

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)
Отделение химии и наук о материалах РАН



«XV ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ –
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ»
Сборник тезисов

Санкт-Петербург
10-12 декабря 2014г.

XV Всероссийская молодежная научная конференция
с элементами научной школы – «Функциональные материалы:
синтез, свойства, применение. Сборник тезисов. СПб.: Издательство «ЛЕМА»,
2014. - с.

© Коллектив авторов 2014
© Издательство «ЛЕМА», 2014

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова
Российской академии наук

«XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Санкт-Петербург
10-12 декабря 2014г.

ОРГКОМИТЕТ МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ:

Председатель: академик В. Я. Шевченко

Зам. Председателя: д.т.н. И. Ю. Кручинина

д.т.н. В. Н. Антипов

д.х.н. Т. В. Антропова

д.х.н. Р. С. Бубнова

д.х.н. В. В. Голубков

д.х.н. Л.П. Ефименко

д.х.н. Т.А.Кочина

д.х.н. А.Е. Лапшин

д.х.н. С.И.Свиридов

д.х.н. О.А. Шилова

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ:

к.х.н. А.В. Здравков

к.х.н. Т.П. Масленникова

к.х.н. Н.Г. Тюрнина

к.х.н. З.Г. Тюрнина

М.А. Гирсова

М.Ю. Конон

П.А. Онущенко

О.И. Проскурина

С.С. Тимофеев

А.В. Яковлев

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

АДСОРБЦИЯ И ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ЗАМЕЩЕННЫМИ ТРИАЗОЛАМИ И МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Агафонкина М. О.

Научный руководитель: Кузнецов Ю. И.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва,

Ленинский проспект, 31, к.4

E-mail: agafonkina@inbox.ru

Ключевые слова: монослой, адсорбция, свободная энергия адсорбции, пассивность

2-меркаптобензимидазол (2-МБТ), 1,2,3-бензотриазол (БТА) и 3-амино-1,2,4-триазол (3-АТ)) известны как ингибиторы коррозии меди и ее сплавов. В работе сравниваются адсорбционные и защитные свойства этих ингибиторов. Для 3-АТ и его замещенных устанавливается зависимость их пассивирующего действия и величины свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) на меди от химической структуры органического соединения.

Изучение адсорбции этих соединений эллипсометрическим методом *insitu* на окисленной поверхности меди в нейтральном буфере pH 7.40 показало, что 2-МБТ адсорбируется в области более низких концентраций, чем БТА, с величиной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 69 кДж/моль (для БТА ($-\Delta G_a^0$) = 58 кДж/моль). Согласно электрохимическим измерениям 2-МБТ эффективней БТА препятствует и локальной депассивации меди в хлоридном растворе. Так, её потенциал в присутствии 2.5 ммоль/л 2-МБТ сдвигается до 1.1 В, а для достижения такого эффекта БТА необходимо $C_{инн}=5.0$ ммоль/л. Однако 2-МБТ мало растворим в нейтральном растворе, поэтому большой интерес представляла разработка хорошо растворимого в воде ингибитора коррозии медных сплавов, не уступающего ему в пассивирующей способности.

Введение в структуру 3-АТ разных заместителей R (метил-, меркаптоэтил-, меркапто-пентил-, пентил- и др.) положительно сказывается на эффективности защиты меди в водных средах и адсорбцию на ее поверхности. Адсорбция замещенных 3-АТ, начинается при очень низких концентрациях $C_{инн}$ ($\lg C_{инн} \geq -9$). Это свидетельствует о высокой адсорбционной способности триазолов на меди, вероятно, связанной с их хемосорбцией. Все изотермы адсорбции адекватно описываются уравнением Темкина с ($-\Delta G_a^0$) > 64 кДж/моль, что превышает ($-\Delta G_a^0$) для БТА. Производные 3-АТ ингибируют анодное растворение меди в нейтральном хлоридном растворе и облегчают её пассивацию при более низких $C_{инн}$, чем 3- АТ.

Впервые установлена линейная корреляция величин ($-\Delta G_a^0$) от индукционных констант R (σ_i), что позволило сделать важное предположение о характере хемосорбционной связи таких ингибиторов с поверхностью меди.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00188)

СВЕТОПРОПУСКАНИЕ СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЕСЦВЕЧИВАТЕЛЕЙ

Альбаева И. И.

Научный руководитель: Власова С. Г.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620000, г. Екатеринбург, ул.Мира, 19

E-mail: Indira15_03_92@mail.ru

Ключевые слова: стекло, синтез, светопропускание, обесцвечиватели

В последнее время остро стоит проблема ресурсо- и энергосбережения. Любая отрасль промышленности заинтересована в том, чтобы получить высококачественный продукт при минимальных затратах. Использование в стекольном производстве местных материалов позволит значительно сократить затраты на транспортировку материалов, и, следовательно, снизить себестоимость сырья, если сохранится при этом качество конечного продукта. Перед нами была поставлена задача – возможно ли изготовление листового и тарного стекла из сырья Уральского региона. Химический состав сырья приведен в таблице 1.

Табл. 1. Химический состав сырья, мас. %

Сырье	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
Кварцевый песок, Каменское м/р (необог)	96,16	1,42	0,29	0,07	0,71	0,15	0,25	0,24	
Кварцевый песок (обогащ.)	98,52	0,61	0,17	0,04	0,19	0,05	0,14	0,05	
Доломит, Крылосово м/р	1,50	1,00	33,60	18,20	0,20				
Известняк, Сосновское м/р	0,70	1,03	54,20	0,80	0,12	0,07	0,07	0,05	0,06
ПШК, Вишневогорск ГОК	59,50	21,80			0,19	15,10			
Сода, Березники					0,002	58,14			0,005
Сода, Стерлитамак					0,002	58,26			0,005
Сульфат натрия					0,003	43,49			56,11

В производстве бесцветных стеклоизделий в первую очередь, конечно, уделяют внимание чистоте применяемого сырья, состав которого по содержанию красящих оксидов должен соответствовать ГОСТ, и лишь потом – обесцвечиванию стекломассы.

Для эксперимента выбран состав листового термополированного стекла.

Обесцвечивание осуществляется при вводе кислородсодержащих соединений: оксида мышьяка As₂O₃, селитрой (натриевой NaNO₃ и калиевой KNO₃), а также оксидов церия CeO₂ и марганца MnO₂.

Варка производилась в силитовой печи в корундовых тиглях при температурах 1400 - 1500°C в течение 6 часов, отлив – в металлические подогретые формы, затем отжиг в муфельной печи. Температура отжига составила 560-580°C.

Нами было изготовлено более десяти образцов с разным составом шихты. Первые два образца синтезировали в соответствии с химическим составом без обесцвечивателей. Для выявления роли каждого обесцвечивателя мы провели эксперименты с добавками в шихту: натриевой селитры (образец № 3), калиевой селитры и оксида сурьмы (образец № 4), калиевой селитры и оксида церия (образцы № 5 и 6).

В результате эксперимента выяснилось, что самые бесцветные светопрозрачные стекла получились с комплексной добавкой калиевой селитры и оксида церия. Поэтому

для поиска оптимального соотношения этих химических веществ решено исследовать составы двух разрезов: 1) при наличии в шихте 1 % KNO_3 добавляли CeO_2 в количестве 0,1; 0,15; 0,25; 0,5; 1 (образцы № 5,7,9,11,13); 2) при наличии в шихте 2 % KNO_3 добавляли CeO_2 в количестве 0,1; 0,15; 0,25; 0,5; 1 (образцы № 6,8,10,12,14).

Все образцы светопрозрачны. Образец №1 имеет самый заметный сине-зеленый оттенок, что связано с наличием оксидов железа в песке в большом количестве, недопустимом для стекловарения, а также других примесей. Образец №2, получился с голубоватым оттенком. Образец №3 – заметно уменьшается голубой оттенок. Образец №4 почти не имеет оттенка, визуально выглядит бесцветным. Образцы № 5 – 12 с добавлением оксида церия и калиевой селитры получились более прозрачными, но с увеличением содержания оксида церия (образцы №13,14) появляется желтоватый оттенок.

Измерение проводилось на спектрофотометре СФ-26 в УФ-области и видимой области. Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются 2 фотоэлемента и 2 источника излучения сплошного спектра (рис. 1, 2).

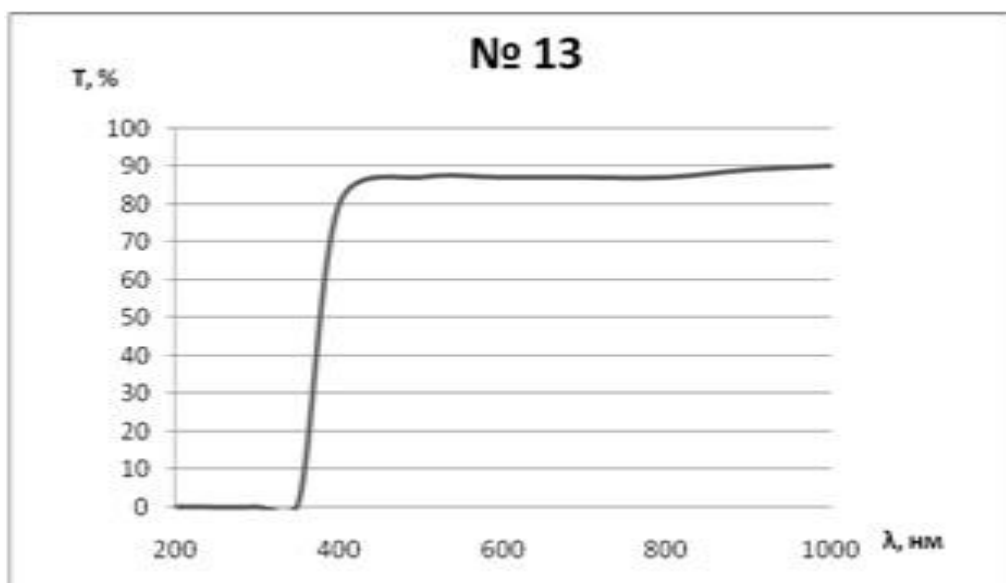


Рис. 1. Спектр светопропускания образца № 13, с содержанием CeO_2 - 1 %, K_2O - 1 %

Из графиков зависимости светопропускания от длины волны видно, что в УФ-области светопропускание отсутствует, начинает увеличиваться в видимой области, это говорит о преобладающем наличии Fe^{3+} в стекле. Окислительные условия варки способствуют сохранению церия в форме Ce^{4+} , что повышает поглощение в УФ части спектра (селитра помогает создать кислородсодержащее условие). Добавка его в большом количестве приводит к окрашиванию стекломассы.

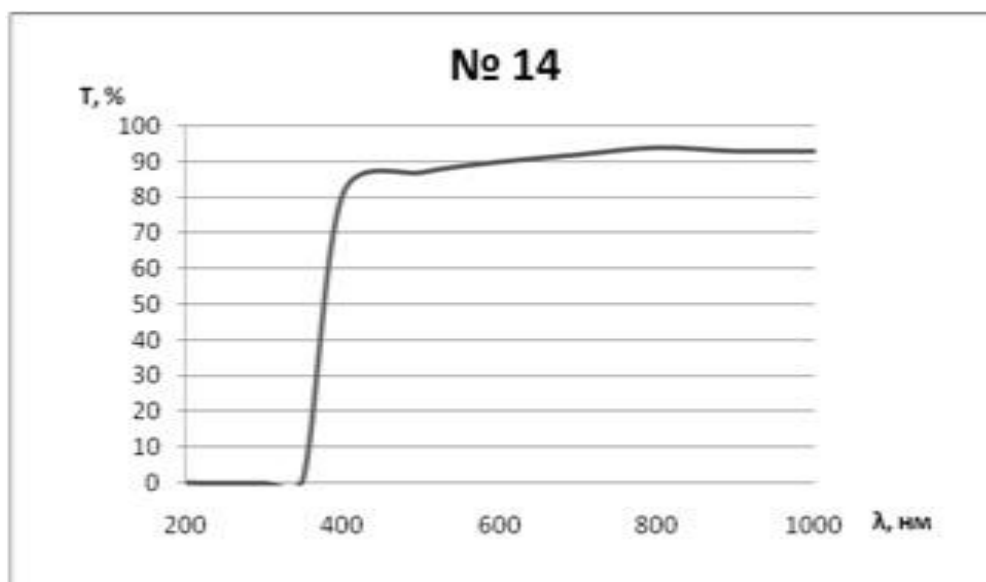


Рис. 2. Спектр светопропускания образца № 14, с содержанием CeO_2 - 1 %, K_2O - 2 %

Очевидно, что для достижения максимального светопропускания и наилучшего осветления стекломассы необходимо было ввести комплексный обесцвечиватель.

Оксиды железа в стекле находятся в состоянии подвижного равновесия:



В присутствии окислителей или свободного кислорода реакция будет сдвигаться в сторону образования Fe_2O_3 , т.е. в оксидную форму железа (III), менее интенсивно окрашивающую стекло. В нашем случае необходимо было добиться этого за счет окисления в процессе варки стекла.

При применении селитры (калиевая дала больший эффект, чем натриевая) часть кислорода выделяется из нее еще до стадии стеклообразования, поэтому для дополнительного ввода кислорода и рационального использования кислорода селитры ввели оксид сурьмы (в оптическом стекловарении используют оксид мышьяка, но это дороже и опаснее). Оксид церия (IV) является сильным окислителем, механизм действия:



Опыты показали, что эффективней вводить оксид церия в определенном количестве (превосходить содержание оксидов железа в 3-4 раза) при обязательном вводе селитры. Оксид церия, введенный в шихту, одновременно с обесцвечиванием способствует осветлению стекломассы, т.е. удалению из нее пузырей. С увеличением добавки оксида церия светопропускание увеличивается.

По результатам исследований можно сказать, что полученные образцы по внешнему виду и по свойствам вполне соответствуют требованиям, предъявляемым к данным видам стекол. Следовательно, данные сырьевые материалы можно рекомендовать для производства листового (оконного) и тарного стекол. Использование местных материалов экономически и практически выгодно для производства стекла, что позволяет отказаться от дорогостоящих привозных материалов, тем самым значительно сократить транспортные затраты.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНИТА МЕДИ (Pb₂Cu₉O₄)(SeO₃)₄(CuCl₂)Cl₅

Аль-Шурай А. А.

Научный руководитель: Гуржий В. В.

СПбГУ, геологический факультет

E-mail: alex.alshuray@yahoo.com

Ключевые слова: синтез, структура, анионоцентрированный

Монокристаллы (Pb₂Cu₉O₄)(SeO₃)₄(CuCl₂)Cl₅[1] получены методом газотранспортного синтеза из смеси оксида свинца (PbO), оксида селена (SeO₂), хлорида меди(I) (CuCl), хлорида меди(II) (CuCl₂) и хлорида калия (KCl). Смесь была помещена в кварцевую трубку, запаянную в вакууме. Трубку была помещена в муфельную печь с программой: разогрев до 450°C за 2 часа, поддержание температуры 450°C в течение 90 часов, охлаждение до комнатной за 1 час. Для структурного анализа был отобран призматический кристалл темно-зеленого цвета и помещен на дифрактометр BrukerSmartAPEXII, оснащённый плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD. Эксперимент проведен при комнатной температуре с использованием монохроматического MoK α излучения.

Параметры элементарной ячейки соединения **1** определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 12055 рефлексов с 2 θ в пределах 1.71–70.00°. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a = 18.605(17)$ Å, $b = 6.204(6)$ Å, $c = 12.673(12)$ Å, $\beta = 109.869(17)$ °, $V = 1376(2)$ Å³. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $C2/m$. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.036$ ($wR_2 = 0.094$) для 3370 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Структура соединения **1** имеет слоистый мотив и может быть представлена как в рамках классической кристаллохимии, так и теории анионоцентрированных полиэдров. В структуре содержатся тетраэдры [OCu₄] и [OCu₃Pb], связанные через общие вершины (атомы меди) в шестичленные циклы. Соседние циклы связаны друг с другом через селенитные группы и уложены в цепочки, ориентированные вдоль направления (010). Внутри циклов расположены атомы Cl, участвующие в координации атомов меди (с образованием координационного полиэдра – тетрагональной дипирамиды CuO₄Cl₂). В направлении (001) цепочки из циклов связаны через искаженные тетрагонально-дипирамидальные комплексы CuO₃Cl₃ с образованием слоистых комплексов. В каналах между цепочками располагаются «гантели» CuCl₂. Связывание слоев осуществляется за счет контактов Pb – Cl, а также за счет неподеленных электронных пар атомов Se⁺⁴.

Стоит отметить, что топология комплексов является новой не только для кислородных соединений меди, но для неорганической химии в целом.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, а также гранта Российского научного фонда № 14-17-00071. Автор искренне благодарит своих руководителей В.В. Гуржия С.В. Кривовичева и соавтора И.В. Корнякова

СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Антонова Е. В.

Научный руководитель: Крутский Ю. Л.

Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск,
пр. Карла Маркса, 20

E-mail: antonova@corp.nstu.ru

Ключевые слова: диборид титана, нановолокнистый углерод, синтез

Диборид титана характеризуется высокой температурой плавления, высокой твердостью, низким электрическим сопротивлением, высокой теплопроводностью, стойкостью к абразивному износу и воздействию агрессивных сред. В связи с этим диборид титана используется в современной технике в составе износостойких и эрозионностойких материалов, при изготовлении деталей химической аппаратуры, в составе керметов $TiB_2 - Ti$ для ядерной энергетики и т.д.[1].

Данная работа посвящена исследованию процесса синтеза диборида титана с использованием в качестве одного из реагентов нановолокнистого углерода (НВУ) и анализ его характеристик.

Шихта для получения диборида титана готовилась по стехиометрии реакции [2]:



Нановолокнистый углерод (НВУ) является перспективным углеродным материалом для синтеза диборида титана. НВУ был получен каталитическим разложением метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 550 °С. Нановолокнистый углерод состоит из переплетенных волокон со средним диаметром 70 нм и обладает высокой удельной поверхностью ~ 120 м²/г [3].

Карбид бора был получен синтезом из элементов с использованием нановолокнистого углерода при температуре 1900 °С. Он характеризуется высокой дисперсностью и чистотой [4]. Поэтому при использовании таких реагентов следует ожидать получения высокочистого диборида титана в виде высокодисперсного порошка.

Процесс синтеза проводился в индукционной печи в среде аргона при температурах 1800 °С, 1600 °С, 1400 °С в течение 30 мин. Полнота протекания реакции контролировалась по изменению массы. Экспериментальная убыль массы составляла 45,3 %, 43,3 % и 40,8 % масс. соответственно. Расчетная убыль массы 44, 4 % масс. Это свидетельствует о том, что температура 1400 °С недостаточна для завершения процесса. Процесс целесообразно проводить при температурах 1600-1800 °С.

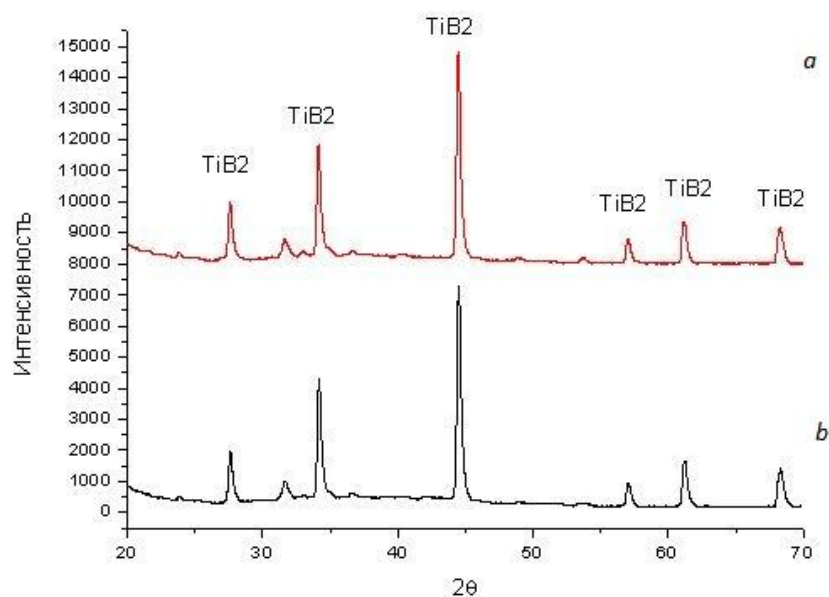


Рис. 1. Дифрактограммы образцов диборида титана, синтезированных при температурах 1600 °С (а) и 1800 °С (b).

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что продукты реакции во всех случаях однофазны. Дифрактограммы образцов диборида титана, синтезированных при 1600 °С и 1800 °С, приведены на рисунке 1, а и 1, б соответственно. Форма и размер частиц были определены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 2 приведен снимок РЭМ образца, синтезированного при 1600 °С, из которого видно, что частицы преимущественно имеют длину 3-5 мкм и диаметр 2 мкм.

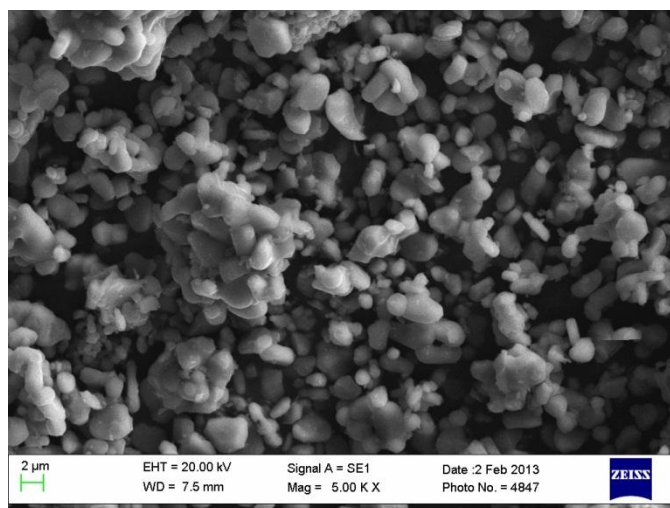


Рис. 2. Снимок РЭМ образца диборида титана, синтезированного при 1600 °С.

Полученные материалы вследствие высокой чистоты и дисперсности могут быть использованы в качестве модификаторов литейных сплавов, для изготовления огнеупорной керамики и в качестве компонентов композиционных электрохимических покрытий.

Работа выполнена в проектной части государственного задания по теме "Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой" (проект № 10.1151.2014/К).

Список литературы:

1. Алексеев, А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар; под ред. Т.Я. Косолаповой. – Москва : Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Серебрякова, Т.И., Неронов В.А. Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – Москва: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. - 368 с.
3. Kuvshinov G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina. – Carbon. – 1997. – V. 37. – P. 1239-1246.
4. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова, и др. // Российские нанотехнологии. - 2013. – Т. 8, № 3-4. – С. 43–48.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Антонова Е. С.

Научный руководитель: Келина И. Ю.

ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», 249031, Калужская область, г. Обнинск,
Киевское шоссе, 15

E-mail: antonovadugina@mail.ru

Ключевые слова: карбид кремния, реакционное спекание, фракционный состав, структура

Материалы на основе реакционно-связанного карбида кремния (РСКК) являются хорошо исследованными и широко применяющимися в различных отраслях промышленности.

В работе представлены исследования по разработке нового материала РСКК на основе высокочистых порошков отечественного производства - ОАО «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург. Цель работы - достижение максимальной плотности упаковки частиц в заготовке путем варьирования соотношения парциальных долей фракций и отношения размеров частиц порошков SiC при постоянном содержании углеродсодержащего компонента (сажа 10 мас. %).

Исходные заготовки получали полусухим прессованием с использованием в качестве связки фенолформальдегидного полимера. Для предварительного смешения различных фракций исходных порошков SiC и технологической связки использовали жидкофазное смешение, что позволило получить заготовки повышенной гомогенности. Далее образцы подвергали пиролизу в среде азота и силицированию парами кремния в вакууме.

Исследования проводились в два этапа. На первом этапе были подготовлены составы А-D (таблица 1), полученные варьированием соотношения парциальных долей фракций при постоянном отношении размеров частиц фракций d_1/d_2 , равном 9 [1, 2]. На втором - составы F-L (таблица 1), полученные варьированием отношения размеров частиц при постоянном соотношении парциальных долей фракций V_2/V_1 , равном 0,6, при котором достигается максимальная плотность заготовок для составов А-D.

Таблица 1. Характеристика составов шихт и результаты определения плотности.

Состав	SiC			Плотность заготовки, г/см ³ , после прессования
	зернистость по FEPA	средний размер зерна, мкм	содержание, %	
A	F 1200	7	50	1,91
	F 220	65	50	
B	F 1200	7	40	1,96
	F 220	65	60	
C	F 1200	7	30	2,01
	F 220	65	70	
D	F 1200	7	37,5	2,05
	F 220	65	62,5	
F	F 1200	7	37,5	2,06
	F 150	100	62,5	
I	F 1200	7	37,5	1,98
	F 500	20	62,5	
K	F 1200	7	37,5	1,88
	F 180	80	62,5	
L	F 1200	7	37,5	1,97
	F320	35	62,5	

Фазовый анализ исследуемых образцов показал наличие преимущественно β -SiC и небольшого количества α -SiC, незначительное количество свободного кремния и следов углерода. Технология получения РСКК позволяет получать материалы, в которых первичные зерна β -SiC покрыты высококочистым вторичным α -SiC, которые формируют непрерывную структуру РСКК, определяя в основном эксплуатационные характеристики материала [3].

На экспериментальных образцах были измерены физико-механические свойства (таблица 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства экспериментальных образцов состава А-Л

Состав	Плотность заготовки после силицирования (средняя), г/см ³	Критический коэффициент интенсивности напряжения K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Микротвердость HV, ГПа
A	3,02	3,9	334	24,33
B	3,02	3,6	337	25,41
C	3,05	4,7	293	25,86
D	3,1	4,6	330	25,29
F	3,11	4,5	308	24,58
I	3,03	4,6	380	24,57
K	3,04	3,8	297	24,19
L	3,02	4,9	271	25,64

Оптимальными с точки зрения уровня физико-механических свойств являются составы D, I, F, полученные при отношении объемных долей фракций V2/V1, равном 0,6, и размеров зерен фракций порошков d1/d2, равных 9, 3 и 14.

Микроструктура исследуемых образцов равномерная и однородная по размерам и форме зерен. На рисунке 1 представлена структура образца состава D, которая состоит преимущественно из объемно связанных зерен карбида кремния размером до 70 мкм, свободного кремния и включает некоторое количество изолированных пор. Остаточная пористость связана с особенностями кинетики пропитки заготовок расплавом кремния.

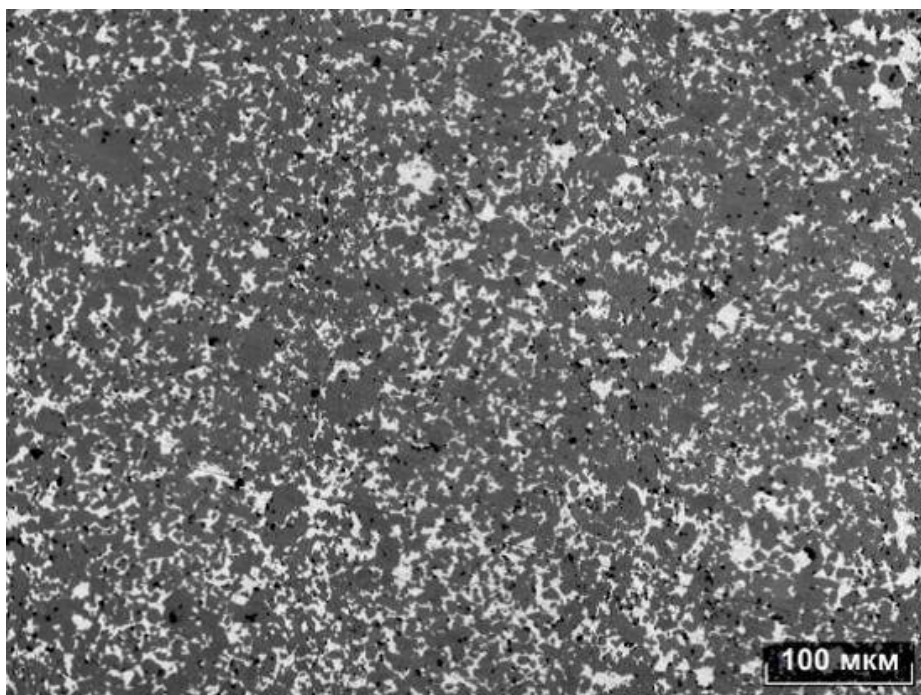


Рис. 1. Микроструктура образцов состава D.

В результате проведенных исследований была получена керамика со следующими максимальными характеристиками: кажущаяся плотность 3,11 г/см³, предел прочности при статическом изгибе 380 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений 4,9 МПа·м^{1/2}, микротвердость основной фазы 26 ГПа. Достигнутый уровень свойств на экспериментальных образцах свидетельствует о возможности создания новых материалов с более высокими показателями физико-механических характеристик.

Список литературы:

1. Майстренко А.Л., Кулич В.Г., Ткач В.Н. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния // Сверхтвердые материалы. - 2009. - № 1.
2. Дыбань Ю.П., Сичкарь З.В., Шипилова Л.А. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния // Порошк. металлургия. 1982. № 6. С. 48—55.
3. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. — М.: Металлургия, 1977.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАТА ВИСМУТА (III) ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДОГО ОКСОНИТРАТА ВИСМУТА С РАСТВОРОМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Артамонова А.А.¹

Научный руководитель: Юхин Ю.М.²

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

г. Новосибирск

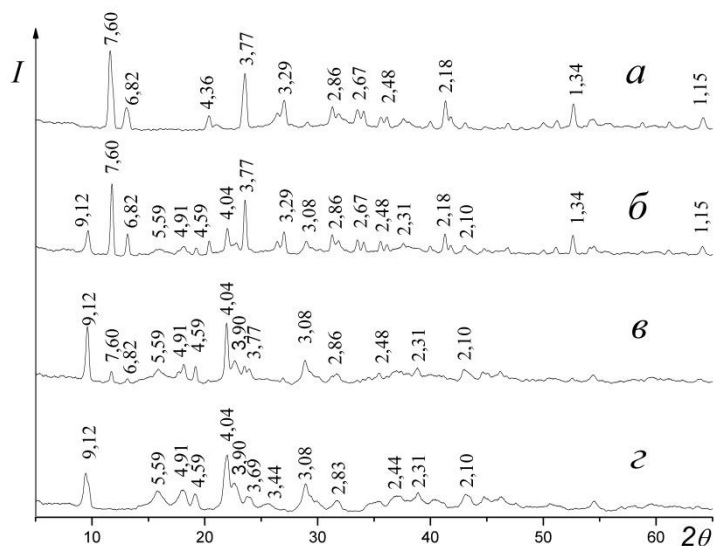
E-mail: vivienne@ngs.ru

Соединения висмута обладают многофункциональными свойствами, что определяет их широкое применение, в том числе в производстве фармацевтических препаратов [1].

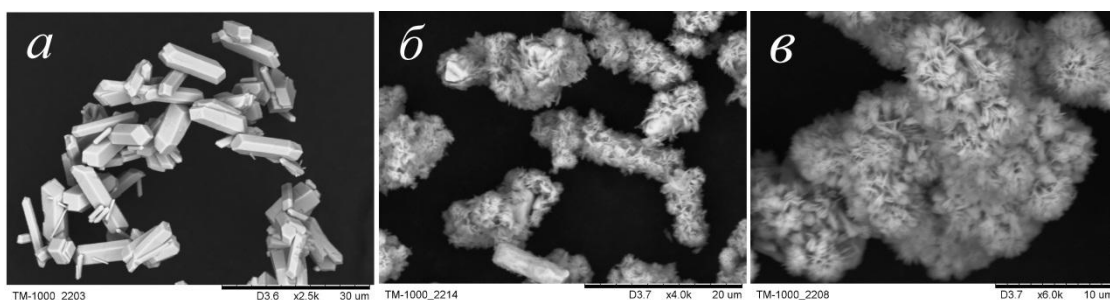
Особое место среди соединений висмута, применяемых в медицине, занимает цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, который используется при изготовлении питательных сред в производстве бактериальных препаратов, а также в качестве исходного соединения при получении лекарственных препаратов для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки («Де-Нол», фирма «GistBrocades», Нидерланды; «Трибимол», фирма «Torrent», Индия). Среди требований, предъявляемым к медицинским препаратам, - высокая чистота.

Ранее были проведены исследования по получению цитрата висмута (III) с использованием обменной реакции твёрдый оксонитрат висмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – раствор лимонной кислоты. Данный оксонитрат представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы длиной 10–40 мкм, шириной 2–5 мкм и толщиной 0,5–1 мкм, тогда как оксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой легкофильтруемый кристаллический осадок, что позволяет эффективно его отделять от раствора, содержащего примесные металлы. Морфологически это хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм, а по толщине 1–3 мкм.

При взаимодействии оксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором лимонной кислоты через 15 мин после начала реакции отмечено увеличение содержания висмута в растворе ($> 10\%$), которое с увеличением времени процесса закономерно снижается, через 1 ч достигая минимального значения ($< 1\%$). Анализ твердых продуктов взаимодействия методом РФА (рис. 1) позволил проследить постепенный переход от оксонитрата (рис. 1а) к цитрату висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (рис. 1б), количественное получение которого наблюдается через 1 ч после начала реакции. На рис. 1 (б, в) представлены смеси оксонитрата и цитрата висмута через 15 и 30 мин соответственно.



На рис. 2 (а) представлен исследуемый оксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, на рис. 2 (б) представлена смесь оксонитрата и цитрата висмута, полученная через 30 мин после начала реакции. Видно, что на поверхности короткопризматических кристаллов оксонитрата образуются кристаллы цитрата висмута. Цитрат висмута (рис. 2в) представляет собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из частиц размерами порядка 1–3 мкм.



Таким образом, получение цитрата висмута (III) высокой чистоты можно осуществлять следующим путём: проводить предварительную очистку висмута от сопутствующих металлов осаждением его из нитратных растворов в виде моногидрата нитрата оксигидроксовисмута и переводить его в цитрат висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, обрабатывая водным раствором лимонной кислоты в области значений pH 0.5–0.7 при температуре процесса $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Список литературы:

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

Афанасьев Д.А.

Научный руководитель - Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1
E-mail: AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

Ключевые слова: Золь-гель синтез, диоксид титана, фотокатализаторы

В последнее десятилетие наноразмерным композиционным системам на основе диоксида титана, модифицированного оксидами переходных металлов находится все большее применение в различных областях науки и техники. В связи с этим имеется большой интерес к поиску и разработке оптимальных методов получения данных систем. Наиболее активно изучаемым направлением является изучение фотокаталитических свойств данных материалов. Так же для композитов на основе диоксида титана – оксида железа(III) нашли практическое применение в качестве магнитных и магнитно-оптических полупроводников, элементах солнечных батарей и т.д. Основным недостатком TiO_2 является возможность поглощать лишь 5% солнечного света, но имеется возможность повысить фотокаталитическую активность материала путем допирования его оксидами переходных металлов, а именно Fe_2O_3 . Модифицированные материалы проявляют высокую фотокаталитическую активность вследствие особенностей структуры и электронного строения, что делает их перспективными при создании оптоэлектроники, фотокатализаторов, а так же для элементов фотовольтаических ячеек.

