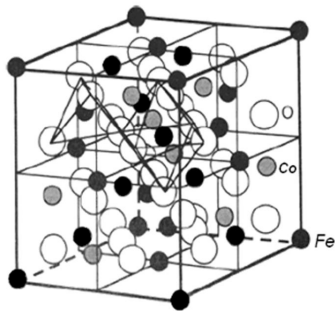


Рис. 1 – Структура элементарной ячейки феррита кобальта.

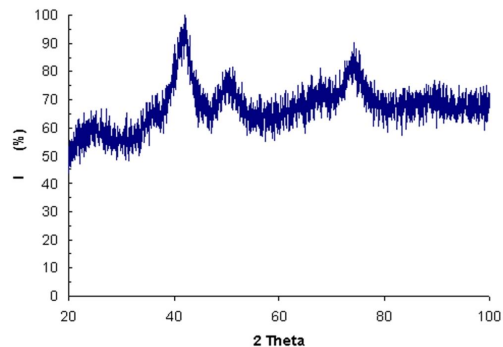


Рис. 2 – Рентгенограмма образца CoFe_2O_4 , синтезированного в дифенилоксиде.

Структура, в которой катионы Me^{2+} находятся в позициях типа В, а катионы трехвалентного железа поровну распределяются между позициями А и В, получила название обращенной шпинели. Такая структура характерна для кобальтовой шпинели или CoFe_2O_4 (рис.1).

Кобальтовые ферриты являются перспективным магнитным материалом для создания устройств хранения информации, радиоэлектроники и вычислительной техники, поэтому важно уметь получать вещества с определёнными магнитными свойствами, такими как намагниченность (насыщения и остаточная) и коэрцитивная сила, зависящими от элементного состава и микроструктуры. Эти параметры можно регулировать, выбирая пути и условия синтеза.

В данной работе исследовалось влияние растворителей на размер и структуру частиц. Для исследования были выбраны протонные и апротонные, полярные и неполярные органические растворители (олеиновая кислота, глицерин, дифенилоксид). Эксперимент проводили при температурах 150 – 300°C, варьируя продолжительность синтеза от 3 до 24 часов.

Полученные образцы феррита кобальта исследовались с помощью дифференциального термического, элементного и рентгенофазового анализов (рис.2). На основе рентгенограмм была сделана оценка размера частиц согласно формуле Шерера.

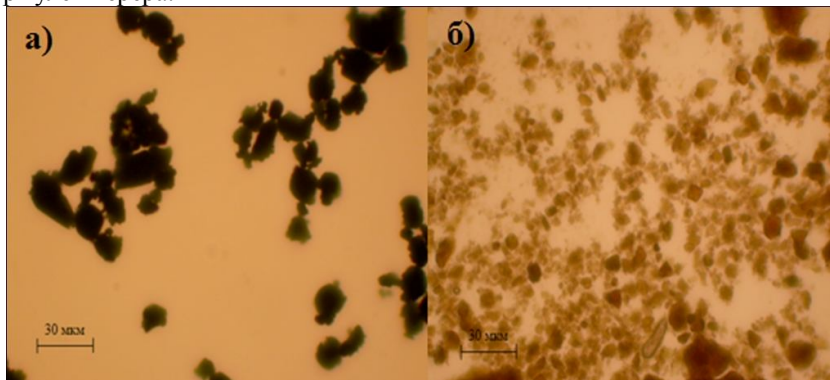


Рис. 3 – Микрофотографии образцов, синтезированных в: а) олеиновой кислоте; б) глицерине.

В случае олеиновой кислоты были получены крупные, хорошо сформированные кристаллы микронного размера (рис. 3 а). Глицерин в ходе синтеза образует с частицами феррита сольват, который при дальнейшей термообработке дает крупные частицы феррита кобальта также микронного размера (рис. 3 б). При использовании в качестве растворителя дифенилоксида были получены частицы феррита кобальта размером до 10 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

Казбанова А.В., Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Михлин Ю.Л.
 Институт химии и химической технологии СО РАН,
 660049, г. Красноярск. ул. Карла Маркса, 42, e – mail: kpn@icct.ru
 Научный руководитель: д.х.н., проф. Кузнецов П.Н.

Оксидные системы на основе катион- и анион-модифицированного диоксида циркония представляют значительный интерес для создания катализаторов изомеризации с целью получения как высокооктановых компонентов автобензинов, так и низкосажающих и высокоцетановых компонентов дизельных топлив [1]. Активной формой катализаторов служит метастабильная тетрагональная модификация ZrO_2 с закрепленными на поверхности анионными группами SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} [2-4]. Введение платины увеличивает активность катализатора и значительно повышает стабильность в реакции изомеризации парафинов.

Несмотря на представленные в литературе данные по исследованию физико-химических характеристик

платинированных систем на основе вольфрамириванного диоксида циркония до сих пор не выработано единого мнения об оптимальном строении катализатора [5-7].

Определение валентных состояний элементов на поверхности является необходимым этапом при исследовании гетерогенных катализаторов. Одним из основных методов в этих исследованиях является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Данный метод позволяет с высокой точностью определять валентные состояния элементов на поверхности, их концентрации, что важно для понимания природы поверхностных активных центров катализаторов.

В работе представлены данные по исследованию качественного и количественного состава поверхностного слоя Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Диоксид циркония, модифицированный вольфрамат-анионами, синтезировали путем пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония (NH₄)₆(H₂W₁₂O₄₀)18H₂O. Термическую обработку полученных образцов проводили при температуре 700 °С. Концентрацию вольфрамат-анионов в готовых образцах варьировали от 5,9 до 21,9 мол. %.

Платину (0,5 мас.%) наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты методом пропитки вольфрамириванного диоксида (WO₄²⁻/ZrO₂) или гидроксида (WO₄²⁻/ZrO_x(OH)_{4-2x}) циркония с последующим прокаливанием на воздухе.

Рентгенофотоэлектронные спектры снимали на фотоэлектронном спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), укомплектованным энергоанализатором электронов PHOIBOS HSA3500 150 MCD9 при возбуждении излучением Al Kα рентгеновской трубки.

РФЭ-спектры образцов ZrO₂ и WO₄²⁻/ZrO₂ представлены на рисунке 1. Для немодифицированного диоксида циркония энергии связей Zr 3d_{5/2} и O 1s составляют 182,2 и 530,2 эВ, соответственно, что согласуется с литературными данными [2-7]. При исследовании РФЭ-спектров вольфрамириванного диоксида циркония было установлено, что с увеличением концентрации анионов WO₄²⁻ линии циркония Zr 3d_{5/2} смещаются к большим значениям энергии связи от 181,3 до 183,1 эВ. Энергии связи линии кислорода O1s возрастают от 530,2 эВ до значений 531,1-531,4 эВ, характерных для оксидов вольфрама в степени окисления 6+ и вольфраматов.

Спектр W 4f представлен дуплетом (W 4f_{5/2} и W 4f_{7/2}), который при низких значениях энергии связи частично совпадает с Zr 4p компонентой (рис. 1). Разложение полученных спектров оксидной системы WO₄²⁻/ZrO₂ показало, что на поверхности диоксида циркония, кроме вольфрама в состоянии окисления 6+, присутствует также некоторое количество W⁵⁺. Увеличение концентрации вольфрамат-анионов приводит к повышению степени окисленности вольфрама (отношение W⁶⁺/W⁵⁺), при этом энергия связи для W⁶⁺ смещается в область более высоких значений (от 36,1 до 36,4эВ).

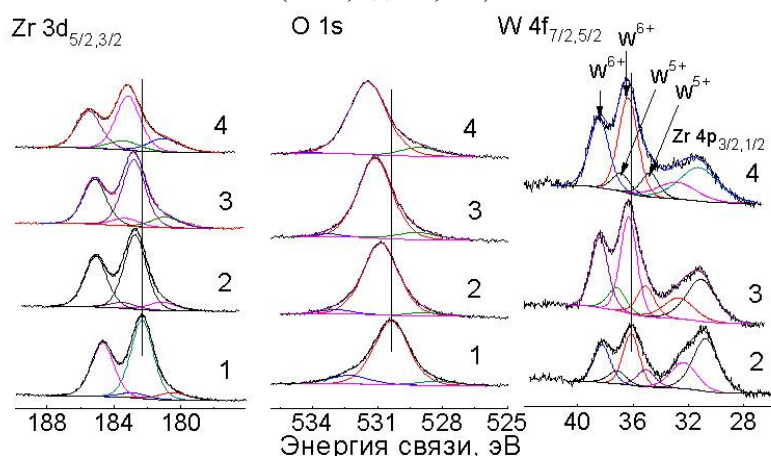


Рисунок 1 - РФЭ – спектры (область Zr3d, O1s и W4f) образцов ZrO₂ и WO₄²⁻/ ZrO₂ (температура прокаливания 700°С): 1 - ZrO₂; 2 – ZW5.9 мол. %; 3 – ZW17.6 мол.%; 4 - ZW21.9 мол. %.

Атомное отношение W/Zr, полученное из спектров РФЭС, больше значений, определенных аналитическим рентгенофлуоресцентным методом, приблизительно в 2 раза.

В целом, из полученных данных следует, что при формировании диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, на поверхности образуются комплексы, имеющие в координационном окружении циркония, кроме кислорода, вольфрамат-анионы, что и вызывает рост энергии связи Zr 3d_{5/2} и O 1s в вольфрамириванном диоксиде циркония.

Состояние платины в катализаторах Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ изучено для образцов, восстановленных в токе водорода при температуре 350°С. Показано, что в случае нанесения платины на вольфрамириванный диоксид циркония в спектре Pt 4f_{7/2} присутствует пик с энергией связи 71,6 эВ. Полученная величина ближе всего к верхней границе значений энергии связи Pt 4f_{7/2} для Pt⁰ (71,3 эВ). Для образца, в котором платина была нанесена на анион-модифицированный гидроксид циркония, в спектре Pt 4f_{7/2} появляется пик с энергией связи 74,0 эВ, что, согласно литературным данным [8], соответствует Pt²⁺. Разложение фотоэлектронных спектров указывает на то, что степень окисленности платины (отношение Pt²⁺/Pt⁰) увеличивается при нанесении на анион-модифицированный гидроксид циркония.

Список литературы

1. Кузнецов П.Н. Каталитическая изомеризация алканов на анионмодифицированных формах диоксида циркония // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18. – С. 299-311.
2. Иванов А. В., Кустов Л. М. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов // Российский химический журнал. – 2000. – № XLIV. – С. 21-52.
3. Yadav G. D., Nair J. J. Sulfated oxide zirconia and his modifications as perspective catalysts for industrial processes // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – V. 33. – P. 1-48.
4. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Твердохлебов В.П. Каталитическая изомеризация низкопарафиновых углеводородов в производстве экологически чистых высокооктановых автобензинов // Технология нефти и газа. 2005. Т.38. № 3. С.20-31.
5. Vaudagna, S.R., Canavese S.A., Comelli R.A., Figoli N.S. Platinum supported WO_x - ZrO_2 : Effect of calcination temperature and tungsten loading // Appl. Catal. - 1998. - Vol. 168. - P. 93-111.
6. Cortes-Jacome Maria A., Angeles-Chavez Carlos, Bokhimi Xim, Toledo-Antonio J.A. Generation of WO_3 - ZrO_2 catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Vol. 179. – P. 2663 – 2673.
7. Di Gregorio, F., Keller V. Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts: I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies // J. Catal. – 2004. – V.225. – P. 45-55.
8. Arribas M.A., Marquez F., Martinez A. Activity, selectivity, and sulfur resistance of Pt/WO_x - ZrO_2 and $Pt/Beta$ catalysts for simultaneous hydroisomerization of n-heptane and hydrogenation of benzene // J. Catal. – 2000. – V.190. – P. 309-319.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Fe_2O_3 И TiO_2 ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИЛЬМЕНИТА ГАЛОГЕНАММОНИЙНЫМ СПОСОБОМ

Кантаев И.С., Кантаев А.С., Пахомов Д.С.

Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина 30, Россия

Научный руководитель: Андреев А.А. к.т.н.

Диоксид титана одно из самых распространенных соединений титана применяемых в промышленности. Можно выделить следующие области его применения:

1. Пигменты для производства красок 50%.
2. Производство пластических масс и изделий на их основе с высокими термическими свойствами 20%.
3. Производство бумаги 14%.
4. Производство и применение ультрадисперсного или нанодисперсного диоксида титана 1%.
5. Прочее (медицина, радиоэлектроника, солнечная энергетика, производство металлического титана) 15 %.

В Томском политехническом университете на кафедре ХТРЭ ФТИ ведутся работы по усовершенствованию способа переработки ильменита использованием NH_4F [1]. Основным недостатком способа является сложность получения TiO_2 рутильной модификации кристаллической решетки при его осаждении аммиачной водой из растворов $(NH_4)_2TiF_6$. Растворы готовят из сублимата $(NH_4)_2TiF_6$ полученного возгонкой фторированного ильменита. Известен способ [2] выделения железа из многокомпонентных оксидных и сульфидных систем при помощи NH_4Cl . В работе приведены структурные исследования TiO_2 полученного взаимодействием хлорида аммония с осажденными аммиачной водой гидроксидами железа и титана, полученных после вскрытия ильменита гидрофторидом аммония.

ИК-спектры снимали на фурье – спектрометре NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation в диапазоне волновых чисел $400 - 4000\text{ см}^{-1}$, предел допустимой погрешности шкалы волновых чисел $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток, соотношение исследуемое вещество : KBr – 1:300 мг.

Рентгенофазовый анализ проводили использованием дифрактометра ДРОН-3М, излучение CuK_{α} . Условия съемки: $I = 25A$, $V = 35kV$.

ИК – спектроскопический и РФА анализы позволяют идентифицировать полученные оксиды железа и титана.

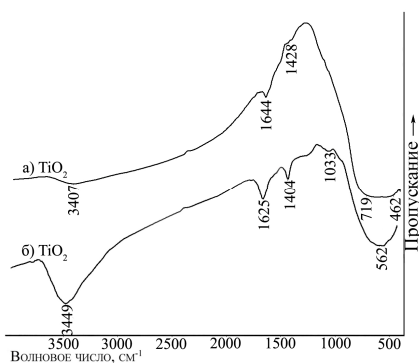


Рис. 1. ИК спектры диоксида титана полученного а) водным выщелачиванием, б) возгонкой железистой фракции.

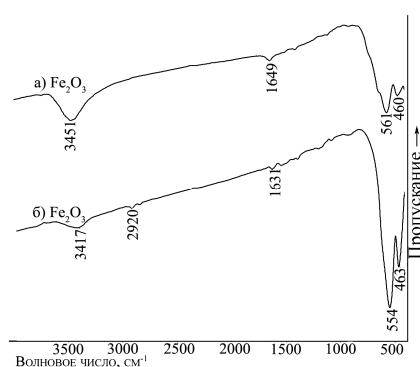


Рис. 2. ИК спектры оксида железа полученного а) водным выщелачиванием, б) возгонкой железистой фракции.

На рис. 1 представлены ИК – спектры TiO_2 полученного водным выщелачиванием хлорированной смеси гидроксидов титана и железа и возгонкой железистой фракции при 350 – 380 °С. Полосы пропускания 1625, 1644, 3407, 3449 cm^{-1} характеризуют колебания связи O – H. Полоса 719, 462, cm^{-1} соответствуют колебаниям связи Ti – O – Ti в анатазе, а полоса 562 cm^{-1} в рутиле, полосы 1428, 1404 cm^{-1} соответствуют колебаниям связи NH_4^+ , полоса 1033 cm^{-1} соответствует связи колебаниям Si – O – Si [3]. Отсюда вывод TiO_2 полученный взаимодействием хлорида аммония с осажденным аммиачной водой гидроксидом титана имеет рутильную модификацию кристаллической решетки, присутствие группы NH_4^+ можно объяснить малым временем прокаливанию или низкой температурой прокаливанию, присутствие связи Si – O – Si можно объяснить тем, что кремний является примесью ильменита.

На рис. 2 представлены ИК – спектры Fe_2O_3 полученного водным выщелачиванием хлорированной смеси гидроксидов титана и железа и возгонкой железистой фракции при 350 – 380 °С. Полосы пропускания 1631, 1649, 3417, 3451 cm^{-1} характеризуют колебания связи O – H. Полосы 460, 463, 554, 561 cm^{-1} соответствует связи Fe – O – Fe, а полосы пропускания 1631, 1649 cm^{-1} соответствуют колебаниям группы NH_4^+ [3]. Взаимодействие хлорида аммония с осажденными аммиачной водой гидроксидами железа и титана, полученными после вскрытия ильменита гидрофторидом аммония позволяет разделить TiO_2 имеющий рутильную модификацию кристаллической решетки и Fe_2O_3 , присутствие связей группы N – H можно объяснить малым временем прокаливанию или низкой температурой прокаливанию.

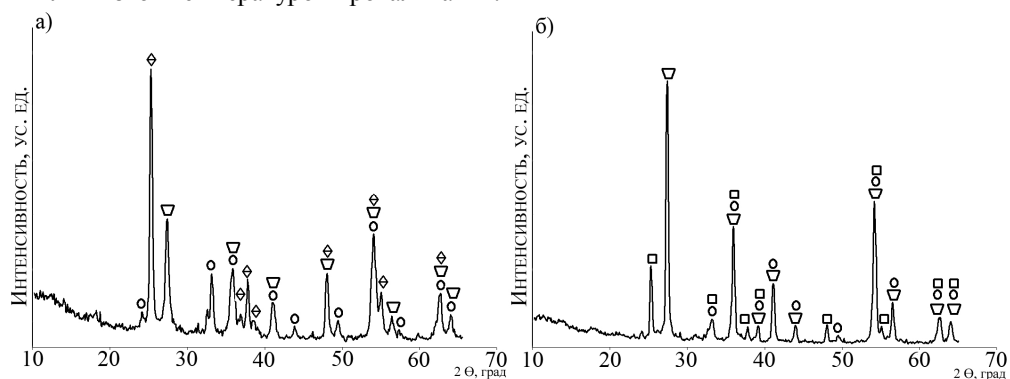


Рис. 3. Рентгенограмма TiO_2 полученного а) водным выщелачиванием, б) возгонкой железистой фракции, — \diamond TiO_2 (анатаз), ∇ – TiO_2 (рутил), \square – TiO_2 (брукит), \circ – Fe_2O_3 (гематит)

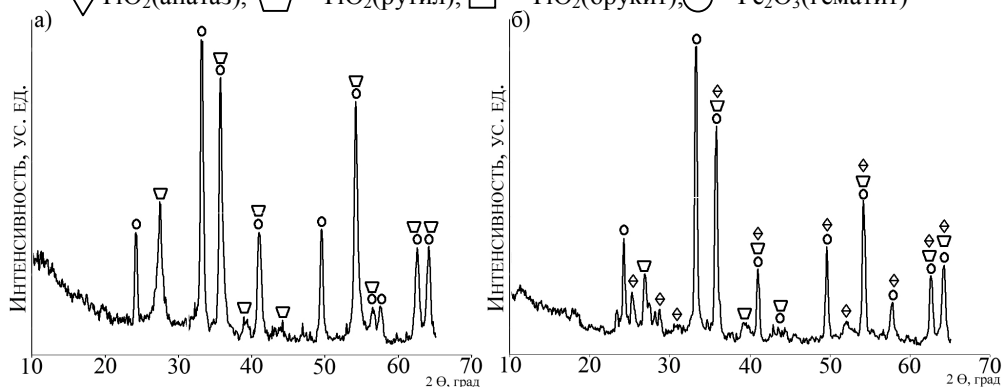


Рис. 4. Рентгенограмма Fe_2O_3 полученного а) водным выщелачиванием, б) возгонкой железистой фракции, — \diamond TiO_2 (анатаз), ∇ – TiO_2 (рутил), \circ – Fe_2O_3 (гематит)

Рентгенофазовый анализ рис. 3 и 4 показывает то, что при ведение процесса разделения железа и титана на индивидуальные компоненты возможно как и водным выщелачиванием железистой составляющей, так и ее возгонкой. При использовании водного выщелачивания рис. 3а на рентгенограмме присутствуют три модификации TiO_2 , также присутствуют незначительные пики оксида железа.

При проведении возгонки железистой фракции на рентгенограмме рис. 3 б присутствуют пики трех модификаций TiO_2 . Преобладает форма TiO_2 «рутил» присутствует и брукит, анатазные пики отсутствуют полностью. Также как и в первом случае присутствуют пики оксида железа (III), но они более слабые.

На рентгенограмме Fe_2O_3 рис.4 а присутствуют пики TiO_2 рутильной модификации, это происходит вследствие того, что гидроксид титана частично хлорируется и переходит в водный раствор.

При возгонке и улавливании железистой фракции на рентгенограмме присутствуют пики всех модификаций TiO_2 , но они незначительны.

Вывод: в результате проделанной работы ильменит разделен на две составляющие, при помощи NH_4Cl . При необходимости можно получать TiO_2 рутильной или анатазной формы

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. «Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита», химическая промышленность сегодня, №9, 2007год.
2. Борисов В.А., Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н. Взаимодействие сульфида железа (II) и оксида с хлоридов

3. К. Накомото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва, «Мир» 1991 год.

СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА NZP, СОДЕРЖАЩИХ ЛАНТАНОИДЫ И МАРГАНЕЦ

Канунов А.Е., Оленева Т.А., Палиер К. *

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23

* CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB

87 avenue du Dr. A. Schweitzer, Pessac, F-33608, France

Научный руководитель: д.х.н., профессор Орлова А.И.

Настоящая работа посвящена разработке новых люминесцентных материалов для твердотельных источников белого света – экологически устойчивых и энергосберегающих осветительных ламп нового поколения. В качестве перспективных люминофоров для таких целей нами изучаются, в том числе и ортофосфаты, содержащие в своем составе активные компоненты. Как источник зеленого и красного света при возбуждении от светодиода YAG:Ce³⁺, изучается Eu (II), Sm (III), Mn (II).

Класс ортофосфатов со структурой типа NaZr₂(PO₄)₃ (семейство NZP) представляет в этом отношении интерес. Благодаря широкому изоморфизму такие фосфаты могут содержать в своем составе разные катионы в разных сочетаниях и соотношениях.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны ряды фосфатов вида B^{II}_{0,5}Zr₂(PO₄)₃: Eu²⁺, Sm²⁺, Mn²⁺, где B^{II}=Ca²⁺, Sr²⁺.

Предстояло синтезировать их, охарактеризовать методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), EXAFS-спектроскопии; получить эмиссионные спектры при возбуждении от лазера (λ = 337, 400 нм), установить влияние концентрации Eu²⁺, Sm²⁺, Mn²⁺ и условий синтеза на их характеристики. Использовали приборы: рентгеновский дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000, спектрофотометр Shimadzu IR Prestige-21, термоанализатор LabSys TG-DTA/DSC фирмы Setaram.

Образцы фосфатов были получены методами золь-гель технологии и представляли собой бесцветные порошки. Соединения нагревали при 800°C в течение 24 часов, в т.ч. образцы с европием (II) в восстановительной атмосфере (Ar + 5% H₂) с целью перевода Eu³⁺ → Eu²⁺.

Для оптимизации условий синтеза и оценки температуры образования целевой фазы использован метод ДСК.

Принадлежность соединений к классу ортофосфатов установлена при помощи метода ИК-спектроскопии.

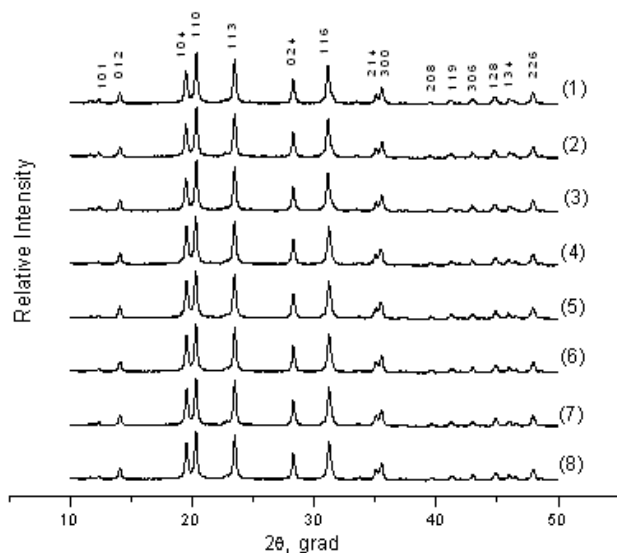


Рисунок 1. Рентгенограммы фосфатов ряда Ca_{0,5-x}Eu_x^{II}Zr₂(PO₄)₃, где (1) x = 0; (2) x = 0,001; (3) x = 0,01; (4) x = 0,05; (5) x = 0,055; (6) x = 0,11; (7) x = 0,2; (8) x = 0,5.

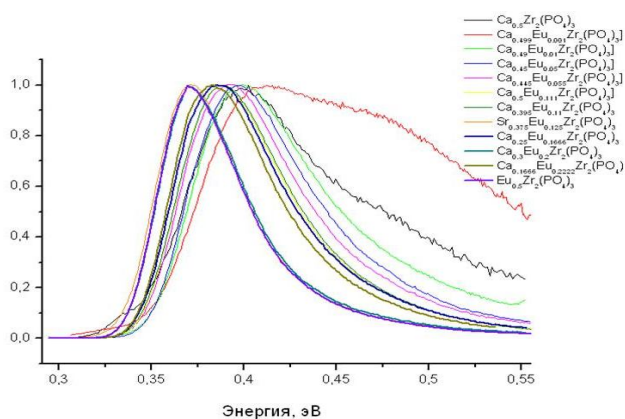


Рисунок 2. Нормализованные спектры фотолуминесценции для образцов серии B_{0,5-x}Eu_x^{II}Zr₂(PO₄)₃, где B = Ca, Sr; λ_{возб} = 337 нм.

По данным РФА (рис. 1) образцы были отнесены к семейству изоструктурных аналогов NaZr₂(PO₄)₃ (пр. гр. R-3c), определены параметры элементарной ячейки и их зависимость от концентрации активных ионов.

Фотолюминесценция образцов измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 350 – 900 нм.

Для ряда фосфатов $\text{Ca}_{0,5-x}\text{Eu}_x^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0; 0,001; 0,01; 0,05; 0,055; 0,11; 0,2; 0,5$ при возбуждении лазерным источником $\lambda = 337$ и 400 нм наблюдалась эмиссия в области 495 нм (голубой цвет).

Как очевидно, эмиссионные максимумы монотонно смещаются в зависимости от концентрации европия в сторону меньших значений λ (фиолетовый цвет) (рис. 2). Это связано с уменьшением влияния кристаллического поля решетки в связи с увеличением межатомного расстояния, что обусловлено вкладом более крупного катиона Eu^{2+} в размер ячейки ($r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,17 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$, КЧ = 6) и находится в соответствии с данными EXAFS-спектроскопии для фосфатов этого ряда (рис. 3).

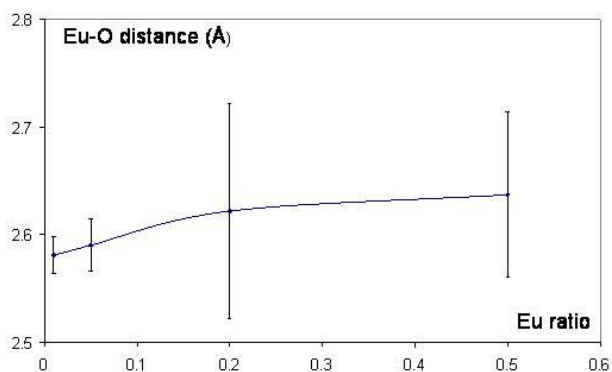


Рисунок 3. Значения межатомных расстояний Eu–O в фосфатах $\text{Ca}_{0,5-x}\text{Eu}_x^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, EXAFS метод.

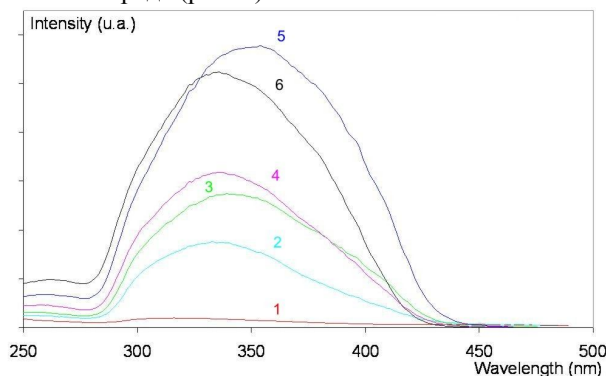


Рисунок 4. Спектры фотолюминесценции $\text{Ca}_{0,5-x}\text{Eu}_y^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где (1) $x = 0,001$; (2) $x = 0,01$; (3) $x = 0,05$; (4) $x = 0,1$; (5) $x = 0,2$; (6) $x = 0,5$.

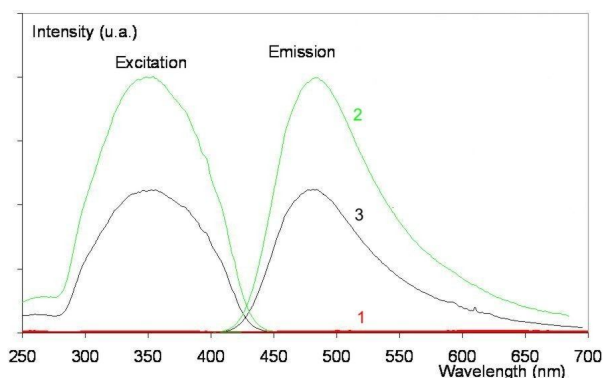


Рисунок 5. Спектры фотолюминесценции фосфатов: (1) $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (2) $\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Eu}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (3) $\text{Ca}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм.

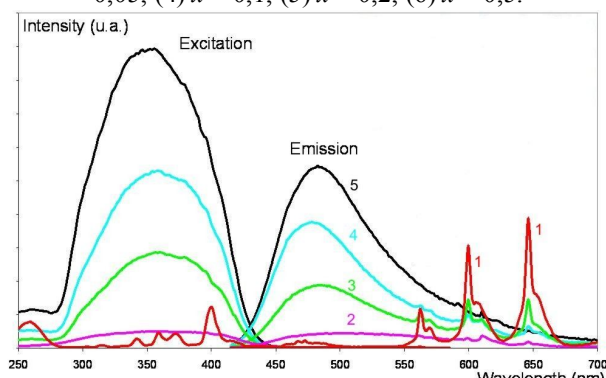


Рисунок 6. Спектры фотолюминесценции фосфатов: (1) $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (2) $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,167}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (3) $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,133}\text{Eu}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (4) $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,067}\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (5) $\text{Ca}_{0,3}\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. $\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм.

Интенсивность фотолюминесценции увеличивается с увеличением концентрации европия вплоть до $x = 0,2$ и незначительно уменьшается при дальнейшем увеличении его концентрации (до $x = 0,5$) (рис. 4).

При введении марганца в состав фосфата кальция-циркония (предположительный состав $\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) наблюдаемая интенсивность эмиссии близка к нулю. В то же время при совместном присутствии Mn (II) и Eu (II) в составе фосфата кальция-циркония наблюдается увеличение интенсивности по сравнению с образцом, где марганец отсутствует (рис. 5).

В работе так же изучали фотолюминесценцию фосфатов, содержащих самарий, в т.ч. совместно самарий и европий. Как очевидно из полученных результатов (рис. 6) местоположение $\lambda_{\text{эмиссии}}$ и интенсивность практически не зависят от концентрации самария (ионные радиусы отличаются незначительно: $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$, КЧ = 6). С увеличением концентрации самария в образцах более сложного состава при совместном присутствии самария и европия (II) $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,167}\text{Eu}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,133}\text{Eu}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,067}\text{Eu}_{0,2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (рис. 6, образцы 2 – 4) и с уменьшением концентрации европия в этом же ряду происходит снижение интенсивности эмиссии, что хорошо согласуется с данными образцов 4, 5 (рис. 6).

Рассчитанные для фосфата $\text{Ca}_{0,2}\text{Sm}_{0,133}\text{Eu}_{0,1}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ цветовые координаты ($\lambda_{\text{эм}} = 400$ нм) имели значения $x = 0,27$; $y = 0,34$ (близкие к белому свечению).

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ковальский А.М.¹, Мартынов К.В.^{1,2}, Буданцева Н.А.², Котельников А.Р.¹, Тананаев И.Г.²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Институтская, д.4, тел./факс (49652)44425, e-mail: kovalsky@iem.ac.ru

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Научный руководитель: Котельников Алексей Рэдович

Имобилизация радионуклидов высокоактивных отходов (ВАО) в алюмофосфатные стекла уже много лет является в РФ основной технологией фиксации опасных для природы и человека отходов ядерного топливного цикла. Поведение стекла, как метастабильной фазы под влиянием различных факторов представляет непосредственный практический интерес. Одним из процессов, радикально изменяющим свойства стекольных матриц, является их кристаллизация. В настоящей работе исследовано влияние на стекла повышенной температуры, как фактора кристаллизации (девитрификации).

Для экспериментов было отобрано несколько образцов прозрачных алюмофосфатных модельных стекол с гладкой поверхностью и раковистым изломом, полученных в ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк». В зависимости от исходного состава, стекла различались по цвету: бесцветное (образец С-0), болотно-зеленое (С-4), бутылочно-коричневое (С-5). Их составы, определенные методом РСМА, оказались весьма однородными (табл.1). Стекла С-4 и С-5 отличались наличием примесей, но имели фигуративный состав, близкий к базовому Na-Al-P стеклу (С-0).

Таблица 1. Состав образцов по статистически обработанным результатам РСМА, мол.%. Стандартное отклонение отражает степень однородности образцов.

Образец, фаза	Характеристика	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	NiO
С-0, стекло	Исходное	43.2±0.6	17.7±0.3	-	39.2±0.4	-	-
С-0, стекло+NAP	530°C (12 час)	42.0±1.0	18.0±2.0	-	40.0±2.0	-	-
С-4, стекло	Исходное	33.9±0.3	20.1±0.5	9.0±0.3	34.7±0.3	1.5±0.2	0.9±0.3
С-4, стекло	530°C (12 час)	32.6±0.7	20.3±0.4	9.2±0.2	35.3±0.5	1.6±0.2	1.0±0.2
С-5, стекло	Исходное	39.6±0.4	20.0±0.1	-	33.5±0.5	7.0±0.4	-
С-5, стекло+NAP	640°C (4 час)	38.0±2.0	20.0±1.0	-	34.0±3.0	7.0±4.0	-
С-5, NFP		24.2±0.7	0.3±0.1	-	26.5±0.7	49.0±2.0	-

Кусочки стекол весом 0.2 г подвергались нагреву на воздухе при температурах 420°C (44 часа), 470°C (39 часов), 530°C (12 часов), 640°C (4 часа) и 690°C (4 часа). Плавление стекол отражалось в изменении формы образцов от неправильной с острыми краями до каплевидной и происходило при разных температурах для стекол различного состава. Самым легкоплавким (470°C) оказалось базовое стекло С-0. После термической обработки оно стало непрозрачным и приобрело шероховатый излом. Образец С-4 расплавился при 530°C, но сохранил цвет и прозрачность. Совершенно другой эффект проявился при отжиге образца стекла С-5: уже при 420°C оно потеряло прозрачность, при 470°C покрылось тонкой красно-коричневой коркой, став внутри светло-серым с шероховатым изломом, а после 690°C внутри кусочка появилась полость усадки и капля стекла. При этом, во всех опытах исходная форма кусочка стекла сохранялась неизменной, только острые ребра и углы сглаживались.

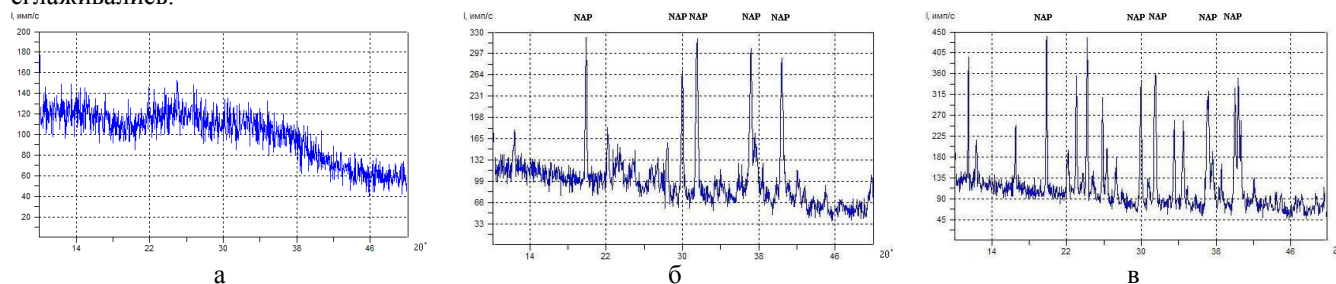


Рис. 1. Дифрактограммы образцов С-4 (а), С-0 (б), С-5 (в) после отжига.

Визуальные наблюдения продуктов опытов позволили заключить, что процессы плавления и изменения структуры в различных по составу стеклах происходили по разному. Стекло С-4, содержащее кремнезем, плавилось, но не перекристаллизовывалось. В образце С-0 (базовом стекле) кристаллизация происходила из расплава. В стекле С-5, обогащенном железом, сначала происходила реструктуризация в твердом состоянии, а при дальнейшем повышении температуры - частичное плавление.

После термических экспериментов стекла были исследованы методами РФА и РСМА для определения фазового и химического состава. Рентгеновское исследование отожженного образца стекла С-4 показало

отсутствие существенного изменения структуры (рис. 1а). По данным РСМА не обнаружено каких-либо неоднородностей фазового и химического состава.

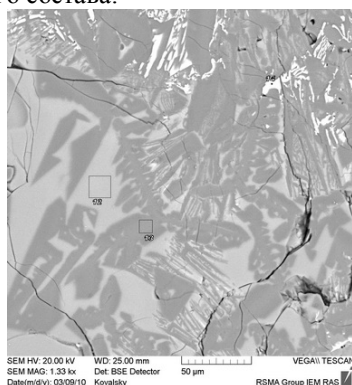


Рис. 2. Поверхность образца С-5 после отжига. Изображение получено в обратно рассеянных электронах.

Иная картина наблюдалась для отожженного образца С-0. Образец представлен кристаллитами ортофосфата алюминия (предположительно, берлинита) в гомогенной фазе предположительно стекла. Размеры кристаллитов и их малое количество, не позволяют с точностью судить об их составе и кристаллической структуре (на дифрактограмме отсутствуют соответствующие отражения (рис. 1б)). На дифрактограмме присутствуют отражения фазы, идентифицированной как алюмофосфат натрия (NAP) состава $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ нерасшифрованной структуры (база данных PDF, карточка 31-1265). Данная фаза по составу практически совпадает с исходным стеклом, однако результаты РСМА указывают на усиление неоднородности состава прежде всего в отношении алюминия и фосфора, что может быть связано с неравномерным захватом берлинита при анализе.

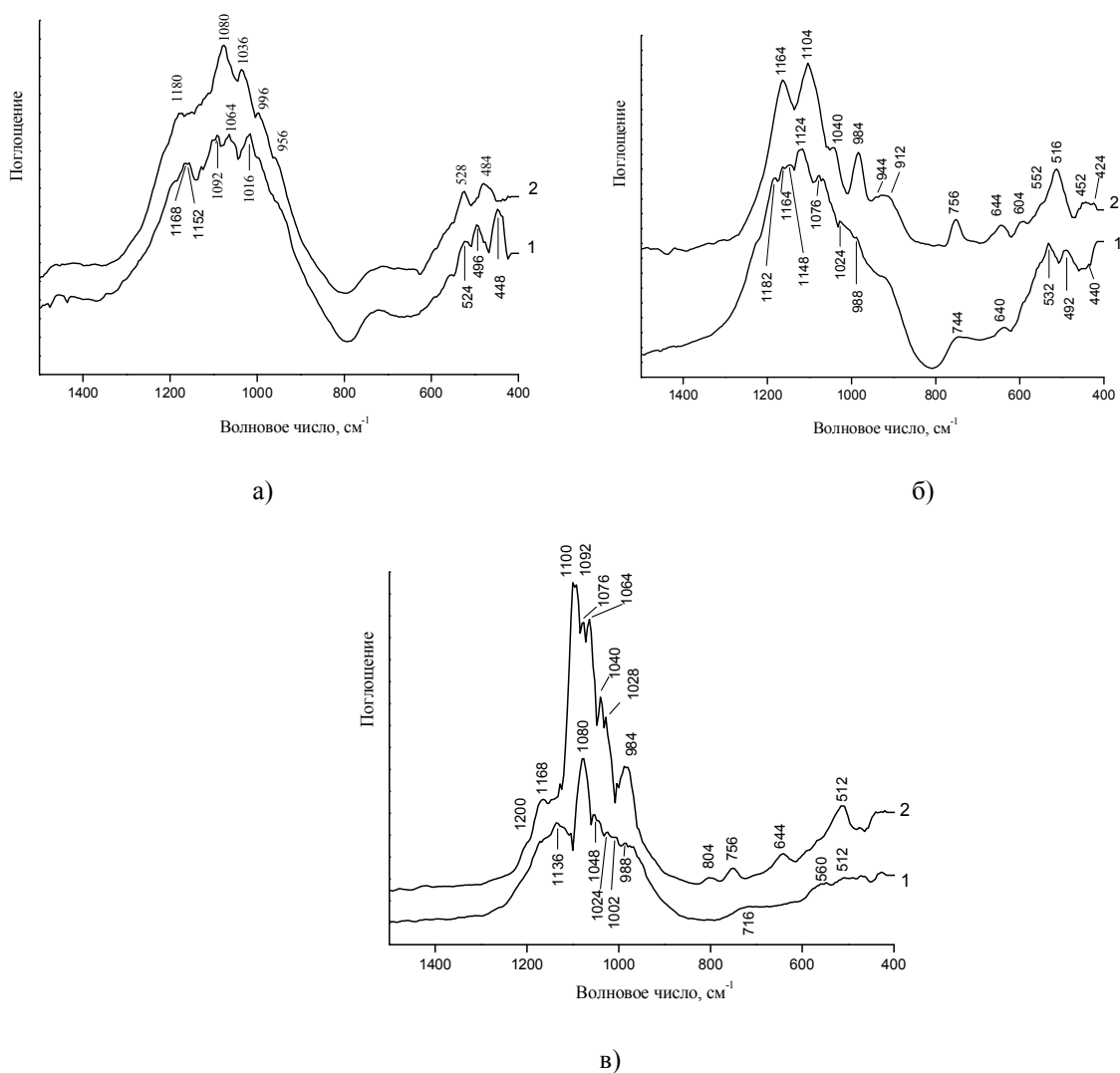


Рис. 3. ИК-спектры образцов С-4 (а), С-0 (б), С-5 (в) до (1) и после отжига (2).

Наиболее выраженный эффект изменений обнаружен в отожженном стекле С-5, которое, по нашему мнению, могло изменить структуру в твердом состоянии. На такую перекристаллизацию указывают увеличившиеся интенсивности отражений на дифрактограмме (рис. 1в) и хорошо различимые по данным РСМА контрастные неоднородности состава образца на полированной поверхности (рис. 2), напоминающие структуры распада минеральных твердых растворов. Эти «структуры распада» образованы, по всей видимости, исходным стеклом и алюмофосфатом натрия (в данном случае с примесью железа), который идентифицируется на рентгенограмме. Вторая фаза, хорошо различимая на поверхности образца (рис. 1в), по данным РСМА идентифицирована как феррофосфат натрия (NFP), по составу близкий к NaFePO_4 .

Для исследуемых образцов стекол проведено исследование методом ИК-спектроскопии. Спектры измерены при комнатной температуре на спектрофотометре Specord M80 с разрешением 4 см^{-1} . Образцы диспергировали в матрице из плавленного NaCl . Количество образца в матрице составляло 1.5 % вес.

В ИК спектрах исходных стекол наблюдаются сильные полосы поглощения в области $1070\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными асимметричными колебаниями ν_{as} связей P-O в ортофосфатных тетраэдрах $[\text{PO}_4]$. Сильные полосы в интервале $900\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ могут быть суперпозицией валентных асимметричных колебаний ν_{as} мостиковых связей P-O-Al и симметричных колебаний ν_{s} связей P-O. Слабые полосы $640\text{-}750 \text{ см}^{-1}$ обусловлены наложением полос колебаний ν_{as} связей Al-O в группах $[\text{AlO}_4]$ и ν_{s} связей P-O-Al. Полоса поглощения симметричных валентных колебаний ν_{s} связей Al-O в диапазоне $600\text{-}630 \text{ см}^{-1}$ не проявлена. Полосы поглощения в диапазоне $400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям групп $[\text{PO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ и связей P-O-Al. В ИК спектрах поглощения стекол С-0 и С-5 после отжига наблюдается усиление полос, обусловленных валентными колебаниями связей P-O-Al и Al-O. В переплавленном стекле С-4, напротив, отмечается усиление полос валентных колебаний связей P-O и ослабление полос колебаний мостиковых связей P-O-Al и связей Al-O в группах $[\text{AlO}_4]$. Таким образом, характер связей в исходных стеклах в процессе хранения при комнатной температуре уже претерпел некоторую структуризацию по сравнению со свежим стеклом, а для термически обработанных стекол эти изменения куда более радикальные, поскольку связаны с образованием кристаллических фаз.

На производстве все стекла после варки и розлива в контейнеры достаточно долго остывают. Таким образом, ситуация, при которой стекло будет находиться при температуре несколько сотен градусов в течение длительного времени, заложена технологически. Наши эксперименты показали, что это неизбежно приведет к изменению структуры стекла. Следовательно, все тесты по механической и химической устойчивости необходимо проводить не с закаленным метастабильным стеклом, а с отожженным материалом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-05-90749-моб_ст, гранта Президента РФ № МК-4888.2009.5.

СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ ЖИДКИХ Н-АЛКАНОВ

Ком Э.С., Харнутова Е.П.

Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, пр. Ленина, 61
Научный руководитель: Харнутова Е.П., к.х.н., доцент кафедры неорганической химии

Сульфиды металлов находят применение в многочисленных направлениях новой техники, в частности, в качестве полупроводниковых, радиотехнических и электрооптических материалов, люминофоров, катализаторов, смазок и др.

Известные методы получения сульфидов металлов можно разделить на четыре основные группы: элементный синтез, синтез с использованием сероводорода, синтез путем термоллиза серосодержащих соединений и восстановление различных серосодержащих соединений металлов [1, 2]. Многие из этих синтезов проводят в присутствии токсичного газообразного сероводорода, для подачи которого в зону реакции и нейтрализации избытка, требуется достаточно сложное технологическое оборудование. Вследствие растворимости в кислотах некоторые сульфиды не могут осаждаться сероводородом из подкисленных растворов соответствующих солей; в нейтральных растворах сероводород либо не осаждает этих сульфидов, либо их осаждение оказывается неполным. Сульфид алюминия вообще невозможно получить таким способом. Из перечисленных методов наиболее экологичным и приемлемым для получения чистых однофазных продуктов является метод синтеза из элементов. Однако метод требует значительных энергетических затрат на нагревание смесей до $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ и длительную гомогенизацию продукта в течение сотен часов.

Используемый в работе метод получения сульфидов металлов разработан на кафедре неорганической химии Алтайского государственного университета [3]. Сущность метода заключается в осаждении сульфидов р- и d-металлов I–VIII групп в неводной среде жидких углеводородов предельного ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n \leq 10$, путем взаимодействия соединений металлов с образующимся в ходе реакции сероводородом. Особенностью метода является совмещение реакции получения сероводорода при взаимодействии элементарной серы с n-алканами с реакцией осаждения сульфида металла в одной реакционной среде, благодаря чему исключается контакт с токсичным газом. Содержание H_2S в реакторе при проведении синтеза не превышает $0,8 \text{ мг/м}^3$ [4]. В ходе процесса образующийся сероводород связывается в нерастворимый сульфид, что способствует увеличению выхода продукта.

Метод прост в оформлении. Синтез проводят в установке, состоящей из трехгорлой колбы, термометра и обратного холодильника при температуре кипения органического растворителя, что создает постоянный

температурный режим и хорошее перемешивание реакционной смеси. При использовании в качестве исходного реагента растворимых в жидких предельных углеводородах солей карбоновых кислот, синтез протекает в гомогенной среде.

Нами получены сульфиды d-металлов I и II групп периодической системы из ацетатов металлов в среде n-декана, при температуре 174°C. Выход продуктов синтеза составил 91, 65, 90, 95 и 80 % для сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия и ртути соответственно.

Идентификацию полученных соединений проводили методами рентгенофазового и химического анализов. Химический анализ на серу, серебро, кадмий проводили гравиметрическим методом. Для определения содержания меди и ртути использовали йодометрическое титрование. Результаты химического анализа приведены в таблице. Данные химического анализа свидетельствуют о том, что полученные сульфиды имеют практически стехиометрический состав. Мольные отношения M:S колеблются в интервалах от 1:0,98 до 1:1,00.

Таблица. Содержание металла и серы в продуктах синтеза

Продукт	Содержание, % масс. (найдено/вычислено)		Формула
	металл	серы	
Сульфид меди	65,27 / 66,46	32,83 / 33,54	CuS
Сульфид серебра	87,09 / 87,09	12,85 / 12,91	Ag ₂ S
Сульфид цинка	66,74 / 67,09	31,05 / 32,91	ZnS
Сульфид кадмия	76,69 / 77,81	21,22 / 22,19	CdS
Сульфид ртути	85,91 / 86,22	13,58 / 13,78	HgS

Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3,0 (CoK_α-излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Рентгенограммы образцов свидетельствуют об образовании кристаллических модификаций CuS, Ag₂S, ZnS, CdS и HgS. Соотнесение экспериментальных данных с данными картотеки JCPDS подтверждает то, что продукты синтеза не содержат примесей исходных веществ.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды – М., 1972.
2. Коваль И.В. Сульфиды: синтез и свойства // Успехи химии – 1994. – Т.63. – № 4.
3. Пат. 2112743 Российская Федерация, МКИ С 01 G 1/12. Способ получения сульфида металла / Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.В., Федоров И.С., Головачев А.Н.; опубл. 10.06.98.
4. Ирхина (Харнутова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис... канд. хим. наук. – Барнаул, 2000.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ

Копф А.Н., Фрунзе Я.Д.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический Университет),
Московский проспект, д.26, г. Санкт-Петербург, Россия, 190013, тел.: (812) 316-5795, факс: (812) 316-5512,
эл. почта: ap1804@yandex.ru.

Научный руководитель: Постнов А.Ю.

При авариях в системах охлаждения активной зоны атомных электростанций (АЭС) предусмотрено использование пассивных каталитических рекомбинаторов водорода (ПКРВ), предназначенных для очистки газовой среды объекта от водорода при его присутствии в опасных концентрациях. Для обеспечения безопасности в производственных помещениях, в которых возможно внезапное поступление больших количеств водорода (например, при аварии), установлены автоматические системы контроля его концентраций и взрывопреждения, включающие аварийную вентиляцию или подачу инертного разбавителя. Исходя из принципа эшелонированной защиты, для снижения опасности на таких объектах предусматривается также создание альтернативных или дублирующих схем, имеющих каталитические нейтрализаторы, окисляющие водород до воды - ПКРВ. Водород может образовываться в результате экзотермической реакции между цирконием оболочки тепловыделяющего элемента (ТВЭЛа) и водяным паром (выше 980 °С); радиолитического распада воды, зависящего от температуры H₂O и интенсивности γ-излучения; химической коррозии металлических материалов (сталей и сплавов различных марок).

Применение на АЭС в больших объемах трансформаторного и турбинных масел, постоянно присутствующая опасность выделения водорода, развитая сеть кабельных коммуникаций, находящихся под токовой нагрузкой, наличие значительного количества горючих материалов в приборной и электронно-вычислительной технике, в различном вспомогательном оборудовании, а нередко и в конструктивных элементах зданий и сооружений создают достаточно высокие предпосылки для возникновения и опасного развития пожаров, что может губительно отразиться на катализаторах низкотемпературного окисления водорода.

Потенциальная опасность ингибирования катализаторов при аварии усиливается в связи с достаточно «жесткими» и специфическими требованиями к используемому в составе ПКРВ катализатору: низкая температура «зажигания», не более 50°C, при концентрациях водорода, не превышающих 2-3 об. % и при

отсутствии принудительной подачи потока к реакционной поверхности.

Настоящая работа посвящена анализу влияния сложных и динамически изменяющихся эксплуатационных условий на свойства и эффективность катализаторов низкотемпературного окисления водорода в составе ПКРВ, прежде всего присутствия в очищаемой воздушной среде веществ, являющихся потенциальными ингибиторами низкотемпературного окисления водорода: продуктов разложения промышленных топлив.

На кафедре технологии катализаторов СПбГТИ (ТУ) отработаны технологические приемы имитации обработки рекомбинаторов водорода продуктами разложения промышленных топлив (в качестве модельного вещества был взят гептан). Принцип действия установки по исследованию процессов дезактивации: с помощью микрокомпрессора газо-воздушный поток, расход которого регулируется маностатом в соответствии с калибровкой капилляра, поступает в осушительную колонну с силикагелем, далее поток проходит через цветовой индикатор влажности, который необходим для оценки качества осушки газо-воздушного потока. Затем поток проходит через гусек (дозатор гептана) и направляется в прибор с катализатором. Поток через гусек пропускают в течение 45 минут. До и после испытания взвешивают гусек и прибор с катализатором. На основании потери в весе гуська подсчитывают среднюю концентрацию паром взятого вещества (гептана) в приборе за время опыта.

Таблица 1 – Результаты отравления носителя гептаном

Носитель $T_{\text{прок.}}=800^{\circ}\text{C}$	Влагоемкость, г/г	0,77					
	Расход, мл/с	2	4	6	8	12	15,5
	Кол-во испар-гося гептана, г	0,6	1,1	2,3	1,9	1,9	1,8
	Кол-во адсорбированного гептана, г	0,24	0,31	0,36	0,38	0,28	0,22
	Влагоемкость после отравления, г/г	0,69	0,63	0,63	0,58	0,65	0,66
	Конц. паров гептана, мг/л	111,1	101,9	142,0	88,0	58,6	43,0
	Производительность (мг/мин)	13,3	24,4	51,1	42,2	42,2	40,0

В ходе данной работы были проведены исследования структурно-механических свойств носителя и катализатора.

Таблица 2 - Удельная поверхность образцов

Образец		Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г
Алюмооксидный носитель	$T_{\text{прок.}}=800^{\circ}\text{C}$	211
Катализатор после окисления водорода		195
Катализатор отравленный		198
Катализатор отравленный после окисления водорода		192

Полученные результаты показывают, что величина удельной поверхности образцов катализаторов вне зависимости от условий практически одинакова. Это можно объяснить тем, что практически весь адсорбированный гептан десорбировался в процессе окисления водорода. Причины десорбции могут быть различны: удаление гептана под действием температуры, взаимодействие гептана и воды на палладиевом катализаторе (в условиях значительного избытка водяного пара, протекание такой реакции исключать нельзя). Конечно, конверсия гептана водяным паром может сопровождаться выделением элементарного углерода и последнее могло бы помочь идентифицировать наличие этой реакции, но в связи с достаточно малым количеством гептана углеродообразование маловероятно. Однозначно можно сделать вывод, что адсорбция гептана не влияет на изменение удельной поверхности катализатора.

Таблица 3- Истинная и кажущаяся плотность, общая пористость

Образец		Истинная плотность d , г/см ³	Кажущаяся плотность δ , г/см ³	Общая пористость V , см ³ /г
Алюмооксидный носитель	$T_{\text{прок.}}=800^{\circ}\text{C}$	2.37	0.85	0.76
Катализатор после окисления водорода		2.75	0.92	0.73
Катализатор отравленный		2.20	0.94	0.61
Катализатор отравленный после окисления водорода		2.25	0.92	0.65

Так же было проведено определение параметров пористой структуры исследуемых образцов.

Анализ изменения общей пористости катализаторов показывает, что истинная плотность при обработке парами гептана уменьшается при сохранении кажущейся плотности, что приводит к уменьшению общей пористости. Вероятно, при кипячении пикнометра не происходит полное удаление адсорбированного гептана, а учитывая, что гептан и вода не смешиваются между собой, адсорбированный гептан остаётся заблокированным в порах катализатора, частичное удаление его происходит непосредственно в процессе окисления водорода.

Результаты испытаний образцов Pd-катализатора в процессе окисления водорода, представлены на рисунке 1.

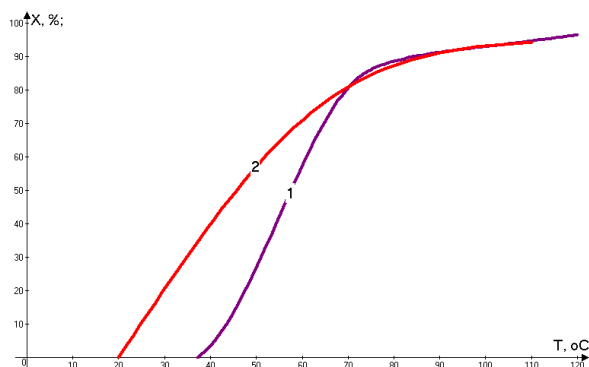


Рисунок 1 - Зависимость «степень окисления H₂ - температура» для различных образцов: 1- катализатор отравленный; 2- катализатор.

Кроме того, было проведено дополнительное испытание отравленного катализатора - окисление водорода в присутствии пара.

В условиях проведения испытания были изменены только параметры газоздушного потока:

- ✓ объемный расход – 60 л/ч, из которых 15 л/ч – расход пара
- ✓ концентрация водорода – 3.5÷4.0 % об.

Проверка работоспособности катализатора в среде водяного пара является важной характеристикой каталитической системы, поскольку в данном эксперименте моделируется реальное развитие аварии с разрывом охлаждающего контура. В начальный период развития аварийной ситуации катализатор подвергается воздействию водяного пара и только потом в среду контайнмента начинает поступать водород, обусловленный протеканием парциркуниевой реакции. В связи с этим чрезвычайно важна устойчивость структуры катализатора в среде водяного пара.

В нашем случае подача водорода была произведена через 5 минут после начала обработки катализатора паром при температуре 70°C и концентрации пара 25 % об.

В результате эксперимента установлено, что при начальной концентрации водорода 3.5-4 % об. достигается степень превращения более 90%, и работоспособность катализатора сохраняется не менее 15 минут, что соответствует требованиям к катализаторам окисления водорода.

Работа выполнена в рамках проекта 2.1.2./6211 АВЦП «Развитие науки и высшей школы 2009-2010 г.».

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коробкова А.И.^{1,2}, Величко Н.И.¹

¹Учреждение РАН ИХС им. И.В. Гребенщикова, наб. Макарова, 2,

²Кафедра кристаллографии СПбГУ, Университетская наб. 7/9.

Научные руководители: д.г.-м.н, проф. О.В. Франк-Каменецкая², дхн О.А. Шилова¹

В настоящее время в России осуществляется долгосрочная программа промышленного, жилищного и культурно-бытового строительства. Современный облик строительной площадки определяют два строительных материала: бетон и сталь. В техническом и экономическом отношении они настолько важны, что высокоразвитые страны измеряют и сравнивают свой промышленный потенциал по объему производства этих материалов. При этом для бетона за эталон берется вяжущее – цемент [1]. Открытый в начале XIX века портландский цемент (т.е. цемент на основе алитового клинкера) – наиболее употребляемый в мире и надежный вяжущий строительный материал, остается жизненно необходимым обществу в настоящий момент и на длительный период в будущем. Этот важнейший объект неорганического материаловедения является, как известно, главным компонентом цементных бетонов, абсолютно незаменимых в строительстве. Исходным материалом для изготовления цементов является измельченный клинкер, получаемый обжигом шихты в основном из природных материалов при температуре 1450°C.