Данная работа рассматривает получение наноструктур с различным соотношением Fe/Ti типа Fe_2TiO_5 и Fe_2TiO_7 , а так же получение наночастиц построенных по типу ядро(Fe_3O_4) – оболочка(TiO_2). В нашей лаборатории разработан новый подход позволяющий получать широкозонные полупроводники в системе TiO_2 - Fe_2O_3 с применением низкотемпературного золь-гель синтеза. Данный подход основывается на золь-гель превращениях и взаимодействии многофазной коллоидной системы. Наноконпозиционные материалы на основе TiO_2 были получены методом «мягкой химии» при взаимодействии продуктов гидролиза изопропилата титана с ультрадисперсными частицами оксида железа.

Физико-химические свойства полученных образцов были исследованы при помощи рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии, методами динамического светорассеяния, электронной микроскопии. В кварцевой термостатируемой ячейке были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого в суспензиях порошков полученных материалов при облучении ультрафиолетовым светом.

Работа выполнена при поддержке Грантом РФФИ 14-03-00502

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОРИД МЕДИ (I), РАСПРЕДЕЛЕННОЙ В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Бабкина А. Н.

Научный руководитель: Никоноров Н. В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49

E-mail: babkinauha@ya.ru

Ключевые слова: экситонное поглощение, нанокристаллы хлорида меди (I), эвтектические кристаллы, неорганическое стекло, температура плавления и кристаллизации

Стекла с нанокристаллами хлорида и бромиды меди (I) изучаются в течение нескольких десятилетий благодаря уникальным свойствам, таким как фотохромность, нелинейность и крутая граница интенсивного экситонного поглощения в ближней ультрафиолетовой области. До недавнего времени нанокристаллы галогенидов меди были выделены только в боросиликатной матрице. Свойства этих стекол были исследованы как в оптическом так и в рентгеновском диапазоне спектра [1] при температурах выше комнатной. В данных работах были определены температуры плавления и кристаллизации нанокристаллической фазы, содержащей галогениды меди (I), а также показано, что рядом с CuNaI в поре стекла содержатся галогениды натрия в связи с большим их содержанием в стекле.

За объекты исследования в данной работе были выбраны стекла боросиликатной (БСи) матрицы, которые при определенных условиях обладают фотохромизмом, стекла калиево-алюмо-боратной (КАБ) матрицы с хлоридом меди. Наличие нанокристаллов хлорида меди (I) в матрице стекол диагностировалось в первую очередь при помощи регистрации спектров оптического поглощения образцов стекла, и во-вторых при помощи рентгеноструктурного анализа. Выделение нанокристаллической фазы в стеклах происходило при проведении изотермической обработки стекла при температурах равных или выше температуры стеклования состава. Размер выделившейся в стекле нанокристаллической фазы возможно определить исходя из расположения полос поглощения экситонов. На рисунке 1 представлены спектры поглощения исследуемых образцов. В спектрах стекол боратной и силикатной матриц, не подвергнутых термической обработке, наблюдается полоса поглощения ионов одновалентной меди в ближней ультрафиолетовой области и полоса поглощения двухвалентной меди в видимой области спектра, дающая стеклу окрас. После выделения нанокристаллов на спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения $Z_{1,2}$ и Z_3 - экситонов.

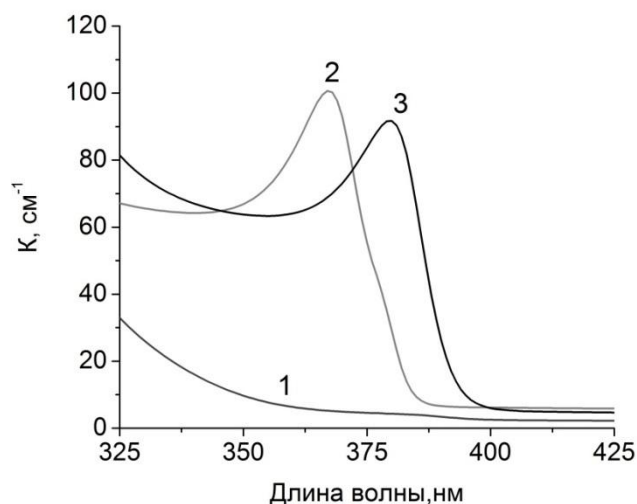


Рис. 1 – спектры поглощения 1 - исходного и 2 – термообработанного БСи стекла, 3 – термообработанного КАБ стекла

Для проведения температурных исследований была создана установка, состоящая из дейтериевой лампы в виде источника излучения, термической ячейки с кварцевыми окнами и термопарой и приемником излучения в виде волоконного спектрометра фирмы Avalar. На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента поглощения на длине волны максимума полосы поглощения $Z_{1,2}$ – экситона при изменении температуры. Можно заключить, что зависимость имеет гистерезисный характер и между температурами плавления и кристаллизации наблюдается зона переохлаждения нанокристаллической фазы. В первую очередь температуры фазовых переходов нанокристаллов связаны с их размерами в силу сильного влияния квантово-размерного эффекта. Однако при исследовании стекол с различными режимами термообработок можно выделить, что температурные интервалы для фазовых переходов в стеклах различных матрицы сильно отличаются. Температуры плавления в БСи стеклах лежат в диапазоне 300-350°C, в КАБ стеклах 150-200°C, температуры кристаллизации в первых лежат в диапазоне 200-250°C, во вторых 50-100°C.

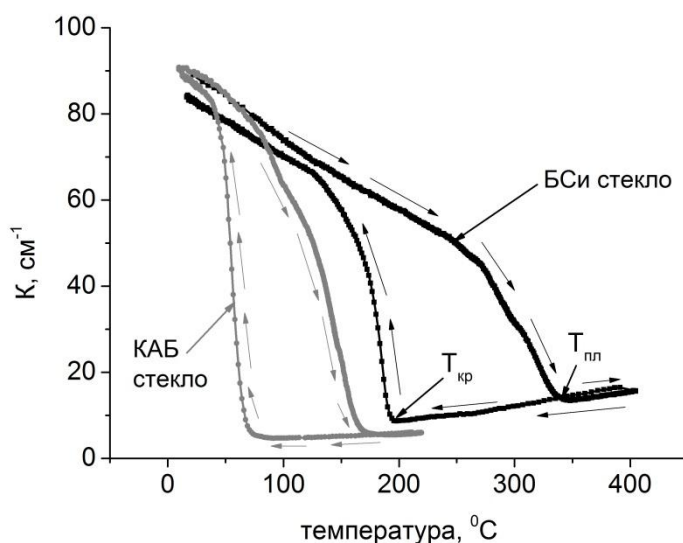


Рис. 2 – зависимости уровня оптической плотности различных стекол от температуры.

На рисунке 3 представлена динамика изменений спектров оптической плотности исследуемых образцов при нагревании от комнатной температуры до температуры плавления нанокристаллической фазы и при последующем охлаждении. На данном рисунке видно, что между различными стеклами разница не только в непосредственных температурах фазовых переходов, но и динамике плавления и кристаллизации фазы.

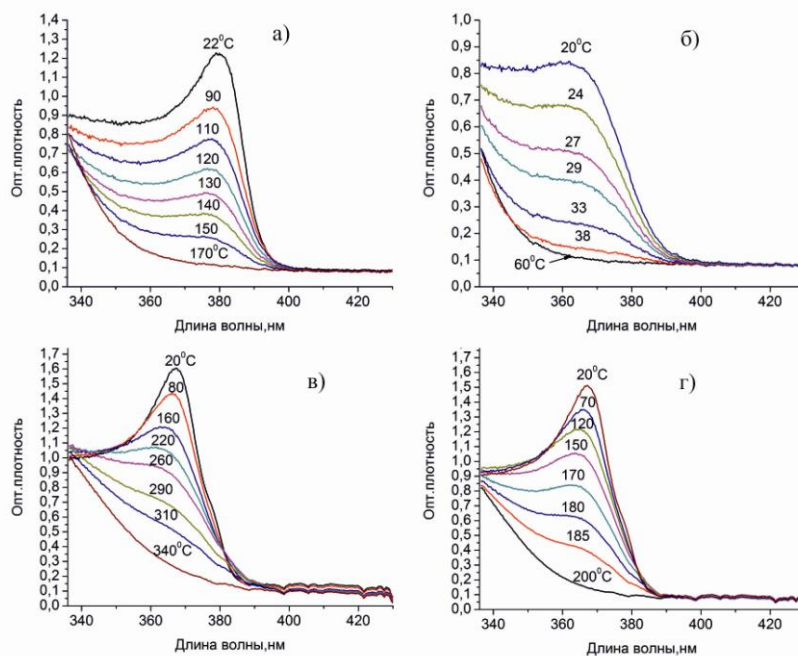


Рис. 3 – изменение спектра оптической плотности КАБ стекла при а) нагревании и б) охлаждении, и БСи стекла при в) нагревании и г) охлаждении.

В боратных стеклах максимум полосы поглощения $Z_{1,2}$ – экситона при плавлении и кристаллизации не изменяет своего расположения, меняется только его интенсивность, в силикатных же стеклах полоса изменяет как свое расположение, так и интенсивность. В БСи стеклах явно видна точка пересечения всех спектров при разных температурах. Согласно работе данная точка может говорить о наличии некоторого «критического размера», по достижении которого в течение плавления нанокристаллы больше не меняются свой размер, уменьшаясь лишь в количестве. Однако в силу существования теории о структуре фазы, как о системе двух взаимодействующих эвтектических конгруэнтно плавящихся кристаллов, не исключено и влияние хлоридов щелочных металлов, вводимых в состав обоих видов стекол в большом количестве. Наше предположение состоит в представлении структуры поры стекла в качестве нанокристаллов хлорида меди, окруженных кристаллами хлорида натрия и калия в случае силикатного и боратного стекла соответственно. Температура плавления эвтектической системы CuCl-NaCl составляет 326°C , а системы CuCl-KCl 150°C . Так как эти данные получены при рассмотрении макросистем, то можно их считать полученные нами результаты вполне с ними согласуются.

Список литературы:

1. Голубков В.В., Ким А.А., Никоноров Н.В., Цехомский В.А., Ширшнев П.С., *Физика и химия стекла*, **38**, № 3, 303-319, (2012).
2. П.М. Валов, В.И. Лейман. Стадия формирования и рост зародышей фазы CuCl в стекле// ФТТ. – 2005. – Т.47. – В.11. – С.2060-2065.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ AG-СИНТЕПОНА НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОСЛОЕВ AgCl

Багавиева С.К.

Научный руководитель: Александрова Т.П.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

E-mail: svetlanakamilevna@mail.ru

Полимерные материалы с функциональными покрытиями из металлов и их соединений привлекают внимание исследователей благодаря перспективам их широкого использования в различных областях промышленности, медицине, фармакологии. Особый интерес вызывают материалы, модифицированные серебром или его соединениями в связи с известными антимикробными свойствами серебра. В ИХТТМ СО РАН г. Новосибирска разработан способ металлизации полиэфирных синтетических волокон нанослоями серебра [1]. Показана перспективность его применения в медицине [2,3]. Предложены способы перевода металлического серебра на нитях синтепона в его труднорастворимые соединения анодной обработкой в растворах солей или химическим взаимодействием покрытия с растворами соответствующих окислителей [4]. Данная работа посвящена исследованию влияния различных факторов на состав и морфологию образующихся нанослоев AgCl с целью получения однородного, равномерного и плотного покрытия.

В качестве объекта исследования использовали образцы синтепона, покрытые нанослоями серебра. Перевод металлического серебра в AgCl осуществлялся электрохимическим и химическим способами. В химическом способе использовалась реакция окисления металлического серебра гипохлоритом натрия. Изучено влияние концентрации, pH раствора NaClO и времени обработки Ag-синтепона на качество покрытия. Показано, что с ростом концентрации гипохлорита количество, форма и размер образовавшихся частиц AgCl меняются. При низкой концентрации образуются покрытия, состоящие из смеси металлического серебра и хлорида серебра. Увеличение концентрации NaClO приводит к укрупнению зерен AgCl; покрытие состоит из хлорида серебра. Наиболее равномерное и плотное покрытие получено при обработке в растворе NaClO с концентрацией 9,4 мг/л (рис.1), что соответствует трехкратному превышению содержания активного хлора, необходимого для полного окисления серебра на поверхности нитей синтепона. В дальнейших исследованиях сохраняли трехкратный избыток активного хлора.

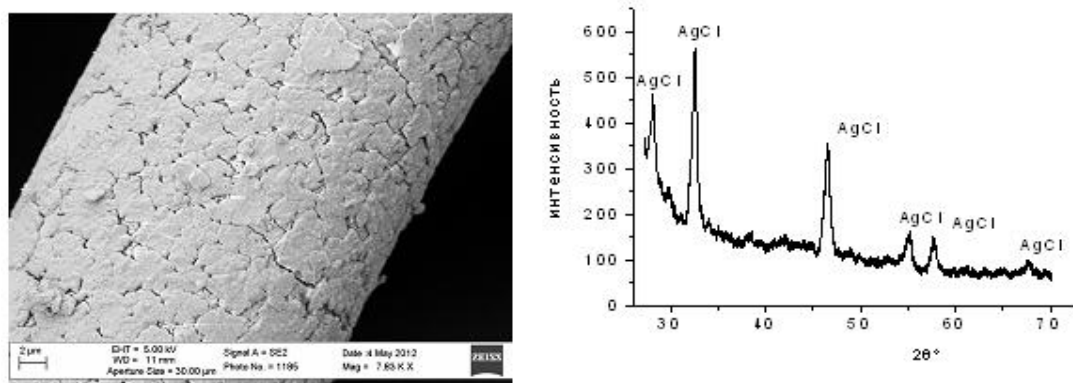


Рис. 1. Микрофотография и дифрактограмма синтепона с покрытием из AgCl, полученным обработкой в растворе 9,4 мг/л NaClO

Данные рис.2 демонстрируют изменение скорости процесса перевода металлического серебра в AgCl от времени. За ходом процесса следили по изменению

концентрации гипохлорита натрия в растворе. Видно, что основная часть металлического серебра переходит в AgCl за 10-15 минут, что подтверждено рентгенофазовым анализом покрытий, полученных при разном времени обработки раствором NaClO (от 1 минуты до 1 часа).

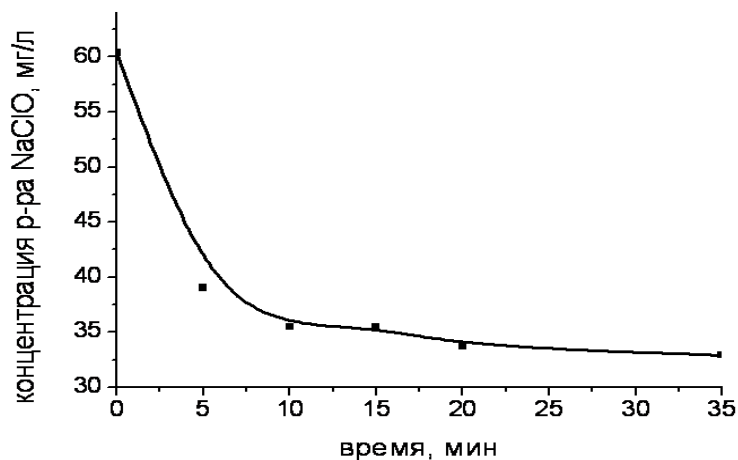


Рис. 2. Изменение концентрации раствора NaClO в процессе получения покрытия из AgCl.

Известно, что в зависимости от pH в растворе NaClO присутствуют разные формы активного хлора (Cl_2 , HClO, ClO^-). Представляло интерес изучить влияние pH раствора на скорость протекания процесса, состав и морфологию покрытия. Значение pH раствора менялось в диапазоне 2,5 – 12,1, время обработки раствором NaClO составляло 30 минут. Установлено, что при всех исследованных значениях pH скорость процесса одинакова, покрытия состоят в основном из AgCl, существенного влияния на морфологию покрытия не обнаружено.

Также было показано, что для получения однородного равномерного покрытия недопустим большой избыток хлорид – ионов в растворе, так как это может привести к уменьшению AgCl на нитях синтепона за счет образования растворимых хлоридных комплексов серебра.

Электрохимический способ перевода металлического серебра в AgCl заключался в анодной обработке Ag-синтепона в растворе хлорида натрия при постоянном потенциале.

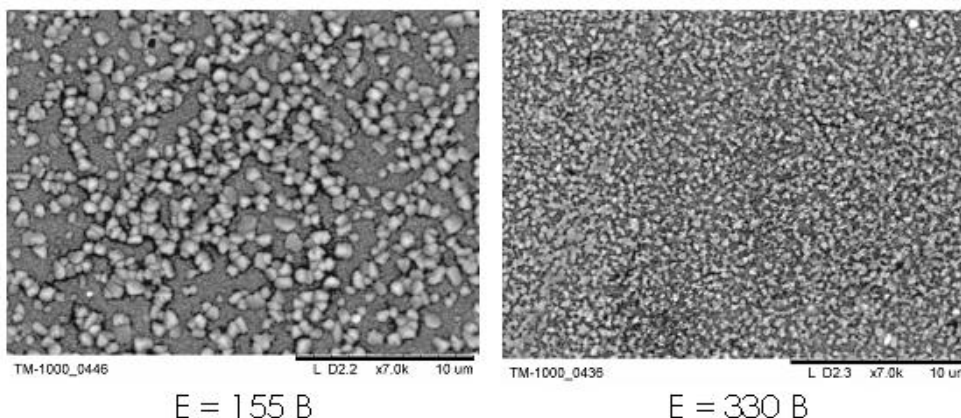


Рис. 3. Микрофотографии образцов синтепона с покрытиями из AgCl, полученных анодной обработкой в 0,1 М NaCl при 155 и 330 мВ

Исследование влияния потенциала и концентрации раствора на морфологию покрытий было проведено на плоских образцах из полиэтилентерефталата (того же материала, из которого состоит синтепон), предварительно металлизированных серебром, по той же технологии, что и синтепон. Установлено, что для равномерного перевода металлического серебра в AgCl существенную роль играет величина потенциала анодной

поляризации. Показано, что с увеличением потенциала число зародышей AgCl сильно возрастает, средний размер частиц уменьшается. В то же время, не должно быть значительного увеличения анодной поляризации, так как в этом случае часть осадка образуется не на поверхности, а в объеме раствора и в последующем теряется. Оптимальным для получения однородных равномерных покрытий является значение потенциала на 50 – 300 мВ положительнее равновесного потенциала системы Ag/AgCl. Изменение концентрации раствора хлорида натрия никакого эффекта на морфологию не оказывает.

Список литературы:

1. Вайс А.А., Бек Р.Ю., Маслий А.И. и др. Объемно-пористый электродный материал и проточный электрод на его основе // Патент РФ №2178017 от 10.01.2002
2. Лаврикова Т.В., Блажитко Е.М., Маслий А.И. и др. Способ лечения инфицированных ран // Патент РФ №2342120 от 27.12.2008
3. Вайс А.А., Маслий А.И., Ляхов Н.З., Медведев А.Ж. Антивирусный фильтрующий материал // Патент РФ №2437707 от 27.12.2011
4. Александрова Т.П., Вайс А.А., Маслий А.И. и др. Сравнительная оценка антимикробных свойств синтепона с различными серебросодержащими покрытиями // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. - №22. – С.423-428

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SrO-B₂O₃-SiO₂

Базанова Н.С.

Научный руководитель: Тюрнина Н.Г.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: nataliya_bazanova@mail.ru

Ключевые слова: боросиликаты стронция, стронциевые стекла, фазовые равновесия

Разработка технологий получения новых стеклообразных и керамических материалов является невозможной без всестороннего изучения их фундаментальных физических и химических свойств, поскольку установление такой немаловажной связи, как «свойство-структура» является одной из главных задач химии и наук о материалах. Количество работ, посвященных изучению физико-химических свойств боросиликатной системы, содержащих катионы щелочноземельных металлов невелико, однако эти знания позволяют разрешить задачи, связанные с пониманием природы стеклообразного состояния, а также оценить влияние катиона на свойства и структуру боросиликатных стёкол [1].

Система SrO–B₂O₃–SiO₂ является составляющей многих стекол, стеклокерамических и керамических материалов, используемых в электронике и в оптоэлектронике, поскольку обладает рядом ценных свойств таких как, химическая стойкость, высокий показатель преломления, низкая проводимость, способность задерживать рентгеновское излучение. Интерес к исследованию боратных и боросиликатных систем обусловлен их важностью для жидкой флюсовки радиоактивных отходов, поскольку они характеризуются высокой долей включения радиоактивных отходов и устойчивостью к радиолизу [2]. На основе боросиликатных систем возможно получение стекломатериалов с эффектом глушения, пористых стёкол, которые используются в качестве базовой матрицы для создания композитных материалов с заданными свойствами [3, 4,5].

Материалы на основе боросиликатной системы имеют большой спектр применения в различных областях. При добавлении редкоземельных элементов (например, эрбий,

тербий и иттербий) в боросиликатную систему могут быть получены люминесцентные материалы [6]. Так, например, силикатные люминофоры имеют хорошие эксплуатационные свойства (химическая, термическая и радиационная стойкость), достигаемые благодаря жесткости кристаллической матрицы этих соединений, а также высокие светотехнические характеристики (квантовый выход до 70 %, насыщенность цвета, высокая интенсивность излучения) [7]. В последнее время активно изучаются и разрабатываются уплотнительные материалы из стекла, подходящих для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ или SOFC), включая щелочные оксидно-силикатные стекла, слюдо-стеклокерамику, щелочноземельные оксидно-боросиликатные/силикаборатные стекла и щелочноземельные алюмосиликаты [8]. Достаточно часто в качестве таких стекломатериалов используют уплотнители, полученные на основе стронциевоборосиликатной системы, поскольку они сохраняют свою стекловидную микроструктуру при повышенных температурах в течение долгого времени [9].

Также на основе этой системы могут быть получены кристаллы и материалы с нелинейно-оптическими свойствами для нужд оптоэлектроники. Прежде всего это связано с тем, что боросиликатные стекла, активированные катионами редкоземельных элементов, занимают лидирующее положение среди других материалов, используемых в оптике по многим качественным показателям, таким как, высокая однородность, механическая, термическая и химическая стойкость и широкая экономическая доступность [10].

Различные соединения стронция широко применяются в керамической промышленности, производящей глазурные стеклянные покрытия для фаянса, фарфора, майолики и других видов керамики [11].

Литературный обзор показал, что материалы на основе стронциевоборосиликатной системы имеют широкую область применения, следовательно, изучение физико-химических свойств системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ является весьма актуальным.

Список литературы

1. MDL-SciGlass™ 5.0 (Information Systems, San Leandro, CA).2002.
2. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стёкла для радиоактивных отходов/ Москва: Энергоатомиздат, 1999.- 238 с., ил.
3. Тюрнина Н.Г. Физико-химические свойства стеклообразных и кристаллических фаз в системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Санкт-Петербург: ЛЕМА, 2009.- 18 с., ил.
4. Касимова С.С., Милуков Е.М., Петровский Г.Н. Стронций в стекле/ Ленинград: Стройиздат, 1978. – 208 с., ил.
5. Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стёкол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем Автореф. канд. дисс./ Рос.акад. наук, Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. - Санкт-Петербург: 2005. - 588с.: ил.
6. Yang H.K, Noh H.M., Moon B.K., Jeong J.H., Yi S.S. Luminescence investigations of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ orange-yellow phosphor for UV-based white LED// *Ceramics international* V. 40, N 8, Part A, 2014. P. 12503–12508
7. Васина О.Ю. Золь-гель люминофоры на основе силикатов элементов второй группы: Автореф. дис. на соиск. учен.степ. к.х.н./ РХТУ им. Д.И. Менделеева.- Москва, 2003. – 187с.
8. Chou Y.-S., Choy J.-P., Stevenson J.W. Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications// *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 37, N. 23, 2012. P. 18372–18380
9. Ojha P.K., Rath S.K., Chongdar T.K., Gokhal N.M., Kulkarni A.R. Physical and thermal behavior of Sr-La-B-Si based SOFC glass sealants as function of SrO content and $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio in the matrix// *Journal of Power Sources* Volume 196, Issue 10, 2011. P. 4594–4598.

10. Сухов С.С. Фазовые неоднородности в оксидных стеклах и их влияние на нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные свойства: Диссертация кандидата химических наук / РХТУ им. Д.И. Менделеева. -Москва, 2010.- 138 с.
11. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури/ Ленинград: Стройиздат, 1967.-176 с., ил.

КОМПОЗИТНЫЕ ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМАХ $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}'_2\text{O}_3$ (ГДЕ $\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{Me}' = \text{Fe, Cr, Co}$)

Беспрозванных Н.В.

Научный руководитель: Петров С.А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: besprozvannikh@front.ru

Ключевые слова: композитные материалы, висмутаты, твёрдые электролиты, ионная проводимость

Предварительные исследования показали, что изучение фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволило выявить новые твердые электролиты композитного типа с повышенными электрофизическими характеристиками [1]. Данные композиты представляют собой смесь трёх фаз: ромбоэдрической фазы переменного состава $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, фазы со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 . Предполагается, что изучение родственных систем даст новую информацию о факторах, которые определяют показанное повышение проводимости.

Целью настоящей работы являлись синтез и изучение электрофизических свойств материалов, кристаллизующихся в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}'_2\text{O}_3$ (где $\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{Me}' = \text{Fe, Cr, Co}$). В рамках данного исследования изучались составы, лежащие на диагоналях $(\text{MeO})_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8} - \text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{Me}' = \text{Fe, Cr, Co}$), указанных тройных систем. Это позволило выявить влияние щелочноземельного и d-элементов на электрофизические характеристики полученных материалов.

Композиции $(\text{MeO})_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}$ ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$) с оксидом железа выбирали в пределах концентраций от 0 до 40 мол.% Fe_2O_3 . Образцы, содержащие оксиды хрома и кобальта, были синтезированы в пределах концентраций от 0 до 25 мол.% $\text{Me}'_2\text{O}_3$. Исходными реагентами служили оксиды Bi, Fe, Cr, Co , нитраты Ba, Sr и карбонат Ca . Образцы синтезировали твёрдофазным методом с последовательным двух- или трёхкратным обжигом в интервале $500^\circ\text{C} - 730^\circ\text{C}$, выдержкой до 7 ч при каждой температуре и с промежуточными перетираниями.

Состав образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Электрические свойства исследовали в интервале температур $20\text{--}650^\circ\text{C}$ двухконтактным методом с помощью RLC-метра (FLUKEM-6306) на частоте 40 кГц. Металлические электроды на керамические образцы наносили путем вжигания пасты, содержащей золото при температуре 650°C .

Полученные в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}'_2\text{O}_3$ (где $\text{Me} = \text{Ba, Sr}$; $\text{Me}' = \text{Cr, Co}$) материалы представляли собой композитные твердые электролиты, основными фазами в которых являлись фазы со структурой типа силленита $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$, твёрдые растворы ромбоэдрической фазы — $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, а также $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$, $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и Co_3O_4 . Изучение электрофизических свойств материалов, полученных в данных системах, показало, что введение оксидов хрома и кобальта несколько изменяет угол наклона температурных кривых проводимости, но на её величину влияет незначительно. Во всех образцах, синтезированных в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_2\text{O}_3$, а также в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, при содержании Cr_2O_3 ниже 6 моль.%, наблюдается скачкообразное увеличение

электропроводности, соответствующее фазовому переходу ромбоэдрической β -фазы, присутствующей в композитах, ее электропроводность в бариевой системе примерно в два раза выше исходной ромбоэдрической фазы. В стронциевой системе наблюдается снижение уровня электропроводности. Керамика на основе твёрдых растворов хроматов висмута имеет более низкую электропроводность (при 300 °С $\sigma \approx 1.41 \cdot 10^{-5}$ См/см и $0.25 \cdot 10^{-5}$ См/см для бариевых и стронциевых композитов, содержащих 16 моль% Cr_2O_3). В композитах, содержащих хром, доля электронной проводимости существенно возрастает.

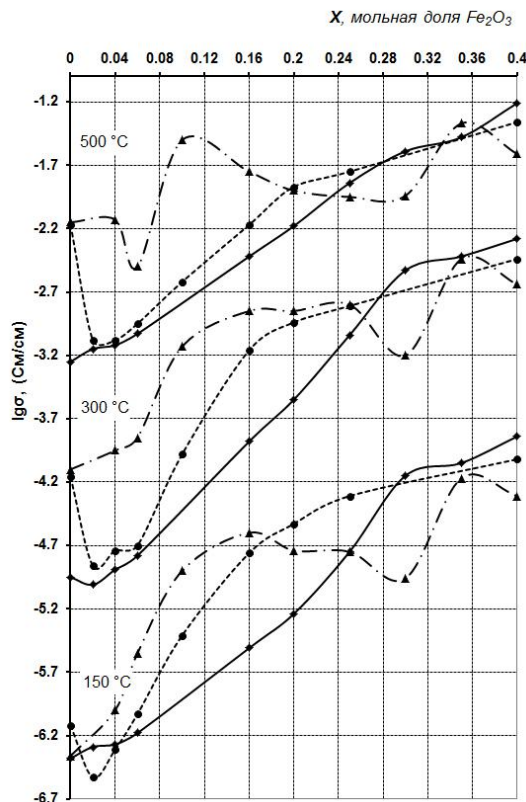


Рис.1. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в частных разрезах: $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная); $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штриховая); $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штрихпунктирная линия).

Установлено, что наиболее заметное влияние на электропроводность образцов в рассматриваемых разрезах указанных систем оказывает железо. В данных системах получены композитные твёрдые электролиты, состоящие из ромбоэдрической фазы переменного состава $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, фазы со структурой типа силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 . На рисунке представлены концентрационные зависимости электропроводности при разных температурах в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в пределах изученных концентраций. Показано, что проводимость изменяется примерно на 1-2 порядка.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии образца состава $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ показало, что синтезированный композит представляет собой матрицу из силленита, пронизанную по всему объему игольчатыми кристаллами BiFeO_3 со средним диаметром ≈ 200 нм, на границе которых локализована высокопроводящая фаза $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$.

Наилучшая проводимость всех материалов, полученных в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, наблюдалась в интервале концентраций Fe_2O_3 от 30 до 40 мол.%, она составила $\sigma \approx 3.6 \cdot 10^{-3}$ См/см для бариевой и стронциевой систем и $\sigma \approx 5.2 \cdot 10^{-3}$ См/см для системы с кальцием при 300 °С. Синтезированные твёрдые электролиты имеют более высокие значения проводимости в области средних температур (менее 500 °С) по сравнению с известными ТЭ на основе ZrO_2 и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Определены числа переноса ряда синтезированных композитов. Показано, что изменение общей проводимости связано как с изменением ионной, так и с увеличением электронной составляющей.

Список литературы:

1. Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Осипов А.В., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Химич Н.Н. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$. // Физика и химия стекла, 2012, Т. 38, № 5, с. 665–675.

МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСОБОРАТА $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$: ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРНАЯ ПОЗИЦИЯ ЖЕЛЕЗА

Бирюков Я.П.

Научный руководитель: Бубнова Р.С.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: y.p.biryukov@gmail.com

Ключевые слова: синтез, терморентгенография, рентгенография, Мёссбауэровская спектроскопия

Благодаря редкому сочетанию магнитных, магнитоупругих, оптических, магнитооптических и резонансных свойств бораты железа являются объектом многочисленных исследований. Борат Fe_3BO_6 – антиферромагнетик, который при достижении температуры Нееля (235 °С) обладает слабым ферромагнетизмом и магнитной анизотропией.

$\text{Fe}_3(\text{BO}_6)$, впервые синтезированный методом твердофазных реакций из реактивов Fe_2O_3 и H_3BO_3 марки ОСЧ в соотношении 1 : 1, кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *R $\bar{3}m$* . Структура расшифрована и уточнена в работах [1] и [3] соответственно. Атомы железа находятся в искаженных октаэдрах FeO_6 , атомы бора в изолированных тетраэдрах BO_4 . Согласно принципам кристаллохимии с анионно-центрированными полиэдрами [2], данное соединение может описываться как оксоборат $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ – в структуре имеются два не связанных с бором атома кислорода, каждый из которых координирован тремя атомами железа, образуя треугольники OFe_3 , связанные поочередно вершинами и ребрами в цепочки вдоль оси *b* (рис. 1).

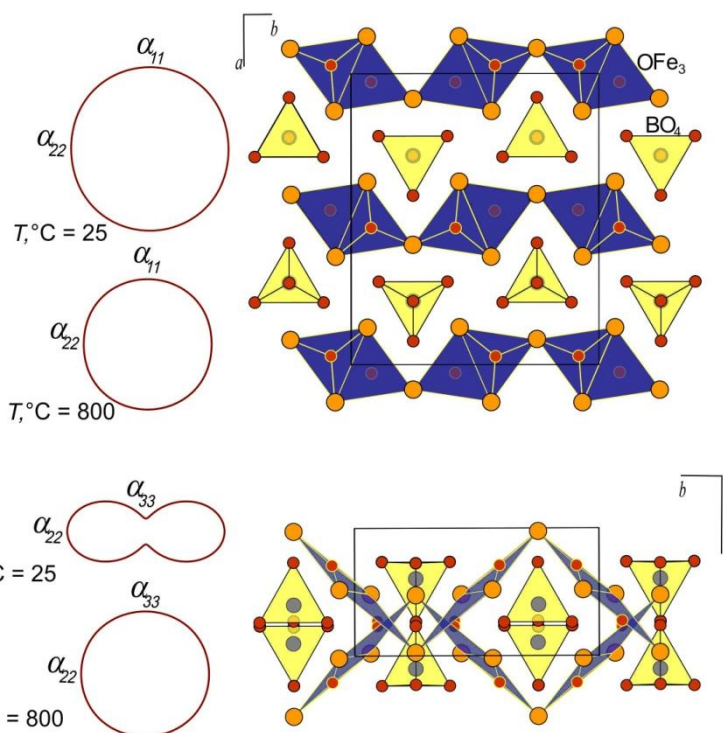


Рис. 1. Кристаллическая структура и термическое расширение $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$.

Методом терморентгенографии исследовано термическое поведение $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$. Обработка терморентгеновских данных выполнялась с использованием программного комплекса ThetatoTensor [5]. Установлено, что выше 660°C борат разлагается с образованием Fe_2O_3 . Резкая анизотропия термического расширения, которая наблюдается при температуре незначительно выше комнатной, уменьшается при нагревании до 800°C . Для параметров a и b наблюдается замедление зависимости после 343°C с ростом температуры (рис. 2). Возникает впечатление, что к тепловому расширению вдоль осей a и b подключается некоторый иной процесс, сопровождающийся сжатием структуры.

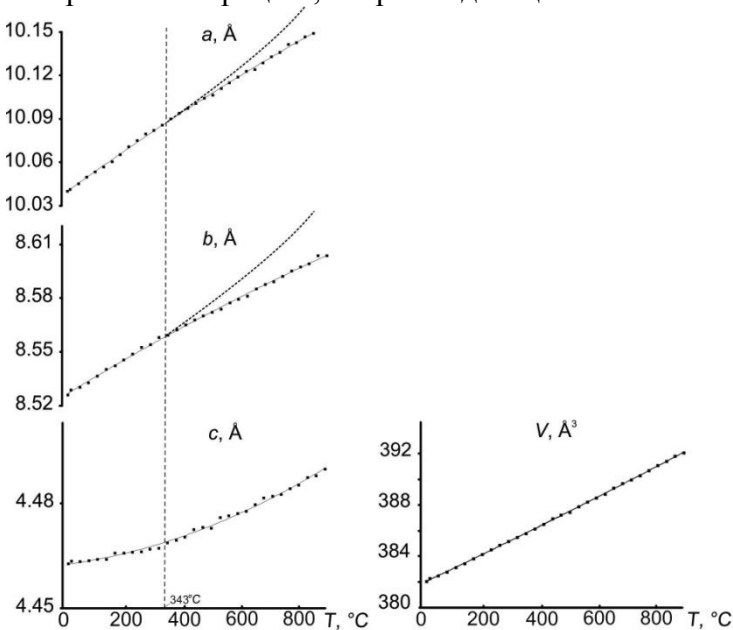


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ с температурой.