Настоящая работа посвящена созданию новых цементных материалов с повышенными прочностными характеристиками. Ее конкретная задача: изучить влияние добавок детонационных нанодиазидов (ДНА) на прочность и минеральный состав портландцементных материалов и сделать предварительное заключение о физико-химическом механизме этого влияния. Как известно, на поверхности ДНА присутствует большое

количество активных функциональных групп, что позволяет предполагать существенное влияние добавок ДНА на особенности гидратации цементных материалов, существенно влияющей на их свойства. На то, что добавка ДНА в количестве 0,1 мас. % увеличивает прочность цементных материалов, указывают данные А.И. Байковой с соавторами [2].

Гидратированные портландцементные материалы с добавками ДНА (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1 – 9 мас. %) синтезировали на основе клинкера с Сухоложского завода в лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН. Порошок ДНА вводили в просеянный через сито размера 0,08 мкм клинкер и затворяли водой (около 40 мас. %). Полученные клинкерные кубики 1 см^3 в специальных формах помещали во влажную среду (5 – 10 мас. %) и выдерживали в течение 28 суток. Было проведено две серии синтезов, отличавшиеся отсутствием (1 серия) или наличием (2 серия) добавки гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 5 мас. %. Для определения фазового состава исходного клинкера и полученных на его основе материалов использовали метод рентгенографии поликристаллов. Исследования проводили на автоматическом дифрактометре STOE STADI P (Cu анод, Ge монохроматор, съемка на прохождение, режим пошаговый; $U=45\text{ kV}$; $I=35\text{ mA}$; шаг $0,2^\circ$; время стояния в точке 100 сек, диапазон $2\theta=5 - 81,9^\circ$) в межкафедальной рентгеновской лаборатории СПбГУ. Предварительную обработку рентгенограмм производили с использованием программ пакета PDWin 4.0. Для диагностики фаз использовали базы порошковых данных PDF-2 и PCPDFWin [3]. Количественный фазовый анализ Сухоложского клинкера проводили методом Ритвельда с использованием программы FullProf Suite [4]. Для выявления особенностей распределения частиц ДНА в гидратированных образцах применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Исследования проводили на микроскопе Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализатором EDAX (напряжении 15 – 20 кВ) в межкафедальном ресурсном центре СПбГУ (аналитик С.Ю Янсон). Для оценки прочности портландцементных кубиков при сжатии использовали школьный пресс.

Результаты рентгеновского исследования показали, что фазовый состав Сухоложского клинкера представлен алитом Ca_3SiO_5 (мон. мод. М3 и М1) – 60,5 (1,5) масс. %, белитом Ca_2SiO_4 (β мод.) – 16,7 (0,2) масс. %, алюминатом $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_4$ (ромб. мод.) – 3,3 (0,3) масс. %, алюмоферритом $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ – 16,6 (1,0) масс. % и периклазом MgO – 3,0 (0,2) масс. %. В гидратированных образцах появляется портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а при добавках ДНА – ещё и карбонаты кальция (кальцит и арагонит). Во второй серии синтеза, кроме того, обнаружен этрингит ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). На СЭМ изображениях видно, что частицы портландита приурочены к скоплениям наноалмазных частиц (рис. 1).

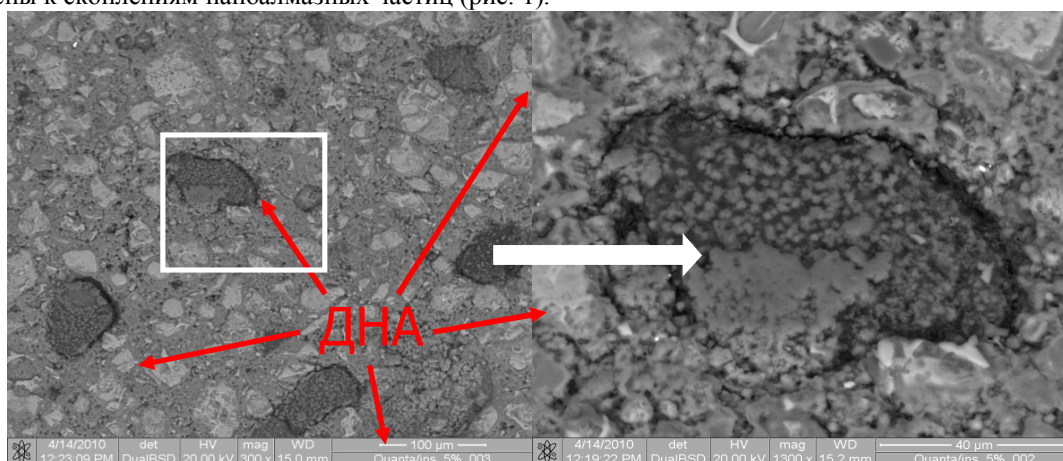


Рис. 1. СЭМ изображение гидратированного клинкера. Распределение частиц ДНА, пронизанных портландитом.

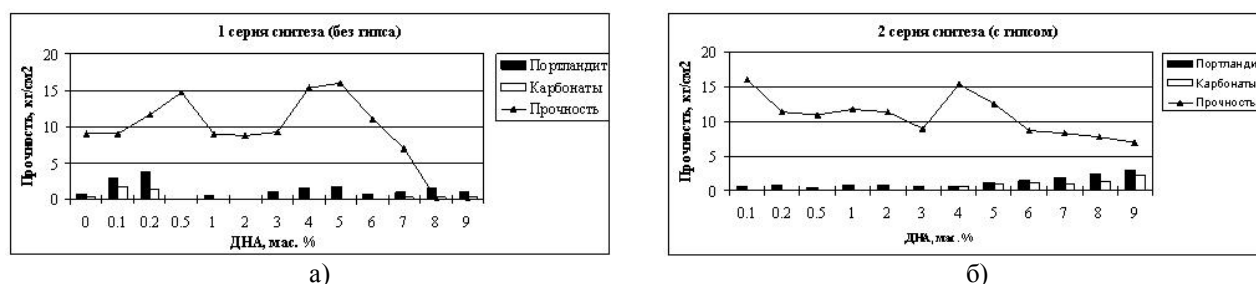


Рис. 2. Изменение фазового состава и прочности синтезированных образцов (а – 1-й серии, б – 2-й серии).

Так как количество портландита является мерой степени гидратации клинкера [5], результаты РФА позволяют на качественном уровне оценить влияние добавки ДНА на степень гидратации портландских цементных материалов и проанализировать в первом приближении связь между скоростью гидратации и прочностными характеристиками цементного материала. Согласно полученным данным это влияние носит сложный немонотонный характер и зависит от наличия в системе гипса. Максимальная прочность в отсутствие гипса (1 серия опытов) достигается при содержании ДНА 0,1 – 0,5 и 4 – 5 мас. % при значительной концентрации портландита и карбонатов (рис. 2 а), что указывает на достаточно высокую скорость гидратации.

При более высоких концентрациях ДНА материал становится хрупким и разрушается. Добавка гипса (2 серия опытов) существенно меняет скорость гидратации: наблюдается постепенный рост портландита и карбонатов (рис. 2 б). Максимальная прочность наблюдается уже при 0,1 мас. % ДНА. Разрушение материала в исследуемом диапазоне не наблюдается.

В целом, полученные результаты показали, что добавка нанодиазмов существенно, но не монотонно, влияет на фазовый состав и прочностные характеристики портландцементных материалов, что объясняется особенностями их гидратации.

Список литературы

1. Ларионова З.М., Виноградов Б.Н. Петрография цементов и бетонов. М.: Стройиздат, 1974. 348 с.
2. А.И. Бойкова и др., Alitinform, 2009
3. PCPDFWIN, v. 1.30, August, 1997
4. FullProf Suite Program, v. 1.10, October, 2009
5. Райхель Б., Конрад Д. Бетон: В 2-х ч. Ч. 1. Свойства. Проектирование. Испытание. Пер. нем./Под ред. В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1979. – 111 с., ил.

СТРУКТУРА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Королёва О.Н., Шабунина Л.А.

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru

Данная работа посвящена изучению боросиликатных систем, которые благодаря своим ценным свойствам представляют интерес в области материаловедения, электроники и оптоэлектроники. Особенности структуры боросиликатных стекол объясняются нахождением бора в различной координации относительно кислорода. Варьирование концентрации бора в составе оксидов и изменение его координационного числа позволяет управлять их свойствами, что представляет интерес с точки зрения использования боросиликатов в качестве перспективных материалов в радиационном материаловедении.

Трёхкомпонентные стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были синтезированы из аморфного SiO_2 квалификации “чда”, триоксида бора B_2O_3 квалификации “осч” и карбоната Na_2CO_3 квалификации “хч”. Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высушивали и плавляли в платиновом тигле в силитовой печи при температуре до 1373 К до полной гомогенизации расплава с последующей закалкой на воздухе. Синтезированные составы приведены на композиционной диаграмме (рисунок 1). Были изучены две серии образцов натриевоборосиликатных стекол с различным соотношением $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. В первой серии соотношение R постоянно и равно единице (образцы 1-5), во второй – меняется от 0.4 до 0.25 (образцы 6-9).

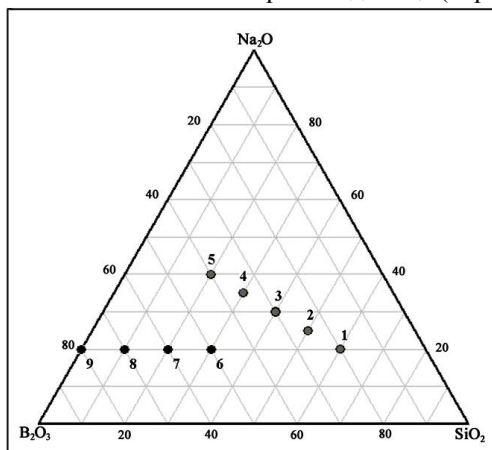


Рисунок 1. Композиционная диаграмма трёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Точками обозначены составы синтезированных стекол.

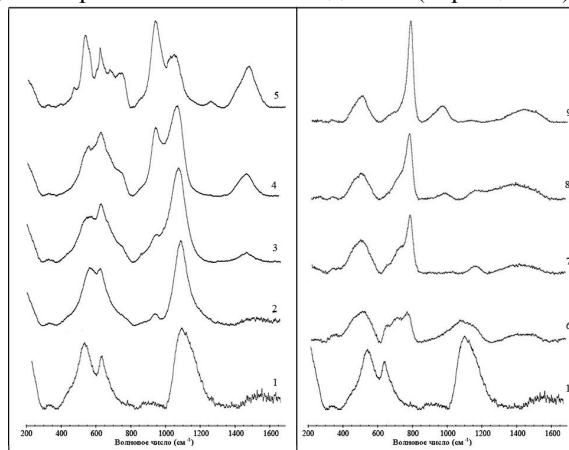


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния стекол составов $x\%\text{Na}_2\text{O}\cdot x\%\text{B}_2\text{O}_3\cdot(100-2x)\%\text{SiO}_2$, где $x = 20$ (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40(5); $20\%\text{Na}_2\text{O}\cdot x\%\text{B}_2\text{O}_3\cdot(80-x)\%\text{SiO}_2$, где $x = 50$ (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9).

Изучение структуры боросиликатных стёкол в зависимости от состава проводили методами комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры были получены на Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet. Для этого образцы стекол растирали в порошок с KBr в агатовой ступке, полученную смесь спрессовывали в таблетки в вакууме. Все зарегистрированные спектры пропускания были пересчитаны в спектры поглощения (оптическую плотность) и отнормированы на единицу. Для регистрации спектров КР использовали спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olimpus BX41. Для всех зарегистрированных спектров была выполнена процедура коррекции базовой линии. Обработка спектров была выполнена с помощью программного пакета OMNIC Thermo Nicolet.

На рисунке 2а представлены спектры комбинационного рассеяния стекол с $R = 1$, полученные при комнатной температуре. В спектрах КР боросиликатных стекол условно выделяют три области: $300\text{--}800\text{ см}^{-1}$, $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $1250\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В спектре состава 1 в области характеристических колебаний силикатных группировок ($800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) наблюдается одна основная полоса около 1080 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями немостиковых связей структурных единиц Q^3 . При добавлении оксида бора наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы и увеличение полосы 950 см^{-1} , что обусловлено образованием структурных группировок Q^2 . В низкочастотной области спектра полоса 530 см^{-1} связана с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si [1]. Область частот $610\text{--}630\text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями метаборатных анионов кольцевого типа [2]. Новая полоса около 770 см^{-1} , характерная для стекол с высоким содержанием B_2O_3 обусловлена колебаниям четырёхкоординированного бора [3]. В области колебаний боратных группировок ($1250\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) наблюдается сложная полоса с максимумом 1490 см^{-1} , которая в основном связана с колебаниями треугольников BO_3 с одним немостиковым атомом кислорода [2]. Интенсивность данной полосы растёт с увеличением содержания B_2O_3 и Na_2O в стекле. Новая полоса в области 1266 см^{-1} в спектре стекла состава $40\%Na_2O\cdot 40\%B_2O_3\cdot 20\%SiO_2$ связана с валентными колебаниями B-O связей треугольников BO_3 [3].

На рисунке 2б приведены результаты спектроскопии КР боросиликатных стекол, соотношение R для которых меняется от 0.25 до 1. В спектре стекла состава 9 наблюдаются явно выраженный пик около 770 см^{-1} , соответствующий колебаниям четырёхкоординированного бора [4], и полосы около 930 см^{-1} и 1400 см^{-1} , которые относят к колебаниям бора в тройной координации. При добавлении катиона-модификатора наблюдаются явные изменения спектров боросиликатных стекол в области частот $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Интенсивность пика 770 см^{-1} резко уменьшается вплоть до состава 6 со значением $R = 0.4$, кроме того при $R = 0.29$ (состава 8) в спектре стекла появляется новая полоса в области 720 см^{-1} , соответствующая колебаниям бесконечных метаборатных цепочек [5]. При дальнейшем увеличении содержания катиона-модификатора наблюдается появление полос в области 1070 см^{-1} (состав 7) и 1140 см^{-1} (состав 6), соответствующие колебаниям концевых связей кремнекислородных тетраэдров Q^3 , различающихся между собой второй координационной сферой атомов кремния [6]. Кроме того, при увеличении R от 0.25 до 0.4, появляется пик около 630 см^{-1} , соответствующий колебаниям метаборатных анионов [4]. В спектре КР боросиликатного стекла с $R = 1$ наблюдается отсутствие полосы 770 см^{-1} и максимальное значение интенсивности полосы 630 см^{-1} , что говорит о полном переходе бора из 4-х в 3-х координированное состояние. Кроме того, наблюдается рост интенсивности полос в области колебания силикатных группировок при $R \leq 0.4$, означающий уменьшение степени полимеризации силикатной подсетки.

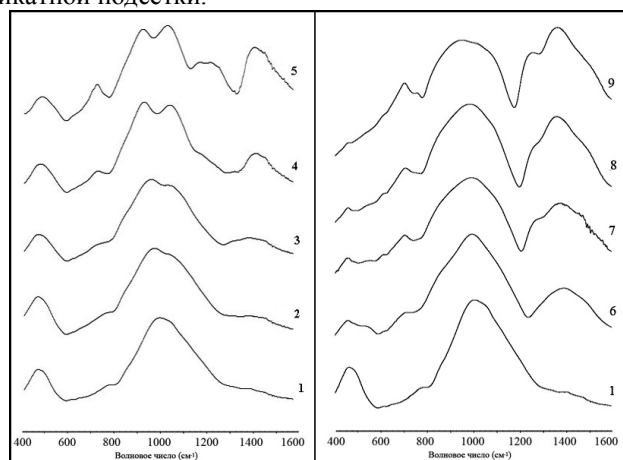


Рисунок 3. Инфракрасные спектры поглощения стекол составов $x\%Na_2O\cdot x\%B_2O_3\cdot (100-2x)\%SiO_2$, где $x = 20$ (1), 25 (2), 30 (3), 35 (4), 40(5); $20\%Na_2O\cdot x\%B_2O_3\cdot (80-x)\%SiO_2$, где $x = 50$ (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9).

На рисунке 2 представлены инфракрасные спектры поглощения исследуемых стекол, полученные при комнатной температуре. В спектре боросиликата натрия с малым содержанием бора (состав 1) наблюдаются две основные полосы - около 465 и 1005 см^{-1} . Первая из них обусловлена деформационными колебаниями Si-O-Si [1]. При добавлении оксида бора в низкочастотной области спектров боросиликатных стекол явных изменений не наблюдается. Вторая полоса характерна для ассиметричных валентных колебаний Si-O-Si. В области частот $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ прослеживаются закономерности изменения спектров в зависимости от состава. Эти изменения связаны с появлением полосы колебаний немостиковых связей Si-O в области 950 см^{-1} . В стеклах наблюдается полоса около 730 см^{-1} , относящаяся к симметричным колебаниям мостиковых связей. При увеличении содержания B_2O_3 появляется полоса в области $1230\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями, локализованными на фрагментах структурных единиц BO_3 и полоса с максимумом около 1410 см^{-1} , которую приписывают колебаниями группировок BO_3 [5].

С уменьшением соотношения R от 0.25 до 0.4 (рисунок 3б) в высокочастотной области спектра наблюдается плавное уменьшение интенсивностей боратных полос, связанных с колебаниями группировок BO_3 . При этом в области средних частот наблюдается исчезновения полосы 700 см^{-1} , которую приписывают, в частности, деформационным колебаниям мостиков В(III)-О-В(IV). Претерпевает изменение и сложная полоса

около 1000 см^{-1} : исчезают плечи в области 950 и 1070 см^{-1} , которые также связаны с уменьшением содержания четырёхкоординированного бора.

Таким образом, при увеличении боратной составляющей в системе боросиликата натрия ($R = 1$) происходят структурные изменения в полимерной сетке. Силикатная сетка претерпевает деполимеризацию, что подтверждается изменением соотношения интенсивностей характеристических полос кремниевокислородных тетраэдров в спектрах КР. В боратной же составляющей взаимодействие с оксидом натрия приводит как к образованию несимметричных треугольников BO_3 с немостиковыми атомами кислорода, так и тетраэдров BO_4 . На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что при постепенном замещении атомов кремния атомами бора в боросиликатном стекле, сначала наблюдается деполимеризация боратной сетки ($R \square 0.4$), в то время как уменьшение степени полимеризации силикатной подсетки начинается только при $R \square 0.33$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-05-96029-р_урал_a, 10-05-96044-р_урал_a и гранта молодых ученых УрО РАН.

Список литературы

1. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы, 2005.
2. Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Karakassides M.A. New insights into the structure of alkali borate glasses // XV International Congress on Glass, Leningrad, 1989. V. 1b. P. 34-37.
3. Чеховский В.Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла, том 11 №1, 1985
4. Konijnendijk W.L., Stevels J.M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non-Crystalline Solids, 1975. V. 18. P. 307-331.
5. Chryssikos G.D., Kamitsos E.I., Patsis A.P., Bitsis M.S., Karakassides M.A. The devitrification of lithium metaborate: polymorphism and glass formation // J. Non-Crystalline Solids, 1990. V. 126. P. 42-51.
6. Королева О.Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Екатеринбург, 2009 - 154 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ С ВОДНО-СПИРТОВЫМИ РАСТВОРАМИ

Кряжева К.С.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук,
лаборатория химического синтеза наночастиц и нанокompозитов, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Научный руководитель: в.н.с., к.т.н. Корыткова Э.Н.

В настоящее время актуальной проблемой является изучение механизмов массопереноса и химического взаимодействия жидких веществ, локализованных в неорганических, в частности гидросиликатных нанотрубках или на их поверхности, так как при этом решается ряд вопросов, связанных с получением знаний о строении жидкости в наноразмерном масштабе и о возможном влиянии строения жидкости на её транспорт в наноканалах.

Кроме того, заполнение внутреннего пространства нанотрубок различными веществами позволяет влиять на их физико-химические свойства, а также создавать устройства для очистки воды от загрязнений, хранения конденсированных материалов, а при использовании нанотрубок в мембранных материалах увеличивать селективность разделения.

Настоящее исследование направлено на изучение состояния, физико-химических свойств и поведения водно-органических соединений различного состава и строения в гидросиликатных синтетических нанотрубках состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, и процесса взаимодействия растворов с нанотрубками.

Ранее сотрудниками ИХС РАН синтезированы в гидротермальных условиях гидросиликатные нанотрубки состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила [1] и разработана методика их заполнения гидроксидами и солями калия и цезия [2-4]. Работ по заполнению нанотрубок водно-органическими растворами до настоящего момента не проводилось.

С помощью комплекса физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рН-метрия, рефрактометрия и определение плотности жидкости пикнометрическим методом) изучен процесс заполнения нанотрубок гидросиликата магния $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила водно-спиртовыми растворами различного состава и концентрации. Нанотрубки были синтезированы в гидротермальных условиях в 1масс. % растворах NaOH , при $t=350\text{C}$, $p=70\text{МПа}$ и продолжительности 1 сут..

Для заполнения были использованы синтезированные нанотрубки хризотила цилиндрической формы со следующими размерами: наружным диаметром 20-25 нм, внутренним диаметром 4 нм, длиной 200-500 нм и водные растворы спиртов: метилового, этилового, пропилового с концентрациями 10, 25, 50, 75%. Обработка нанотрубок этими растворами проводилась при различных температурно-временных параметрах: температурах 22 и 50°C , продолжительности 1, 2, 4, 6, 8, 10, 24 ч.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимном влиянии взаимодействия нанотрубок с водно-спиртовыми растворами как на состояние и свойства растворов, так и на структуру, морфологию и размеры нанотрубок.

Исследование состояния водно-спиртовых растворов после обработки ими нанотрубок хризотила при различных температурно-временных параметрах выявило изменение свойств растворов: плотности, рефракции,

pH по сравнению со свойствами исходных растворов соответствующих концентраций, что свидетельствует о прошедшем взаимодействии водно-спиртовых растворов с нанотрубками хризотила. Наблюдаемое уменьшение плотности и показателей преломления водно-спиртовых растворов, наиболее заметное при увеличении концентрации растворов и продолжительности обработки образцов проиллюстрировано на построенных графиках зависимостей свойств растворов от указанных параметров на примере водно-этиловых растворов (рис. 1 и 2). Для водно-метиловых и водно-пропиловых растворов отмечена та же тенденция изменения их свойств при взаимодействии с нанотрубками хризотила.

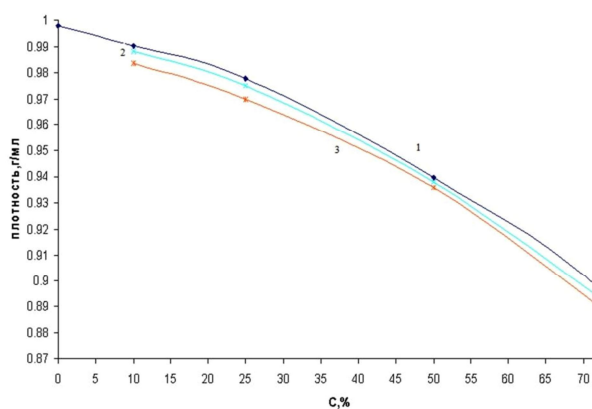


Рис. 1. Зависимость плотности водно-этиловых растворов различной концентрации от температуры после 24 ч обработки нанотрубок хризотила: 1-чистых, 2-обработанных при 22°C, 3-обработанных при 50°C.

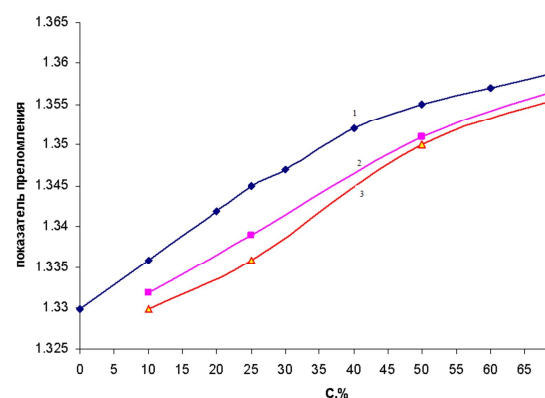


Рис. 2. Зависимость показателя преломления водно-этиловых растворов различной концентрации от температуры после 24 ч обработки нанотрубок хризотила (1-3-обозначения как на рис. 1).

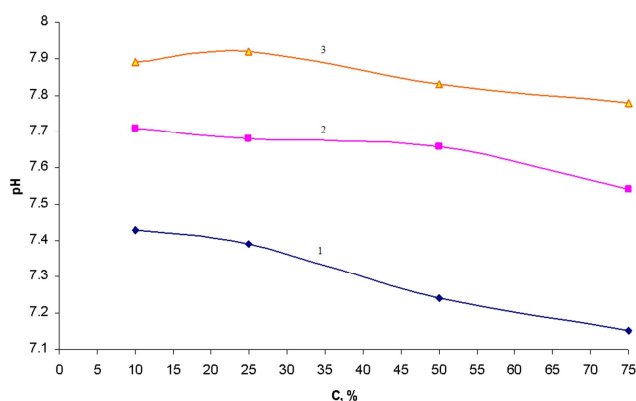


Рис. 3. Зависимость pH водно-этиловых растворов различной концентрации от температуры после 24 ч обработки нанотрубок хризотила (1-3-обозначения как на рис.1).

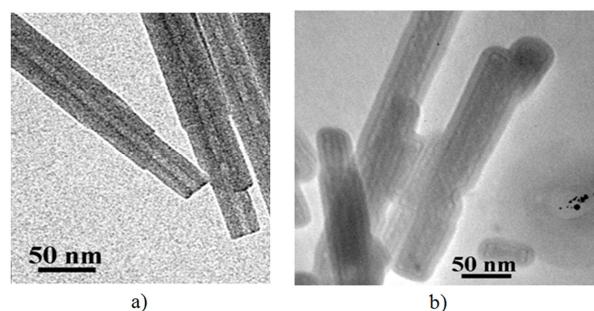


Рис. 4. Микрофотографии нанотрубок хризотила: исходных (а) и обработанных в течение 10ч 25% раствором водно-этилового спирта при температуре 22°C (б).

Измерение pH растворов после обработки нанотрубок показало увеличение их pH по сравнению с исходными растворами, что свидетельствует о взаимодействии спиртов с внешними гидроксильными группами брусчатого слоя структуры нанотрубчатого хризотила (рис. 3).

Электронно-микроскопическим исследованием обработанных нанотрубок установлено заполнение не только их внутреннего канала, но и межслоевых пространств структуры хризотила (рис. 4), следствием чего является структурно-морфологическая трансформация нанотрубок, проявляющаяся в увеличении межслоевых расстояний структуры хризотила, выявленном при рентгенографическом исследовании, а также в увеличении внешнего диаметра нанотрубок (см. таблицу).

Таблица. Внешний диаметр (нм) нанотрубок хризотила: исходных и обработанных в течение 10 ч 25% водно-спиртовыми растворами при различных температурах (°C).

Исходные нанотрубки хризотила	Обработанные водно-спиртовыми растворами				
	CH ₃ OH		C ₂ H ₅ OH		C ₃ H ₇ OH
	22°C	50°C	22°C	50°C	50°C
20-25	35-40	35-40	40-45	43-48	35-45

Отсутствие деструкции и морфологической деградации нанотрубок хризотила при их заполнении водно-

спиртовыми растворами позволяет рекомендовать нанотрубки в качестве емкостей для хранения различных жидких соединений.

Список литературы

1. Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Пивоварова Л. Н., Дроздова И. А., Гусаров В. В. Формирование нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. №1. С. 72-78.
2. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В.. Взаимодействие нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с гидроксидом калия. // Журнал приклад. химии. 2008. Т. 81. Вып. 3. с. 389-392.
3. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Взаимодействие водного раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магнезия. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 361-364.
4. Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н. Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. // Физика и химия стекла. 2010. Т.36.№3.С.427-435.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОДИСПЕРСИЙ ОПТИЧЕСКИМИ И РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Кузьмичева Т.А., Саломатина Е.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, e-mail: ktanua@mail.ru
Научные руководители: Грачева Т.А., Смирнова Л.А.

Одним из приоритетных направлений развития современной промышленности является создание наукоемких отраслей, в частности, наноиндустрии. Наноиндустрия включает в себя нанотехнологии, наносистемы и наноматериалы, а также нанодиагностику. Фундаментальным подходом нанодиагностики является комплексность выполняемых исследований как структуры, так и физико-химических свойств наносистем и наноматериалов.

В работе для исследования структуры золотосодержащих нанокомпозитов использовались спектроскопический метод и метод малоугловой рентгенографии. Образцы, представляли собой дисперсии на основе растворов хитозана, в которых были сформированы наноразмерные частицы золота (НРЧ-Au). Полимерные нанокомпозиты получали радикальной полимеризацией. В раствор используемого мономера в кислоте, добавлялась золотохлористоводородная кислота ($HAuCl_4$), которая использовалась как носитель атомов синтезируемых частиц, в данном случае атомов золота. Процесс образования НЧ золота инициировали УФ-облучением. После завершения этапа инициирования облучение прекращали, далее образцы выдерживали при температуре $80^\circ C$ до завершения процесса формирования НЧ.

Для таких систем характерно рассеяние рентгеновского излучения вблизи первичного пучка в угловом интервале от нескольких минут до 2 – 3 градусов. Сопоставление возможностей метода малоугловой рентгенографии с другими экспериментальными методами позволяют отметить его определенные преимущества: метод является неразрушающим, не требует специальной подготовки объектов для исследования, применяется как для исследования твердотельных (блочных и пленочных) образцов, так и для жидких нанодисперсий. Для сбора и первичной обработки данных на базе малоугловой камеры КРМ-1 создан автоматизированный комплекс, позволяющий получать в дискретном режиме зависимость интенсивности рассеяния от угла $I(\varphi)$, при этом варьируется угловой интервал съемки, точность счета, в зависимости от последней, по заданному алгоритму выбирается шаг перемещения счетчика, обеспечивающий его равномерность в логарифмическом масштабе. По разработанному алгоритму были определены размеры НРЧ Au.

Исследования оптических свойств НЧ показали, что для них характерно особое явление: так называемый плазмонный резонанс (ПР), представляющий собой коллективное электронное возбуждение металлических наночастиц, размер которых меньше длины волны электромагнитного излучения в окружающей среде. В общем случае, частота плазмонного резонанса определяется многими факторами, включая концентрацию и эффективную массу электронов проводимости, форму, структуру и размер частиц, а также межчастичные взаимодействия и влияние окружения. Возникновение плазмонного резонанса в наноструктурах характеризуется появлением полосы поглощения в строго определенном интервале длин волн. Для наблюдения ПР используются спектрометры, которые, будучи более доступными и менее сложными в использовании (по сравнению с электронной микроскопией), позволяют в практической работе иметь простой и удобный способ оперативного контроля. Недостатком оптической спектроскопии на сегодняшний день является отсутствие расчетных методик определения количественных размерных характеристик НЧ по положению и форме плазмонного резонанса. Чаще всего метод используется как индикатор наличия наноразмерных частиц.

Для образцов, в которых размеры НРЧ Au от 30 Å до 50 Å были проведены спектрометрические исследования и получены зависимости величины поглощения от длины волны. Наблюдалось изменение положения максимума экстинкции в сторону увеличения длины волны, с одновременным уменьшением абсолютной величины адсорбции и уширением пика поглощения. Данный факт связан с тем, что от образца к образцу происходит изменение параметров поглощающей системы, а именно, размеров наночастиц золота в нанокомпозите. В работе была установлена линейная корреляция между длиной волны, соответствующей максимуму поглощения и средним размерам, определенным методом РМУ. Коэффициент корреляции

составлял 0,98.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-97031-р_поволжье_а).

ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ КИСЛОРОДА

Лапа О.С., Мальцева Н.В.

Государственный Технологический Институт (Технический Университет),
Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26, e-mail: iterlab@mail.ru
Научный руководитель: Власов Е.А.

В связи с постоянным развитием науки, а также применением высокоточного оборудования на производстве и для научной деятельности, зачастую необходимо использование высокочистых, эталонных веществ или смесей.

В частности, для настройки и калибровки датчика определения кислорода требуется чистый кислород, очищенный от многочисленных примесей.

Многие посторонние вещества возможно удалить физическими способами или связать химически, другие необходимо перевести в более легкоулавливаемые соединения, например окислить.

Объектом очистки являлся, полученный электролизным способом из воды, кислород, содержащий примеси водорода, оксида углерода и нескольких органических соединений. и др. 60% об. органических микропримесей в кислороде составляют метанол, ацетальдегид, этанол, этилацетат, ацетон, бутанол и толуол. В связи с этим представлялось важным выяснить возможность окисления водорода, монооксида углерода и основных классов органических соединений на известных промышленных и разработанных катализаторах применительно к их использованию для очистки электролизных газов.

В данной работе представлены результаты исследований новых разработанных катализаторов, в сравнении с промышленным катализатором АК-64.

Таблица 1 - Характеристика структурно-прочностных свойств катализаторов окисления, полученных в виде гранул на основе АОА, в сравнении с промышленным АК-64*.

Катализатор масс. % Pd	Δ	δ	Vп	Vмак.	Vмик.	Vмез.	$r_{\text{преобл}}$, нм	Суд., м ² /г	Ри, % масс.
	г/см ³		см ³ /см ³						
Палладий нанесен из водного раствора хлорида палладия									
АК-64** 4,2 % Pd	0,54	0,90	0,74	0,19	0,10	0,55	4,5 450	220	72
ПК-№1-5,1** 5,1 % Pd	0,65	1,03	0,68	0,13	0,05	0,55	4,5 280	210	83
ПК-№2-2,4*** 2,4 % Pd	1,00	1,49	0,62	0,30	0,00	0,32	58 460	12	80
Палладий нанесен из органических комплексов									
ПК-№3-2** 2 % Pd	0,65	1,04	0,68	0,13	0,02	0,55	4,5 280	203	63
ПК-№3-5** 5 % Pd	0,67	1,07	0,60	0,11	0,02	0,47	4,5 280	195	65
ПК-№4-1**** 1 % Pd	0,74	1,19	0,64	0,12	0,12	0,40	2 350	165	77
ПК-№5-3**** 3% Pd	0,80	1,28	0,61	0,04	0,14	0,43	2 200	194	77

** γ - Al₂O₃, *** θ - Al₂O₃, **** χ - Al₂O₃

* Δ – насыпная масса, δ – кажущаяся плотность, Vп. – порометрический объем, Vмак. - объем макропор, Vмик. - объем микропор, Vмез.- объем мезопор, $r_{\text{преобл}}$ – преобладающий радиус пор по данным порометрии, Суд. – удельная поверхность по БЭТ, Ри – прочность на истирание.

В таблице 1 приведены результаты исследований пористой структуры и механической прочности разработанных палладиевых катализаторов на основе носителей из активного оксида алюминия (АОА).

Катализаторы отличаются как фазовым составом, пористой структурой АОА-носителя, так и способом нанесения активного компонента – металлического палладия. Образцы получены при помощи однократной пропитки носителя; ПК-№1, ПК-№2 – раствором хлорида палладия, ПК-№3, ПК-№4, ПК-№5. Концентрации активного компонента в синтезированных катализаторах определены аналитическим весовым методом с применением диметилдиоксида. Палладий в полученных образцах восстановлен формиатом натрия.

Влияние фазового состава АОА-носителя сказывается как на характере пористой структуры катализатора (таблица 1), так и на количестве и распределении в нем активного компонента. Однако большее влияние на эффективность протекания процесса окисления оказывает способ нанесения палладия, определяющий его активную форму. В настоящем сообщении рассмотрено только влияние способа нанесения палладия на активность катализаторов по отношению к водороду, микро- и макроконцентрациям монооксида углерода и смеси органических соединений (таблицы 2 и 3).

Из данных таблицы 2 видно, что палладиевые катализаторы, полученные нанесением активной добавки из водных растворов хлорида палладия, отличаются значительно более низкой активностью при концентрации водорода в газовой смеси (ГВС) менее 0,5% об. и значительно более высокой активностью при окислении микро- и макроконцентраций оксида углерода в ГВС по сравнению с катализаторами, полученными нанесением палладия в форме комплексного органического соединения. Особенно ярко проявляется влияние способа нанесения при сравнении катализаторов ПК-№1-5,1 и ПК-№3-2, полученных

разными способами на одном и том же носителе, при содержании палладия 5,1 и 2,0 масс. %, соответственно. Увеличение содержания палладия в ПК-№3-5 до 5,0 масс. % привело к повышению активности катализатора при окислении 2 об. % СО в ГВС, однако активность ПК-№1-5,1 в этих условиях все же значительно выше.

Таблица 2 - Сравнительная характеристика эффективности окисления водорода и оксида углерода палладиевыми катализаторами*.

Катализатор	Масс. % Pd	ХН ₂ , об % при концентрациях(20°C)				ХСО, % при концентрациях СО				
		0,3	0,5	0,75	1,0	12 мг/м ³	2,0 об. %			
						Температура, °С				
						20	60	100	160	200
АК-64	4,2	0	32	96	99	90	15	100		
ПК-№1-5,1	5,1	0	0	95	96	80-90	15	40	100	-
ПК-№2-2,4	2,4	60	80	-	99	15	15	-	-	-
ПК-№3-5	5,0	98	99	99	99	-	0	15	55	100
ПК-№3-2	2,0	95	99	99	99	70-80	0	8	17	100
ПК-№4-3	3,0	99	100	100	100	70-75	0	8	35	100
ПК-№5-1	1,0	95	100	-	-	70	0	8	25	80

*условия испытаний: удельная скорость ГВС 0,5 л/мин.см²; влажность 60-90 отн. %, приведенная к 20°C; высота слоя катализатора 15 мм.

При окислении смеси органических соединений в ГВС большей активностью характеризуются катализаторы, полученные нанесением палладия из водных растворов хлорида палладия (таблица 3).

Таблица 3 -Сравнительная характеристика эффективности окисления органических микропримесей (МП) палладиевыми катализаторами*.

Катализатор	% масс. Pd	Т, °С	Степень окисления органических МП, % при их исходных концентрациях, мг/м ³			
			Ацетон (0,88-0,97)	Этилацетат (1,05-1,29)	Бутанол (0,02-0,06)	Толуол (0,27-0,41)
АК-64	4,2	100	99	100	100	99
		230	100	100	100	100
ПК-№1-5,1	5,1	100	98	98	95	95
		200	100	100	100	100
ПК-№2	2,4	100	Более 95	Более 95	90	95
		250	100	100	100	100
ПК-№3-2	2,0	100	24	95	66	62
		200	95	100	75	86
ПК-№5-1	1,0	100	46	72	28	50
		150	100	100	57	60
		200	100	100	100	76
		300	100	100	100	100

*условия испытаний: удельная скорость ГВС 0,125 л/мин.см²; влажность ГВС (60-90) отн.%, приведенная к

20 °С; высота слоя 30 мм.

Характеристика эффективности окисления метана палладиевыми катализаторами представлена на рис. 1.

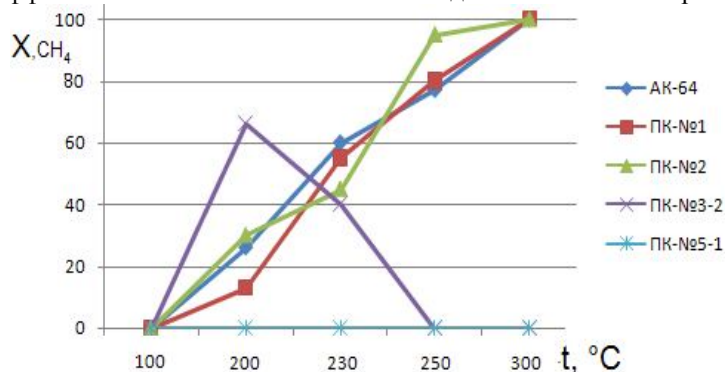


Рисунок 1 - эффективность окисления метана синтезированными образцами катализаторов.

Эффективность окисления метана на палладиевых катализаторах, полученных из органических комплексов, с увеличением температуры до 200°С возрастает, а при дальнейшем повышении температуры – падает до нуля.

Проверка катализаторов по окислению водорода показала необратимое изменение формы палладия с повышением температуры до 300°С, они теряют активность в реакциях окисления водорода и монооксида углерода в условиях комнатных температур (20°С).

Таким образом, целесообразно использование:

- 1) палладиевых катализаторов, полученных из водных растворов хлористого палладия
 - в широком интервале температур;
 - при окислении СО и органических МП;
 - при низкотемпературном окислении водорода при концентрациях в ГВС более 0,75% об.;
- 2) палладиевых катализаторов, полученных из органических комплексов
 - при низкотемпературном окислении водорода при его концентрациях в ГВС менее 0,5 % об.

Применение данной системы очистки позволит использовать воду низкого качества без предварительной подготовки для получения чистого кислорода.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА БИОАГЕНТЫ

Лашкина Е. В.

Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»,
246653, Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, 34
Научный руководитель: Ермолович О. А.

Перспективным направлением в полимерном материаловедении является создание биологически активных полимерных нанокомпозиов, обладающих функциональными свойствами, отличными от традиционных полимеров. Для многих отраслей промышленности, в частности сельского хозяйства, необходимы материалы, обладающие инсектицидными свойствами с целью их применения в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур, а также для защиты продукции от воздействия биоагентов. Методология получения таких функциональных полимерных материалов состоит в модифицировании полимерной матрицы химически активными реагентами – инсектицидами. При выборе инсектицида важными критериями являются: химическая активность, спектр действия, безопасность для человека, экологическая безопасность, доступность.

Анализ выпускаемых в настоящее время инсектицидов, показал, что синтетические пиретроиды и их композиции обладают высокой эффективностью, низкой токсичностью, устойчивостью к воздействию атмосферных факторов, технологической совместимостью с полимерной матрицей. Все пиретроидные инсектициды отнесены к третьему (из четырех) классу опасности и представлены соединениями от слаботоксичных до сильнодействующих. Пиретроидные инсектициды рекомендованы для обработки энтомофильных сельскохозяйственных культур, лекарственных и дикорастущих растений. Как в лабораторных, так и в полевых условиях пиретроиды классифицируют от высокотоксичных (циперметрин) до нетоксичных (флювалинат), в биоценозах – от очень опасных (ровикурт) до практически неопасных (маврик). Такие пиретрины как вапотрин, сумитрин, праллетрин вследствие хорошей летучести применяются в антимолиных и антикомариных таблетках для внутрикомнатного применения.

Группа инсектицидов на основе фосфорорганических соединений (ФОС) до недавнего времени имела широкий спектр применения в быту, сельском и приусадебном хозяйстве, однако эти препараты имеют ряд существенных недостатков: в процессе использования наблюдается низкая избирательность препарата – токсичны как для насекомых, так и для человека, повышенная мутагенность и канцерогенность для человека и

животных. ФОС относят к третьему классу опасности.

Инсектициды на основе авермектинов – высокоэффективные инсектоакарициды, получаемые в результате микробиологического синтеза, относят к четвертому классу опасности. Действующие вещества – авермектины – природные высокоспецифичные нейротоксины, продуцируемые бактерией *Streptomyces avermitilis*, которые, проникая в микродозах в организм биоагентов, необратимо поражают их нервную систему, а также убивают их яйца. Рабочий раствор малотоксичен для теплокровных существ, не вызывает привыкания у вредителей. Препараты этой группы разрушаются под воздействием природных факторов за 5-7 дней, поэтому являются наиболее безопасными в применении с плодовыми культурами. К этой группе относятся препараты Акарин (Агравертин), Фитоверм, Вертимек.

В качестве полимерной матрицы были выбраны: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070, а инсектициды из класса пиретроидов – Перметрин ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), Циперметрин ($C_{22}H_{19}Cl_2O_3$), Кинмикс ($C_{22}H_{19}Cl_2O_3$), Искра ($C_9H_{10}Cl_5NO_2$), фосфорорганический инсектицид – Актеллик ($C_{11}H_{20}N_3O_3PS$), инсектицид из класса авермектинов – Фитоверм. В роли пластификатора выступил диоктилфталат (ДОФ, ТУ 6-09-08-1504-83), ($C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$).

Экспериментальные пленочные образцы на основе композиций ПЭВД с инсектицидными модификаторами изготавливали в лабораторных условиях методом «горячего прессования». Активные реагенты инсектицид-пластификатор вводили непосредственно в перерабатываемую полимерную матрицу на стадии формования. Полимерные пленки изготавливали при температуре $t = 130\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $P = 50\text{ МПа}$.

Анализ деформационно-прочностных характеристик разработанных материалов показал, что инсектицидные полимерные пленки с Перметрином и Циперметрином характеризуются степенями кристалличности близкими к ПЭВД. Это вероятно обусловлено структурообразующим действием твердых частиц Перметрина и Циперметрина вследствие их дисперсности и малых концентраций. Часть Перметрина и Циперметрина выполняют роль центров кристаллизации, и как следствие, наблюдается повышение прочностных характеристик композита. При введении жидких инсектицидов (Кинмикс, Актеллик, Искра, Фитоверм) в полимерную матрицу наблюдается снижение степени кристалличности полимера, вследствие распределения жидкой фазы между макромолекулами полиэтилена и гетерофазности структур.

Исследования по воздействию разработанных инсектицидных полимерных нанокомпозитов на биоагенты проводили в бюксах объемом 25 см^3 . Образцы пленок массой 1 г и диаметром 7 см с концентрациями инсектицидов 1 масс. % были помещены в бюксы с биоагентами. В качестве экспериментального биоагента были выбраны личинки комнатной мухи (*Musca domestica*). В бюксы помещали по 30 особей *Musca domestica*. В контрольный бюкс были помещены соответствующее количество личинок, но без разработанных инсектицидных пленок.

Таблица – Визуальная оценка физиологической активности личинок комнатной мухи (*Musca domestica*) при контакте с инсектицидными полимерными нанокомпозитами

Композиционный материал	Время наблюдения, мин	Число погибших особей, %
ПЭВД/ДОФ/Кинмикс	90	14
	150	24
	210	47
	270	91
ПЭВД/ДОФ/Искра	100	16
	160	28
	220	42
	270	79
ПЭВД/ДОФ/Перметрин	90	15
	150	23
	210	38
	270	91
ПЭВД/ДОФ/Циперметрин	90	13
	150	19
	210	35
	270	89
ПЭВД/ДОФ/Актеллик	120	17
	180	26
	240	38
	300	81
ПЭВД/ДОФ/Фитоверм	120	11
	180	19
	240	34
	300	77

В течение первых 60 минут наблюдений физиологическая активность экспериментальных личинок не отличалась от контрольных. По истечению 90 минут наблюдали увеличение двигательной активности личинок в бюксах с инсектицидными пленками на основе Кинмикса, Циперметрина и Перметрина. Через 100 минут

аналогичная реакция наблюдалась в бюксе с инсектицидными пленками на основе препарата Искра. Через 120 минут отмечалась гибель личинок, находящихся в бюксе с инсектицидными пленками на основе Актеллика и Фитоверма. В таблице приведены результаты визуальной оценки физиологической активности личинок комнатной мухи (*Musca domestica*) при контакте с инсектицидными полимерными нанокompозитами.

Проведенные исследования показали, что полная гибель экспериментальных личинок в бюксах с инсектицидными пленками на основе Кинмикса, Циперметрина, Перметрина, Искры наступила через 5 часов, в бюксах с пленками на основе Актеллика и Фитоверма через 6 часов.

В промышленных условиях инсектицидный полимерный нанокompозит можно получить с помощью стандартного экструдера, загружая оптимизированную инсектицидную композицию в виде гранул или порошка при соответствующей температуре. В характерных для выбранной полимерной матрицы условиях, с помощью дозирующего устройства инсектицид с пластификатором вводится непосредственно в расплав полимера и равномерно распределяется в объеме. Качество гомогенизации определяется временем смешения и техническими характеристиками экструдера.

Активные реагенты можно вводить как в области загрузочной зоны экструдера, так и по ходу движения материального потока в один или в несколько приемов, в зависимости от технических возможностей экструдера. Это представляется возможным вследствие более высоких температур разложения активных реагентов (ДОФ = 40 °С, Перметрина = 34-39°С, Кинмикса = 63-65 °С, Актеллика = 45-47 °С), чем температура переработки чистого полиэтилена (107 °С). Если активные реагенты добавляются к полимерной матрице в жидком виде, то приготовленная смесь инсектицид-пластификатор вводится непосредственно в расплав полимера. Если активные реагенты, вводимые в полимерную матрицу, представлены в твердом виде, то перед добавлением в экструдер необходимо предварительная стадия термообработки композиции при температурах их размягчения.

Разработанная инсектицидная полимерная композиция может быть стабилизирована с помощью антиоксидантов за счет добавления к композиции вещества, поглощающего ультрафиолетовое излучение. Также инсектицидная композиция может содержать красители, такие как неорганические пигменты, например оксид железа, оксид титана, синие ферроцианиды, и органические красители, а также соли металлов, например, соли железа, марганца, бора, меди, кобальта, молибдена и цинка. Кроме того, к разработанной инсектицидной композиции могут быть добавлены душистые вещества, например эвкалиптовое масло, чесночное масло, масло герани, имбирное масло, лавандовое масло и др., а также подобные им душистые масла растительного происхождения.

В результате исследований установлено, что введение в полиэтилен инсектицидных добавок из класса пиретроидов (обладающих наибольшей функциональной инсектицидной активностью), является эффективным способом модифицирования полимерной матрицы, позволяющим создать новые функциональные полимерные нанокompозиты для применения в сельском хозяйстве в целях борьбы с вредными насекомыми, а также для защиты продукции от воздействия биоагентов.

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСЛОЕВ ПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ Ti(IV) И Co(III)

Лобинский А. А., Семищенко К.Б.

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр. 26
Научный руководитель: д.х.н., профессор Толстой В.П.

Синтез нанослоев на поверхности блочных и дисперсных подложек является одним из перспективных способов получения новых функциональных материалов, в частности катализаторов, сорбентов, ионообменников, материалов наноионики. При этом, особое значение занимают методы, которые дают возможность выполнять синтез по методике “слой-за-слоем”, поскольку при таком синтезе существует возможность прецизионно регулировать толщину и состав слоев. Одним из таких методов, как известно, является метод ионного наслаивания (ИН), основанный на многократной и попеременной обработке поверхности подложек растворами катион- и анион-содержащих реагентов, которые при взаимодействии дают на поверхности слой трудно растворимого вещества.

В настоящей работе были получены нанослои, содержащие в своем составе катионы Ti(IV) или Co(III) и анионы одного из полиоксовольфраматов, в том числе анионы гетерополикислот $H_3PW_{12}O_{40}$ или $H_4SiW_{12}O_{42}$. В качестве подложки при синтезе использовали пластины монокристаллического кремния и плавяного кварца. Состав, морфологию и кинетику роста синтезированных слоев изучали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии пропускания в УФ, видимой и ИК областях спектра.

В результате проведенного исследования были определены условия синтеза, такие как концентрация и pH растворов реагентов, время обработки ими и удаления их избытка, при которых на поверхности наблюдается послойный рост синтезируемого слоя с толщиной, задаваемой числом циклов ИН.

В ИК-Фурье спектрах синтезированных слоев обнаружены полосы поглощения при 905 см^{-1} и 947 см^{-1} , относящиеся, соответственно, δ_{W-O-W} и $\nu_{W=O}$ в составе поливольфраматов. Исследование синтезированных нанослоев методом СЭМ показало, что поливольфраматы Ti(IV) образуют равномерный и изотропный слой, а слой поливольфраматов Co(III) состоит из хаотично расположенных нанонитей толщиной 20-30 нм и длиной до

нескольких микрон (рис. 1). Для объяснения полученных экспериментальных результатов были построены схемы последовательных химических реакций, протекающих на поверхности подложки в процессе синтеза методом ИН.

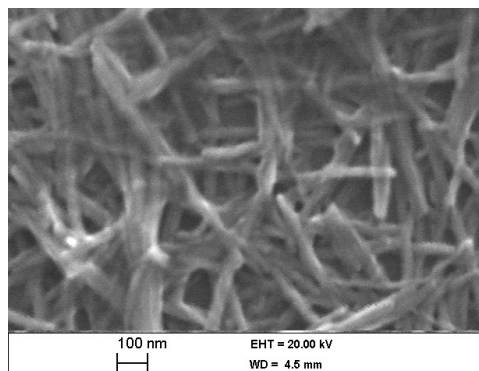


Рис. 1. Изображение, полученное методом СЭМ, слоя, синтезированного в результате 10 циклов ИН с использованием растворов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00390.

ФАЗОПЕРЕХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ФТОРИДА ЛИТИЯ, ХЛОРИДА И МОЛИБДАТА КАЛИЯ

Малышева Е.И., Губанова Т.В.

Самарский государственный технический университет,

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244., тел. (846)278–36–92, факс (846)278–44–00

Научный руководитель: заслуженный деятель наук РФ, профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Гаркушин И.К.

Изучение многокомпонентных систем из солей щелочных металлов представляет интерес для использования в химической и металлургической промышленности, где применяются солевые смеси в качестве расплавленных электролитов и теплоаккумулирующих смесей.

Стабильный треугольник $\text{LiF-KCl-K}_2\text{MoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Li , K // F , Cl , MoO_4 исследован с целью выявления характеристик низкоплавких составов, а также для описания фазовых равновесий. Система исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА) в интервале температур 350...900 °С. Скорость охлаждения образцов составляла 12...15 К/мин, масса навесок - 0,3 г. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [1, 2], двухкомпонентные системы, являющиеся граничными элементами трехкомпонентной системы, исследованы ранее в [3, 4] и нами.

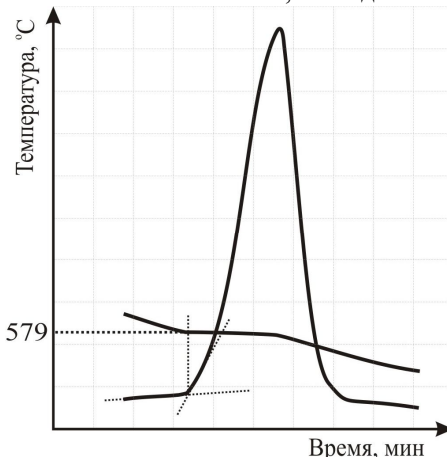


Рис. 1. Кривая охлаждения сплава эвтектического состава

Для экспериментального изучения методом ДТА в системе выбран и исследован политермический разрез, по которому определены состав, температура и удельная энтальпия плавления тройной эвтектики, выявлены характеристики фазовых равновесий и разграничены поля кристаллизации фаз. На рис. 1 приведена кривая охлаждения эвтектического состава трехкомпонентной системы $\text{LiF-KCl-K}_2\text{MoO}_4$. По величине пика на дифференциальной кривой видно, что кристаллизация эвтектики сопровождается большим выделением тепла. Выделение тепла также подтверждается фиксированием постоянной температуры на диапазоне кривой охлаждения, соответствующей кристаллизации эвтектики. Температура и энтальпия плавления найденного состава составляют 579°С и 205 кДж/кг соответственно, что делает возможным использование его как теплоаккумулирующей смеси.

Для определения удельной энтальпии плавления образца эвтектического состава методом количественного ДТА использовали установку ДТА с подводом термопар к поверхности дна тигля.

Ограничение площади пиков на кривых ДТА проводили в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [5]. Удельную энтальпию плавления образца рассчитывали по формуле приведенной в [3].

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Список литературы

1. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П.. Вып. X, Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. – 300 с.
2. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П.. Вып. X, Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. – 441 с.
3. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анищенко Б.В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005, 118 с.
4. Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные взаимные системы // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. – 392 с.
5. Езунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. – 270 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ СОРБОМЕТРИИ

Мараева Е.В.¹, Леньшин А.С.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова, Санкт-Петербург, ул. проф Попова, 5

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл., 1
Научный руководитель: д. ф.-м. н., профессор Мошников В.А.

Определение удельной поверхности является одним из самых распространенных методов исследования пористых материалов. Со значением удельной поверхности связаны такие характеристики материалов и наноструктур, как каталитическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, способность удерживать влагу, продолжительность хранения [1]. Кроме того, удельная поверхность является одной из важнейших характеристик наноматериалов, используемых в газочувствительных сенсорах адсорбционного типа.

Целью настоящей работы является изучение особенностей применения метода тепловой десорбции для исследования пористых материалов и наноструктур различного функционального назначения и установление влияния температурного воздействия на исследуемые структуры.

Для оценки величины удельной поверхности используется явление физической адсорбции инертного газа на исследуемом образце. Данный способ исследования реализуется в приборах серии СОРБИ. Принцип работы приборов основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата используется азот. Для измерения объема адсорбированного газа применяется метод тепловой десорбции. Измерение проводится при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата. Для расчетов удельной поверхности используется теория Брунауэра, Эммета, Теллера [1].

Для измерения количества адсорбированного газа через исследуемый образец при температуре кипения жидкого азота пропускают стационарный поток смеси газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота) заданного состава. Газовую смесь пропускают до установления равновесия между концентрациями адсорбата в газовой и адсорбционной фазах. Затем образец нагревают от температуры кипения жидкого азота до температуры полной десорбции газа-адсорбата с поверхности образца. Изменение концентрации газа-адсорбата в потоке газовой смеси в ходе процессов «адсорбции-десорбции» регистрируется с помощью детектора состава газа (детектора по теплопроводности). Выходным рабочим сигналом детектора является десорбционный пик газа-адсорбата, площадь которого прямо пропорциональна объему десорбированного газа. По результатам измерений объемов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырёх значениях парциального давления, с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности.

Для предварительной обработки исследуемых образцов используется станция подготовки образцов SorbiPrep. Принцип действия станции основан на дегазации дисперсных и пористых материалов путем нагревания в потоках инертного газа (гелия). Станция позволяет задавать температуру и время нагрева в диапазоне 50-400 °С, 0-99 минут. Определение оптимальных условий предварительной обработки различных материалов являлось одной из задач настоящей работы.

Для исследования были выбраны следующие материалы и наноструктуры: нанопорошки кремния, используемые в качестве катализаторов химических реакций, биосовместимые материалы для протезирования - порошки гидроксиапатита кальция (ГАП), полимерные мембраны – материалы для потенциометрических сенсоров, используемых при анализе водных сред различного назначения, а также металлооксидные ксерогели, применяемые для газового анализа.

Показано, что данная методика может применяться как для сертификации образцов (т.е. для определения площади удельной поверхности и оценка размеров частиц в порошках), так и для исследования влияния технологических условий получения на параметры порошков, исследования термического воздействия на различные типы пористых материалов и наноструктур различного функционального назначения. В ходе исследования была разработана методика измерения удельной поверхности с использованием прибора серии СОРБИ в применении к перечисленным материалам и наноструктурам. Определены значения удельной

поверхности всех исследуемых материалов, проведена оценка диаметров частиц. Установлена связь величины удельной поверхности с технологическими режимами получения образцов. Исследовано влияние предварительного термического воздействия на удельную поверхность материалов.

В таблице 1 приведены диапазоны значений удельной поверхности исследуемых образцов.

Таблица 1.