Для проверки данного предположения было выполнено исследование методом Мёсбауэровской спектроскопии: спектрометр SM-1201, комнатная температура,

режим постоянного ускорения в диапазоне скоростей ± 10 мм/с, источник гамма-излучения ^{57}Co матрице Rh, номинальная активность 50 мКи. Анализируя спектры исследуемого образца, можно наблюдать три секстета (рис. 3), различающиеся между собой, в первую очередь, по величинам квадрупольного расщепления и интегральным интенсивностям, которые соответствуют трем неэквивалентным для атомов железа позициям.

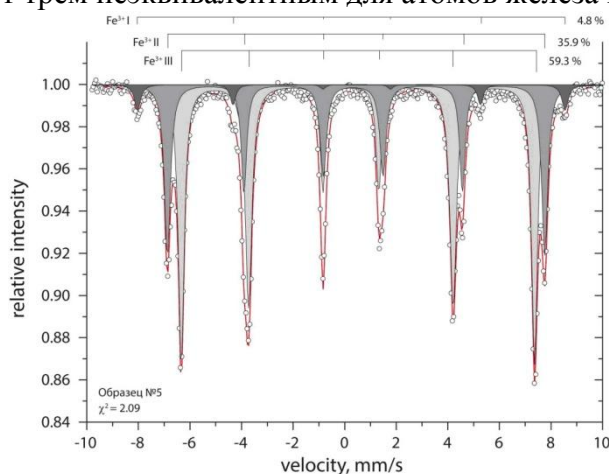


Рис. 3. Спектры, построенные по данным Мёссбауэровской спектроскопии.

Присутствие трех секстетов с различной величиной квадрупольного расщепления позволяет предположить наличие комбинированного сверхтонкого взаимодействия, а величина химического сдвига, близкая для всех выделенных секстетов (0.36–0.38 мм/с), соответствует степени окисления железа Fe^{3+} . По всей видимости, две позиции, выделенные по секстетам Fe^{3+}II и Fe^{3+}III , заняты атомами Fe^{3+} в октаэдрах, что согласуется с работой [4], а третья позиция Fe^{3+}I занята атомами Fe^{3+} , так же находящимися в октаэдрическом окружении, которые, вероятно, связаны с незначительным количеством примеси Fe_2O_3 (около 5%).

Рентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Diehl R., Brandt G. Refinement of the crystal structure of Fe_3BO_6 // Acta Cryst. 1975. Vol. B-31. P. 1662-1665.
2. Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // Chemical Reviews. 2013. Vol. 113. P. 6459-6535.
3. White J.G., Miller A., Nielsen R.E. Fe_3BO_6 , a borate isostructural with the mineral norbergite // Acta Cryst. 1965. Vol. 19. P. 1060–1061.
4. Wolfe R., Pierce R.D., Eibschutz M. and Nielsen J.W. Magnetization and Mössbauer effect in single crystal Fe_3BO_6 // Solid State Communications. 1969. Vol. 7. P. 949-952.
5. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (TheTatoTensorTTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т.39. №3. С. 505-509.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ BiFeO_3 И PrCoO_3

Болвако А.К.

Научный руководитель: Дудчик Г.П.

Белорусский государственный технологический университет

E-mail: bolvako@belstu.by

Перспективным сегнетомагнетиком, способным найти широкое применение в различных электронных устройствах нового поколения, является феррит висмута BiFeO_3 . Однако, у объемных образцов BiFeO_3 магнитоэлектрический эффект практически не наблюдается вследствие наличия пространственно-модулированной спиновой структуры – несоответствия его антиферромагнитной и кристаллической структур, приводящей к тому, что в среднем по объему магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность равны нулю.

Перспективным путем подавления пространственно-модулированной структуры и улучшения магнитоэлектрических свойств BiFeO_3 , помимо приложения сильных магнитных полей и механических напряжений, является частичное замещение ионов висмута ионами других металлов. Введение в BiFeO_3 примесей других элементов по своему действию является аналогом механического давления на кристаллическую решетку, что делает существование пространственно-модулированной структуры энергетически невыгодным и позволяет получить значения магнитоэлектрического эффекта, на порядок превышающие наблюдаемые ранее.

В настоящей работе изучались возможности синтеза керамическим методом поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с использованием в качестве прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 .

В качестве исходных оксидов для синтеза прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 использовались Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Pr_6O_{11} и Co_3O_4 . Порошки оксидов, взятые в необходимых молярных соотношениях, перемалывались в присутствии этанола в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм. Синтез BiFeO_3 осуществлялся путем изотермического отжига таблеток на воздухе при 800°C в течение 8 ч, синтез PrCoO_3 – при 1200°C в течение 1 ч. Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось со скоростью примерно 2–3 град/мин.

Для синтеза поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ таблетки прекурсоров дробились, растирались в агатовой ступке и мололись в планетарной мельнице, после чего полученные порошки в нужных молярных соотношениях смешивались, мололись с добавлением этанола и прессовались в таблетки диаметром 8 мм и высотой 4–5 мм. Полученные образцы подвергались спеканию при температуре от 770°C до 850°C , время спекания варьировалось от 2 до 14 ч.

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что в пределах погрешностей метода синтезированные образцы PrCoO_3 являются однофазными и не содержат примесей не прореагировавших оксидов, в то время как на дифрактограмме BiFeO_3 наблюдались небольшие рефлексы примесных фаз – парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Анализ дифрактограмм твердых растворов $\text{Bi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ показал, что после спекания шихты при 800°C (2 ч) в конечном продукте присутствует небольшое количество примесных фаз – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и CoFe_2O_4 (ферромагнетик). Увеличение температуры спекания до 830°C (4 ч) и продолжительности термообработки до 14 ч при 800°C не привело к образованию беспримесного продукта. Таким образом, можно сделать вывод о термической неустойчивости твердого раствора $\text{Bi}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ и сложном механизме протекания исследуемой твердофазной реакции при $T > 800^\circ\text{C}$. Понижение

температуры до 770°C при времени отжига 4 ч привело к существенному уменьшению содержания примесей в образце, в особенности это касается примеси ферромагнетика CoFe_2O_4 , негативно влияющего на свойства целевого продукта.

Образцы $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$, полученные при 770°C (4 ч) и 800°C (2 ч) содержали небольшое количество антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Повышение температуры отжига до 830°C (4 ч) и 850°C (14 ч) приводит к практическому исчезновению этой примесной фазы, однако на дифрактограмме появляется небольшой рефлекс, соответствующий парамагнетику $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Следов ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 ни в одном из этих образцов обнаружено не было.

Таким образом, методом твердофазных реакций были синтезированы твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3\text{--PrCoO}_3$ с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 . Установлены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов. Определены параметры кристаллической решетки твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1$). Предложены возможные механизмы образования твердых растворов из прекурсоров.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИ-ПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК

Бортник А. Н.

Научный руководитель: Парфенюк В. И.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая,
д. 1

E-mail: mvt@isc-ras.ru

Ключевые слова: электрохимия, порфирины, поли-порфириновые пленки, электрополимеризация

Развитие научного направления, связанного с синтезом органических полимеров с заданными оптическими и электронными свойствами позволит сделать значительный шаг вперед в создании и применении оптико-электронных устройств. Тем не менее, использование электропроводящих полимеров связано с рядом трудностей, основной из которых является осаждение полимерной пленки на проводящие и полупроводниковые контакты [1]. Перспективным методом получения проводящих пленок является электрополимеризация электроактивных мономеров. Тонкие пленки, полученные этим методом, проявляя высокую электропроводность и фотоактивность, являются потенциальной альтернативой материалов для изготовления высокоэффективных устройств. Метод электрополимеризации широко используется для получения электропроводящих полимеров: полианилина, полипиррола, политиофена и полифенола, позволяет получать плотно сцепленные с электродом, однородные, электропроводящие пленки. Преимущество электрополимеризации заключается в одно-шаговом синтезе полимеров, позволяет точно контролировать толщину пленки, меняя параметры электролиза. В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств пленок, полученных электрополимеризацией гидрокси-производных тетрафенилпорфина: 5,10,15,20-тетраakis(3'-гидроксифенил)порфина, 5,10,15,20-тетраakis(4'-гидроксифенил)порфина, Zn(II)5,10,15,20 -тетраakis(3'-гидроксифенил)порфина и Zn(II)5,10,15,20 -тетраakis(4'-гидроксифенил)порфина. На рис. 1 представлены структурные формулы производных тетрафенилпорфина, на основе которых получены поли-порфириновые пленки.

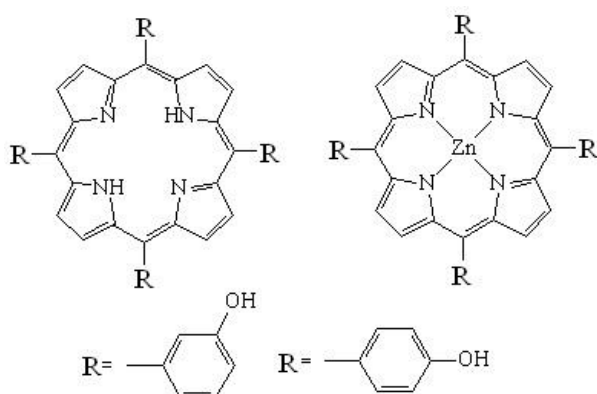


Рис. 1 Структурные формулы исследованных порфиринов.

Электрополимеризация и исследование электрохимических свойств полипорфириновых пленок выполнены методом циклической вольтамперометрии в растворах исследованных порфиринов в этаноле. Выбор растворителя определялся растворимостью порфиринов. Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере аргона. В качестве рабочих электродов использовали стержень из стеклоуглерода (Siggradur, Germany) или платиновую пластину. В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Луггина. Противоелектродом служила платиновая проволока. Поляризацию рабочего электрода проводили с помощью потенциостата Р-30SM, фирмы Elins (г. Черногоровка). Циклические вольтамперограммы снимали при скорости развертки потенциала 10-100 мВ/с. В начальный момент развертка потенциалов проводилась в сторону отрицательных значений. Перед измерением редокс-потенциалов для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течении 40 минут. Во время измерений аргон пропускали над раствором. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

Для всех изученных порфиринов в области положительных потенциалов на ЦВА наблюдаются пики, соответствующие необратимым окислительным процессам, связанным с образованием в процессе электроокисления плотно сцепленной с электродом порфирин-полимерной пленки (рис.2). Для всех изученных порфиринов на электроде наблюдается золотистая поли-порфириновая пленка.



Рис. 2 Платиновый электрод, покрытый пленкой поли-Zn(II)5,10,15,20-тетракис (3'-гидроксифенил)порфина.

Изучения свойств осажденной на электроде пленки проведено с использованием комплекса физико-химических методов. Топология поверхности полимерной пленки исследована методом атомно-силовой микроскопии. Для установления характера полимеризации и определения химического состава пленки были получены электронные спектры поглощения и ИК-спектры. Полупроводниковые свойства осажденной на электроде полимерной пленки оценивали по результатам измерения ЭДС фотоэлектрической поляризации.

Список литературы:

1. Durantini J., Morales G. M., Santo M., Funes M., Durantini E. N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. // Org. Electron. (2012), doi:10.1016/j.orgel.2012.01.004.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Бразовская Е.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

Научный руководитель: Голубева О. Ю.

E-mail: lenchik19.10.92@gmail.ru

Ключевые слова: наночастицы, стекло, синтез

Промышленные технологии производства алкилата связаны с применением таких опасных и токсичных жидких катализаторов, как серная и плавиковая кислоты. Поэтому в настоящее время перспективным направлением является разработка новых гетерогенных катализаторов алкилирования на основе пористых алюмосиликатов. Они имеют достаточную активность для проведения процесса алкилирования и получения алкилата высокого качества, проявляют высокую селективность, активность, стабильность и способность к регенерации, необходимые для успешного проведения процесса.

Целью работы является исследование пористых, структурных и физико-химических характеристик алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой с целью подбора оптимального катализатора для алкилирования изобутана.

Был выбран ряд синтетических и природных образцов: слоистые алюмосиликаты со структурой монтмориллонита ($\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), цеолиты с каркасной структурой Rho ($\text{Na}_{6.8}\text{Cs}_{3.0}[\text{Al}_{98}\text{Si}_{38.2}\text{O}_{96}]:(18\text{-C-6})\cdot w\text{H}_2\text{O}$), Pau ($(\text{Na}_{87}\text{K}_{72}(\text{TEA}_2\text{O})_{15})[\text{Al}_{164}\text{Si}_{508}\text{O}_{1344}]:w\text{H}_2\text{O}$), Beta ($\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.62}(\text{TEA}_2\text{O})_{7.6}[\text{Al}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]$), Beta-B ($\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.62}(\text{TEA}_2\text{O})_{7.6}[\text{B}_{4.53}\text{Si}_{59.47}\text{O}_{128}]$) и природный монтмориллонит K10.

Синтез образцов проводили в гидротермальных условиях в стальных автоклавах с тефлоновым вкладышем, варьируя параметры процесса (температуру и продолжительность). Декатионирование образцов проводили путем обработки в растворе нитрата аммония.

Образцы исследовали методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, а также были изучены свойства поверхности методом адсорбции кислотно-основных индикаторов.

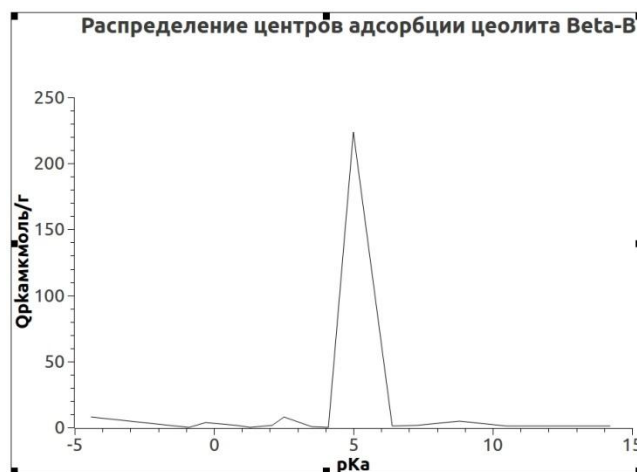


Рис. 1 Распределение центров адсорбции цеолита Beta-B.

Катализаторы для реакции алкилирования должны отвечать определенным требованиям: высокая удельная поверхность ($>100 \text{ м}^2/\text{г}$), наличие мезопор и значительное количество кислотных центров на поверхности.

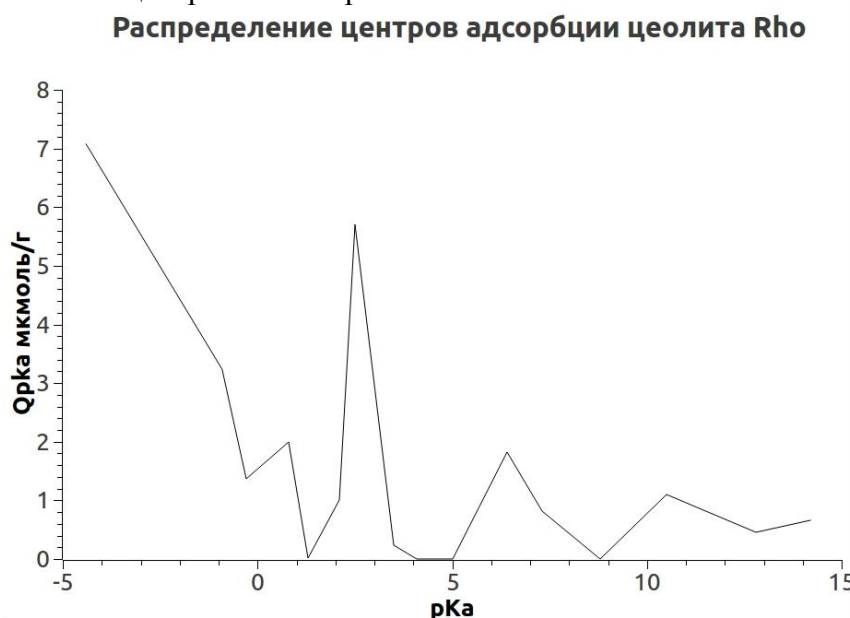


Рис. 2 Распределение центров адсорбции цеолита Rho.

На основе полученных результатов были выбраны образцы Rho и Beta-B, которые отвечают требованиям приготовления катализатора для реакции алкилирования изобутана.

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ALP-O-ЦЕОЛИТОВ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Бузимов А.Ю.

Научный руководитель: Кульков С.Н.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: Buzimov92@gmail.com

Известно, что керамические материалы являются объектами для интенсивных исследований из-за их уникальных свойств. Возможность синтеза сложных оксидов, таких

как «искусственных цеолитов» является перспективным для применений во многих областях, как медицина, химия, биология и материаловедение. Особенно важное значение имеет удельная поверхность, которая определяет свойства цеолитов и её изменение при воздействии различных факторов: температура отжига, время нахождения в естественных условиях, механическая активация с целью получения новых видов цеолитов с заданными физико-химическими свойствами.

В работе изучены цеолиты промышленных марок SAPO-34 и SCT.

Для определения удельной поверхности цеолитов был использован метод низкотемпературной адсорбции азота. По экспериментальным данным построены изотермы адсорбции для исходных цеолитов, она варьируется в пределах от 500-700 м²/г.

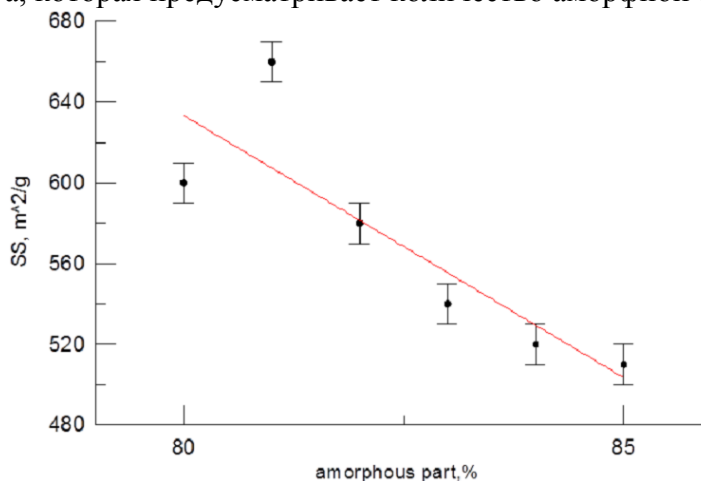
Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что порошок цеолита в исходном состоянии, состоит из Al, O, Si, P для SAPO-34; из Al, O, Si, P, Ti, для SCT. Частицы порошков цеолитов имеют форму приблизительно одинаковую, близкую к кубической. Частицы SCT имеют размер от 5 до 15 мкм, SAPO-34 от 5 до 20 мкм.

Расшифровка рентгенограмм показала, что Структура цеолита SCT соответствует структуре Aluminum Hydrogen Phosphate (номер карточки ASTM 41-23) и структура цеолита SAPO-34 соответствует структуре Aluminum Silicate Phosphate (номер карточки ASTM 41-570).

В цеолитах присутствует аморфная фаза, содержание которой с изменением температуры отжига в интервале до 1000 °С, не изменяется.

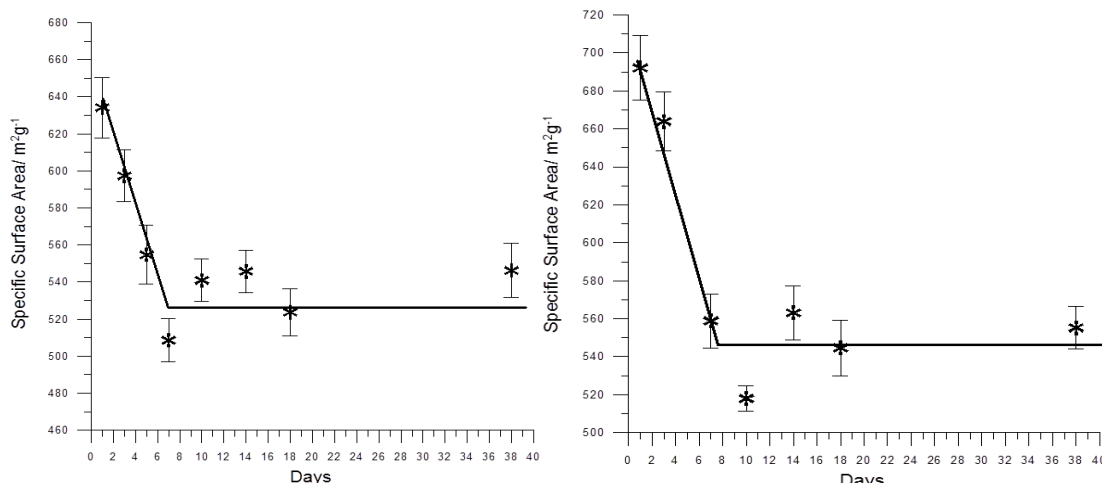
Для SCT экспериментально установлено, что количество аморфной фазы уменьшается с увеличением удельной поверхности. Для SAPO-34 установлено, что с увеличением количества аморфной фазы удельная поверхность является постоянной.

Показано, что не существует изменение кристаллической структуры до 1000 °С, а количество аморфной фазы и удельной поверхности зависит от температуры. Это означает, что можно получить необходимую удельную поверхность путем изменения температуры отжига, которая предусматривает количество аморфной фазы в системе.



Изучена кинетика изменения удельной поверхности порошков цеолитов после отжига при температуре 300°С с изотермической выдержкой 1 ч. Методом БЭТ определена удельная поверхность порошков при выдержке в нормальных условиях в течение 1000 часов.

Отжиг порошков показал, что происходит уменьшение удельной поверхности (для SAPO-34 с 634 до 508 м²/г, для SCT с 692 до 517 м²/г), в течение первых 100 часов, а затем она практически не изменяется.



Количество аморфной фазы при выдержке до 1000 часов при комнатной температуре возрастает от 83% до 90%.

Количество аморфной фазы коррелирует с изменением удельной поверхности: удельная поверхность уменьшается с ростом содержания аморфной фазы.

Показано, что после отжига при температуре 300°C удельная поверхность цеолитов имеет максимальное значение, затем в течение первых 100 часов выдержки происходит резкое уменьшение удельной поверхности, а далее она практически не изменяется.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕВРОПИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Tb/Eu

Ваганов В.А.

Научный руководитель: Полисадова Е. Ф., Валиев Д. Т.
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30
 E-mail: nba_vitas@mail.ru

Ключевые слова: стекло, люминесценция, европий, тербий

Стекла, активированные редкоземельными ионами имеют широкое применение в оптико-электронных приборах и системах: лазеры, оптоволоконные усилители [1], цветные дисплеи, светодиоды белого света [2], сцинтилляторы [3]. Для стекол на фосфатной основе характерна более эффективная передача энергии между РЗИ [1], что позволяет создавать высокоэффективные излучающие системы. Изменяя концентрацию активаторов и сенсibilизаторов можно получать материалы с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками [4]. Соактивация стёкол ионами Tb и Eu, имеющих интенсивную люминесценцию в видимой области, позволяет разрабатывать материалы, обладающие «белым» свечением [5]. Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации ионов – соактиваторов, Tb и Eu, на люминесцентные характеристики образцов литий-фосфат-боратных стекол.

Исследовались стекла состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2-\text{Tb}_2\text{O}_3(5 \text{ масс \%})-\text{Eu}_2\text{O}_3(X \text{ масс \%})$, где $X=0,5; 0,7; 1$ (образцы Tb5Eu0,5; Tb5Eu0,7; Tb5Eu1 соответственно). Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). Полученные стекла обладают низкой температурой плавления, высокой растворимостью редкоземельных компонентов, характеризуются гомогенностью, хорошей прозрачностью и влагостойкостью.

Исследования производились методом люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. В качестве источника возбуждения

используется ускоритель электронов, генерирующий пучки с параметрами $E_{cp}=250$ кэВ, $t_{1/2}\sim 10$ нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался спектрометр AvaSpec-2048, время интегрирования составляло 2 мс.

При возбуждении образцов стекла потоком ускоренных электронов наблюдается интенсивная люминесценция, спектр которой состоит из ряда полос (рис.1) с максимумом на длине волны 490, 544, 588, 620 нм, соответствующих излучательным переходам в ионе Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$.

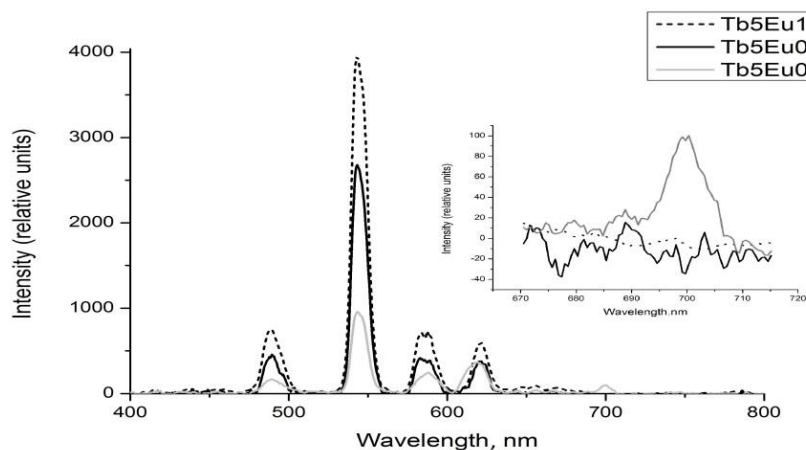


Рис. 1 Спектр катодолуминесценции стекол, активированных Tb/Eu с различной концентрацией ионов Eu

С увеличением концентрации европия наблюдается рост интенсивности свечения тербия в полосах 490, 544, 588 нм. Характерным является проявление полосы свечения на 700 нм в образце с минимальной концентрацией европия $Tb_5Eu_{0.5}$ (рис.1, вставка). Данная полоса обусловлена излучательным переходом в ионе европия $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Увеличение содержания Eu^{3+} приводит к тушению люминесценции европия. На рис.2 показана кинетика затухания в полосе 700 нм, τ длинновременной стадии составляет 1,8 мс.

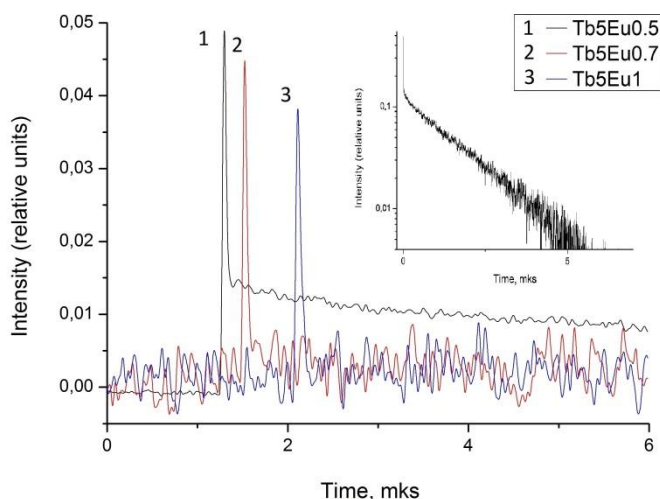
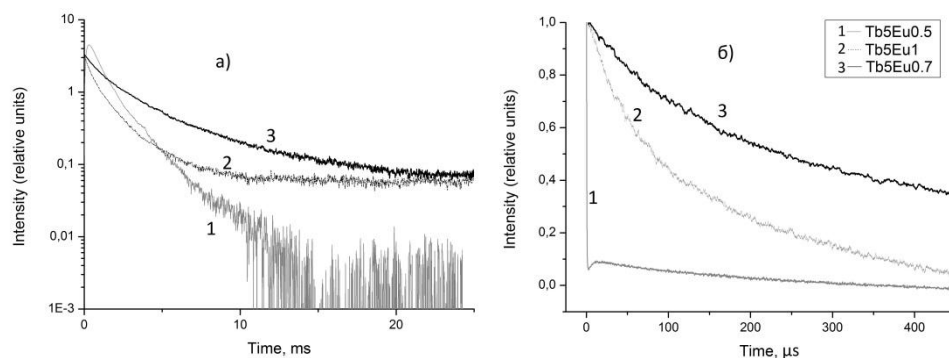


Рис. 2 Кинетики затухания свечения образцов стекла, активированных Tb/Eu в области 700 нм; вставка - кинетика затухания для образца $Tb_5Eu_{0.5}$; интенсивность 2 и 3 увеличена в 10 раз

Для образцов $Tb_5Eu_{0.7}$ и Tb_5Eu_1 характерно наличие коротковременного компонента слабой интенсивности. Кроме того, было обнаружено, что концентрация европия влияет

на характер кинетики люминесценции тербия (рис.3). В полосе 544 нм для образца Tb5Eu0,5 характерна сложная кинетика (рис.3,1): интенсивность падает в наносекундном интервале, затем наблюдается характерная стадия разгорания свечения в диапазоне до 10 мкс. Подобная кинетика люминесценции зарегистрирована также на длине волны 614 нм. Люминесценция в полосе 544 нм для образцов Tb5Eu0,7 и Tb5Eu1 падает равномерно, при этом скорость спада меняется при изменении содержания Eu (рис.3; 2, 3), τ меняется в пределах 1,3-2 мс. Исследована температурная зависимость кинетики в полосе 544 нм.



Ри.3 Кинетики затухания свечения образцов стекла, активированных Tb/Eu в области 544 нм в милли- (а) и микросекундном (б) временном диапазоне

Изменение кинетики свидетельствует о наличии взаимодействия между ионами тербия и европия. Механизмы взаимодействия обсуждаются в работе. Европий является сенситизатором люминесценции тербия. При увеличении концентрации ионов европия наблюдается увеличение интенсивности тербия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14_02_31297 мол_а.

Список литературы:

1. Лазерные фосфатные стекла / под ред. Жаботинского. Авторы: Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П. Жаботинский М.Е. и др. М.: Наука. 1980. 352 с.
2. Shimin Liu, Gaoling Zhao, Hao Ying at al. Eu/Dy ions co-doped white light luminescence zinc–aluminoborosilicate glasses for white LED // *Optical Materials*. 2008. V.31. N.1. P. 47–50.
3. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А. и др. Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе ${}^6\text{Li}$ -силикатного стекла, активированного церием // *Физика твердого тела*, 2005, т.47, вып. 8, с.1364-1367.
4. Polisadova E. F., H. A. Othman, V. M. Lisitsyn Effects of matrix composition and Eu^{3+} concentration on the Luminescence properties in phosphate glass // *Functional materials*, 2013. V.20 No 3 P. 290-294.
5. A. Thulasiramudu, S. Buddhudu Optical characterization of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions doped zinc lead borate glasses // *Spectrochimica Acta Part A* 66 (2007) 323–328.

ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЕЙ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ LaFeO_3

Вирютина Е.Л.

Научный руководитель: Миттова И. Я.

Воронежский государственный университет

394006, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

E-mail: viryutina.helena@yandex.ru

Ключевые слова: нанопорошки, феррит лантана, золь-гель синтез

В последние годы большой интерес вызывает получение и исследование нанокристаллических ферритов с перовскитоподобной структурой, обладающих широким набором свойств, важных для применения, и высокой чувствительностью к уменьшению размера частиц до нанометровых значений. Особое внимание уделяют синтезу замещенных ферритов, т.к. введение двузарядных допантов приводит к проявлению материалом качественно новых свойств. Одним из методов синтеза нанокристаллических ферритов является золь-гель метод, который позволяет при низких температурах синтеза получать нанопорошки определенного химического состава, используя простое и недорогое оборудование. Анализ литературных данных показал, что исследование влияния осадителей на размер и форму нанопорошков феррита лантана не проводилось. Целью данной работы стал золь – гель синтез нанокристаллов LaFeO_3 и исследование состава, структуры и размера синтезированных частиц. В качестве исходных веществ использовали: нитрат железа (III) 9-ти водный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), хлорид лантана 7-ми водный $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», гидрокарбонат натрия NaHCO_3 «х.ч.», гидроксид калия KOH «х.ч.», водный раствор аммиака (8 масс. %, $\rho = 0.965$ г/мл) «ч.д.а.», дистиллированная вода.

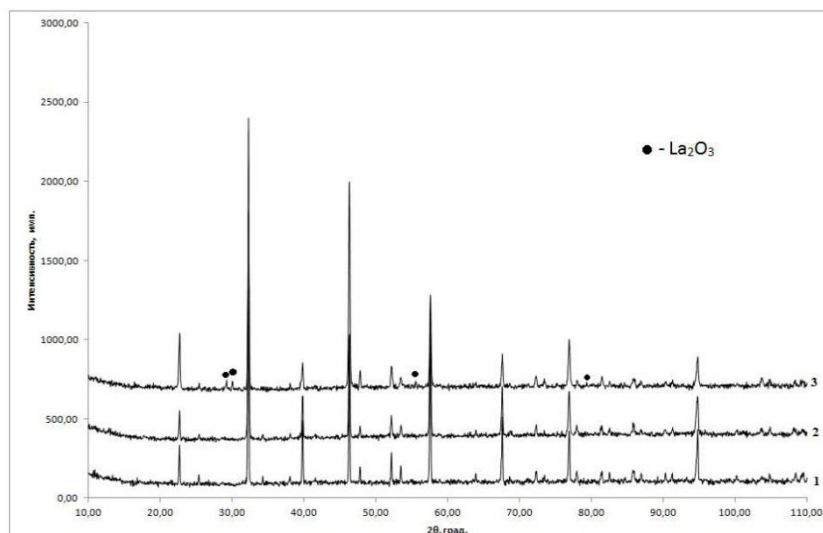


Рис. 1. Дифрактограммы образцов LaFeO_3 , синтезированных золь-гель методом, после отжига при 950° , 60 мин., с различными осадителями: 1- KOH , 2- NH_4OH , 3- NaHCO_3 .

Осадителями служили водные растворы аммиака, гидрокарбоната натрия и гидроксида калия. В кипящую воду по каплям при перемешивании приливали 0.5M раствор исходных солей. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, при этом он приобретал красно-коричневый цвет, сохранявшийся при охлаждении. К смеси при перемешивании механической мешалкой (со скоростью 3000 об./мин.) добавляли осадители, в количестве, необходимом для полного осаждения катионов. После отделения

на вакуум-фильтре осадки промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные осадки прокаливали в муфельной печи при 950°C в течении 1 часа.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы феррита лантана LaFeO_3 , синтезированные с использованием в качестве осадителя водного раствора аммиака и гидроксида калия, отожженные при 950°C в течение 1ч., являются однофазными продуктами (рис. 1). Образец феррита лантана, осажденный гидрокарбонатом натрия, содержит 2 фазы: LaFeO_3 и La_2O_3 .

Размер синтезированных частиц LaFeO_3 , осажденных водным раствором аммиака, гидрокарбонатом натрия и гидроксида калия, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет соответственно 23.887 нм, 23.898 нм и 23.880 нм.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальными осадителями являются водный раствор аммиака и гидроксид калия.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СХЕМЫ ОБМОТКИ ЯКОРЯ ОБРАЩЕННОЙ МАШИНЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Волков Д.А.

Научный руководитель: Чубраева Л.И

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

Ключевые слова: электротехника, электрические машины, обмотки электрических машин

В рамках данного проекта была решена задача перевода обмотки якоря машины постоянного тока в обмотку якоря обращенной машины переменного тока.

В данном случае в целях минимизации работ по переделке обмотки был принят трехфазный вариант ($m=3$).

При расчете укороченного шага катушек (секций) двухслойных обмоток изначально точное значение укорочения неизвестно. Шаг обмотки по пазам рассчитывается по формуле (1) с учетом диапазона, указанного в табл. 1, причем выбирается целое значение шага, после чего величина укорочения уточняется:

$$y = (\beta_{\min} \dots \beta_{\max}) m_1 q_1, \quad \beta = y / m_1 q_1. \quad (1)$$

В формуле (1) m_1 – число фаз обмотки статора; β_{\min} , β_{\max} – укорочение. У одно-двухслойных обмоток, в зависимости от количества больших секций N_B в секционной группе, занимающих в отличие от малых секций не половину, а весь паз, среднее укорочение можно рассчитать по следующей формуле:

$$\beta = \frac{2}{3} \frac{q_1 + N_B}{q_1}. \quad (2)$$

Уточненное значение обмоточного коэффициента $k_{об1}$ с учетом коэффициентов укорочения k_{y1} и распределения k_{p1} рассчитывается в соответствии с рекомендациями по формуле:

$$k_{об1} = k_{y1} k_{p1}. \quad (3)$$

Поскольку в машинах серий 4А и АИ, в отличие от предыдущих серий машин переменного тока, скос пазов статора не производится, коэффициент скоса пазов статора $k_{СК1} = 1$ и в формуле (3) не учитывается.

После определения числа пазов статора Z_1 и расчета необходимого числа витков в фазе обмотки статора w_1 , согласно рекомендациям, определяют число эффективных проводников в пазу $u_{\text{п}}$.

Дальнейшим этапом проектирования является определение сечения эффективных проводников $q_{\text{эф}}$, число которых в пазу – $u_{\text{п}}$, в фазе обмотки – $2w_1$, а всего во всех пазах статора – $Z_{1u_{\text{п}}} = 2m_1w_1$. Сечение определяется из отношения предварительного расчетного тока проектируемой машины $I_{1\text{н}}$, рассчитанного согласно, к допустимой плотности тока J_1 в соответствии с выбранным числом параллельных ветвей. В свою очередь допустимая для данной машины плотность тока J_1 определяется по так называемому фактору нагрева – произведению A_J .

1. Согласно порядку чередования больших и малых катушек в периоде размечаем пазы статора: 2 - два паза, 2 - два паза, 2 - два паза, 3 - три паза и т.д. На рисунке №2 данная разметка показана скобой с номером катушки в периоде.

2. Размечаем фазы над каждой скобой в следующей последовательности: фаза А занимает пазы 1 2, фаза С занимает пазы 3 4, фаза В занимает пазы 5 6 и т.д.

3. Делим сердечник статора на 4 полюса $2p=4$. В каждом полюсе по три фазы: вертикальная линия между пазами 6 и 7, 13 и 14, 20 и 21, 27 и 1.

Получилась двухслойная обмотка с диаметральной шагом $y=6$ (1-7).

Общая схема трехфазной двуслойной обмотки представлена на рисунке 1.

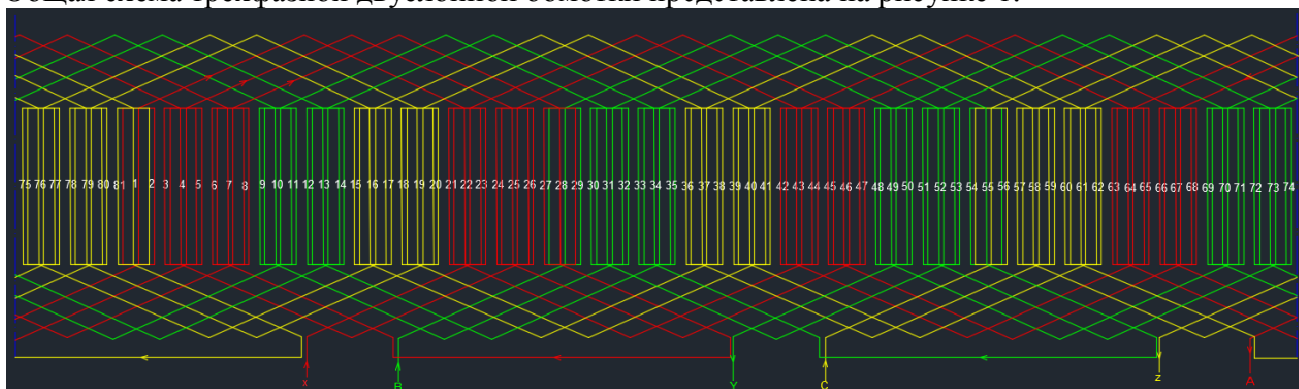


Рис. 1. Общая схема трехфазной двуслойной обмотки.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности перевода обмотки якоря машины постоянного тока в обмотку машины переменного тока, что является экономичным решением, использующим то базисное положение теории электрических машин, что в их якорях, независимо от типа машины и рода тока, индуцируется переменный ток.

Список литературы

1. Гандшу В.М., Модернизация возбuditелей синхронных генераторов, Март 2003 г.

НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Волков С.Н.

Научные руководители: Бубнова Р.С.

Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

E-mail: zoom273@inbox.ru

Ключевые слова: бораты, синтез, рентгенофазовый анализ

Бораты и боросиликаты стронция представляют интерес для создания люминесцентных материалов. Люминесцентные свойства допированных $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ изучались в [1,2]. Структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ определена в [3], там же показано структурное подобие этого боросиликата с боратом $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Синтез твердых растворов в псевдобинарной системе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ выполнен в [4]. В настоящей работе уточнена (3+2)-мерная несоответственно-модулированная кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$, $x = 0.281, 0.532, 0.778$.

Кристаллы получены охлаждением расплавов стехиометрических составов. Эксперименты выполнены на дифрактометре STOEIPDSII. После введения поправок на поляризацию, фактор Лоренца и поглощение, структура была уточнена в программе JANA2006 на основе структурной модели $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [3]. Фаза ромбическая, сателлиты проиндексированы с использованием векторов $\mathbf{q}_1 = \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ и $\mathbf{q}_2 = -\beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$. В связи с малой величиной β -компоненты (0.03–0.04), сателлиты частично перекрыты, что создает трудности в измерении их интенсивностей. Низкая интенсивность сателлитов не позволяет наблюдать рефлексы $hkl \pm 1 \pm 1$, однозначно доказывающие указанный тип модуляции. Альтернативно кристаллы могут быть описаны как 3+1 модулированные моноклинные двойники, двойниковые домены которых связаны поворотом на 180° вокруг оси b или c , или зеркальным отражением в плоскостях, перпендикулярных этим осям.

По данным монокристаллической рентгеновской дифракции, рефлексов, разрешенных в моноклинных моделях и запрещенных в ромбической, почти нет, а те, что есть, имеют малую интенсивность. Уточнение обеих моделей не показало значительного улучшения R -факторов в моноклинной модели по сравнению с ромбической. Близость симметрии твердых растворов крайнему члену ряда ромбическому боросиликату $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ следует также из строгого выполнения правила Вегарда для соответствующей части системы $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Все это доказывает, что симметрия твердых растворов $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ действительно ромбическая, и должна быть описана в 3+2 размерности.

Основой структуры являются боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль [010]. Они образованы связанными по вершинам треугольниками BO_3 и тетраэдрами SiO_4 , причем эти полиэдры между собой находятся в беспорядке. Атомы Sr демонстрируют модуляцию смещения, атомы кислорода, координирующие В(Si) подвергнуты модуляции смещения и заселенности. Анализ данных о кристаллических структурах крайних членов системы $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, а также изоструктурного соединения $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ позволяет предположить, что основой структуры являются группы B_2SiO_8 и диборатные группы B_2O_5 . С этими диборатными группами, расположенных параллельно друг другу, связано формирование соразмерно-модулированных структур в боратах AMOB_2O_5 ($A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$; $M = \text{Nb, Ta}$) [5]. Мы считаем, что именно диборатные группы B_2O_5 в структуре твердых растворов приводят к формированию несоответственной модуляции. После уточнения координат атомов в базисной структуре, уточнялись модуляционные параметры атомов с использованием интенсивностей сателлитов. Уточнялись параметры модуляции смещения Sr, а также параметры модуляции смещения и модуляции заселенности атомов кислорода в координации В и Si. Атомы В и Si разупорядочены, их позиции расщеплены.

Тепловое расширение изучено методом порошковой терморентгенографии. Оно резко анизотропно: $\alpha_a = -8$, $\alpha_b = 21$, $\alpha_c = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 303 К для $x = 0.778$. При нагревании расширение становится менее анизотропным: $\alpha_a = 7$, $\alpha_b = 33$, $\alpha_c = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 1300 К для $x = 0.778$; при уменьшении содержания бора расширение также становится менее анизотропным: $\alpha_a = -4$, $\alpha_b = 19$, $\alpha_c = 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 303 К для $x = 0.281$. Измеренное тепловое расширение твердых растворов имеет сходный характер с $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [3], однако оно более анизотропно. При 570 ± 30 К сжатие вдоль [100] сменяется расширением. Характер теплового расширения определяется ориентировкой борокислородных треугольников: в их плоскости оно минимально или близко к нулевому. Кроме того, в этих твердых растворах степень анизотропии растет с увеличением содержания бора, который занимает позиции предположительно в треугольниках. Согласно [6] именно с треугольниками BO_3 в структуре связана анизотропия теплового расширения боратов и боросиликатов.

Мы выражаем благодарность проф. В. Петричку за обсуждение результатов работы. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".

Список литературы:

1. Sun, J., Lai, J., Zhu, J., Xia, Z. & Du, H. (2012). *Ceram. Int.* 38, 5341–5345.
2. Sun, J., Zhang, W., Shen, D. & Sun, J. (2012). *J. Electrochem. Soc.* 159, J107–J114.
3. Krzhizhanovskaya, M. G., Bubnova, R. S., Krivovichev, S. V., Belousova, O. L. & Filatov, S. K. (2010). *J. Solid St. Chem.* 183
4. Belousova, O. L., Krzhizhanovskaya, M. G., Bubnova, R. S. & Ugolkov, V. L. (2012). *Fizika i Khimiya Stekla.* 38, 896–901 (in Russian).
5. Schmid, S., Withers, R. L., Corker, D. & Baules, P. (2000). *Acta Cryst.* B56, 558–564.
6. Bubnova, R. S. & Filatov, S. K. (2013). *Z. Kristallogr.* 228, 395–428.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВАРФАРИНА В КОМПОЗИТАХ С МАТРИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Воробьева Е. В.

Научный руководитель: Парфенюк Е. В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045г. Иваново,

ул. Академическая, д. 1

E-mail: zhenyavorobeva19@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, мезопоры, диоксид кремния, золь-гель синтез

Создание оптимальной системы доставки лекарственного препарата может существенным образом изменить его свойства и решить фармакологические проблемы, связанные с его применением.

Варфарин – антикоагулянт непрямого действия, который широко применяется клинически для лечения и профилактики тромбозов. Однако он имеет ряд серьезных недостатков, которые приводят к ухудшению его фармакологических и потребительских свойств, таких как задержка в действии дозы препарата до нескольких дней, узкое терапевтическое окно (передозировка приводит к кровотечениям, заниженная доза грозит развитием тромбозов), зависимость его действия от приема других лекарственных средств и питания (R. Altman and H. O. Vidal. *Thromb. J.* 2011, 9, 1-12; J. Desai, C. V. Granger, J. I. Weitz, J. Aisenberg. *Gastroind. Endosc.* 2013, 78 (2), 227-239).

Данная работа является частью обширного исследования, посвященного разработке системы доставки варфарина на основе наночастиц диоксида кремния. Предполагается,

что правильно выбранный носитель для варфарина позволит улучшить его растворимость, фармакокинетику препарата и защитить его от нежелательных взаимодействий в биологической среде. Указанные функциональные свойства композитов диоксида кремния с варфарином будут прежде всего зависеть от свойств матрицы носителя и взаимодействий варфарина с этой матрицей. Поэтому возникла необходимость изучить взаимодействия варфарина с материалами диоксида кремния, содержащими различные поверхностные группы.

С этой целью золь-гель методом были синтезированы композиты варфарина с материалами немодифицированного (НМДК), фенилмодифицированного (ФМДК) и аминопропилмодифицированного (АМДК) диоксида кремния. В качестве прекурсора использовался тетраэтоксисилан, а в качестве модифицирующих агентов – фенилтриметоксисилан и аминопропилтриэтоксисилан. Синтез осуществлялся двухступенчатым методом: гидролиз катализировался кислотой, а поликонденсация и образование композита происходили при рН, близкой к точке нулевого заряда матрицы диоксида кремния. Точки нулевого заряда матриц были определены нами ранее на основе измерений дзета-потенциалов.

Взаимодействия варфарина с синтезированными матрицами в композитах были изучены методом УФ- спектроскопии в буферных растворах с различным значением рН, имитирующих среду желудка, кишечника и плазму крови. Информация о взаимодействиях получена из сдвигов характеристических полос лекарственного вещества в спектрах суспензий композитов в буфере по отношению к спектру чистого варфарина в том же буфере. Дополнительная информация также получена из сравнения ИК-Фурье спектров твердых матриц, варфарина и композитов.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00022

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ КОРДИЕРИТОВЫХ СИТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Воропаева М.В.¹

Научный руководитель: Орлова Л.А.²

¹ ОАО «ОНПП «Технология», 249031, Обнинск, Калужской обл., Киевское шоссе, 15

² РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 , корп. 1

E-mail: mimi79@mail.ru

Развитие новых поколений перспективной авиационной, ракетной, космической техники и электроники требует создания материалов, обладающих повышенными показателями физико-химических, термических и механических свойств, их стабильности в рабочих диапазонах температур и СВЧ. Наиболее полно этим требованиям отвечают стеклокристаллические материалы (ситаллы). Лидирующее положение занимают кордиеритовые ситаллы. Высокие технические характеристики обеспечивают широкое применение кордиеритовых ситаллов в качестве радиопрозрачных материалов при изготовлении на их основе средств радиосопровождения в авиационно-космической и ракетной технике, в частности антенных обтекателей, а также изделий радиолокационных станций (элементов фазовращателей, модулей управляемых решеток).

Целью данной работы является синтез кордиеритовых ситаллов с повышенными термическими свойствами и изучение влияния комбинированного катализатора TiO_2 и ZrO_2 на процесс кристаллизации стекла, фазовые превращения в процессе термообработки и термические свойства полученных ситаллов.

В качестве объектов исследования были выбраны составы кордиеритового стекла, в которых проводилась замена TiO_2 на ZrO_2 в количестве 1, 2, 3 и 5 масс.%. Суммарное количество катализаторов кристаллизации оставалось постоянным и равнялось 12,95

масс.%. Синтез стекол осуществлялась в лабораторной электропечи сопротивления в корундовых тиглях при температуре 1550 °С.

Известно, что свойства получаемых ситаллов определяются их структурой и фазовым составом, которые в первую очередь зависят от химического состава стекла, а также от вида катализатора кристаллизации, его концентрации и режима термообработки. Последний в большинстве случаев является двухступенчатым, причем каталитическое действие вводимых добавок в наибольшей степени проявляется в предкристаллизационный период термообработки и на начальной стадии кристаллизации. В связи с этим в работе наибольшее внимание уделялось изучению влияния TiO_2 и ZrO_2 на структурные изменения, происходящие в стеклах при их термообработке в области температур стеклования, при которых, согласно многочисленным исследованиям, наиболее активно протекают ликвационные процессы и происходит зарождение микрокристаллов, в этой области температур в стеклах в наибольшей степени осуществляются структурные и химические процессы их подготовки к получению стеклокристаллического материала с объемной тонкодисперсной структурой и максимально возможным выделением кристаллической фазы, ответственной за требуемые физико-химические и термические свойства.

Исходя из этого для синтезированных стекол были проведены дилатометрические исследования для определения температуры стеклования – T_g . Показано, что с увеличением концентрации оксида циркония повышаются температура стеклования и температура начала деформации. Для исследуемых стекол T_g находится в интервале 755-783 °С.

Для определения оптимальной температуры первой ступени термообработки проведено комплексное исследование процесса структурирования стекла, предшествующего его кристаллизации, в интервале температур 740-800 °С, включающее дифференциально-сканирующую калориметрию, показывающую степень структурной подготовки стекла к получению ситалла; дилатометрию, определяющую степень изменения одного из структурно-чувствительных свойств – ТКЛР стекла, прошедшего термообработку при T_1 ; рентгенофазовый анализ РФА стекол после окончательной термообработки при 1200 °С с целью выявления оптимальной T_1 , способствующей максимально возможному выделению доминирующей кристаллической фазы- кордиерита после термообработки при 1200 °С. Установлено, что для стекол, термообработанных при 800 °С, наблюдается наибольшее изменение структуры стекла по данным СЭМ, наименьшая теплота образования кристаллических фаз при последующем нагреве по данным ДСК, наибольшее повышение T_g и $T_{н.д.}$ по данным дилатометрии и максимально возможное выделение кордиерита после термообработки при 1200 °С. Полученные результаты явились основой для выбора в качестве T_1 температуры 800 °С.

Для полученных по оптимальному режиму термообработки ситаллов проведено изучение их термических и физико-химических свойств. Определялись ТКЛР, температура начала деформации, термостойкость, микротвердость и химическая устойчивость.

Изучение свойств ситаллов показало, что введение ZrO_2 в состав стекла повышает температуру деформации ситаллов до 1370 °С по данным дилатометрии, снижает их ТКЛР до $33 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, повышает микротвердость и водостойкость.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА ТЕРБИЯ Tb_4O_7

Вшивкова А. И.

Научный руководитель: Горелов В. П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург ул. С. Ковалевской, 22

E-mail: vshivkova@ihte.uran.ru

Ключевые слова: нанопленка, оксид тербия, синтез, проводимость, активация катода

Оксид тербия $TbO_{1.75}$ (Tb_4O_7), относящийся к цериевой подгруппе редкоземельных оксидов в основном, применяется в люминофорах, частично во флуоресцентных лампах, а также в качестве катализатора некоторых химических процессов. В высокотемпературной электрохимии оксид тербия используется в качестве эффективного активатора электродов, работающих в контакте с кислородным твердым электролитом в окислительных условиях.

Химическая формула Tb_4O_7 рассматривается, как $2TbO_2 \cdot Tb_2O_3$ – смешанное оксидное соединение тербия в степенях окисления 4+ и 3+, содержащее кислородные вакансии, что обеспечивает ему высокую дырочную и кислород-ионную проводимость в окислительных условиях. В восстановительных атмосферах оксид тербия переходит в форму Tb_2O_3 , ведет себя как диэлектрик и его активационные свойства исчезают. В настоящее время механизм активации электродов оксидом тербия не совсем ясен. Однако способ активации электродов похож на способ получения оксидных пленок методом окунания или окрашивания, поэтому была поставлена задача изучить индивидуальные свойства нанопленки Tb_4O_7 , синтезированной таким методом, что может пролить свет на механизм активации электродов.

Нанопленку Tb_4O_7 получали из раствора азотнокислого тербия. Для этого подложку иттрий – алюминиевого граната (ИАГ) окрашивали раствором азотнокислого тербия (при концентрации раствора 1% в пересчете на оксид тербия) с последующим окончательным прокаливанием при температуре 850°C (1 ч) на воздухе.

По результатам РФА нанопленка Tb_4O_7 имеет структуру типа флюорита. На дифрактограмме пленки кроме линий, соответствующих Tb_4O_7 , присутствовали линии подложки иттрий - алюминиевого граната. Нанопленка Tb_4O_7 темно-коричневая, блестящая. Толщина 1-слойной нанопленки определенная весовым методом составила 30 нм. Микрофотография поверхности 3-слойной (толщина 90нм) нанопленки Tb_4O_7 представлена на(рис. 1).

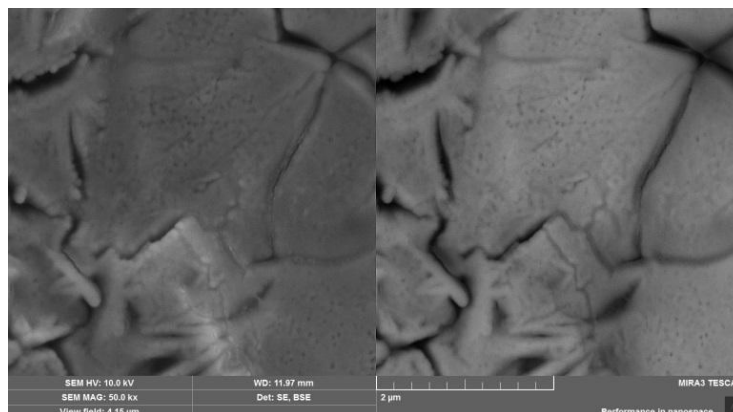


Рис. 1. Микрофотография поверхности 3 - слойной нанопленки Tb_4O_7 (сканирующий электронный микроскоп JSM 5900LV).

Для сравнительных измерений были изготовлены керамические образцы Tb_4O_7 . Согласно результатам РФА, керамический образец имеет структуру типа флюорита с параметром элементарной ячейки $5.2806 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Полученный параметр решетки, мы должны идентифицировать оксиду тербия со структурной формулой $TbO_{1.81}(Tb_{11}O_{20})$, хотя в нашей работе мы рассматриваем его Tb_4O_7 в соответствии с обычно принятой формулой для этого оксида [1]. Были проведены дилатометрические эксперименты на керамическом образце Tb_4O_7 , в режиме нагрева – охлаждения. На дилатометрических кривых «нагрев-охлаждение» в двух температурных интервалах 420 - 490 °С и 510 - 550 °С наблюдаются сильные скачки, указывающие на наличие фазовых переходов первого рода и протекающих со значительным гистерезисом. Дифференцирование дилатометрических кривых показало, что при нагреве переходы происходят при температуре $530 \pm 5 \text{ °С}$, при охлаждении - при температуре $480 \pm 10 \text{ °С}$ (рис. 2).

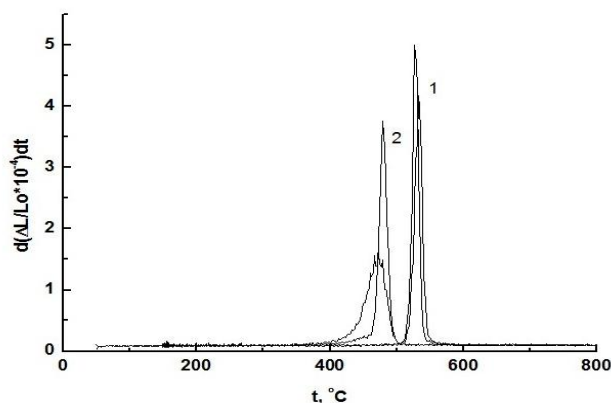


Рис.2. Производные дилатометрических кривых керамического образца Tb_4O_7 : 1 – нагрев, в сухой и влажной атмосфере; 2 –охлаждение, в сухой и влажной атмосфере.

Измерения электропроводности нанопленки Tb_4O_7 были выполнены методом импеданса в области частот 0.1 Гц - 1 МГц при амплитуде сигнала 30мВ. Измерения проводили на воздухе в интервале температур 700 - 380 °С при $p_{H_2O} = 0.04; 3.17 \text{ кПа}$. На подложку ИАГ нанопленки Tb_4O_7 были параллельно нанесены в 1; 2; 3 слоя. Сопротивление подложки ИАГ составило $2 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ при температуре 700°С, тогда как сопротивление 3 - слойной нанопленки оксида тербия $13 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ при температуре 700°С, т.е вкладом проводимости подложки в проводимость пленки можно пренебречь.

В сухом воздухе нанопленка Tb_4O_7 имеет преимущественно дырочную проводимость. Во влажном воздухе нанопленка имеет смешанную ионно-электронную проводимость. Проводимость нанопленки Tb_4O_7 увеличивается пропорционально увеличению кол-ва слоев пленки: проводимость пленки, нанесенной в 1 слой равна 2.5 См/см с энергией активации $0.48 \pm 0.02 \text{ эВ}$ при 700°С, тогда как проводимость 3-слойной пленки 4.7 См/см с энергией активации $0.39 \pm 0.01 \text{ эВ}$ при 700°С (рис.3). Для выявления особых точек на температурных зависимостях электропроводности была применена математическая обработка методом разностей с использованием полинома второй степени в качестве аппроксимирующей функции. Излом на температурных зависимостях электропроводности оксида тербия для 1, 2 и 3 слоев, измеренных во влажном воздухе при понижении температуры, совпадает, и равен 510°С. Эта особая точка хорошо коррелирует с температурой фазового перехода 1-го рода при $480 \pm 10 \text{ °С}$ на дилатометрических кривых, который соответствует переходу в фазу $Tb_{11}O_{20}$ [1].

Исследования нанопленки Tb_4O_7 , синтезированной методом окрашивания, показывают, что получающееся плотное пленочное покрытие с высокой кислородно-дырочной проводимостью дает основание утверждать, что активация электродов тербием обусловлена возможностью расширения электродной реакции на всю реальную поверхность электролита.

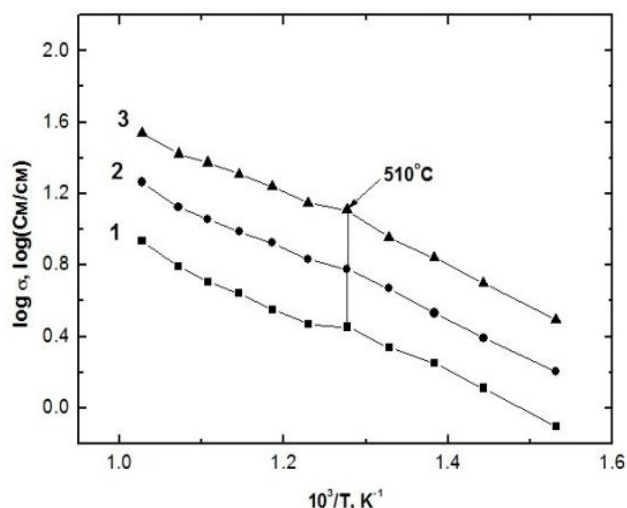


Рис. 3 Температурные зависимости общей проводимости нанопленки Tb₄O₇ снятые во влажной атмосфере на воздухе: 1- 1 слой; 2- 2 слоя и 3- 3 слоя нанопленки оксида тербия.

Для реализации этой возможности необходимо при активации использовать режим формирования плотной пленки соответствующей толщины.

Работа выполнена в рамках молодежного инновационного проекта УрО РАН № 14-3-ИП-20 «Синтез и электрохимические свойства наноструктурированного оксида тербия в качестве активатора электродных процессов в ТОТЭ».

Список литературы:

1. Y. Takasu, T. Yoko - o, M. Matsui, Y. Matsuda. and I. Toyoshima/ // Journal of Catalysis.V. 77, P. 488, (1982)

ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ LiNbO₃:Zn И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Габаин А. А.

Научный руководитель: Сидоров Н. В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок 26а
E-mail: gabain@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: ниобат лития, спектры КРС, сегнетоэлектрик, свойства

Исследованы спектры КРС конгруэнтных кристаллов ниобата лития (LiNbO₃), легированных Zn²⁺ в диапазоне концентраций 0÷1,59 моль.%. Обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. При этом кристаллы имеют более высокое оптическое качество и обладают большей стойкостью к оптическому повреждению. Повышенное упорядочение структуры реализуется вследствие того, что малые количества катионов Zn²⁺, вытесняя дефекты Nb_{Li}, упорядочивает чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li⁺.

Полученные результаты имеют значение для промышленного получения оптически совершенных кристаллов ниобата лития путем легирования конгруэнтного кристалла малыми концентрациями Zn^{2+} , поскольку технологические режимы выращивания кристаллов в данном случае практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов.

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) обладает уникальным сочетанием пьезоэлектрических, электро- и нелинейнооптических свойств, что делает его одним из наиболее востребованных электронных и оптических материалов. Ниобат лития имеет широкую область гомогенности на фазовой диаграмме и, как фаза переменного состава, характеризуется глубокодефектной структурой. Многие его физические характеристики существенно зависят от стехиометрии, примесного состава и состояния дефектности структуры. Наличие фоторефрактивного эффекта (optical damage), приводящего к искажению волнового фронта проходящего через кристалл лазерного луча, является одним из факторов, существенно ограничивающих применение ниобата лития в электро-, нелинейнооптических и лазерных устройствах. Одним из способов повышения стойкости к оптическому повреждению служит легирование конгруэнтного кристалла ($Li/Nb=0,946$) «нефоторефрактивными» (optical-damage resistant) катионами (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} , In^{3+} и др.), не изменяющими в кристалле свое зарядовое состояние под действием лазерного излучения. Эти катионы способны существенно подавлять эффект фоторефракции.

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что при легировании «нефоторефрактивными» катионами (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{3+} , In^{3+} и др.) происходит немонокотное изменение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, деформации кислородных октаэдров NbO_6 , а также изменение состояния дефектности кристалла в целом. При этом на концентрационных зависимостях физических характеристик при некоторых концентрациях наблюдаются явно выраженные аномалии, свидетельствующие о «пороговом» характере вхождения в структуру примесных катионов. В самом общем случае наблюдается следующая закономерность: увеличение упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси (т.е. уменьшение потенциальной энергии кристалла) в номинально чистых кристаллах приводит к увеличению дефектности структуры в целом, т.е. - к увеличению энтропийного фактора и повышению эффекта фоторефракции. При этом особую роль в формировании эффекта фоторефракции играют собственные и примесные дефекты с локализованными на них электронами

По спектрам КРС в кристалле $LiNbO_3:Zn$ обнаружена область повышенного упорядочения структуры, когда в катионной подрешетке повышен порядок чередования основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси, а кислородные октаэдры близки к идеальным. При этом кристаллы имеют более высокое оптическое качество и большую стойкость к оптическому повреждению. Максимум упорядочения структуры наблюдается при концентрациях $Zn^{2+} \sim 0,05 \div 0,94$ мол.%. При этом ширины линий в спектре КРС кристалла $LiNbO_3:Zn$ ($[Zn] \approx 0,05 \div 0,94$ мол.%) меньше, чем в спектре кристалла $LiNbO_3$ конг. и приближаются к ширинам линий в спектре кристалла $LiNbO_3$ стех. Область повышенного упорядочения структуры может реализоваться вследствие того, что малые количества катионов Zn^{2+} , вытесняя дефекты Nb_{Li} , упорядочивает чередование катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+ . Полученные результаты имеют значение для промышленного выращивания оптически совершенных кристаллов ниобата лития при легировании кристаллов конгруэнтного состава малыми концентрациями Zn^{2+} . Технологические режимы выращивания таких кристаллов практически не отличаются от режимов выращивания номинально чистых конгруэнтных кристаллов, которые в промышленности хорошо отработаны.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀, C₇₀ И ЦИКЛОАДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

Газеева Д. Р.

Научный руководитель: Галимов Д. И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075 Уфа, Проспект Октября, 141
E-mail: gazeevadilara@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, фуллерен, радикалы

Фуллерен C₆₀ является супералкеном [1], имеющий 30 кратных связей C=C, к которым может легко присоединяться большое количество свободных радикалов. Это свойство повлекло за собой развитие нового направления в области радикальной химии фуллеренов – изучение их антиоксидантных (ингибирующих) свойств. Так, известно [2], что фуллерены и их производные способны ингибировать разные свободно-радикальные процессы окисления: термоокислительную деструкцию полимеров, жидкофазное окисление углеводов, перекисное окисление липидов и другие. В связи с чем, главной целью данной работы явилось изучение ингибирующей способности фуллеренов и их новых производных, путем измерения эффективных констант скоростей ингибирования на примере модельной реакции инициированного окисления кумола.

Известно, что одной из особенностей радикально-цепного окислительного процесса является возможность его торможения путем введения небольших количеств ингибитора. Эффект ингибирования обусловлен известными [3] реакциями (1, 2):



Изучение ингибирующих свойств фуллеренов C₆₀ и C₇₀ проводили на примере известной модельной реакции инициированного АИБН окисления кумола. Было установлено, что введение фуллеренов приводит к уменьшению количества поглощенного кислорода и к снижению начальной скорости окисления кумола.

Для оценки ингибирующих способностей фуллеренов определяли эффективную константу скорости ингибирования fk_{In} , используя известное [4] уравнение (1):

$$F = W_0/W_x - W_x/W_0 = fk_{In}[\text{In}]/\sqrt{2k_6W_i} \quad (1),$$

где [In] – концентрация ингибитора, f – ёмкость ингибитора, k_{In} – константа обрыва цепи окисления на ингибиторе, W_0 и W – начальные скорости поглощения кислорода без и в присутствии ингибитора соответственно, k_6 – константа скорости диспропорционирования радикалов $\text{RO}_2\dot{}$, W_i – скорость инициирования.

В результате получены линейные зависимости параметра ингибирования F от концентрации C₆₀ и C₇₀ (коэффициент корреляции $R = 0.99$), из тангенса угла наклона которой определены значения fk_{In} , представленные в таблице. Из сравнения значений fk_{In} , полученных для различных фуллеренов, следует, что C₇₀ является более эффективным ингибитором, чем C₆₀ для окисления кумола.

Табл. 1 Эффективные константы скорости ингибирования k_{In} фуллеренов C_{60} , C_{70} и аддуктов $C_{60}\text{Tr}$, $C_{60}\text{Toc}$.

Ингибитор	$k_{\text{In}} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
C_{60}	0.9±0.2
C_{70}	5.6±0.2
$C_{60}\text{Tr}$	2.3±0.3
$C_{60}\text{Toc}$	4.9±0.5

Помимо исходных фуллеренов, были изучены ингибирующие свойства новых аддуктов фуллерена C_{60} с кислотой тролокс – $C_{60}\text{Tr}$ и α -токоферолом – $C_{60}\text{Toc}$, полученные циклоприсоединением диазокетонов к C_{60} под действием комплексного катализатора на основе палладия [5]. Полученные значения также представлены в таблице. Видно, что аддукты фуллерена более эффективно замедляют скорость окисления кумола, чем бакминстерфуллерен C_{60} , и несколько менее эффективны, чем фуллерен C_{70} .

Таким образом, несмотря на более низкую ингибирующую способность (относительно классических «сильных» антиоксидантов) $C_{60}\text{Tr}$ и $C_{60}\text{Toc}$ могут быть перспективны благодаря липофильности фуллеренов, определяющей их мембранотропные свойства, т.е. каркас фуллерена может выполнять роль транспорта, доставляющего терапевтически активный фрагмент α -токоферола или тролокса к больному органу. При этом и сам фуллереновый остов может проявлять определенную антиоксидантную активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «14-03-97050-р_поволжье_а».

Список литературы:

1. Туманский Б.Л. Изв. АН. Сер. хим. 1996, №10, 2396-2406.
2. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Ивановский государственный университет, 2008, 310 с.
3. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва: Высшая школа, 1988, 390 с.
4. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997, 266 с.
5. Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Изв. АН. Сер. хим., 2010, №3, 598-601.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Li, Rb) С ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Mg –ХРИЗОТИЛА

Гатина Э.Н.