Тип образца	Порошки Si	Порошки ГАП	Полимерные мембраны	Ксерогели системы SiO ₂ -SnO ₂
Диапазон изменения S _{уд} , м ² /г	30 - 500	15-60	5 - 30	50 - 500

Как видно из таблицы, наиболее широким диапазоном значений удельной поверхности характеризуются порошки на основе кремния, что связано с технологическими режимами получения материалов. Для получения нанокристаллических порошков на основе пористого кремния использовались исходные пластины как n-, так и p- типа проводимости (легированные фосфором, легированные бором). При этом измельчение порошков осуществлялось различными комбинациями механического, электрохимического и ультразвукового воздействия. На рисунке 1 для примера приведены линии десорбции при относительном парциальном давлении азота в смеси 20%, соответствующие порошкам кремния, полученным по различной технологии: (1) - порошок, полученный на пластинах кремния n-типа, легированных фосфором и состоящий из кремниевых микрогранул с размерами порядка 1-5 мкм, пронизанных нанопорами с диаметром 1-10 нм, получается электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты с последующим высушиванием и измельчением ультразвуком в хлороформе; (2) – порошок, полученный на пластинах кремния n-типа, легированных фосфором, электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты с последующим измельчением ультразвуком в изопропиловом спирте и высушиванием, (3) – порошок, полученный на пластинах кремния p-типа, легированных бором, полученный электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты с последующим высушиванием и измельчением ультразвуком в хлороформе. (группа В.Ю.Тимошенко, лаборатория наноматериалов при Физическом факультете МГУ; группа В.М. Кашкарова, каф. Физики твердого тела и наноструктур Воронежского Государственного Университета).

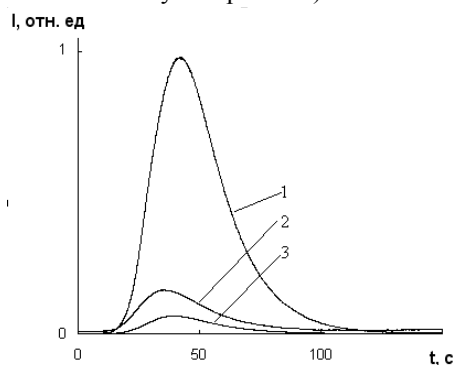


Рисунок 1. – Линии десорбции для порошков кремния, полученных при различных технологических режимах

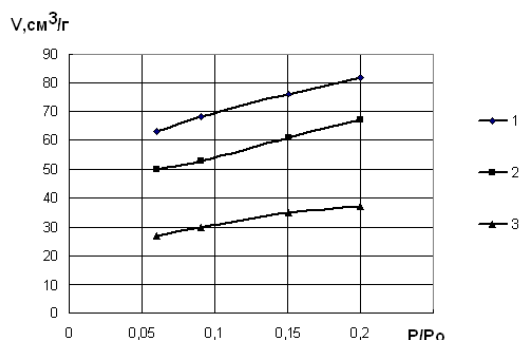


Рисунок 2. – Изотермы адсорбции для материалов золь-гель системы SiO₂-SnO₂

Золь-гель система SiO₂-SnO₂ достаточно хорошо изученная в настоящее время [2], также позволяет получать материалы с различной удельной поверхностью и газочувствительностью, что достигается вариацией состава исходных растворов и изменением температурно-временных режимов отжига ксерогелей. Для примера на рисунке 2 приведены изотермы адсорбции, полученные для образцов состава 90 %SiO₂-10%SnO₂ (1), 70SiO₂-30%SnO₂ (2), 30SiO₂-70%SnO₂ (3), при одинаковых температурно-временных режимах сушки и термообработки.

На основании проведенных исследований были установлены оптимальные условия предварительной обработки образцов, определена погрешность измерения удельной поверхности и чувствительность методики для структур различного типа.

Работа проводилась при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», 2009-2013гг, ГК № П399, ГК № П1249, ГК № 16.740.11.0316, а также АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы", 2009-2010 гг, в рамках проекта 2.1.2/2696.

Список литературы

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
2. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии / А. И. Максимов, В. А. Мошников, С. В. Кощев и др. // Вестник Новгородского гос. ун-та. Сер. Технические науки. Новгород: Изд-во НГУ, 2003. Вып. 23. С. 10–13.

ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛЕ $ZnCl_2$ СО СТРУКТУРОЙ ДЕФЕКТНОГО ХАЛЬКОПИРИТА

Маринова С.А.

Кемеровский государственный университет, 650099, г. Кемерово, ул. Красная, 6.
Научный руководитель: Басалаев Ю.М., д.ф.-м.н., профессор

Дискуссия о полиморфизме дихлорида цинка ($ZnCl_2$) ведется до настоящего времени. Существует несколько его модификаций [1, 2], среди которых наименее изученной является тетрагональная с пространственной группой $I-42d$ (D_{2d}^{12}) [3, 4].

Расчет электронной структуры кристаллов $ZnCl_2$ выполнен с использованием метода функционала плотности (DFT-LDA) и *ab initio* PWscf моделирующего пакета программ. Плоско-волновой базис включает псевдоатомные орбитали атомов с кинетической энергией меньше 40.0 Ry, что дает в разложении 4372 плоских волны с уровнем сходимости по полной энергии не хуже чем 5 мэВ. При вычислении электронной плотности использовалась схема метода специальных точек размерности $4 \times 4 \times 4$. Результаты расчетов зонной структуры и плотности состояний кристаллов $ZnCl_2$ представлены на рис.1, где за начало отсчета шкалы энергий выбрано положение вершины валентной зоны в точке Γ (с симметрией Γ_4).

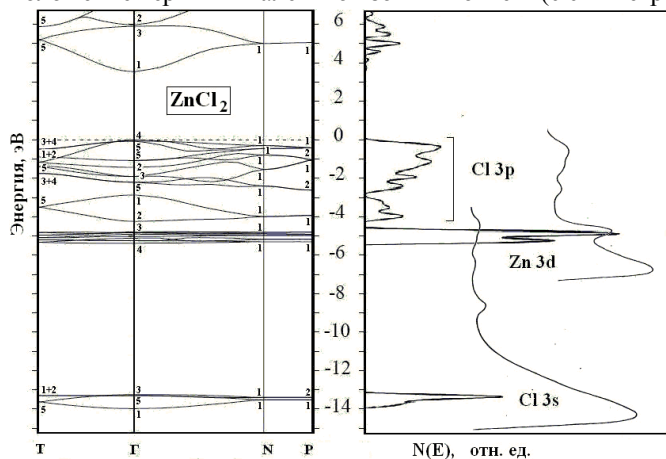


Рис.1. Зонная структура, плотность состояний и ФЭС $ZnCl_2$.

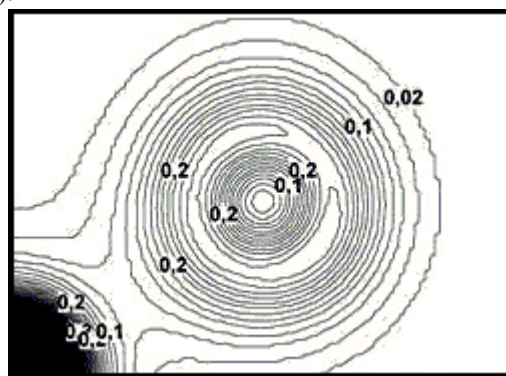


Рис.2. Распределение плотности заряда валентных электронов в $ZnCl_2$ (ат. ед.).

Валентная зона $ZnCl_2$ содержит три разрешенные подзоны, как в большинстве кристаллов семейства халькопирита и зону d -состояний атома Zn в области энергий вблизи -5 эВ. Результаты нашего расчета качественно хорошо согласуются с фотоэлектронным спектром для ультрафиолетовой области 10-27 эВ [5].

Соединения $ZnCl_2$ относятся к группе дефектных халькопиритов, в которых одна катионная подрешетка вакантна. Структура валентной зоны $ZnCl_2$ топологически подобна структуре валентных зон ряда Zn-содержащих тройных соединений типа Zn-IV-V₂ с решеткой халькопирита, в частности, арсенидов ($V=As$) и антимонидов ($V=Sb$), от которых $ZnCl_2$ отличается относительным расположением d -зон атомов Zn и малодисперсным характером разрешенных валентных подзон, что обусловлено природой атома Cl. Абсолютный максимум валентной зоны и абсолютный минимум зоны проводимости $ZnCl_2$ находятся в точке Γ с симметрией Γ_{4v} и Γ_{1c} , соответственно, следовательно, $ZnCl_2$ является прямозонным кристаллом. Также кристаллы $ZnCl_2$ имеют сравнительно малое тетрагональное сжатие (1.916), как большинство классических халькопиритов типа II-IV-V₂.

Из анализа полной и локальной частичной плотности электронных состояний $N(E)$ $ZnCl_2$ установлено, что верхняя и вторая зоны валентной полосы энергий образованы в основном из p -состояний атомов хлора. Расположенные ниже d -зоны атомов Zn слабо гибридованы с p -состояниями атомов хлора. Самая нижняя разрешенная валентная зона практически полностью сформирована из s -состояний атомов хлора. Дно зоны проводимости формируется преимущественно из s -состояний атомов цинка.

Важными параметрами зонной структуры кристаллов с решеткой халькопирита являются ширина запрещенной зоны и кристаллическое расщепление. В $ZnCl_2$ двукратно вырожденный уровень Γ_5 расположен ниже вершины валентной зоны (Γ_4) на величину «кристаллического расщепления» $\Delta_{KF}=0.07$ эВ, а вычисленная ширина прямой запрещенной зоны $E_g=3.54$ эВ.

Для выявления особенностей формирования химической связи в кристалле $ZnCl_2$ с решеткой халькопирита были выполнены первопринципные вычисления распределения плотности заряда валентных электронов $\rho(\mathbf{r})$, основанные на традиционном методе функционала плотности (DFT-LDA). Результаты наших расчетов $\rho(\mathbf{r})$ для кристалла $ZnCl_2$ приведены на рис.2 (в атомных единицах). Все расчеты выполнены в плоскости $(1\bar{1}0)$, которая соответствует плоскости классического халькопирита, содержащей атомы разного сорта.

Карта распределения электронных плотностей (рис.2) дефектного халькопирита $ZnCl_2$ показывает наличие в этом соединении прочной ионно-ковалентной связи между катионом (Zn) и анионами (Cl), образованной по донорно-акцепторному механизму. Кристалл $ZnCl_2$ образован связанными углами $ZnCl_4$ -тетраэдрами, в пространстве между которыми располагаются вакантные позиции, принадлежащие второй катионной подрешетке кристаллов с решеткой халькопирита.

Анализ заселенности атомных орбиталей дефектных халькопиритов по схеме Левдина позволил получить величины зарядов на атомах, входящих в состав соединения. Величина заряда на атоме хлора составляет $7.6 e$, что свидетельствует о перераспределении зарядовой плотности от атома Zn, имеющего суммарный заряд $10.7 e$, при образовании химической связи в кристалле.

$ZnCl_2$ является хорошим модельным кристаллом, позволяющим расширить имеющиеся представления о формировании химической связи и зонной структуры в кристаллах семейства халькопирита. Независимо от химической формулы и химического состава в кристаллах аналогах халькопирита с большим тетрагональным сжатием вершина валентной зоны смещается из центра зоны Бриллюэна в боковые точки (T , N или др.). Вторая связка разрешенных валентных зон имеет четыре ветви, а не две, как в классических халькопиритах и наряду с s -состояниями катионов содержат вклады p -состояний анионов.

Список литературы

1. Pong W., Okada S.K. Ultraviolet photoelectron spectra of ZnF_2 and $ZnCl_2$ //Phys. Rev. B. – 1979. – V.19, N10. – P.5307-5309.
2. Polsky H., Martinez L.M., Leinenweber K., VerHelst M.A., Angell C.A., Wolf G.H. Pressure-induced crystallization of vitreous $ZnCl_2$ // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, N9. – P.5934-5938.
3. Oswald H. R., Jaggi H. Zur Struktur der wasserfreien Zinkhalogenide. I. Die wasserfreien Zinkchloride. // Helvetica Chimica Acta. – 1960. – V.43, N1. – P.72-77.
4. Brühler B. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1961. V.115. P.373-402.
5. Pong W., Okada S.K. Ultraviolet photoelectron spectra of ZnF_2 and $ZnCl_2$ //Phys. Rev. B. – 1979. – V.19, N10. – P.5307-5309.

ЗАПОЛНЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.

Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,
Россия, г. Санкт-Петербург, наб. А. Макарова, д. 2, лит. Б
Научный руководитель: в.н.с., к.т.н. Корыткова Э.Н.

Одной из важных проблем, связанной с возможностями применения нанотрубчатых материалов, и в частности гидросиликатных нанотрубок, является разработка способов регулирования их функциональных свойств. Весьма перспективными в этом плане является интеркаляция во внутреннюю полость веществ различного состава и свойств.

Изучение механизмов образования заполненных нанотрубок позволит разработать новые экспериментальные методы получения нанотрубчатых соединений. К тому же, при сравнительно недорогих по себестоимости исходных компонентов синтеза, можно получить большую экономическую выгоду от использования нового наноконпозиционного материала (нанореактора). Ожидается, что полученные наноконпозиционные материалы на основе гидросиликатных нанотрубок (нанореакторы) будут пользоваться спросом в различных устройствах и нанотехнологиях, т.к. они позволят не только улучшить их рабочие характеристики, но и выйти на принципиально новый уровень технологий в различных областях науки и техники.

На сегодняшний день известно большое количество работ, посвященных заполнению углеродных нанотрубок различными веществами: металлами, оксидами, галогенидами металлов, а также фуллеренами. Эти явления исследуются и в неорганических нанотрубках. Известны немногочисленные сообщения о заполнении гидросиликатных нанотрубок – природного хризотил-асбеста расплавами металлов, проводимые в условиях высоких температур и давлений [1]. Работ по заполнению нанотрубок хризотила жидкими веществами в литературе нет.

Гидросиликатные нанотрубки на основе хризотила, а также продукты их органического и неорганического модифицирования, могут служить емкостями для хранения радиоактивных, лекарственных и других веществ, а так же обладают большими потенциальными возможностями как химические реагенты и катализаторы. Использование нанотрубок в мембранных материалах позволяет увеличивать селективность разделения компонентов и повышать скорость массопереноса через мембрану.

Нами было проведено исследование по обработке синтетических гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ водными растворами солей и гидроксидов щелочных металлов при различных температурно-временных параметрах, и впервые разработана методика заполнения гидросиликатных нанотрубок растворами. [2].

Благодаря применению этой методики были изучены процессы транспорта водных растворов гидроксида и солей щелочных металлов (натрия, калия, цезия) в гидросиликатных нанотрубках состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, а

также изучены процессы их химического взаимодействия с внутренними стенками нанотрубок при различных температурно-временных параметрах при атмосферном давлении. Впервые установлены специфические особенности структурно-морфологической трансформации гидросиликатных нанотрубок изученных составов под воздействием растворов различного состава, а также изменение состава и строения растворов, локализованных в нанотрубках, в результате их химического взаимодействия с кремнеоксидным слоем нанотрубок.

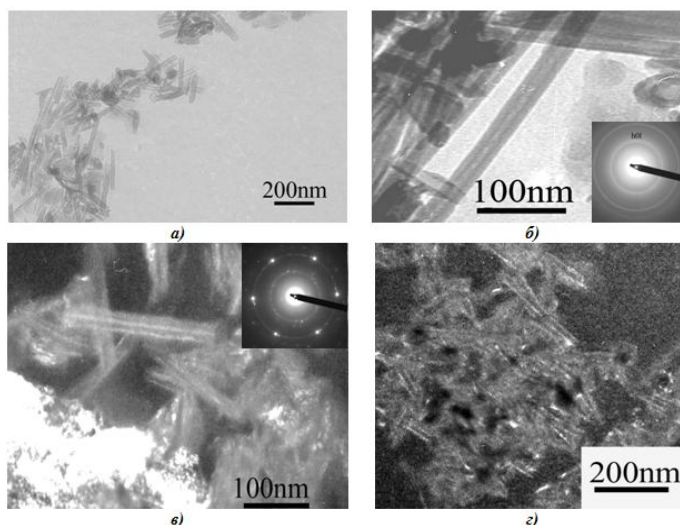


Рис.1 Электронные микрофотографии нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ а), б) - исходных и обработанных в) - раствором KOH в течение 10 ч., з) - раствором KCl в течение 10 ч.

Логическим продолжением исследований является изучение взаимодействия гидросиликатных нанотрубок состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с водными растворами солей и гидроксидов щелочных металлов (натрия, калия, цезия) при атмосферном давлении, так как представляло интерес изучение влияния химического состава гидросиликатных нанотрубок и их размерных параметров на процесс заполнения нанотрубок и на свойства наножидкости, локализованной в нанотрубках. С этой целью в гидротермальных условиях были синтезированы нанотрубки гидросиликата никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила цилиндрической формы и следующих размеров: длиной 100-300 нм, наружным 10-15 нм и внутренним 3 нм диаметрами [3], которые были использованы для исследования их заполнения водными растворами различной химической природы и изучения процессов транспорта растворов, локализованных в нанотрубках (рис 1 (а, б), 2 (1)). Заполнение синтезированных нанотрубок осуществлялась по ранее разработанной методике [2].

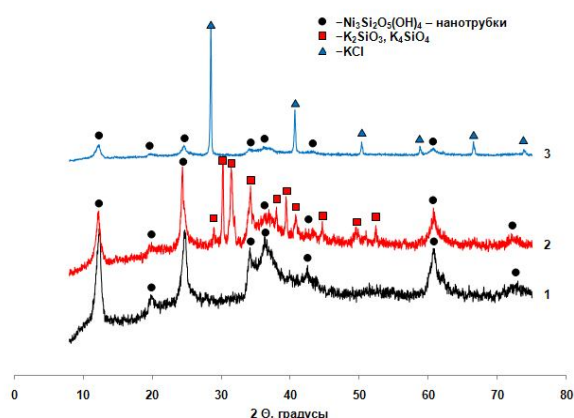


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы исходных - 1 и обработанных 1 М в течение 10 ч раствором KOH – 2 и раствором KCl - 3 нанотрубок.

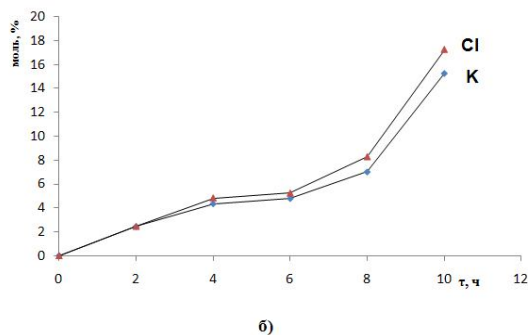
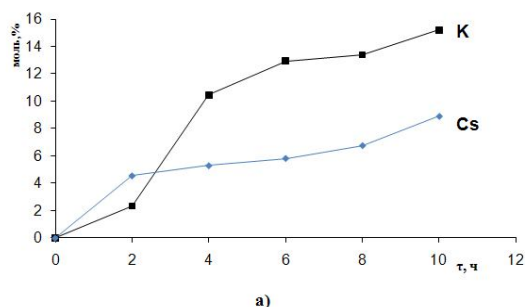


Рис.3. Зависимость количества цезия, хлора и калия, локализованных в нанотрубке $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (моль %) от продолжительности обработки (ч), в растворах CsOH и KOH – а) и в растворе KCl – б).

Проведенные исследования показали, что при обработке нанотрубок растворами гидроксидов щелочных

металлов К и Cs при температуре 80 °С наблюдается их интенсивное заполнение раствором в первые 6 часов и химическое взаимодействие с внутренним кремнеоксидным слоем нанотрубки (рис.3 (а)), следствием которого является образование ряда силикатов щелочных металлов, характеризующихся высокой вязкостью по сравнению с растворами гидроксидов (рис. 2 (2)). Это затрудняет дальнейшее поступление раствора гидроксида и выход продукта реакции из зоны химического взаимодействия. По мере прохождения химической реакции происходит увеличение внутреннего диаметра нанотрубки, что облегчает и ускоряет транспорт компонентов в нанотрубке, благодаря чему идет интенсивное заполнение трубки при увеличении продолжительности ее обработки. Деструкции нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ на протяжении всего временного (до 10 час) интервала исследования не наблюдалось в отличие от нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, заполняемых раствором КОН при тех же условиях, которые в некоторых случаях претерпевали раскручивание и расщепление слоев при 10-ти часовой обработке растворами КОН при температуре 80°С. Это свидетельствует о большей стабильности нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ к воздействию растворов КОН.

Воздействие водных растворов хлоридов и нитратов щелочных металлов на нанотрубки состава $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ имеет тот же характер, что и на трубки $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$: в первые часы обработки нанотрубок растворами солей наблюдается быстрая сорбция растворов, замедляющаяся при более длительном их действии (6-8 часов). По-видимому, после стадии заполнения нанотрубок растворами происходит перераспределение компонентов раствора между объемной жидкой фазой и фазой, локализованной внутри нанотрубки. Но при увеличении времени выдержки нанотрубок в растворе до 10 часов, содержание ионов соли резко возрастает (рис. 3 (б)). Данные электронно-микроскопического исследования свидетельствуют о локализации ионов K^+ , Cs^+ и Cl^- не только в каналах нанотрубок, но и в межслоевых пространствах структуры, что вызывает увеличение наружного диаметра трубок. Но эта небольшая структурная трансформация не приводит к деградации нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Установлено влияние величины внутреннего диаметра гидросиликатных нанотрубок на характер заполнения их растворами гидроксидов и солей щелочных металлов. Внутренний диаметр нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ меньше, чем у нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, поэтому заполнение Ni-гидросиликатных нанотрубок происходит более медленно и в меньшем объеме. Несмотря на отмеченные различия процесса заполнения нанотрубок хризотила разного химического состава, прослеживается общая тенденция поведения исследованных водных растворов в синтезированных нанотрубках хризотила с различным составом октаэдрического слоя его структуры. Это дает возможность использовать нанотрубки Ni-хризотила также, как и нанотрубки Mg-хризотила в качестве нанореакторов для иммобилизации и хранения веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-00456-а

Список литературы

1. Métraux C., Grobéty B., Ulmer P. Filling of chrysotile nanotubes with metals // Journal of Materials Research. 2002. V. 17. N. 5. P. 1129-1135.
2. Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова, В.В. Гусаров. Взаимодействие нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с гидроксидом калия//ЖПХ.2008.Т.81.№3.С.389-392.
3. Э.Н.Корыткова, Л.Н.Пивоварова, И.А.Дроздова, В.В.Гусаров. Синтез нанотрубчатых Ni- и Ni-Mg-гидросиликатов в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2005. Т.31. № 6. С. 1099-1106.

ЗАЩИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ

Морева Н.С., Огурцов К.А., Ерузин А.А.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26.

Научный руководитель: Сычев Максим Максимович, к.х.н., доцент.

Введение

Полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (например, ZnS) находят широкое применение во многих областях техники и, прежде всего, в оптоэлектронных приборах [1]. Электролюминесцентные источники света (ЭЛИС) используются в приборостроительной, машиностроительной, автомобильной, авиационной, космической технике и в быту [2]. Яркость свечения ЭЛИС в ходе их непрерывной работы уменьшается. Величина спада яркости ЭЛИС определяется свойствами электролюминофора, способом приготовления ЭЛИС и условиями возбуждения. Свечение люминофоров, содержащих медь, является результатом ударной ионизации атомов кристаллической решетки электронами, которые ускоряются в сильном поле барьерных областей зерен люминофора. Присутствие влаги в ЭЛИС способствует повышению напряжения на зернах люминофора и приводит к ускорению старения.

Улучшение стабильности электролюминофоров – весьма актуальная проблема и ей посвящено значительное количество работ [3-4]. Повысить эксплуатационную стабильность люминофоров можно за счет дополнительной обработки их поверхности с целью создания защитных поверхностных пленок различного типа. В нашем исследовании изучалась стабильность характеристик люминофоров, с нанесенными на его поверхность различными оксидными нанопокрывтиями.

Эксперимент

Плазменное капсулирование промышленного люминофора Э-455 (состав $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Cl}$; производство г. Ставрополь) осуществлялось на технологическом оборудовании для обработки поверхности в условиях неравновесной плазмы, за счет осаждения на зерно люминофора оксидной пленки на основе TiO_2 или ZrO_2 .

Процесс капсулирования проводился на поверхность зерна люминофора, находящегося в состоянии псевдооживленного слоя, обеспечивающего равномерность толщины осаждаемой пленки. Данный процесс плазменного капсулирования позволяет использовать оксиды переходного состава - общей брутто-формулой MeO_x , т. е. метод позволяет управлять диэлектрическими и оптическими свойствами осаждаемого покрытия за счет изменения соотношения метал: кислород вплоть до стехиометрического состава осаждаемого соединения. В нашем случае мы использовали 3 соотношения метал : кислород (1:1,6; 1:1,8; 1:2).

Анализ спектров диффузного отражения образцов показал, что после нанесения на люминофор Э455 оксидных пленок их отражение в области 350-800 нм упало незначительно.

В результате исследования фотолюминесценции полученных люминофоров были получены яркие характеристики образцов, представленные на рисунках 1-2.

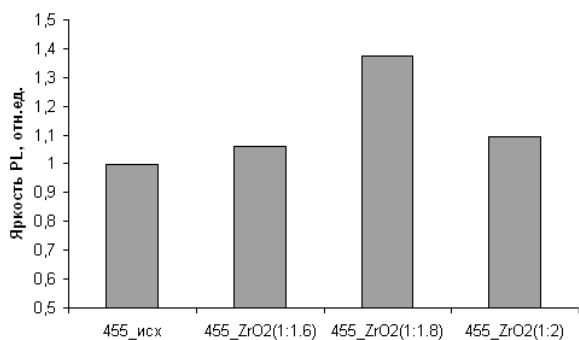


Рисунок 1 – Яркость фотолюминесценции люминофора Э-455 без покрытия и с покрытием ZrO_2 .

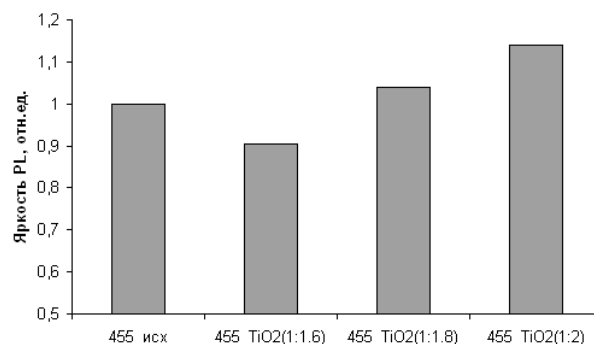


Рисунок 2 – Яркость фотолюминесценции люминофора Э-455 без покрытия и с покрытием TiO_2 .

Было установлено, что в случае покрытия люминофора оксидом ZrO_2 достигается наибольшая яркость фотолюминесценции с использованием соотношения метал : кислород равное 1:1,8. Тогда как для покрытия TiO_2 оптимальное соотношение оказалось равным 1:2. Это повышение яркости связано с изменением спектров фотолюминесценции, рисунок 3.

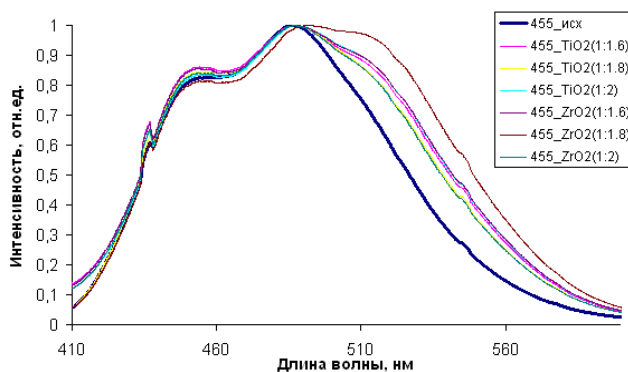


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции образцов

У образцов с нанесенными нанопокрывтиями в спектре фотолюминесценции увеличилась интенсивность «зеленой» полосы.

Далее с данными люминофорами были изготовлены электролюминесцентные источники света, которые подвергались длительному старению путем воздействия электрического поля с частотой 390 Гц. Во время старения периодически измерялись их характеристики.

В докладе будут представлены данные по стабильности яркости и спектров электролюминесценции.

Список литературы

1. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М., Наука, 2002 – 376 с.
2. Верещагин И.К., Ковалев Б.А. Электролюминесцентные источники света. М., Энергоатомиздат, 1990 – 167 с.
3. Roberts S.J. *Appl. Phys.* v.28, p. 262-265 (1957)
4. Thornton W. A. J. *Electrochem. Soc.*, v.107, p. 895-907 (1960)

ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Нарышкина М.Б., Чернышева М.Ю.

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

Россия, г. Белгород, ул. Костюкова,46

Научный руководитель: к.т.н., доц. Чернышева Н.В.

Одной из важнейших проблем промышленности строительных материалов (ПСМ) является развитие

отечественного производства эффективных строительных материалов на основе гармоничной и сбалансированной деятельности по отношению к окружающей среде, экономии материальных и топливно-энергетических ресурсов, максимального использования местного и техногенного сырья. В связи с этим перспективными являются строительные материалы и изделия, изготавливаемые на основе гипсовых вяжущих (ГВ). Это обусловлено эффективностью переработки повсеместно распространенного гипсового сырья в гипсовые вяжущие, получение из них водостойких гипсовых вяжущих (ВГВ), а также высокими техническими и эколого-экономическими показателями свойств материалов и изделий из них.

Значительного повышения эффективности ВГВ можно достичь путем смешивания в оптимальных соотношениях исходных гипсовых вяжущих с органо-минеральным модификатором (ОММ), получаемым совместной механо-химической активацией портландцемента, минеральных кремнеземистых и химических добавок, в процессе твердения которых образуются стабильные, водонерастворимые, гидратные новообразования, которые обеспечивают высокие показатели свойств в начальный и последующий период твердения вяжущего [1].

В качестве объекта исследования были использованы высокодисперсные минеральные добавки, получаемые тонким измельчением промышленных отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов – отходов ММС. Микродисперсные добавки получали помолом в шаровой мельнице – до удельной поверхности 600 м²/кг, наноразмерные частицы – поэтапным помолом сначала в шаровой, а затем в планетарной мельнице (материал барабана и шаров – халцедон) – до удельной поверхности около 2000 м²/кг (прибор ПСХ-11), средняя дисперсность частиц порядка 0,02 мкм.

Основной функцией активных минеральных добавок является снижение концентрации гидроксида кальция в твердеющей системе. Об эффективности действия тонкомолотой кремнеземистой добавки из отходов ММС свидетельствует снижение концентрации оксида кальция до регламентированных пределов в соответствии с ТУ 21-31-62-89 Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее в растворе через 5 суток до 0,73...г/л, а на 7-е сутки – до 0,64 г/л (при обязательном отношении Д/Ц=1:1, что характерно для составов, содержащих достаточное количество природных активных минеральных добавок. Способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при обычных температурах обусловлена содержанием в отходах ММС нескольких генераций кварца, беспорядочно распределенного по всей массе отходов, а также примесей гематита и др. минералов. В них выделяют диагенетический кварц (халцедоновую разновидность слабоупорядоченного кварца), т.е. высокорекристаллического с множеством дефектов в кристаллической решетке, поэтому более активного по отношению к гидроксиду кальция. В свою очередь, механическая деструкция способствует существенному увеличению количества активных центров в единице объема материала. Тонкомолотые отходы ММС обладают большой удельной поверхностью (табл.1), на которой сосредоточено значительное количество пор, что свидетельствует об их высокой дисперсности и, следовательно, повышенной реакционной способности.

В процессе измельчения образуются частицы наноразмерного уровня, которые играют роль зародышей кристаллизации новых фаз и, в силу специфической морфологии новообразований (уменьшения размера кристаллов гидратированных новообразований, уменьшения общей пористости, изменения соотношения мелких и крупных пор за счет уменьшения крупных), обеспечивают повышенные прочностные свойства (на 30 %) и долговечность гипсосодержащих композитов.

Таблица 1. Показатели свойств тонкомолотых отходов ММС

Показатель	Тонкомолотые отходы ММС
Удельная поверхность по ПСХ-2, м ² /кг	600
Удельная поверхность на приборе Сорби-М (4-точечный метод БЭТ, м ² /кг	2960
Объем пор с R <19,4 нм, м ³ /кг	0,000014

Микро-пористость камня определялась методом контактной порометрии. Было установлено, что в возрасте 2 лет объем пор снижается на 8-10 %, что обусловлено мелкодисперсными новообразованиями, а также наноразмерными волокнистыми гидросиликатами кальция тоберморитовой группы (CSH), размещающимися в поровом пространстве гипсового сростка.

На субмикроскопическом уровне (в продуктах гидратации цементных минералов ниже 1000 Å) структуру изучали методом малоугловой рентгенографии (рис. 1).

С помощью ЭВМ были вычислены характеристики дисперсной структуры субмикроскопической гелевой составляющей. Средний размер гелевых пор составляет 350 Å. В порах обнаружено скопление игольчатых наноразмерных кристаллов, которые вырастают из матрицы геля, и, пронизывая поры, увеличивают число контактов.

Использование в гипсосодержащих композитах тонкомолотых отходов ММС способствует существенному приросту плотности упаковки частиц вследствие равномерного расположения мелких зерен между более крупными, приросту прочности композита и повышению их водостойкости (рис.2).

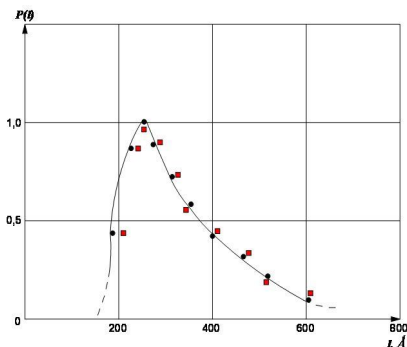


Рис. 1 Кривые малоуглового рассеяния

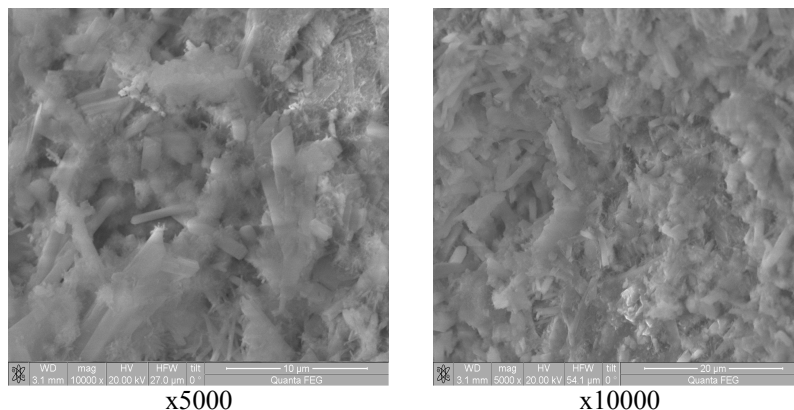


Рис. 2 Микроструктура образцов затвердевшего композита.

Таким образом, тонкомолотые отходы ММС железистых кварцитов, обладая активностью по отношению к гидроксиду кальция, выполняют роль активной минеральной добавки для получения композитов на водостойком гипсовом вяжущем (ВГВ) повышенной водостойкости и долговечности.

Список литературы

1. Чернышева, Н.В. Перспективы использования гипсовых вяжущих и материалов на их основе /Н.В. Чернышева, М.Б. Нарышкина (М.Б. Рыбцова) // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и молодежь в начале нового столетия» БГТУ им. В.Г. Шухова. – Губкин, 2009. – Ч.1. – С.204–205.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНОГО ЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ NaCl.

Новикова Н.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
198095, Россия, Санкт-Петербург, Ивана Черных, д. 4, e-mail: lorens@pochta.ru
Научный руководитель: д.х.н., проф. Чернобережский Ю. М.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают высокодисперсные порошки, в том числе полученные методами гидролиза в пламени и плазмохимического синтеза. Наиболее широко применяются аэросилы, которые используются в качестве наполнителей, связующих или исходных материалов для получения кварцевого стекла или стекловидных пленок низкотемпературным золь-гель методом. Следует отметить также, что золи и суспензии аэросилов благодаря высокой степени химической чистоты, узкому распределению частиц по размерам, их сферичности, могут служить модельными системами, в частности, для изучения электроповерхностных свойств частиц, агрегативной устойчивости зольей, и взаимосвязи этих свойств с физико-химическими и механическими характеристиками приготовленных на их основе дисперсий. В настоящей работе исследована агрегативная устойчивость водной дисперсии кремнезема в зависимости от концентрации индифферентного электролита NaCl. Задачей исследования было установление основных факторов, определяющих устойчивость дисперсий, и оценка возможности количественного описания свойств дисперсий с точки зрения современной теории устойчивости коллоидов с целью возможного прогнозирования поведения частиц SiO₂ в процессах золь-гель синтеза кварцевого стекла и высококремнеземистых материалов.

Изучение агрегативной устойчивости и коагуляции золя SiO₂ проводили методом поточной ультрамикроскопии. Были получены зависимости численной концентрации частиц n от времени наблюдения. Исходная концентрация частиц в золях n_0 составляла $\approx 10^7$ см⁻³. Максимальная погрешность измерений не превышала 10%. Температура опытов составляла 20 ± 1 °C. За нулевую точку принимался момент времени добавления электролита в систему с заданным значением pH .

Для выяснения характера наблюдаемой устойчивости и коагуляции золя SiO₂ были проведены расчеты энергии парного взаимодействия частиц SiO₂ по классической теории устойчивости коллоидов Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, а также с учетом структурной составляющей.

Агрегативную устойчивость золя SiO₂ при pH 6 изучали в отсутствие электролита и в растворах индифферентного электролита NaCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$, 0,15 и 1М. Предварительная ультразвуковая обработка золя проводилась в течение 15 мин. Результаты исследования кинетики коагуляции золя приведены на рис 1 в виде зависимостей обратной численной концентрации частиц ($1/n$) от времени наблюдения. В отсутствие электролита величина ($1/n$) остается неизменной за весь период наблюдения, что свидетельствует об агрегативной устойчивости золя (прямая 1) Аналогичная картина наблюдается при добавлении NaCl до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации электролита до 0,15М привело к возрастанию величины $1/n$ во времени, что свидетельствовало о протекании в золе процесса коагуляции. Зависимость изменения величин ($1/n$) во времени, рассчитанная по теории быстрой коагуляции Смолуховского, представлена на рис. 1 пунктирной прямой. Очевидно, что наблюдаемая в 0,15М растворе NaCl коагуляция

протекает со скоростью меньшей, чем скорость быстрой коагуляции (по Смолуховскому).

Приведенные расчеты энергии взаимодействия частиц при pH 6 без учета и с учетом структурной составляющей приведены соответственно на рис. 2 и 3.

Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены без учета структурной составляющей (рис. 2), однако хорошо объясняется с привлечением представления о структурной составляющей (рис. 3), возникающей при перекрытии граничных слоев воды, окружающих частицы. В общем случае на представленных зависимостях можно выделить два энергетических минимума (глубокий первичный, расположенный на относительно малых расстояниях между частицами и неглубокий вторичный, расположенный на дальних расстояниях), разделенные барьером, который обусловлен взаимодействием ДЭС частиц.

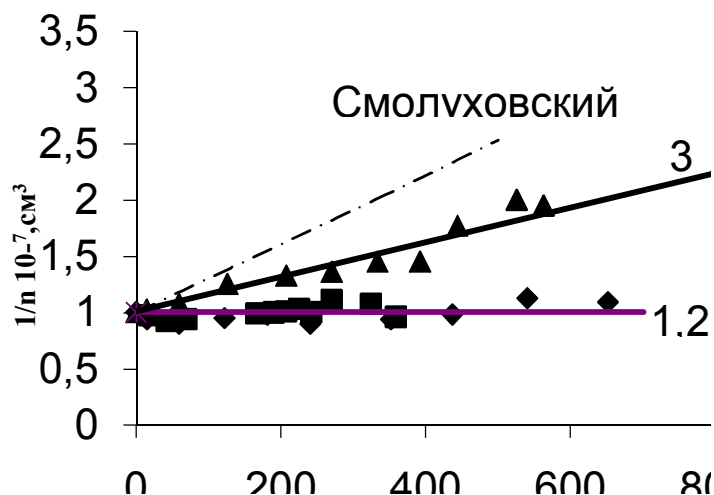


Рис 1. Зависимости обратной численной концентрации частиц SiO₂ от времени наблюдения при pH 6 в растворах NaCl (M): 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15. Пунктирная линия соответствует протеканию быстрой коагуляции по Смолуховскому.

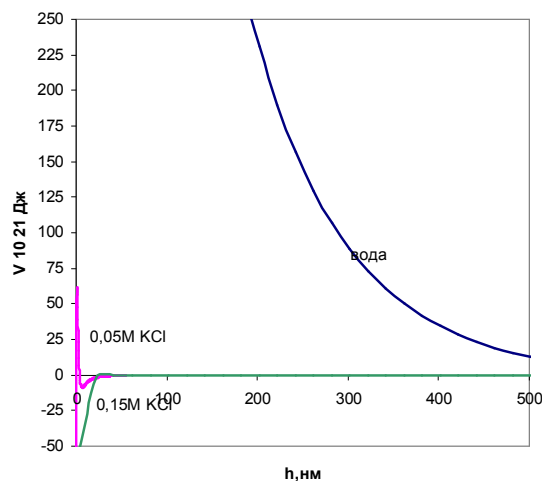


Рис. 2 Зависимости энергии парного взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния между ними (без учета структурной компоненты) при pH 6 и концентрации NaCl (M): 1-0; 2-0,05; 3 0,15 M.

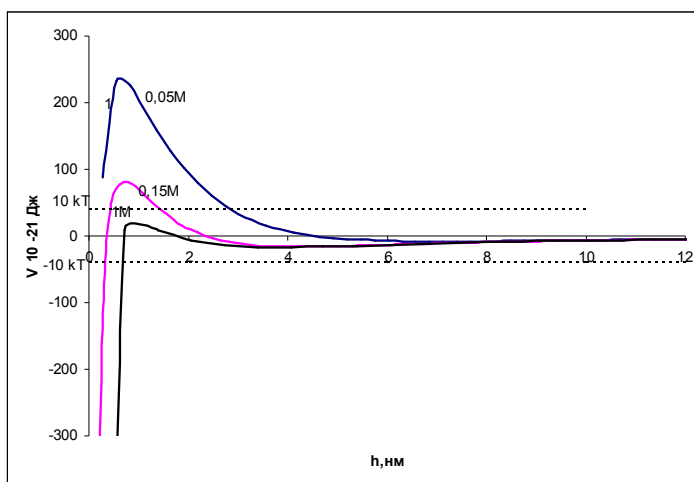


Рис.3 Зависимости суммарной энергии парного взаимодействия частиц SiO₂ от расстояния между ними (с учетом структурной составляющей) при pH 6 и концентрациях NaCl (M): 1 –0,05; 2–0,15; 3–1M

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ВОЗДУХЕ

Новоселова Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26, E-mail: office@technolog.edu.ru
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Колесников С.В.

Борьба с загрязнением воздуха – одна из основных проблем охраны окружающей среды. При работе различных механизмов, при эксплуатации ракетно-космических систем, а также в результате обслуживания оружия – баллистических ракет Р-29; Р-29Р; Р-29РМ; Р-39; Р-29РМУ могут выделяться компоненты ракетных топлив, в том числе оксиды азота N_xO_y. Оксиды азота — неорганические бинарные соединения азота с кислородом. Эта группа ядовитых газов, образующихся при высоких температурах (более 1300°С) и высокой

компрессии. В аварийных же случаях оксиды азота могут появляться в концентрациях, превышающих допустимые нормы в тысячи и более раз и приводить к серьезным поражением окружающей среды. В настоящее время нет достаточно эффективных средств определения компонентов ракетных топлив. Среди определяемых соединений основными являются: НДМГ, тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин. Главным продуктом превращения НДМГ является диметилгидразон формальдегида, средства, определения которого разработаны недостаточно.

Целью данной работы является:

- ✓ разработка колористического метода определения двуокси азота путем варьирования значений концентраций реагирующих компонентов и заменой растворителя;
- ✓ разработать способ приготовления стандартной паровоздушной концентрации двуокси азота в воздухе;
- ✓ исследовать возможность определения высоких концентраций двуокси азота спектрофотометрическим методом на основе данного способа;
- ✓ снять спектр образующегося окрашенного соединения и построить градуировочный график по длине волны, на которой наблюдается максимум поглощения;
- ✓ определить линейный диапазон определения.

В ходе разработки данного метода получили колористическую шкалу на базе спиртовых растворов солянокислого бензидина с NaNO_2 (рис1). Соотношения объемов реагентов приведены в табл.1.



Рис. 1.

Таблица 1

Наименование раствора	Объем раствора, мл							
Спиртовой раствор NaNO_2 (4 мкг/мл)	-	0,6	1,2	-	-	-	-	-
Спиртовой раствор NaNO_2 , (20 мкг/мл)	-	-	-	0,75	1,5	-	-	-
Спиртовой раствор NaNO_2 , (200 мкг/мл)	-	-	-	-	-	3	0,6	1,2
Спирт, мл	2	1,4	0,8	1,25	0,5	1,7	1,4	0,8
Солянокислый бензидин, мл	2	2	2	2	2	2	2	2
Эквивалент NO_2	0	2,4	8	15	30	60	120	240

Для улучшения контрастности шкалы в раствор можно добавить NiCl_2 . Данная шкала была отфотометрирована, и был получен график линейной зависимости оптической плотности растворов от количества NO_2 (рис. 2.).

Было установлено, что в области высоких концентраций наблюдается нарушение закон Будера – Ламберта, т. е. линейная зависимость D от количества NO_2 существует при концентрациях NO_2 , не превышающих 155 мкг/мл.

Таблица 2

№ стандарта	Оптическая плотность (D)
1	0,006
2	0,015
3	0,075
4	0,175
5	0,4
6	0,863
7	1,55

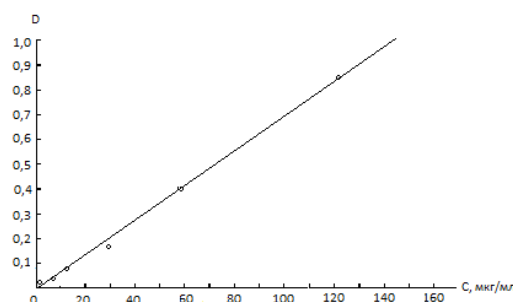
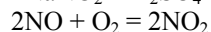


Рис. 2.

Найдена реакция для приготовления стандартных смесей разных концентраций оксидов азота в воздухе и не по реакции:



Данные газовые смеси в дальнейшем будут применены в линейно-колористическом методе определения NO_2 с использованием индикаторных трубок.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ НИОБИЯ С ОЛОВОМ И ГЕРМАНИЕМ

Нуруллин М.И., Абакаров В.М., Макаров С.В.

Алтайский Государственный университет, химический факультет

Научный руководитель – профессор, д. х. н. Новоженев В.А.

В начале нового тысячелетия огромный интерес уделяется неорганическим материалам, основанным на технологии тонких плёнок. Особое внимание привлекают сверхпроводящие материалы, среди которых особенно интересными свойствами обладают соединения ниобия с оловом и германием, однако очень мало известно о свойствах сплавов на основе твёрдых растворов этих соединений. Соединения Nb_3Sn и Nb_3Ge имеют сравнительно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние, всестороннее исследование которых позволит широко использовать это соединение в практике [1].

Для изучения условий взаимодействия ниобия с оловом и ниобия с германием на Q-дериватографе были сняты термограммы нагревания смесей компонентов при различных соотношениях ниобия с оловом и германием: 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1. На термограммах взаимодействия ниобия с оловом наблюдаются эндотермические эффекты при 230-235 °С, соответствующие температуре плавления олова и экзотермические эффекты при 315-785 °С, соответствующие взаимодействию ниобия с оловом. На термограммах взаимодействия ниобия с германием наблюдаются эндотермические эффекты при 275-400 °С и 470-620 °С, соответствующие температурам фазовых переходов германия, и начало экзотермического эффекта при 675-715 °С, соответствующее взаимодействию ниобия с германием.

Сплавы и интерметаллические соединения ниобия с оловом и ниобия с германием были синтезированы сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше 800 °С, затем смеси размалывали, прессовали и окончательно спекали при 1000 °С (для сплавов ниобия с германием температура составила 1100-1200 °С). Время спекания колебалось от двух до 100 часов. Состав сплавов устанавливали химическим анализом [2].

Тонкие пленки были получены вакуумтермическим методом на установке «ВУП-5» осаждением олова и сплавов системы Nb–Sn, а также германия и сплавов системы Nb–Ge на стеклянные и ниобиевые подложки, отполированные электролитическим способом [3]. Стекла подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в хромовой смеси, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили.

За толщину плёнок принимали количество вещества на единицу поверхности, которую определяли на основе результатов взвешивания подложки до, и после нанесения плёночного покрытия, измерения её площади.

Взаимодействие паров олова и германия с поверхностью ниобия происходило при температуре 100-120 °С. Рентгенографические исследования показали, что на поверхности подложки образуются металлиды устойчивого состава Nb_3Sn и Nb_3Ge , имеющие структуру А-15.

Исследование устойчивости плёнок на воздухе показывает, что пленки сплавов ниобия с оловом и ниобия с германием более устойчивы к старению, чем пленки олова на ниобии и германия на ниобии. Регистрация электросопротивления плёнок сплавов ниобия с оловом и ниобия с германием показала, что электросопротивление интерметаллидов, напыленных на подложки меньше на 25-30 % электросопротивления исходных компонентов.

Список литературы

1. Борило Л.П. Тонкоплёночные неорганические наносистемы. Томск: изд-во Томского ун-та. 2003. 134 с.
2. Ченг К.Л., Бертин Е.П. Сверхпроводящее соединение ниобий-олово. М.: «Металлургия». 1970. С. 60.
3. I. Siebert, et al., "Formation of self organized niobium porous oxide on niobium". Electrochemistry Communications, 2005. 7: p. 97-100.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TEAON}$

Николаева Е.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург, наб. Макарова д.2

Научный руководитель: в.н.с., к.х.н. Голубева О.Ю.

Значение, которое цеолиты приобрели для процессов гетерогенного катализа, разделения газовых смесей, глубокой осушки газов и жидкостей, а также их ограниченное распространение в природе, приводит к необходимости поиска путей получения цеолитов с заданными и новыми свойствами. Несмотря на то, что

синтетических цеолитов больше, чем природных, условия и механизмы их кристаллизации изучены еще не достаточно хорошо, что не позволяет осуществлять направленный синтез цеолитов заданной структуры.

В настоящее время описано более 1.5 миллионов гипотетических структур цеолитов, существование которых было предсказано на основании различных методов математического моделирования. Единого подхода к синтезу цеолитов заданных структур до сих пор не разработано. Из общего числа гипотетических цеолитов на практике были получены лишь единицы.

На основании топологического анализа и расчетов по модели клеточного автомата авторами [1,2] было сделано предположение о существовании нового цеолита (ISC1), в ряду цеолитов типа Y, родственных паулингиту. Структура гипотетического цеолита ISC1 построена из гигантских 5-слойных кластеров, содержащих 384 атома кремния каждый, с кубической решеткой и размером элементарной ячейки 25 Å. В табл. 1 приведены результаты анализа структур и условий синтеза ряда цеолитов, родственных ISC1. Из анализа таблицы 1 можно сделать вывод о том, что, несмотря на структурную близость цеолитов рассматриваемого ряда, состав и условия их синтеза различны. Поэтому сделать какие-либо выводы о составе и условиях получения ISC1 не представляется возможным.

Структура паулингита состоит из 7 различных полостей, 5 из которых образуют структуру ISC1. Поскольку структура паулингита представляется наиболее близкой к структуре искомого цеолита, то условия его синтеза были выбраны в качестве базовых для проведения исследования. Задачей работы является изучение кристаллизации цеолитов в системе SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-TEAON в широком диапазоне отношений SiO₂/Al₂O₃ (от 5 до 19), с целью изучения возможности существования новых цеолитов в указанной системе.

Синтез проводили с использованием реактивов фирмы Sigma-Aldrich высокой степени чистоты. Исходные реагенты вводили: оксид кремния в виде золя, алюминатную фазу в виде гидроксида и сульфата алюминия, катионы в виде растворов гидроксидов соответствующих металлов и тетраэтиламмония. Приготовленные гели сначала выдерживали в различных условиях, подвергая их процессам старения, а затем гидротермально обрабатывали в автоклавах, в диапазоне температур от 100⁰С до 160⁰С, с продолжительностью синтеза от 8 до 60 суток. Синтезированные образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре типа D-8 Advance «Bruker».

На основании результатов рентгенофазового анализа синтезированных образцов, были построены диаграммы (рис.1), отражающие изменения положения областей кристаллизации различных фаз в исследуемой системе в зависимости от температуры синтеза и отношений SiO₂/Al₂O₃ и K₂O/Al₂O₃ при постоянных отношениях (TEA+K)/Si=0.2, Na/Si=0.067 и H₂O/Si=15.

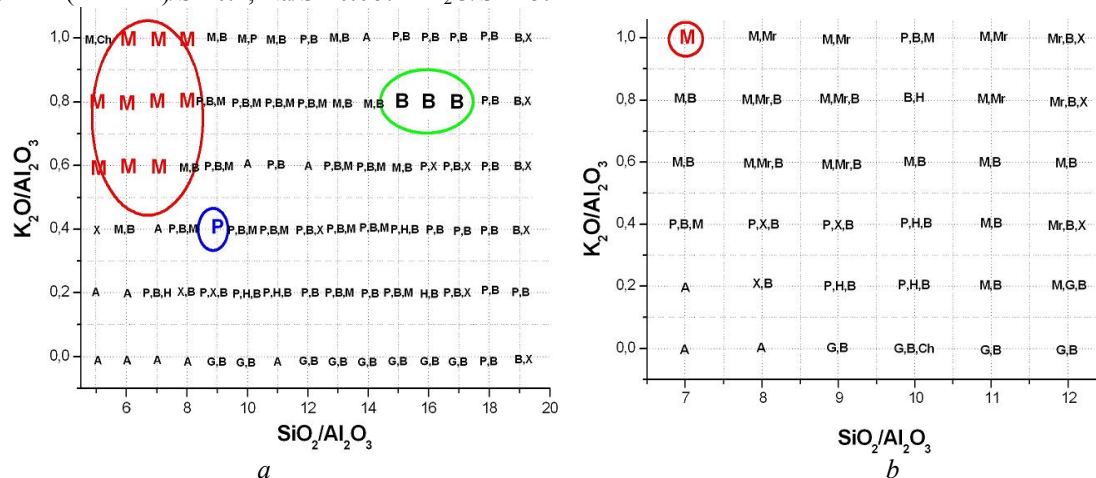


Рис.1- Поля кристаллизации цеолитов в системе SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-TEA при 120⁰С (а), 150⁰С (b). М- мерлионит, В- Beta, G- гарронит, P- паулингит, Mr- морденит, H- филлипсит, Ch- шабазит, X- невозможно различить мерлионит и филлипсит, А- аморфная фаза.

По полученной диаграмме полей кристаллизации синтетического паулингита, можно сделать вывод о том, что исследуемая область составов является областью кристаллизации цеолитов со структурами паулингита, бета, филлипсита, мерлиноита и др. цеолитов. Кристаллизация указанных фаз зависит от температуры синтеза.

Из полученных результатов видно, что при температуре 120⁰С кристаллизуется однофазный паулингит при соотношениях исходных компонентов SiO₂/Al₂O₃=9 и K₂O/Al₂O₃=0.4. При 120⁰С также можно выделить области кристаллизации однофазных цеолитов мерлиноита и бета, ограниченные областями составов с соотношениями SiO₂/Al₂O₃ от 6 до 8 и K₂O/Al₂O₃ от 0.6 до 1 для мерлиноита, и SiO₂/Al₂O₃ от 15 до 17 и K₂O/Al₂O₃=0.8 для бета. Повышение температуры до 150⁰С приводит к исчезновению областей кристаллизации однофазных мерлиноита, бета и паулингита и появлению морденита.

Изучено влияние pH в области кристаллизации однофазного паулингита. Было установлено, что pH оказывает сильное влияние на структуру геля и конечного продукта. При изменении отношения H₂O/Si можно получать чистый паулингит, смесь паулингита и бета, паулингита, бета, филлипсита и мерлиноита, а также чистый бета.

Полученные результаты объясняются метастабильностью синтетических цеолитов и их легким переходом в более стабильные формы в зависимости от различных, зачастую трудно контролируемых

факторов. На полученной диаграмме паулингит не всегда достигает состояния термодинамического равновесия, образуясь в смеси с мерлиноитом (филлипситом) и бета. Это объясняется структурной близостью мерлиноита, филлипсита и паулингита, наличием у них одинаковых полостей. А так как структуры филлипсита и мерлиноита более простые, то можно предположить, что они формируются быстрее.

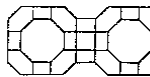
Систематическое исследование кристаллизации в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-TEAOH}$, показало, что возможность существования нового цеолита ISC1 в этой системе маловероятна. Возможными путями получения ISC1 могут быть: поиск базовой системы (Si/Al, Si/Ga, Al/P и др.), подбор катионов (Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr), органических молекул и условий синтеза (температуры и времени). Анализ полученных результатов будет использован для дальнейшего поиска новых цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

Список литературы

1. *Shevchenko V., Krivovichev S.* Where are genes in paulingite? Mathematical principles of formation of inorganic materials on the atomic Level //Struct. Chem.2008. v.19. N.4. p. 571-577.
2. *Vaughan D., Strohmaier K.* Synthesis of ECR-18 – a synthetic analog of paulingite // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. № 28. p. 233-239.

Табл.1- Сравнительные характеристики структур и условий синтеза ряда цеолитов, родственных ISC1.

№	Особенности структуры			Условия синтеза				
	Название цеолита	Структурный мотив	Параметр элем. ячейки, Å	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в геле	Внекаркасный катион	Органический темплат	Температура синтеза, °C	Время синтеза, ч.
1	LTA		12.3	2	Na	ТМАОН	100	3-4
2	RHO		15.0	10	Na, Cs	18-краун-6	120	192
3	KFi		18.7	10	K, Sr	18- краун-6	150	115
4	ISC1		25	?	?	?	?	?
5	Clove rite		25.8	$\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=1$	-	Хинуклидин	150	24
6	PAU		35.1	9	K, Na	ТЕАОН	120	385

РЕФРАКТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПРОВЕДЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ИЗМЕРЕНИЕМ ЗАЛОМЛЕНИЯ ХИТОЗАНА

Ошкодёрв Е.А., Самусенко Ю.В.

Полтавский государственный педагогический университет им. В.Г. Короленка
36000 Украина г. Полтава,
ул. Остроградского, 2,

Рефрактометрию следует считать старейшим из применяемых в химии оптических методов исследования. Уже в «Оптике» Ньютона имеется истолкование данных о «преломляющей силе» ряда веществ с точки зрения существовавших в то время представлений об их химической природе. Основываясь на величинах показателей преломления и плотности, Ньютон сделал интересные заключения о составе солей, винного спирта и алмаза, родство которого с органическими веществами он угадал задолго до того, как это было доказано химическим путем.

В середине XVIII в. в связи с проблемой создания ахроматических линзовых систем закономерностями показателей преломления и дисперсии различных веществ интересовались крупнейшие ученые того времени и прежде всего Леонард Эйлер. Его сыном Иоганном Эйлером (тоже петербургским академиком) была выполнена серия измерений показателя преломления ряда жидкостей.

Обширная программа физико-химических исследований Ломоносова также включала «опыты о преломлении в жидкостях» (1756 г. и последующие). Среди инструментов, с которыми Ломоносов «приступил

к трудному делу соединения химии с физикой и геометрией, был также квадрант, придуманный для определения преломления в химических телах». Над конструкцией и усовершенствованием этого прибора — одного из первых рефрактометров—Ломоносов работал с 1752 по 1762 г.

Интенсивное развитие рефрактометрии началось со второй половины XIX в., когда одной из центральных проблем химии стало выяснение зависимости свойств веществ от их состава и строения, а растущая химическая промышленность потребовала разработки удобных и простых методов анализа. Немалую роль с распространением рефрактометрических методов в это время сыграли работы иенских профессоров Аббе (1840-1905) и Пульфриха (1808—1927) создавших конструкции рефрактометров, широко применяемые и в наше время. Их преемнику Леве (1874—19аэ) принадлежит заслуга пропаганды рефрактометрических методов анализа, создания для этой цели новых рефрактометров и внедрения в практику (с 1910 г.) интерферометров.