Научный руководитель: Масленникова Т.П.
Институт химии силикатов РАН
199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
E-mail: ElmiraGati@yandex.ru

Ключевые слова: гидросиликатные нанотрубки, водные растворы, заполнение, щелочные металлы

Быстрое развитие современных технологий в последние десятилетия потребовало поиска и создания новых материалов, сочетающих целый спектр уникальных физических и химических свойств. К таким материалам можно отнести наноматериалы [1]. Особенный интерес среди наносистем представляют структуры с ограниченной пространственной размерностью, в частности, нанотрубки. Из большого разнообразия нанотрубок особый интерес представляют синтетические нанотрубки гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ – аналога природного волокнистого материала, известного в минералогии как хризотил.

Ранее в ИХС РАН были проведены работы по внедрению водных растворов во внутренне пространство нанотрубок хризотила [2].

Целью данного исследования являлось изучение взаимодействия водных растворов соединений щелочных металлов ($LiCl$, $LiOH$, $RbNO_3$) с синтетическими гидросиликатными нанотрубками Mg –хризотила.

В качестве исходных веществ для синтеза нанотубулярного $Mg_3Si_2O_5(OH)$ использовались оксид магния и оксид кремния. Синтез хризотила был осуществлен по отработанной методике [3] в гидротермальных условиях при температуре 350 °С, давлении 70 МПа, продолжительности синтеза 24 ч. Исследование синтезированных образцов хризотила с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что они представлены нанотрубками правильной цилиндрической формы. По электронным микрофотографиям определяли размеры нанотрубок. Внутренний диаметр нанотрубок составил ~ 4 нм, внешний – от 15 до 25 нм. Длина нанотрубок в среднем составляла 200 - 300 нм.

Заполнение нанотрубчатой матрицы растворами хлорида лития, гидроксида лития и нитрата рубидия проводилось по методике, описанной в [3], при различных температурно-временных параметрах (температура – 22 - 80 °С, продолжительность обработки 1- 24 ч). Исследование как чистых гидросиликатов, так и обработанных растворами образцов было проведено с помощью ряда физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, определение удельной поверхности по методу БЭТ, ПЭМ).

В результате работы было установлено, что взаимодействие нанотрубок с растворами соединений лития происходит менее интенсивно, нежели чем с растворами соединений рубидия. На рентгеновских дифрактограммах лишь в единичных случаях наблюдались пики фаз хлорида и силикатов лития. В противовес этому, при обработке нанотрубок растворами нитрата рубидия даже после нескольких промывок осадка водой, пики, принадлежащие фазе нитрата рубидия были зафиксированные во всех случаях.

Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о присутствии в образцах фазы нитрата рубидия и в отдельных случаях удалось обнаружить хлорид лития.

Таким образом, можно сделать вывод, что, по-видимому, взаимодействие нитрата рубидия происходит более интенсивно, чем соли и гидроксида лития. Возможно, это связано, как с природой самой соли, так и с размерами катионов металлов.

Автор благодарит м.н.с. ЛИН ИХС РАН Яковлева А.В. за помощь в исследовании образцов методом ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Андриевский, Р.А. Наноструктурированные материалы / Р.А.Андриевский, А.В.Роголя. - Москва: Академия, 2005. – 192 с.
2. Масленникова, Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH₂-OH) : Автореферат дисс. на соискание уч. степени к.х.н. / Т.П. Масленникова; ИХС РАН – СПб, 2012. - 22 с.
3. Масленникова, Т.П. Взаимодействие раствора хлорида калия с нанотрубками на основе гидросиликата магния / Т.П. Масленникова, Э.Н. Корыткова, В.В. Гусаров, И.А. Дроздова // ЖПХ. - 2009.-Т.84. - В. 3. – С.361-364.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ СКАНИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Герасимов М. А.

Научный руководитель: Артамонова О. В.

Воронежский ГАСУ

Россия, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, 394 006

E-mail: marishwedowa@mail.ru

Ключевые слова: нанодисперсная добавка, модификатор, микроструктура, цементный камень

В настоящее время всё более широкое применение находят материалы, в которых используются ультрадисперсные частицы (УДЧ) металлов. Наиболее успешно такие наночастицы используются в качестве катализаторов химических реакций при производстве полимерных материалов, водородных топливных элементов, в автомобилестроении и медицине.

Однако, при их производстве возникает ряд определённых проблем. Прежде всего, частицы наноразмеров склонны к агломерации. В результате, их линейный размер может увеличиться на несколько порядков. А поскольку основная часть полезных свойств частиц за счёт размерных эффектов, это недопустимо. Поэтому оптимальным можно считать прямое осаждение получаемых частиц на функциональную подложку, которая будет в дальнейшем использоваться в самом изделии. Для контроля за параметрами наносимых на подложки частиц в рамках данной работы использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ).

Отладка технологических режимов работы предполагает определение, при каких режимах и параметрах установки получают частицы определённого типа размера. Это можно сделать нанося частицы на поверхность подложек с заранее известной неоднородностью. Поскольку размер получаемых частиц составляет от единиц до десятков нанометров, сложно найти поверхности, неровности которых будут на порядок меньше, так чтобы их можно было бы не учитывать при анализе полученных результатов. В исследованиях, которые проводились в лаборатории «Импульсные Электротехнологии» СПбГЭТУ (ЛЭТИ), неровности поверхности подложек составляли несколько нм. То, что параметры частиц и неровности отличаются в 3-10 раз потребовало разработки методики независимой оценки параметров частиц с использованием данных полученных АСМ. Для решения этой задачи использовался математический пакет – Gwyddion, предназначенный для визуализации и анализа данных сканирующей зондовой микроскопии. Он позволяет

проводить различные исследования изображений поверхностей, применяя самые различные алгоритмы как для анализа плоскостей, так и для профилей сечений изображения.

При равномерном распределении осажденных частиц по всей площади сканирования (до 100 мкм), одномерный анализ профиля АСМ изображения существенно ускоряет процесс вычислений и упрощает их интерпретацию. Для того чтобы объективно различить микрорельеф, образованный неровностями подложки и осажденными частицами проводились предварительные АСМ исследования поверхности подложки. С помощью математического аппарата определялись её параметры: шероховатость (учитываются малые неоднородности профиля подложки) и волнистость (крупные неоднородности). В программном обеспечении предусмотрен изменяемый в ручную порог, который определяет какие неоднородности малые, а какие – крупные. Данные параметры усреднялись по 5 экспериментальным образцам, взятым из одной партии.

Таблица 1 - Данные исследования цементной системы, модифицированной комплексной добавкой SiO₂ – СП Sika[®]ViscCreate[®] 20 HE (ω НРЧ=0,01%, время твердения 28 суток) а) микрофотография цементного камня (SEM); б) рентгенограмма цементного камня

	стек- ло	РУ (2.5 кВ, 500 мкФ, 11,5 см)	РУ (2.5 кВ, 500 мкФ, 7,5 см)	РУ (2.5 кВ, 500 мкФ, 5,5 см)
Средняя шероховатость (Ra):	0,2 nm	0,6 nm	0,6 nm	0,6 nm
Максимальная высота шероховатости (Rt):	1.6 nm	4,4 nm	8,3 nm	7,8 nm
Средняя максимальная высота шероховатости (Rz ISO):	1.1 nm	2,7 nm	4,1 nm	4,6 nm
Средняя волнистость (Wa):	0.6 nm	1,60 nm	6,37 nm	14,3 nm
Максимальная высота профиля (Pt)	4.1 nm	15,2 nm	40,3 nm	13,5 nm
Средняя длина волны профиля (λ):	38 nm	29,7 nm	145 nm	383,3 nm

При дальнейших АСМ исследованиях подложек с нанесёнными на их поверхности частицами порог задавался т.о., чтобы шероховатость исследуемого образца была равной волнистости чистой подложки. Таким образом, нам удалось из полученных результатов вычлечь профиль подложки. При этом полученная волнистость будет определять параметры частиц в чистом виде. В частности – средняя высота профиля волнистости позволяет определить среднюю высоту полученных частиц, длина волны профиля волнистости (среднее значение периода колебаний профиля) – среднее расстояние между

этими частицами, максимальная и минимальная высота профиля задают дисперсию размеров частиц.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Fe(III) В МАТРИЦЕ TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Герасимова Т.В.

Научный руководитель: Агафонов А.В.

Институт химии растворов РАН

153045 г.Иваново, ул. Академическая д.1, Россия

E-mail: t_v_gerasimova@mail.ru

Ключевые слова: золь-гель синтез, наноконпозиты, фотокатализ

В настоящее время значительный интерес вызывают наноматериалы на основе титанатов кобальта и железа, которые проявляют уникальные фотохимические, магнитные и электрические свойства. Область применения материалов, полученных на основе таких систем, необычайно широка. Известны работы по их применению при разработке газовых сенсоров, магнитных записывающих устройств, (фото)-катализаторов, и др. Кроме того, материалы на основе TiO_2 , обладающие высокоразвитой поверхностью и узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высокоинтеллектуальных областях жизнедеятельности человека, таких как преобразование солнечной энергии, в качестве multifunctional и фотоэлектрохромных покрытий, материалов спинтроники, фотокатализе, и терапии злокачественных опухолей. Среди современных методов получения данных систем, золь-гель синтез обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования наноконпозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золь-гелей.

В процессе исследования был разработан новый способ получения кристаллитов псевдобрукита, ильменита и кристаллических структур CoO/TiO_2 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, обладающих магнитными и фотоактивными, в видимой области спектра, свойствами, основанный на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, позволяющий получать гидратированные кристаллиты материалов. Для достижения необходимого набора свойств такими структурами достаточно стадии сушки. Формирование наноконпозита при этом происходит вследствие глубокого взаимного проникновения дисперсных фаз на наноуровне во время протекания реакций золь-гель процесса. Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Установлено, что физико-химические параметры полученных

наноматериалов соответствуют физико-химическим условиям материалов, обработанных при температурах выше 500°C.

Получение оксидных полупроводниковых нанокомпозитов в виде порошков или пленок из золь-гель систем с характеристиками, характерными для прокаленных материалов, без использования стадии прокаливания, важно, например, для нанесения их в виде пленок на поверхности полимеров при создании элементов «гибкой» электроники.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00502-А.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М. А.

Научный руководитель: Антропова Т. В.

Институт химии силикатов РАН

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: girsovamarina@rambler.ru

Ключевые слова: пористое стекло, кварцоидное стекло, висмут, люминесценция

Наличие широких полос люминесценции стекол, легированных висмутом, в спектральной области (1300 – 1520) нм, недоступной для материалов с редкоземельными ионами, сделало их объектом интенсивных исследований в связи с развитием волоконно-оптических систем связи [1]. Получение висмутовых активных центров (ВАЦ) неразрывно связано с выбором стеклянной матрицы, атмосферы, температуры синтеза и другими условиями. В известных работах по формированию ВАЦ в нанопористых стеколах (НПС) получение активных центров обеспечивалось созданием восстановительной атмосферы либо воздействием фемтосекундным лазерным излучением (см. обзор в [2]). В настоящей работе висмутосодержащие пористые и кварцоидные стекла (ВСПС и ВСКС) были синтезированы на основе высококремнеземных НПС путем пропитки в водных (0.01–0.5 М) растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с последующим спеканием ВСПС по специально разработанным режимам [2, 3] (при температурах от 420 до ≥ 1500 °С на воздухе, в атмосфере аргона либо азота), которые обеспечивают получение висмута в разном валентном состоянии. Были исследованы состав, структура и люминесцентно-спектральные свойства базовых НПС до и после спекания (без пропитки), а также образцов ВСПС и ВСКС.

Инфракрасные спектры пропускания в области 4000 – 400 cm^{-1} были получены на спектрофотометре SPECORDM-80 на образцах в форме таблеток, спрессованных с KBr. Спектральные исследования стекол в области 190 – 1100 нм проводили на спектрофотометре СФ-2000. Спектры люминесценции были измерены при комнатной температуре с помощью оптического спектрофлуориметра FLSP920. Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен на порошковых рентгеновских дифрактометрах D8-Advance “Bruker” и Дрон-2.0 (CuK_α -излучение).

По данным химического анализа в образцах ВСПС и ВСКС содержится, мас. %: (0.12–0.21) Na_2O , (2.90–3.43) B_2O_3 , (95.13–95.61) SiO_2 , (0.02–1.60) Bi_2O_3 . Согласно результатам ИК спектроскопии в синтезированных ВСПС и ВСКС обнаружены полосы поглощения при 944–936 cm^{-1} (поперечное сшивание структуры стекла Bi-O-Si мостиками) [4], 728–720 cm^{-1} (колебания γ ($\text{Bi}_{(3)} - \text{O}$) связей и $[\text{BiO}_3]$ групп) [5, 6] и 680–672 cm^{-1} (наличие α - Bi_2O_3 фазы в стекле, колебания γ ($\text{Bi}_{(3)} - \text{O}$) связей и $[\text{BiO}_6]$ групп) [5,

6]. Показано, что синтезированные стекла могут обладать сине-зеленой, красной либо ИК люминесценцией, что обусловлено существованием различных ВАЦ (рис. 1) [2, 3, 7].

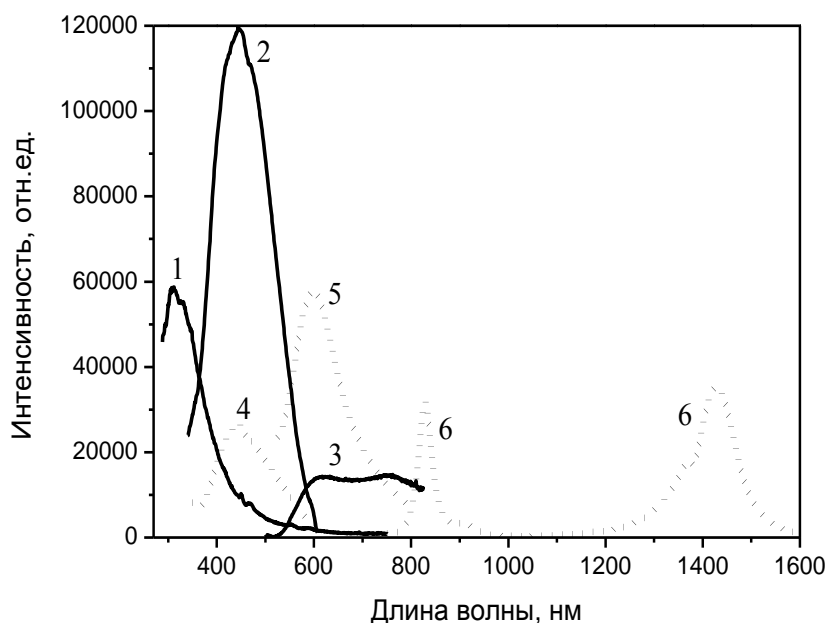


Рис. 1 Спектры люминесценции изученных стекол с разной тепловой предысторией [2, 3, 7]. Стекло: (1) стекло без висмута, 2-6) с висмутом.

Установлено, что образцы ВСКС, термообработанные на воздухе при температурах ниже $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 2), обладают только синей люминесценцией (около 450 нм), что свидетельствует о присутствии в таких стеклах ионов Bi^{3+} . Термообработка ВСКС на воздухе при температурах $\geq 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривые 3 и 4) приводит к протеканию процессов восстановления ионов Bi^{3+} до Bi^{2+} , в результате чего появляется красная люминесценция (в области 600–750 нм) и происходит снижение уровня интенсивности синей люминесценции. Обнаружено, что при температурах отжига ВСКС $\geq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривые 5 и 6) происходит формирование ВАЦ ИК люминесценции. Установлено, что синтезированные висмутосодержащие стекла УФ обладают сильным поглощением в УФ области. Это может быть связано с различными валентными состояниями висмута: при $\lambda < 280\text{ нм}$ с Bi^{3+} , Bi^{2+} , коллоидным висмутом, а при $\lambda \sim 400\text{ нм}$ с наночастицами Bi^0 [8–10]. По данным РФА в образцах наряду с микрокристаллическими фазами кварца, кристобаллита, SiO_2 в гексагональной сингонии, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ присутствуют фазы: Bi_2O_3 в кубической сингонии, Bi_2SiO_5 в орторомбической и тетрагональной сингонии.

Работа выполнена в рамках проекта ПФИ Президиума РАН № 24. Автор благодарит сотрудников ИХС РАН: Т. Г. Костыреву, Л. Ф. Дикую и Л. Н. Куриленко за химический анализ, а также И. Г. Полякову, М. Ю. Арсентьева и Г. Ф. Головину за помощь в получении данных РФА и ИК спектроскопии.

Список литературы:

1. Дианов Е. М. // Вестник Российской академии наук. 2009. Т. 79. № 12. С. 1059–1081.
2. Фирстов С. В., Гирсова М. А., Дианов Е. М., Антропова Т. В. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 5. С. 689–695.
3. Гирсова М. А., Фирстов С. В., Анфимова И. Н. [и др.] // Физика и химия стекла. Письма в журнал. 2012. Т. 38. № 6. С. 861–863.
4. Dimitriev Y., Krupchanska M., Ivanova Y., Staneva A. // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 2010. V. 45. N 1. P. 39–42.

5. Ardelean I., Rusu D. // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2008. V. 10. N 1. P. 66–73.
6. Денисов В. М., Белоусова Н. В., Денисова Л. Т. // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия «Химия». 2013. Т. 6. № 2. С. 132–150.
7. Girsova M. A., Firstov S. V., Antropova T. V. // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 541, doi:10.1088/1742-6596/541/1/012022.
8. Duffy J. A., Ingram M. D. // Journal of Chemical Physics. 1970. V. 52. N 7. P. 3752–3754.
9. Firstov S. V., Khopin V. F., Bufetov I. A. [et al.] // Optics Express. 2011. V. 19. N 20. P. 19551–19561.
10. Singh S. P., Karmakar B. // Optical Materials. 2011. V. 33. N 11. P. 1760–1765.

МОСVD НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Гнидан К. А.

Научный руководитель: Доровских С. И.
НГТУ, пр-т К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073
E-mail: g.k.a@inbox.ru

Ключевые слова: наночастицы, синтез

Углеродные волокна (УВ) широко используются во многих областях науки и техники: для армирования материалов, в качестве наполнителей в различных видах углепластиков, а также носителей лекарственных и биологически активных веществ. Основным недостатком УВ, является их относительно низкая устойчивость при нагревании (окисление материала в присутствии кислорода происходит в интервале температур 300 – 400°C). Возможным решением данной проблемы является нанесение защитных покрытий. Иридий является одним из перспективных защитных материалов, поскольку обладает высокой термостойкостью и теплопроводностью, препятствует диффузии кислорода, а коэффициенты теплового расширения (КТР) его и УВ близки. Отличительным достоинством иридия как защитного покрытия является то, что он не образует химической связи с углеродным материалом, что позволяет последнему сохранять свои уникальные свойства.

Один из способов осаждения плёнок металлического иридия является метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). МОСVD – универсальный и энергетически экономичный метод атомно-молекулярного формирования покрытий, позволяющий получить покрытие тугоплавкого металла при относительно низких температурах и обеспечить минимальный расход благородного металла. Успешная реализация метода МОСVD зависит от природы исходного летучего соединения и параметров осаждения. В данной работе в качестве предшественника выбран ацетилацетонат иридия(III) - Ir(acac)₃.

Синтез Ir(acac)₃ проводили путем ступенчатого восстановления исходного KIrF₆ до K₃IrF₆ и последующего взаимодействия последнего с трехкратным избытком ацетилацетона в среде плавиковой кислоты. Ir(acac)₃, полученный практически с количественным выходом (90 %), был очищен методом вакуумной сублимации при T = 160-180 °C и P = 10⁻³Торр. Индивидуальность синтезированного летучего соединения подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

На основании данных о термических свойствах Ir(acac)₃, изученных методами: термогравиметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии, методами тензиметрии, выбраны параметры осаждения покрытий. МОСVD эксперименты по осаждению покрытий Ir из Ir(acac)₃ проводили в интервалах температур испарителя T_{исп.} = 200 – 220°C

и температур осаждения $T_{\text{осажд.}} = 500 - 600$ °С, при общем давлении $P = 10$ и 760 торр и расходах газов 1 л/ч Ar (газ-носитель), 4 л/ч H_2 (газ-реагент), в течение 2 часов. В качестве подложек для $\text{Ir}(\text{асас})_3$ использовались углеродные волокна УКН-5000П. Полученные Ir покрытия были охарактеризованы методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии и методом рентгенофазового анализа.

По данным анализа РФА, было установлено, что на рентгенограммах исследуемых образцов наблюдаются рефлексы (111), (200), (220) и (311), относящиеся к фазе металлического Ir и рефлексы, принадлежащие углеродному волокну. По данным СЭМ, Ir покрытия однородны по всей длине волокна, плотно прилегают к волокну и повторяют его рельеф (диаметр зерен в образцах колеблется от <200 нм до 50 нм), макропоры не наблюдались.

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ И БЕЗВОДНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Sr, Ba)

Горелова Л. А.

Научный руководитель: Бубнова Р. С., Кржижановская М. Г.

Институт химии силикатов РАН

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: gorelova.ljudmila@gmail.com

Ключевые слова: боросиликаты, термическое поведение

В данной работе исследовано термическое поведение боросиликатов группы данбурита $\text{M}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), а также бакерита $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ и датолита $\text{Ca}_4\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4$. Получение нами боросиликатов группы данбурита описано в (Горелова и др., 2012). Боросиликаты кальция, включая данбурит, являются природными образцами, предоставленными проф. И.В. Пековым с Дальнегорского месторождения. Боросиликаты группы данбурита (Dunbar, Machatschki, 1931; Pautovetal., 2004) образуют каркас, состоящий из четырех-, шести- и восьмичленных колец, тогда как водные боросиликаты кальция являются слоистыми, причем слои состоят также из четырех- и восьмичленных колец; (ОН)-группы в бакерите присоединяются к вершинам тетраэдров SiO_4 и VO_4 , тогда как в датолите – только к VO_4 .

Методы исследования. Образцы исследовали высокотемпературной порошковой дифракцией на воздухе: дифрактометр RigakuUltimaIV ($\text{CuK}\alpha$, 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-TechUltra) с термоприставкой; условия съемки: $30-900$ °С, шаг 30 °С, $2\theta=10-60^\circ$. Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ (Бубнова и др., 2013).

Дегидратация. Эксперимент показал, что бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ переходит в датолит $\text{Ca}_4\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ при 510 °С, а затем при 630 °С – в окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, который также является слоистым боросиликатом, однако слои состоят из пятичленных колец (Giulietal., 2000). При нагревании $\text{Ca}_4\text{B}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ наблюдалась аналогичная картина: при температуре 710 °С он переходит в окаямалит ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$). Эти данные коррелируют с поэтапными потерями масс по данным ДСК и ТГ (Perchiazzieta., 2004).

Термическое расширение. Для природных бакерита и датолита были вычислены коэффициенты термического расширения, которые оказались близкими (для бакерита $\alpha_V = 22 \times 10^{-6}$ °С⁻¹ при 25 °С и 32×10^{-6} °С⁻¹ при 500 °С, для датолита 26×10^{-6} °С⁻¹ и 30×10^{-6} °С⁻¹, при тех же температурах соответственно). Так как терморентгенографическое исследование обоих образцов проводили до 900 °С, для окаямалита имеется не много

экспериментальных точек, по которым также вычислены ориентировочные коэффициенты термического расширения в интервалах 630 (710)–900 °С. Коэффициенты термического расширения окаямалита, полученного из бакерита и датолита, несколько различаются, что может быть связано с разными температурными интервалами исследования, однако характер термического поведения окаямалита в обоих случаях совпадает. В первом случае коэффициенты составляют $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 26$, $\alpha_{33} = 11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а во втором $\alpha_a = \alpha_b = 32$, $\alpha_c = 6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Максимальное термическое расширение всех трех исследованных фаз (бакерит, датолит, окаямалит) происходит в плоскости слоя.

Механизм термических деформаций. По данным о термическом расширении минералов группы данбурита $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (Горелова и др., 2012) выявлен с использованием термической эволюции структуры (Sugiyama, Takéuchi, 1985) шарнирный механизм термических деформаций их кристаллической структуры. Ячейкой шарнира является четверное кольцо из тетраэдров TO_4 . Сторонами ячейки шарнира O1-O3-O1-O3 являются ребра O-O тетраэдров, которые являются жесткими, а узлами шарнира – атомы O . При повышении температуры углы O1-O3-O1 и O3-O1-O3 изменяются на одинаковую величину в разных направлениях, что говорит о резкой анизотропии деформации ячейки шарнира. Однако в структуре этих боросиликатов имеется еще одно такое кольцо в иной ориентировке, благодаря чему при переходе от ячейки шарнира к кристаллической структуре деформации нивелируются и не проявляются в термическом изменении кристаллической решетки.

Четверное кольцо O1-O3-O1-O3 подвергается шарнирным деформациям и в случае композиционных деформаций, вызванных замещением $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$, изменение углов связей при таких деформациях на порядок больше, чем при нагревании 20–900 °С. Здесь также резкая анизотропия деформаций кольца не распространяется на всю структуру.

Подобие композиционных и термических деформаций структур боросиликатов группы данбурита заключается в том, что согласно (Филатов, 1973), повышение температуры и замещение меньших атомов большими вызывают сходные деформации кристаллической структуры. Движущей силой шарнирных деформаций в случае теплового расширения является возрастание с температурой интенсивности теплового движения атомов, а в случае композиционных – изменение размера катиона ($\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$).

Рентгеновские измерения выполнены в ресурсном центре СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".

Список литературы

1. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetatoTensorТТТ) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
2. Филатов С.К. Некоторые структурно-геометрические закономерности деформации кристаллов при изменении температуры, давления, химизма // Кристаллография и кристаллохимия. 1973. №2. С. 5-12.
3. Dunbar C., Machatschki F. The structure of danburite, $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Z. Kristallogr. 1931. №76. P. 133-145.
4. Giuli G., Bindi L., Bonazzi P. Rietveld refinement of okayamalite, $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$: Structural evidence for the, B/Si ordered distribution // American Mineralogist. 2000. V. 85. P.1512–1515.
5. Ito T., Mori H. The crystal structure of datolite // Acta Crystallographica. 1953 V. 6. P. 24–32.
6. Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C. Maleevite, $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and pekovite, $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, new mineral species from the, Dara-i-Pioz alkaline massif, Northern Tajikistan: Description and crystal structure // Canad. Miner. 2004. №42. P. 107-119.

7. Perchiazzi N, Gualtieri A.F., Merlino S., Kampf A.R. The atomic structure of bakerite and its relationship to datolite // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 767–776.
8. Sugiyama K, Takéuchi Y Unusual thermal expansion of a B–O bond in the structure of danburite $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ //Z. Kristallogr. 1985. V. 173. P. 293–304.

СИНТЕЗ РАДИОПРОЗРАЧНОЙ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКОЙ БЕСПОРИСТОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Горелова Е. В.

Научный руководитель: Суздальцев Е. И.

ОАО ОНПП Технология

249031 Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе 15

E-mail: gorelova_ev@bk.ru

Ключевые слова: кварцевая керамика, излучательная способность, модифицирование

Кварцевая керамика обладает уникальным сочетанием физико-технических и технологических свойств. Отвечая целому ряду высоких требований, предъявляемых к современным материалам высокоскоростных летательных аппаратов, кварцевая керамика имеет сравнительно низкую степень черноты. Возникает необходимость повышения излучательной способности материала для увеличения его устойчивости в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков.

Повысить устойчивость материала к воздействиям высокоскоростных газовых потоков возможно путем повышения доли тепла, отводимого излучением, что обычно достигается за счет введения "зачерняющих" добавок, увеличивающих коэффициент черноты материала. С этой точки зрения одним из удачных модификаторов для кварцевой керамики служит оксид хрома.

Кварцевую керамику ТСМ-983 (далее силихрит) получают из прозрачного кварцевого стекла с добавкой Cr_2O_3 (в количестве до 1,5%) шликерным литьем с последующей термообработкой.

Однако наличие открытой пористости (до 8-11 %) у силихрита существенно ограничивает возможности его использования в жестких климатических условиях и требует специальных мер по обеспечению влагозащиты. В данной работе был успешно опробован такой способ влагозащиты, как объемное модифицирование из жидкой фазы кремнийорганическим связующим МФСС-8 (раствор метилфенилспиросилоксана в ацетоне) термообработанных заготовок с последующей механической обработкой до получения необходимых размеров и формы.

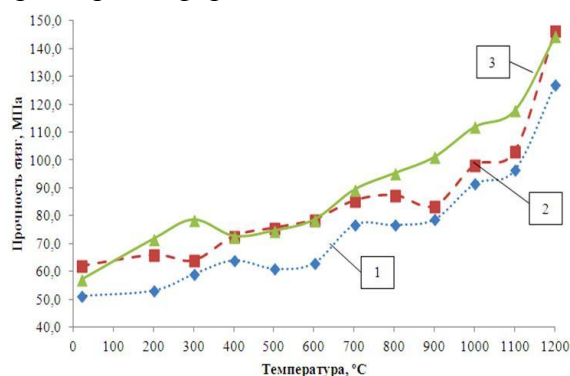


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) от температуры модифицированного МФСС-8 силихрита: 1 – плотность исходного материала $\rho_{исх}=1,96-1,97$ г/см³; 2 – $\rho_{исх}=1,98-1,99$ г/см³; 3 – $\rho_{исх}=2,00-2,02$ г/см³

Проведённые исследования модифицированного продуктом МФСС-8 силихрита показывают не только увеличение его прочности с одновременным резким снижением пористости. А на рис.1 изображены температурные зависимости предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) для разной исходной плотности материала. Физико-технические свойства полученного материала представлены в таблице 1.

Следует также отметить, что у данного материала сохранилось такое немаловажное свойство для изделий радиотехнического назначения, как стабильность диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур (до 1200 °С).

Таблица 1. Основные свойства силихрита, модифицированного МФСС-8

Наименование показателя	Значения показателя
1. Плотность кажущаяся, г/см ³	1,99–2,07
2. Открытая пористость, %	<0,2
3. Водопоглощение, %	<0,1
4. Предел прочности при изгибе, при температуре 20 °С, МПа	>50
5. Температурный коэффициент линейного расширения (средний), в интервале температур 20-900 °С, град ⁻¹ , не более	9×10^{-7}
6. Модуль упругости при температуре 20 °С, МПа	$3,9-4,5 \times 10^5$
7. Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	3,40–3,65
8. Увеличение диэлектрической проницаемости при частоте $f=10^{10}$ Гц в интервале температур от 20 до 1200 °С, не более, %	4,5 %
9. Тангенс угла диэлектрических потерь, при 20 °С 1200 °С	<0,004 <0,015
10. Коэффициент черноты ($\lambda=0,65$ мкм), %	> 60

В ходе работы был усовершенствован способ модифицирования силихрита связующим МФСС-8. Изначально он заключался в длительной выдержке (до 10 ч и более, толщина изделия при этом может достигать до 15 мм) керамики силихрит в этом продукте до полной его пропитки. Однако данный способ имеет несколько недостатков – это длительность и отсутствие 100% гарантии, что МФСС-8 прошел на всю глубину материала. Специально для этого было изготовлено устройство объемной пропитки ОТГ 6036, в котором перед насыщением связующим образцы или заготовка вакуумировались в течение небольшого времени (до 40 мин), благодаря этому удалось существенно уменьшить время пропитки (до 5 ч) за счёт удаления воздуха из пор. На основе этого способа разработана технологическая инструкция «Объемная пропитка» №596.25000.1465.

Полученная беспористая керамика с повышенной излучательной способностью является перспективным материалом для применения её в конструкциях новых изделий радиотехнического назначения, к которым постоянно растут требования по устойчивости в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков.

НАНО-МЕХАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УПТФЭ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ ОКСИДАМИ

Горина Е.Н.

Научный руководитель: Удалова Т. А.

Новосибирский государственный технический университет

630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: ekaterina.gorina94@mail.ru

Ключевые слова: механокомпозит, механическая активация, оксид кремния

В узлах конструкционных элементов, работающих в условиях трения, широкое применение находят полимерные композиционные материалы, содержащие различные наполнители. Механическая активация (МА) один перспективных способов получения полимерных композиционных материалов. Это приводит к усилению адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель и равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, увеличивает термодинамическую совместимость компонентов и физико-механические свойства триботехнических материалов.

Одним из широко используемых полимеров является ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), используемый в системах, где необходимо уменьшить трение, где нужна защита от коррозии во влажных и химически агрессивных средах, в качестве сухой смазки, добавок к краскам и т.д. Для модифицирования полимерных композитов на основе УПТФЭ и ПТФЭ, с целью повышения их износостойкости, перспективно использование простых и сложных оксидов.

Настоящая работа предпринята с целью исследования характера взаимодействия УПТФЭ с нано-SiO₂ и каолинитом в процессе совместной механической активации при различных массовых соотношениях. Эти данные необходимы для создания композиционных материалов с требуемыми свойствами, которые зависят от соотношения, природы и характера связи между компонентами.

В работе использовали ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) структурная формула $-(CF_2-CF_2-)_n-$ с частицами сферической формы, нано-SiO₂ ($d < 10$ нм), а также каолинит Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - слоистый силикат, форма частиц – чешуйчатая. Поскольку наноразмерный SiO₂ рентгеноаморфен, в качестве основного метода исследований выбран метод ИК-спектроскопии (ИКС), позволяющий отслеживать поведение отдельных связей и структурных групп компонентов исходной смеси в процессе совместной механической активации (МА) и в продуктах механохимического взаимодействия. Механическую активацию (МА) проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2 с водяным охлаждением. ИК-спектры поглощения (ИКС) регистрировали на спектрометрах Specord-75 IR и Tensor-27. Образцы к съёмке готовили по стандартной методике. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D-8 AdvanceBruker (CuK α -излучение). Морфология и размеры частиц исследованы методами ПЭМ и СЭМ на микроскопах LEO 912 и MIRA\TESCAN соответственно.

Известно [1], что в процессе МА на поверхности каолинита, как и на поверхности SiO₂, образуются, активные центры, в основном, кислотного характера и лишь незначительное количество основных центров. УПТФЭ обладает повышенной адгезией, и как все ультрадисперсные содинения, имея дефектность кристаллической решётки и малый размер частиц, может иметь на поверхности большое число не скомпенсированных связей, а, следовательно, в процессе МА приобретать определённую реакционную способность. Однако из анализа данных РФА и ИК-спектроскопии (рисунки 1 и 2) следует, что механохимически УПТФЭ с нано-SiO₂, также как и с каолинитом не взаимодействует. Это следует из анализа ИКС смеси УПТФЭ с нано-SiO₂ (каолинит) до и после МА, что, по-видимому, связано с его сильным

внутримолекулярным взаимодействием углерод-фтор в УПТФЭ. При м.с. УПТФЭ: $\text{nano-SiO}_2 \geq 1:1$ изменений характеристических полос nano-SiO_2 практически не наблюдается даже при МА $\tau_a = 8$ мин. УПТФЭ только «смягчает» процесс измельчения аэросила. Электронные микрофотографии ПЭМ представлены на рисунке 3.

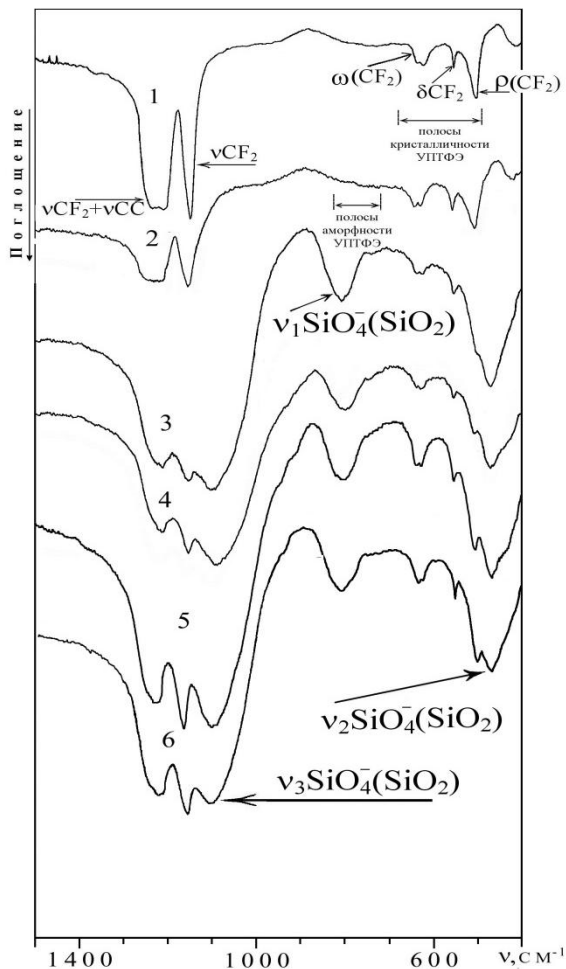


Рис. 1. ИК-спектры $\text{nano-SiO}_2 + \text{УПТФЭ}$: исходного УПТФЭ (1) смесей УПТФЭ с nano-SiO_2 (3-6) до (1, 3) и после механической активации в течение: 1 мин - nano-SiO_2 (2); смесей УПТФЭ с nano-SiO_2 1 мин (4) и 5 мин (5), 8 мин (6).

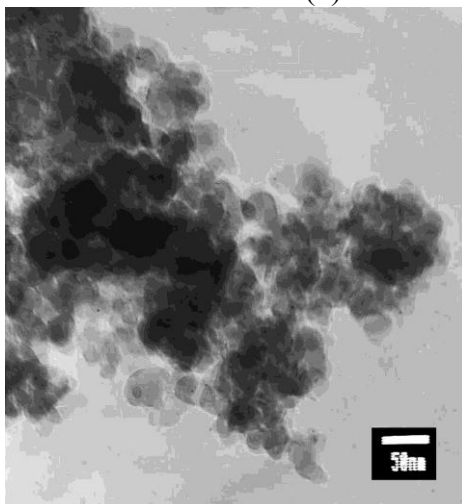


Рис. 2. ПЭМ $\text{nano-SiO}_2 + \text{УПТФЭ}$, (м.: с = 1:1.5), время МА 5 мин.

В случае формирования механокомпозиата полимер/каолинит, (м.с. $\leq 1:10$), также происходит только постепенное разрушение кристаллической структуры каолинита, подобно её разрушению

при механоактивации исходного каолинита [2]. УПТФЭ, как и nano-SiO_2 , «смягчает» процесс измельчения каолинита. Факт измельчения силиката подтверждают данные РФА. На дифрактограммах активированных смесей с увеличением времени активации ($\tau_a \sim 5-7$ мин) наблюдается уменьшение интенсивности и уширение рефлексов полимера и каолинита. Заметных нарушений структуры каолинита при этом не происходит, о чём свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. В то же время по данным ИК-спектроскопии в процессе МА происходит определённые нарушения в структуре полимера: меняется форма суммарной полосы валентных колебаний $\nu(\text{CC})$ и $\nu(\text{CF}_2)$, в области $1250-1150 \text{ см}^{-1}$, соответственно максимумы 1235 и 1215 см^{-1} .

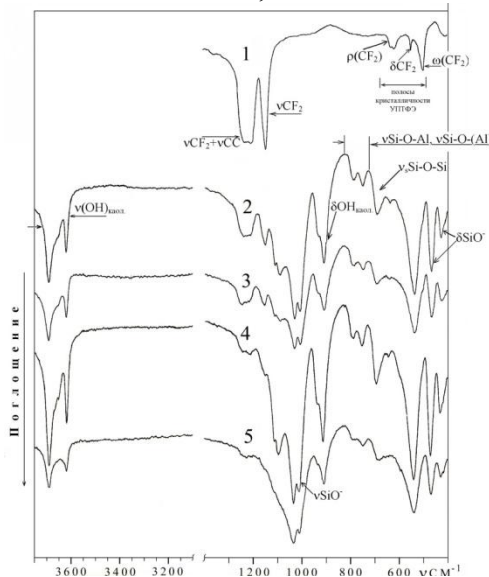


Рис. 3. ИКС исходного УПТФЭ (1) и смесей УПТФЭ с каолинитом (2-5) до (1, 2, 4) и после механической активации в течение 4 мин (3) и 8 мин (5). Содержание УПТФЭ в смеси: 10% (2, 3) и 30% (4, 5).

Таким образом, из полученных данных следует, что в полимерных композитах УПТФЭ / nano-SiO_2 (каолинит) компоненты не связаны между собой химической связью. Эта связь, по-видимому, осуществляется за счёт Ванн-дер-Ваальсовых сил.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

Благодарим с.н.с., к.х.н. И.А. Ворсину за помощь в обсуждении ИК-спектров.

Список литературы:

1. Mechanochemistry of organic optical isomers / А. Ikekawa [etal.] // Сибирский химический журнал. – 1991. – № 5. – С. 19–24.
2. Начальные стадии механохимической активации каолинита и талька / Т.Ф. Григорьева [и др.] // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 84–88.

НОВЫЕ КИСЛОРОД-ПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Горовец А. А.

Научный руководитель: Синельщикова О. Ю.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: Nastuy-sun@mail.ru

Ключевые слова: композитные материалы, твёрдые электролиты, висмутаты, ионная проводимость

Твердые композитные электролиты на основе соединений оксида висмута показывают высокие значения кислородно-ионной проводимости, особенно при допировании исходных фаз различными элементами. Однако, улучшение эксплуатационных характеристик этих материалов (электропроводность и термических свойств) является актуальной проблемой. Таким образом, задача по созданию, модифицированию и исследованию особенностей состава, способов получения и физико-химических характеристик сложнооксидных висмутсодержащих электролитов является весьма актуальной как для фундаментальной науки, так и для практических целей в плане создания научно обоснованного подхода проектирования и производства новых материалов и устройств.

Ромбоэдрический твердый раствор оксида висмута (стабилизированный кальцием) изоструктурен фазам в системах оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) [1]. Авторы [2] нашли, что эта ромбоэдрическая фаза показывает высокую кислородную проводимость и при температуре 725°C , претерпевает фазовый переход, сопровождающийся резким повышением электропроводности.

Ранее был проведен синтез и изучены электрофизические свойства материалов, кристаллизующихся в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}$) [3, 4] в ходе которых было установлено, что при увеличении содержания Fe_2O_3 электропроводность образцов увеличивается (в некоторых случаях на несколько порядков). Изучение системы $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, является продолжением этих исследований. Задачей нашей работы являлся синтез и исследование электрофизических свойств керамических материалов, кристаллизующихся в разрезе $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ указанной системы.

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом. Были получены образцы с содержанием Fe_2O_3 от 0 до 40 мол.%. Исходными реагентами для приготовления шихты служили Bi_2O_3 марки «о.с.ч.», Fe_2O_3 марки «ч.д.а.» и CaCO_3 марки «о.с.ч.». Все исходные вещества брались в соотношениях соответствующих составу синтезируемой композиции кроме оксида висмута, который вводился с надбавкой 3 масс%, для компенсации его испарения при обжиге. Смесь исходных материалов для синтеза образцов гомогенизировалась в планетарной мельнице. После чего шихту прессовали в таблетки и обжигали на воздухе в муфельной печи при температурах 650 и 700°C с выдержкой 6 ч при каждой температуре, и промежуточным перетираем для гомогенизации взаимодействующих реагентов. Конечный продукт представляет собой плотно спеченные поликристаллические образцы.

Фазовый состав образцов определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Электрофизические свойства исследовали двухконтактным методом с помощью RLC метра FLUKE PM6306. Для ряда синтезированных материалов была проведена оценка доли ионной составляющей проводимости по методу Веста - Таллана. Данные измерения проводились на постоянном токе ($U = 0,5 \text{ В}$) при температуре 400°C .

По результатам РФА в исследуемом разрезе при содержании Fe_2O_3 до 2 мол.% образуется смесь ромбоэдрического твердого раствора $(\text{CaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и фаза $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. При содержании Fe_2O_3 больше 4 мол.% появляется фаза BiFeO_3 , которая присутствует и в

последующих образцах. Причём, при увеличении содержания Fe_2O_3 до 40 мол.% в образце, фаза состава BiFeO_3 носит преобладающий характер, однако в нем сохраняется присутствие следов $(\text{CaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (тв.р.) и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

Электропроводность полученных композитных материалов с увеличением содержания Fe_2O_3 монотонно увеличивается. Например, проводимость образца $(\text{CaCO}_3)_{0,1547}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4453}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,4}$ при 500°C на два порядка выше, чем проводимость исходного твёрдого раствора ($\sigma=5.62 \cdot 10^{-4}$ См/см) и составляет $5.6 \cdot 10^{-2}$ См/см. Она имеет смешанный кислородно-электронный характер. В ходе измерений было замечено, что при увеличении содержания синтезированных твердых электролитов Fe_2O_3 от 0 до 40 мол.% наблюдалось небольшое увеличение ионной доли проводимости. Так для образца состава $(\text{CaCO}_3)_{0,2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,7422}$ она составляет 82,3% при 500°C , а для состава $(\text{CaCO}_3)_{0,1547}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,4453}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,4}$ при той же температуре $t_i=90,2\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-07 (координатор акад. С.М. Алдошин).

Список литературы:

1. A.M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells. Review // J. of Materials Science, 1994, P. 4135-4151
2. T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai, High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO, CaO or La_2O_3 // J. Appl. Electrochem., 1972, P. 97-104
3. Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Осипов А.В., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Химич Н.Н. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$. // Физика и химия стекла, 2012, Т. 38, № 5, с. 665–675.
4. Трифонова Т.А. Синтез и электрофизические свойства композитных материалов, кристаллизующихся в системах $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$) // XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН, Тезисы докладов, 2013, С. 63.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В CaO -ОБОГАЩЕННОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$: СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Григорьева В. А.

Научный руководитель: Бубнова Р. С.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: valenti.grigoreva@gmail.com

Ключевые слова: синтез, боросиликаты, твердые растворы, рентгенофазовый анализ

В последнее время наиболее перспективной областью использования боросиликатов щелочноземельных металлов является их применение в качестве люминофоров. Однако, несмотря на актуальность применения, описаны лишь немногие кристаллические фазы боросиликатов кальция.

Система $\text{CaO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ впервые была изучена в 1936 г, причем данные о соединениях противоречивы. Было обнаружено соединение $5\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [1], позже были приведены порошковые дифракционные данные модификаций α - и β - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ [2], однако, до сих пор их структуры не были уточнены. Недавно была решена структура для боросиликата $\text{Ca}_3\text{SiB}_2\text{O}_8$ [3].

Образцы Ca -боросиликатов получали методом твердофазного синтеза из исходных реактивов CaCO_3 , SiO_2 (оба осч) и H_3BO_3 (х.ч.); термообработка проводилась на воздухе при температурах $850\text{--}1400^\circ\text{C}$ в платиновых тиглях; суммарное время выдержки

составило 106 ч. Для идентификации фаз использовали метод порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker AXSD2 Phaser ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$ излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор) в интервале углов дифракции $2\theta = 3\text{--}60^\circ$, шаг счетчика 0.02° ; данные рентгенофазового анализа обрабатывались с помощью программного комплекса PDWin (НПО «Буревестник»).

Фазообразование в системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (разрез $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-CaSiO}_3$) изучали на примере трех составов стехиометрии 5:2:1, 3:1:1, и 4:1:2. Сначала при температуре 900–1150 °С образуются смесь боратов и силикатов кальция ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CaSiO_3). При 1200 °С образцы начинают плавиться, самым легкоплавким является образец состава 4:1:2. При 1400 °С происходит плавление всех образцов. Согласно данным рентгенофазового анализа при охлаждении расплава от 1200 и 1400 °С образцы состава $3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и $5\text{CaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ являются однофазными (рисунок, две верхние дифракционные картины). Дифрактограммы удалось проиндексировать с параметрами элементарной ячейки модификации $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ($a = 28.61(2) \text{ \AA}$, $b = 6.874(8) \text{ \AA}$, $c = 15.97(9) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 104.1(1)^\circ$) [2]. Причем, параметры элементарной ячейки образца $3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ($a = 28.524(3) \text{ \AA}$, $b = 6.8690(5) \text{ \AA}$, $c = 16.004(1) \text{ \AA}$; $\beta = 104.04(6)^\circ$), ближе к $\beta\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ [2], чем образца $5\text{CaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ($a = 28.384(3) \text{ \AA}$, $b = 6.895(1) \text{ \AA}$, $c = 15.794(2) \text{ \AA}$; $\beta = 104.04(6)^\circ$). Формирование данной фазы происходит при медленной кристаллизации из расплава. Образец $4\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ не является гомогенным и помимо данной фазы содержит CaSiO_3 .

Список литературы:

1. Flint E.P., Wells L.S. The system lime-boric oxide-silica // Part of Journal of the National Bureau of Standards. 1936. Vol. 17. P. 727–752.
2. Fletcher J. G., Glasser F. P. Phase relations in the system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Journal of materials science. 1993. Т. 28, №. 10. P. 2677–2686.
3. Veron E. et al. Synthesis and Structure Determination of $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$: A New Calcium Borosilicate // Inorg. chem. 2013. Т. 52, №. 8. P. 4250–4258.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Дёмичев И. А.

Научный руководитель: Сидоров А. И.

Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронкверский пр., 49

E-mail: demichevia@yandex.ru

Ключевые слова: молекулярные кластеры меди, стекло, ионный обмен, оптические свойства

Исследованы свойства стекла К8 после ионного обмена в расплаве сульфатов, а также после вторичной термообработки. Изучены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции образцов с молекулярными кластерами меди. Определены особенности влияния температуры и длительности ионного обмена на свойства молекулярных кластеров. Предложены механизмы их образования в стекле при ионном обмене.

В работе получены молекулярные кластеры меди (Cu_n) в силикатном стекле К8 методом ионного обмена (ИО) [1]. ИО проводился в расплаве сульфатов $\text{CuSO}_4\text{:Na}_2\text{SO}_4$ при температуре 550–600 °С, длительностью от 2 мин до 18 часов.

Известно не много работ, в которых отмечается образование в стекле Cu_n при ИО [2]. Однако хорошо известно, что Cu_n в растворах имеют поглощение в спектральной области 280-440 нм, среди них малые ($n \leq 8$) обладают голубой люминесценцией [3-5]. Согласно [6], при вводе серебра методом ИО в стекле также имеет место образование молекулярных кластеров серебра Ag_n ($n = 2-4$).

Поглощение, возникающее в образцах после ИО в спектральном диапазоне 250-480 нм (рис.), относится к молекулярным кластерам меди Cu_n . Структурно выделяются полосы с максимумами на длинах волн 340 и 435 нм, присутствующие на спектрах всех образцов. Образование молекулярных кластеров в стекле свидетельствует о восстановлении меди до Cu^0 , поскольку ионы неспособны образовывать кластеры из-за кулоновского отталкивания. В качестве восстановителей могут выступать вода, связанная в трещиноватом приповерхностном слое, оксид мышьяка (при $T > 500^\circ C$), дефекты сетки стекла. Рост количества и размеров молекулярных кластеров Cu_n , наблюдаемый на отдельных стадиях ИО, сопровождается появлением желто-коричневой окраски. При длительности высокотемпературного ИО ($T > 557^\circ C$) более 1 часа часть кластеров распадаются в результате усиления роли окислительных процессов в образце (см. рис., график 3). Длительная вторичная термообработка вблизи температуры стеклования также приводит к распаду кластеров в стеклах, подвергнутых высокотемпературному ИО.

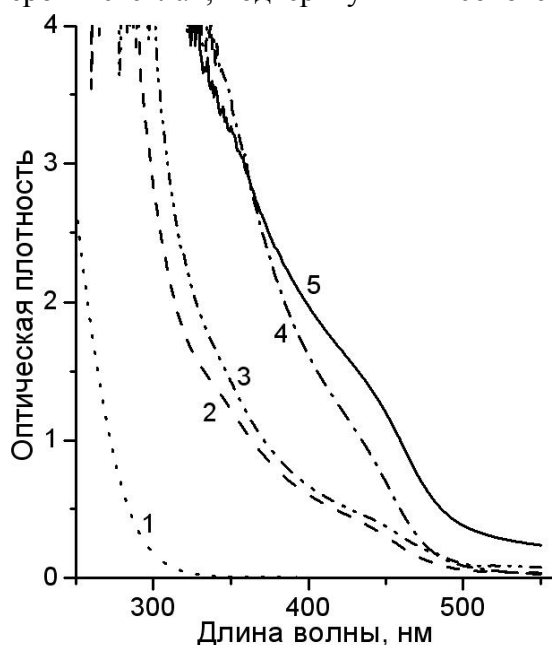


Рис. 1. Спектры поглощения стекла К8 до (1) и после ионного обмена при разной температуре и длительности: (2) – $550^\circ C$, 1 час; (3) – $585^\circ C$, 15 часов; (4) – $585^\circ C$, 1 час; (5) – $550^\circ C$, 18 часов.

Люминесценция малых кластеров меди в образцах после ИО при температуре $550^\circ C$ длительностью 1 час имеет максимум интенсивности на длине волны 440 нм. Возбуждение люминесценции малых молекулярных кластеров меди происходит на длинах волн 290 и 350 нм. Молекулярные кластеры меди Cu_n с $n > 10$ не обладают люминесценцией, однако имеют поглощение в полосах возбуждения малых кластеров и ионов Cu^+ , существенно снижая интенсивность их люминесценции. Так, образцы после ИО при температуре $585^\circ C$, обладающие интенсивной окраской, не имеют люминесценции.

Список литературы:

1. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // Opt. Eng. 2011. V. 50. P. 071107.

2. Bogomolova L.D., Gan'shin V.A., Jachkin V.A., Kubrinskaya M.E., Petrova V.Z. EPR and optical study of copper diffusion layers // Journal of Non-Crystalline Solids. 1981. V. 45. P. 249–255.
3. Wei W., Lu Y., Chen W., Chen S. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2060–2063.
4. Vilar-Vidal N., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Rivas J., Serra C. Electrochemical synthesis of very stable photoluminescent copper clusters // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 15924–15930.
5. Vazquez-Vazquez C., Banobre-Lopez M., Mitra A., Lopez-Quintela M.A., Rivas, J. Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions // Langmuir. 2009. V. 25. P. 8208–8216.
6. Игнатъев А.И., Сгибнев Е.М., Дёмичев И.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Хрущева Т.А., Шахвердов Т.А. Особенности люминесценции силикатных стекол с серебром, введенным методом ионного обмена // Опт. и Спектр. 2014. Т. 116. N. 4. С. 120.

ПОЛИМОРФИЗМ И ИЗОМОРФИЗМ KBSi_2O_6

Деркачева Е. С.

Научный руководитель: Бубнова Р. С.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: derkachevael@gmail.com

Ключевые слова: боросиликаты, изоморфизм, фазовые переходы, терморентген

Боросиликаты лейцитового строения (Richerson, 1972; Bayer, 1973; Voldan, 1979) обнаружены в 1970–1980 годы при поиске материалов с низким термическим расширением и с тех пор интерес к ним не ослабевает. Особый интерес семейство лейцитов представляет благодаря хорошо известной гибкости цеолитоподобного тетраэдрического каркаса по отношению к изоморфным примесям.

Среди лейцитоподобных боросиликатов структурно известны три модификации KBSi_2O_6 : кубическая $I\bar{4}3d$ (Ihara, 1980; Miklos, 1992); кубическая $Ia\bar{3}d$, определенная при 700 °С (Martucci, 2011); моноклинная $P2_1/a$ (Belokoneva, 2010). Все они образованы цеолитоподобным каркасом типа ANA (от анальцима), который состоит из $[(\text{B},\text{Si})\text{O}_4]$ -тетраэдров.

В настоящей работе представлены результаты исследования термических симметричных фазовых переходов боролейцитов, кристаллизующихся в моноклинной ($P2_1/a$) и кубической модификациях ($I\bar{4}3d$), вследствие использования разных методов синтеза. Исследования модификаций боролейцита KBSi_2O_6 проводилось методами терморентгенографии (RigakuUltimaVI, высокотемпературная приставка), ДСК и термогравиметрии (NETZSCHSTA 429). По данным терморентгенографии кубическая модификация KBSi_2O_6 , полученная методом твердофазных реакций (700 °С за 72 ч), при температуре 325 °С переходит в моноклинную ($P2_1/a$), а выше при 525 °С в кубическую $Ia\bar{3}d$ -фазу. Данные переходы являются обратимыми. Впервые данные о моноклинной модификации KBSi_2O_6 были приведены в (Belokoneva, 2010). По данным терморентгенографии моноклинная модификация KBSi_2O_6 , полученная нами методом гидротермального синтеза ($T = 600$ °С, $P = 5$ кБар, 3 недели), переходит в кубическую фазу ($Ia\bar{3}d$) выше 730 °С. Этот термический фазовый переход также является обратимым.

Для исследования возможных Na–K замещений в нететраэдрической позиции в системе $\text{Na}_2\text{O}–\text{K}_2\text{O}–\text{B}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$ были синтезированы следующие образцы стекол: 12.5

$K_2O \cdot 4.16Na_2O \cdot 16.64B_2O_3 \cdot 66.56SiO_2$ (I), $8.3K_2O \cdot 8.3Na_2O \cdot 16.64B_2O_3 \cdot 66.56SiO_2$ (II), $4.16K_2O \cdot 12.5Na_2O \cdot 16.64B_2O_3 \cdot 66.56SiO_2$ (III). Стекла были закристаллизованы при ступенчатой термообработке и все они оказались двухфазными: $I\bar{4}3d$ -фаза и аморфное гало (стекло). Эти образцы были исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 25–700 °C в цикле «нагревание – охлаждение» (термообработка стекла 700 °C / 4 ч). Образец (III), который содержал наибольшее количество Na, при нагревании до 700 °C не претерпевает никаких изменений.

Исследование остальных 2 образцов, $12.5K_2O \cdot 4.16Na_2O \cdot 16.64B_2O_3 \cdot 66.56SiO_2$ (I) и $8.3K_2O \cdot 8.3Na_2O \cdot 16.64B_2O_3 \cdot 66.56SiO_2$ (II) показало, что допирование натрием боролейцита $KBSi_2O_6 \cdot Na$ в двухфазных образцах приводит при нагревании к кубическо–кубическому полиморфному переходу, который происходит через двухфазную область, минуя моноклинную модификацию ($P2_1/a$): $I\bar{4}3d \leftrightarrow (I\bar{4}3d + Ia\bar{3}d) \leftrightarrow Ia\bar{3}d$. Допирование $KBSi_2O_6$ атомами натрия приводит к вхождению в структуру до 0.05–0.07 ат. долей Na; это вызывает полиморфный переход через двухфазную область: $I-43d \leftrightarrow (I-43d + Ia-3d) \leftrightarrow Ia-3d$.

Список литературы:

1. Richerson, D. W. Synthesis and Thermal Expansion of Polycrystalline Cesium Minerals / D. W. Richerson, F. A. Hummel // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. – Vol. 55, N 5. – P. 269–273.
2. Bayer, G. Thermal expansion of new leucite– type compounds / Bayer G. // Naturwissenschaften. 1973. – Bd 60, N 1. – P. 102–103.
3. Voldan, J. Crystallization of a three-component compounds in the system $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ / J. Voldan // Silikaty (Prague). 1979. – Vol. 23. – P. 133–141.
4. Ihara, M. Crystal Structure of potassium borosilicate $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4SiO_2$ / M. Ihara, F.J. Kamei // Ceram. Soc. Japan. (Yogyo-Kyokai-Shi). – 1980. – Vol. 88. – P. 32–35.
5. Miklos, D. Refinement of the structure of boroleucite, $K(BSi_2O_6)$ / D. Miklos [et al.] // Acta Cryst. 1992. – Vol. 48. – P. 1831–1832.
6. Belokoneva, E. L. New isoformula potassium borosilicates with different zeolite framework: monoclinic centrosymmetric boroleucite $(KBSi_2)_O_6$ and chiral $KBSi_2O_6$ / E.L. Belokoneva, O.V. Dimitrova, S.Yu. Stefanovich. // Crystallography Reports. 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 575–582.
7. Martucci, A. Dehydration process and transient channel deformation of slightly hydrated boron leucite: An “in situ” time-resolved synchrotron powder diffraction study / A. Martucci, P. Pecorari, G. Gruciani // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. – Vol. 142. – P. 570–576.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Долгашов А. О.

Научный руководитель: Власов Е. А.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: andrey125dolgashov@yandex.ru

Ключевые слова: алюмоциркониевые катализаторы, синтез

Для получения синтетического моторного топлива проводят алкилирование изобутана алкенами на Al-Zr –катализаторах. Однако основной проблемой применения таких катализаторов является относительно быстрая дезактивация, которую связывают с побочным образованием высокомолекулярных углеводородов и кокса, блокирующих пористую структуру и поверхностные кислотно-основные центры. Поэтому актуальны поиски Al-Zr-катализаторов с оптимальным спектром льюисовских и бренстедовских кислотно-основных центров (ЛКЦ, ЛОЦ, БКЦ, БОЦ).

Образцы Al-Zr готовили путем пропитки раствором $ZrO(NO_3)_2$ из расчета 10 масс.% ZrO_2 гранул $\gamma-Al_2O_3$ марки А-64 (Al-Zr) и термообработкой (Т) при 110 и 300 (3), 400 (4), 500 (5) и 600°C (6) в течение 3 ч, соответственно.

По сравнению с $\gamma-Al_2O_3$, содержание БКЦ на поверхности ZrO_2 очень мало, что может быть обусловлено преимущественным заполнением ее атомами кислорода, имеющими основной характер. Размещение ZrO_2 в порах $\gamma-Al_2O_3$ (обр. Al-Zr, табл. 1), независимо от Т прокаливания (300-600°C), привело к некоторому снижению V_{Σ} и $V_{мезо}$ (0,70 → 0,65-0,67 и 0,48 → 0,41-0,43 $см^3/г$, соответственно). Уменьшение $S_{уд}$ этих же образцов 195 → 127-135 $м^2/г$ происходит до 400°C, включительно (образцы Al-Zr-3 и 4, табл.), а дальнейшее увеличение Т до 600°C вызвало рост значения $S_{уд}$ до 150-162 $м^2/г$, по-видимому за счет кристаллизации рентгеноаморфного ZrO_2 . Эффекты дегидратации поверхности $\gamma-Al_2O_3$, совершенствования кристаллической решетки и увеличение доли моноклинной фазы ZrO_2 , происходящие в интервале температур 400-600°C, изменили кислотный спектр поверхности, практически, на нейтральный: $H_{оl}=4,3-4,9 \rightarrow 7,5-7,9$ (образцы Al-Zr-5 и 6, табл.1).

Таблица 1 Структурно-прочностные свойства Al-Zr-образцов

Образец	V_{Σ}	$V_{мезо}$	$V_{мк}$	$S_{уд}$	$H_{оl}$	$P_{ср}$
	$см^3/г$					
Пропитка $\gamma-Al_2O_3$ раствором $ZrO(NO_3)_2$						
Al-Zr-3	0,68	0,43	0,25	127	4,3	1,3
Al-Zr-4	0,67	0,43	0,24	135	4,9	1,7
Al-Zr-5	0,68	0,41	0,27	162	7,8	1,9
Al-Zr-6	0,65	0,43	0,22	150	7,5	1,7

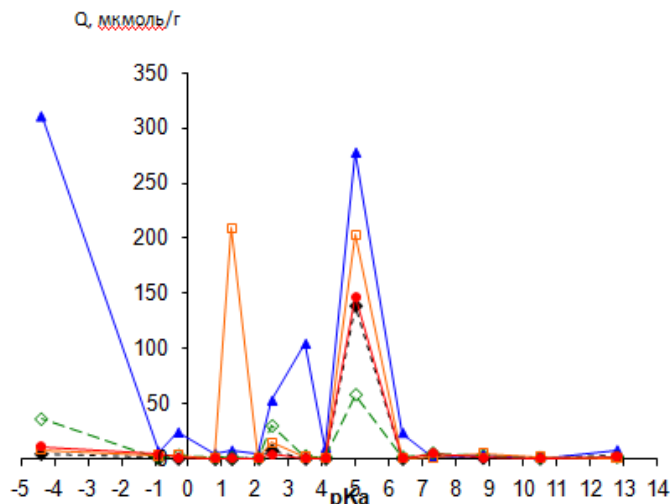


Рис. 1 Распределение центров адсорбции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (●) и катализаторов серии Al-Zr, полученных термообработкой при 300 (▲), 400 (■), 500 (◇) и 600°C (●)

ИК-спектроскопические исследования показали, что только при 400°C происходит достаточно полное разложение соли $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$: отсутствует основная полоса, относящаяся к группе $(\text{NO}_3)_2^-$ (1383 см^{-1}); обнаружены деформационные колебания атомов Zr и O в тетрагональной модификации ZrO_2 : $490, 576$ и 738 см^{-1} . Для катализаторов серии Al-Zr, наблюдается общая тенденция к снижению концентрации большинства активных центров с увеличением температуры.

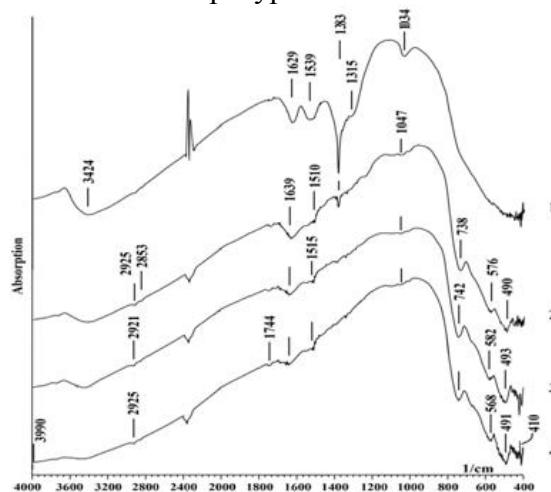


Рис. 2. ИК-спектры $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, термообработанного при 300, 400, 500 и 600 °C (1-4)

При 300°C обнаружен резкий рост БКЦ с рКа 5.0, 3.5, 2.5, а также ЛОЦ с рКа -0.3 за счет атомов O в мостиковых группах типа Zr–O–Zr и особенно -4.4, образуемых атомами O в группах типа S=O. Повышение T приводит к резкому снижению содержания ЛОЦ с рКа < 0, что может быть обусловлено спеканием частиц и блокированием электроотрицательных брэнстедовских основных центров (БОЦ) за счет взаимодействия с электроноакцепторными центрами, а также появлению новых типов брэнстедовских центров (в частности, с рКа 1.3 при T 500°C) за счет хемосорбции воды на напряженных связях после термообработки.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 14.Z50.31.0013 от 19 марта 2014 года

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МАТРИЦ
МЕРКАРТОПРОПИЛМОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА И ИХ
КОМПОЗИТОВ С МОЛСИДОМИНОМ НА КИНЕТИКУ
ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА INVITRO.**

Долинина Е.С.

Научный руководитель: Парфенюк Е.В.

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

E-mail: terrakott37@mail.ru

Эффективность терапии во многом зависит от количества необходимых для приема доз лекарственного препарата в день. Очевидно, что одна доза в день позволяет наиболее точно соблюдать правила приема препарата. Молсидомин - это активное вещество ряда сердечно-сосудистых лекарственных средств, таких как Диласидом, Сиднофарм и др, которые широко используются в клинической практике. Продолжительность эффекта одной дозы молсидомина составляет 2-3 часа, что приводит к необходимости принимать препарат в 3-4 раза в день. Таким образом, разработка новой формы лекарственного препарата с контролируемым высвобождением является важной задачей. "Упаковка" препарата в особые матрицы может обеспечить контролируемое высвобождение препарата и приведет к возможности принимать препарат один раз в день, но при этом сохранит эффективность препарата, как в традиционных фармацевтических композициях. В качестве подобных матриц-носителей можно применять, например, циклодекстрины, сополимеры и др.

В нашей работе в качестве потенциальной матрицы с пролонгированным высвобождением молсидомина предлагается аморфный мезопористый диоксид кремния, выбор этого носителя обусловлен такими факторами, как его биосовместимость и биodeградация до нетоксичных для живого организма веществ, высокой механической прочностью и термической стабильностью, способностью «загружать» достаточно большое количество лекарственного вещества, а так же широкой вариабельностью синтеза материалов диоксида кремния с самыми различными свойствами поверхности. Это исследование является частью разработки новой формы молсидомина с целью улучшения его фармакокинетических и потребительских свойств с использованием модифицированного аморфного диоксида кремния в качестве матрицы-носителя препарата. Оно сосредоточено на влиянии способа приготовления композитов состава лекарственное вещество-диоксид кремния на их кинетику высвобождения. Меркаптопропилмодифицированные материалы диоксида кремния, синтезированные различными способами, были изучены как потенциальные носители для молсидомина. Выбор указанных материалов обусловлен тем, что молсидомин относится к классу сиднониминнов и является сильнополярным соединением и способен к гидрофильным взаимодействиям.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ТПД АММИАКА

Дорофеева Е. А.

Научный руководитель: Мальцева Н. В.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: elizavetadorofeeva93@gmail.com

Ключевые слова: оксидные носители, метод ТПД, кислотно-основные свойства

Метод ТПД - определяет число, тип и силу активных центров, доступных для сорбции аммиака на поверхности катализатора, посредством измерения количества газа (предварительно сорбированного аммиака), десорбирующегося с поверхности при различных температурах. Десорбированный аммиак отводится от поверхности при помощи газа - носителя, а термокондуктометрический детектор (TCD) отслеживает этот процесс. Чем выше температура десорбции частиц, тем выше сила кислотных центров [1]. Результаты определения представляют в виде графической зависимости TCD-сигнала, положение пиков на которой соответствует силе кислотных центров, а площадь образованного пика – их количеству.

Работа проводилась в AboAcademi (Турку). Условия определений: 1) продувка образца гелием ($T = 120^{\circ}\text{C} - 1 \text{ ч}$, $T = 100^{\circ}\text{C} - 1 \text{ ч}$); 2) продувка смесью $5\%\text{NH}_3+95\% \text{He}$ ($T = 100^{\circ}\text{C} - 1 \text{ ч}$); 3) продувка чистым гелием при нагреве до 900°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; в течение этого времени происходит запись сигнала с TCD.

Исследовано пять образцов: А ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$), А-S ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ сульфатированный), А-Cl ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ хлорированный), Z (ZrO_2) и Z-S (ZrO_2 сульфатированный) с целью оценки их перспективности как носителей катализатора или катализатора алкилирования.

Полученные результаты (рисунок) показывают, что в области T десорбции аммиака $210\text{-}250^{\circ}\text{C}$, соответствующих слабым кислотным центрам, у образцов Al_2O_3 положение пиков одинаково при различии концентраций этих центров: практическое совпадение у исходного (кривая 1) и сульфатированного (кривая 2), а у хлорированного Al_2O_3 (кривая 3) - значительно меньшая при прочих равных условиях. В области же температур десорбции выше 300°C у исходного и хлорированного образцов выраженные пики отсутствуют, а у сульфатированного на десорбционной кривой - острый пик при 580°C .