В России значение измерения показателя преломления как средства химического анализа было оценено еще в прошлом веке, и одним из первых пропагандистов применения рефрактометрии выступил профессор Харьковского университета Пильчиков (1857—1908).

Особой ролью рефрактометрии в производстве оптического стекла обусловлено то внимание, которое уделялось ей при создании оптической промышленности СССР. Одной из основных проблем основанного в конце 1918 г. Государственного оптического института было исследование свойств оптических материалов. Тщательно изучались и усовершенствовались различные способы точных измерений показателей преломления и их термических коэффициентов. Для производственного контроля оптических стекол, измерения их дисперсии в крайних областях спектра и в пределах полос поглощения были созданы уникальные установки и разработаны оригинальные конструкции приборов.

Распространению рефрактометрии в качестве одного из важнейших физических методов анализа способствовало исключительно ценное совмещение высокой точности, технической простоты и доступности. Показатель преломления принадлежит к числу немногих физических констант, которые можно измерить с очень высокой точностью и небольшой затратой времени, располагая лишь малым количеством вещества.

Измерение показателя преломления дает возможность непосредственно установить концентрацию двухкомпонентных растворов. Для этого используются эмпирические расчетные формулы и графики, так как теоретический расчет показателей преломления растворов с требуемой степенью точности в настоящее время еще невозможен. Сочетание рефрактометрических измерений с определением других физических свойств или с химической обработкой исследуемого вещества позволяет анализировать тройные и более сложные смеси и определять таким образом состав многих важных промышленных продуктов и биологических объектов.

Кроме самого показателя преломления, в химии используется ряд более сложных функций, к которым относятся различные выражения для рефракционной дисперсии и разные виды формул удельной и молекулярной рефракции. Каждая из этих величин имеет свои особенности, которые должны учитываться при ее практическом использовании. Например, рефрактометрический анализ двойных систем основывается, как правило, на употреблении показателя преломления, а применение для этой цели рефракционной дисперсии или удельной рефракции практически бесполезно. В то же время дисперсия и удельная рефракция с успехом используются в анализе сложных углеводородных смесей, где измерения одного только показателя преломления недостаточно. Показатель преломления служит важным критерием чистоты вещества, но молекулярная рефракция и дисперсия для этой цели мало пригодны.

Молекулярная рефракция непосредственно связана с поляризуемостью ионов и молекул, т. е. со способностью их электронных оболочек деформироваться во внешнем электрическом поле или электрическом поле других ионов и молекул. Деформируемость электронных оболочек, а следовательно, и молекулярная рефракция являются важными характеристиками многих физических и химических свойств вещества.

У органических соединений обнаруживается закономерное изменение молекулярной рефракции и дисперсии в зависимости от состава и строения в пределах гомологических рядов. Эти закономерности позволяют использовать рефрактометрию для классификации и определения строения органических соединений. Благодаря простоте и доступности рефрактометрические методы сохранили свое значение до настоящего времени, несмотря на бурное развитие молекулярной спектроскопии, и других физических методов исследования.

При всем многообразии и практическом значении рефрактометрических методов следует учитывать, что применение их оправдывается лишь в тех случаях, когда они дают не только наиболее простое, но и достаточно обоснованное однозначное решение поставленной задачи. Так, при изучении комплексообразования в растворах высокая точность рефрактометрических измерений не всегда может компенсировать недостаток наших знаний о сложной зависимости показателя преломления растворов от природы компонентов и их взаимодействия. Хотя ряд исследователей, привлеченных удобством и точностью рефрактометрических измерений, и пытался использовать рефрактометрию для заключений о характере взаимодействия компонентов при образовании растворов, но изучение исходных положений многих из этих работ заставляет считать их выводы недостаточно обоснованными. При изучении растворов рефрактометрические методы в настоящее время могут претендовать лишь на второстепенную роль вспомогательных средств исследования.

С другой стороны, слабое использование рефрактометрических методов в некоторых областях химии отнюдь не означают их бесперспективности. Так, известные с конца прошлого века методы исследования показателей преломления и толщины тонких пленок и поверхностных слоев с помощью отражения света почти не использовались из-за математических трудностей обработки результатов измерений эллиптической поляризации отраженного света. С появлением ЭВМ эллипсометрия стала быстро развиваться и приобрела

теперь значение одного из наиболее перспективных методов контроля производства полупроводниковых и оптических материалов, изучения физико-химических явлений на границах раздела фаз в электрохимии, коллоидной химии и биохимии.

С развитием науки одни приложения рефрактометрии теряют свое значение, другие, наоборот, быстро распространяются и интерес к ним возникает в новых областях. Иммерсионный метод измерения показателей преломления, занимавший центральное место в анализе минералов и горных пород, оказался полезным при микробиологических исследованиях. Интерференционная рефрактометрия стала применяться при изучении плазмы. В самостоятельный раздел современной рефрактометрии выделилось измерение производных от показателя преломления — его инкрементов и градиентов, которые используются в основных методах исследования высокомолекулярных соединений.

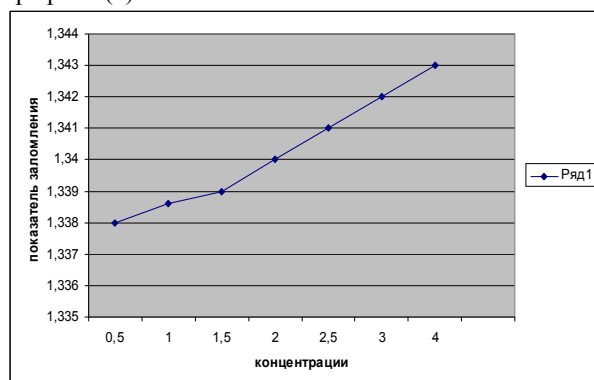
Методы отражательной рефрактометрии интенсивно изучаются и совершенствуются в связи с задачами анализа сильнопоглощающих и непрозрачных сред и автоматизации контрольно-аналитической аппаратуры. Автоматическая регистрация изменений показателя преломления становится важным методом контроля технологических процессов и привлекает все большее внимание как наиболее универсальный способ детектирования в жидкостной хроматографии.

В результате проведенных исследований созданы графики измерений показателей преломления раствора хитозана в 2% молочной кислоте.

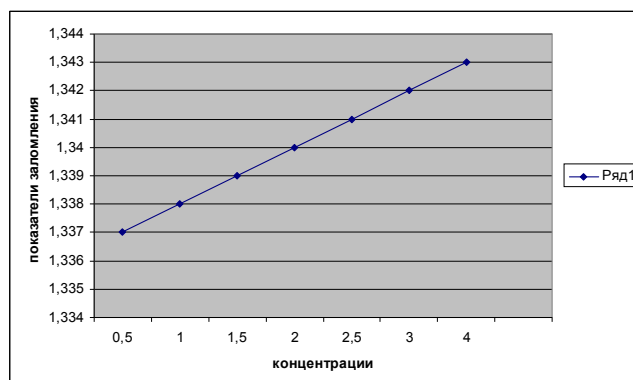
Примечание: Хитозан — аминсахарид, производное линейного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно-связанных β -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин. Один из источников получения хитозана — панцири ракообразных.

Для исследования применялись разные концентрации — 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 4%. Для этого требуется всего 0,05-0,5 г. вещества, которое наносится стекольной палочкой на призмы рефрактометра, и вся процедура измерений сводится к отсчету по шкале. Применяя интерференционные методы, методы, основанные на смещении изображения. Время, необходимое для измерения, составляет (в зависимости от типа рефрактометра и требуемой точности) от несколько секунд до несколько десятков минут.

Первое исследование показало отклонения показателей преломления раствора 0,5% и 1%, что видно на графике (а).



а)



в)

Второе исследования показало ровный график (в), что нам кажется про чистоту двухкомпонентного раствора хитозана.

Выводы: измерение дает возможность непосредственно установить показателя преломления растворов. Для этого используются эмпирические расчётные формулы и графики.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Павленок А.В., Бойко А.А., Подденежный Е.Н.

Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, проспект Октября, 48, 246746 Гомель, Беларусь

Научный руководитель д.х.н. Подденежный Е.Н.

Разработка новых и совершенствование существующих методов получения функциональных оксидных порошков является важнейшей составной частью современных исследований в области неорганического синтеза и создания новых материалов. Одним из широко применяемых в последние годы методов, направленных на получение ультрадисперсных оксидных материалов, является синтез и спекание в СВЧ поле [1].

В данной работе рассматривается возможность получения наноструктурированных порошков оксидов цинка и меди. Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, прозрачных проводников, люминесцентных материалов, солнечных батарей, полупроводниковых приборов, УФ-лазеров,

пьезоэлектрических устройств.

В НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О.Сухого разработана методика синтеза наноструктурированных оксидных порошков [2]. Схема получения оксида цинка включает в себя следующие этапы. Смесь, состоящая из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, углевода и дистиллированной воды помещается в контейнере из термостойкого стекла в микроволновую печь. Далее включается СВЧ излучение $P= 800$ Вт, $F=2,45$ ГГц в условиях вращения контейнера (рис. 1).

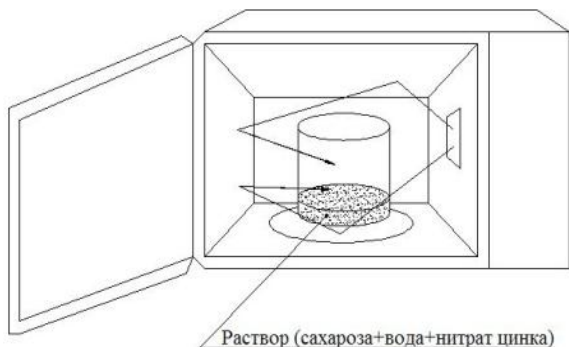


Рис. 1. Схема расположения контейнера в СВЧ-печи

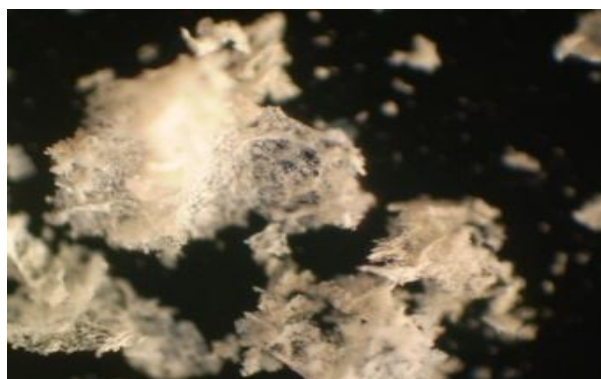


Рис. 2. Прекурсор ZnO после СВЧ обработки (10 минут)

В результате проходящих термохимических процессов формируется рыхлый пенообразный продукт.

Под воздействием электромагнитных волн происходит испарение воды, увеличивается скорость химической реакции между азотнокислым цинком и углеводом, в течение 2-3 минут образуется твердый вспененный прекурсор коричневого цвета, который далее подвергается воздействию СВЧ-энергии путем ее непосредственного поглощения, в результате чего продукт нагревается до температуры порядка $500 - 600$ °С, остаточный углерод выгорает, а промежуточный аморфный продукт кристаллизуется и превращается в наноструктурированный порошок ZnO белого цвета (рис.2,3).

Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-7) подтвердил переход прекурсора в состояние кристаллической фазы оксида цинка непосредственно под воздействием СВЧ-излучения (рис. 4).

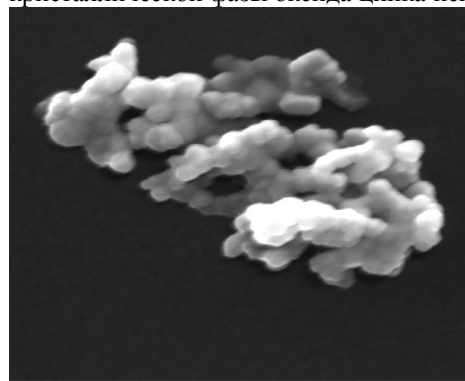


Рис. 3. РЭМ-изображение порошка ZnO

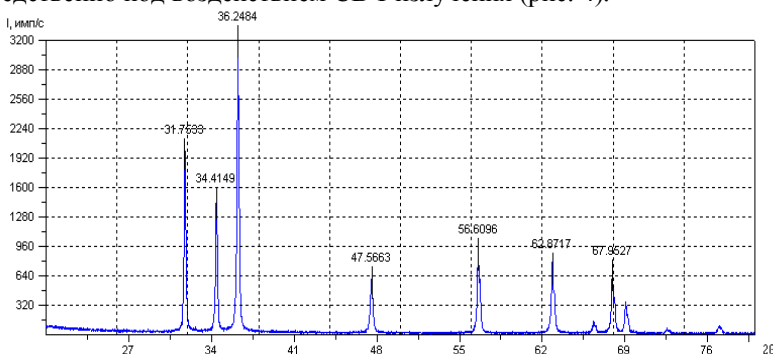


Рис. 4. Дифрактограмма нанопорошка ZnO

Аналогичным образом был синтезирован наноструктурированный порошок оксида меди. Микрофотография прекурсора приведена на рис.5.

Рентгеновский анализ полученного продукта, проведенный на дифрактометре ДРОН-7, подтвердил наличие нанокристаллической формы оксида меди (рис. 6). Установлено, что морфология и размеры частиц получаемых порошков зависят от соотношения азотнокислых солей и восстановителя (горючего), а также от технологических режимов процесса синтеза.

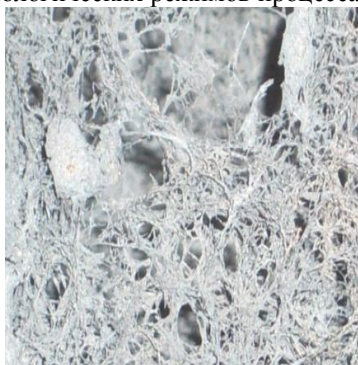


Рис.5.Прекурсор CuO после обработки смеси в СВЧ поле (10 минут)

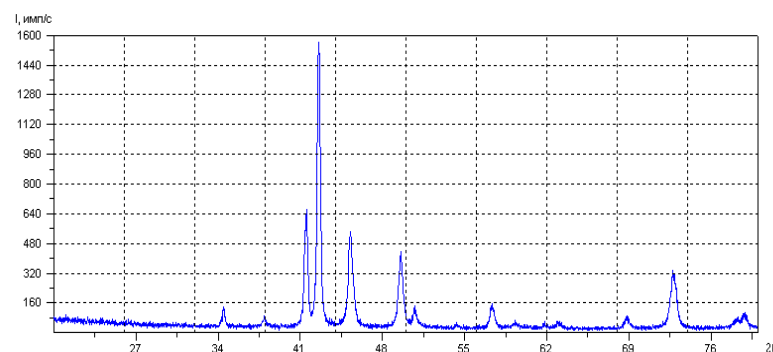


Рис. 6. Дифрактограмма нанопорошка CuO

Список литературы

1. Lloyd Otto C. Wilson, Jr. Microwave sintering of ZnO at ultra high heating rates // J. Mater. Res., Vol. 16, No. 10, 2001
2. Способ получения наноразмерного порошка оксида цинка: Павленок А.В., Добродей А. О., Гришкова Е. И., Подденежный Е.Н., Судник Л.В. заявка Респ. Беларусь / заявитель Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого» и Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси». – № 20091168; заявл. 29.07.2009

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОБООТБОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ С ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ЛЮМИНОФОРОВ ЛАМП

Параскива А.Б.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

E-mail: office@technolog/edu/ru

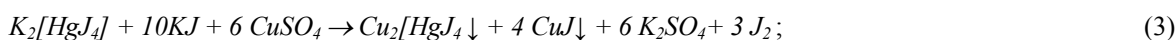
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Колесников С.В.

Ртуть, представляющая собой жидкий металл, который способен испаряться при любых температурах и формировать ртутную загрязненность в воздухе, воде, почве, на поверхностях, является одним из самых опасных, загрязняющих окружающую среду, химических веществ. Ртутьсодержащие отходы по степени токсичности относятся к I классу опасности. Постоянное присутствие и высокое содержание ртути в городской среде и в различных видах отходов в существенной мере связаны с использованием и периодическим выходом из строя разнообразных ртутьсодержащих изделий (люминесцентные и ртутные лампы, термометры, гальванические элементы, манометры, различные приборы и т.д.)

Процесс определения загрязненности поверхностей является достаточно сложным и до конца не решенным. Специальных средств пробоотбора для ртутных загрязнений поверхностей не существует. По этой причине для определения загрязнения поверхностей был применен модифицированный метод Полежаева. Метод Полежаева был разработан для определения ртути в воздушной среде. Он основан на поглощении ртути раствором йода в йодиде калия по реакциям:



и колориметрическом определении тетрагидридмеркурат аниона $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ по интенсивности красно-розовой осадки комплексной соли тетрагидридмеркурата меди (I) в уравнении реакции:



Интенсивность красно-розовой окраски комплекса $\text{Cu}_2[\text{HgJ}_4]$ сравнивают со стандартной колориметрической шкалой, которая представляет собой ряд центрифужных пробирок, содержащих ртуть в пробе от 0 мкг до 10 мкг. По контрасту стандартной шкалы определяется количество ртути, содержащейся в измеряемой пробе.

Для определения количества ртути на поверхностях (оценка степени загрязнения поверхности ртутью) предлагается модифицировать метод Полежаева, который заключается в смыве ртути с загрязненной (или вероятно загрязненной) поверхности площадью 100 см² (квадрат 10×10 см). Для этой цели изготавливается трафарет, границы которого желательно обозначить на исследуемой поверхности карандашом или другими подручными средствами.

В качестве реактивов и вспомогательных устройств используются:

- йод кристаллический возогнанный;
- 0,1 н раствор йода в 3% растворе йодида калия;
- 3% водный раствор йодида калия;
- поглотительный раствор (для приготовления поглотительного раствора растворяют 2,5г возогнанного йода и 30г йодида калия в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до 1 литра дистиллированной водой);
- 2,5-3 н водный раствор сульфита натрия (47,5 г гидросульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ вносят в мерную колбу на 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки);
- 10% водный раствор сульфата меди (для приготовления указанных водных растворов использовали CuSO_4);
- реактивный раствор (для приготовления реактивного раствора в мерный цилиндр вносят 1 объем 10% водного раствора сульфата меди и 5 объемов 3 н водного раствора сульфита натрия. Смесь взбалтывают до растворения осадка. Раствор готовится перед анализом);
- стандартный раствор ртути (для приготовления стандартного раствора ртути растворяют 0,0135 г хлорида ртути в 100 мл поглотительного раствора. Затем 1 мл приготовленного раствора разбавляют до 100 мл поглотительным раствором. Стандартный раствор содержит в 1 мл 1 мкг-ион ртути Hg^{2+});
- пробирки, пипетки, мерные колбы.

Ртуть, имеющаяся на поверхности или оставшаяся после демеркуризации, собирается ватным тампоном, смоченным поглотительным раствором. После обработки на поверхности остается поглотительный раствор, в котором присутствует связанная ртуть. Сбор оставшейся части поглотительного раствора осуществляется вторым сухим ватным тампоном массой около 30 мг. После сбора поглотительного раствора тампон помещается в ту же пробирку. Оба тампона тщательно перетираются стеклянной палочкой в поглотительном растворе, затем отжимаются на боковой поверхности пробирки и вынимаются. В пробирку добавляется реактивный раствор. Окраску полученной взвеси сравнивают со стандартной шкалой.

Метод Полежаева был использован для определения ртути в различных люминесцентных лампах. Люминесцентная лампа представляет собой стеклянную трубку с нанесённым на внутреннюю поверхность слоем люминофора (смесью люминесцентных порошков) с электродами, наполненная инертным газом и парами ртути.

Для исследования была использована люминесцентные лампы с излучением белого цвета типа ЛБ длиной $L=60$ см и диаметром $d=6$ см. Для анализа использовались стекло кусковое различной площади и измельченное, люминофор, взятый с внутренней поверхности стекла, вольфрамовая пружина (нить).

В результате проведенных экспериментов по люминофору получены результаты о содержании ртути, данные которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения загрязненности ртутью люминофора массами 10 и 16 мг.

Масса анализируемого люминофора, мг	Масса ртути после первого анализа, мкг	Масса ртути после второго анализа, мкг	Масса ртути после третьего анализа, мкг	Общая масса ртути, мкг
16	5	1	-	6
10	4	1	0.2-0.3	5,2-5,3

- После суточной выдержки поглотительного раствора с люминофором массой 26 мг ртуть полностью в результате первого анализа извлечена не была. Для полного извлечения понадобилось три цикла обработки;
- После нагревания предварительно очищенного люминофора до температуры 600-700°C, что привело к разрушению его кристаллической структуры, ртуть обнаружена не была;
- В результате анализа куса стекла площадью 3 см² было обнаружено 0,2 мкг ртути на поверхности;
- После измельчения до пылеобразной формы предварительно очищенного куса стекла 6 см² было обнаружено 0,2-0,4 мкг ртути;
- В результате анализа вольфрамовой пружины (нити) была обнаружена ртуть в концентрации 0,1-0,2 мкг.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы по обнаружению ртути в разбитой люминесцентной лампе:

- во всех частях лампы (стекле, люминофоре, вольфрамовой пружине) содержится ртуть;
- ртуть откладывается не только на поверхности стекла, но также проникает в его межкристаллическое пространство;
- при увеличении времени выдержки в поглотительном растворе пробы люминофора и кускового стекла от нескольких часов до суток изменения количества обнаруженной ртути не происходит;
- для обнаружения ртути в люминофоре необходимо проводить анализ как минимум 3 раза;
- ртуть не проникает в межкристаллическое пространство люминофора;
- для лучшего извлечения ртути анализ следует проводить при нагревании поглотительного раствора до температуры 80-85°C.

РАЗДЕЛЕНИЕ $FeTiO_3$ НА Fe_2O_3 И TiO_2

Пахомов Д.С., Кантаев А.С., Кантаев И.С.

Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина 30

Научный руководитель: к.т.н. Андреев А.А.

Диоксид титана, является одним из наиболее широко применяемых соединений в промышленности. Большая его часть используется в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности. Мировое потребление диоксида титана растет с каждым годом. В нашей стране ежегодно потребляется более 80 тыс. тонн диоксида титана, при этом его производство практически отсутствует. Диоксид титана, продаваемый в России, представляет собой иностранный импорт, в тоже время РФ располагает крупнейшими в мире запасами титанового сырья – ильменита [1,2].

В Томском политехническом университете на кафедре ХТРЭ ФТИ разработан способ переработки ильменита с использованием NH_4F [3]. Недостатком способа является сложность получения TiO_2 рутильной формы при его осаждении аммиачной водой из растворов $(NH_4)_2TiF_6$. В этой работе предлагается галагенаммонийный способ разделения титана и железа с получением TiO_2 рутильной формы. В ней присутствует стадия хлорирования продукта получаемого фторированием ильменита. Данный способ позволяет получить рутильную форму диоксида титана.

Для осуществления процесса получения Fe_2O_3 и TiO_2 необходимо смешать согласно стехиометрии ильменит ($FeTiO_3$) и гидродифторид аммония, протекает реакция (1) фторирования, в результате которой образуются фторированный продукт содержащий фтораммонийные комплексы титана, железа и примесей.

Технологическая схема получения FeTiO_3 на Fe_2O_3 и TiO_2 представлена на рисунке 1. Фторированный продукт растворяем в воде, не растворимые примеси фторидов металлов Al, Ca, Mg отделяем фильтрацией. Осветленный раствор осаждаем (2) аммиачной водой при $\text{pH} = 8 - 9$, полученную суспензию фильтруем и получаем как гидроксида титана и гидроксида железа и раствор фторида аммония. К осадку, содержащему гидроксид титана и гидроксид железа, добавляем хлорид аммония и тщательно перемешиваем. После чего хлорируем (3) при температуре $200 - 250^\circ\text{C}$ в течении 5 часов. Далее возможно два варианта получения диоксида титана. Первый это водное выщелачивание, а второй повышение температуры до $350 - 380^\circ\text{C}$, рассмотрим оба варианта. Водное выщелачивание заключается в том что после 5 часов хлорирования при $200 - 250^\circ\text{C}$ растворяем полученную массу в воде и фильтруем получаем осадок диоксида титана и раствор хлорида железа(III). Диоксид титана прокаливает при 750°C в муфельной печи в течении 2 часов и получаем диоксид титана рутильной формы. Раствор хлорида железа осаждаем аммиачной водой (4), (так как железо окисляется на воздухе), (5) при $\text{pH} = 8 - 9$ и фильтруем получаем осадок оксида железа(III) и маточный раствор хлорида аммония, который направляем на регенерацию, а осадок оксида железа(III) прокаливает при 500°C в течении 2 часов и получаем оксид железа (III).

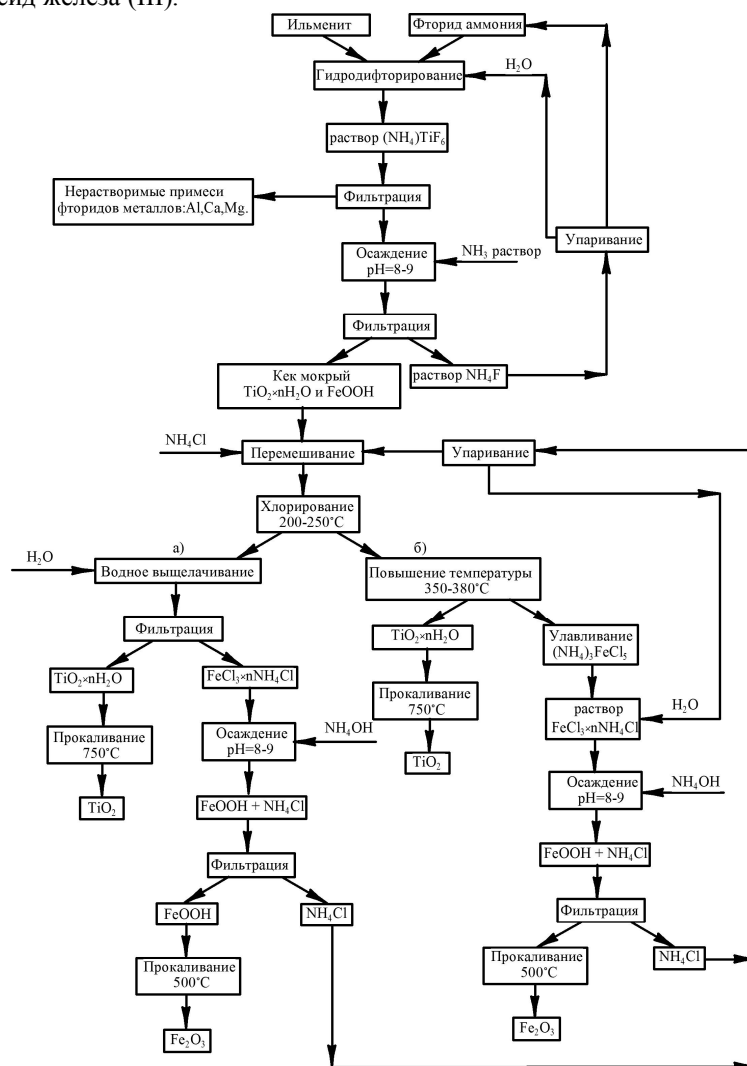


Рис.1. Технологическая схема получения FeTiO_3 на Fe_2O_3 и TiO_2 .

Второй вариант схемы заключается в том что после хлорирования при $200 - 250^\circ\text{C}$ мы поднимаем температуру до $350 - 380^\circ\text{C}$, тем самым возгоняем $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5$. По пришествию 2 часов, температуру поднимаем до 750°C и получаем диоксид титана рутильной формы. Хлораммонийный комплекс железа, сублимирующееся в процессе фторирования, улавливаем, после чего растворяем в воде, осаждаем аммиаком, повторяем все операции, как и в первом случае.

Вывод: предложена технологическая реализация способа разделения Fe_2O_3 и TiO_2 основанная на взаимодействии ильменита с фторидом аммония с последующим хлорированием.

- 1) $\text{FeTiO}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5 + \text{NH}_3 + \text{HF} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4 + 6\text{NH}_4\text{F}$
- 3) $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 5\text{NH}_4\text{F}$
- 4) $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 5) $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 5\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{не идет}$
- 7) $\text{FeOOH} + 5\text{NH}_4\text{Cl} = (\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 + 3\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

Список литературы

1. www.tio2.ru
2. www.aricom.ru
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н, Крайденко Р.И. «Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита», химическая промышленность сегодня, №9, 2007год.

ФРАКТАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Пинская Д.Б., Карпова С.С.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова-Ленина, 197376, Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, д. 5.
Научный руководитель: проф., д.ф.-м.н. Мошников В.А.

В последние годы наноматериалы вызывают огромный интерес ученых по всему миру благодаря наличию уникальных свойств, не характерных для объемных материалов. Бурно развивающимся направлением является разработка методов получения и исследования наноструктурированных материалов. В золь-гель процессах происходит формирование ансамблей из отдельных атомов и молекул в контролируемых условиях, поэтому данный метод широко применяется для получения наноматериалов. В результате образуются материалы с новыми структурами и, соответственно, с новыми свойствами, которыми можно управлять путем изменения условий формирования ансамблей. Продукты золь-гель технологий имеют пористую структуру и большую площадь поверхности, поэтому могут быть эффективно использованы в качестве газочувствительных материалов [1].

Нами предложен новый метод синтеза газочувствительных наноконкомпозитов с улучшенными свойствами, первым этапом которого является получение слоев SiO_2 с развитой поверхностью золь-гель методом, на который впоследствии наносятся металлооксидные слои гидропиролитическим методом, основанном на осаждении наночастиц из газовой фазы. Размер частиц, получаемых методом гидропиролитического осаждения, значительно меньше, чем синтезированных золь-гель методом, вследствие чего при осаждении металлооксидного слоя будет происходить заполнение всех неоднородностей поверхности, и получаемый материал будет иметь структурные особенности, обусловленные морфологией первичного золь-гель слоя. Поэтому важной задачей является разработка технологических приемов получения наноструктурированных слоев SiO_2 .

Золь-гель синтез структур диоксида кремния проводился при использовании разных растворителей для получения раствора-золя, остальные параметры процесса поддерживались постоянными. Препаратором SiO_2 являлся тетраэтоксисилан (ТЭОС). В качестве растворителей были выбраны спирты с разной вязкостью – этанол и бутанол. Морфология поверхности полученных образцов была исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (NTEGRA Terma, NT-MDT). На рисунке 1 приведены АСМ-изображения наноструктурированных слоев диоксида кремния (размер области сканирования 5×5 мкм), полученных золь-гель методом при использовании этанола (а) и бутанола (б) как растворителей. Как видно из данных рисунков, в обоих случаях слои состоят из отдельных кластеров разного диаметра, неравномерно распределенных по поверхности подложки, однако плотность этих кластеров для образца, синтезированного из раствора тетраэтоксисилана в бутаноле, существенно больше, чем для образца, полученного с использованием этанола.

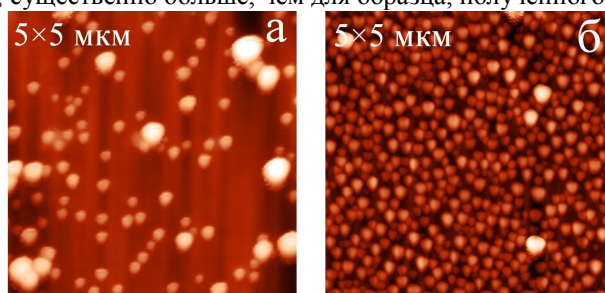


Рис. 1. АСМ-изображения структур диоксида кремния, полученных золь-гель методом при использовании разных растворителей: а – этанола; б – бутанола.

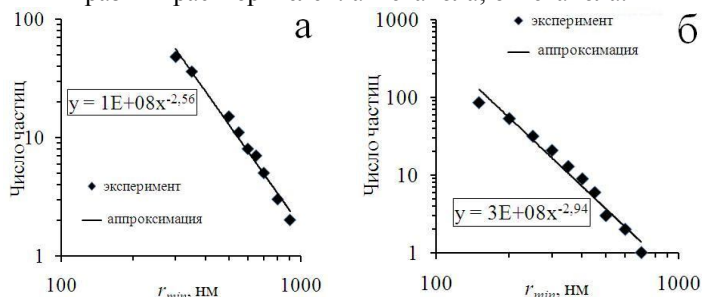


Рис. 2. Log-log зависимость числа частиц от минимального радиуса учитываемых частиц r_{min} : а – для образца, синтезированного из раствора с использованием этанола; б – для образца, синтезированного из раствора с использованием бутанола.

Развитость поверхности полученных наноструктур может быть оценена исходя из их фрактальной размерности D . Известно, что для фракталов количество частиц $N(r_{min})$, радиус которых превышает текущее значение r_{min} , подчиняется закону: $N(r_{min}) \propto r_{min}^{-D}$, где D является фрактальной размерностью системы [2]. Для оценки значения фрактальной размерности D были построены зависимости $N(r_{min})$ от r_{min} в логарифмических координатах (рис. 2).

Установлено, что фрактальная размерность наноструктурированного слоя диоксида кремния, полученного из раствора ТЭОС в этаноле, составляет 2,56, а пленки, полученной из раствора ТЭОС в бутаноле – 2,94. Таким образом, для получения слоев диоксида кремния, обладающих развитой поверхностью, предпочтительнее использование бутилового спирта в качестве растворителя.

Список литературы

1. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.
2. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН / Изд-во СО РАН, 2000, 214 с.

МОДЕЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Плехович А.Д., Плехович С.Д.

ГНУ «Институт химии высокочистых веществ РАН»

г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

Научный руководитель: Кутьин А.М

Различие стеклообразного и жидкого состояний интерпретируется с позиции «критического» изменения параметра внутренней размерности d , что соответствует модели стеклования Шкловского – де Жена [1], использующей теорию протекания. При этом коллективные возбуждения фононного типа в стекле $g^* = d \ln(1 + g_l^*/d)$, происходя из эффективно-одночастичных жидкостных возбуждений $g_l^* = h^*/T - s^*$, становятся возможными при критическом образовании т.н. бесконечного кластера в результате изменения параметра внутренней размерности от бесконечности при температуре стеклования T_g до значения d_0 при 0 К по зависимости $d = d_0 / (1 - (T/T_g)^t)$, при $T \leq T_g$ и $d = \infty$ при $T > T_g$.

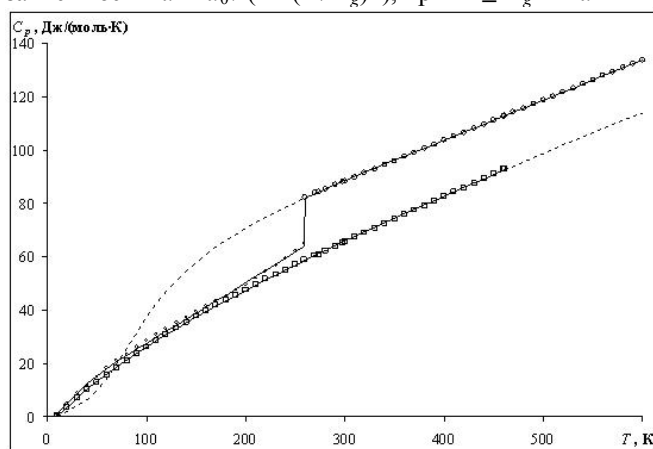


Рис. 1. Результаты обработки (линии) и экстраполяции (пунктир) экспериментальных данных (значки) теплоемкости **полипропилена**. Квадратики соответствуют кристаллическому состоянию; кружочки – жидкому, уменьшенные кружочки – стеклообразному. Параметры жидкости и стекла соответственно равны: $m = 8.860$, $h^* = 354.67$ К, $s^* = 0.03851$, $p = 58.21$, $\Delta_{gl}/H(0) = 0.55039$ кДж/моль, $d_0 = 1.686$, $t = 0.7816$.

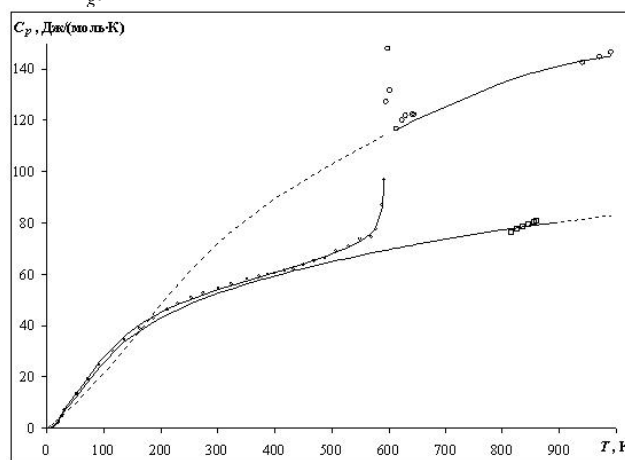


Рис. 2. Результаты обработки (линии) и экстраполяции (пунктир) по уравнениям (5'') – (27) экспериментальных данных (значки) теплоемкости **72.5TeO₂-27.5ZnO**. Квадратики соответствуют кристаллическому состоянию; кружочки – жидкому, уменьшенные кружочки – стеклообразному. Параметры жидкости и стекла соответственно равны: $m = 5.7696$, $h^* = 1050.5$ К, $s^* = 0.4315$, $p = 5.856$, $\Delta_{gl}/H(0) = 2.6107$ кДж/моль, $d_0 = 1.8359$, $t = 1.7685$.

Внутренняя или фрактальная размерность такого кластера носит универсальный характер [2]. Численно установлено, что для двумерных, слоистых структур $d_0 \approx 1.9$, а для трехмерных $d_0 \approx 2.5$. Менее определено понятие внутренней размерности для системы конечных кластеров в жидком и вязкотекучем состоянии, однако согласно [1] величину d можно охарактеризовать усредненной половиной их координационного числа. Ввиду слабой зависимости g^* от больших значений параметра d последний можно положить равным бесконечности.

Выражения, определяющие термодинамические функции жидкости и стекла

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = mR \left[\ln \frac{1+b}{1+b_p} - g^{*'} \cdot \bar{n} \right] \quad H^\circ(T) - H^\circ(0) = -m \cdot RT \cdot g^{*'} \cdot \bar{n} ,$$

$$C_p^\circ(T) = m \cdot R \cdot [(g^{*'})^2(b \cdot (1+b) - (p+1)^2 b_p \cdot (1+b_p)) - (g^{*'} + g^{*''}) \cdot \bar{n}] ,$$

$$b = 1/(\exp(g^{*'}) - 1), \quad b_p = 1/(\exp((p+1)g^{*'}) - 1), \quad \bar{n} = b - (p+1)b_p.$$

позволили найти т.н. скачок теплоемкости при T_g , а также добавочные «нулевые» составляющие, определяющую энтальпийную и энтропийную избыточность стекла:

$$\Delta_{gl}C_p = mRT_g A \{ (A - 2h^*/T_g) [b(1+b) - (p+1)^2 b_p(1+b_p)] + [3 + 4s^*/g^{*'} - t(4g^{*'}(3d_0+1))] \bar{n} \}$$

$$\Delta_{gl}H(0) = mRT_g A \bar{n} \quad \Delta_{gl}S(0) = \Delta_{gl}H(0)/T_g \quad \text{где } A = g^{*'} t / (2d_0).$$

Величина \bar{n} определяет равновесную долю возбужденных узлов. Штрихами отмечены первая и вторая производные от приведенной энергии Гиббса активации g^* по относительному изменению температуры.

Примеры термодинамического описания органического полимера (рис.1) и неорганической системы (рис.2) в различных агрегатных состояниях иллюстрируют применимость развиваемой модели для обработки и экстраполяции калориметрических данных.

Список литературы

1. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка – М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1982.- 176 с.
2. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. - М.: Сов. энцикл. Т.2. 1990. С. 403-405; . Т.5. 1998. С. 371-372.

ФРАКТАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРОДУКТАХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ ДИАГНОСТИКА

Пономарева А.А.

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д.5

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Мошников В.А.

В последние десятилетия большой интерес вызывает получение новых функциональных материалов с использованием золь-гель процессов. Продукты золь-гель технологии новой генерации, как правило, нанокompозиты, обладающие более широким сочетанием уникальных свойств.

Современные методы создания микро- и наноразмерных объектов, имеющих новые геометрические и структурные особенности, находят все большее применение для создания приборов с большим количеством функций при сохранении или уменьшении размеров [1]. И на фоне этого появляется все большее количество попыток проанализировать эти объекты, - наиболее популярный метод анализа является теория фракталов [2-4].

В литературе довольно часто встречаются работы по оценке фрактальной размерности несплошных пленок диоксида олова или композитов на его основе [2,3,5]. Однако все эти исследования проводятся с помощью анализа снимков, полученных с помощью различных методов визуализации поверхности.

Так в ранних работах нами также проводилась работа по оценке фрактальной размерности фрактальных агрегатов микроразмеров, созданных из пересыщенных растворов специально выявленных прекурсоров (коллоидные растворы тетраэтоксисилана и гидрохлорида олова модифицированные полиэтилсилоксаном), которые оказались подобны Виттен-сэндеровским агрегатам (рис. 1)[6].

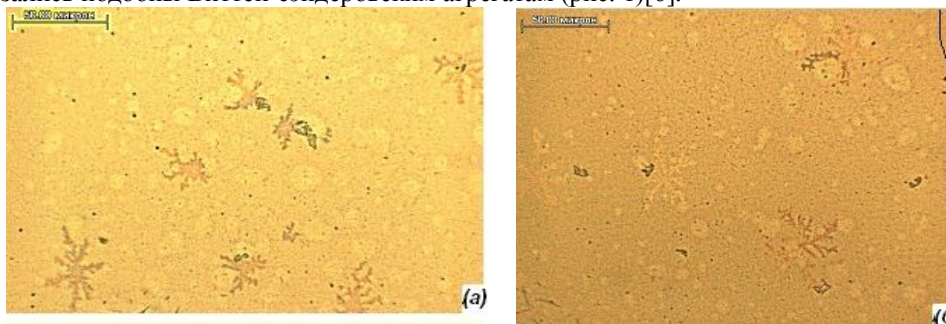


Рисунок 1. Микрофотографии фракталов: (а)- иллюстрирует образование зародышей; (б)- иллюстрирует развитые фракталы.

В данной работе золь-гель пленки составом 20% SiO₂-80% SnO₂ были выполнены на кремниевых и кварцевых подложках. Прекурсорами для первого образца (п. 1) служили тетраэтоксисилан, двуводный хлорид олова и этиловый спирт в качестве растворителя, для второго (п. 2) участвовали те же компоненты, только в качестве растворителя был взят н-бутанол.

Образцы, выполненные на подложках окисленного кремния, исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии. На микрофотографиях (рис. 2) видно, что поры обладают признаками самоподобия (подобно модели фрактала Жюльена), таким образом, подтверждая присутствие механизмов самосборки во

время золь-гель процессов. Это хорошо согласуется с теорией, так как золь-гель процесс - это гидролиз, поликонденсация и полимеризация, образование субнаночастиц и сборка их во фрактальные кластеры. При этом сборка происходит по двум типам агрегации: диффузионно-лимитированной агрегации и кластер-кластерной агрегации. Далее фрактальные образования при отжигах частично вымирают (эволюционируют) с образованием кристаллической нанофазы, при этом в сетчатых наноструктурированных слоях, полученных с помощью золь-гель технологии, могут наблюдаться три или более типа пор [4].

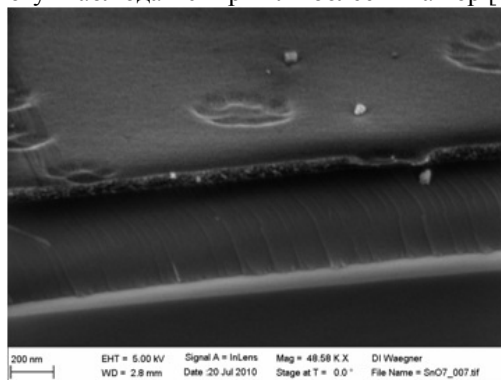


Рисунок 2. СЭМ-изображение пленки составом 20%SiO₂-80%SnO₂, нанесенной на окисленную кремниевую подложку.

Иваном Васильевичем Золотухиным в статье «Фракталы в физике твердого тела», вышедшей в 1998 году [7], было отмечено, что адсорбционная способность пористых тел по отношению к молекулам разного размера будет определяться фрактальной размерностью пор. Поэтому при создании пористых газочувствительных слоев важно учитывать фрактальные особенности получаемых покрытий. В данной работе предложен новый подход к выявлению фрактальных особенностей пористых покрытий, полученных золь-гель методом, который описан далее.

Образцы, выполненные на кварцевых подложках, исследовались с помощью спектрометра (Lambda 950, Perkin Elmer, USA) на пропускание и отражение оптического излучения с длинами волн в диапазоне 300-700 нм с шагом измерения 2 нм.

По имеющимся данным был рассчитана дисперсия коэффициента поглощения (α), который вблизи основного края поглощения экспоненциально зависит от энергии падающего фотона и подчиняется эмпирическому отношению Урбаха. Это позволило рассчитать энергию Урбаха и параметр крутизны β . Также по графическим данным был оценен оптический энергетический зазор для полученных золь-гель пленок [8].

Все вычисленные параметры представлены в таблице 1:

Таблица 1

Номер образца	E_g , эВ	E_u , эВ	β
пг. 1	3,4±0,05	0,733	0,035
пг. 2	4±0,05	0,530	0,049

В нашем случае энергия Урбаха убывает, с увеличением молярной массы органического растворителя, а оптическая ширина запрещенной зоны возрастает. Но дело не совсем в молярной массе, а в структурных особенностях использованных растворителей и особенности золь-гель процессов. Структурные отличия растворителей приводят к различиям в кинетике процессов гидролиза, и, соответственно, к различной распределенной "несплошности" золь-гелей. В процессе термической обработки, когда будут сокращаться межзольные расстояния и образовываться нанокристаллы, и одновременно выдавливаются пустоты, эти различия повлияют на размеры образованных кристаллитов диоксида олова и размеры пор. Чем меньше размеры, тем больше значение оптической энергетической щели. Разброс по размерам - разброс по оптическим свойствам. С другой стороны, чем "пористей" (на субнаноуровне) - тем пористей и после отжига, тогда и пропускание будет эффективнее в образце с меньшим значением энергетической щели. Таким образом, можно сказать, что полученные результаты подтверждают фрактальный характер роста нанокластеров в золь-гель процессе, а данный диагностический метод позволяет количественно обнаружить различия между двумя подобными системами с различной историей гидролитического развития.

Сущность нанотехнологии состоит в способности работать на атомном, молекулярном и супрамолекулярном уровне и создавать материалы с новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малым размерам элементов их структуры. Таким образом, наноматериалы – это контролируемое упорядочение нанообъектов. Развитие модельных представлений, объясняющих образование фрактальных агрегатов в физических средах, дает возможность уверенно работать с нанообъектами и создавать новые материалы с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Федерального агентства по образованию Российской Федерации, проект 2.1.2/2696; Министерства образования РФ, государственный контракт № П399 от 30.07.2009 по направлению «Создание и обработка композиционных керамических материалов», при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной

России» на 2009-2013 годы, гос. контракт № 02.740.11.5077, а также благодаря стипендиальной программе Министерства земли Саксонии им. Георгиуса Агрикола на базе сотрудничества с Техническим университетом г. Дрездена.

Список литературы

1. Charalabos C. Doumanidis. Nanomanufacturing of random branching material architectures. *Microelectronic engineering*, 86, 2009, pp. 467- 478
2. Zhiwen Chen et Al. Insight on fractal assessment strategies for tin dioxide thin films. *ACS Nano*, vol. 4, no. 2 , pp. 1202-1208
3. Ibrahima Kaute et Al. Electrical behavior fractal nanosized tin dioxide films prepared by electrodeposition for gas sensing applications. *Microelectronics journal*, 36, 2006, pp. 639 – 643
4. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. 2-е издание. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2008. 225 с.
5. Zhiwen Chen, Dengyu Pan, Bing Zhao, Guoji Ding, Zheng Jiao, Minghong Wu, Chan-Hung Shek, Lawrence C. M. Wu, and Joseph K. L. Lai. Insight on Fractal Assessment Strategies for Tin Dioxide Thin Films. *ASNNano*, American Chemical Society, 2010, Vol. 4, no. 2, pp. 1202-1208
6. Пономарева А.А. Анализ фрактальных агрегатов в полимерных средах. Труды III Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов «Физика и технология аморфных и наноструктурированных материалов и систем», том 2, Рязань, 2010, с. 81-82
7. Золотухин И.В. Фракталы в физике твердого тела. *Соросовский образовательный журнал*, №7, 1998, с. 108-113
8. Y. Caglar, S. Ilican, and M. Caglar. Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films, *Eur. Phys. J. B* 58, 251-256 pp. (2007)

УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРАМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ И ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ ВЕТВЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ТЕХНОЛОГИИ

Пронин И.А.

ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет»

Научные руководители: Аверин И.А., ГОУ ВПО «Пензенский государственный университет»; Мошников В.А.

ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

На сегодняшний день при помощи золь-гель-технологии возможен синтез тонких плёнок с управляемой морфоструктурой. На основе данных плёнок уже получают чувствительные элементы газовых сенсоров, отличающихся высокой чувствительностью, малыми размерами и низким энергопотреблением [1]. Их принцип основан на адсорбции газа-реагента на поверхности перколяционных ветвей полупроводника с последующим изменением эффективной проводящей площади горловины цепочек [2]. Основным методом диагностики получаемых плёнок – это атомно-силовая микроскопия. Однако она обладает существенным недостатком – все поры плёнки размерами менее 10 нм лежат вне её чувствительности. Обнаружено, что значения площади поверхности композитов по результатам обработки атомно-силовых изображений в 100-1000 раз меньше величины площади, вычисленной по данным метода тепловой десорбции [3]. Но именно эти поры вносят основной вклад в явление газочувствительности. Именно здесь становится актуальным использование теоретических моделей как для оценки пористости газочувствительных плёнок, так и для определения размеров объектов, являющихся продуктами золь-гель-синтеза.

Цель работы – разработка моделей сборки агрегатов при коагуляции коллоидных растворов полимеров.

Для достижения цели предложено использовать уравнение быстрой коагуляции Смолуховского:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc_0,$$

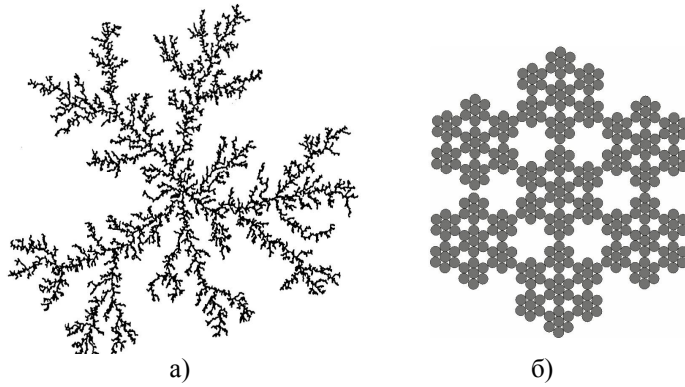
где $-\frac{dc}{d\tau}$ – скорость уменьшения концентрации в растворе; $k = \frac{4k_B T}{3\eta} \xi$, где k_B – постоянная Больцмана; T –

температура коагуляции; η – вязкость раствора; ξ – эффективная вероятность соударения; c_0 – начальная концентрация полимера в золе.

Решением данного уравнения в предположении, что $n = \frac{c_0}{c}$ – среднее число мономеров в составе полимера, является линейная функция времени:

$$n(\tau) = 1 + kc_0\tau. \quad (1)$$

Получаемый полимер образуется в результате хаотического соударения частиц-мономеров, обусловленного броуновским движением. Известно, что траектория броуновской частицы – фрактал с размерностью $D = 2$. Разумно предположить, что собираемый полимер также представляет собой фрактально организованный агрегат. Один из примеров таких образований – кластер Виттена-Сендера. Ввиду сложности математического описания таких объектов предположим, что продукт коагуляции системы представляет собой фрактал Жульена – рисунок 1, довольно хорошо аппроксимирующий истинные продукты сборки.



а) – агрегат Виттена-Сендера; б) – двухмерная проекция фрактала Жюльена
Рисунок 1 – Фрактальные продукты коагуляции

Диаметр фрактала Жюльена в зависимости от числа звеньев n в нём определяется:

$$d = \alpha 3^{\frac{\ln n}{\ln 13}}, \quad (2)$$

где α – диаметр одного звена.

Объёмная плотность данного фрактала определится как:

$$\rho = \frac{3\alpha^{-D}}{4\pi} \left(\frac{d}{2}\right)^{D-3}. \quad (3)$$

Тогда с учётом (1) выражение для диаметра агрегата, полученного при нуклеофильном росте, будет иметь вид:

$$d(\tau, T) = \alpha \gamma 3^{\frac{\ln(1+kc_0\tau)}{\ln 13}}, \quad (4)$$

где γ – коэффициент, учитывающий переход из массового $3D$ фрактала в поверхностный $2D$, в первом приближении равный 1 (нет «схлопывания» агрегатов). Используя данное соотношение, можно найти как объёмную плотность агрегата (3), так и его пористость.

Для подтверждения полученных моделей был проведён эксперимент, на основе которого были исследованы размеры кластеров, полученных при различных условиях. Данные представлены на рисунке 2.

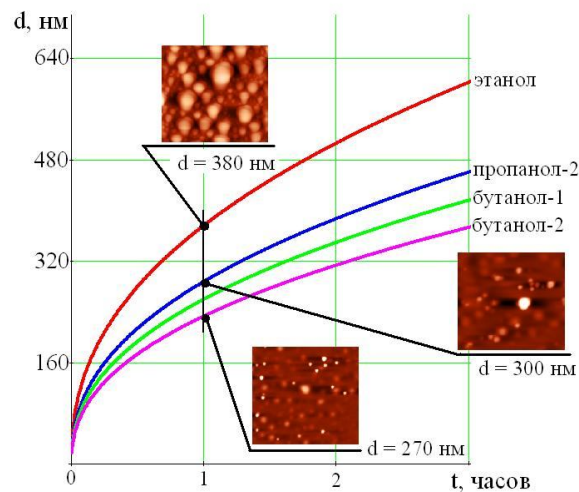


Рисунок 2 – Зависимость диаметра агрегата от вязкости спирта

Как видно из рисунка, при эмпирическом определении общего для растворов параметра эффективной вероятности соударения, равной $\xi \sim 2 \cdot 10^{-9}$, погрешность определения размеров составляет не более 20%.

Полученные результаты хорошо согласуются при нуклеофильном росте кластеров, когда система находится на фазовой диаграмме в области метастабильных фаз – между линиями спинодали и бинадали. Но для применения золь-гель-технологии для создания газочувствительных элементов широко используется область лабильных фаз, результатом распада в которой является перколяционная сетка полимера. Применение АСМ-методики показывает, что ветви не являются сплошными, а иерархически организованы. Эксперимент показал, что средний диаметр ветви довольно точно можно определить, используя (4) – рисунок 3.

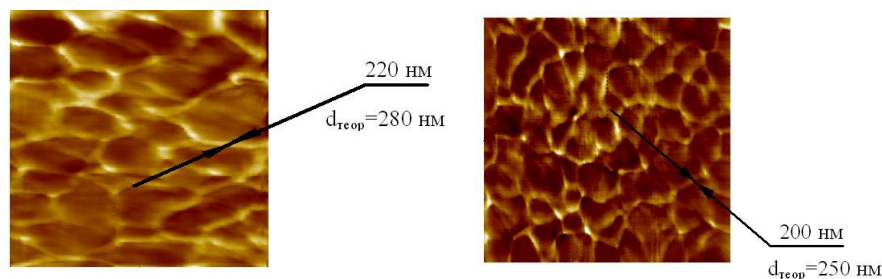


Рисунок 3 – Перколяционные ветви полимера

Видно, что погрешность определения диаметра составляет около 30%, но для данной упрощённой модели является хорошим результатом.

Таким образом, полученные теоретические модели позволяют спрогнозировать основные параметры тонких плёнок, полученных с помощью золь-гель-технологии: пористость, диаметр нуклеофильных кластеров, размеры перколяционных ветвей. Данные модели могут быть использованы в диапазоне менее 10 нм, где стандартные методы АСМ-диагностики неприменимы.

Автор выражает благодарность за помощь в постановке эксперимента и диагностике аспиранту кафедры «Микроэлектроника» ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» С.С. Карповой.

Список литературы

1. Жабрeв В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Золь-гель - технология: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 156 с.
2. Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Томаев В.В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах: Учеб. Пособие / СПбГЭТУ. Спб., 1998. 56с.
3. В.А. Мошников, И.Е. Грачева Сетчатые газочувствительные нанокomпозиты на основе диоксидов олова и кремния: Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». № 4. Рязань, 2009.

СИНТЕЗ СПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЛАНТАН – МАГНИЙ – ГАЛЛИЙ

Пугачева Т.С., Стручева Н.Е., Новоженев В.А.
 Алтайский государственный университет
 Алтайский край, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90
 Научный руководитель: Стручева Н.Е.

Современные технологии и техника предъявляют высокие требования к сплавам, которые должны обладать наряду с твердостью и прочностью достаточно высокой коррозионной устойчивостью при длительной эксплуатации в жестких условиях. К таким сплавам относятся сплавы галлия с добавками редкоземельных металлов (РЗМ) и магния.

В работе для исследования были получены образцы сплавов в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление 10^{-2} Па) в муфельной печи при нагревании до 850 °С, с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре 400 °С в течение 200–400 ч. В качестве исходных материалов использовали галлий-лантановые лигатуры (содержание лантана от 0,1 до 0,9 ат. %) и металлический магний.

Тройная система La-Mg-Ga изучена только на предмет фазового состава. В системе установлено образование тройного соединения LaMgGa.

Таблица 1 - Энтальпии образования сплавов системы La-Mg-Ga при стандартных условиях.

Содержание лантана, ат. %	Содержание магния, ат. %	$-\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}, \text{кДж/моль} \cdot \text{ат}$
$9,11 \pm 0,02$	$26,80 \pm 0,03$	$137,17 \pm 0,06$
$8,20 \pm 0,01$	$22,67 \pm 0,04$	$176,09 \pm 0,08$
$5,15 \pm 0,02$	$24,04 \pm 0,03$	$168,38 \pm 0,06$
$6,05 \pm 0,03$	$19,10 \pm 0,02$	$172,33 \pm 0,07$
$7,01 \pm 0,02$	$16,95 \pm 0,03$	$101,61 \pm 0,05$

Из-за высокой активности магния и возможной его сублимации проводили химический анализ сплавов по стандартным методикам, а не приписывали им исходную стехиометрию [1-3]. Содержание магния в образцах уменьшалось на 0,5–1,2 ат. %. Это уменьшение можно объяснить как сублимацией, так и его взаимодействием с кварцем. Для дальнейшей работы использовали сплавы по данным химического анализа.

Несмотря на то, что сплавы РЗМ с магнием исследуются достаточно длительное время, термодинамические характеристики определены далеко не для всех. Стабильность интерметаллических соединений определяют их энтальпии образования.

Для определения энтальпий образования сплавов нами был выбран метод калориметрии растворения при стандартных условиях [4].

По полученным значениям энтальпий растворения сплавов и чистых металлов были рассчитаны энтальпии образования сплавов. Энтальпии образования твердых сплавов лантана с галлием и магнием

приведены в таблице 1.

Добавление третьего компонента значительно упрочняет бинарные сплавы, о чем свидетельствуют более высокие абсолютные значения энтальпий образования. Это можно объяснить большим образованием наиболее термодинамически стабильных бинарных сплавов $MgGa_2$ и твердого раствора на основе галлия.

В изучаемой тройной системе максимальную энтальпию образования имеет сплав с содержанием 8,20 % (ат.) La и 22,67 % (ат.) Mg ($-176,09 \pm 0,08$ кДж/моль-атом), что можно объяснить образованием лантан-галлиевого твердого раствора.

Полученные образцы сплавов исследовали методом рентгенофазового анализа после гомогенизирующего отжига на дифрактометре Shimadzu с $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1,54718 \text{ \AA}$) излучением. Для бинарных систем экспериментальные рентгенограммы хорошо совпадали с данными картотеки JCPDS и оригинальных статей. Анализ сплавов системы La–Mg–Ga показал присутствие в образцах твердого раствора на основе галлия, в котором растворен лантан, а также было установлено образование интерметаллических соединений в изучаемых системах. Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные рентгенографического анализа системы La-Mg-Ga (7,01 ат. % La, 16,95 ат. % Mg).

Эксперимент		Литературные данные			
d, Å	I, %	Ga(La)	Ga ₅ Mg ₂	Ga ₂ Mg	Ga _{0,187} Mg _{0,813}
1	2	3	4	5	6
4,26	100		4,25(100)		4,26(40)
4,12	84		4,11(7)		
4,07	77		4,08(24)		4,05(100)
3,75	45			3,75(50)	
3,31	3			3,30(50)	3,30(100)
2,63	32		2,61(11)		2,64(50)
2,51	48				2,52(40)
2,42	19	2,42(100)			2,42(40)
2,17	10			2,16(100)	
2,12	10	2,10(10)	2,12(4)		
1,871	10	1,88(28)	1,86(1)	1,87(10)	
1,813	6		1,822(2)		1,830(10)
1,662	6			1,655(30)	
1,580	10	1,590(15)			
1,411	16			1,421(10)	
1,394	10			1,392(10)	
1,207	3	1,214(2)			
1,164	16	1,167(12)			

В случае интерметаллических соединений показана их индивидуальность. Анализ сплавов системы La–Mg–Ga показал присутствие в образцах твердого раствора на основе галлия, в котором растворен лантан, а также было установлено образование интерметаллических соединений в изучаемых системах (Ga_5Mg_2 , Ga_2Mg , $Ga_{0,187}Mg_{0,813}$).

Микроструктурный анализ сплавов проводили на шлифах, механически полированных и травленных в реактиве следующего состава (в мл): HF – 1, спирт – 10. Данный реактив пригоден для выявления интерметаллических соединений [5]. Шлифы просматривали при увеличении в 500 раз на металлографическом микроскопе NEOFOT-30 до и после травления образцов. Исследование микроструктуры образцов сплавов, содержащих 7 ат. % La и 17 ат. % Mg показало, что в структуре кроме лантан-галлиевого твердого раствора (светлые участки) появляются интерметаллические соединения, фазы внедрения богатые магнием (темные участки). Лантан-галлиевый твердый раствор после травления остается неокрашенным; Ga-Mg-интерметаллиды окрашиваются тем интенсивнее, чем выше содержание магния.



Рис. 1 Результаты микроструктурного анализа системы La-Mg-Ga (1:2:11): (а) до травления и (б) после травления.

Выводы

1. Приготовлены образцы сплавов, прилегающих к галлиевому углу диаграмм состояния системы.

2. Методом химического анализа было установлено процентное содержание компонентов в сплавах.
3. По результатам рентгенофазового анализа установлен фазовый состав сплавов в системе La–Mg–Ga(1:2:11) с небольшим содержанием лантана.
4. Установлено, что твердый раствор на основе галлия, в котором растворен лантан, находится в равновесии с бинарными соединениями Ga₅Mg₂, Ga₂Mg, Ga_{0,187}Mg_{0,813}.
5. С помощью микроструктурного анализа показано наличие фаз внедрения в лантан-галлиевый твердый раствор.

Список литературы

1. Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев Н. А. Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1966. 465 с.
2. Серебрянников В. В. Курс химии РЗЭ. Томск, Изд. ТГУ, 1963, т. 2, 520 с.
3. Дымов А. М. Аналитическая химия элементов. Галлий. М.: Наука, 1958. 255 с.
4. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев Л. Ф. Термохимия. М.: Изд. МГУ, 1964, ч.1. 302 с.
5. М. Беккерт, Х. Клемм. Способы металлографического травления. Справочник. М.: Металлургия, 1989, 332 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O-K₂O-B₂O₃-SiO₂

Пшенко О. А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, дом 2

Лаборатория физической химии стекла

Научный руководитель: доцент, д.х.н. Антропова Т. В.

Высококремнеземное пористое стекло (ПС), получаемое путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол с взаимопроникающими фазами [1], является в настоящее время одним из самых перспективных наноструктурированных пористых материалов [2, 3]. Для получения выживающих ПС с регулируемыми и воспроизводимыми характеристиками необходимо изучить характеристики и свойства исходных двухфазных стекол в зависимости от их состава и режимов синтеза.

Представленная работа направлена на создание новых пористых стекол на основе оксидной натриевокалиевоборосиликатной (НКБС) системы, пригодных для использования в качестве базовых матриц нанокомпозитных материалов с заданными свойствами. Целью данной работы был синтез двухфазных НКБС стекол, изучение их структуры и ряда структурно-чувствительных свойств. Выбор в качестве объектов исследования стекол НКБС системы обусловлен ожидаемым влиянием полищелочного эффекта на химическую устойчивость стекол [4] и, как следствие, на параметры структуры получаемых ПС.

Синтез стекол

В работе исследованы двухфазные стекла состава xNa₂O- (8-x)K₂O-yB₂O₃-zSiO₂ [(1) y = 22, z = 70; (2) y = 32, z = 60] мол. %. Стекла синтезированы способом варки из шихты при температуре 1500°C в течение 5 часов и последующей термообработки, которая требуется для наведения двухкаркасной структуры, при 550 °C в течение 144 ч (1) и 24 ч (2) соответственно [5]. Составы стекол представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Составы и плотность натриевокалиевоборосиликатных (НКБС) стекол.

Содержание в стекле по синтезу, мол. %		Состав стекла по анализу, мол.%				Молярное отношение K ₂ O/(K ₂ O+ Na ₂ O) в стекле		Плотность стекла ρ, г/см ³	Номер образца
SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	по синтезу	по анализу		
60	32	7,06	-	32,56	60,38	0	0	2,200	8
		5,60	2,46	30,68	61,25	0,25	0,305	2,219	7
		.79	3,72	32,77	59,72	0,5	0,495	2,181	10
		2,25	6,86	30,69	60,19	0,75	0,753	2,217	6
		-	7,27	31,8	60,93	1	1	2,210	1
70	22	.37	-	22,88	69,75	0	0	2,269	9
		5,51	2,19	21,84	70,46	0,25	0,284	2,272	4
		4,13	4,34	21,69	69,84	0,5	0,512	2,278	3
		2,22	6,54	21,55	69,68	0,75	0,746	2,284	5
		-	7,89	21,97	70,14	1	1	2,275	2

Структура двухфазных стекол

Согласно результатам электронномикроскопического исследования [6], для изученных двухфазных стекол характерны 3 типа структуры фаз:

– капельно-матричная структура [$D_{\text{капель}} = 15\text{-}30$ нм] характерна для образцов 1, 5, 7 (табл. 1). Стекла с такой структурой должны проявлять либо повышенную химическую устойчивость, в случае, если капли настойкой фазы (НФ) распределены внутри кремнеземного каркаса, либо окажутся химически неустойчивы, если в качестве каркаса выступает НФ [1];

– микроликвационная структура капельно-канальной формы [$D_{\text{каналов}} = 8\text{-}10$ нм] характерна для образцов 3, 6 (табл. 1). Возможность получения ПС из этих двухфазных стекол зависит от условий проведения выщелачивания;

– ликвационная структура со сквозными взаимопроникающими фазами (двухкаркасная структура) [$D_{\text{каналов}} = 10\text{-}30$ нм] характерна для образцов 2, 4, 8, 9, 10 (табл. 1). Стекла с такой структурой наиболее пригодны для получения ПС [1].

Светопропускание

В работе исследовано светопропускание (T) образцов двухфазных стекол в форме плоскопараллельных полированных пластин толщиной 2 мм в видимой (300 - 750 нм) области спектра на воздухе на спектрофотометре СФ-26. Установлено увеличение T изученных стекол по мере увеличения длины волны (λ) падающего света до $\lambda \sim 400$ нм с последующим выходом на плато [5]. На рис. 1 представлена выборка T по λ , которая позволяет судить об изменении величины T в целом по выбранному диапазону.

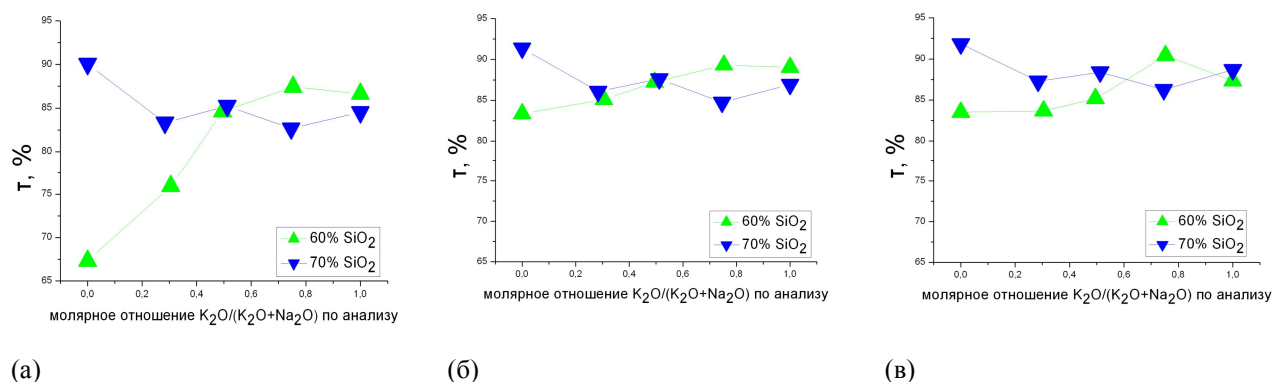


Рис. 1. Зависимости светопропускания изученных двухфазных стекол от молярного соотношения щелочных оксидов в стекле при (а) $\lambda = 350$ нм, (б) $\lambda = 400$ нм, (в) $\lambda = 700$ нм.

Видно, что в коротковолновой области заметно влияние состава двухфазных стекол, которое может быть обусловлено наличием в структуре ликвационных областей неоднородности с размерами, сопоставимыми с величиной λ . Наблюдается неаддитивный характер зависимостей светопропускания от относительной доли K_2O в стекле во всем спектральном диапазоне, что свидетельствует о проявлении полищелочного эффекта.

Химическая устойчивость

О химической устойчивости стекол судили по скорости роста (K) толщины выщелоченного слоя h_s (которую наблюдали с помощью оптического микроскопа), нормированной на время t , а также по количеству компонентов, извлеченных из стекла в выщелачивающий раствор (рис. 2). Значения h_s определяли в процессе выщелачивания образцов в форме полированных пластин с размерами $2 \times (1-1,5) \times 0,2$ (см³) в кипящем 3 М растворе HCl в течение пяти часов в условиях термостатирования.

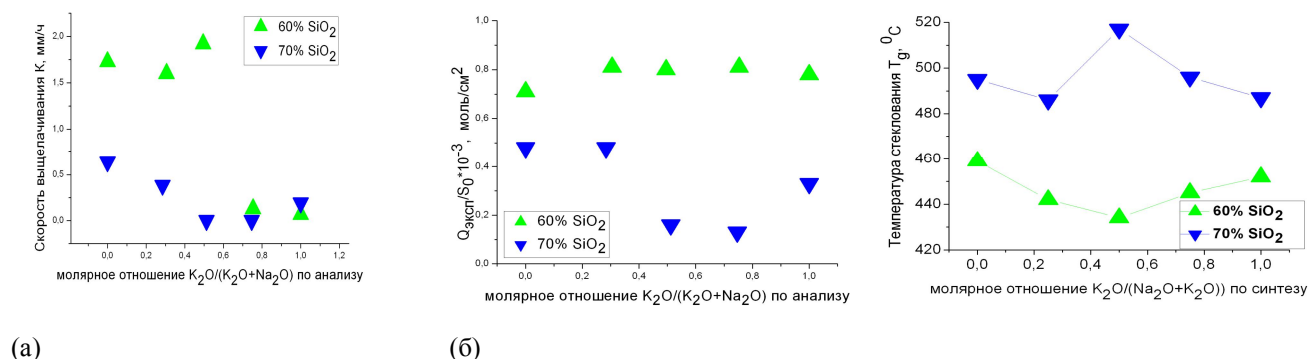


Рис. 2. Скорость выщелачивания двухфазных НКБС стекол в условиях эксперимента: (а) $K = h_s/t$ ($t = 0.25$ ч); и (б) количество B_2O_3 , извлеченного из стекла ($t = 5$ ч), нормированное на единицу поверхности образца

Рис. 3. Температура стеклования изученных НКБС стекол (по данным [6]).

Как и следовало ожидать, стекла, обогащенные SiO_2 , более химически устойчивы. При этом очевидно влияние полищелочного эффекта, которое проявляется в экстремальном характере зависимостей скорости выщелачивания двухфазных стекол от молярного соотношения щелочных оксидов в стекле. Наблюдаемый характер химической устойчивости стекол коррелирует с результатами исследования их теплового расширения дилатометрическим методом (рис. 3) [6], учитывая данные [7]. А именно, чем ниже температура стеклования T_g легкоплавкой (химически менее стойкой) фазы стекла с двухкаркасной структурой, тем ниже его химическая устойчивость.

Заключение

В работе синтезированы двухфазные стекла системы $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ ($R=Na, Na+K, K$). Исследованы их оптические свойства и химическая устойчивость в зависимости от состава стекла и структуры сосуществующих фаз. Обнаружено проявление полищелочного эффекта, который выражается в экстремальном характере зависимостей структурно-чувствительных свойств стекол от молярного соотношения $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ в стекле.

Работа выполняется в рамках проектов РФФИ (№ 08-08-00733а) и ПФИ ОХНМ-02 РАН.

Список литературы

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
2. Enke D., Janowski F., Schwieger W. Porous glasses in the 21st century- a short review. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 60. N 1. P. 19 – 30.
3. Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем // Дис. ... доктора хим. наук. – СПб., ИХС РАН – 588 с.
4. Жданов С.П., Мельникова И.М., Сулова Л.Я. Эффект двух щелочей в кинетике выщелачивания стекол состава $(25-x) Na_2O \cdot xK_2O \cdot 75SiO_2$ // *Физ. и химия стекла*. 1987. Т. 13. № 1. С. 79 – 87
5. О.А. Пшенко, Т.В. Антропова, И.В. Кухтевич, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова Исследование двухфазных натриевокалиевоборо-силикатных стекол методами оптической спектроскопии // Сб. тезисов докл. 9 международной конференции «Прикладная оптика-2010». 18-22 октября 2010, СПб. – Т. 2. – С. 39-42.
6. Пшенко О.А., Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.А., Столяр С.В. Исследование влияния полищелочного эффекта и структуры двухфазных натриевокалиевоборо-силикатных стекол на их химическую устойчивость в водных растворах HCl // *Физика и химия стекла* (в печати).
7. Роскова Г.П., Антропова Т.В., Цехомская Т.С., Анфимова И.Н. Влияние объемов и радиусов каналов щелочоборатной фазы ликвиравших натриевоборосиликатных стекол на скорость их взаимодействия с кислотами. // *Физ. и химия стекла*. 1985. Т.11. №5. С.578-586.

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Ратушняк С.Л.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребещикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

В настоящей работе предпринята попытка установить связь между началом кристаллизации и структурной релаксацией в быстрозакаленных аморфных сплавах. Цель работы – поиск путей формирования наноструктуры в аморфных сплавах с последующим выходом на формирование оптимального комплекса их служебных свойств. Изучение нанокристаллизации было проведено на примере магнитно-мягкого сплава. Проверка установленных закономерностей проведена на примере трех конструкционных сплавов.

Исследование проведено на сплаве $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (АМАГ-200). Это сплав Finemet, который становится хорошим магнитно-мягким материалом после отжига, в результате которого образуется 50 – 80 % нанокристаллической фазы α -Fe(Si) с размером зерна 10 - 15 нм. Исследование состояло из двух частей. Первая часть заключалась в анализе данных рентгеновского фазового анализа (РФА) по кристаллизации сплава АМАГ-200, представленных в [1]. Вторая часть заключалась в изучении кристаллизации сплава АМАГ-200 путем измерения деформации под нагрузкой.

В работе [1] представлены сведения о доле кристаллической фазы (α) и размере кристаллитов (a) после различных режимов термообработок. Режимы представляли собой простой отжиг в интервале температур 350 °С - 650 °С и сложный отжиг (ступенчатый режим 350 °С → 550 °С; режимы термоциклирования с разным числом циклов n : 350 °С ↔ 550 °С $n=5$, 100 °С ↔ 550 °С $n=5$, 100 °С ↔ 550 °С $n=10$). Сделан вывод о том, что при $\alpha = 50 - 60$ % размеры кристаллитов после сложного отжига меньше, чем после простого.

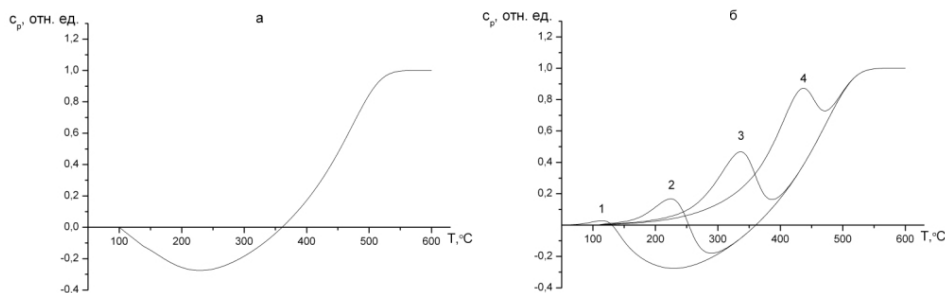


Рис. 1. Зависимости релаксационной части теплоемкости сплава АМАГ-200 от температуры при нагревании: а – нагревание после закалки. б – нагревание после изотермических выдержек при 100, 200, 300, 400 °С (кривые 1 – 4).

Аморфное вещество, полученное путем закалки расплава, является стеклом. На рис. 1а представлено явление стеклования в сплаве АМАГ-200, описанное с кинетическими параметрами теплоемкости, параметры взяты из [2]. В быстрозакаленных стеклах наряду с основным релаксационным максимумом стеклования (рис.

1а) после отжига ниже интервала стеклования наблюдается еще один максимум, обусловленный вторичной структурной релаксацией (рис. 1б). Вторичная структурная релаксация явление кинетическое. Оно не связано с химической природой стекла. Это явление наблюдалось в аморфных сплавах, в оксидных и полимерных стеклах.

Данные по кристаллизации сплава АМАГ-200 после разнообразных режимов отжига были представлены нами в виде зависимостей α и a от приведенного времени ξ . Параметр ξ используется при изучении

особенностей структурной релаксации в стекле. Он определяется следующим образом: $\xi(t) = \int_0^t \frac{\tau_{ref}}{\tau(t')} dt'$, где t

- время, τ - время структурной релаксации, τ_{ref} - время структурной релаксации при выбранной температуре T_{ref} .

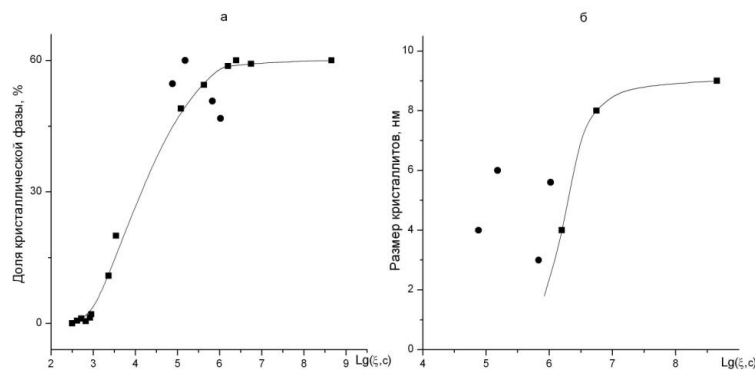


Рис 2. Зависимости доли кристаллической фазы (а) и размера кристаллитов (б) в сплаве АМАГ-200 от приведенного времени. Квадраты – после простого отжига, точки - после сложного отжига

Данные РФА в зависимости от ξ представлены на рис. 2. Анализ данных в таком представлении позволил сделать следующие предположения: простой отжиг в интервале стеклования приводит к определенной закономерности формирования наноструктуры; сложные отжики, состоящие из отжига в области вторичной структурной релаксации и отжига выше интервала стеклования, проявляют другую закономерность.

Нами было исследовано влияние вторичной структурной релаксации на кристаллизацию сплава АМАГ-200 в экспериментах по деформации сплава под нагрузкой. Деформация давно известных стекол (силикатных, полимерных) состоит из мгновенной, замедленно-упругой, вязкой деформаций и описывается теорией линейной вязко-упругости. Такое же поведение деформации демонстрируют закаленные аморфные сплавы [2]. Кристаллизация исследовалась следующим образом. При комнатной температуре к образцу прикладывалась нагрузка, наблюдалась мгновенная деформация. После этого образец нагревали до температуры выдержки T_a . При T_a регистрировалась деформация растяжения, которая состояла из замедленно-упругой и вязкой деформаций. Кристаллизация сопровождалась переходом деформации растяжения в деформацию сжатия. Деформация была измерена при 12 температурах в интервале 470 °С - 570 °С. Кроме этого, при двух температурах T_{a1} (в интервале стеклования) и T_{a2} (выше интервала стеклования) деформация была измерена после серии предварительных низкотемпературных отжигов в области вторичной структурной релаксации.

Установлено следующее. Кристаллизация в интервале стеклования подчиняется определенной закономерности и не чувствует предварительный низкотемпературный отжиг. Кристаллизация выше интервала стеклования зависит от предварительного низкотемпературного отжига. Полученные результаты указывают пути формирования наноструктуры.

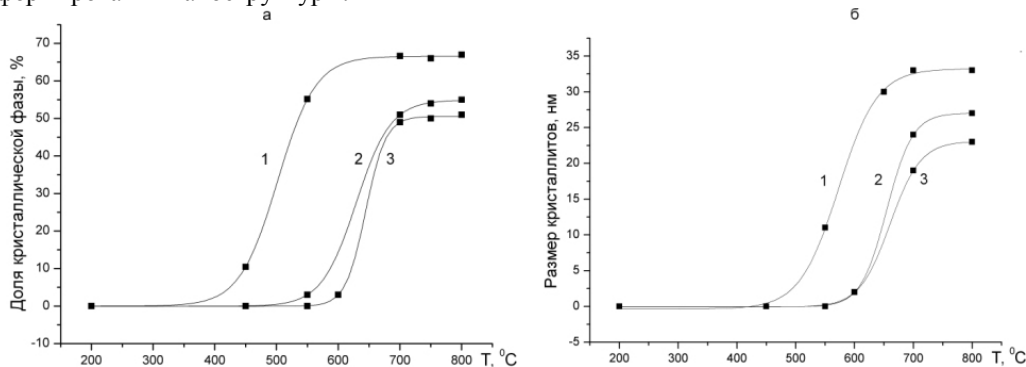


Рис.3. Зависимости доли кристаллической фазы (а) и размера кристаллитов (б) в конструкционных сплавах от температуры после отжига. Экспериментальные данные из [1].

Проверка намечившихся путей формирования наноструктуры в аморфных сплавах была проведена нами на примере экспериментальных данных для конструкционных сплавов [1]. На рис. 3 для трех сплавов $Fe_{68.5}Mo_{5.5}V_{17}C_9$ (сплав 1), $Fe_{47.5}Mo_{5.5}Cr_{15}V_{15}C_{16}$ (сплав 2), $Fe_{40.5}Mo_{10.5}Cr_{15}V_3B_{15}C_{16}$ (сплав 3) представлены доли кристаллической фазы и размеры кристаллитов в зависимости от времени после простых отжигов. В таблице 1 представлены эти характеристики после сложных отжигов.

Таблица 1. Доля кристаллической фазы и размер кристаллитов в конструкционных сплавах после термообработки. Экспериментальные данные из [1].

Сплав	Режим ступенчатый 300 °С → 650 °С		Режим термоциклирования 200 °С ↔ 650 °С (n = 10)	
	α , %	a , нм	α , %	a , нм
Fe _{68,5} Mo _{5,5} B ₁₇ C ₉	71.4	16-18	46.3	8-10
Fe _{47,5} Mo _{5,5} Cr ₁₅ V ₁ B ₁₅ C ₁₆	39.4	10-12	47.0	8-10
Fe _{40,5} Mo _{10,5} Cr ₁₅ V ₃ B ₁₅ C ₁₆	36	5-7	0	-

Рассмотрим ступенчатый режим 300 °С → 650 °С. Сплав 1. После простого отжига при $T_a = 650$ °С - $\alpha = 65$ %, $a = 30$ нм. Ступенчатый режим: отжиг ниже интервала стеклования, потом выше. Проявились низкотемпературные структурные перестройки. В результате $\alpha = 71.4$ %, размер кристаллитов 16 – 18 нм (меньше, чем после простого отжига). Сплав 2. После простого отжига при $T_a = 650$ °С - $\alpha = 38$ %, $a = 12$ нм. Ступенчатый режим: отжиг ниже интервала стеклования, потом отжиг в интервале стеклования - $\alpha = 39.4$ %, размер кристаллитов 10 – 12 нм. Результаты совпали. Сплав 3. После простого отжига при $T_a = 650$ °С - $\alpha = 35$ %, $a = 8$ нм. Ступенчатый режим: отжиг ниже интервала стеклования, потом отжиг в интервале стеклования - $\alpha = 36$ %, размер кристаллитов 5 – 7 нм. Результаты совпали. Аналогичным образом можно интерпретировать результаты, полученные после режимов термоциклирования.

Таким образом, на наш взгляд, поиск ключа к пониманию законов формирования наноструктуры в аморфных сплавах надо искать, исходя из закономерностей структурной релаксации в стекле. При этом следует учесть, что при кристаллизации быстрозакаленных стекол есть возможность проявить структурные перестройки, обусловленные вторичной структурной релаксацией.

В заключении отметим следующее. Из аморфных сплавов получают аморфные покрытия газотермическими методами (по сути это высокоскоростная закалка из газовой фазы). Такие покрытия не являются стеклами, однако закономерности структурной релаксации в них такие же, как в быстрозакаленных стеклах. Примером может служить результат сравнения структурной релаксации в известном сплаве Co₅₉Ni₁₀Fe₃Si₁₁B₁₅ (71КНСП) и полученным из него методом плазменного напыления аморфном конденсате [3]. Таким образом, результаты настоящей работы могут быть обобщены на покрытия.

Список литературы

1. Никифорова О.В. Кинетика процессов структурообразования при кристаллизационном отжиге аморфных сплавов с различным комплексом легирования. Канд. дис. СПб. гос. политех. унив., СПб, 2009. 101с.
2. Ратушняк С.Л., Гончукова Н.О., Толочко О.В. Деформация и начало кристаллизации аморфных сплавов на основе железа и никеля // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 20-33.
3. Akulova Yu.O., Gonchukova N.O., Larionova T.V., Tolochko O.V. Structural relaxation in amorphous substances with highly non-equilibrium structure // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 261. N 1. P. 253-259.

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТА ИЗ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО БОКСИТА

Рыбаков А.В.

ГОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Научный руководитель: Борисов В.А.

Производство муллитсодержащих огнеупоров является ключевым для металлургической промышленности. Это связано с высокой коррозионной стойкостью керамики в кислородсодержащих средах, в которых ведется обжиг руд и доменные процессы. Существуют различные способы получения муллита. Можно получать высокочистый муллит непосредственно из оксида алюминия и оксида кремния, но такая технология достаточно затратна, к тому же использование муллита в качестве огнеупоров для сталелитейной промышленности не требует высокой чистоты. Более перспективно получение огнеупоров из не кондиционного сырья, такого как бокситы. В связи с высоким содержанием примесей и нестабильностью состава бокситы большинства месторождений России являются непригодными для использования в качестве сырья для производства высокоглиноземистых огнеупоров [1,2]. Химический состав исследуемого боксита следующий: 20,19% SiO₂, 36,09% Al₂O₃, 16,35% Fe₂O₃ и 18,72 % вещества, удаляющиеся при прокаливании, другие примеси менее 5%. Примесь железа оказывает решающее влияние на качество боксита и его применимость в промышленности. В ранней работе было показано, что хлораммонийным методом можно удалить до 25 % железа из боксита [3]. Однако в ходе исследования было выяснено, что в результате хлораммонийной обработки боксита при 700 °С образуется муллит. При прокаливании исходного боксита при 700 °С муллит не образуется. Было проведено исследование влияния хлорида аммония на образование муллита в боксите [4]. Из порошков, полученных хлораммонийной обработкой боксита при 700 °С, были изготовлены образцы керамики, спеканием при 1350 – 1400 °С. Содержание муллита в полученных образцах составило 75 %, также в образце было обнаружено 14 % SiO₂ и 11 % стеклофазы. Содержание муллита в керамике, полученной спеканием необработанного боксита в аналогичных условиях составило 39 %.

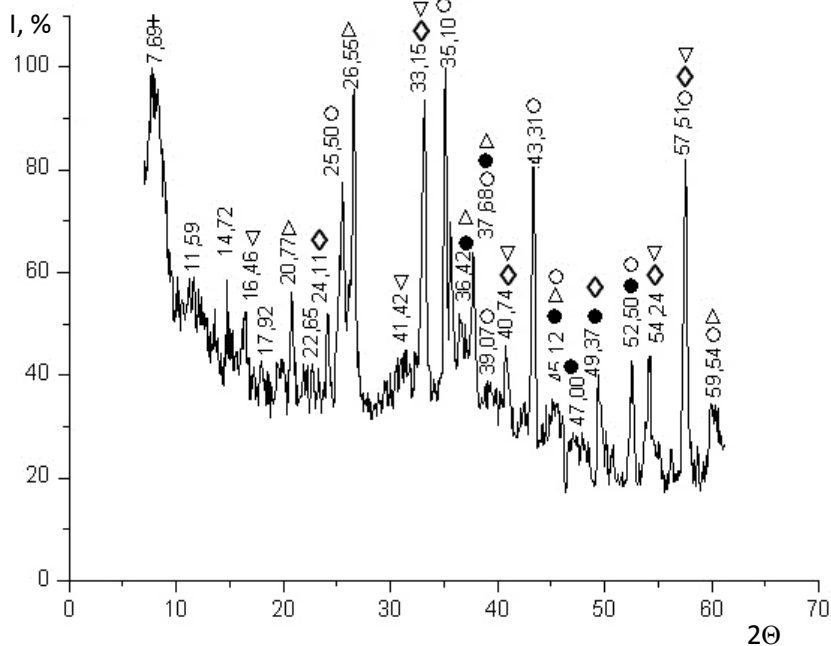


Рисунок 1. Дифрактограмма смеси боксита после хлор-аммонийной обработки при 700 °С с оксидом алюминия ▽-муллит, △-кварц, ○-корунд, ◇-Fe₂O₃, ●-гипсцит, + – иллит.

железа уменьшилось по сравнению с исходным бокситом.

Данный образец был подвергнут еще раз хлораммонийной обработке. На дифрактограмме не произошло значительных изменений: большое количество введенного корунда так и осталось в свободном виде.

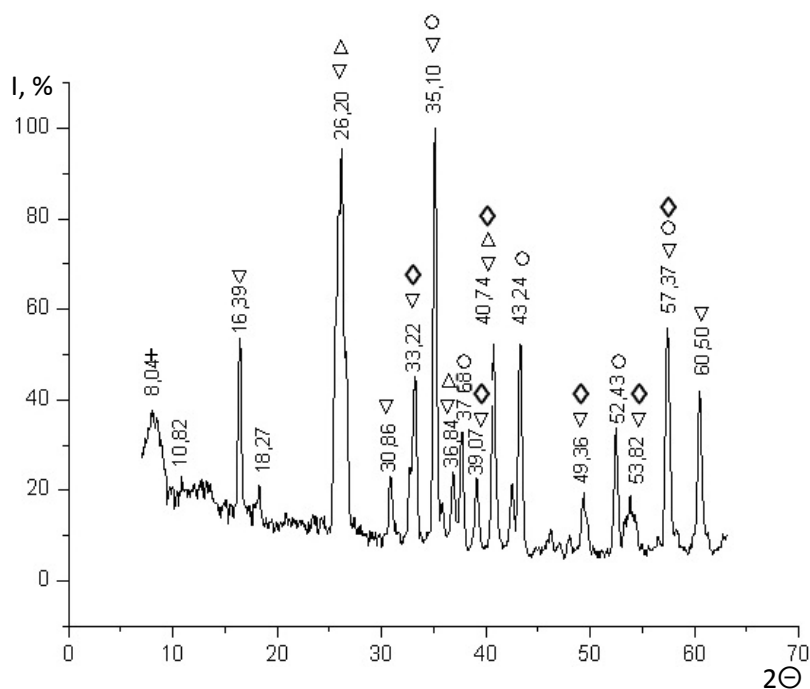


Рисунок 3. Дифрактограмма смеси боксита после хлораммонийной обработки при 700 °С и оксидом алюминия, и дальнейшей прокатке при 1100°С ▽-муллит, △-кварц, ○-корунд, ◇-Fe₂O₃, + – иллит.

случаях порядка 50 %. В случае спекания смеси исходного боксита с оксидом алюминия при 1100 °С содержание муллита составляет порядка 20 %. Для полного протекания реакции муллитообразования необходимо проводить спекание при температуре 1300 – 1400 °С.

Спекание смеси боксита с оксидом алюминия и хлоридом аммония позволяет увеличить долю муллита и задействовать полностью оксид кремния, входящий в состав боксита. Спекание бокситов с хлоридом аммония позволяет использовать недорогие малоперспективные месторождения высокожелезистых бокситов с

В этом методе хлорид аммония используется как реагент для удаления из боксита железа, и способствует муллитообразованию.

Целью работы явилось исследование муллитообразования при хлораммонийной обработке смеси боксита с оксидом алюминия.

С помощью РФА было исследовано влияние условий хлораммонийной обработки на фазовый состав обогащенного боксита (рис.1). В боксит, после хлораммонийной обработки и выщелачивания железа, был добавлен оксид алюминия. Оксид алюминия добавляли в образец для того, чтобы весь диоксид кремния, входящий в состав боксита перевести в муллит. На дифрактограмме наблюдаются пики корунда, муллита, гематита, кварца, иллита и гипсцита. Кварц является основной фазой. Кварц и корунд почти не реагируют при 700 °С вследствие чего наблюдается низкое содержание муллита. Количество

Для сравнения была проведена реакция с хлоридом аммония, корундом и исходным бокситом при 700 °С (рис.2). На дифрактограмме количество пиков корунда и кварца уменьшилось, а пиков муллита стало больше. Можно сделать вывод, что реакционная способность боксита, взятого после хлораммонийной обработки, с корундом уменьшается.

В итоге все образцы подверглись прокатке при 1100 °С. На всех дифрактограммах наблюдаются практически одинаковые графики: муллит является основной фазой. Корунд и кварц не полностью реагируют, вследствие чего наблюдаются их слабые пики. Пики гипсцита отсутствуют вследствие его разложения при высокой температуре. Иллит остался в образце без изменений, для его разложения необходима большая температура.

Таким образом нет существенной разницы когда в реакцию должен вступить корунд: до хлораммонийной обработки или после нее. Содержание муллита в обоих

Таблица 1. Количество этония в композитах.

Преполимер (количество, г)	Масса этония при мольном соотношении преполимер/этоний			
	1/0	1/0,5	1/1	1/2,5
<i>Ppol-O</i> (0,9)	0 г	0,148 г	0,296 г	0,74 г
<i>Ppol-B</i> (1)	0 г	0,089 г	0,178 г	0,445 г
<i>Ppol-Cr</i> (1)	0 г	0,084 г	0,168 г	0,42 г

Как показывает сравнительный анализ спектров на рис.1, химические изменения связанные с гидролитической поликонденсацией бисалкоксисиланов приводят к основным изменениям в области I и II. Область I связана с полосами колебаний групп Si-O-Si и Si-O-C₂H₅ и как видно на вкладке рис.1 данная область спектра претерпевает значительные изменения.

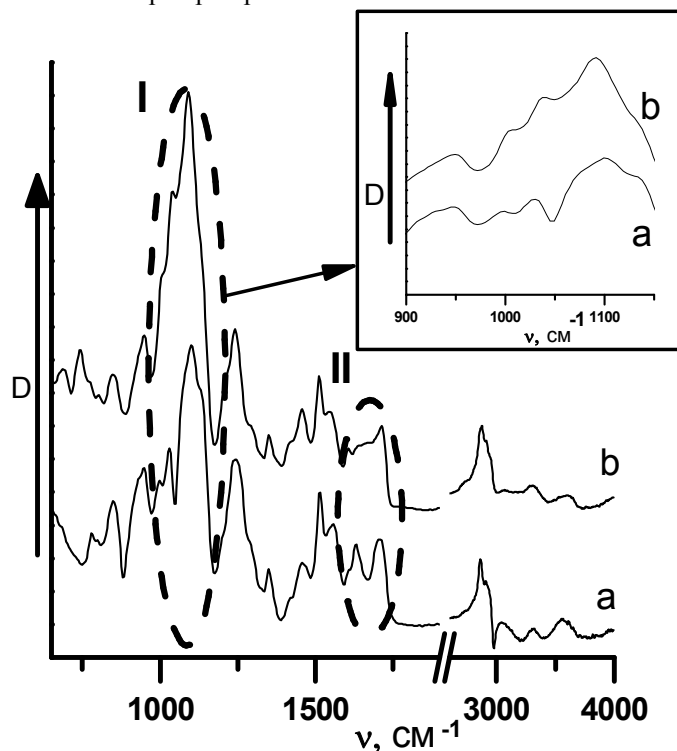


Рис.1 ИК-спектры: а) – Ppol-Cr и б) – pol-Cr. На рисунке отмечены: I – область характерических полос групп C-O-C и Si-O-Si, II – область характерических полос “Амид I”

Был проведен эксперимента по исследованию взаимодействия молекул *Ppol-O* и этония при соотношениях Ppol-O/этоний=1/0,5;1/1 и 1/2. Исследование спектров показало что при увеличении концентрации этония происходит планомерный сдвиг сигналов протонов мочевиновых групп в сторону слабого поля (рис.2). Заметно также и влияние на сигналы протонов этония (рис.3), но вместе с тем среди протонов этония не отмечено таких же планомерных тенденций.

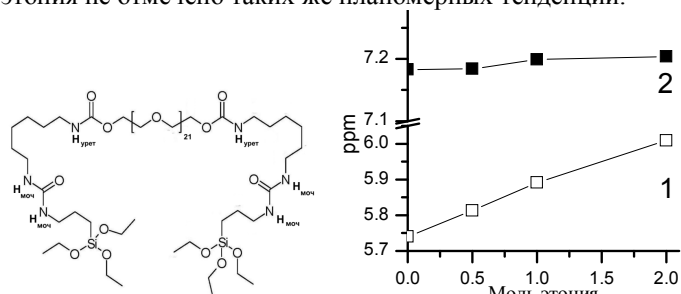


Рис. 2. Изменение химических сдвигов Н моч (1) и Н урет (2).

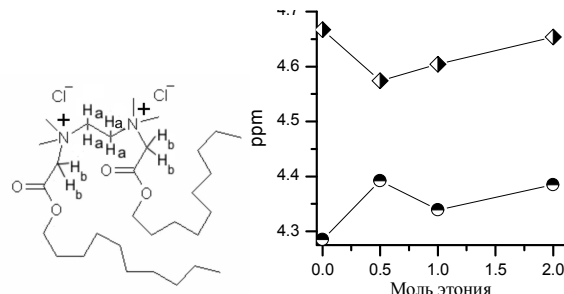


Рис. 3. Изменение химических сдвигов протонов этония.

Полученные зависимости и литературные данные [3] позволяют предположить, что межмолекулярное взаимодействие преполимера и четвертичного амина преимущественно происходит при взаимодействии мочевиновых групп первого и анионов последнего. Вероятно взаимодействие имеет ион-дипольный характер.

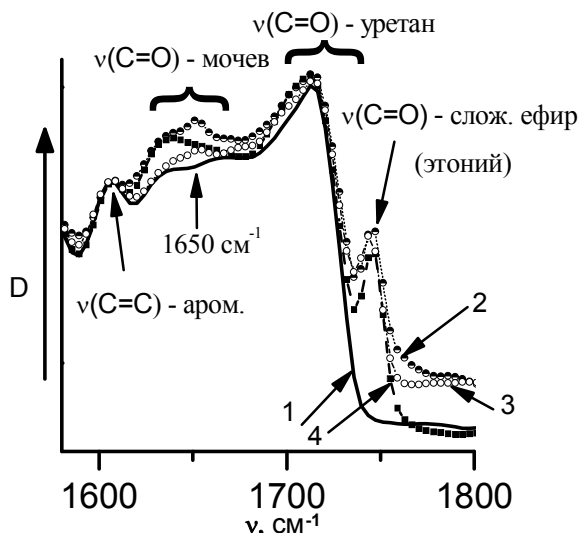


Рис. 4. ИК-спектры pol-Cr (1) и композитов на его основе: 1/0,5 (2); 1/1 (3) и 1/2,5 (4).

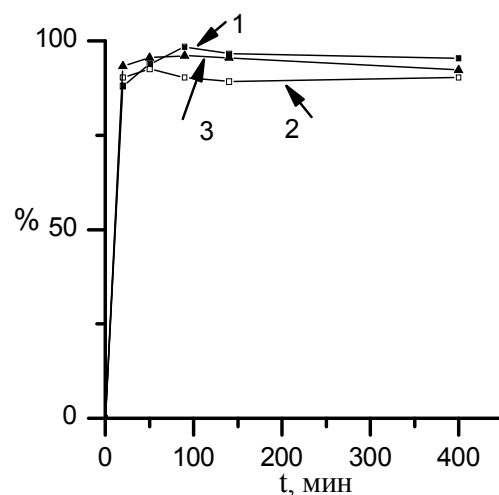


Рис. 5 Процент вымывания этония в зависимости от времени эксперимента (1) pol-O 1/1; (2) pol-B 1/1 и (3) pol-Cr 1/1.

Анализ спектров полимеров с уретановыми и мочевиными группами в области полосы Амид I позволяет сделать некоторые предположения о структурных особенностях таких полимеров [4]. Для наших образцов (рис.4) можно предположить, что взаимодействие в растворе преполимера и четвертичного амина, найденное по данным ЯМР-спектроскопии (рис. 3,4) оказывает влияние и на структуру композитного полимера. Что проявляется в появлении пика с максимумом 1650 см^{-1} , такая картина может быть следствием разрушения сильных самоассоциатов мочевиных групп ($1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$), в то время как в ассоциатах уретановых групп ($1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$) не отмечено существенных изменений.

Были проанализированы процессы диффузии четвертичного амина из пленок полимера в окружающую среду. Для этого из полимера вырезали пленки и помещали в воду, а контроль степени высвобождения четвертичного амина осуществляли с помощью метода кондуктометрии (рис. 5). Следует отметить что структура полимера мало влияет на процесс вымывания этония. Во всех случаях процесс быстро достигает максимальной точки, в течении 40-90 минут вымывается 90-98 процентов четвертичного амина.

Результаты данного исследования позволяют нам предположить что взаимодействие синтезированных полимеров и наполнителя в основном связано с наличием у полимера мочевиных групп. У всех исследованных полимеров такие группы присутствуют в межузловой цепи, что объясняет малое влияние изменения структуры полимера на диффузию наполнителя.

Список литературы

1. Min-Huey Chen, Ci-Rong Chen, Seng-Haw Hsu, Shih-Po Sun and Wei-Fang Su // Dental Materials. – 2006. – V. 22, № 2. – P. 138–145.
2. Серов В.Г., Литвяков В.И., Робота Л.П., Привалко Э.Г., Савельев Ю.В. // Полимерный журнал. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 156–161.
3. Shintaro Higuchi, Tatsunori Sato and Kazuaki Ito // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 2008. – V. 62, № 3-4. – P. 215–222.
4. Серов В.Г., Литвяков В.И., Робота Л.П., Савельев Ю.В. // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 6. – С. 60–64.

ГИДРАТАЦИЯ И ПРОТОНИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ NaLnTiO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Силуко́в О.И., Уткина Т.Д.

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет. Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

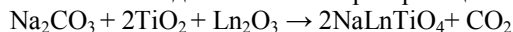
Научный руководитель: д.х.н., проф. Зверева И.А.

Соединения NaNdTiO_4 и NaLaTiO_4 относятся к классу сложных слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой фаз Раддлсдена-Поппера. В структуре NaLnTiO_4 имеет место полное упорядочение катионов Na^{+1} и Ln^{+3} из-за существенной разницы в размерах и зарядах (рис.1, а). Катионы Na^{+} в структуре NaLnTiO_4 связаны с перовскитными слоями слабо, из-за значительного искажения кислородных октаэдров под влиянием разницы в плотности заряда слоев Na^{+} и Ln^{3+} . В связи с этим катионы натрия обладают значительной подвижностью, что обуславливает высокую ионную проводимость [1] и ионообменную активность NaLnTiO_4 . Благодаря своим ионнообменным свойствам оксиды NaLnTiO_4 перспективны как прекурсоры для синтеза новых неорганических соединений [2]. Процессы ионного обмена и интеркаляции, часто происходящие в подобных соединениях [3], могут оказывать значительное влияние на их каталитические и физико-химические свойства.

При использовании слоистых оксидов в качестве катализаторов, практический интерес представляет их устойчивость в водных растворах, которая является важной характеристикой, обуславливающей возможность применения в конкретной каталитической системе. Таким образом, изучение взаимодействия слоистых соединений с водой является важной частью исследования их свойств.

В данной работе представлены результаты исследования процессов ионного обмена и гидратации оксидов NaNdTiO_4 и NaLaTiO_4 методами ионометрии, термического и рентгенофазового анализа.

Оксиды NaLnTiO_4 были синтезированы по керамической технологии на воздухе при атмосферном давлении [4]. В качестве исходных веществ использовались предварительно прокаленные: оксид неодима Nd_2O_3 и лантана La_2O_3 , оксид титана TiO_2 в модификации анатаза, карбонат натрия Na_2CO_3 . Синтез проводили в силиковой печи исходя из стехиометрии реакции:



Изучение воздействия воды на NaNdTiO_4 проводилось в 100 мл суспензии с дистиллированной водой, а также при добавлении различных количеств соляной кислоты (0,2, 0,4, 0,6 и 1 ммоль HCl на 1 ммоль NaLnTiO_4). Контроль за изменением катионного состава водного раствора осуществлялся с помощью ионометра ИПЛ-103, с использованием H^+ и Na^+ -селективных электродов ЭСЛ-43-07 и ЭСЛ-51-07, соответственно. Полученные образцы фильтровали с использованием целлюлозо-ацетатных фильтров и сушили в течение 24 ч в эксикаторе над CaCl_2 .

Для определения степени замещения и количества интеркалированной воды использованы методы термогравиметрического анализа (термомикровесы Netzsch TG 209 F1 Iris) и дифференциально-термического анализа (Термоскан-2). Для рентгенофазового анализа и расчета структуры полученных соединений использованы данные порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Thermo ARL X'TRA).

Исследованы способность к замещению ионов натрия на протоны и способность соединений к интеркаляции воды в межслоевое пространство. При различных значениях pH получены устойчивые соединения с общей формулой $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LaTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ со степенями замещения ионов Na^+ на H^+ вплоть до 99%.

Было показано, что взаимодействие NaNdTiO_4 и NaLaTiO_4 с водой в зависимости от значения pH раствора приводит:

- 1) В кислой среде к полностью замещенным HLnTiO_4 (рис.1, б), не содержащим интеркалированной воды, о чем свидетельствует отсутствие массопотери при ТГА вплоть до 250°C .
- 2) В щелочной и слабощелочной среде к частично замещенным соединениям, в которых помимо обмена ионов натрия на протоны со степенью замещения более 60% наблюдается также интеркаляция воды в межслоевое пространство (рис.1, в).

Топохимическая дегидратация последних образцов при нагреве до $110\text{--}130^\circ\text{C}$ приводит к образованию новых фаз слоистых частично протонированных соединений вида $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LnTiO}_4$.

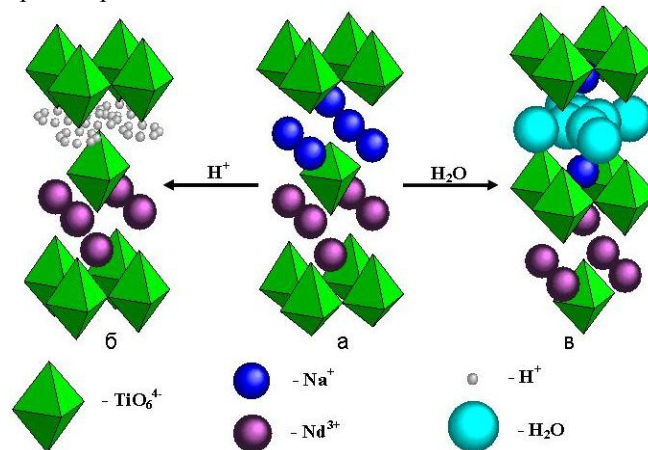


Рис.1. Структура слоистых оксидов: а – NaLnTiO_4 ; б – HLnTiO_4 ; в – $_{0.73}\text{Na}_{0.27}\text{LnTiO}_4 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00853) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт № П58).

Список литературы

1. Kenji Toda A., Yutaka Kameo B., Satoru Kurita B., Mineo Sato B. Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds NaLnTiO_4 (Ln = rare earth) // Journal of Alloys and Compounds 1996, 234 p.19-25.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. KLnTiO_4 (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden-Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of HLnTiO_4 // J. Solid State Chem. 2001, 161. p. 225.
3. Shunsuke Nishimoto, Motohide Matsuda, Michihiro Miyake. Novel protonated and hydrated n=1 Ruddlesden-Popper phases, $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LaTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, formed by ion-exchange/intercalation reaction // Journal of Solid State Chemistry. 2005, 178 p. 811–818.
4. Зверева И.А., Силуков О.И., Маркелов А.В., Миссюль А.Б., Числов М.В., Родионов И.А., Лиу Д.-Ш. Процесс образования сложного оксида NaNdTiO_4 . // Физика и химия стекла. 2008. Т.34. №6. С. 984-991.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Спецов Е.А., Разуваева Г.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Московский пр., 26, тел/факс (812)316-5512, e-mail: ap1804@yandex.ru
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Мальцева Н.В.

Разработка каталитических средств очистки газовых сред от водорода с целью их применения в устройствах обеспечения пожаро- и взрывобезопасности является актуальной. Применяемые в составе пассивных рекомбинаторов водорода (ПКРВ) Pt- и Pd-катализаторы в виде покрытий металлических листов требуют усовершенствования, и, прежде всего, с целью снижения содержания в них драгоценных металлов. Одним из перспективных направлений является использование пластинчатых или блочных катализаторов с пористыми тонкослойными оксидными покрытиями, на которые нанесен благородный металл в минимально необходимом количестве. В этом случае задача сводится к разработке технологии формирования на пластинчатых или блочных носителях тонкослойных оксидных матриц, во многом определяющих характеристики нанесенных Pt- и Pd-катализаторов, в том числе и при окислении водорода, начиная с его концентраций 1-2 % об. в условиях производственных помещений.

Настоящая работа посвящена исследованию условий формирования нанопористых оксидных Al_2O_3 - ZrO_2 -композитов в виде тонкослойных покрытий на пластинчатых и блочных металлических носителях, а на их основе - катализаторов.

Пористые оксидные покрытия на металлических пластинах или блоках сотовой структуры получали методом нанесения на их поверхность покрывных суспензий – структурированных псевдоколлоидных систем из тонкодиспергированных Al_2O_3 и ZrO_2 (преобладающие размеры частиц 1-2 и 4-5 мкм, соответственно) и соединений–предшественников оксидных композитов, формирующихся при последующей термообработке. В качестве предшественников использовали тонкодиспергированный (до частиц не более 10 мкм) псевдобемит $AlO(OH)$ как компонент дисперсной фазы и нитраты алюминия $Al(NO_3)_3$ и цирконила $ZrO(NO_3)_2$ в виде водных растворов как компоненты дисперсионной среды. Регулирование pH проводили, в случае необходимости, введением азотной кислоты и/или аммиака, плотности суспензии – разбавлением водой.

Приготовление покрывных суспензий проводили с использованием приемов механохимического синтеза, включающего:

- активацию твердых тел – исходных компонентов дисперсной фазы посредством механического диспергирования (шаровой, вибропомол);
- проведение в условиях помолы «растворения-осаждения» компонентов дисперсной фазы в виде наноразмерных частиц в дисперсионной среде при изменении ее состава, pH.

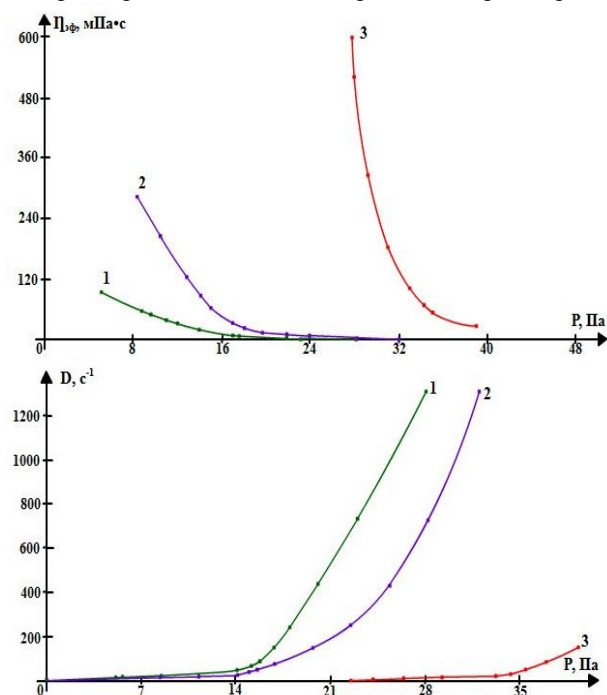


Рисунок 1 – Реологические кривые для суспензии состава $Al_2O_3:ZrO_2$ (из нитрата цирконила)=70:30 и с плотностью $\rho=1,24$ г/см³ в зависимости от pH:
1 – 1,35; 2 – 1,9; 3 – 3,75

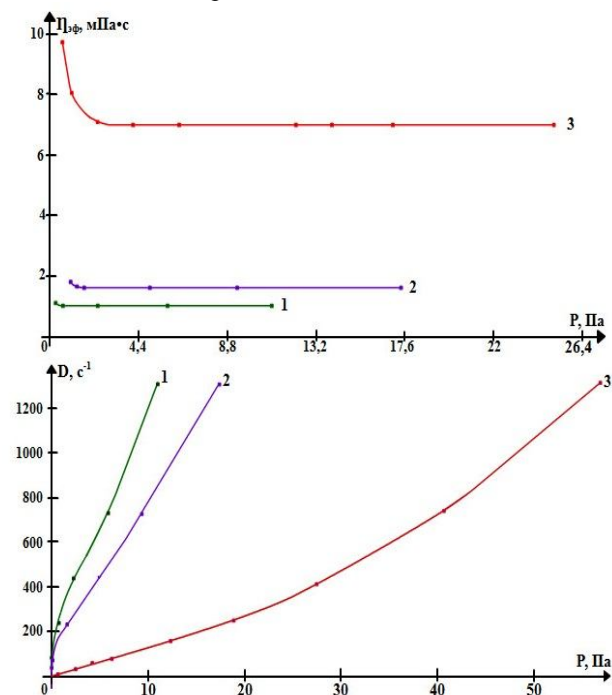


Рисунок 2 – Реологические кривые для суспензии состава $Al_2O_3:ZrO_2$ (из нитрата цирконила)=70:30 и с pH=3,0 в зависимости от плотности ρ , г/см³:
1 – 1,01; 2 – 1,03; 3 – 1,07

Для обоснования условий синтеза покрывных суспензий важным является определение их реологических характеристик во взаимосвязи с составами дисперсной фазы и дисперсионной среды, суммарными показателями которых являются рН и плотность суспензии (ρ , г/см³). Покрывные суспензии характеризовались реологическими кривыми, представляющими собой зависимости значений эффективной вязкости ($\eta_{эф}$, мПа·с) и скорости сдвига (D , с⁻¹) от прилагаемых нагрузок (P , Па), определяемых с использованием прибора РЕОТЕСТ.

При центрифугировании (600 об/мин) пропитанных пластин и блоков слои суспензии на их поверхности испытывают воздействие нагрузок, близких к 20 Па. Значения же эффективной вязкости, являющиеся приемлемыми для покрывных суспензий, наносимых на такие носители, зависят от содержания твердой фазы, плотности и рН суспензии конкретного состава.

Показано, что изменение рН суспензий составов Al₂O₃:ZrO₂=70:30 и 50:50 (% масс.) от 7,1 до 1,35 и от 3,95 до 1,9, соответственно, при прочих равных условиях приводит к снижению тиксотропности структурированной системы, уменьшению минимальной $\eta_{эф}$ и росту D (рисунок 1 – на примере суспензии Al₂O₃:ZrO₂=70:30).

Снижение плотности суспензии от 1,07 до 1,01 г/см³ при прочих равных условиях приводит к уменьшению значений $\eta_{эф}$, увеличению D при сохранении вида реологических кривых (рисунок 2 – на примере суспензии Al₂O₃:ZrO₂=70:30).

Увеличение содержания дисперсной фазы в суспензии за счет замены части нитрата цирконила на тонкодисперсный ZrO₂ (преобладающий размер частиц – 4-5 мкм) снижает тиксотропность структурированной системы.

Изменение соотношения Al₂O₃:ZrO₂ от 70:30 до 50:50 приводит в общем случае к повышению структурированности системы в области рН=2-3, а именно: уменьшение тиксотропности суспензии наблюдается при более низких значениях рН. Одновременно для суспензий с 50 % ZrO₂ характерны значительно более высокие абсолютные значения $\eta_{эф}$. Так, для суспензии Al₂O₃:ZrO₂ = 50:50, полученной с введением оксида циркония из ZrO₂ и ZrO(NO₃)₂ в равных долях, при рН=1,25-1,9 значение $\eta_{эф}$, соответствующее предельной разрушенности суспензии, около 20 мПа·с, а для рН=2,1-2,2-2,3 эффективная вязкость не менее 100 мПа·с и скорость сдвига далека от состояния разрушенности.

Исследование стабильности свойств покрывных Al₂O₃:ZrO₂ -суспензий с рН<3,0 во времени показало постепенное уменьшение их кислотности – повышение рН на 1-2 единицы за 5-7 суток, сопровождающееся соответствующим изменением реологических характеристик – повышением тиксотропности. Это наблюдение, вероятно, связано с медленной реакцией поверхностных групп щелочного характера на высокодисперсных частицах Al₂O₃, а после достижения определенных значений рН – с началом осаждения гидроксида циркония (рН>2,0-2,5) и/или гидроксида алюминия (рН>3,0-3,5) из нитратов цирконила и/или алюминия при их присутствии в дисперсионной среде.