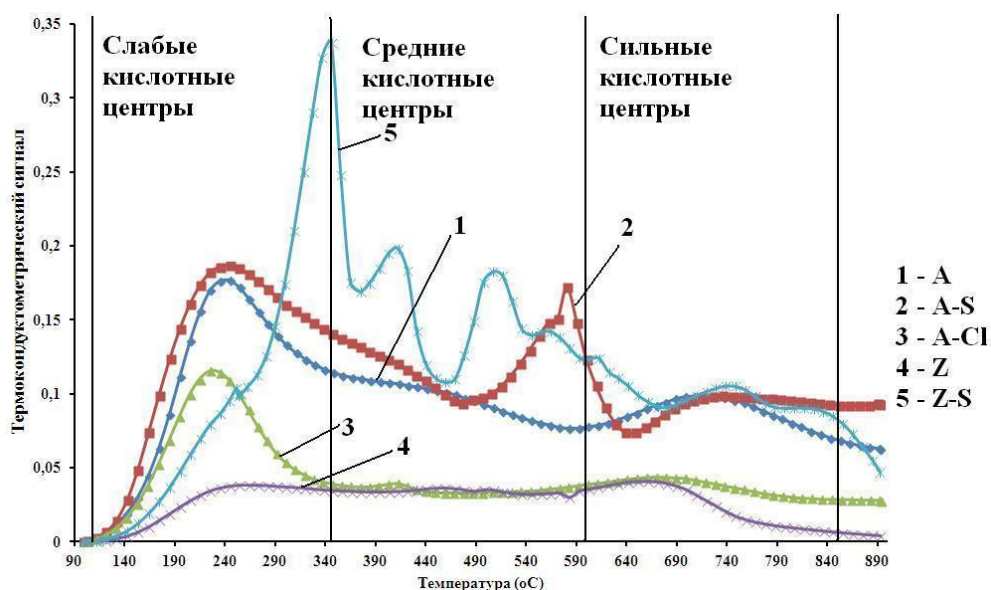


Рис. 1. Зависимость термокондуктометрического сигнала от температуры.

При сравнении кривых для образцов оксида циркония выявлено резкое отличие исходного ZrO_2 (кривая 4, отсутствие пиков во всем интервале температур) и сульфатированного ZrO_2 (кривая 5). Зависимость TCD-сигнала от температуры для образца Z-S характеризуется высоким пиком при $345^\circ C$, а также менее значительными – при 415 и $510^\circ C$. Причем ход десорбционной кривой при температуре $650-850^\circ C$ свидетельствует о близкой концентрации сильных кислотных центров у сульфатированного ZrO_2 и образцов исходного и сульфатированного Al_2O_3 . На основании результатов исследования образцов методом ТПД аммиака в качестве перспективных для процесса алкилирования следует рассматривать сульфатированные оксидные композиты A-S и Z-S.

Список литературы:

1. Abello M. C. Temperature - programmed desorption study of the acidic properties of γ - alumina. Applied catalysis A: General. 1995. Vol. 197, num. 1. p. 93 - 100.

СИНТЕЗ БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Дударева А. А.

Научный руководитель: Постнов А. Ю.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: shuric400@yandex.ru

Ключевые слова: СВЧ-излучение, бинарные системы, синтез

Энергия активации гомогенной реакции окисления оксида углерода в газовой фазе может достигать величины 500 кДж/моль, причём основная часть энергии затрачивается на разрыв связи O-O в молекуле кислорода [1]. Учитывая, что наиболее вероятным маршрутом протекания реакции окисления является взаимодействие активированной молекулы CO^* и радикала O^* , можно предположить, что применение СВЧ-излучения позволит перевести исходные реагенты в активированное состояние. Известно [2], что применение различного рода высокочастотных излучений позволяют изменять спиновые моменты электронов, входящих в устойчивую молекулу и выводить электронные пары из синглетного состояния. Наиболее эффективно переменное электромагнитное поле действует в том случае, если его частота совпадает с частотой электронно-спиновых переходов. Обычно такие частоты соответствуют микроволновому диапазону излучения. Следовательно, для создания условий, позволяющих осуществить генерацию кислородных радикалов необходимо подобрать амплитуду и частоту микроволнового излучения. Другим направлением стимулирования реакции окисления CO является инициирование цепи за счёт пылевидных частиц. Предполагается, что частицы пыли, находящиеся в потоке, под воздействием микроволнового излучения приобретают каталитические свойства адсорбируют кислород и облегчают его диссоциацию. При этом энергия активации реакции окисления CO может быть снижена до 100 кДж/моль.

Исследование процесса гомогенного некаталитического окисления проводили на СВЧ стенде с регулируемым уровнем мощности $0,01-1,2$ кВт. Стенд включает стандартный магнетронный генератор OM75P от бытовой СВЧ печи «Bork», тракт подачи мощности и резонатор. В зоне фокусировки излучения установлен реактор из кварцевого стекла диаметром 1 см и длиной 5 см. В ходе экспериментов варьировали: расход реакционной смеси $1-10$ см³/с; концентрацию CO в воздухе $1-3\%$ (об.); мощность магнетрона $0,5-1,2$ кВт; время обработки $30-300$ сек. Состав реакционной смеси

определяли газохромато-графическим методом на хроматографе «Цвет-100» с применением программного продукта «Multichromforwindows». Установлено, что в условиях проведения экспериментов изменение параметров СВЧ-облучения и параметров газовой воздушного потока не приводит к изменению содержания СО и не происходит увеличения температуры потока. Аналогичные исследования были проведены с использованием в реакторе слоя инертного наполнителя (фарфор). Последнее позволило повысить температуру газовой воздушного потока до температуры 60°C при расходе смеси 1 см³/с. При этом температура элементов фарфорового наполнителя составляла 200-350°C, причём увеличение температуры происходило настолько интенсивно, что некоторые элементы разрушились. Изменение содержания СО на выходе из реактора наблюдали в пределах погрешности метода измерения состава реакционной смеси. Поэтому говорить о каком-либо окислении СО в условиях некаталитического стимулирования реакции окисления СВЧ-излучением на данном этапе исследований не представляется возможным.

В качестве объекта исследования выбраны катализаторы, синтезируемые методом пропитки носителя растворами азотнокислых солей кобальта и меди. Носитель – алюмооксидный композит состава: Al₂O₃-82,5, CeO₂-7,5%, BaO-1%, остальное – активный компонент (оксиды кобальта и меди). Носитель изготавливали из высокодисперсной суспензии в форме гранул размером: диаметр 2 мм, высота 3 мм формованием в грануляторных досках. После пропитки гранулы термообработывали в СВЧ печи при мощности 500 Вт в течение 30 мин. Структурно-прочностные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 Структурно-прочностные свойства и активность синтезированных катализаторов в реакции окисления СО

№	Co ₃ O ₄	CuO	V _в , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	P _т , МПа	P _о , МПа	Температура достижения степени превращения, °С		
							10%	50%	90%
1	0	10	0,44	172	6,11	2,35	153	188	245
2	2,5	7,5	0,45	192	8,47	2,4	140	200	250
3	5,0	5,0	0,47	193	7,05	2,39	152	193	243
4	7,5	2,5	0,5	191	7,52	2,35	174	214	265
5	10	0	0,56	198	8,99	4,23	175	196	236

Очевидно, что в данном случае метод термообработки несущественно влияет на активность катализаторов. Некоторое увеличение температуры 50 и 90-% превращения для образцов №2 и 4 связано с образованием медноалюминиевых шпинелей, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Следует отметить, что фаза оксида меди обнаружена только в образце №3. Вероятно, при синтезе катализаторов в СВЧ-печи оксиды меди и кобальта образуются в рентгеноаморфном состоянии.

Список литературы:

1. Современный катализ и химическая кинетика/ Чоркедорф И., Наймантсведрайт Х.-Долгопрудный:Издательский дом «Интеллект»,2010.-с.504.
2. Бучаченко А.Л., Бердинский В.Л. Спиновая химия-«Новая Земля» в науке/Российская наука на заре нового века. Сборник научно-популярных статей./Под ред.академика В.П.Скулачева. М.:Научный мир,2001.-с.496.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Дюкова К. Д.

Научный руководитель: Крутский Ю. Л.

Новосибирский государственный технический университет

630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

E-mail: dyukova_kx701@mail.ru

Ключевые слова: карбид бора, синтез, нановолокнистый углерод, высокодисперсный порошок

Карбид бора – тугоплавкое неорганическое соединение, широко применяется в промышленности благодаря высокой прочности и твердости (и вследствие этого значительной абразивной способности), низкой плотности, химической инертности, стойкости при высокой температуре и т.д. [1].

Существует несколько методов синтеза карбида бора, которые отличаются использованием различного исходного сырья, температурными интервалами протекающих реакций, чистотой получаемых продуктов и их назначением. Для получения высокочистого карбида бора целесообразно использовать синтез из элементов [2].

Целью работы было изучить влияние продолжительности синтеза карбида бора на свойства и морфологию получаемых продуктов.

Синтез проводился в индукционной печи при температуре 1800°C и продолжительностях 2, 15 и 40 минут. Состав исходной шихты 4:1 в массовом соотношении бора к углероду. В качестве источника углерода использовали нановолокнистый углерод (НВУ). НВУ был получен при каталитическом пиролизе метана [3] и обладает высоким значением удельной поверхности (~120 м²/г).

Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии. Установлено, что на дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы карбида бора. С увеличением времени выдержки пики на рентгенограмме становятся менее уширенными, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности образцов. Также, на дифрактограммах образцов с продолжительностью синтеза 15 и 40 мин исчезает размытый пик, относящийся к фазе углерода, что свидетельствует о практически полном превращении компонентов.

По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы представляют собой высокодисперсный однородный порошок. Частицы имеют неправильную форму, большинство из них агломерировано. Установлено, что увеличение продолжительности синтеза с 15 до 40 мин. существенно не влияет на размеры получаемых частиц.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии образцы, полученные синтезом в течение 15 и 40 мин, представляют собой цепочечные структуры, состоящие из частиц В₄С размером 60-300 нм. В образце, синтезированном 40 минут, доля частиц малого размера снижена по сравнению с образцом, синтезированным в течение 15 минут.

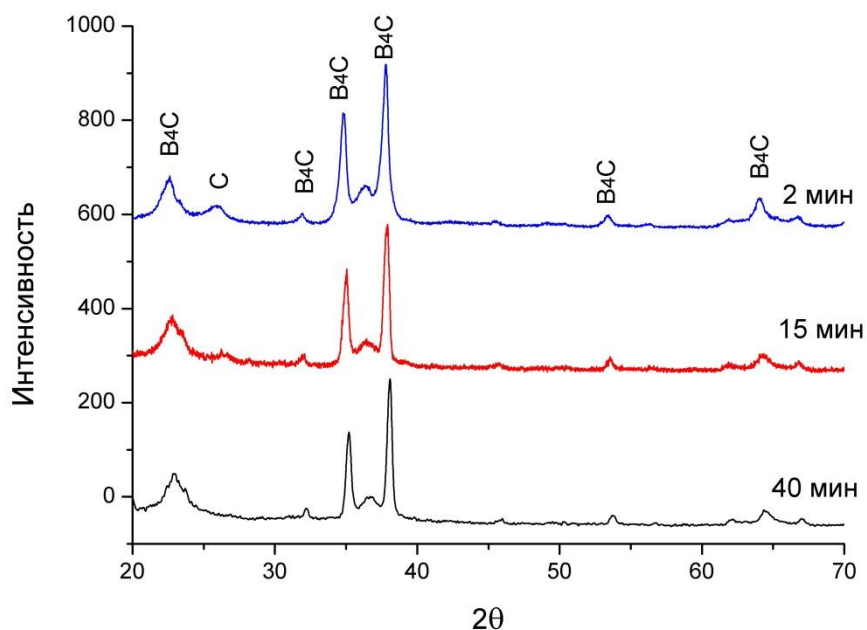


Рис. 1 Дифрактограммы образцов.

Из результатов термогравиметрического анализа следует, что температура начала окисления образцов составляет примерно 670°C. Установлено, что с увеличением времени синтеза карбидов значения температур начала окисления сдвигаются сторону больших значений.

Показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида бора. Продолжительность синтеза оказывает влияние на степень превращения реагентов при малых временах синтеза. Увеличение продолжительности синтеза с 15 до 40 мин не оказывает значительного влияния на фазовый состав порошка, но приводит к закономерному увеличению размеров частиц карбида бора, а также к увеличению степени кристалличности образцов, что сказывается на его стойкости к окислению при повышенных температурах.

Полученный карбид бора вследствие своей чистоты и высокой дисперсности может быть использован для изготовления керамики, синтеза диборидов, а также модифицирования литейных сплавов.

Работа выполнена в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания по теме «Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой»

Список литература:

1. Bigdeloo J. A., Nadian A. M. Synthesis of High Purity Micron Size Boron Carbide Powder from B_2O_3/C Precursor // International Journal of Recent Trends in Engineering, 2009, Vol. 1, No. 5, P. 176 - 180.
2. Кислый П.С. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук и др. – Киев.:Наукова думка, 1988. - 216 с.
3. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., et al. Particularity of filamentous carbon formation in CH_4 decomposition on Ni-containing catalysts // Carbon 1998; vol. 36, :P. 87-99.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ZrO_2 И CeO_2 ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Егорова Т. Л.

Научный руководитель: Шилова О. А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: egorova.offver@gmail.com

Ключевые слова: керамика, низкотемпературный синтез, электроды, электролиты

В связи с ростом цен на энергоносители вопросы энергоэффективности и энергосбережения в настоящее время становятся все более актуальными в различных областях электроники и энергетики. Развитие перспективных отраслей альтернативной энергетики стимулирует создание новых материалов с улучшенными физико-химическими свойствами. В ряду наиболее перспективных материалов для современной энергетики заметное место занимает керамика на основе оксидов переходных металлов (Zr, In, Ce, Y, Gd, Mn), обладающих каталитической активностью и широким диапазоном значений электрических свойств. Эти материалы находят применение в качестве электродов и электролитов в топливных элементах, являются составляющими компонентами в системах накопления и хранения электрической энергии.

Целью работы является разработка физико-химических основ направленного низкотемпературного синтеза в многокомпонентных системах ZrO_2 - In_2O_3 - SiO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 - MgO и CeO_2 - Gd_2O_3 , который базируется на методе совместного осаждения гидроксидов с последующей консолидацией порошков-прекурсоров для получения электролитных и электродных нанокompозитов с заданными химическим составом и свойствами. Синтезированные композиты должны обладать высокими значениями пористости (30-35%) и электропроводности ($40 \cdot 10^{-4}$ См/см).

Исследования керамических материалов проведены с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, электронной микроскопии, комплекса методов измерения электрических свойств. Установлено, что разработанный метод синтеза позволяет получать высокодисперсные порошки-прекурсоры со средним размером кристаллитов ~ 18 - 20 нм и площадью удельной поверхности 190 - 200 см²/г.

Предложена технология получения композиционных электродов суперконденсатора, состоящих из нанокристаллических оксидных материалов, нанесенных тонким слоем на пористую электропроводящую керамическую или металлическую подложку, работающие в сочетании с неорганическим электролитом. Для получения активных электродных слоев суперконденсатора использованы методы ионного наплавления и золь-гель технология.

Для получения пористой матрицы электродного материала была выбрана композиция состава: $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$. При $700^\circ C$ по данным РФА образуется двухфазный продукт: кубические твердые растворы на основе ZrO_2 и In_2O_3 - типа флюорита и структуры на основе объемноцентрированной решетки. Средний размер зерен данных фаз составляет от 52 до 57 нм. Поровую структуру получали путем добавления к порошку-прекурсор порообразователей: концентрированного раствора поливинилового спирта, легко выгорающего при спекании и оксида кремния, выполняющего также роль спекающей добавки-рис. 1.

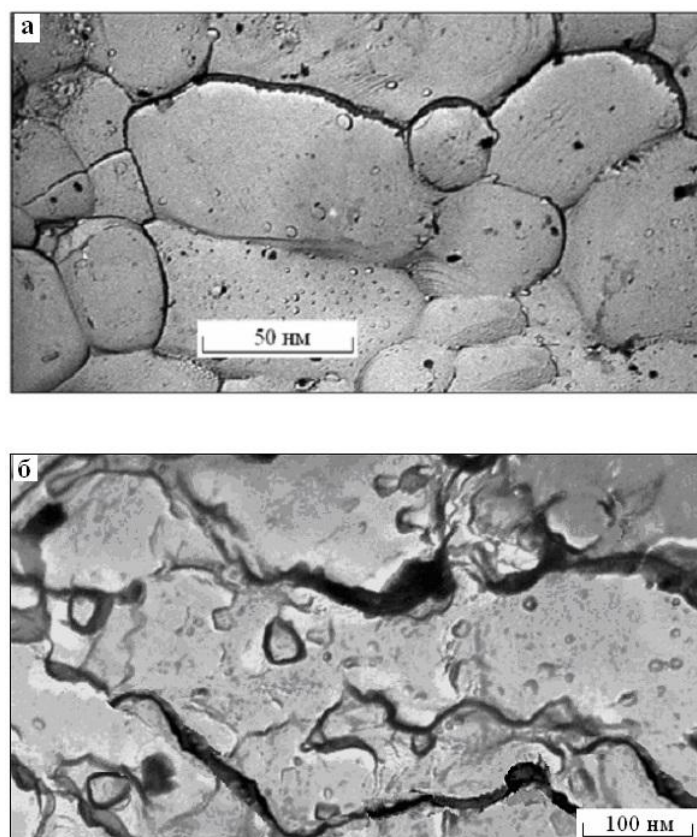


Рис. 1 Микрофотографии керамических образцов. а – $(\text{ZrO}_2)_{0.6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.4}+\text{SiO}_2$ (1300°C, 2 ч); б – $(\text{ZrO}_2)_{0.6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.4}+\text{SiO}_2$ (1300°C, 2 ч + 8 ч. в растворе HF).

Порограмма керамического образца позволяет констатировать бимодальное распределение пор по размерам. Из рисунка 2 следует, что в керамике присутствуют две группы пор: с размером 40-110 нм (мезопоры) и с размером 400-500 нм (макропоры) в приблизительном процентном соотношении 65:35. Микроструктура полученной нанокерамики представлена на рис.2. Оксид кремния вымывается из спеченной керамики кислотным или щелочным раствором. Допирование образца системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ оксидом кремния позволило снизить температуру спекания на воздухе с 1400°C до 1300°C, что важно для получения прочной керамики с оптимальной наноразмерностью. Открытая пористость полученной керамики-30-35%. Синтезированный наноструктурированный керамический композит благодаря высокой удельной поверхности, пористости (35%) и удельной электропроводности (до 40 См/см) может быть использован в качестве пористой матрицы для изготовления композиционных электродов суперконденсатора и топливных элементов.

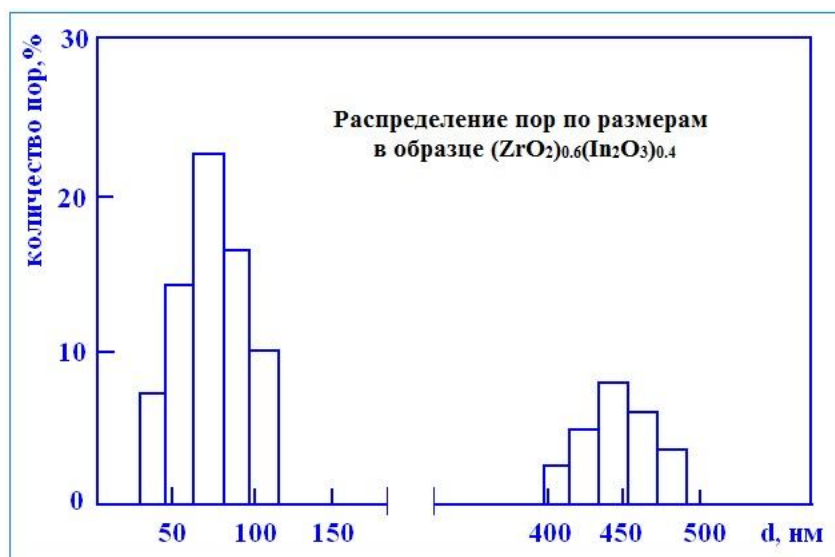
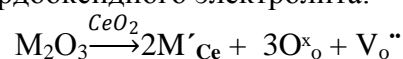


Рис. 2. Распределение пор по размерам в керамическом образце состава (ZrO₂)_{0.6}(In₂O₃)_{0.04} (1400°C, 2 ч, порообразователь ПВС).

Синтезированы керамические твердооксидные электролиты и электроды, представляющие собой твердые растворы состава (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.03}(Gd₂O₃)_{0.03}(MgO)_{0.02} (a=5,127A) и (CeO₂)_{0.09}(Gd₂O₃)_{0.01} (a=5,411A) с кристаллической структурой типа кубического флюорита. Они обладают пределом прочности при изгибе 400-500 МПа; коэффициентом линейного термического расширения при 20-800°C 9,7·10⁻⁶–11,8·10⁻⁶; удельной электропроводностью $\sigma = 10^{-1} - 10^{-4}$ См/см при 300-800°C.

В твердых растворах на основе оксидов циркония (Zr⁴⁺) или церия (Ce⁴⁺) при введении допирующих оксидов M₂O₃ (M³⁺) образуются подвижные кислородные вакансии, обуславливающие кислородно-ионную проводимость, являющуюся основным критерием эффективности твердооксидного электролита:



В результате сравнительных исследований электропроводности и ионной доли проводимости синтезированных образцов было выявлено, что композиты на основе оксида циркония обладают более высокой ионной проводимостью (85 %), зависящей от концентрации вводимого допанта. Кроме того, из-за переменной валентности церия появляется электронная составляющая (50%), обуславливающая смешанный характер проводимости. Таким образом, исследуемые композиты по механическим свойствам, величине и механизму удельной электропроводности перспективны в качестве электролитов и электродов современных топливных элементов.

Автор выражает благодарность: к.х.н. Калининой М.В., Морозовой Л.В., Дроздовой И.А., Поляковой И.Г.

**СИНТЕЗ, СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ
КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ
 $\text{LnCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_x$ (Ln = Eu, Yb, Sm)**

Елисеева С. М.

Научный руководитель: Галимов Д. И.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, Проспект Октября, 141.

E-mail: EliseevaSM@yandex.ru

Ключевые слова: двухвалентные лантаниды, европий(II), иттербий(II), самарий(II), фотолюминесценция Ln(II), восстановление Ln(III), диизобутилалюминийгидрид.

Соединения двухвалентных лантанидов обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему находят широкое практическое применение в качестве люминофоров [1], отбеливателей бумаги [2], одноэлектронных восстановителей и селективных катализаторов в реакциях органического синтеза [3]. В этой связи разработка новых экономически целесообразных способов синтеза соединений двухвалентных лантанидов и изучение их люминесцентных свойств является актуальной задачей.

В настоящей работе сообщается о новом способе синтеза растворимых комплексов двухвалентных лантанидов $\text{LnCl}_2 \cdot (\text{TГФ})_x$ (Ln = Eu, Yb, Sm). В качестве исходных реагентов использованы относительно дешевые и доступные кристаллогидраты (КГ) $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Yb, Sm) (0.01 ммоль) и диизобутилалюминийгидрид Bu^i_2AlH (0.4 ммоль) в качестве восстановителя. Реакция восстановления протекает при комнатной температуре в среде ТГФ (1 мл) и в атмосфере аргона. Исходные КГ $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не растворяются в ТГФ, образуя взвесь. При добавлении Bu^i_2AlH к взвеси наблюдается бурное выделение газа (Bu^iH , H_2) и быстрое (<1 мин) исчезновение твердой фазы с образованием гомогенного раствора. При этом раствор приобретает соломенно-желтую (для $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или зелено-желтую (для $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) окраску. В случае $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствор первоначально бесцветен, но по истечению ~2 часов от начала реакции приобретает сине-зеленую окраску. Окраска полученных гомогенных растворов является характерной для двухвалентного состояния данных ионов Eu(II), Yb(II) и Sm(II) в растворе [4].

Факт восстановления ионов Ln(III) до Ln(II), кроме изменения цвета раствора, подтверждается существенным отличием спектров ФЛ полученных гомогенных растворов от спектров ФЛ исходных КГ (рис. 1). Спектры ФЛ исходных $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержат узкие максимумы, характерные для излучательных f-f-переходов ионов Ln(III)[5]. После взаимодействия КГ с Bu^i_2AlH эти максимумы исчезают, и появляются новые диффузные максимумы f-d-люминесценции Ln(II) [4].

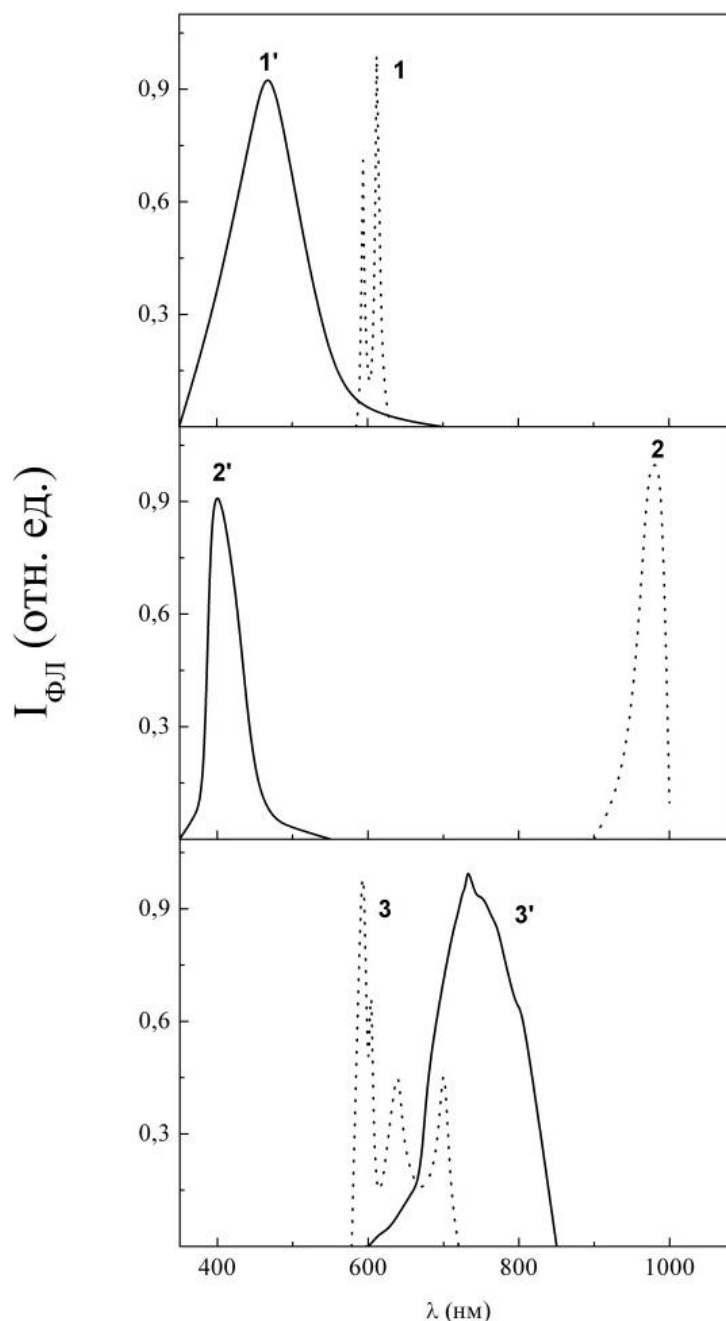


Рис. 1. 1-3 – Спектры ФЛ $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1 – $\text{Ln} = \text{Eu}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ нм}$), 2 – $\text{Ln} = \text{Yb}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 406 \text{ нм}$), 3 – $\text{Ln} = \text{SmI}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ нм}$). 1'- 3' – Спектры ФЛ ионов Ln(II) , полученных взаимодействием $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Bu_2AlH в ТГФ; 1' – Eu^{II} ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ нм}$), 2' – Yb^{II} ($\lambda_{\text{exc}} = 250 \text{ нм}$), 3' – Sm^{II} ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ нм}$). $T = 293 \text{ К}$.

Изучение кинетики восстановления Ln(III) до Ln(II) по изменению интенсивностей максимумов ФЛ показало, что полное восстановление Eu(III) и Yb(III) до Eu(II) и Yb(II) достигается менее чем за 10 мин (рис. 2). Вследствие низкого квантового выхода люминесценции Sm(II) изучение кинетики восстановления Sm(III) до Sm(II) по изменению интенсивности максимумов ФЛ крайне проблематично, поэтому для самария процесс восстановления контролировали по изменению оптической плотности в спектре поглощения реакционного раствора. В результате, время полного восстановления Sm(III) до Sm(II) составило $\sim 2 \text{ ч}$.

Состав полученных растворимых комплексов Ln(II) был установлен на примере европия методами комплексонометрии, элементного анализа, УФ-, ИК- и ЯМР-

спектроскопии. По данным элементного анализа состав комплекса Eu(II) соответствует брутто-формуле $\text{EuCl}_2\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. **$\text{EuCl}_2(\text{THF})_2$** .

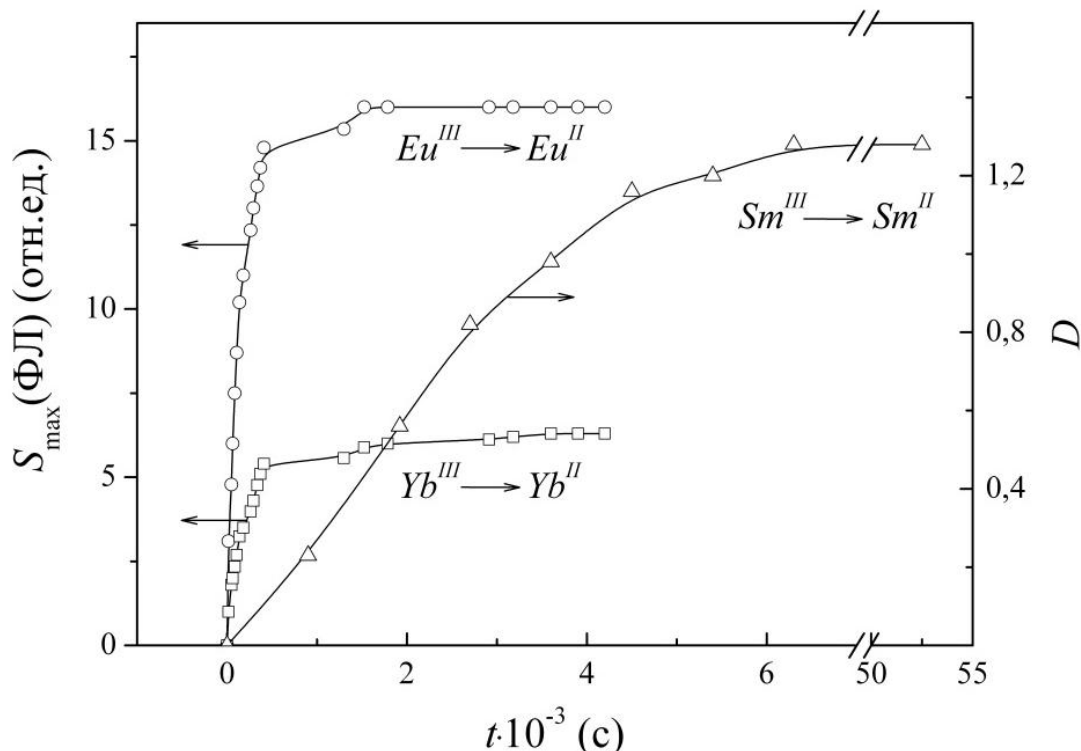


Рис. 2. Кинетика восстановления Ln^{III} до Ln^{II} , контролируемая по изменению площади максимумов ФЛ ($S_{\max}/\text{ФЛ}$): $\text{Eu}^{\text{II}}/\lambda_{\max} = 470$ нм, $\text{Yb}^{\text{II}}/\lambda_{\max} = 400$ нм и оптической плотности (D) в спектре поглощения Sm^{II} ($\lambda_{\max} = 417$ нм, $l = 1$ см).

Найдено (%): Eu - 41.42; H - 3.6; O - 15.18; C - 21.3; Cl - 19.05. Вычислено (%): Eu - 40.19; H - 4.36; O - 13.94; C - 22.16; Cl - 19.35. Спектр ФЛ: $\lambda_{\max} = 447$ нм ($\lambda_{\text{exc}} = 310, 407$ нм). УФ-спектр (0.65 М HCl), $\lambda_{\max}/\text{нм}$: 251, 333. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 860 сл (C-O, ТГФ); 1033 сл (C-O, ТГФ); 603 ср (Eu-Cl). Спектр ЯМР ^1H (толуол- d_8 , δ , м.д.): 2.05 (м, 4 H, CH_2); 3.51(м, 4 H, O- CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (толуол- d_8 , δ , м.д.): 25.75 (β - CH_2 , ТГФ); 67.86 (α - CH_2 , ТГФ).

Мы полагаем, что полученные комплексы Yb(II) и Sm(II) имеют аналогичный состав, отличаясь лишь по количеству координированных молекул ТГФ. Установление состава данных комплексов является задачей нашего дальнейшего исследования.

Таким образом, впервые в реакции КГ $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$) с Bu_2AlH в среде ТГФ были получены растворимые люминесцирующие комплексы двухвалентных лантанидов. Реакция восстановления протекает в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление) с достаточно высокими выходами (>50%).

Список литературы:

1. R.-J. Xie, N. Hirotsaki, Y. Li, T. Takeda. // *Materials*. - 2010. - V. 3. - P. 3777.
2. B.W. Crouse, G.H. Snow. *Fluorescent whitening agents in the paper industry. Their chemistry and measurement*. - Tappi. - 1981. - p. 87.
3. G. A. Molander, J. A. C. Romero. // *Chem. Rev.* - 2002. - V. 102. - P. 2161.
4. Y. Okaue, T. Isobe. // *Inorg. Chim. Acta*, - 1988. - V. 144 - P.143.
5. Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*. - Киев: Наукова думка. - 1989. - с. 255.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛИБДАТОВ ОЛОВА

Емельянова К. А.

Научный руководитель: Шугуров С. М.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: noctua94@gmail.com

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, газообразные соли кислородсодержащих кислот, молибдаты олова

Работа является продолжением систематических исследований термической устойчивости, термодинамических свойств и структур газообразных солей кислородсодержащих кислот. К настоящему времени известно о существовании газообразных солей SnPO_2 , SnPO_3 , SnMoO_4 , Sn_2MoO_5 , SnWO_4 , SnW_2O_7 . Данных о термодинамических свойствах Sn_2MoO_5 и SnMo_2O_7 в литературе нет, величина стандартной энтальпии образования SnMoO_4 лишь оценена.

Исследование выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для исследования процессов испарения труднолетучих веществ. Испарение смеси оксидов SnO_2 и MoO_3 осуществлялось из одиночной однотемпературной молибденовой камеры, нагреваемой печью сопротивления. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой. Для расшифровки масс-спектров пара над изученной системой измерялись энергии появления ионов с использованием серебра в качестве стандарта.

В масс-спектре пара в температурном интервале 1200 – 1350 К фиксировались пики ионов SnO^+ , Sn_2O_2^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ , Mo_2O_6^+ , Mo_3O_9^+ , SnMoO_4^+ , $\text{Sn}_2\text{MoO}_5^+$, $\text{SnMo}_2\text{O}_7^+$. Измерение величин энергий появления ионов и сопоставление их с энергиями ионизации соответствующих молекул свидетельствуют об их молекулярном происхождении.