Таблица 1 – Формирование оксидного покрытия на оксидированных металлических пластинах в зависимости от свойств покрывных суспензий

Суспензия, состав	ρ , г/см ³	рН	Оксидное покрытие		Характеристика покрытия	Прочность П _{ист.} , % масс.
			кол-во нанесений	% масс. от носителя		
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =70:30 /из ZrO(NO ₃) ₂ /	1,16	1,35	2	5,1	Ровное, незн.осып.	65
	1,20	2,8	7	15,0	Ровное, незн.осып	56
	1,03	3,0	12	14,7	Ровное, осыпается	44
	1,17	7,1	1	3,9	Сильно осыпается	низкая
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =70:30 /из ZrO ₂ /	1,18	2,1	2	11,6	Ровное, не осыпается	80
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =50:50 /ZrO ₂ :ZrO(NO ₃) ₂ =1:1/	1,36	1,9	3	18,2	Ровное, не осыпается	-
	1,25	3,0	5	19,8	Ровное, осыпается	-
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =50:50 /ZrO ₂ :ZrO(NO ₃) ₂ =1:1/ /с добавл. Al(NO ₃) ₃ /	1,28	2,2	5	17,6	Ровное,не осып,мажет	81
	1,30	3,2	4	13,2	Ровное,незнач.осып.	78
	1,32	3,95	4	12,3	Ровное,незнач.осып.	71

Полученные результаты показывают перспективность синтеза покрывных суспензий на основе Al₂O₃:ZrO₂=(70-50):(30-50) - композиций при рН около 2, обеспечивающем их текучесть в условиях центрифугирования 600 об/мин. В таблице 1 приведены результаты определения максимально допустимой плотности, позволяющей формировать покрытие заданной толщины при меньшей кратности нанесения «пропитка-снятие излишков центрифугированием-дегидратация».

Для оценки структурно-прочностных свойств оксидных композитов, формирующихся из покрывных суспензий (таблица 2), пробы последних были высушены при комнатных условиях до влажности 48-50 % масс., после чего сформованы в грануляторных досках (диаметр отверстий 3 мм) и после провяливания термообработаны: (100-120) °С – 4 часа, (290-310) °С – 4 часа и (630-650) °С – 4 часа. Для полученных гранулированных оксидных композитов определены: суммарный объем пор V_{Σ} , см³/г (как разность обратных величин кажущейся и истинной плотностей); порометрический объем $V_{пор}$, см³/г и преобладающий радиус

мезопор $r_{\text{экв}}$, нм (методом ртутной порометрии); объем пор с радиусами менее 3,1 нм $V_{<3,1 \text{ нм}}$, см³/г (как разность $V_{\Sigma} - V_{\text{пор}}$); объем макропор с радиусами более 100 нм $V_{>100 \text{ нм}}$, см³/г; площадь удельной поверхности пор $S_{\text{уд}}$, м²/г (по низкотемпературной десорбции аргона); механическая прочность на раздавливание P_{\square} , МПа (по торцу, на приборе МП-2); прочность оксидных композитов в виде тонкослойных покрытий (таблица 1) оценивалась по показателю прочности на истирание $\Pi_{\text{ист}}$, % масс. (по массовой доле слоя, оставшегося уцелевшим после истирания песком в контейнере при встряхивании).

Таблица 2 – Структурно-прочностные характеристики образцов оксидных алюмоциркониевых композитов, полученных из покрывных суспензий

Покрывная суспензия	рН	V_{Σ}	$V_{\text{пор}}$	$V_{<3,1}$	$V_{>100}$	$r_{\text{экв}}$, нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	P_{\square} , МПа
		см ³ /г						
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =70:30 («С1») /из ZrO(NO ₃) ₂ /	3,0	0,24	0,20	0,04	0,02	4,6-10	177	12
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =70:30 («С2») /из ZrO ₂ /	2,1	0,47	0,35	0,12	0,03	6,6-16	160	-
	3,4	0,45	0,37	0,08	0,04	6,4-16	159	16
Al ₂ O ₃ :ZrO ₂ =50:50 («С3») /ZrO ₂ :ZrO(NO ₃) ₂ =1:1/	1,9	0,33	0,29	0,04	-	-	114	18

Полученные оксидные композиты являются мезопористыми с незначительным объемом макропор и площадью удельной поверхности 159-170 м²/г для Al₂O₃:ZrO₂=70:30 и 114 м²/г для Al₂O₃:ZrO₂=50:50. Повышение содержания ZrO₂ приводит к укрупнению мезопор.

С использованием синтезированных покрывных суспензий изготовлены образцы блоков сотовой структуры с покрытием различной толщины в 10, 20 и 30 мкм для последующего исследования их как катализаторов окисления водорода и оксида углерода, а также в качестве носителей для палладиевых катализаторов рекомбинации водорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В СОСТАВЕ ФОТОЭЛЕКТРОДА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Сиротов В.В.

СПбГУ Химический факультет, кафедра химии твёрдого тела?

Петергоф, Университетский проспект, д.26

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Артемьев Ю.М.

В начале 70-х годов учёными из Японии было предложено получать водород – топливо будущего – посредством фотоэлектрохимических элементов, включающих фотоанод на основе диоксида титана [1]. Идея достаточно быстро была подхвачена другими странами и вскоре она получила широкое распространение и популярность весьма большую даже на сегодняшний день [2].

Сейчас фотокатализ с использованием наноразмерных порошков полупроводникового диоксида титана находит практическое применение для очистки воды и воздуха от разных загрязнений, получения водорода каталитическим разложением воды, в разработке эффективных фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в электрическую [3]. Диоксид титана обладает значительной фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности, поэтому существует интерес к созданию фотоэлектродов на основе титана и его диоксида для фотокатализа.

Целью работы является оценка возможности создания фотоэлектрода с субмикронным слоем диоксида титана на медной подложке и изучение его поведения в растворах при освещении светом различных диапазонов, выделенных посредством стеклянных светофильтров из стандартного набора.

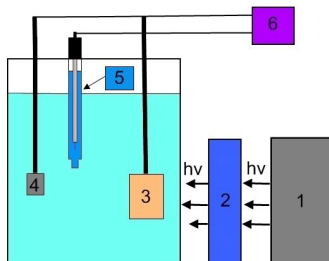


Рис. 1. Фотоэлектрохимическая ячейка (ФЭЯ): источник излучения ОИ-18 ЛОМО с ртутной лампой ДРК-120; 2- кювета с водой; 3- исследуемый электрод; 4 – платиновый электрод; 5 – хлорсеребряный электрод сравнения; 6 – вольтметр.

На первом этапе необходимо было правильно подготовить подложку электрода (поверхность, на которую наносился субмикронный слой диоксида титана), а именно очистить её от оксидов меди и максимально избавить поверхность от неровностей и других макрокопических дефектов. Для этого была

выбрана пластина электрохимической рафинированной меди и из неё сформированы электроды (20x20мм). В дальнейшем проводилась многоэтапная очистка поверхности меди от оксидов и прочих загрязнений посредством механического воздействия (полировка пастой ГОИ), но в силу грубости метода полноценные результаты не были достигнуты (при рассмотрении под оптическим микроскопом поверхность имела достаточно большие царапины). Тогда был применён метод химической полировки 67% раствором азотной кислоты. Образцы погружались в раствор до тех пор, пока не исчезала большая часть дефектов на поверхности пластины.

Электрод с подготовленной таким образом поверхностью меди был включён в состав фотоэлектрохимической ячейки (ФЭЯ) (рис. 1) для получения сравнительных данных при различных условиях (освещение подложки светом, погружённой в KCl, без применения какого-либо рода светофильтров; освещение подложки в растворе KCl с применением водного светофильтра; разделение схемы на 2 полуячейки, с растворами серной кислоты и ацетата натрия соответственно, причём подложка погружена в последний, и проведено её освещение через водный светофильтр; последний опыт проведён в идентичных условиях, за исключением того, что в качестве электролита в обеих полуячейках использовался KCl). Было выяснено, что под воздействием полного света ртутной лампы ДРК-120, или пропущенного через водяной фильтр, появляется незначительный потенциал на электроде. Его величина уменьшалась во времени и исчезала совсем после 3 циклов включения-выключения света. Возникновение фотоиндуцированного потенциала объясняется наличием светочувствительного медь-оксидного слоя, который подвержен фотокоррозии [4].

Далее следовал этап по созданию электродов, покрытых металлическим титаном и диоксидом титана соответственно. Предполагалось получить слой диоксида титана двумя путями: прямым - из диоксида титана, методом лазерной абляции, (электрод облучался XeCl эксимерным лазером, сфокусированным на мишени под углом 45°, поток плазмы направлялся на подложку, где и происходило формирование пленки), и через окисление металлического слоя титана, напыленного в вакуумной камере. Нанесение было успешно осуществлено по тому и другому пути. Получены микроснимки образцов на электронном микроскопе Zeiss EVO-40 EP при трёх доступных разрешениях (будут представлены в докладе). Из снимков следует, что слои в обоих случаях не изменяют рельеф исходной поверхности, т.е. они достаточно тонкие. Металлическое покрытие через несколько суток после нанесения стало отслаиваться (видимо в результате взаимодействия с естественным медь-оксидным слоем). Поэтому далее в тестовых экспериментах участвовал электрод с титан-оксидным слоем, полученным прямым путём. В этих экспериментах нас интересовало, будет ли вообще развиваться фотоиндуцированный потенциал, насколько он будет стабилен во времени и, как его величина будет зависеть от диапазона используемого света. В зависимости от цели эксперимента кювета, наполненная бидистиллированной водой (водяной фильтр) могла применяться или нет. Стекловолоконные светофильтры всегда опускались в эту кювету, т.е. отрезался соответствующий стеклянному светофильтру диапазон света и существенная часть ИК излучения, поглощённая 10 см слоем воды.

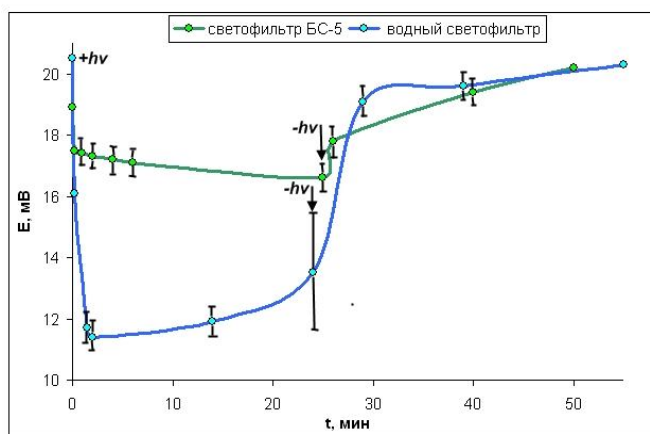


Рис. 2. Зависимость потенциала электрода, покрытого титаноксидным слоем от времени освещения с применением указанных светофильтров.

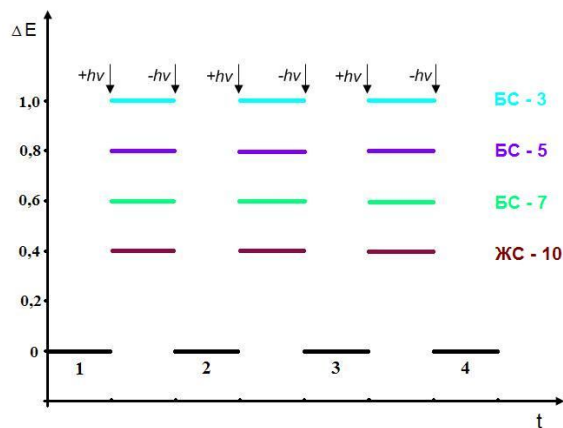


Рис. 3. Изменение потенциала электрода, покрытого диоксидом титана, при включении-выключении света разных диапазонов, выделенных соответствующими светофильтрами.

Потенциал электрода с титан-оксидным покрытием быстро развивался после включения света был стабилен во времени в течение десятков минут (но сильно зависел от интенсивности перемешивания), воспроизводимо возвращался к соответствующим значениям при многократных циклах «включение-выключение» во всех исследованных диапазонах (рис. 2, 3). Наименьший эффект наблюдался в случае применения светофильтра ЖС-10, который практически не пропускает свет с длиной волны меньше 400-420 нм. Наибольший эффект регистрировался при облучении светом, прошедшим только через водяной фильтр (рис. 2). Таким образом, фотоиндуцированный потенциал наблюдался на электроде в области оптического поглощения диоксида титана.

Выводы:

- отработаны методики по подготовке поверхности медных пластин для нанесения субмикронных

покрытий методами ЛА.

- изучены способы и особенности нанесения диоксида титана на металлическую медь.
- медный электрод с титан-оксидным покрытием, произведённым методом лазерной абляции, по сравнению с медным электродом с естественным слоем оксидов меди воспроизводимо реагировал на многократные включения-выключения света, выделенных стеклянными светофильтрами диапазонов и не дезактивировался при длительных экспозициях.

Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь в работе к.физ.-мат. н., ст.н.с. кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения **Евгению Николаевичу Борисову**.

Список литературы

1. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 1972, Vol. 238, pp. 37-38
2. Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R., Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties, International Journal of Hydrogen Energy 2007, Vol. 32, pp. 2609 – 2629
3. Fujishima, A., Rao, Tata N., Tryk, Donald A., Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2000, Vol. 1, pp. 1–21.
4. Плесков Ю.В., Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии, М.: Химия, 1990. 176 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ POR AL₂O₃ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИИ

Е.Н. Соколова, О.С. Петенко

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»
Санкт-Петербург ул. Профессора Попова д.5
Руководитель: профессор, д.т.н. Лучинин В.В.

В последнее время в связи с бурным развитием наук о жизни особую актуальность приобрело использование биологически-активных компонентов для создания функциональных материалов и устройств нового поколения. Имобилизация, т.е. закрепление белков на неподвижной матрице, сегодня широко используется в науке и технологии для формирования высокочувствительных биологических сенсоров и промышленных катализаторов. Для процесса имобилизации белка используют мембраны пористого оксида алюминия.

Миниатюризация аналитических систем обеспечивает как повышение чувствительности анализа по количеству вещества за счет сокращения объема пробы, так и резкое повышение скорости анализа. При этом микро- и нанотехнологии позволяют реализовывать автоматическое регулирование в микромасштабе прохождения стадий аналитического процесса в интегрированных функциональных модулях аналитических микросистем.

Микрофлюидные устройства применяются в военных технологиях, для генетического анализа, клинической диагностики (иммунный анализ, анализ белков и т.д.), для манипуляции частицами, вирусами или бактериями.

Микрофильтрация – это мембранный процесс, в наибольшей степени близкий к обычной фильтрации. Размеры пор микрофильтрационных мембран варьируют от 10 до 0,05 мкм, что позволяет использовать процесс для отделения частиц суспензий и эмульсий. Качество разделения суспензий определяется пористой структурой фильтрующего материала и дисперсионной характеристикой взвеси. Производительность фильтрационной системы зависит от пористости, т.е. доли площади сечения пор к общей площади мембранного фильтра. С этой точки зрения наиболее производительными являются мембраны с более высокой пористостью и наименьшим разбросом размера пор.

Мембраны АОА обладают меньшим разбросом диаметра пор по сравнению с трековыми и полимерными мембранами. Мембраны пористого оксида алюминия обладают высокой проницаемостью и степенью однородности каналов по размерам, что обеспечивает высокую эффективность ферментативного катализа за счет экспозиции белка на поверхности поры.

Таким образом, целью данной работы является изучение физико-топологических принципов создания полупроницаемых мембран АОА для анализа популяций белков и для молекулярного распознавания.

Для создания пористых материалов, структурированных на микро- или наноуровнях, используют электрохимическое травление. Данная технология обладает рядом важных достоинств: низкой себестоимостью, низкой время- и ресурсозатратностью, совместимостью с кремниевой технологией интегральных микросхем. В основе эффекта порообразования и последующего роста пор лежит равновесие между одновременно протекающими на дне пор электрохимическими процессами локального нарастания и растворения оксида алюминия. Формирование пористого оксида происходит в водных растворах H₂SO₄, (COOH)₂, H₃PO₄ и некоторых других органических и минеральных кислот.

Применяя данный метод, в работе были получены высокоупорядоченные слои пористого анодного оксида алюминия с диаметром пор до 300 нм. Благодаря своим уникальным особенностям пористый оксид алюминия (с нанометровыми порами) может быть использован в качестве датчиков газов, химических, буферных слоёв для эпитаксии, светоизлучающих структур, толстых диэлектрических слоёв, затрагивая, таким образом, многие области электронной промышленности. Однако, такие структуры не подходят для биологических целей. Так как размер молекул составляет несколько микрометров.

В связи с этим для формирования пористого анодного оксида алюминия с размерами пор порядка микрометров, в работе применяются различные искусственные методы модификации его поверхности.

Для формирования мембран в качестве подложек использовалась алюминиевая фольга различной толщины: 40 и 100 мкм. На первом этапе производилось полировка, так как шероховатость поверхности достигала нескольких микрон. В работе применялись два вида полировки: химическая и электрохимическая. В обоих случаях алюминиевая фольга подвергалась воздействию электролита на основе 20% фосфорной кислоты при температуре 40-50 °С. Однако при электрохимической полировке применялось также и высокое напряжение (до 180 В).

На втором этапе проводилось пресруктурирование поверхности различными методами. Суть каждого из методов заключается в предварительном создании массива точек на поверхности оксида алюминия.

Первый метод, используемый в работе, - это химическое пресруктурирование, которое заключается в циклическом применении этапов «анодирование – расширение пор» (до 5 этапов). Этап расширения пор часто выполняется после этапа анодирования алюминия, погружая его в 5%-ый раствор фосфорной кислоты на 3-5 мин. Цель расширения пор – это устранение любого остающегося барьерного слоя (оксида алюминия) в интерфейсе алюминий/кремний, так же как удалять ионы примеси, оставленных от процесса анодирования. Этап расширения пор удаляет тонкий слой оксида алюминия, таким образом, до некоторой степени расширяя поры.

В результате применения данного метода были получены слои Al_2O_3 с порами до 150-200 нм (рис. 1).

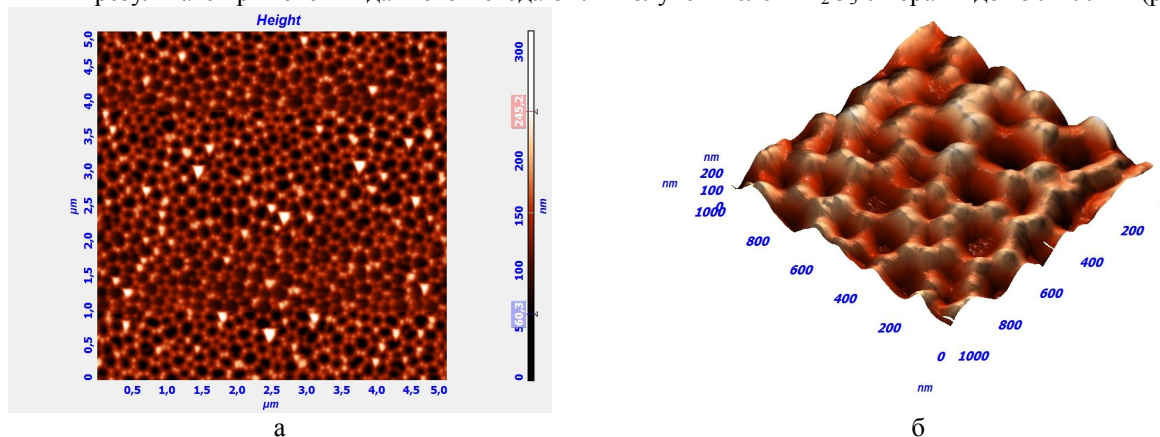


Рис. 1. АСМ изображения пор- Al_2O_3 , полученного с помощью химического пресруктурирования

Однако полученные структуры не могут быть использованы в целях микробиологии. Поэтому был использован следующий метод – создание искусственного массива точек с помощью механического воздействия на образец. В качестве предмета воздействия была использована специальная игла, а само воздействие производилось технологом-оператором вручную. В результате этого метода были получены неоднородные слои оксида алюминия с большим разбросом по диаметру пор от 10 до 100 мкм. Однако отработка технологии этого метода продолжается.

Следующий метод, используемый в работе, – применение электронного пучка. Данный метод позволяет получить сквозные поры различного диаметра и на различную глубину. Но так как он является достаточно дорогостоящим, то его использование заключается только в создании массива точек на глубину 10 мкм. Результаты применения данного метода представлены на рис.2. В работе был проведен анализ влияния способа полировки на качество поверхности. Результаты, представленные на рис.2, показывают, что электрохимическим способом полировки достигается лучший результат, в отличие от химического.

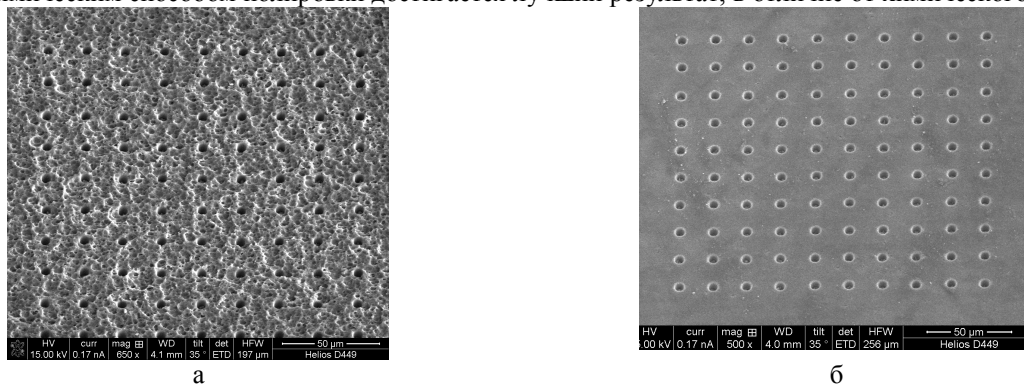


Рис.2. Массив микроразмерных ямок пор- Al_2O_3 , полученный с помощью электронного пучка после а) химической и б) электрохимической полировки

Весьма интересным является метод создания искусственного микрорельефа сканирующим зондовым микроскопом. При помощи зонда с определенным периодом в алюминии формируют массив микроразмерных ямок. Использование этого метода позволяет создать упорядоченные слои пористого анодного оксида алюминия с микроразмерами.

Также авторами разрабатывается метод, основанный на применении фотолитографии. Данный метод позволит получать слои пористого оксида алюминия с различными размерами пор.

Далее, на третьем этапе, производилось анодное окисление «обработанной» области. Электрохимическое травление проводилось в электролите на основе фосфорной кислоты, при напряжении 180 В и температуре 6-8 °С. Выяснено, что вследствие растворяющего действия электролитов, на вогнутых участках алюминия локализуется процесс зарождения пор, благодаря так называемому «кратеру», в то время как на гладких и выпуклых участках поверхности происходит рост оксида.

В результате работы были изучены и использованы различные методы реструктурирования поверхности для формирования мембран на основе пор- Al₂O₃. Исследование топологии поверхности проводилось методами атомно-силовой, растровой электронной и оптической микроскопиями. Показано, что полировку поверхности алюминиевой фольги эффективнее проводить электрохимическими методами. Изучен процесс зарождения микрометровых пор и установлено, что полученные образцы обладают пористой структурой с размерами пор до нескольких микрометров.

Ge-СОДЕРЖАЩИЕ АТРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ВЫСОКООТРИЦАТЕЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ У АТОМА ГЕРМАНИЯ.

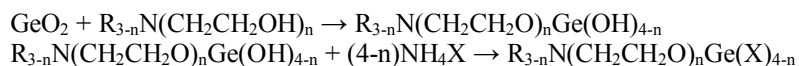
Самохин Г.С.

Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов ИХС РАН
Научные руководители: академик М.Г.Воронков, к.х.н. Д.В.Вражнов.

Наши исследования посвящены химии гетероциклических внутрикомплексных соединений пентакоординированного германия – герматранам, квази- и гипогерматранам X_{4-n}Ge(OCH₂CH₂)_nNR_{3-n} n=1-3, R=H, Me. Эти соединения обладают комплексом необычных физических и химических свойств, а также своеобразной биологической активностью. Основные особенности этих соединений обусловлены наличием в них внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия N→Ge.

В основе синтеза 1-замещенных герматранов (n=3) лежит открытая М.Г.Воронковым оригинальная реакция взаимодействия солей аммония с герматранолом. Эта реакция была распространена нами на получение квази- (n=2) и гипогерматранов (n=1), последние были получены впервые.

Синтез соединений проводился в два этапа в соответствии с показанной схемой.

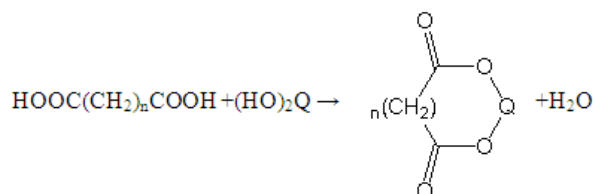
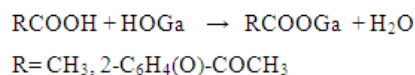
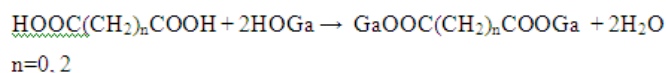


n= 1-3; R= H, Me; X= Cl, Br, I, F, ClO₄, CNS и др.

Вначале формировался атрановый остов, а затем, синтезировались целевые замещенные атрановые производные германия с высокоэлектроотрицательным заместителем у атома германия.

Этим новым методом нами было получено около 50 атрановых соединений из которых около 30 получены впервые.

Герматрановые производные биологически активных карбоновых кислот были получены взаимодействием 1-герматранола и 1,1-квазигерматрандиола с уксусной, щавелевой, янтарной и ацетилсалициловой кислотами.



HOGa – герматранол

(HO)₂Q – квазигерматрандиол

Ga= N(CH₂CH₂O)₃Ge-

Q= HN(CH₂CH₂O)₂Ge

Состав синтезированных соединений установлен методом элементного микроанализа, а структура

подтверждена методом ИК-спектроскопии.

В ИК спектрах синтезированных вышеприведенных германиевых производных карбоновых кислот присутствуют полосы валентных колебаний эндоциклических связей Ge-O в области 610-660 см⁻¹ ($\nu_{as} \text{Ge-O}$) и 530-560 см⁻¹ ($\nu_s \text{Ge-O}$); карбоксильная группа при 1560-1600 см⁻¹ (производные одноосновных кислот) и 1640-1700 (производные двухосновных кислот).

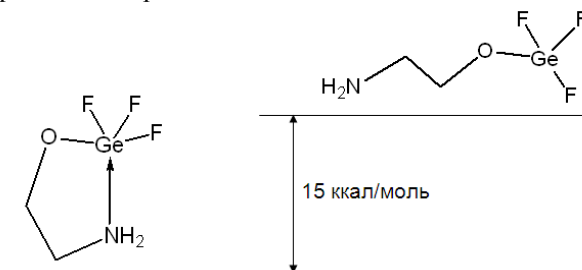
Биологическая активность синтезированных нами атрановых производных германия была изучена на микроорганизмах (грибы и бактерии) *Alternaria alternata*, *Trichoderma viridae* и *Bacillus mucilaginosus*.

С целью изучения электронного строения атрановых соединений германия с тремя, двумя и одним циклом, а также выяснения причин определяющих длину трансанулярной связи нами был проведен квантово-химический расчет молекул 1-фторгерматрана, 1,1-дифторквазигерматрана и 1,1,1-трифтор-2-окси-5-аза-1-гермациклопентана. Кроме того был проведен для сравнения расчет соединений в которых все атомы F замещались на атомы водорода.

Полученные данные, приведенные в таблице, свидетельствуют, что увеличение числа

Соединения	Длина координационной связи N→Ge, Å	Длина координационной связи N→Ge, Å	Соединения
FGe(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	2.329	2.415	HGe(OCH ₂ CH ₂) ₃ N
F ₂ Ge(OCH ₂ CH ₂) ₂ NH	2.28	2.693	H ₂ Ge(OCH ₂ CH ₂) ₂ NH
F ₃ Ge(OCH ₂ CH ₂)NH ₂	2.21	2.959	H ₃ Ge(OCH ₂ CH ₂)NH ₂

высокоотрицательных атомов F (соответственно уменьшение числа атомов кислорода) у атома германия существенно сокращают длину координационной связи N→Ge. Это объясняется повышением суммарной электроотрицательности атомов, обрамляющих атом Ge. В тоже время происходит значительное ослабление координационной связи при переходе от 1-гидрогерматрана к моноциклическому соединению с тремя атомами водорода, поскольку происходит замещение электроотрицательного кислорода на водород.



Связь Ge-N в молекуле 1,1,1-трифтор-2-окси-5-аза-1-гермациклопентана близка к ковалентной и эту молекулу можно рассматривать как гетероциклическую. «Исключение» этой связи путем поворота фрагмента NH₂ вокруг связи C-C приводит к нециклическому конформеру этой молекулы, которому также принадлежит минимум на поверхности потенциальной энергии, лежащий однако выше циклической формы на 15 ккал/моль. Эту энергию можно рассматривать как энергию трансанулярной связи.

КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ПРОЦЕССОРОВ ЭНЕРГОСИСТЕМ

Смирнов А.А.

СПб ГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26

эл. почта: sandrey20101986@rambler.ru

Научный руководитель: Власов Е.В.

Энергосистемы на базе твердооксидных топливных элементов (SOFC) представляют собой одно из самых перспективных направлений в развитии водородной энергетики. В таких системах совмещены узел получения водородсодержащего газа и собственно топливный элемент. Для получения топливной смеси проводят каталитическую конверсию природного газа. Энергоотдача таких систем во многом зависит от условий проведения вышеупомянутой реакции газа с водяным паром. Для повышения эффективности работы установок на базе SOFC были применены катализаторы конверсии на основе высокопористого ячеистого носителя. Новые контакты позволили проводить реакцию природного газа с водяным паром при пониженном соотношении окислитель/углеводород без накопления кокса на поверхности.

Наиболее распространенным описанием процесса конверсии метана с водяным паром без учета образования кокса являются суммарные уравнения [1,2]:



Ранее был рассмотрен возможный механизм процесса конверсии метана и получено уравнение скорости реакции [3].

Механизм процесса на основе реакций (1) и (2) не учитывает наличие кокса на поверхности катализатора. Для оценки влияния кокса необходимо включить в рассмотрение маршруты, связанные с образованием и расходом углерода.

Кроме реакций (1) и (2) данный процесс может включать в себя следующие реакции:



Система уравнений (1)-(6) является переопределенной. Для описания процесса достаточно иметь 3 реакции с участием метана, воды, оксида углерода, диоксида углерода, водорода и углерода. С учетом того, что исходная смесь содержала только метан и водяной пар для описания процесса были выбраны реакции (5), (6) и (2).

Для (5) и (6) был принят вид соответствующих уравнений скоростей реакций. Учитывая равенство скоростей в стационарном режиме функционирования катализатора, было получено обобщенное уравнение скорости процесса конверсии метана.

По результатам испытаний катализатора в реакторе проточного типа были определены константы скоростей и наблюдаемые энергии активации, которые составили для (5) – 72080 Дж/моль, для (6) – 82340 Дж/моль, что коррелирует с тепловыми эффектами соответствующих реакций.

После определения констант скорости была выполнена оценка степени заполнения поверхности катализатора углеродом α . Расчет велся при разных температурах и степенях превращения метана в интервале от 0 до равновесного значения.

Для системы в состоянии равновесия зависимости степени превращения метана и доли заполненной углеродом поверхности от температуры имеют вид, представленный на рисунке 1. При увеличении t равновесная степень превращения метана будет возрастать, а равновесное значение α - понижаться.

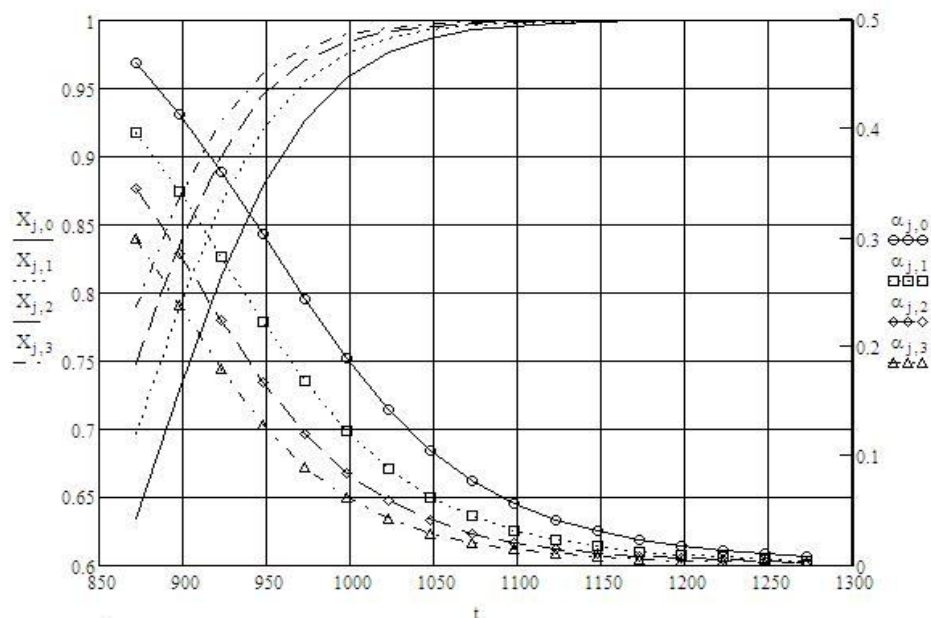


Рисунок 1 - Зависимости равновесной степени превращения метана X и доли заполненной углеродом поверхности α от температуры t , °К. Индексы 0, 1, 2, 3 отвечают значениям отношения водяной пар/углеводород - 2, 2.5, 3, 3.5 соответственно.

В работе рассмотрен механизм процесса конверсии метана на керметном никельсодержащем катализаторе с учетом образования кокса на поверхности. Проанализированы данные по степени заполнения поверхности катализатора углеродом.

Результаты были получены для значений объемной скорости 10000, 6000, 4000, 2000 и 1000 ч⁻¹. Количественно кинетические константы скоростей и энергии активации реакций отличаются для разных

объемных скоростей из-за возможных диффузионных торможений. Качественно зависимости имеют одинаковый характер.

Список литературы

1. Справочник азотчика 2-е изд. перераб. (М.: Химия) 512 с. (1986)
2. В.П. Семенов Производство аммиака (М.: Химия) 368 с. (1985)
3. Хоменко А.А., Апельбаум Л.О. *Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрогенизации окиси углерода на поверхности никеля* Том XII вып. 2. (Кинетика и катализ) с. 423-430 (1971)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ Nd-Fe-B ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ДИСКОВЫХ СИНХРОННЫХ МАШИНАХ

Тимофеев С.С.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Цель работы - исследование магнитных полей, создаваемых постоянными магнитами Nd-Fe-B, предназначенными для использования в индукторе синхронных ВТСП двигателей; исследование вариантов магнитных систем с магнитами Nd-Fe-B.

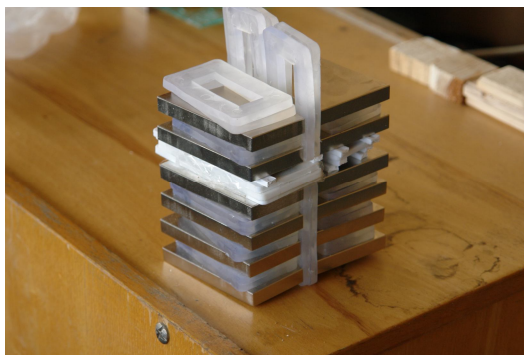


Рисунок 1 - Магниты в упаковке

Таблица 1 – Параметры магнитов Nd-Fe-B

Параметр	Величина
Остаточная индукция B_r , Тл	1.414
Энергетическое произведение $(BH)_{max}$, кДж/м ³	370
Коэрцитивная сила по индукции H_{cV} , кА/м	998
Коэрцитивная сила по намагниченности H_{cJ} , кА/м	1042

В ходе работы над докладом были проведены исследования магнитных свойств редкоземельных магнитов из Nd-Fe-B при их захлаживании до 77К. Изменение магнитной индукции от температуры показывает очевидный максимум в пределах температуры от 300 до 77К относящийся к точке Кюри для данного типа магнитов и показывает, что предпочтительнее применять их не в среде жидкого азота, а в парах азота, при соответствующей системе охлаждения. При сравнении данных типов магнитов с их аналогами, магниты Nd-Fe-B показали лучшие характеристики. В заключении можно отметить, что данный тип магнитов возможно применять при криогенных температурах в синхронных ВТСП машинах дискового типа.

ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИОННОБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Тюрнина З. Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Одним из способов формирования оптических элементов с закономерным распределением показателя преломления является ионообменная обработка оксидных стекол в расплавах неорганических солей. В результате обмена одновалентных катионов стекла на катионы солевого расплава происходит изменение состава, что приводит к изменению показателя преломления. Проведение ионного обмена в постоянном электрическом поле не только увеличивает скорость процесса, но и позволяет получить распределение показателя преломления, которое невозможно получить обычным ионным обменом. Наряду с этой задачей процессы электродиффузии используются для упрочнения и окрашивания стекла, для получения особо чистых щелочных металлов, при формировании сплавов стекол с металлами и полупроводниками.

Цель настоящей работы – определение закономерностей, устанавливающих связь между диффузионной и электролитической подвижностью катионов, напряженностью электрического поля, временем взаимодействия с кинетикой формирования концентрационного распределения катионов, с целью получения новых неорганических материалов с заданными свойствами.

Исследование было выполнено на стекле состава $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ (мол.%). Изотермическая выдержка проводилась в интервале температур $350\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. Время взаимодействия составляло 24, 48 часов, в отсутствие электрического поля и 1-3 часа под действием электрического поля с напряженностью $25\text{--}100\text{ В/см}$.

При проведении свободного ионного обмена, исходное стекло $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ помещалось в кварцевый тигель, и выдерживалось при заданной температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ 48 часов.

Данные по распределению интенсивностей характеристического рентгеновского излучения без наложения электрического поля, полученные с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализатора САМЕВАХ, позволяют получить концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в натриевосиликатном стекле (рис.1), и рассчитать коэффициент взаимодиффузии по уравнению Больцмана –

$$\text{Матано } \tilde{D}(C) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^C x dC \quad (\text{рис.2}) \quad \text{либо по уравнению Нернста-Планка } \tilde{D}_{12} = \frac{D_1^* D_2^*}{D_1^* N_1 + D_2^* N_2} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{13}}{\partial \ln N_1} \right],$$

где D^* – коэффициент самодиффузии; N – молярная концентрация; $\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{13}}{\partial \ln N_1} \right]$ – термодинамический

множитель. Как видно на рис. 2 значения коэффициентов гетеродиффузии Ag^+ , K^+ и Rb^+ в натриевосиликатном стекле, взятые из литературы, хорошо согласуются с полученными экспериментальными зависимостями $\lg D$, рассчитанными в настоящей работе.

Анализ литературных данных показывает, что коэффициенты гетеродиффузии катионов Ag^+ , K^+ и Rb^+ в натриевосиликатных стеклах в зависимости от состава и температуры различаются на 3 – 4 порядка величины. Коэффициенты взаимной диффузии, характеризующие кинетику формирования диффузионной зоны при взаимодействии стекла $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ с расплавами нитратов серебра, калия и рубидия резко уменьшаются в ряду $\tilde{D}_{\text{NaAg}} > \tilde{D}_{\text{NaK}} > \tilde{D}_{\text{NaRb}}$ (рис.2).

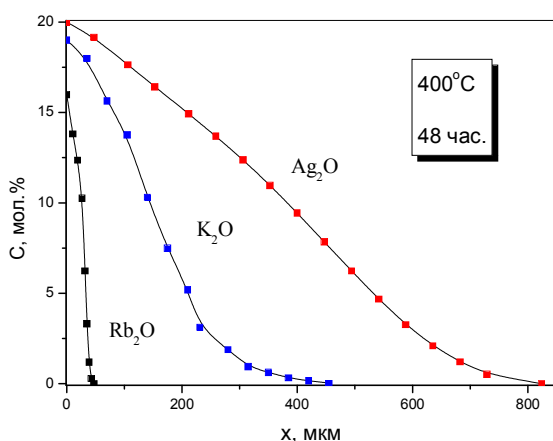


Рис. 1. Концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в натриевосиликатном стекле, без наложения электрического поля.

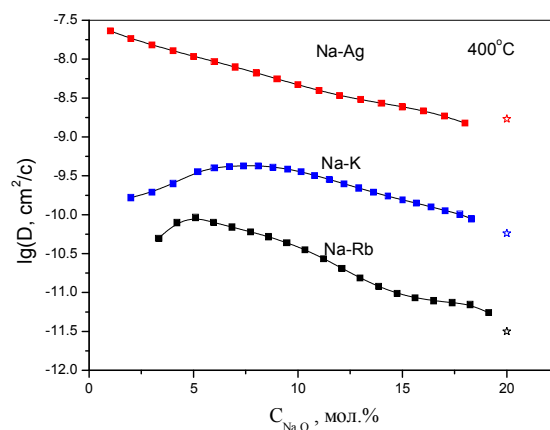


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от концентрации Na_2O .

Эксперименты по электродиффузии проводились следующим образом, к полированным пластинкам исходного стекла толщиной 3 мм приклеивались кварцевые трубки внутренним диаметром 6 мм, заполненные нитратами натрия (катод), калия, рубидия и серебра (анод). Ячейка помещалась в печь, и при достижении заданной температуры на платиновые электроды подавалось стабилизированное напряжение. В процессе изотермической выдержки регистрировалась зависимость силы тока от времени.

Распределение концентрации оксидов серебра, калия и рубидия в анодной области образцов стекол (рис. 3), определенное с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализатора, описывается

$$\text{уравнением: } C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x - \mu Et}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad \text{Величина электролитической подвижности } \mu \text{ рассчитывалась по}$$

уравнению $\mu = \frac{x^*}{Et}$, где x^* – координата, отвечающая концентрации $\frac{C_0}{2}$ (рис.4). Значения μ в пределах погрешности эксперимента не зависят от напряженности приложенного электрического поля и времени взаимодействия.

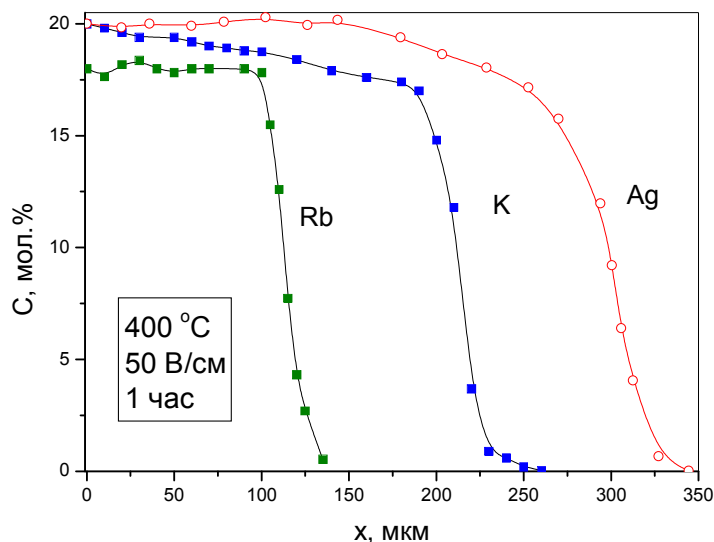


Рис. 3. Концентрационное распределение Ag^+ , K^+ и Rb^+ в натриевосиликатном стекле, под действие электрического поля.

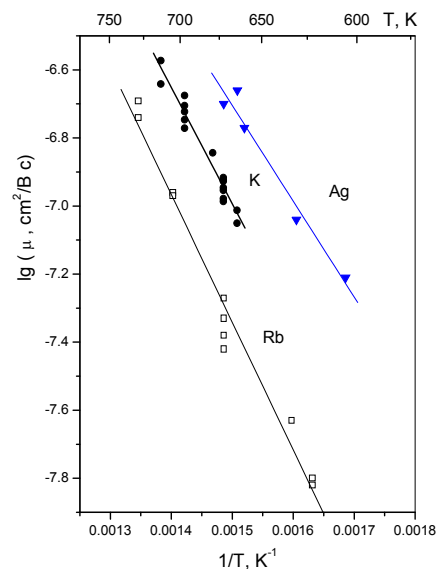


Рис. 4. Температурная зависимость электролитической подвижности различных катионов в стекле $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Большинство современных моделей описания диффузии в электрическом поле базируются на фундаментальном уравнении Нернста – Эйнштейна $\mu = D \frac{ze}{fkT}$, которое связывает коэффициент диффузии D и электролитическую подвижность иона. Сопоставление экспериментальных значений $\mu_{\text{экс}}$ с величинами $\mu_{\text{рас}}$, вычисленными из данных определения коэффициентов гетеро- и взаимодиффузии показало их полное несоответствие: $\mu_{\text{экс}} \gg \mu_{\text{рас}}$. Таким образом, совершенно очевидно, что уравнение Нернста - Эйнштейна не пригодно для описания процессов диффузии в электрическом поле, приводящих к большим изменениям состава диффузионной зоны.

Сопоставление концентрационных профилей (рис.1, 2) свидетельствует о том, что присутствие электрического поля резко увеличивает протяженность диффузионной зоны в исследуемых стеклах, и изменяет характер концентрационного распределения.

Заключение

Методом рентгеноспектрального микроанализа определено концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в стекле $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$ после взаимодействия с расплавом AgNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля. Рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии и значения электролитической подвижности. Установлено, что уравнение Нернста-Эйнштейна, связывающее электролитическую подвижность с коэффициентом взаимодиффузии не пригодно для анализа взаимодействий, приводящих к большим изменениям химического состава.

ДИФфуЗИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ БОРИДНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Тюрнина Н.Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Современный уровень технологических процессов, при которых применяются высокие температуры и давление, особо агрессивные среды, высокие скорости газовых и жидкостных потоков, воздействие электромагнитных полей, требует создания конструкционных материалов, пригодных для работы в экстремальных условиях. Лучшие из известных металлических сплавов не всегда удовлетворяют запросам производства с точки зрения химической устойчивости в агрессивных средах. Принципиальным решением вопроса об эксплуатационной надежности конструкционных материалов является создание защитных покрытий в процессе химико-термической обработки (ХТО). Метод ХТО, состоящий, в данном случае, в диффузионном насыщении поверхностного слоя бором при высокотемпературной выдержке в соответствующих жидких средах, является одним из наиболее эффективных и универсальных процессов обработки металлов и сплавов, который проводят с целью повышения поверхностной твердости, износостойкости и коррозионной стойкости. Известно, что при борировании титана его твердость возрастает с 200-240 кг/мм² до 1700-2200 кг/мм².

Имеющиеся в литературе сведения по вопросам кинетики и механизма диффузионных процессов на границе раздела фаз, сопровождаемых одновременным протеканием гетерогенных химических реакций, до сих

пор остаются наименее изученными как по наличию экспериментального материала, так и по уровню теоретического осмысления.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса диффузионного формирования, состава и структуры боридных фаз на поверхности титана.

Исследования проводилось на образцах титана различной кристаллической модификации (β и α). В качестве насыщающих смесей использовались расплавы тетрабората натрия содержащие добавки карбида бора, алюминия, аморфного бора и активатора (в данном случае KBF_4) следующего состава (вес.%): (1) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{B}_4\text{C}$; (2) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{Al}$; (3) $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{B} + 15\text{NaCl}$; (4) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{B}$; (5) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{B}_4\text{C} + \text{KBF}_4$; (6) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{Al} + \text{KBF}_4$; (7) $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{B} + 15\text{NaCl} + \text{KBF}_4$; (8) $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{B} + \text{KBF}_4$.

Химико-термическая обработка проводилась в воздушной атмосфере при температуре 1000°C . Продолжительность изотермической выдержки составляла 7 и 20 часов. По окончании процесса борирования образцы титана извлекали из расплава, и после охлаждения на воздухе отмывали от остатков расплава в кипящей воде.

Определение размеров и структуры диффузионной зоны проводилось на отшлифованных и полированных торцевых поверхностях образцов на металлографическом микроскопе МИМ-9. Химический состав определялся с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора САМЕВАХ. Установление зависимости фазового состава на различных расстояниях от поверхности осуществлялось методом последовательного шлифования и съемки рентгенограмм на дифрактометре ДРОН УМ 1 с использованием CuK_α излучения. Измерение микротвердости (H_v) фаз по Виккерсу проводили на приборе ПМТ-3.

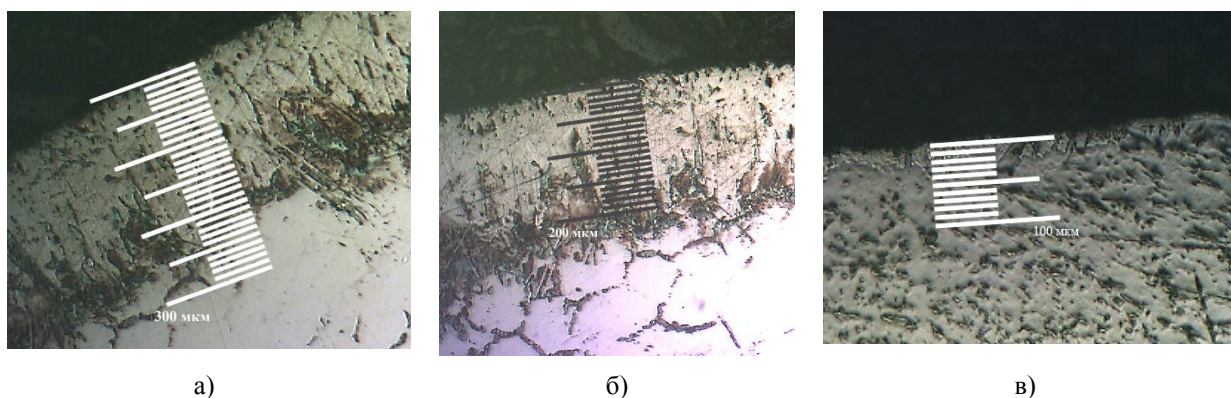


Рис. 1 Микрофотографии поверхностных слоев образцов β - титана обработанных в расплавах $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 6\text{B} - 15\text{NaCl}$ (а), $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 6\text{B} - 15\text{NaCl} + \text{KBF}_4$ (б) и α - титана - в расплаве $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 6\text{B} - 15\text{NaCl}$ (в) при температуре 1000°C в течение 20 часов.

Взаимная диффузия в многофазной системе приводит к формированию диффузионной зоны, фазовый состав которой тесно связан с соответствующей диаграммой состояния [1]. В диффузионной зоне могут возникать лишь термодинамически устойчивые соединения, тогда как гетерогенные смеси, лежащие на диаграмме состояния между этими соединениями, образовываться не могут.

Согласно диаграмме состояния $\text{Ti}-\text{B}$ в системе достоверно существуют стехиометрические соединения TiB и TiB_2 , в ряде работ указывается на существование Ti_3B_4 , область твердых растворов отсутствует.

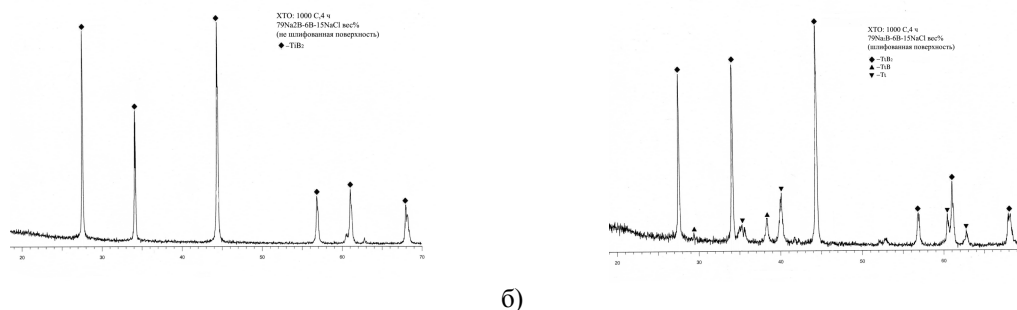


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа образцов титана, подвергнутых химико-термической обработки при 1000°C , 7 ч, в насыщающей смеси $79\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 6\text{B} - 15\text{NaCl}$ вес%, до механической обработки (шлифовки) (а) и после механической обработки (после шлифовки) (б).

Из рисунка 1 видно, что химико-термическая обработка приводит к росту боридных фаз TiB_2 и TiB с ярко выраженной игольчатой структурой, наличие указанных боридов титана подтверждается данными РФА (рис. 2). Сопоставление представленных микрофотографий также обнаруживает принципиальное отличие строения образующихся покрытий и скорости роста фаз, обусловленное различной кристаллической модификацией титана. На β - титане (кубический) образуется боридное покрытие толщиной от 200 мкм до 360

мкм, в зависимости от времени ХТО, состава насыщающей смеси и присутствия активатора KBF_4 , в то время как толщина боридного покрытия на α -титане (гексагональный) не превышает 20-30 мкм. Данный факт, на наш взгляд, можно объяснить различной ориентацией кристаллов Ti в материале подложки, вдоль которых образуются боридные фазы. Результаты рентгенофазового анализа образцов титана (рис. 3) показывают, что β -титан имеет одно преимущественное направление ориентации кристаллов вдоль которого растут боридные фазы, в отличие от α -титана, в котором кристаллы ориентированы более разнообразно, а следовательно, имеется несколько конкурирующих направлений роста боридных фаз.

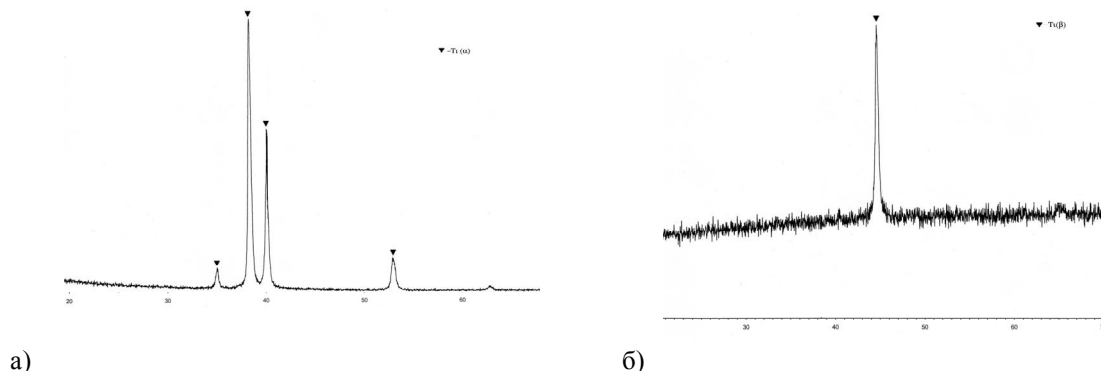


Рис. 3. Данные РФА α -титана (а) и β -титана (б).

Обширный экспериментальный материал по исследованию диффузии в металлах и сплавах, оксидных системах и полупроводниках свидетельствует о том, что кинетика диффузионного роста и истощения фаз, как правило, описывается т.н. параболическим законом:
$$\Delta x_i = k_i \sqrt{t}, \quad (1)$$

где Δx_i - протяженность i -фазы, k_i - константа скорости роста i -фазы, t - время изотермического диффузионного отжига. Встречающиеся отклонения от этой закономерности обусловлены наложением на объемную диффузию диффузии по границам зерен, торможением массопереноса, вызванного наличием оксидного барьерного слоя.

В нашем случае, имеющиеся отклонения экспериментальных значений от линейной зависимости связаны с тем, что неплоские границы раздела фаз не позволяют точно определить протяженность выросших боридных фаз.

Можно отметить, что наибольшая константа скорости роста боридных фаз при использовании насыщающей смеси $79 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}6\text{B-}15\text{NaCl}$, наименьшая при $95\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{Al}$.

Установлено, что модификация титана значительным образом влияет на структуру и скорость роста боридных фаз на его поверхности. Присутствие в насыщающей смеси активатора, в нашем случае KBF_4 , способствует увеличению толщины боридного слоя на β -титане.

В рамках настоящей работы измерялись величины микротвердости боридных фаз, значения которых близки к справочным значениям. Для всех полученных образцов, вне зависимости от времени и температуры термической обработки, а также наличия активатора H_v для TiB_2 и TiB составляет 1600 ± 60 и 2100 ± 60 , для $\text{Ti} - (350 \pm 10) \div (470 \pm 10)$ кгс/мм².

Список литературы

1. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СФЕР АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург

Научный руководитель: Курдюков Д.А.

Приблизительно 20 лет назад группы ученых со всего мира начали синтезировать и исследовать мезопористые материалы на основе аморфного кремнезема. Первыми такими объектами стали порошкообразные материалы MCM-41 и SBA-15, имеющие гексагональную упаковку мезопористых каналов (4-30 нм) [1, 2]. Сразу после открытия, эти мезопористые материалы нашли широкое применение, например, в качестве носителей катализаторов в различных областях промышленности, как адсорбенты для очистки воды и воздуха от примесей и т.д. Для применения в медицине потребовалось синтезировать частицы размером 100-1000 нм, имеющие сферическую форму. Также мезопористые сферические частицы кремнезема являются перспективными материалами для создания биомаркеров и транспортировки лекарств. Сложной технологической задачей является получение монодисперсных мезопористых сферических частиц кремнезема с прецизионно варьируемым диаметром и размером пор. Дисперсия частиц по размерам может достигать сотен процентов [3]. Использование монодисперсных сфер позволило бы точно контролировать количество

доставляемого препарата, т.к. сферы будут иметь одинаковые гидродинамические свойства и одинаковое время массопереноса веществ внутри мезопор. Кроме того, монодисперсные мезопористые сферы могут применяться для создания высокоупорядоченных трехмерных периодических структур, представляющих собой трехмерные фотонные кристаллы [4, 5], и использования их в качестве датчиков на различные газообразные аналиты, содержащиеся в воздухе [6, 7].

На данный момент имеется единственный способ синтеза монодисперсных мезопористых сфер кремнезема, развитый группой ученых из Японии [8]. Данный метод позволяет получать сферы с дисперсией по размерам не более 6%. В методе есть ряд недостатков: используются токсичные вещества (метанол), низкий выход продукта (~1 г из 1 л реакционной смеси), большая продолжительность синтеза (может достигать несколько суток).

Целью данной работы являлась разработка экологически безвредного метода синтеза монодисперсных мезопористых сфер кремнезема с регулярной структурой пор и исследование морфологии полученных материалов.

Мезопористые сферы кремнезема синтезировали с использованием $C_{16}H_{33}(CH_3)_3Br$ (ЦТАБ), служащего структурообразующим веществом. Синтез проводили методом гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в ПАВ-спирто(этанол)-водно-аммиачной среде. Мольное отношение концентраций ЦТАБ:ТЭОС было равным (1-5):(1-20). Продолжительность синтеза 1-4 часа. Выход целевого продукта из 1 л реакционной смеси составляет до 10 г. Варьируя концентрации исходных реагентов и температуру смеси, мы получили мезопористые сферические частицы кремнезема средним диаметром 300-1500 нм.

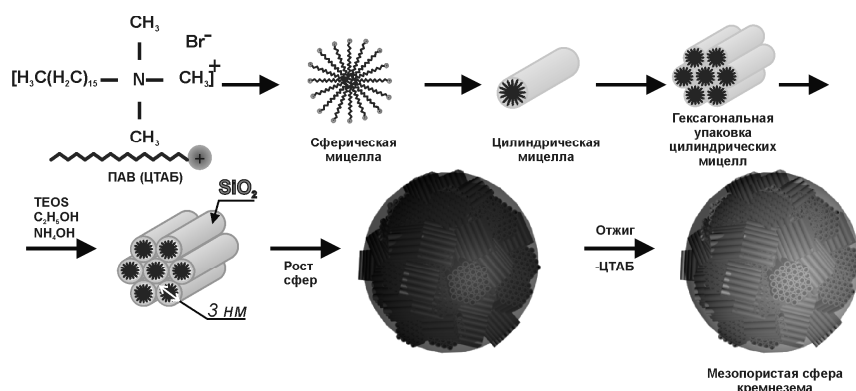


Рисунок 1. Схема образования мезопористых сфер кремнезема.

Механизм формирования мезопористых сфер кремнезема представлен на рисунке 1. ЦТАБ представляет собой порошок, который растворяется в смеси исходных реагентов. С увеличением концентрации ЦТАБ возрастает число сферических мицелл в растворе. Затем, сферические мицеллы объединяются в палочкообразные, подобные столбикам из монет, мицеллы. Вязкость системы резко возрастает. Эти вытянутые мицеллы организуются далее в двумерно-гексагональную сплошную структуру во всем объеме раствора. Образующиеся в ходе гидролиза и поликонденсации ТЭОС полисилоксаны организуются вокруг цилиндрических мицелл ЦТАБ. Цилиндрические мицеллы образуют агрегаты (блоки размером 50-100 нм), которые впоследствии группируются между собой, формируя сферы, что минимизирует их поверхностную энергию. После удаления органической составляющей системы (отжиг при 550 °C) получаются мезопористые сферы кремнезема. В зависимости от выбранного ПАВ, можно изменять размер пор от 2-6 нм.

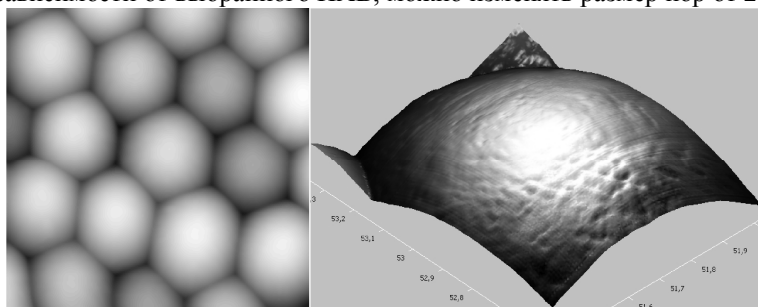


Рисунок 2. АСМ изображение: внешней поверхности мезопористых сфер кремнезема.

На рисунке 2 представлено изображение поверхности мезопористых сфер кремнезема, синтезированных при соотношении ТЭОС:ЦТАБ – 4:1, полученное на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Данное соотношение исходных реагентов при синтезе позволило получить мезопористые частицы кремнезема, имеющие правильную сферическую форму. Размер сфер составил 1100 ± 80 нм. Из АСМ изображения внешней поверхности мезопористой сферы кремнезема был оценен размер блоков плотноупакованных трубок, который составил порядка 50 нм. Отметим, что дисперсия размеров частиц составила менее 10%. Размер частиц и их дисперсия были исследованы методом динамического светорассеяния (ДСР). Из рисунка 3 видно, что средний диаметр частиц составляет 1170 ± 70 нм, что соответствует данным АСМ.

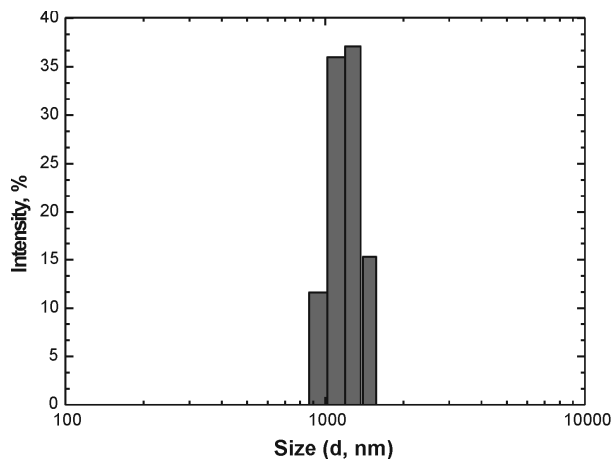


Рисунок 3. Распределение сфер мезопористого кремнезема по размерам, измеренное методом ДСР.

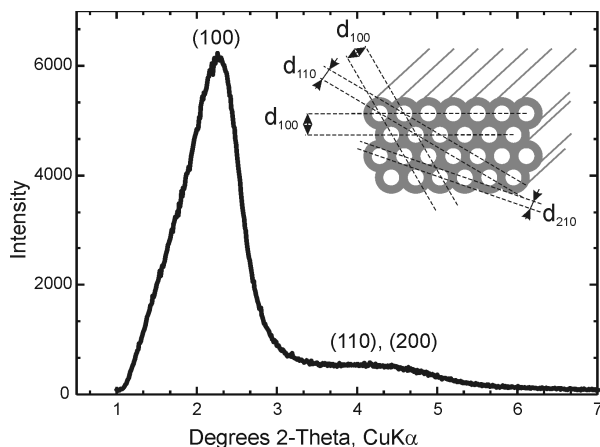


Рисунок 4. МУРР (CuK α -излучение) синтезированных мезопористых сфер кремнезема. На вставке - схема кристаллографических плоскостей системы плотноупакованных трубок.

Истинная (пикнометрическая) плотность синтезированных мезопористых сфер кремнезема, измеренная с помощью гелиевого ультрапикнометра, составила 2,02 г/см³. Значение кажущейся плотности частиц, рассчитанное из уравнения Стокса, составило 0,8 г/см³, скорость седиментации определялась экспериментально. Следовательно, объем пор синтезированных частиц равен 60%. Обнаружено, что объем пор зависит от соотношения концентраций ТЭОС:ЦТАБ в реакционной смеси. Нами были получены монодисперсные мезопористые сферы кремнезема, имеющие объем пор от 30 до 70%.

На рисунке 4 представлены результаты исследования синтезированных мезопористых сфер кремнезема методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Дифракционная кривая имеет пики брэгговского отражения от плоскостей (100), (110) и (200). Присутствие этих пиков свидетельствует о гексагональной упаковке пор внутри сфер, подобно упаковке пор в MCM-41 [9]. Расстояние между центрами двух соседних пор (диаметр трубки), рассчитанное из уравнения $a = 2d_{100} / \sqrt{3}$ [9], составило 4,27 нм (где $d_{100} = 3,7$ нм, определенное из уравнения Вульфа-Брэгга).

Таким образом, разработана методика синтеза монодисперсных мезопористых сфер кремнезема диаметром 300-1500 нм, имеющих упорядоченную систему мезопор объемом 30-70%. Дисперсия сфер по размерам составила не более 10%. Метод позволяет получить высокий конечный выход продукта (10 г из 1 л реакционной смеси). Процесс синтеза проходит в короткие сроки (не более 4 часов) и является экологически безопасным (без использования токсичных реактивов).

Список литературы

1. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S Beck, *Nature* **359** 710 (1992).
2. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **279** 548 (1998).
3. D.P. Das, K.M. Parida, B.K. Mishra, *Mat. Lett.* **61** 3942 (2007).
4. E. Yablonovitch, *Phys.Rev.Lett.* **58** 2059 (1987).
5. R. Rengarajan, D. Mittleman, C. Rich, V. Colvin, *Phys. Rev. E* **71** 016615 (2005).
6. B. Yuliarto, H. Zhou, T. Yamada, I. Honma, Y. Katsumura, M. Ichihara, *Anal. Chem.* **76** 6719 (2004).
7. A. Palaniappan, X. Su, F.E.H. Tay, *J Electroceram.* **16** 503 (2006).
8. Yu. Yamada, K. Yano, *Microporous Mesoporous Mater.* **93** 190 (2006).
9. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10834 (1992).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ Ce-Ti-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ

Трусова Е.Е.¹, Гурин В.С.², Бобкова Н.М.¹, Кичанов С.Е.³, Козленко Д.П.³, Савенко Б.Н.³, Гарамус В.⁴

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

⁴GKSS, Geesthacht, Германия

Дифракционные методы структурного анализа с использованием как лабораторных источников рентгеновского излучения, так и синхротронного излучения не позволяют выявить элементы структурного упорядочения во многих стеклообразных материалах, вследствие того, что их основу составляет аморфная матрица, а структурные элементы, оказывающее основное влияние на оптические свойства, распределены в малой концентрации в виде нанообъектов и кластеров. Физические принципы, лежащие в основе малоуглового рассеяния нейтронного излучения, не имеют ограничений по размерам структурных элементов, которые дают

вклад в картину рассеяния (начиная с размеров порядка длины волны соответствующего излучения). Однако на картину рассеяния оказывают влияние множество факторов, и интерпретация получаемых результатов сложнее, чем в традиционных дифракционных исследованиях [1].

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) проанализированы структурные особенности Ce-Ti-содержащих стекол в интервале размеров элементов более 2 нм (интервал величин переданных импульсов $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$). Такие исследования впервые были применены для рассматриваемых материалов, и результаты представляют новую информацию не только для Ce-Ti-содержащих стекол, но и полезны для анализа структуры других аморфных силикатных стекол, например, допированных соединениями переходных и редкоземельных элементов. Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [2] в серии таких стекол с разным содержанием $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ были получены данные о формировании наноструктурных комплексов (кластеров) с размерами 5–20 Å, что дополняет интервал исследуемых размеров структурных элементов.

Исследования проводились на серии стекол с разным соотношением $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Оксиды церия и титана вводились в матрицу стекла в разном количестве сверх 100 % для сохранения постоянства основных компонентов стекла. Ce-Ti-содержащие стекла обладают высокими оптическими и физико-техническими свойствами и рекомендованы для изготовления изделий светотехнического назначения вследствие избирательного оптического поглощения и высокой термостабильности[3].

Кривые рассеяния МУРН для серии стекол с разным соотношением $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ и для матрицы стекла представлены на рис. 1, отдельно для двух положений детектора нейтронов DN4 и DN3, обеспечивающих различные интервалы величин переданных импульсов (углов рассеяния, соответственно, $q, \text{ \AA}^{-1}$): $0,005 < q < 0,019$ и $0,01 < q < 0,04$. Кривые в координатах $I(q)$ выглядят как ниспадающие нелинейные зависимости с увеличением угла рассеяния q без выраженных экстремальных элементов и почти совпадают (за исключением зависимости для матрицы стекла, которая проходит несколько выше остальных). Некоторый разброс в области самых низших q (для обоих источников) нельзя рассматривать как появление максимума и требует уточнение дополнительными измерениями с другими источниками. Для источника DN3 в области q 0,025–0,04 \AA^{-1} также имеется немонотонность, которая по величине разброса интенсивности приблизительно одинакова как для стекол содержащих CeO_2 и TiO_2 , так и для матрицы стекла. Поэтому относить подобную особенность кривой рассеяния к проявлению структуры стекла, связанной с присутствием церия и титана, затруднительно. Аппроксимация полученных экспериментальных данных степенными зависимостями общего вида $I(q) = q^n$, $n > 1$, позволяет более дифференцированно проанализировать особенности кривых рассеяния. Построение зависимости интенсивности от угла рассеяния в двойных логарифмических координатах $\lg(I) = n \lg(q)$ дает возможность графически определить значения n . Полученные величины сведены в таблице 1.

Таблица 1 – Величины показателя степенной зависимости в исследуемых стеклах при разном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

Молярное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	DN4 $0,005 < q < 0,019 \text{ \AA}^{-1}$	DN3 $0,01 < q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$
0,0/0,0	3,49	2,54
2,0/0,0	3,81	1,84
2,0/1,0	3,29	1,50
2,0/3,0	3,09	1,51
2,0/5,0	2,99	1,86
2,0/6,5	3,99	1,92

Эти данные показывают, что в разных областях изменений угла рассеяния, соответствующих разным областям размеров структурных элементов (в случае источника DN4 это область размеров порядка 50–200 Å, а источника DN3 – 25–100 Å) закономерности изменения показателя n существенно различны. Даже с учетом возможной погрешности определения этой величины графическим методом и погрешности измерения интенсивности можно полагать, что такая структурная характеристика в области больших размеров стекол, содержащих оксиды церия и титана и матрицы стекла, заметно отличаются по структурной организации.

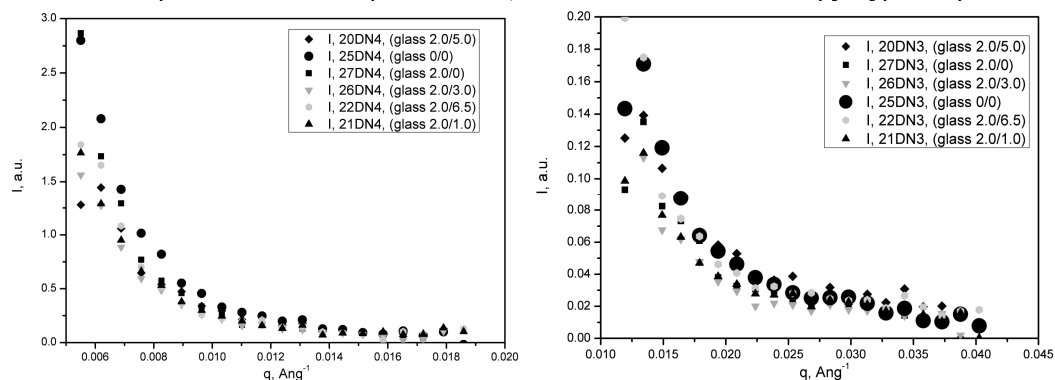


Рисунок 1 – Кривые МУРН для серии стекол при различном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (таблица 1) и для стеклянной матрицы (образец 0/0).

Полученные данные можно интерпретировать следующим образом: в области размеров 25–100 Å присутствие оксида церия и титана создает заметную «рыхлость» структуры, что может быть связано с взаимной локализацией наночастиц (меньших размеров, как отмечалось из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [2]). При более высоком содержании оксида титана (соотношения CeO₂/TiO₂=2/5 и 2/6,5) вероятно ожидать частицы большего размера и с более плотным взаимным расположением. В интервале размеров 50–200 Å зависимость показателя n от соотношения CeO₂/TiO₂ не так однозначна, и для максимального содержания TiO₂ величина даже выше, чем в матрице стекла. То есть, при высоком содержании допирующихся компонентов могут происходить нелокальные структурные изменения, и система частицы–матрица приобретает свойства новой структурной организации.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта БРФФИ-ОИЯИ № X10Д-007.

Список литературы

1. Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
2. Е.Е. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin, V.V. Golubkov // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Nanomeeting – 2009, Minsk, Ed. V.E. Borisenko et al. World Scientific, 2009. P. 345–348.
3. Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Г.К. Глушенок. Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т.76, № 2. С. 211–217.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕКСА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНАМИ

Усков А.В., Золотухин И.В., Голев И.М., Нефедов А.В.

Воронежский Государственный Технический Университет, г.Воронеж, Московский пр-т, 14
Научный руководитель: Золотухин И.В.

Экспериментальное получение графенов, их высокая прочность позволили использовать эти частицы в качестве наполнителей для плёнок различных полимеров. Однако поведение подобных структур, например, на основе бутадиен-стирольного латекса оставалось невыяснено. В данной работе исследовались механические свойства композиций латекс-графены.

Использовался латекс марки СКС - 65ГП, с долей сухого остатка примерно 48 %. Образцы композитов получали следующим образом: к взвешиваемому необходимому количеству графеновых частиц, добавляли латекс СКС - 65ГП, перемешивали смесь, и потом подвергали ультразвуковой обработке в диспергаторе ИЛ10 - 063 в течение 60 секунд, после чего раствор наносили на полированное стекло. Мощность диспергатора составляла 700 Вт, частота колебаний – 22 кГц. После высыхания воды, содержащейся в латексе, формировались плёнки толщиной 101 – 132 мкм, из которых вырезались образцы для исследования.

Испытания механических свойств проводились на установке, обеспечивающей измерение силы при растяжении образца в диапазоне от 40 до $5 \cdot 10^3$ Н с погрешностью не более ± 2 Н. Ход активного захвата установки составлял не менее 200 мм, точность измерения удлинения образца была не более 0,1 мм. Скорость движения активного захвата составляла 5 мм/с.

На рис.1 представлены результаты испытаний зависимостей напряжения σ от относительного удлинения ϵ для образцов латекса с нулевым содержанием графенов, 0,1 вес. % графенов и 5 вес. %. Из кривых зависимостей $\sigma(\epsilon)$ на участках, где выполняется закон Гука следует, что модуль упругости для чистого латекса $E = 2 \cdot 10^6$ Н/м² в два раза выше $E = 1 \cdot 10^6$ Н/м² модуля упругости латекса, наполненного графеновыми наноструктурами углерода в количестве 0,1 вес. %.

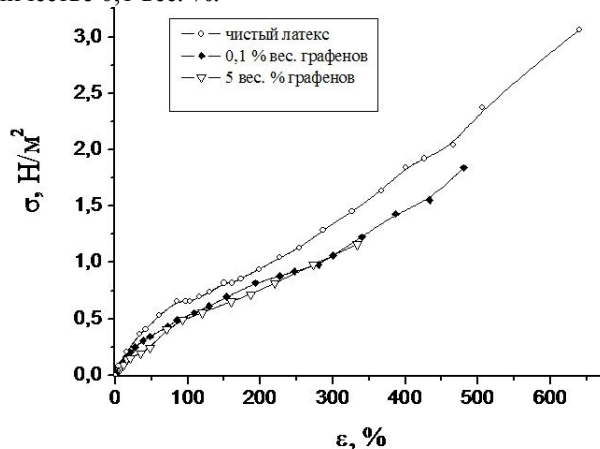


Рис. 1 Зависимости $\sigma(\epsilon)$ для пленок с различным содержанием графенов.

Электронно-микроскопические исследования показали, что поверхность графеновых частиц представлена в виде атомно-гладкой гексагональной сетки графита, с обеих сторон на поверхности отсутствуют активированные центры для взаимодействия с молекулами латекса, поэтому чечевицеобразные графеновые наночастицы как бы «плавают» в массе молекул латекса. В этом случае модуль упругости латекса уменьшает вдвое при содержании 5 вес. % наночастиц графенов. Такая смесь может служить композиционной

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАТИОНОВ Na^+ НА Ca^{2+} В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КАНКРИНИТА ПРИ АВТОКЛАВИРОВАНИИ

Федяев А.Н., Власов Е.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Власов Е.А.

Гидроалюмосиликаты натрия (ГАСН) образуют большой класс природных минералов, характерной особенностью структуры которых является наличия Al-Si – каркаса с большими полостями, внутри которых размещаются соответствующие анионы $[\text{CO}_3^{2-}]$; $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{Cl}^-]$: содалит $\text{Na}_2[\text{Cl}_2(\text{AlSiO}_4)_6]$; нозеан $\text{Na}_8[\text{SO}_4(\text{AlSiO}_4)_6]$ и канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{AlSiO}_4]_6$. Последний образуется также при высокотемпературном выщелачивании боксита и имеет большое значение для гидрохимического процесса Байера из-за его способности к катионному обмену и адсорбции примесей из раствора.

В данной работе исследовали замещение катионов Na^+ на Ca^{2+} в кристаллической решетке канкринита, образующегося в условиях высокотемпературного гидротермального синтеза.

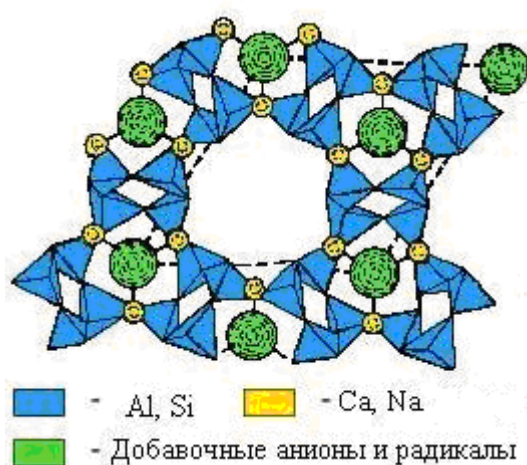
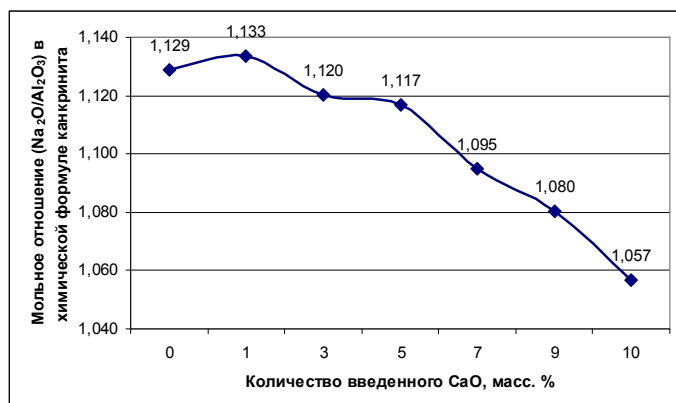


Рис. 1. Структура канкринита (проекция на плоскость $\{001\}$)

Осадок, образующийся при автоклавировании без CaO, идентифицирован как канкринит, который имел брутто состав: $1,129 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,972 \text{ SiO}_2 \cdot 0,046 \text{ CaO}$ (табл. 1). При введении CaO до 10 масс. % наблюдается уменьшение содержания Na_2O и, по данным рентгенофазового анализа, происходит замещение Na^+ на Ca^{2+} в кристаллической решетке канкринита, вследствие близости размеров ионных радиусов $\text{Na}^+ - 0,099 \text{ нм}$ и $\text{Ca}^{2+} - 0,103 \text{ нм}$. Причем в связи с сохранением электронейтральности необходима замена двух катионов натрия одним катионом кальция т.е. $(2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+})$. (рис. 2). Необходимо заметить также, что при гидротермальном синтезе Ка в присутствии CaO (до 10 масс. %) выход Na^+ в раствор составил примерно 6,4 масс. % в пересчете на Na_2O , а кристаллизация канкринита происходила в соотношениях элементов, соответствующих уравнению. $1,057 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,942 \text{ SiO}_2 \cdot 0,253 \text{ CaO}$. Данный факт свидетельствует о не пропорциональном росте в структуре Ка содержание Ca^{2+} по сравнению с убылью Na^+ . Причинами обнаруженного эффекта, по-видимому, являются:

- нарушение упорядочивания в расположении атомов и ионов в структуре Ка, вследствие диффузионного обмена катионами, которое временно приводит к неэквивалентному замещению;
- вследствие высокой щелочности алюминатного раствора катионный обмен может быть реализован по схеме $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{CaOH}^+$.



При увеличении количества CaO свыше 10 масс. %, параллельно с образованием Ка, происходит кристаллизация гидрограната (Ги) общей формулой $(3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot \text{SiO}_2 \cdot (6-2x) \cdot \text{H}_2\text{O})$, включающего в свой состав часть CaO.

Рис. 2. Изменение содержания Na_2O в канкрините от C_{CaO} .

В ходе рентгенофазового анализа по замещению в Ка ионов Na^+ на Ca^{2+} , за реперную была выбрана линия Ка с индексом $\{211\}$, имеющая межплоскостное расстояние, равное

0,324 нм. При увеличении количества CaO, происходит смещение реперной линии в сторону уменьшения параметра элементарной ячейки (п.э.я.). При введении CaO в количестве 9 – 10 масс. %, интенсивность линии {211} имеет максимальную величину (табл. 1, рис. 3).

Дальнейшее увеличение концентрации CaO в интервале от 12,5 до 40 масс. %, приводит к активной кристаллизации Ги, на что указывает значительное увеличение интенсивности линии с индексом {400} и межплоскостным расстоянием 0,309 нм (табл. 1), при этом изменений в структуре Ка не происходит (рис. 4). Данную кристаллизацию можно объяснить взаимодействием компонентов в низкокремнеземистой части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-x\text{H}_2\text{O}$, приводящее, в результате связывания части кремнезема в канкринит, к росту мольного отношения $\text{CaO} / \text{SiO}_2$, что способствует образованию Ги.

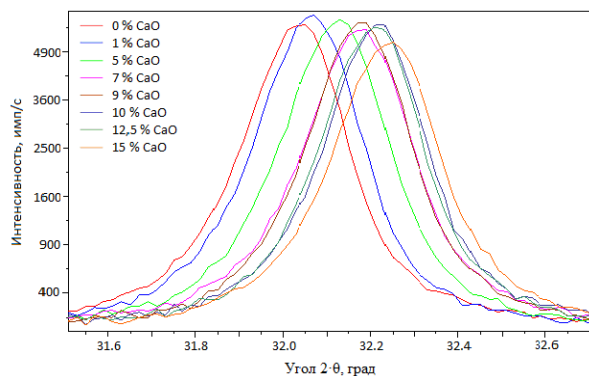


Рис. 3. Интенсивность дифракционных линий в осадке при $C_{\text{CaO}} \leq 15$ масс. %.

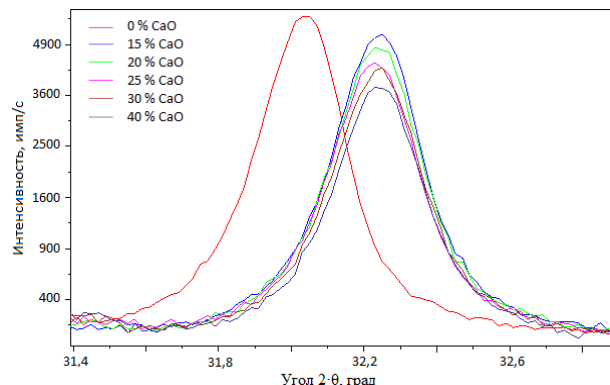


Рис. 4. Интенсивность дифракционных линий в осадке при $C_{\text{CaO}} \geq 15$ масс. %.

Таблица 1 Результаты рентгенофазового анализа экспериментальных фаз канкринита и гидрограната

Добавка CaO, масс. %	Канкринит (межплоскостное расстояние d, нм)	Интенсивность дифракционных линий, имп/с	
		ГАН (канкринит)	Гидрогранат ($\text{Ca}_3[\text{SiO}_4][\text{Al}(\text{OH})_{6-2x}]_2$)
—	0,3245	5590	—
5,0	0,3230	5595	—
7,0	0,3229	5406	105
9,0	0,3225	5605	100
10,0	0,3228	5530	105
12,5	0,3222	5450	170
15,0	0,3224	4990	135
20,0	0,3225	4690	200
25,0	0,3223	4260	265
30,0	0,3224	4055	335
40,0	0,3245	3690	390

Учитывая, что у Na^+ и Ca^{2+} , входящих в структуру канкринита, сходны не только размеры ионных радиусов, но и близки молекулярные объемы: $(2,37 \text{ и } 2,58) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, соответственно, что является необходимым условием устойчивости кристалла канкринита. Изменение константы кристаллической решетки канкринита с увеличением соотношения $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ происходит, в первом приближении, линейно, в соответствии с правилом Вегарда (рис. 5). Согласно экспериментальным данным, вхождение кальция в кристаллическую решетку канкринита сопровождается уменьшением п.э.я. Последнее справедливо для изоморфных веществ, принадлежащих к одному изоструктурному типу.

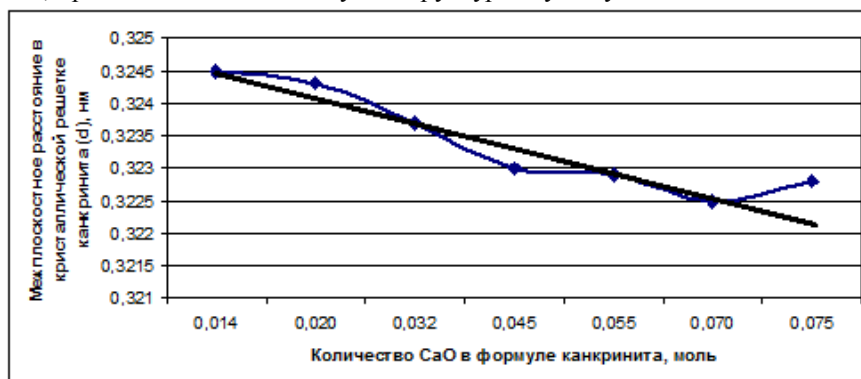


Рис. 5. Изменение межплоскостного расстояния канкринита от состава, при введении CaO от 0 до 10 масс. %

Выводы:

- Гидротермальный синтез канкринита в присутствии CaO до 10 масс. %, сопровождается активным замещением катионов Na^+ на Ca^{2+} и уменьшением параметра элементарной ячейки.

- Дальнейшее увеличение количества CaO с 12,5 до 40 масс. % не приводит к изменениям в структуре канкринита при данных условиях автоклавирования, так как зафиксировано образование новой фазы – гидрограната.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНАТА БАРИЯ ВВЕДЕНИЕМ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА ЦИАНОВЫЙ ЭФИР ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА – BaTiO₃

Фомченкова Ю.С.¹, Сидорова А.А.¹, Мякин С.В.¹, Корсаков В.Г.¹, Сычев М.М.¹,
Панова Т.И.², Шилова О.А.²

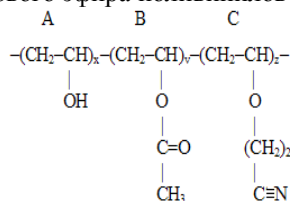
¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Научный руководитель: д.х.н. Корсаков В.Г.

Введение

Полимерно-неорганические композиты находят широкое применение в различных областях техники, что обусловлено сочетанием специфических свойств двух классов веществ, позволяющим получать материалы с уникальными характеристиками, регулируемые в широком диапазоне в зависимости от сочетания компонентов, размера частиц неорганического наполнителя и условий синтеза. Кроме того, свойства полимерно-неорганических композитов в значительной степени зависят от характеристик поверхности компонентов, определяющих характер взаимодействия в системе полимерная матрица – наполнитель. В связи с этим модифицирование и оптимизация функционального состава поверхности является эффективным подходом к получению композиционных материалов данного типа.

Композиты на основе матрицы из цианового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС)



и с диспергированным в ней титанатом бария (BaTiO₃) применяют в качестве защитного диэлектрического слоя в различных электронных устройствах, в частности в электролюминесцентных источниках света. Одной из важнейших характеристик этих материалов является высокая диэлектрическая проницаемость (ϵ), которая определяется присутствием полярных групп в составе компонентов материала. В данной работе исследована возможность повышения диэлектрической проницаемости рассматриваемых композитов за счет химического модифицирования BaTiO₃.

Экспериментальная часть

Титанат бария марки НРВТ-1В производства Fuji Titanium (Япония) с размером частиц 300-400 нм модифицировали введением добавок различных оксидов в количестве 1 масс.% с использованием золь-гель метода. Введение добавок осуществляли путем осаждения из водных растворов соответствующих соединений с концентрацией 0.01-0.1 мольн. % с использованием 0.1-1.0 мольн.% раствора аммиака при определенных значениях pH для каждого соединения при комнатной температуре и перемешивании со скоростью ~500 об/мин. В результате синтеза были получены образцы BaTiO₃ с добавками TiO₂ (с использованием в качестве прекурсора TiCl₄ или H₂TiO₃), CoO, частично окисленный до Co₂O₃ (прекурсоры Co(NO₃)₂ или Co(OH)₂), Nb₂O₅ (прекурсор NbCl₅), а также смеси CoO/Co₂O₃ и Nb₂O₅.

Для полного удаления непрореагировавших при осаждении компонентов и обеспечения химической однородности вводимых в состав BaTiO₃ оксидных добавок исследуемые образцы подвергали отжигу в муфельной печи в кварцевых тиглях при температуре 700°C в течение 1 часа.

Функциональный состав поверхности полученных образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pKa в интервале от -4,4 до 14,2, селективно сорбирующихся на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями pKa, согласно методике, подробно описанной в [1]. Содержание соответствующих центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов с использованием спектрофотометра СФ-46.

В соответствии с данными ранее проведенных исследований [2] полученные наполнители диспергировали в растворе ЦЭПС (30 масс.%) объемом 5 мл в расчетном количестве, соответствующем концентрации наполнителя 40 об.%. Затем полученные образцы перемешивали в закрытых стеклянных емкостях на вращающихся валках в течение 2 часов.

Полученные композиционные материалы методом полива через фильеру наносили тонким слоем на поверхность стекла с плотно притертым слоем алюминиевой фольги. Затем полученные образцы сушили в течение суток на воздухе и в течение 5 часов в вакууме при температуре 70°C. После этого на поверхность

композиционного материала наносили электроды из проводящей серебряной пасты Conductive Paste S MoblChem (Scientific Eng., Ltd.) площадью 1 см². Полученные конденсаторы использовали для измерения диэлектрической проницаемости с использованием измерителя иммитанса E 7-20 (МНИПИ) при частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле $\epsilon = (C \cdot xd) / (\epsilon_0 \cdot S)$, где C – емкость конденсатора, d и S – соответственно толщина и площадь поверхности электрода.

Результаты и их обсуждение

Значения диэлектрической проницаемости исследуемых композитов состава ЦЭПС-модифицированный BaTiO₃ приведены в табл. 1 в сравнении с аналогичным композитом, полученным с использованием исходного титаната бария.

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость исследуемых композитов при частоте 1 кГц

Оксидная добавка	–	TiO ₂	TiO ₂	CoO/Co ₂ O ₃	CoO/Co ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Смесь Nb ₂ O ₅ и CoO/Co ₂ O ₃
Прекурсор	(Исходный BaTiO ₃)	TiCl ₄	H ₂ TiO ₃	Co(NO ₃) ₂	Co(OH) ₂	NbCl ₅	NbCl ₅ , Co(OH) ₂
ϵ	156,1	157,1	142,4	112,5	132,1	195,3	159,5

Полученные данные показывают, что существенное увеличение диэлектрической проницаемости композитов состава ЦЭПС-модифицированный BaTiO₃ по сравнению с аналогичным композитом, содержащим исходный немодифицированный титанат бария, наблюдается только при введении Nb₂O₅. В остальных случаях величина ϵ находится либо на уровне композитов с исходным BaTiO₃ (в случае введения TiO₂ из TiCl₄, смеси CoO и Nb₂O₅, а также CoO из Co(OH)₂), либо значительно ниже по сравнению с ним (при введении CoO из Co(NO₃)₂ и TiO₂ из H₂TiO₃).

Сопоставление данных измерения ϵ и результатов анализа функционального состава поверхности исследуемых наполнителей выявило отчетливую положительную корреляцию между величиной ϵ и содержанием близких к нейтральным брэнстедовских центров (гидроксильных групп) с рКа 6,4 (рис. 1).

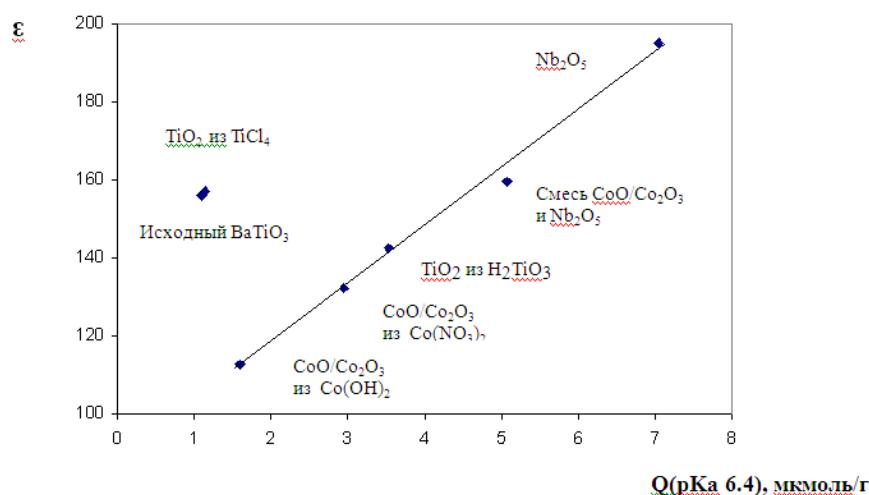


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов при частоте 1 к от содержания центров с рКа 6,4

Кроме того, установлено, что диэлектрическая проницаемость композитов возрастает с увеличением брэнстедовских основных центров (гидроксильных групп) с рКа 7...13 и снижается с ростом содержания брэнстедовских кислотных (рКа ~2,5), а также апротонных льюисовских центров.

Установленные зависимости согласуются с ранее полученными экспериментальными данными и теоретической моделью [2], согласно которым рост ϵ подобных композитов связан с содержанием на поверхности наполнителя брэнстедовских основных центров (гидроксильных групп), характеризующихся ослабленной связью с поверхностью и, соответственно, более высокой подвижностью (в частности, способностью к переориентации к пространству под действием внешнего электрического поля по сравнению с кислотными гидроксилами и льюисовскими центрами (атомами металла и кислорода). Кроме того, центры с рКа 6,4 способны к взаимодействию с гидроксильными группами в составе ЦЭПС с образованием пространственной сетки слабых водородных связей, оказывающей ориентирующее действие на полярные группы полимера.

Исходный BaTiO₃ и образец, модифицированный TiO₂, получаемым гидролизом TiCl₄, выпадают из большинства рассматриваемых закономерностей и характеризуются примерно одинаковыми значениями ϵ . Это может быть обусловлено тем, что модифицирование BaTiO₃ гидролизом TiCl₄ приводит к образованию TiO₂ со структурой, аналогичной TiO₂ в исходном титанате бария (смешанном оксиде бария и титана), не приводя к изменению структуры поверхности. Напротив, введение остальных наполнителей приводит к значительному изменению структуры поверхности BaTiO₃ с образованием новых типов функциональных групп.

Резкий рост диэлектрической проницаемости композита в случае модифицирования BaTiO₃ оксидом

ниобия может быть обусловлен высокой степенью окисления и, соответственно, высоким эффективным зарядом атомов ниобия, способствующим разупорядочению элемент-кислородных связей в поверхностном слое титаната бария и образованию основных гидроксильных групп за счет хемосорбции молекул воды.

Список литературы

1. И.В. Васильева, С.В. Мякин, Е.В. Рылова, В.Г. Корсаков. Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO_2 , BaTiO_3) // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 84–89.
2. В.Г. Корсаков, С.А. Алексеев, М.М. Сычев, М.Н. Цветкова, Е.В. Комаров, Б.Ли, С.В. Мякин, И.В. Васильева. Прогнозирование диэлектрических свойств полимерных композитов на основе термодинамической модели // Журнал прикладной химии, 2007, Т. 80, № 11, С. 1908-1912.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕСТНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Хитаришвили Т.Д., Баладзе Д.А.

Государственный университет Шота руставели г. Батуми.

Научный руководитель: профессор Мамулаишвили Н.Д.

Ежегодно во всем мире в биосферу попадает около 6 млн. т нефтепродуктов, более 50% которых составляют отработанные масла. Загрязнение атмосферы происходит в результате испарения и сжигания отработанных смазочных масел. Актуальность проблемы экологически безопасного использования отработанных моторных масел не вызывает сомнений и с экономической точки зрения. Один из способов предотвращения загрязнения окружающей среды, является максимальное вовлечение отработанных моторных масел в переработку. Из 100 т нефтяного сырья можно получить около 10 т свежих масел, а из 100 т отработанных масел 60-80 т регенерированных продуктов, не уступающих по качеству свежим маслам [1].

Задача данной работы заключалась в изучении изменений физико-химических свойств отработанного дизельного моторного масла в результате адсорбционной очистки с применением местного минерального кремнийсодержащего сырья. В таблице 1 приведен химический состав различных минералов местного происхождения.

Таблица 1. Химический состав некоторых адсорбентов местного региона.

наименование адсорбентов	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	насыпной вес г/см^3
асканит	14,38	65,26	2,84	4,5	0.81
диатомит	5.0	81.7	3.5	16.3-	0.51
бентонит	10.96	68.51	2.9	6.2	1.15
тедзам	13.3	62.6	3.6	4.7	2.18

Чем больше соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, тем больше отбеливающий эффект.

Отработанные масла часто содержат механические примеси, затрудняющие процесс фильтрации, а также продуктов окисления, такие как асфальтены и смолистые соединения. С целью устранения освалято-смолистых веществ нами было опробовано композиционные смеси адсорбентов. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Расход композиционной смеси для удаления асфальтенов в испытуемых образцах.

Образец №	Содержание асфальтенов%-ах		Уменьшение количества асфальтенов %-ах	Расход композиционной смеси в %-ах.
	В отработанном масле	В очищенном масле		
1	0,184	0,088	52.2	10
2	0,184	0,060	67.4	12
3	0,184	0,056	69.6	16
4	0,184	0,044	76.1	18
5	0,184	0,026	85,9	20
6	0,184	--	100	25

В образцах асфальтены и смолы определялись по ASTM D 6566.

Очистку масел производили в лабораторных условиях методом перколяции. Из-за высокой вязкости масла подвергалось разбавлению (1/1) и осаждению механических примесей. В качестве растворителя использовали светлые фракции. При подборе растворителей учитывалось их инертность к асфальтенам, которые удерживались на поверхность адсорбента, а разбавленное масло поступало в сборник. Полученное масло подвергалась вакуумной перегонке, после чего в сборнике получали масло.

Выводы

1. Показана возможность использования местных образцов отбеливающей глины для адсорбционной очистки отработанного моторного масла.
2. Установлено, что данный способ очистки позволяет полностью удалить асфальто-смолистые вещества.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Цветкова И.Н.

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Одним из наиболее важных аспектов современного развития водород-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом является разработка ионообменных мембран (ИОМ), обеспечивающих наиболее благоприятный водный обмен вплоть до температур около 100 °С при сохранении высокой химической физико-химической стабильности и низкого электросопротивления [1]. В настоящее время единственным коммерчески доступными ИОМ с указанным комплексом свойств являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны, запатентованные фирмой «Дюпон» (США) в середине прошлого века. В России создан аналог такого типа мембран в ОАО «Пластполимер» [2]. В настоящее время во всем мире ведется поиск альтернативных вариантов создания протонпроводящих мембран с улучшенными свойствами.

Проведенные нами исследования направлены на разработку и улучшение основных характеристик ранее полученного фосфоросиликатного протонпроводящего нанокomпозиционного материала, который может быть использован преимущественно в качестве мембран топливных элементов и как электролит для ионистров IV поколения.

Фосфоросиликатные электролиты формировались при различных условиях золь-гель синтеза на основе смесей тетраэтоксисилана ТЭОС $\text{Si}(\text{OEt})_4$, и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), в водноспиртовых растворах. Модифицирующие органические добавки предварительно растворяли в воде, а затем порциями вводили в золь, содержащий ТЭОС, этиловый спирт, соляную и ортофосфорную кислоты. За основу был взят ранее полученный фосфоросиликатный материал ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{R}_4\text{N})+\text{X}^- = 1 : 4 : 7 : 1 : 8 \cdot 10^{-4}$), который обеспечивает высокую и стабильную в температурном диапазоне 20-120°С протонную проводимость фосфоросиликатных нанокomпозитов ($\sim 10^{-2}$ См/см) [3].

Проведен сравнительный анализ влияния пяти модифицирующих добавок – полимерных четвертичных аммониевых солей, а также серной кислоты на уровень протонной проводимости исследуемого фосфоросиликатного материала. Выявлено, что уровни удельной протонной проводимости, синтезированных нами материалов, проявляют слабую зависимость от процесса формирования материала и в среднем составляют $4 \cdot 10^{-2} — 8 \cdot 10^{-1}$ См/см. В случае использования ультразвуковой гомогенизации значительное повышение уровней протонной проводимости модифицированного золь-гель материала обеспечивают высокомолекулярные азотистые гетероциклические соединения.

Введение дополнительного количества протонпроводящей жидкости (серной кислоты) влияет на изменение особенностей структурной упорядоченности на наноразмерном уровне (фрактальной структуры), а также повышает уровень протонной проводимости во всем исследуемом диапазоне температур (20 -120 °С). Благоприятным для использования в области высоких температур является факт отсутствия существенного снижения уровня проводимости при максимальных исследуемых температурах (до 120°С).

Исследования, выполненные с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния, показали, что максимальные уровни протонной проводимости присущи нанокomпозитам, структура которых отличается максимально крупными первичными агрегатами (диаметр около 25 нм), которые образуют разрыхленные и анизодиаметральные массовые фракталы второго уровня (~ 100 -300 нм).

Для улучшения механических свойств фосфоросиликатного материала была использована органическая составляющая – поливиниловый спирт (ПВС) с глицерином, т.к. ортофосфорная кислота не оказывает деструктирующего воздействия на ПВС и наряду с глицерином, в свою очередь, является одним из лучших пластификаторов для данного полимера. Выбор ПВС обусловлен также газонепроницаемостью полимера, и способностью макромолекул образовывать собственную систему водородных связей [3]. В первой серии опытов в полученный золь в качестве пластификатора сразу вводился раствор поливинилового спирта, что вело к образованию гомогенной пленки. При этом в зависимости от количества силикатной составляющей получалась гибкая (0,5 моль ТЭОС : 1 моль ПВС) или хрупкая (2 моль ТЭОС : 1 моль ПВС) пленка. Во второй серии: фосфоросиликатный золь созрел до состояния геля, затем высушивался 5 часов при 80 °С. Полученный ксерогель в разных соотношениях смешивался с раствором поливинилового спирта. Затем, методом полива формировались мембраны. Введение эпоксифункционального силана (г-глицидоксипропилтриметоксисилан) в гомогенный гибридный золь, значительно упрочняло материал мембраны, но происходило гетерогенное разделение фосфоросиликатной и полимерной составляющих в конечном материале, что также отрицательно сказывается на ионной проводимости.

Список литературы

1. Тимофеев С.В., Боброва Л.П., Теруков Е.И., Фатеев В.Н., Пугачев А.К. Композиционные ионообменные мембраны на основе пористых пленок политетрафторэтилена и их использование. Альтернативная энергетика и экология № 2(46), 2007. С.128-131.
2. Паншин Ю.А., Дрейман Н.А., Андреева А.И., Манечкина О.Н. Свойства перфторированных сульфокатионных мембран МФ-4СК. Пластические массы. №8, 1977. С.7-8.
3. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П., Сухой К.М. Золь-гель синтез и исследование гибридного силикофосфатного протонпроводящего материала. // Физика и химия стекла. Т. 34, № 1, 2008.

- Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров. Альтернативная энергетика и экология № 12(20), 2004. С.36-41.
- Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-64457.2010.3.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Челодюк Я.В., Михайлова Е.В., Бахметьев В.В., Сычев М.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, дом 26

Научный руководитель: д.х.н., профессор Корсаков В.Г.

Главной особенностью цинк-сульфидных люминофоров, легированных медью, является способность к электролюминесценции – свечению под воздействием электрического поля, преобразуя электрическую энергию непосредственно в видимый свет. Это позволяет изготавливать электролюминесцентные источники света (ЭЛИС), которые в настоящее время применяются для изготовления различных индикаторов, а также для подсветки шкал приборов, клавиатур и жидкокристаллических дисплеев в мобильных электронных устройствах.

Основным способом синтеза цинк-сульфидных электролюминофоров, легированных медью, является прокаливание в восстановительной атмосфере шихты, содержащей ZnS, плавни и вещество – источник меди. Как правило, одновалентная медь вводится в шихту в виде галогенидов. В процессе прокаливания медь растворяется в ZnS, а на стадии остывания и последующего низкотемпературного отжига из полученного пересыщенного твердого раствора меди в сульфиде цинка выделяется фаза Cu₂S, образующая включения в кристаллах ZnS. На границе фаз Cu₂S и ZnS образуется гетеропереход, являющийся источником электронов в процессе электролюминесценции.

Нами был проведен ряд экспериментов по легированию сульфида цинка непосредственно сульфидом меди. Для этого использовался как промышленный крупнозернистый Cu₂S, так и специально полученные наночастицы Cu₂S. Предполагалось, что использование наноразмерных частиц Cu₂S позволит увеличить количество включений соответствующей фазы в сульфиде цинка и, следовательно, повысить общую площадь гетеропереходов ZnS–Cu₂S. Для легирования сульфида цинка использовались также наночастицы состава: ядро Cu₂S – оболочка ZnS, уже имеющие гетеропереход в своей структуре.

Наночастицы Cu₂S и Cu₂S/ZnS были получены золь-гель методом путем осаждения из водных растворов в присутствии диспергатора. При традиционном способе синтеза люминофора ZnS:Cu,Cl в качестве вещества – источника одновалентной меди может использоваться CuCl, однако, он очень плохо растворим в воде, и непригоден для получения наночастиц Cu₂S из водного раствора. Поэтому, в качестве исходного вещества – источника меди был использован хлорид двухвалентной меди: CuCl₂, который растворяли в бидистиллированной воде. Затем медь переводили в одновалентное состояние путем добавления в раствор восстановителя – Na₂SO₃, после чего в раствор добавляли осадитель – Na₂S. В качестве диспергатора – вещества, препятствующего коагуляции образующихся наночастиц Cu₂S, использовали глицин. При синтезе наночастиц Cu₂S/ZnS веществом – источником цинка являлся ацетат Zn(CH₃COO)₂·2H₂O.

Полученные наночастицы вводили в шихту для синтеза люминофоров двумя способами – «сухим» и «мокрым». При «сухом» способе наночастицы отделяли от раствора центрифугированием, высушивали в вакууме, после чего вводили в шихту, состоящую из сульфида цинка и плавней – серы и хлорида аммония. Полученную шихту перемешивали. При «мокрым» способе наночастицы Cu₂S не отделяли от раствора, а сульфид цинка и плавни вводили прямо в коллоидный раствор Cu₂S. Полученную кашицу перемешивали, высушивали в вакууме, размалывали и просеивали. В качестве образца сравнения был также синтезирован люминофор ZnS:Cu,Cl обычным способом, при котором медь вводилась в шихту, содержащую ZnS и плавни, в виде CuCl. Во всех образцах независимо от способа приготовления содержание меди в шихте составляло 0,3 массовых %.

Яркость фотолюминесценции синтезированных люминофоров ZnS:Cu,Cl

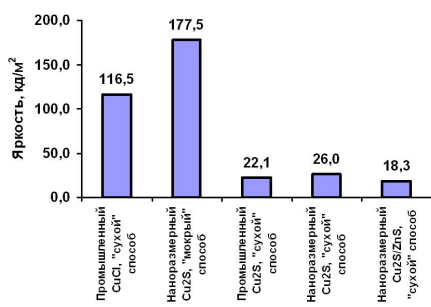


Рис. 1.

Вольт-яркостные характеристики синтезированных люминофоров ZnS:Cu,Cl

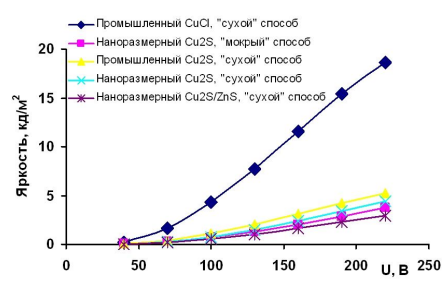


Рис. 2.

Полученные шихты прокаливали в тиглях под слоем угля, после чего размалывали и просеивали. Затем следовал низкотемпературный отжиг на воздухе, необходимый для распада пересыщенного твердого раствора меди в сульфиде цинка и образования гетеропереходов $ZnS-Cu_2S$. Отожженные образцы отмывали от избыточного Cu_2S , выделившегося на поверхности частиц, после чего высушивали в вакууме.

Для измерения электролюминесцентных характеристик из полученных люминофоров изготавливали ЭЛИС на стекле с электропроводящей пленкой SnO_2 . В качестве связующего использовали синтетический каучук. Полученные ЭЛИС возбуждали переменным током.

На рисунке 1 показаны яркости фотолюминесценции полученных образцов. Видно, что образец, шихта для которого готовилась «мокрым» способом, имеет наиболее высокую яркость фотолюминесценции, даже выше, чем у контрольного образца, в шихту которого медь вводили в виде $CuCl$. Среди образцов, легированных Cu_2S «сухим» способом, наиболее высокую яркость имеет образец, легированный наноразмерными частицами сульфида меди. На рисунке 2 приведены вольт-яркостные характеристики полученных источников. Видно, что в этом случае наиболее высокую яркость имеет образец, синтезированный традиционным промышленным способом.

Спектры фотолюминесценции синтезированных люминофоров $ZnS:Cu,Cl$

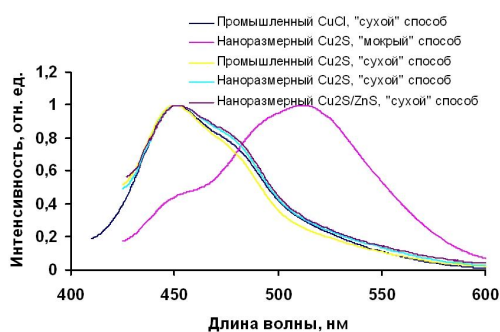


Рис. 3.

Спектры электролюминесценции синтезированных люминофоров $ZnS:Cu,Cl$

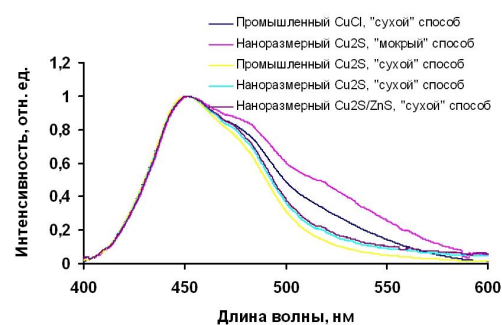


Рис. 4.

На рисунке 3 показаны спектры фотолюминесценции полученных образцов. Видно, что спектр фотолюминесценции образца, шихта для которого готовилась «мокрым» способом, резко смещен в «зеленую» область по сравнению со спектрами других образцов. Это объясняется тем, что изначально медь вводилась в раствор в виде $CuCl_2$, затем переводилась в $CuCl$ и далее – в Cu_2S . При этом ионы хлора, оставшиеся в растворе, полностью перешли в шихту, в результате чего приготовленная шихта содержала наибольшее среди всех образцов количество ионов хлора, дающих при ассоциации с ионами меди «зеленые» центры свечения состава $(Cu_{Zn}^+ Cl_2^-)$.

Как видно на рисунке 4, при электролюминесценции больше всех в «зеленую» область сдвинут спектр образца, легированного наночастицами Cu_2S «мокрым» способом, который имеет наиболее «зеленый» цвет свечения и при фотолюминесценции.

На основании полученных результатов можно сделать некоторые предположения о физических процессах, протекающих в зернах люминофора при синтезе. Когда легирование медью проходит через $CuCl$, он находится в жидкой фазе, за счет чего диффузия идет более интенсивно, и пересыщенный твердый раствор меди в сульфиде цинка образуется более равномерно по глубине частиц. В процессе отжига происходит распад этого твердого раствора, дающий большое количество гетеропереходов как на поверхности, так и в глубине частиц. При легировании медью через Cu_2S , в том числе через наночастицы, медь внедряется в сульфид цинка за счет твердофазной диффузии, которая идет медленнее, и наибольшая концентрация меди остается в приповерхностном слое частиц. Известно, что при фотовозбуждении излучение происходит в тонком поверхностном слое частиц люминофора, в то время как при электровозбуждении светящиеся области имеются во всем объеме частицы. Поэтому, легирование наночастицами Cu_2S , благоприятно сказывается на фотолюминесценции, но отрицательно – на электролюминесценции. По-видимому, основной механизм образования гетеропереходов $ZnS-Cu_2S$ – это именно распад твердого раствора меди в сульфиде цинка, а не внедрение наночастиц Cu_2S в ZnS .

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана технология легирования цинк-сульфидных люминофоров наночастицами Cu_2S «мокрым» способом, позволяющая получать образцы состава $ZnS:Cu,Cl$, яркость фотолюминесценции которых более чем в 1,5 раза превосходит яркость люминофоров, синтезированных традиционным промышленным способом. Также был установлен механизм образования гетеропереходов $ZnS-Cu_2S$ при легировании сульфида цинка хлоридом и сульфидом одновалентной меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Научно-Технического Центра (проект № 3920 «Электролюминесцентные источники света»).

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,K||F,Cl,Br

Чугунова М.В., Гаркушин И.К.

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет
443100 Россия, Самарская область, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
Научный руководитель: д.х.н., профессор Гаркушин И.К.

Дифференция играет большую роль при отборе необходимого участка многокомпонентных систем (МКС) для последующего экспериментального исследования в технологических целях. Дифференция позволяет вывести фазовые единичные блоки (симплексы) и секущие элементы сингулярной и неравновесной звезд, базисные и конверсионные элементы, отображающие реакции обмена и комплексобразования, а также получить отдельные симплексы (носители эвтектик) с заданными свойствами: составом и температурой плавления. Согласно [1], дифференция- это процесс разбиения системы, опирающийся на правило фаз Гиббса. Разбиение n- мерного политопа является первым этапом при теоретическом изучении МКС. Существует два основных метода разбиения МКС: метод графов А.Г. Краевой [2-3]; геометрический метод В.П. Радищева по реакции обмена, который вносит наибольший вклад в термодинамику системы [4]. Для МКС без комплексных соединений наиболее рациональным является метод индексов вершин В.П. Радищева.

Четырехкомпонентная взаимная система Na,K||F,Cl,Br была исследована ранее [5]. Авторами было дополнено описание физико- химических процессов в системе методами ДТА и РФА. Для дифференциации четырехкомпонентной взаимной системы взяты экспериментальные данные по системам низшей мерности. Все данные по ограняющим элементам нанесены на комплексный чертеж- развертку (рис. 1).

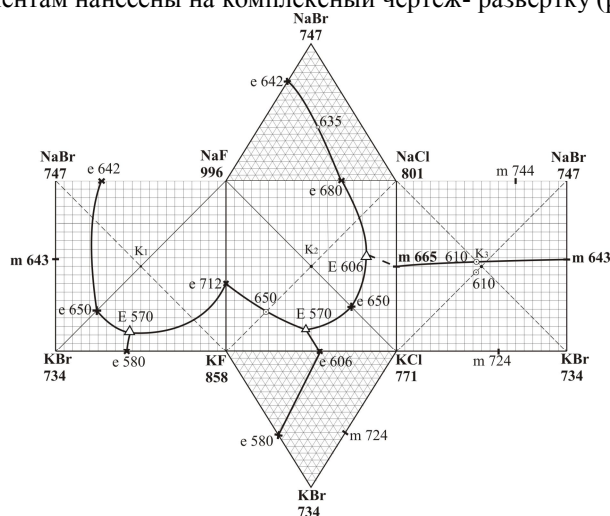
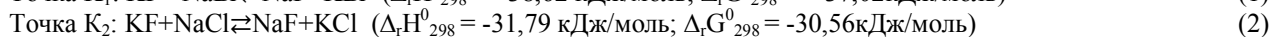


Рис. 1. Развертка граничных элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,Cl,Br.

В тройных взаимных системах Na,K||F,Br, Na,K||F,Cl для точек полной конверсии можно написать следующие реакции обмена:



Исходные данные стандартных значений энтальпий образования и энергий Гиббса взяты из [6] и использованы для расчета тепловых эффектов ($\Delta_r H^0_{298}$) и энергий Гиббса ($\Delta_r G^0_{298}$) реакций. Разбиение на симплексы призмы составов системы Na,K||F,Cl,Br (рис. 2) проводили геометрическим и матричным методами (составление матрицы смежности и решение логического выражения).

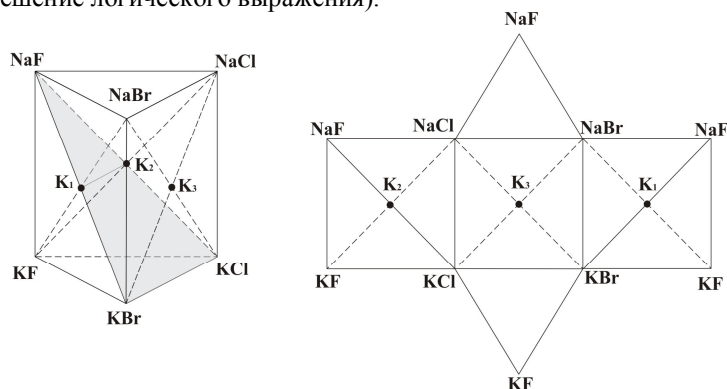


Рис. 2. Остов и развертка призмы составов системы Na,K||F,Cl,Br

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,Cl,Br приведена в виде таблицы 1.

Табл. 1. Матрица смежности системы Na,K||F,Cl,Br

Вещество	Индекс	Na F X ₁	Na Cl X ₂	Na Br X ₃	KF X ₄	KCl X ₅	KBr X ₆
NaF	X ₁	1	1	1	1	1	1
Na Cl	X ₂		1	1	0	1	1
Na Br	X ₃			1	0	1	1
KF	X ₄				1	1	1
KCl	X ₅					1	1
KBr	X ₆						1

На основании данных табл.1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин: $(X_2+X_4)(X_3+X_4)$.

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов A1: {1. X₂X₃; 2. X₄}.

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек и отвечающие им соли: X₁X₄X₅X₆ (NaF-KF-KCl-KBr); X₁X₂X₃X₅X₆ (NaF-NaCl-NaBr-KCl-KBr). Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущий элемент (стабильный треугольник) NaF-KCl-KBr. Таким образом, система Na,K||F,Cl,Br разбивается стабильным треугольником NaF-KCl-KBr на стабильный тетраэдр NaF-KBr-KCl-KF и пятиугольник NaF-NaCl-NaBr-KBr-KCl. Исходя из проведенного разбиения системы Na,K||F,Cl,Br построено древо фаз (рис. 3).

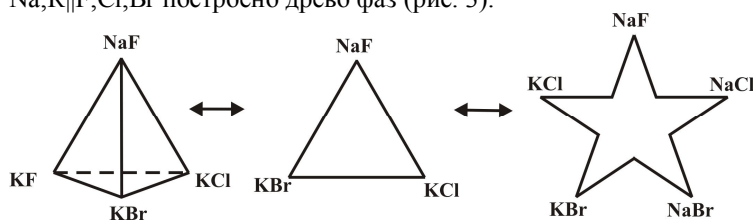


Рис. 3. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,Cl,Br

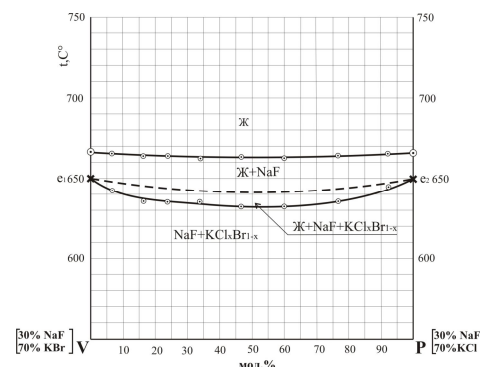
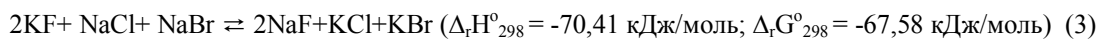
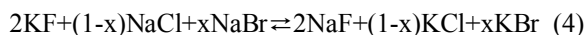


Рис. 4. Т-х диаграмма политермического разреза V-P стабильного треугольника NaF-KCl-KBr

В четырехкомпонентной взаимной системе Na,K||F,Cl,Br образуется линия конверсии K₁K₂ (рис. 2), которая имеет максимальный тепловой эффект реакции в точке K₁ ($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -38,62$ кДж/моль). Проведем теоретический анализ химического взаимодействия для образцов составов соответствующих линии конверсии и прогноз кристаллизующихся фаз по полученным уравнениям. Для образца состава центральной точки линии конверсии K₁K₂ получаем реакцию обмена суммированием уравнений для образцов составов точек K₁(1) и K₂(2) тройных взаимных систем Na,K||Cl,Br и Na,K||F,Cl соответственно:



Выражая содержание компонентов в точке K₁ через x, в точке K₂ через (1-x), получаем уравнение реакции обмена для любой точки конверсии K₁K₂:



Уравнение (4) показывает, что в правой части образующиеся соли отвечают стабильному треугольнику NaF-KCl-KBr. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению (4) показывает, что с учетом бинарной системы KCl-KBr, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов KCl_xBr_{1-x}, будет существовать две фазы NaF и KCl_xBr_{1-x}.

По предварительному прогнозу согласно, в стабильном треугольнике NaF-KCl-KBr кристаллизующимися фазами будут NaF и KCl_xBr_{1-x}, что подтверждено данными ДТА и РФА. Подтверждением правильности разбиения системы на симплексы может служить диаграмма плавкости политермического разреза V-P стабильного треугольника NaF-KCl-KBr (рис. 4). Линии моновариантного равновесия e₁e₂ в системе NaF-KCl-KBr отвечает следующая фазовая реакция $ж \rightleftharpoons NaF + KCl_xBr_{1-x}$.

Ликвидус системы представлен пересечением двух полей кристаллизации: фторида натрия и непрерывного ряда твердых растворов бромидов и хлоридов калия. Для анализа кристаллизующихся фаз в стабильном треугольнике проведен предварительно фазовый анализ состава точки минимума на двойной

стороне KCl- KBr (40% KCl + 60%KBr). Данные РФА показывают практически полное совпадение с данными картотеки ASTM. На основе анализа древа фаз системы и реакций, протекающих в тройных взаимных и четырехкомпонентной системе в целом, сделан прогноз кристаллизующихся фаз. При этом сделан вывод о том, что количество фаз будет меньше мерности симплекса. Экспериментальное исследование методами РФА и ДТА подтвердили теоретический прогноз.

Список литературы

1. Сечной А.И. и др. Стабильный комплекс шестикомпонентной системы Li,Na,K,Mg,Ca,Ba||F и сокристаллизация фаз из расплава// ЖНХ.-1990.-Т.35. №4.- С.1001-1005.
2. Зыков А.А. Теория конечных графов.- Новосибирск: Наука, 1969.-140с.
3. Краева А.Г. Вопросы комбинаторной геометрии выпуклых полиэдров в приложении к физико- химическому анализу многокомпонентных систем: Дис.канд.техн.наук. М., 1970.- 130с.
4. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М./ ИОНХ АН СССР, 1963. 502с. Деп. в ВИНТИ. № Т-15616-63.
5. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.2. – 581 с.
6. Термические константы веществ. Справочник / под ред. В.П. Глушко // М.: ВИНТИ, 1981. – Вып.Х. – Ч. 1. –300 с.; Ч. 2–300 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 -ZrN-AlN

Чумакова Н.Н., Золотарева А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Научный руководитель: Пантелеев И.Б.

На сегодняшний день новая керамика, как правило, предназначена для службы в экстремальных условиях – при высоких температурах, в агрессивных средах, в условиях высоких динамических механических нагрузок. Технология таких керамических материалов направлена на создание специальных регулируемых структур, ответственных за соответствующий комплекс физико-механических параметров. Наиболее важными структурными параметрами керамики являются фазовый состав, пористость и размер фазовых составляющих. Высокий уровень свойств обеспечивается использованием, как правило, ультрадисперсных порошков, т.е. с размером частиц менее 0,1 мкм.

Поэтому для удовлетворения растущих потребностей новой техники значительный интерес представляет разработка новых методов, позволяющих управлять физико-механическими свойствами керамических структур и тем самым получать материалы с самым разнообразным их сочетанием.

Оксид алюминия относится к высокотемпературным, химически стойким оксидам и является перспективным для получения прочных термостойких керамических материалов.

Нитриды, обладающие низкой адгезией к металлам и оксидам и проводящие электрический ток, перспективны в качестве добавок к керамике на основе Al_2O_3 .

Добавки нитридов, особенно в ультрадисперсном состоянии способны повысить механические, трибологические характеристики, а также дают возможность получить материалы с повышенным уровнем тепло – и электропроводности.

В данной работе предпринята попытка получения плотных, износостойких материалов на основе оксида алюминия с добавлением нитрида алюминия и нитрида циркония.

Планируемый уровень механических и физических свойств позволит использовать материалы этой системы в качестве конструкционных, коррозионностойких, устойчивых в контакте с расплавами металлов резистивных материалов, в качестве покрытий, резцов для цветных металлов.

Как было установлено ранее, при содержании нитрида алюминия и нитрида циркония более 40% спеченные материалы обладают повышенной пористостью и малой прочностью. Вследствие этого, при изучении тройной системы Al_2O_3 -ZrN-AlN было принято решение ограничиться областью составов с содержанием Al_2O_3 40% и более.

Таким образом, для реализации модели неполной третьей степени симплекс-решетчатого планирования эксперимента для системы Al_2O_3 -ZrN-AlN была выбрана область составов в треугольнике ($95\% Al_2O_3 + 2,5\% AlN + 2,5\% ZrN$) – ($40\% Al_2O_3 + 57,5\% AlN + 2,5\% ZrN$) – ($40\% Al_2O_3 + 2,5\% AlN + 57,5\% ZrN$).

Составы исследованных тройных композиций в системе Al_2O_3 -ZrN-AlN представлены в таблице 1. Состав № 8, в план эксперимента не входил и использовался для проверки адекватности модели.

Исходные компоненты в указанных в таблице 1 соотношениях загружали в вибромельницу для измельчения и перемешивания в среде этилового спирта. Время измельчения 40 часов. В качестве пластификатора использовали ПЭГ в количестве 1 мас. % по сухому весу. Соотношение материал : шары : спирт = 1 : 10 : 1. Далее шихту высушивали при температуре 70°C в вакуумном сушильном шкафу в течение 2 часов. Намол шаров составил 1 мас. %. Затем шихту отделяли от мелющих тел, просеивая через решето с ячейкой 4 мм. Далее шихту протирали через сито № 01. Из приготовленной шихты на гидравлическом прессе, под давлением 80 МПа, прессовали образцы в виде палочек размером 3×3×35 мм и таблеток Ø10 мм.

Таблица 1 – Составы исследованных тройных композиций в системе Al_2O_3 -ZrN-AlN

№ состава	Процентное содержание компонентов смеси, %		
	Al_2O_3	ZrN	AlN
1	95	2,5	2,5
2	40	2,5	57,5
3	40	57,5	2,5
4	67,5	2,5	30
5	40	30	30
6	67,5	30	2,5
7	58,3	20,85	20,85
8	76,65	11,675	11,675

Образцы спекали в вакуумной печи в среде азота. Режим спекания был выбран таким образом, чтобы обеспечить медленный нагрев образцов на стадии выгорания пластификатора и полную дегазацию образцов (подъем температуры $400^{\circ}C$ в час, выдержка при $600^{\circ}C$ – 30 минут); затем напуск азота и нагрев до изотермической выдержки при температуре спекания ($1700^{\circ}C$, $1750^{\circ}C$ и $1800^{\circ}C$); плавное охлаждение образцов для снятия термических напряжений (3 часа).

Для изучения системы Al_2O_3 -ZrN-AlN использовались порошки: Al_2O_3 (Almatis), ZrN (марка «ч», ТУ 6-09-4050-75), AlN (марка «ч»).

Перед проведением исследований все порошки проверяли на наличие в их составе примесей. Анализ порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с медным анодом и Ni-фильтром в интервале углов от 10 до 80° .

Установлено, что в нитриде циркония присутствует примесь диоксида циркония, в исходном оксиде алюминия примесей не обнаружено. Исходный нитрид алюминия представлен в основном гексагональной фазой. Оксид алюминия в любых формах и металлический алюминий в нем отсутствуют.

На спеченных образцах определялись: усадка, плотность, предел прочности при изгибе, изучена твердость, трещиностойкость, микроструктура.

Физико-механические свойства спеченных материалов системы Al_2O_3 -ZrN-AlN представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Керамические свойства материалов в системе Al_2O_3 -ZrN-AlN

№ состава	Усадка, %			Плотность, $г/см^3$		
	$1700^{\circ}C$	$1750^{\circ}C$	$1800^{\circ}C$	$1700^{\circ}C$	$1750^{\circ}C$	$1800^{\circ}C$
1	16,2	16,9	16,6	3,58	3,81	3,76
2	4,7	7,3	8,6	2,33	2,6	2,75
3	11,7	15,8	15,8	4,15	4,87	4,67
4	5	7,3	7,9	2,56	2,77	2,81
5	0,8	3,9	5,0	2,43	2,86	2,8
6	15,7	16,3	15,5	3,97	4,36	4,14
7	7,1	12,8	13,2	2,8	3,54	3,75
8	7,6	12,2	12,5	2,8	3,44	3,39

Таблица 3 – Механические свойства материалов в системе Al_2O_3 -ZrN-AlN

№ с-ва	Предел прочности при изгибе, МПа			Модуль упругости, ГПа		
	$1700^{\circ}C$	$1750^{\circ}C$	$1800^{\circ}C$	$1700^{\circ}C$	$1750^{\circ}C$	$1800^{\circ}C$
1	445	500	510	260	315	305
2	85	130	125	175	190	250
3	260	465	420	250	305	305
4	100	145	125	195	250	275
5	95	75	90	190	270	210
6	460	500	360	220	315	265
7	160	260	360	190	245	200
8	135	240	325	235	275	210

Методами РФА установлено, что в процессе термообработки корунд не взаимодействует с другими компонентами.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что спеченные материалы в системе Al_2O_3 -ZrN-AlN обладают удовлетворительной прочностью. Состав № 6, содержащий 32,5% нитридов, не уступает по прочности составу № 1 (содержащим 95 мас. % корунда). Оптимум механических свойств объясняется благоприятным сочетанием параметров микроструктуры.

Полученные материалы могут обладать высокой теплопроводностью и низкой адгезией к металлам.

С учетом снижения коэффициента трения, за счет высокого содержания нитридов, такие композиционные материалы перспективны в качестве режущего инструмента.

ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Шабунина Л.А., Салова Т.П., Еремяшев В.Е.

Институт Минералогии УрО РАН, Ильменский заповедник, г. Миасс, l_shabunina@mail.ru
Научный руководитель: Еремяшев В.Е.

В рамках исследования устойчивости многокомпонентных боросиликатных стекол при гидротермальном воздействии было изучено поведение воды в модельных стеклах систем $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. С этой целью были синтезированы исходные безводные стекла с различным соотношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ методом твердофазного синтеза из аморфного SiO_2 квалификации «чда», B_2O_3 квалификации «осч», Na_2CO_3 и K_2CO_3 квалификации «хч» [1] (табл.).

Таблица. Состав исследуемых стекол (по синтезу).

№ состава	Na_2O (мол. %)	K_2O (мол. %)	B_2O_3 (мол. %)	SiO_2 (мол. %)
1	20	-	20	60
2	25	-	25	50
3	30	-	30	40
4	-	20	20	60
5	-	25	25	50
6	-	30	30	40

Синтез водосодержащих стекол проводился в платиновых ампулах при температуре 1000 °С и давлении 1,5 кбар изобарической закалкой максимально насыщенного водой расплава. Из полученных образцов были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 0,3-0,5 мм для регистрации ИК спектров.

Исследование методом инфракрасной спектроскопии проводилось на однолучевом ИК Фурье-спектрометре Nexus-870 с использованием программного обеспечения OMNIC для регистрации и первичной обработки спектров. На рисунке 1 приведены зарегистрированные спектры поглощения водосодержащих стекол.

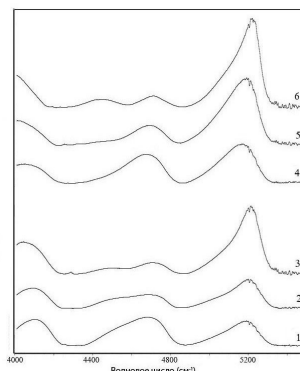


Рис. 1. ИК спектры поглощения водосодержащих стекол систем $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1-3) и $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (4-6).

В ближней области ИК спектров исследуемых стекол, кроме характерных для водосодержащих силикатных стекол двух полос с максимумами 4500 и 5200 cm^{-1} , наблюдается дополнительная полоса с максимумом 4700 cm^{-1} .

Было принято, что полоса около 5200 cm^{-1} связана с молекулярной водой, тогда как полосы около 4500 и 4700 cm^{-1} – с различными видами гидроксильных групп. Присутствует полоса в области около 4100-4200 cm^{-1} , которую иногда связывают с колебаниями воды, но однозначной ее интерпретации нет [2, 3, 4]. Интенсивность полос 4500 и 4700 cm^{-1} зависит от соотношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. В стеклах с более высоким содержанием бора доминирует полоса 4700 cm^{-1} . При уменьшении доли бора наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы, а также появление и рост интенсивности полосы 4500 cm^{-1} .

На рисунке 2а приведена зависимость общей интегральной интенсивности полос 4500 и 4700 cm^{-1} от состава стекол, из которой видно, что при увеличении содержания бора увеличивается концентрация гидроксильных групп. Обратная зависимость характерна для интегральной интенсивности полосы 5200 cm^{-1} (рис. 2б), соответственно увеличение содержания бора приводит к уменьшению концентрации воды в молекулярной форме. Кроме того, растворимость воды в молекулярной форме в стеклах калиевой системы выше, чем в стеклах натриевой системы аналогичного состава.

При уменьшении содержания молекулярной воды для полосы в области около 5200 cm^{-1} характерно некоторое смещение максимума в низкочастотную область спектра. Это обусловлено увеличением степени связывания воды. Такое изменение характера взаимодействия воды со структурой стекол исследованных разрезов обусловлено существованием в ней трех подструктур: «кварцевой», «данбуритовой» и «ридерджернитовой» [5]. Эти подструктуры обладают различной реакционной способностью и емкостью при

взаимодействии с водой, что и определяет наблюдаемые различие в поведении молекулярной воды.

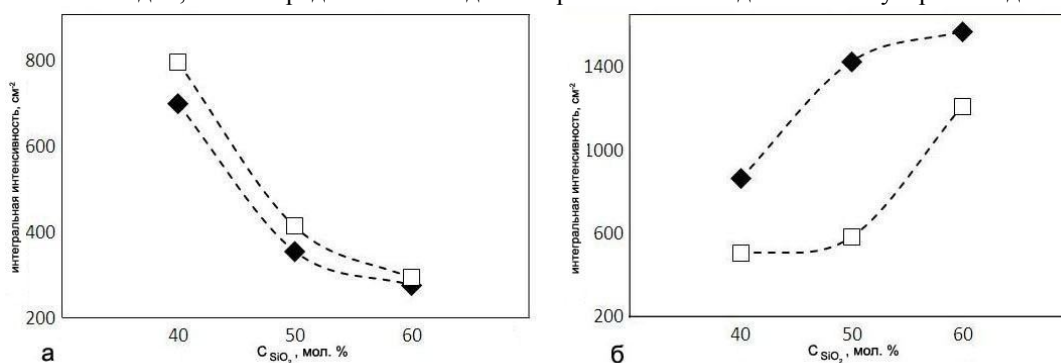


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности полос в ИК спектрах стекол систем Na₂O-B₂O₃-SiO₂ (□) и K₂O-B₂O₃-SiO₂ (◆) от состава стекла для гидроксильной (а) и молекулярной воды (б).

Наблюдаемые закономерные изменения в ИК спектрах в области колебаний гидроксильных групп свидетельствуют об изменении механизма их образования в структуре исследованных стекол. При уменьшении содержания бора в водосодержащих боросиликатных стеклах происходит уменьшение доли гидроксильных групп, образованных при протонно-катионном обмене с участием катионов щелочных металлов, координирующих заряд ионов бора в тетраэдрической координации и рост гидроксильных групп, образованных при разрыве мостиковых связей B-O-Si и Si-O-Si.

Авторы выражают благодарность Королевой О.Н. за помощь в синтезе образцов и Симакину А.Г. за помощь в организации проведения экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН, грантов РФФИ 10-05-96029-р_урал_a и 10-05-90735-моб_ст.

Список литературы

1. Королева О.Н., Шабунина Л.А., Еремяшев В.Е., Быков В.Н. Структура боросиликатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Миасс (2010)
2. Silver L.A., Ihinger P.D., Stolper E. The influence of bulk composition specification of water in silicate glasses // Contribution of Mineralogy and Petrology. – 1990. – V.104, №2. P. 142-162.
3. Stolper E.W. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study // Contribution of Mineralogy and Petrology. – 1982. – V.81, №1. P. 1-17.
4. Еремяшев В.Е., Быков В.Н. ИК спектроскопия и поведение воды в модельных стеклах системы Na₂SiO₃-NaAlSi₃O₈ // Вестник ЮУрГУ, №19 (2007).
5. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: a Raman spectroscopy study // American Mineralogist, 2009. V. 94. P. 777-784.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО ПЕРЛИТА

Шаталова С.В.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

РФ, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

Научный руководитель: к.т.н., доц. Тольпина Н.М.

В настоящее время актуальна проблема повышения кислотостойкости бетонов по отношению к средам малой концентрации, потому что кислотоупорный бетон работает при высоких концентрациях и не эффективен при концентрациях кислот 1-30 %. Для бетонов, эксплуатирующихся в таких средах, целесообразно применять активный заполнитель, который обеспечивает формирование плотных контактных слоев, так как происходит не только механическое, но и химическое взаимодействие заполнителя с цементным камнем [1].

Химической активностью обладают заполнители из шлака, известняка, вулканических горных пород и др. Однако, шлаковый заполнитель повышает водопотребность бетонной смеси, что снижает эффект активного заполнителя. Активный компонент бетонов волластонит - дефицитный материал, кроме того из него нельзя получать крупный заполнитель. Поэтому исследование свойств и структуры перлита как активного заполнителя для повышения коррозионной стойкости бетона является актуальным.

В качестве объекта исследования был использован перлит Мухор-Талинского месторождения (Бурятия).

На рентгенограмме перлита видны широкие галло с максимумами в области углов 8-12 град и 22-27 град (рис.1). Это свидетельствует о том, что материал состоит в основном из кремнезема и силикатов кислого состава, находящихся в стеклообразном либо скрытокристаллическом состоянии. На фоне указанных двух галло выделяются слабые пики скрытокристаллических наноразмерных частиц, которые можно отнести к микролитам тридимиткристаллитового ряда (4,39; 4,15; 4,13; 4,03; 3,73; 2,53; 2,49 Å), полевым шпатам: сангидину (3,25 Å), микроклину (4,17; 3,22; 2,16; 1,8 Å), альбиту (3,42; 3,13; 2,9 Å).

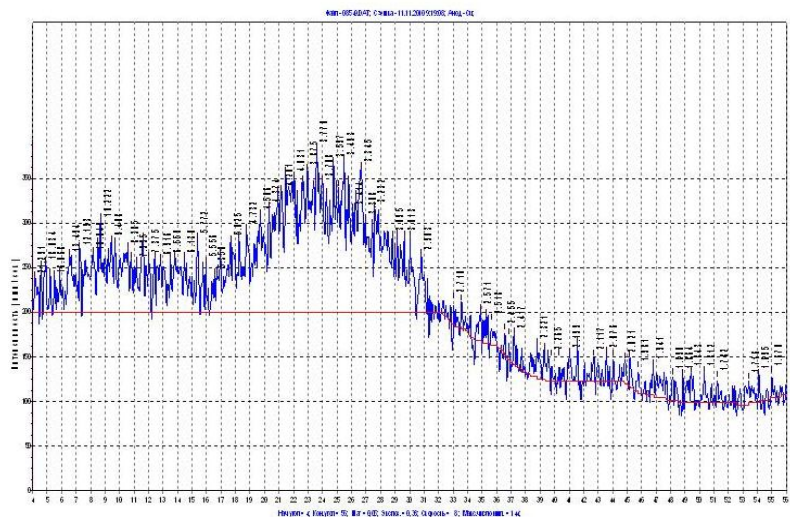


Рис.1. Рентгенограмма природного перлита.

Во втором галло (в области больших углов) находятся небольшие пики, которые можно отнести к α -тридимиту и кристобалиту. По-видимому, частицы, вызывающие на рентгенограммах указанные галло, относятся к наноразмерным частицам, так как полностью аморфный материал на рентгенограммах не дает никаких рефлексов. Судя по размерам и ширине галло, а также по химическому составу, основными компонентами перлита являются наночастицы высокотемпературных разновидностей диоксида кремния: α -тридимит и кристобалит. Известно, что они обладают повышенной реакционной способностью по отношению к гидроксиду кальция, которым насыщена жидкая фаза бетонных смесей и затвердевшего бетона.

В связи с этим высокотемпературные наноразмерные модификации диоксида кремния уже при комнатной температуре взаимодействуют со щелочными компонентами цементного бетона с образованием гелевидных волокнистых гидросиликатов кальция тоберморитовой группы (CSH), обладающих хорошими связующими свойствами. Это вызывает коагуляцию усадочных крупнокапиллярных пор вокруг частиц крупного и мелкого заполнителя, которые являются каналами проникновения агрессивных растворов вглубь бетонных и железобетонных конструкций.

Таким образом, перлитовый щебень и песок, обладая повышенной в сравнении с кварцевым песком активностью по отношению к гидроксиду кальция, выполняет роль активного заполнителя, обеспечивая коагуляцию крупнокапиллярных пор, что способствует повышению коррозионной стойкости цементных бетонов.

Список литературы

1. Рахимбаев, Ш.М. Влияние состава вяжущего и заполнителя на коррозию бетона в агрессивной среде/ Ш.М.Рахимбаев, Н.М.Авершина: Сб. док. Междунар. конф.: Новые технологические решения и экономические проблемы в производстве бетонов, других строительных материалов и изделий. - Белгород, 1996.-С.68-70.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ПОКРОВНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОСУДЫ

Шабалина А.С., Ащеульникова А.А., Григорьев М.Л.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002

Екатеринбург, Мира, 19. E-mail: htss@fsm.ustu.ru

Научный руководитель: к.х.н., доцент Власова С.Г.

Разработка и внедрение новых низкотемпературных покрытий для стальных изделий обеспечивает высокую экономическую эффективность предприятию.

В практике эмалирования до сих пор применяют эмали, требующие температуры обжига выше 800⁰С. Для получения таких температур и для работы при них необходимо значительное количество топлива. Кроме того, железо испытывает $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение при температуре выше 721⁰С, связанное с изменением его структуры. Поэтому в последнее время стремятся понизить температуру обжига, для чего разрабатывают специальные составы эмалей, имеющие низкую температуру плавления.

Целью проводимой исследовательской работы является разработка нетрадиционных составов фритт белых титановых легкоплавких эмалей, по эксплуатационным характеристикам не уступающим титановым эмалям марки ЭСП-117 (ГОСТ 24405-80).

Получить легкоплавкие эмали принципиально возможно, это доказано также эмалированием алюминия. Трудности состоят в том, что при понижении температуры плавления настолько ухудшаются химическая устойчивость и другие свойства эмалей, что такие покрытия уже не могут служить надежной защитой от

коррозии. В настоящее время получены эмали для стали с температурой обжига около 700⁰С, т.е. ниже критической точки превращения железа. При снижении температуры обжига на 100⁰С экономия топлива составляет 15 – 25%.

Преимуществом легкоплавких эмалей является то, что ими можно покрывать тонкие и дешевые стали, так как при обжиге они не коробятся и не вытягиваются. Значительно уменьшается также опасность выделения водорода из металла. Кроме того, нужно признать положительным то, что приспособления для низкотемпературного обжига можно изготавливать более легкими и дешевыми; срок их службы больше, чем при обычных температурах обжига. Относительно низкая рабочая температура благоприятно сказывается и на сроке службы печей.

Первоначально за основу в разработке белой титановой эмали с низкой температурой обжига был взят состав ЭСП – 117 (ГОСТ 24405-80 эмаль силикатная покровная для стали). В ходе работы было решено взять за основу не силикатную эмаль, а алюмофосфатный состав на основе системы P₂O₅ - Al₂O₃ - B₂O₃ - Na₂O (K₂O). Изучалось влияние таких вспомогательных оксидов, как ZnO, ZrO₂, TiO₂, Sb₂O₃, MgO. Путем изменения содержания тех или иных оксидов, а также добавлением новых, при постоянстве определенных компонентов, были разработаны более двух десятков составов фритт. Химический состав и физико-химические показатели некоторых фритт представлены в таблице.

Таблица - Химический состав и некоторые физико-химические свойства фритт.

Состав	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P ₂ O ₅	35,8	28,0	23,0	35,0	30,0	35,0	35,0	30,0	29,0	30,0	35,0
Al ₂ O ₃	21,8	17,0	15,0	10,0	10,0	10,0	10,0	17,0	13,0	12,0	15,0
B ₂ O ₃	15,3	17,5	15,0	15,0	20,0	15,0	15,0	17,0	15,0	12,0	15,0
TiO ₂	2,50	10,0	7,0	5,0	5,0	7,0	7,0	13,0	14,0	17,0	10,0
Na ₂ O	17,2	13,0	17,0	10,0	13,0	13,0	13,0	10,0	15,0	13,0	10,0
K ₂ O	5,5	5,0	5,0	5,0	5,0	7,0	7,0	5,0	7,0	5,0	8,67
Li ₂ O	2,0	2,0	3,0	5,0	5,0	2,0	2,0	3,0		8,0	1,33
ZnO			7,5	5,0	7,0						
ZrO ₂		7,5	7,5	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0	7,0	3,0	5,0
MgO						6,0					
Sb ₂ O ₃							6,0				
Физико-химические свойства											
ТКЛР*10 ⁷ , 1/град	154	125	122	122	122	118	123	108	130	119	120
плавкость, ⁰ С	856	822	796	810	782	777	787	827	817	828	827
поверх.натяжение, дн/мм	23,8	22,0	24,5	24,4	24,7	19,5	16,4	18,9	18,6	20,6	19,4
растекаемость мм	>100	61,1	33,7	40,1	32,0	77,0	76,5	35,2	60,3	63,3	59,4
Класс хим. устойчивости	Д	А	В	А	В	В	А	В	А	А	А

Расчет состава шихты был проведен с помощью компьютерной программы на предприятии «АК ЛМЗ-СТЭМА» (Пермская область). При составлении шихты были использованы: кварцевый песок (гранулометрический состав 0,2-0,5), каолин, мел, сода кальцинированная, оксид цинка, барий углекислый, кремнефтористый натрий, диоксид титана, цирконовый концентрат и стронций углекислый. Синтез стекол проводили в силиковой печи в корундовых тиглях объемом 300 мл в течение 3 часов. Грануляция происходила на воду. Готовую фритту с глиной и водой размалывали в барабанных шаровых мельницах в течение часа. Затем просеивали и наносили методом полива. Покрывают обжигали в муфельной печи при разных температурах и временных выдержках от 680 по 760 ⁰С через каждые 20 ⁰С, всего исследовано на обжиг более 200 покрытий.

Свойства эмалей рассчитывали при помощи компьютерной программы по методу Винкельмана – Шотта, термическое расширение измеряли на кварцевом dilatометре ДКВ-4. Оценка качества поверхности проводилась визуально: у большинства образцов до 700 ⁰С наблюдается «недообжиг», выше 760⁰С – «вскип» поверхности. Оптимальная температура обжига для большинства покрытий составила 700-740 ⁰С. Все рассчитанные и измеренные свойства сведены в таблицу.

Покрывают на основе составов 2, 7, 9 и 11 при температурах 680-720 ⁰С получились ровными, сплошными, заглушенными, с хорошим блеском, по термическому расширению удовлетворяют необходимым требованиям: значения ТКЛР лежат в пределах (120 – 125) * 10⁻⁷, 1/град. Эти покрытия являются химически стойкими по отношению к пищевым кислотам, имеют отличное сцепление с грунтовым слоем. Свойства покрытий зависят как от концентрации глушителей, так и от соотношения оксидов, существенно влияющих на структуру эмалей и природу кристаллизующихся при обжиге фаз. Белизна покрытий не удовлетворяет требованиям для белой покровной эмали, имеется серый или бежевый оттенок, что требует доработки, но данные составы могут служить основой для получения цветных покрытий. Именно эти составы взяты для опробования, дальнейшей отработки и выпуска опытной партии в заводских условиях.

Проведенные исследования показали также, что введение таких оксидов, как MgO и ZnO, повышающих химическую стойкость силикатной эмали, не дали положительного результата в опытных алюмофосфатных

эмалях. При совместном введении оксидов титана и циркония (в присутствии оксидов фосфора и алюминия, способствующих глушению) наблюдается хорошая заглушенность покрытия без смещения интервала обжига к более высоким температурам.

Известно, что соединения бора являются хорошими плавнями, снижающими температуру варки стекла, при содержании оксида бора более 10 мас.% в составе ТКЛР увеличивается, температура начала размягчения уменьшается, повышается растекаемость эмали, поэтому во всех исследуемых составах содержание данного оксида повышено. Щелочные оксиды вводили не в виде одного оксида, а комбинацией $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$, приближаясь, согласно [5], к соотношению 1:2:3, для наибольшего влияния полищелочного эффекта при отсутствии щелочноземельных оксидов, для обеспечения легкоплавкости и повышения стойкости эмали. Наличие оксида лития благоприятно сказалось на химической стойкости покрытий.

Использование эмалей предлагаемых составов в качестве покрытий по стали, а не по алюминию, вызывает много вопросов, в том числе по составу грунта, есть проблемы при достижении хорошей белизны, ведется работа по точному определению количества глушителей и их соотношения, преобладания кристаллической фазы.

Однако проведенные исследования показали, что в изученной области алюмофосфатных цирконотитановых составов возможен синтез легкоплавких химически стойких эмалей.

Список литературы

1. Брагина Л.Л., Зубехин А.П. Технология эмали и защитных покрытий. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. 488с.
2. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование – Пер. с нем. М.: Metallurgia, 1990. 576 с.
3. Зубехин А.П., Гузий В.А. и др. Разработка состава стекломатрицы однослойной белой легкоплавкой эмали для стали // Стекло и керамика, 1999. № 9. С. 31 – 32.
4. Матвеев М.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1972. 240 с.
5. Родцевич С.П., Елисеев С.Ю. и др. Легкоплавкая химически стойкая эмаль для стальной посуды // Стекло и керамика, 2003. № 6. С.25-27.
6. Шинкарева Е.В., Ереметько Н.В. Легкоплавкие бессвинцовые флюсы для изготовления эмалей по стеклу // Стекло и керамика, 2006. № 6. С.29-32.

СИНТЕЗ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Шестаков М. В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах
111991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1 стр. 73
Научный руководитель: Баранов А.Н

Большой интерес, появившийся к оксиду цинка в последнее время, связан с возможностью создания на его основе светоизлучающих диодов и фотодетекторов для УФ диапазона, прозрачных транзисторов на тонких пленках и газовых сенсоров. Среди преимуществ перед другими материалами можно назвать большую ширину запрещенной зоны и рекордную среди бинарных полупроводников энергию связи экситонов (60 мэВ). В настоящее время наностержни оксида цинка синтезируют с помощью гидротермального метода, растворными методиками и методом термического роста из солевой матрицы. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Критерием качества любой из методик являются люминесцентные свойства, которые заметно ухудшаются в случае высокой концентрации дефектов и примесей. Метод синтеза наностержней из газовой фазы позволяет контролируемо получать наностержни с превосходными оптическими свойствами.

Целью данной работы является синтез вертикально ориентированных наностержней оксида цинка и исследование их люминесцентных свойств.

Наностержни оксида цинка получали по следующей методике. Навеску цинка в алундовой лодочке помещали в запаянную с одной стороны кварцевую ампулу. С открытой стороны на верхней стенке ампулы находилась широкая щель, напротив которой располагали подложки Si {001}. Ампулу помещали в горизонтальный кварцевый реактор, который находился в двухзонной печи таким образом, чтобы цинк находился в первой зоне, а подложки - во второй. Сначала реактор вакуумировали и, не прекращая откачки, пускали аргон. Затем доводили до рабочего значения температуру во второй зоне, после чего поднимали температуру в первой зоне и подавали кислород. Рост наностержней на подложках начинался после подачи в реактор кислорода.

Полученные наностержни оксида цинка были охарактеризованы методами РЭМ, РФА, а также с них были сняты спектры люминесценции. Было установлено, что степень ориентации стержней зависит от положения подложки относительно источника цинка. Длина наностержней составляет до 4 мкм, а диаметр до 100 нм. Стержни имеют направление роста [001]. Люминесцентные свойства синтезированных образцов зависят от положения подложки. Соотношение пика в УФ и зеленой области определяется недостатком кислорода и образованием кислородных вакансий.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Шигорин Д.М.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург,

тел./факс: (812) 316-5512, эл. почта: iterlaboratory@yandex.ru

Научный руководитель доцент, к.т.н. Мальцева Н.В.

Проблема водородной безопасности и очистка водорода от СО для топливных элементов в последние годы становится все более актуальной. Для решения поставленных задач используются Pt- и/или Pd-катализаторы, нанесенных на металлические пластины. Однако перспективным является использование катализаторов в виде блоков сотовой структуры, в которых активный элемент распределен на поверхности пористого оксидного покрытия, закрепленного в виде тонкого слоя на металлическом (первичном) носителе. Такая форма каталитического блока обеспечит низкое сопротивление потоку, высокую и доступную поверхность слоя катализатора и позволит снизить расход благородных металлов при сохранении высокой степени окисления водорода.

Для формирования пористых оксидных тонкослойных покрытий поверхности блоков сотовой структуры и катализаторов на их основе исследованы структурированные суспензии различного состава, содержащие: γ - Al_2O_3 ; оксиды-модификаторы - SnO_2 , P_2O_5 , SrO ; термостабилизаторы - La_2O_3 , MgO , BaO , и др; доноры кислорода в реакции окисления - CeO_2 и ZrO_2 и смешанные высокотемпературные оксиды, потенциально активные в реакциях окисления - CuO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 . Условия приготовления суспензий и Pd-катализатора на их основе приведены в таблице 1.

На «Reotest-2» определены реологические характеристики суспензий в зависимости от их компонентного состава. По характеру реологических кривых суспензии: C1 и C4 при pH=6 и 5,2, имеющие плотности $\rho = 1,30$ и $1,16 \text{ г/см}^3$, (оксиды и гидроксиды алюминия и церия) относятся к тиксотропным структурированным системам; C2 с pH=3,3 и $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$ (преимущественно алюмо-кобальт-оксидно-медная с добавками азотнокислых солей различных катионов) занимает промежуточное положение; C3 с pH=2,7 и $\rho = 1,70 \text{ г/см}^3$ (оксид-гидроксид алюминия с добавками азотнокислых солей различных катионов) относится к дилатантной системе.

Установлено, что на вязкость и скорость сдвига суспензии влияют качественный и количественный составы как дисперсной фазы (для конкретного состава - плотность), так и дисперсионной среды (pH).

Таблица 1 - Условия приготовления суспензий

	Исходные компоненты, количество						Свойства суспензий		
	Оксиды, гидроксиды		Соли		Кислоты, щелочи, вода		ρ г/см ³	pH	Тведр. остаток г/см ³
	вещество	г/дм ³	вещество	г/дм ³	вещество	см ³ /дм ³			
C-1	γ - Al_2O_3 $\text{AlO}(\text{OH})$	238 67	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	79	HNO_3 NH_4OH H_2O H_3PO_4	9,6 17 694 6	1,30	6,0	0,34
C-2	γ - Al_2O_3 SnO_2 Co_3O_4 CuO CeO_2	316 8 16,1 31,6 20,5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	315 22,6 14,3	H_2O NH_4OH	613 93	1,45	3,3	0,51
C-3	γ - Al_2O_3 CeO_2 CuO NiO MnO_2 Fe_2O_3 Cr_2O_3	357 49,2 29,7 8,7 19,1 3,7 2,2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	516 57,3 65,3 48	H_2O NH_4OH	375 195	1,70	2,7	0,68
C-4	γ - Al_2O_3 $\text{AlO}(\text{OH})$	120 118,7	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	68,2	H_3PO_4 H_2O NH_4OH	5,4 826 12	1,16	5,2	0,190

Для образцов оксидных композитов в зерненом виде, полученных (концентрированием, сушкой при комнатных условиях, формованием в грануляторных досках, дегидратацией при 110-300-650 °С) из суспензий различного состава и условий получения, проведена сравнительная оценка структурно-прочностных свойств. Общим, для всех синтезированных образцов, является относительно высокое значение суммарного объема пор ($V_\Sigma = 0,32-0,55 \text{ см}^3/\text{г}$), полученного из истинной (d) и кажущейся (δ) плотности ($V_\Sigma = 1/\delta - 1/d$) и развитого за счет объема микропор ($V_{\text{ми}}$), а также практическое отсутствие макропор. Отличительной особенностью является также и близкие значения преобладающих радиусов мезопор ($r_{\text{ме}}$) и микропор ($r_{\text{ми}}$), (таблица 2),

обусловленных как параметрами первичной пористой структуры основного компонента суспензий - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и практически одинаковыми размерами частиц высокодисперсной фазы с размером 1-2 мкм. Наблюдаемые различия в объёмах пор, по-видимому, связаны с компонентным составом дисперсных фаз и дисперсионных сред суспензий С1-С4 и, соответственно, степенью их структурированности.

Таблица 2 - Параметры пористой структуры образцов оксидных носителей (температура прокаливания 650 °С)

Образец	d	δ	V_{Σ}	V_{me}	V_{mi}	r_{me}	r_{mi}	$S_{уд}$
	г/см ³		см ³ /г			нм		м ² /г
С1	3,47	1,39	0,49	0,02	0,47	8	3	148
С2	3,72	1,57	0,40	0,03	0,37	8	3	105
С3	3,81	1,48	0,32	-	0,32	-	3	89
С4	3,79	1,34	0,55	0,04	0,51	8	3	158

Образцы блочных катализаторов с тонкослойным покрытием из оксидных композитов, а также полученные на их основе образцы Pd-катализаторов с концентрацией металла в оксидной матрице 0,10 и 0,35 % масс., были термообработаны при 650 °С и исследованы в реакции окисления СО и Н₂. Активность синтезированных образцов определяли по температуре достижения заданной степени превращения (T_x , °С).

Для сопоставления свойств образцов, на основании полученных экспериментальных зависимостей « $x=f(T)$ », были рассчитаны интенсивности процессов окисления (I , моль/с·г). Необходимо отметить, что данные интенсивности получены при испытании блочных катализаторов без Pd при температуре 360 °С, с добавлением Pd в реакции окисления СО и Н₂ – при 200 и 100 °С соответственно. Обобщенные результаты исследований блочных катализаторов приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 - Сравнительная оценка синтезированных образцов катализаторов в реакции окисления СО

Образец	Содержание Pd масс. %	T_x , °С				$I \cdot 10^6$, моль/с·г
		x=25	x=50	x=75	x=90	
С-1	—	470	550	580	—	3,9
	0,1	160	180	200	220	9,4
	0,35	170	185	190	198	11,3
С-2	—	215	230	270	290	11,2
	0,1	170	220	230	240	5
	0,35	180	230	235	240	5
С-3	—	260	330	360	390	12,2
	0,1	180	205	230	280	5,3
	0,35	160	180	195	215	9,7
С-4	—	340	450	—	—	2,4
	0,1	180	190	195	205	10,4
	0,35	190	200	210	215	7,4

Таблица 4 - Сравнительная оценка синтезированных образцов катализаторов в реакции окисления Н₂

Образец	Содержание Pd масс. %	T_x , °С				$I \cdot 10^6$, моль/с·г
		x=25	x=50	x=75	x=90	
С-1	0,1	45	55	90	150	9,4
	0,35	—	25	30	50	12,7
С-2	—	240	305	380	400	7,8
	0,1	110	150	160	180	1,6
	0,35	100	145	155	180	2,7
С-3	—	280	350	390	410	7,2
	0,1	95	130	150	170	3,3
	0,35	65	67	69	70	12,3
С-4	—	280	380	460	-	4,4
	0,1	40	50	55	80	14,8
	0,35	40	50	52	65	14,8

В реакции окисления СО при использовании катализаторов без Pd наиболее перспективным является блочный катализатор с тонкослойным покрытием оксидного композита на основе состава С2, отличающийся более высоким содержанием оксида меди. Введение Pd повышает интенсивность окисления СО для всех синтезированных образцов и наиболее сильно снижает температуру окисления для образцов С-1и С-4 в отличие от образцов С-2 и С-3, где наибольшее влияние оказывает присутствие оксидов переходных металлов

во вторичном носителе. Повышение содержания Pd в исследуемых катализаторах приводит к значительному увеличению интенсивности для С-3, а для композитов С-1, С-2, С-4, существует оптимальное содержание Pd, необходимое для обеспечения высокой интенсивности, а дальнейшее его увеличение не целесообразно.

В реакции окисления H_2 из образцов без Pd наибольшую интенсивность и активность в условиях испытаний проявил блок С-2. Введение Pd в количестве 0,1 % масс. приводит к снижению температуры окисления H_2 . Увеличение количества Pd до 0,35 % масс. приводит к уменьшению температуры 75 %-ной степени окисления для образца С-3 и практически не влияет на этот показатель активности для образцов из С2 и С4. При введении Pd лучшими показателями интенсивности характеризуются образцы С1 и С4. Причиной такого эффекта может быть содержание в составе катализатора от 7 (С1) до 15 (С4) % масс. SeO_2 , являющегося донором кислорода в реакциях окисления, а также высокоразвитая поверхность оксидных матриц этих катализаторов.

В результате анализа полученных зависимостей следует, что на процесс окисления H_2 оказывает влияние как концентрация Pd, так и состав оксидного композита.

Для образцов оксидных композитов в виде тонкослойных покрытий на пластинчатых носителях исследованы прочностные характеристики и термостабильность нанесенных тонкослойных матриц. Определены их достаточно высокие значения.

На основании полученных результатов определены условия формирования оксидных матриц, позволяющие получать эффективные катализаторы окисления в виде тонкослойных покрытий на блоках сотовой структуры.

Для процессов среднетемпературного окисления H_2 и CO эффективен блочный катализатор с тонкослойным покрытием оксидного композита на основе состава С2 (соотношение компонентов в пересчете на оксиды Al:Co:Cu:Sr:Ce:Zr:Sn=79,3:3,3,5:7:2,4:4,5:1,5:1,8) без введения палладия.

В качестве катализатора низкотемпературного окисления H_2 , перспективного для использования в ПКРВ, эффективен блочный катализатор с тонкослойным покрытием оксидного композита на основе составов С1 и С4 (соотношение компонентов в пересчете на оксиды Al:Ce:P₂O₅=(91—83):(7-15):2), с введением 0,10-0,35 % масс. палладия.

Оглавление

Организаторы конференции	2
Общая информация	2
Оргкомитет конференции	3
Локальный комитет	4
Вступительное слов председателя организационного комитета конференции, директора Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, академика Шевченко В.Я.	5
Тезисы докладов	
<u>Агапашаева С.М.</u> , Магомедрагимова Р.С., Рагимова В.М. СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА LnSnSe_2 (Ln=Sm, Eu, Yb)	8
<u>Акужаева Г. С.</u> ДИФФУЗИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА	9
<u>Александрова Ю.В.</u> , Власов Е.А., Федорова А.В. ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ В КАТАЛИЗЕ	10
<u>Аммон Л.Ю.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ СИЛИКАТОВ	12
<u>Афоница Е.В.</u> , Исаева В.И., Ткаченко О.П., Капустин Г.И., Мишин И.В., Кустов Л.М. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MOF-5	14
<u>Агапова Я.В.</u> НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ НА БАЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАКИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ) АММОНИЯ	16
<u>Акулова А.В.</u> , Мананкова Е.С. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ КРАСОК НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО КАЛИЕВОГО СТЕКЛА	17
<u>Алферова А.А.</u> , Кочина Т.А., Вражнов Д.В., Аврорин В.В., Синотова Е.Н. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВОБОДНЫХ ДИЭТИЛГЕРМИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ С БУТАНОЛОМ И ДИБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ	19
<u>Арсентьев М.Ю.</u> , Тихонов П.А., Калинина М.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ZrO_2, PЗЭ И Al_2O_3	20
<u>Березуцкая Г.В.</u> СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ D ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКАНОАТОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ	21
<u>Базанов А. В.</u> , Падохин В. А. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТА НАТРИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТ-БЕТОНОВ	23
<u>Байрамова С.Т.</u> НОВЫЕ ЧЕТВЕРНЫЕ СУЛЬФОСОЛИ ТИПА MCuBiS_3 И PbCuLnS_3 (M=Pb, Eu, Yb; Ln=La, Nd)	24

<u>Болдина А.С., Голубева О.Ю., Дроздова И.А., Шамова О. В., Орлов Д. С., Пазина Т. Ю., Кокряков В. Н.</u> БИОКОНЪЮГАТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЭНДОГЕННЫХ АНТИБИОТИКОВ	26
<u>Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА РАМСДЕЛЛИТА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_2\text{O} - \text{X} - \text{TiO}_2$ ($\text{X} = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5$) И $\text{Li}_2\text{O} - \text{Y} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ ($\text{Y} = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3$)	28
<u>Васильева И.А.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ГРАФИТЕ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si} - \text{ZrB}_2 - \text{B}$	29
<u>Вельмузов А.П.</u> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S}(\text{Se}) - \text{I}$	30
<u>Веснеболоцкая С.А., Бельникевич Н.Г.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ИХ НАБУХАНИЕ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ	32
<u>Волков С. Н., Филатов С. К., Бубнова Р. С., Уголков В. Л., Светлякова Т. Н., Кох А. Е.</u> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРАТОВ СЕМЕЙСТВА $\text{BaNaRe}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Re} = \text{Sc}, \text{Y}$	33
<u>Волков Д.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В МАГНИТНЫХ ЦЕПЯХ ВТСП ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН	35
<u>Воронцова Н.В., Соколова Е.Н.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВКОВЫХ СЛОЕВ НИКЕЛЯ НА ПОДЛОЖКАХ $\text{POR} - \text{Al}_2\text{O}_3$	36
<u>Гирсова М.А., Сергеев М.М.</u> ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ИХ ХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ	37
<u>Гришин А.Н., Лаврищева С.А., Добкина Е.И., Нефедова Л.А.</u> О НОВОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ	39
<u>Гришин А.Н., Нефёдова Л.А., Лаврищева С.А.</u> СЕРНОКИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	41
<u>Гукова А.Н., Дубровенский С.Д.</u> КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ВАНАДИЙ – ТИТАН СОДЕРЖАЩЕГО НАНОПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА	42
<u>Даулеткалиева С.С., Ниязбекова А.Б.</u> СИНТЕЗ ДИФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ VO^{+2} И TiO^{+2} В РАСТВОРЕ	44
<u>Деркачева Е.С., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Кржижановская М.Г.</u> КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ РЯДА $\text{K}_{1-x}\text{CS}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$	46
<u>Дмитриев А. И.</u> ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{InGaAs}/\text{GaAs}/\delta\text{-}\langle\text{Mn}\rangle$ КАК ОСНОВА СПИНОВЫХ СВЕТОДИОДОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	49
<u>Добродей А.О.</u> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА	50

<u>Дяденко М.В.</u> СТЕКЛА ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА, СОГЛАСОВАННЫЕ ПО КОМПЛЕКСУ СВОЙСТВ	52
<u>Житкова С.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОНЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВТСП ЛЕНТЫ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ В ВТСП ИНДУКТИВНЫХ НАКОПИТЕЛЯХ	54
<u>Иванова А.С., Волгутов В.Ю.</u> РАЗРАБОТКА ОРТОФОСФАТОВ С МАЛЫМ И РЕГУЛИРУЕМЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ ДЛЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	55
<u>Игнатъева Е.О., Дворянова Е.М.</u> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaF-NaI}$ И ЕГО СВОЙСТВА	57
<u>Иканина Е.В.</u> РАСЧЕТ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА (IV) И ЖЕЛЕЗА (III)	58
<u>Ислентьев Д.В., Власов Е.А., Постнов А.Ю.</u> КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ	60
<u>Ивашевская С.Н.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ НАНОАЛМАЗОВ	62
<u>Козионова Ю.В., Васюцкая Я.О.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ФЕРРОХРОМОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛЯННОЙ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ	64
<u>Конон М. Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ДВУХФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ	65
<u>Корзинова А.С., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Кржижановская М.Г.</u> СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ОРТОБОРАТА МЕЛКОГО RE КАТИОНА (LuVO_3)	67
<u>Кудашев С.В., Гугина С.Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИОУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА	67
<u>Кухтевич И.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХФАЗНЫХ И ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	69
<u>Кабалоев З.В.</u> ЭКСПЕРТИЗА ПОЛИТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРЕЗА $\text{LiCl} - \text{AgBiCl}_4$ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{BiCl}_3 - \text{LiCl} - \text{AgCl}$ МЕТОДОМ ДТА-NEW	71
<u>Кадулина Ю.С., Уголков В.Л., Химич Н.Н.</u> СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	72
<u>Казбанова А.В., Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Михлин Ю.Л.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	73

<u>Кантаев И.С., Кантаев А.С., Пахомов Д.С.</u> СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Fe_2O_3 И TiO_2 ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИЛЬМЕНИТА ГАЛОГЕНАММОНИЙНЫМ СПОСОБОМ	75
<u>Канунов А.Е., Оленева Т.А., Палиер К.</u> СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФOSФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА NZP, СОДЕРЖАЩИХ ЛАНТАНОИДЫ И МАРГАНЕЦ	77
<u>Ковальский А.М., Мартынов К.В., Буданцева Н.А., Котельников А.Р., Тананаев И.Г.</u> ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ	79
<u>Ком Э.С., Харнутова Е.П.</u> СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ ЖИДКИХ Н-АЛКАНОВ	81
<u>Копф А.Н., Фрунзе Я.Д.</u> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ.	82
<u>Коробкова А.И., Величко Н.И.</u> ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	84
<u>Королёва О.Н., Шабунина Л.А.</u> СТРУКТУРА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	86
<u>Кряжева К.С.</u> ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ С ВОДНО-СПИРТОВЫМИ РАСТВОРАМИ	88
<u>Кузьмичева Т.А., Саломатина Е.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОДИСПЕРСИЙ ОПТИЧЕСКИМИ И РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ	90
<u>Лапа О.С., Мальцева Н.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ КИСЛОРОДА	91
<u>Лашкина Е. В.</u> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА БИОАГЕНТЫ	93
<u>Лобинский А. А., Семищенко К.Б.</u> СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСЛОЕВ ПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ $Ti(IV)$ И $Co(III)$	95
<u>Мальшева Е.И., Губанова Т.В.</u> ФАЗОПЕРЕХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ФТОРИДА ЛИТИЯ, ХЛОРИДА И МОЛИБДАТА КАЛИЯ	96
<u>Мараева Е.В., Леньшин А.С.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ СОРБОМЕТРИИ	97
<u>Маринова С.А.</u> ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛЕ $ZnCl_2$ СО СТРУКТУРОЙ ДЕФЕКТНОГО ХАЛЬКОПИРИТА	99
<u>Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.</u> ЗАПОЛНЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СОСТАВА $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	100

<u>Морева Н.С., Огурцов К.А., Ерузин А.А.</u> ЗАЩИТНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ	102
<u>Нарышкина М.Б., Чернышева М.Ю.</u> ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ГИПСОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ	103
<u>Новикова Н.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНОГО ЗОЛЯ КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ NaCl.	105
<u>Новоселова Е.А.</u> РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ВОЗДУХЕ	106
<u>Нуруллин М.И., Абакаров В.М., Макаров С.В.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ НИОБИЯ С ОЛОВОМ И ГЕРМАНИЕМ	108
<u>Николаева Е.А.</u> СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ В СИСТЕМЕ SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-TEAON	108
<u>Ошкодёрсов Е.А., Самусенко Ю.В.</u> РЕФРАКТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПРОВЕДЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ИЗМЕРЕНИЕМ ЗАЛОМЛЕНИЯ ХИТОЗАНА	110
<u>Павленок А.В., Бойко А.А., Подденежный Е.Н.</u> ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	112
<u>Параскива А.Б.</u> УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОБООТБОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТИ С ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ЛЮМИНОФОРОВ ЛАМП	114
<u>Пахомов Д.С., Кантаев А.С., Кантаев И.С.</u> РАЗДЕЛЕНИЕ FeTiO₃ НА Fe₂O₃ И TiO₂	115
<u>Пинская Д.Б., Карпова С.С.</u> ФРАКТАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	117
<u>Плехович А.Д., Плехович С.Д.</u> МОДЕЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	118
<u>Пономарева А.А.</u> ФРАКТАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРОДУКТАХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ ДИАГНОСТИКА	119
<u>Пронин И.А.</u> УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРАМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ И ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ ВЕТВЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ТЕХНОЛОГИИ	121
<u>Пугачева Т.С., Стручева Н.Е., Новоженев В.А.</u> СИНТЕЗ СПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЛАНТАН – МАГНИЙ – ГАЛЛИЙ	123
<u>Пшечко О. А.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O-K₂O-B₂O₃-SiO₂	125
<u>Ратушняк С.Л.</u> НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ	127

<u>Рыбаков А.В.</u> ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТА ИЗ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО БОКСИТА	129
<u>Серов В.Г., Берников Д.В.</u> ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ/ЧЕТВЕРТИЧНЫЙ АМИН – ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗИ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРА – ДИФУЗИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ.	131
<u>Силуков О.И., Уткина Т.Д.</u> ГИДРАТАЦИЯ И ПРОТОНИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ NaLnTiO₄ (Ln=La, Nd) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	133
<u>Спецов Е.А., Разуваева Г.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ	135
<u>Сиротов В.В.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В СОСТАВЕ ФОТОЭЛЕКТРОДА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ	137
<u>Соколова Е.Н., Петенко О.С.</u> ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ POR Al₂O₃ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИИ	139
<u>Самохин Г.С.</u> Ge-СОДЕРЖАЩИЕ АТРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ВЫСОКООТРИЦАТЕЛЬНОМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ У АТОМА ГЕРМАНИЯ.	141
<u>Смирнов А.А.</u> КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ПРОЦЕССОРОВ ЭНЕРГОСИСТЕМ	142
<u>Тимофеев С.С.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ND-FE-В ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В ДИСКОВЫХ СИНХРОННЫХ МАШИНАХ	144
<u>Тюрнина З. Г.</u> ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИОННОБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ	144
<u>Тюрнина Н.Г.</u> ДИФфузионное ФОРМИРОВАНИЕ БОРИДНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА	146
<u>Трофимова Е.Ю., Курдюков Д.А., Яговкина М.А., Голубев В.Г.</u> СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СФЕР АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА	148
<u>Трусова Е.Е., Гурин В.С., Бобкова Н.М., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Гарамус В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ Ce-Ti-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ	150
<u>Усков А.В., Золотухин И.В., Голев И.М., Нефедов А.В.</u> МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕКСА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНАМИ	152
<u>Федяев А.Н., Власов Е.А.</u> ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАТИОНОВ Na⁺ НА Ca²⁺ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КАНКРИНИТА ПРИ АВТОКЛАВИРОВАНИИ	153

<u>Фомченкова Ю.С., Сидорова А.А., Мякин С.В., Корсаков В.Г., Сычев М.М., Панова Т.И., Шилова О.А.</u>	155
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНАТА БАРИЯ ВВЕДЕНИЕМ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА ЦИАНОВЫЙ ЭФИР ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА – BaTiO₃	
<u>Хитаршвили Т.Д., Баладзе Д.А.</u>	157
ПРИМЕНЕНИЕ МЕСТНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ	
<u>Цветкова И.Н.</u>	158
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	
<u>Челодюк Я.В., Михайлова Е.В., Бахметьев В.В., Сычев М.М.</u>	159
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА МЕДИ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ	
<u>Чугунова М.В., Гаркушин И.К.</u>	161
ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,K F,Cl,Br	
<u>Чумакова Н.Н., Золотарева А.А.</u>	163
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al₂O₃-ZrN-AlN	
<u>Шабунина Л.А., Салова Т.П., Еремяшев В.Е.</u>	165
ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ В БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМ Na₂O-B₂O₃-SiO₂ и K₂O-B₂O₃-SiO₂.	
<u>Шаталова С.В.</u>	166
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ ПРИРОДНОГО ПЕРЛИТА	
<u>Шабалина А.С., Ащеульникова А.А., Григорьев М.Л.</u>	167
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ПОКРОВНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОСУДЫ	
<u>Шестаков М. В.</u>	169
СИНТЕЗ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZNO МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	
<u>Шигорин Д.М.</u>	170
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	