Парциальные давления молекулярных форм пара определяли по методу сравнения ионных токов с использованием серебра, рекомендованного IUPAC в качестве внутреннего стандарта давления. Полученные значения позволили определить величины констант равновесия и энтальпий нижеперечисленных газофазных реакций с участием молибдатов олова.

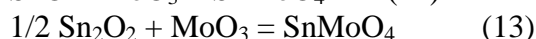
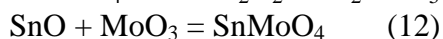
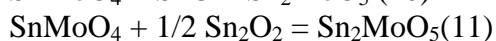
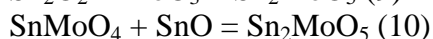
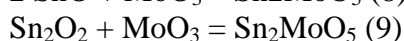
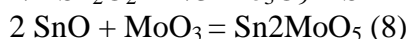
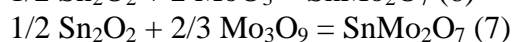
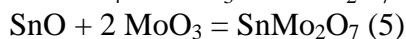
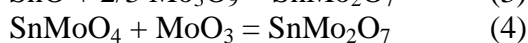
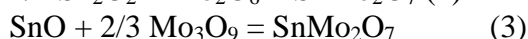
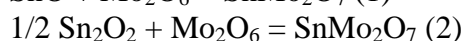
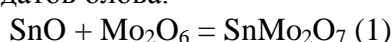


Таблица 1. Значения энтальпий реакций и энтальпий образования и атомизации газообразных солей

Уравнение реакции	$-\Delta_f H^0(298)$, кДж/моль	$-\Delta_f H^0(298)$ Sn ₂ Mo ₂ O ₇ или SnMoO ₄ , кДж/моль	$\Delta_a H^0(298)$ Sn ₂ Mo ₂ O ₇ или SnMoO ₄ , кДж/моль
$\text{SnO} + \text{Mo}_2\text{O}_6 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	314±5	1441±40	4802
$1/2 \text{Sn}_2\text{O}_2 + \text{Mo}_2\text{O}_6 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	219±7	1488±42	4849
$\text{SnO} + 2/3 \text{Mo}_3\text{O}_9 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	215±4	1461±40	4821
$\text{SnMoO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	348±7	1408±46	4769
$\text{SnO} + 2 \text{MoO}_3 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	708±16	1415±50	4775
$1/2 \text{Sn}_2\text{O}_2 + 2 \text{MoO}_3 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	614±16	1462±20	4822
$1/2 \text{Sn}_2\text{O}_2 + 2/3 \text{Mo}_3\text{O}_9 = \text{SnMo}_2\text{O}_7$	45±3	1432±29	4793
$\text{SnO} + \text{MoO}_3 = \text{SnMoO}_4$	354±10	696±43	2652
$1/2 \text{Sn}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3 = \text{SnMoO}_4$	187±10	670±20	2626

Для пересчета экспериментальных данных к стандартной температуре термодинамические функции оксида олова и оксидов молибдена были взяты из справочника, а для газообразных солей были вычислены методами статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор». Необходимые для этого молекулярные параметры и частоты колебаний изученных газообразных молибдатов были получены в результате квантово-химических расчетов.

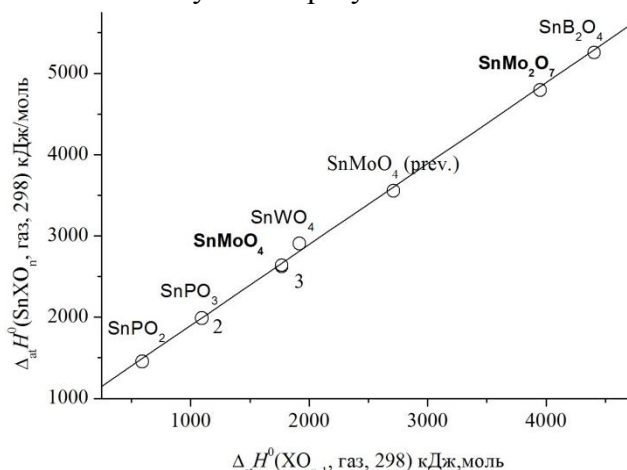


Рис. 2. Значения энтальпий реакций и энтальпий образования и атомизации газообразных солей.

Совокупность полученных нами экспериментальных результатов, квантово-химических расчетов и справочных данных позволило впервые определить стандартные энтальпии образования газообразных молибдатов олова Sn₂MoO₅ и SnMo₂O₇, а также уточнить значение энтальпии образования SnMoO₄.

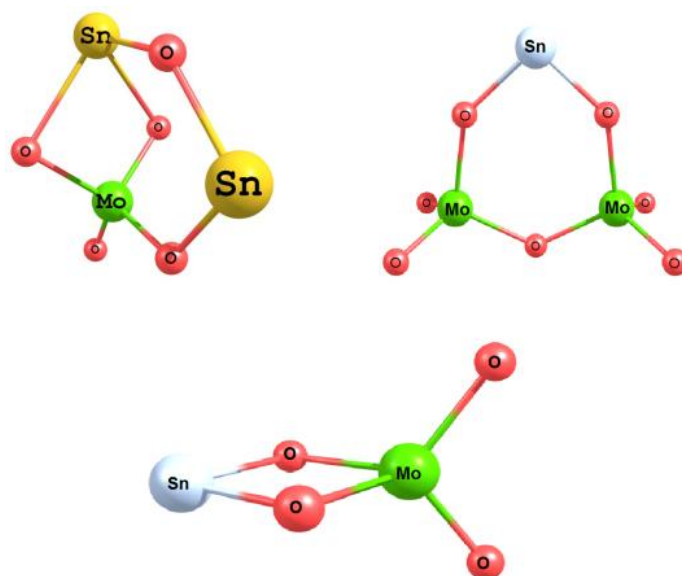


Рис. 3. Структуры молекул SnMoO_4 , Sn_2MoO_5 и SnMo_2O_7 .

Полученные энтальпии образования и атомизации газообразных солей олова позволили получить зависимость энтальпий атомизации солей от энтальпий атомизации анионообразующих оксидов. Данная зависимость позволяет оценивать энтальпии атомизации и образования других неизвестных до сих пор солей олова.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ СИСТЕМ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ И $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Емельянова К. А.

Научный руководитель: Шугуров С. М.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: noctua94@gmail.com

Ключевые слова: термодинамические свойства, стекло, расплав, экспериментальные и рассчитанные активности

Моделирование термодинамических свойств стекол и расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выполнено с использованием основных положений обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [1] по экспериментальным данным, полученным методом высокотемпературной масс-спектрометрии [2, 3].

В основе рассматриваемого подхода - выбор модельной решетки, в узлы которой помещаются условные структурные элементы расплава, которые могут занимать один или несколько ее узлов и которым приписываются характеризующие их контактные точки. Пары точек, принадлежащие разным элементам, отождествляются со связями, относительное число которых можно определить в результате расчета. Исходя из выбранной модели расплава, составляется система нелинейных уравнений вида:

$$X_{\mu}^A \sum \eta_{\mu\nu}^{AB} = Q_{\mu}^A x_A / 2,$$

где x_A есть мольная доля компонента (структурного элемента) A для данного состава, $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ - энергетический параметр, соответствующий паре контактов μ и ν

структурных элементов A и B , Q_{μ}^A – число контактов типа μ у элемента A , X_{ν}^B – вспомогательные переменные. Для каждого набора параметров система может быть решена. Далее подстановкой решения в выражения:

$$\Delta\mu_A^E = f(T, Q_{\mu}^A, X_{\mu}^A, x_i)$$

могут быть определены соответствующие значения избыточных химических потенциалов компонентов данного состава и зависимости $\Delta\mu_A^E(x_i)$ от состава. Подгонкой $\Delta\mu_A^E(x_i)$ под экспериментальные зависимости можно найти переменные X_{μ}^A и соответствующие оптимизированные энергетические параметры $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ для определения относительного числа связей различного типа в стеклах и расплавах исследуемых систем, равные величине $2 X_{\mu}^A X_{\nu}^B \eta_{\mu\nu}^{AB}$.

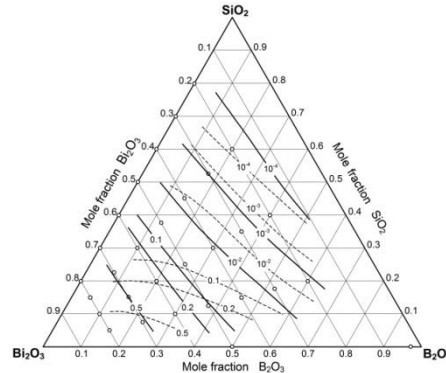


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные активности Bi_2O_3 в расплавах системы Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 .

В качестве примеров, выполненных расчетов, на рис. 1 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные активности Bi_2O_3 в расплавах системы Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 . На рис. 2 приведены рассчитанные значения относительных чисел связей, образующихся в расплавах этой системы для трех сечений с соотношением содержания B_2O_3 и SiO_2 равным 1:3, 1:1 и 3:1 молярных долей (рис.2 *a*, *2b* и *2c* соответственно).

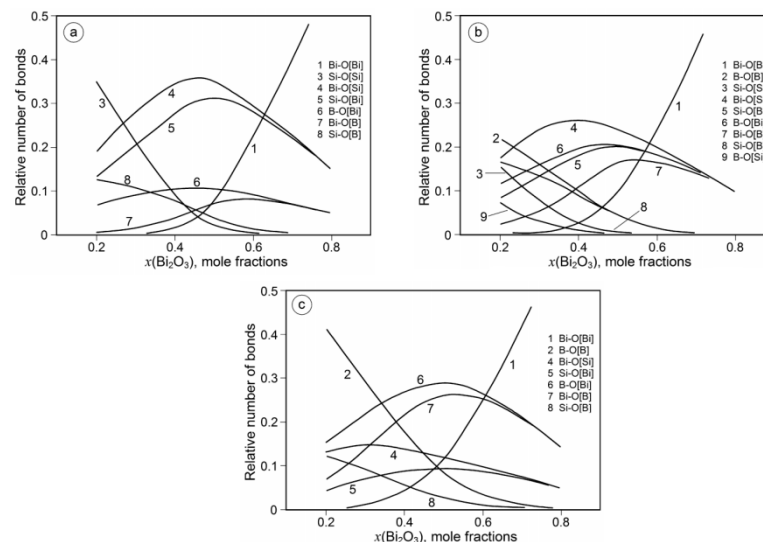


Рис.2. Рассчитанные значения относительных чисел связей, образующихся в расплавах системы Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 .

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в соответствии с проектом № 13-03-00718 а.

Литература:

1. A.L. Shilov, V.L. Stolyarova. // Russ. J. General Chem. 2010. Vol. 80. N 12. P. 2414-2424.
2. V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, A.L. Shilov, S.M. Shugurov. // Innovations in Mass Spectrometry 2013. Instrumentation Conference. Saint Petersburg. 2013. P. 54-55.
3. В.Л. Столярова, С.И. Лопатин, С.М. Шугуров, А.Л. Шилов. // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-14). Казань. 2014. Т. 2. С. 252-253.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{2,37}\text{B}_2\text{Si}_{0,37}\text{O}_{6,11}$, ЛЕГИРОВАННЫХ Eu

Ершов Д.С.

Научный руководитель: Белоусова О.Л.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: alex692004@mail.ru

Ключевые слова: синтез, боросиликаты, редкоземельные элементы

Активированные редкоземельными элементами тройные соединения на основе тугоплавких высокостабильных компонентов, являются перспективными для создания новых эффективных оксидных люминофоров. Одним из таких соединений является боросиликат стронция $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [1,2]. Кроме того, актуальной является задача получения люминофоров основных цветов на основе матриц одной системы, например, силикатных и алюминатных.

В связи с этим представляет несомненный интерес синтез сложных оксидных люминофоров на основе твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$, допированных ионами редкоземельных элементов.

Для поиска решения поставленной задачи были синтезированы образцы составов на основе твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ ($x=0,63$), допированных уEu ($y=0,001 - 0,2$), методом твердофазного синтеза и кристаллизацией из расплава. Условия синтеза составов были выбраны, исходя из условий получения базовых твердых растворов [3, 4]. Исходными реагентами служили SrCO_3 (осч 7-4), H_3BO_3 (хч) и SiO_2 (осч 14-4), Eu_2O_3 (осч). Смеси гомогенизировали измельчением в мельнице в яшмовом барабане. После предварительного обжига при 800°C и повторного измельчения из полученных порошков были спрессованы образцы при давлении прессования 10 МПа в виде таблеток, которые далее подвергались многоступенчатому обжигу с промежуточными перетираниями. Интервал температур синтеза составил $1000-1200^\circ\text{C}$, время обжига от 40 до 96ч. Термообработку проводили в печах КО-14 с карбид-кремниевыми нагревателями и в камерной электропечи ТК.5,6.1800.ДМ, на воздухе в Pt тиглях. На каждой стадии синтеза образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометрах StoeStadiP, Rigaku, излучение $\text{CuK}\alpha$.

По результатам РФА было установлено, что введение ионов европия в состав синтезируемых образцов не оказывает заметного модифицирующего влияния на скорость и полноту образования самих матриц твердых растворов. Так, например, в составе $\text{Sr}_{2,37}\text{B}_2\text{Si}_{0,37}\text{O}_{6,11}$: 0,1Eu при температуре 1000°C (40ч) только начинает образовываться фаза твердого раствора в присутствии значительного количества конкурентных фаз, в т.ч. боратов Eu.

Кроме того, были синтезированы образцы состава $Sr_{3-x}B_2Si_{1-x}O_{8-3x}:yEu$, yNa , где $x=0,63$, $y=0,01$. Na^+ вводили для компенсации заряда, т.к. данный фактор для неравного замещения ионов имеет важное значение для повышения в дальнейшем интенсивности люминесценции люминофоров, легированных ионами РЗЭ [2].

Список литература:

1. Israfil Şabikoğlu .Synthesis of Eu and Dy doped $Sr_3B_2SiO_8$ using solid state reaction and investigation of radio and photoluminescence properties of these materials// Journal of Alloys and Compounds. 2013. V. 556. P.135–138
2. Jianfeng Sun, Wenlin Zhang, Dezhong Shen, and Jiayue Sun.Intense Red Light Emission of Eu^{3+} -Doped $Sr_3B_2SiO_8$ for White Light-Emitting Diodes//Journal of The Electrochemical Society. 2012. V.159. N. 4. P. 107-114.
3. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S.,Krivovichev S.V,Belousova O.L., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $Sr_3B_2SiO_8$ borosilicate// J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. P. 2352–2357.
4. Белоусова О. Л., Кржижановская М. Г., Бубнова Р. С., Уголков В. Л.Твердые растворы ряда $Sr_{3-x}B_2Si_{1-x}O_{8-3x}$ в тройной системе $SrO-B_2O_3-SiO_2$ //Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 910 - 915.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ

Жидкова Т. В.

Научный руководитель: Данилович Д.П.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013, Санкт-Петербург Московский проспект, д. 26

E-mail: asid-92@mail.ru

Ключевые слова: карбид циркония, синтез, золь-гель метод

При создании ультравысокотемпературной керамики (УВТК, УНТС), способной работать при температурах свыше $3000^\circ C$, активно используются карбиды и бориды циркония и гафния – HfC , ZrC , HfB_2 , ZrB_2 – и материалы на их основе.

Эксплуатационные и теплофизические свойства карбида циркония, как фазы внедрения с широкой областью гомогенности, существенно зависят от соотношения $Zr:C$ а также от примесей кислорода и азота, способных замещать углерод в решетке карбида. Согласно диаграмме состояния $Zr-C$ [1] область гомогенности ZrC находится в диапазоне от 37,5 до 50 ат. % углерода, что отвечает формулам $ZrC_{0,62}$ и $ZrC_{1,0}$ соответственно. По литературным данным [2] состав конгруэнтно плавящегося карбида находится в диапазоне 45,0-46,5 ат. % углерода. Температура плавления конгруэнтно плавящегося карбида, измеренная с использованием различных методик, находятся в диапазоне 3400-3810 К [2].

Настоящая работа посвящена получению субмикронных порошков карбида циркония заданной стехиометрии с минимальным содержанием связанного кислорода. На основе полученных порошков планируется спекание плотных керамик для определения таких теплофизических характеристик, как температура плавления и теплопроводность.

В качестве исходных компонентов были взяты тетрагидрат сульфата циркония $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ квалификации «хч» как источник циркония и негранулированная углеродная сажа марки П-803 как источник углерода. Выбранную соль растворяли в дистиллированной воде. Затем в раствор при постоянном перемешивании добавляли сажу

и изопропиловый спирт. Изопропиловый спирт служил в качестве пеногасителя, для улучшения смачиваемости сажи. Постепенным добавлением 25% раствора аммиака в суспензию до значений pH ~10,5 (согласно [3]) осаждали гидроксид циркония на поверхности сажи. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до полного вымывания из него сульфат-иона. Отсутствие сульфат-иона определялось по качественной реакции с растворимыми солями бария. Промытый осадок высушивался при температуре 120 °С. Синтез карбида циркония проводился в вакуумной печи в диапазоне температур 1000-1600 °С. Полученный порошок был охарактеризован методами растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, рентгенофазового анализа, лазерной гранулометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-38-50923.

Список литературы:

1. Benovsky, F. Contribution to the systems zirconium-carbon and hafnium-carbon /F. Benovsky, E. Rudy // Planseeber. Pulvermetall. – 1960. – Vol. 8, № 2. – P. 66–71.
2. Guillermet, A. F. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system / A. F. Guillermet // J. Alloys Compd. – 1995. – Vol. 217, № 1. – P. 69–89.
3. Srinivasan, R. Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia /R. Srinivasan, B. H. Davis // Catal. Lett.– 1992. – Vol. 14, № 2. – P. 165–170.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ НОВОГО 8-(4,5- ДИФЕНИЛОКСАЗОЛ)-ЗАМЕЩЕННОГО СПИРОБЕНЗОПИРАНА

Жуков О. А.

Научный руководитель: Чернышев А. В.

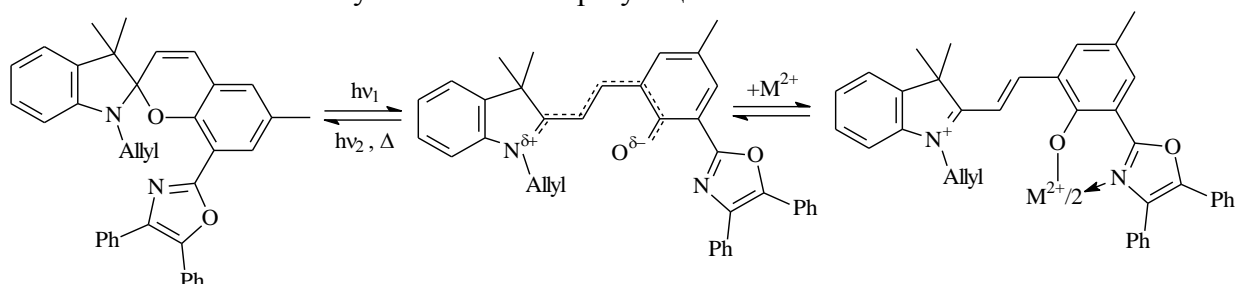
НИИ Физической и органической химии, ул. Стачки, 194/2, г. Ростов-на-Дону, 344090

E-mail: LordDanseny@gmail.com

Ключевые слова: синтез, спиропиран, спектральные, комплексообразование

Создание систем, способных обратимо изменять свои свойства под воздействием внешних факторов, представляют собой активно развивающуюся область химии. Одним из примеров таких систем являются фотохромные спиропираны. Эти соединения существуют в виде двух изомеров, спектрально отличающихся друг от друга, переход между которыми осуществляется с помощью света.

Открытая форма, имеющая частично отрицательно заряженный атом кислорода, способна выступать в качестве монодентатного лиганда в реакциях комплексообразования с электрон-акцепторами. При этом образующиеся комплексы характеризуются высокими значениями коэффициентов экстинкции в видимой области. Благодаря достаточной простоте синтеза, возможно повысить дентатность спиропирана как лиганда и соответственно повысить устойчивость образующихся комплексов.



Нами был получен и изучен новый 6-метил-спироиндолин-бензопиран, имеющий дифенилоксазольный заместитель в 8-положении пирановой части.

Было установлено, что в ацетоне спиропиран полностью находится в закрытой форме, чему свидетельствует отсутствие полосы в видимой области, характерной для мероцианиновой формы. Облучая раствор УФ-светом при комнатной температуре, наблюдается появление широкой полосы в видимой области спектра с максимумом на 632 нм вследствие накопления продукта фотоизомеризации.

Добавление к бесцветному раствору спиробензопирана перхлоратов меди, кобальта, никеля и цинка приводит к окрашиванию в результате реакции комплексообразования. Получающиеся комплексы отличаются в зависимости от природы металла положением максимума длинноволновой полосы. Состав и устойчивость комплексов были определены спектрофотометрическим методом. Устойчивость комплексов уменьшается в следующем ряду: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$. При этом цинк со спиропираном образует только комплексы состава 1:1, в то время как остальные три металла также образуют *бис*-комплексы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках ГЗ по проекту № 1895.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО УРАНИЛ-ХРОМАТА ЛИТИЯ

Задоя А. И.

Научный руководитель: Сийдра О.И.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034
E-mail: izanastasia@gmail.com

Ключевые слова: синтез, кристаллохимия, уранил-хромат

Щелочные металлы используются на различных этапах ядерного топливного цикла и являются существенной составляющей ОЯТ. Соединения уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$ с группами $T^{6+}\text{O}_4$ ($T = \text{S}, \text{Cr}, \text{Se}, \text{Mo}$) демонстрируют богатое структурное разнообразие.

Новое соединение $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5][(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]$ (**1**) было синтезировано методом выпаривания из водного раствора и кристаллизуется в моноклинной сингонии, $P2_1/n$, $a = 10.105(8)\text{\AA}$, $b = 10.952(8)\text{\AA}$, $c = 11.725(8)\text{\AA}$, $\beta = 101.78(1)^\circ$, $V = 1270.43(16)\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{расч}} = 3.115 \text{ g/cm}^{-3}$, $R_1 = 0.024$. Монокристалльный эксперимент проводился на дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный плоским CCD детектором, при 100 К.

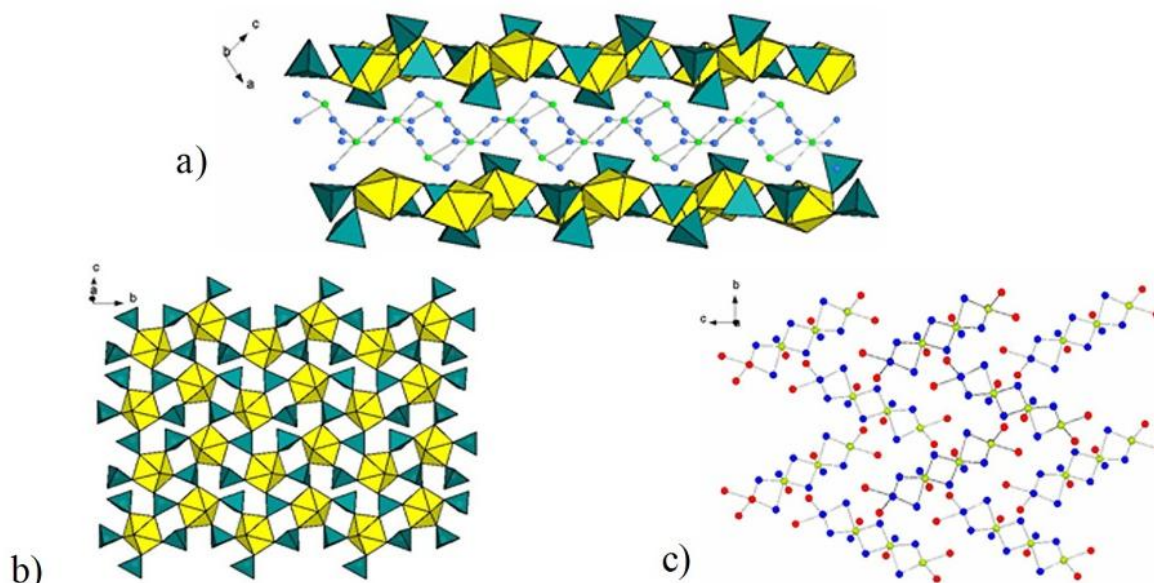


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры **1** (a); слой $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)]^{2-}$ (b); литиевые островные комплексы, заполняющие межслоевое пространство (c). Желтым цветом обозначены пентагональные дипирамиды уранила, бирюзовым – тетраэдры хрома. Атомы лития изображены зеленым цветом, синим- молекулы воды, красным – атомы кислорода.

Структура соединения **1** имеет слоистый мотив. Пентагональные дипирамиды UO_7 объединяются через общие атомы кислорода с тетраэдрами CrO_4 в слои $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)]^{2-}$ (рис.1b). Кристаллическая структура **1** организована по принципу «гость-хозяин» и состоит из комплексов $[\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]^{2-}$ (рис.1a). Островные комплексы с литием располагаются между слоями $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2]^{2-}$. В структуре присутствует две симметрично-независимые позиции лития, которые координируются либо пятью, либо шестью лигандами. Атом Li(1) координируется одним атомом кислорода и пятью молекулами воды с образованием искаженной тетрагональной дипирамиды. Атом Li(2) координирован двумя атомами кислорода и тремя молекулами воды. Длины связей Li-O_w варьируют от 1.987 до 2.476 Å. В докладе проводится сравнение с другими уранильными соединениями, имеющими слои со схожей топологией.

Работа выполнена в соавторстве с Назарчуком Е.В.

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Заикина Л.С.

Научный руководитель: Тюрнина Н.Г.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: zai-lida@yandex.ru

Ключевые слова: ионный обмен, коэффициенты диффузии, силикатные стекла

Наличие достоверных термодинамических характеристик той или иной оксидной системы позволяет определить возможность и направления реакций стеклообразования, устойчивость образовавшихся продуктов исследуемых систем, рассчитать тепловые балансы процессов стекловарения, оптимально выбрать режимы выработки стекла, т.е. концентрации исходных веществ и температуру.

Диффузионные процессы лежат в основе многих физико-химических свойств стекол и стеклообразующих расплавов. Кинетика гетерофазных реакций, процессов фазовой дифференциации, ионообменные свойства, удельная электропроводность и числа переноса, вязкость и ряд других свойств определяются в конечном итоге подвижностью катионов или анионных группировок. Ионный обмен используют для изменения свойств стекол, для упрочнения стекол за счет создания напряжений сжатия на его поверхности. Для большинства промышленных стекол, упрочнение ионным обменом основано на замене в стекле ионов натрия на ионы калия из солевого расплава. Это экономически выгодно, и, кроме того, пара натрий-калий имеет высокий коэффициент взаимодиффузии [1].

В последнее время широкое распространение в мире получили модельные расчеты свойств многокомпонентных стекол. В большинстве моделей, разработанных в последние 10 – 15 лет в России, Германии, Франции, Голландии, США, Японии и Китае, термодинамические потенциалы расплавов и стекол являются ключевыми входными параметрами. Поэтому наличие надежной информации о термодинамике возможно более широкого круга систем определяет достоверность модельных расчетов свойств многокомпонентных стекол и корректностью выбора оптимальных режимов их варки в промышленных масштабах.

Непосредственное определение активностей и термодинамических коэффициентов активности смешанных расплавов "классическими" методами - ЭДС и калориметрии связано с большими трудностями, поэтому нами был использован косвенный метод определения термодинамических величин, основанный на изучении ионообменного равновесия в системе "стекло - расплавленная соль" и положениях модели регулярных растворов.

Целью работы является установление ионообменного равновесия «стекло - расплавленная соль», с целью определения различных термодинамических характеристик как самого процесса обмена, так и собственно твердой фазы.

Для решения поставленных задач, связанных с получением термодинамических характеристик ионного обмена в работе было использовано модельное стекло состава $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$, мол. % (далее NaCaSi), предварительно синтезированное в силитовой печи, при температуре 1500°C в течении 2 часов, и отожженное в муфельной печи при температуре 650°C . В качестве исходных материалов для варки стекла использовался карбонат кальция (CaCO_3) марки "Ч" и натрия (Na_2CO_3) марки "Ч", а также диоксид кремния (SiO_2) марки "Ч".

Для изучения кинетики и термодинамики ионного обмена в работе проводились две серии экспериментов: первая – для определения концентрационного профиля калия и натрия, и для расчета коэффициента взаимодиффузии, характеризующего обмен $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$; целью второй серии экспериментов было установление ионообменного равновесия «стекло - расплавленная соль», построение изотермы обмена – зависимость концентрации калия, перешедшего в модельное стекло, от концентрации калия в солевом расплаве, и определение термодинамических характеристик ионообменного процесса. В первой серии экспериментов был проведен свободный ионный обмен образцов модельного стекла, заранее нарезанного в форме параллелепипедов, отшлифованного и отполированного, при температуре $350, 400, 450^\circ\text{C}$ в расплаве чистого нитрата калия (KNO_3). Продолжительность изотермической обработки составляла от 29 часов до 7 суток. Во второй серии экспериментов был проведен ионный обмен калий-натрий в расплавах смеси нитратов калия и натрия с различным содержанием KNO_3 . Ионному обмену подвергался порошок модельного стекла, заранее измельченный до размера менее 63 мкм . Температура ионного обмена составляла также $350, 400, 450^\circ\text{C}$, длительность обработки от 2 до 96 часов. Концентрационные профили K и Na в диффузионной зоне после ионообменной обработки натриевосиликатного стекла в KNO_3 были получены с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Camebax. Химический анализ порошков стекла

после ионного обмена был проведен методом пламенной фотометрии.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории физической химии стекла Куриленко Л.Н. за проведение химического анализа полученных образцов.

Список литературы

1. Дж. Шелби. Структура, свойства и технология стекла. Издательство «МИР». Москва. 2006 г. 288 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЛУРИТНО-МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ

Замятин О.А.

Научный руководитель: М.Ф.Чурбанов

Государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603950, г.

Нижегород, просп. Гагарина, 23

E-mail: xef7@mail.ru

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, никель, удельный коэффициент поглощения

Теллуритные стекла в последние десятилетия рассматриваются как перспективный материал для создания волоконных световодов, лазеров и усилителей на эффекте комбинационного рассеяния. С расширением области прозрачности к числу возможных объектов добавились стеклообразующие системы на основе триоксида молибдена. Однако ограниченное применение таких стекол определяется высокими оптическими потерями, вызванными присутствием различных примесей. В видимой и ближней ИК областях спектра интенсивной поглощающей способностью обладают атомы переходных элементов. В литературе для теллуритно-молибдатных стекол отсутствуют данные об удельном коэффициенте поглощения атомами никеля. Поэтому целью работы было определение спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения атомами никеля в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ в диапазоне длин волн 450 – 2800 нм.

Получение стекол выполнено из прекурсоров, способных в условиях синтеза разлагаться до бинарных оксидов. В качестве таковых были выбраны ортотеллуровая кислота, тетрагидрат гептамолибдата аммония и гексагидрат нитрата никеля. Смесь этих веществ в необходимом соотношении была растворена в дистиллированной воде, далее раствор выпарен, а твердый остаток расплавлен в муфельной печи при температуре 800°C. Стеклообразующий расплав вылит в стальную форму для отжига. Регистрация спектров поглощения образцов выполнена на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в интервале длин волн 450 – 2800 нм.

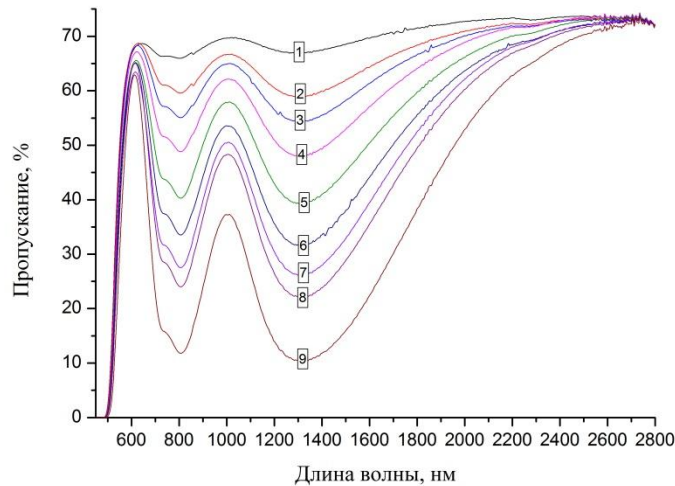


Рис. 1. Спектр пропускания стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.8}(\text{MoO}_3)_{0.2}$ толщиной 2,0 мм с содержанием Ni^{+2} (% мас.): 1 – 0.02; 2 – 0.05; 3 – 0.075; 4 – 0.10; 5 – 0.15; 6 – 0.20; 7 – 0.25; 8 – 0.30; 9 – 0.50.

Спектры поглощения никельсодержащих теллуритно-молибдатных стекол (рис. 1) в изученном спектральном диапазоне характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения при 810 и 1320 нм. Из зависимости поглощения от содержания атомов никеля в стекле рассчитан удельный коэффициент поглощения ими равный (890 ± 17) дБ/(км×ppm). Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения атомами никеля в теллуритно-молибдатном стекле, рассчитанная из данных о зависимости коэффициента поглощения на различных длинах волн для образцов с различной концентрацией Ni^{+2} , изображена на рисунке 2.

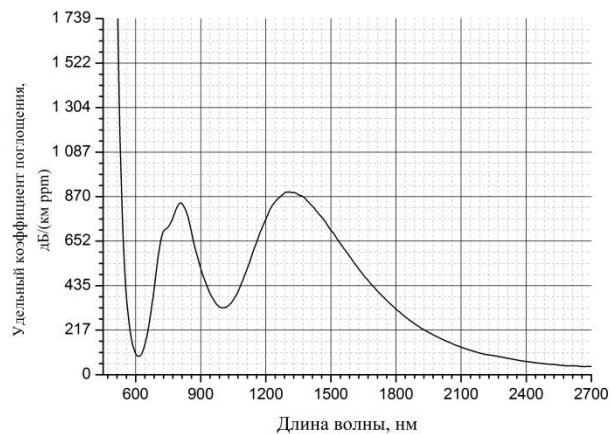


Рис. 2. Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения атомов никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ от длины волны.

На основании значения удельного коэффициента поглощения оценена верхняя граница содержания никеля в исходных веществах для изготовления стекол с заданным уровнем прозрачности. Так, для достижения оптических потерь в теллуритно-молибдатных стеклах и световодах, изготовленных на их основе, меньше 100 дБ/км в спектральном диапазоне от 600 до 2800 нм, содержание никеля в них не должно превышать 1×10^{-5} %(мас.). Исходя из этого атомы никеля следует отнести к числу сильно

поглощающих примесей и его содержание необходимо тщательно контролировать при получении материалов волоконной оптики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31169 мол_а.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Затюпо А. А.

Научный руководитель: Башкиров Л. А.

Белорусский государственный технологический университет, 220050, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

E-mail: zatsiupa@mail.ru

Ключевые слова: феррит висмута, твердый раствор, синтез, кристаллическая структура, свойства

Феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является важным функциональным материалом, т.к. может применяться в качестве полупроводникового химического сенсора газов, катализатора окисления аммиака в NO в промышленном производстве азотной кислоты [1, 2], способного заменить дорогостоящие и дефицитные катализаторы. Недавно было обнаружено, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ может проявлять свойства мультиферроика. Это и обуславливает постоянное увеличение работ, посвященных исследованию каталитических и магнитных свойств феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и твердых растворов на его основе. Феррит $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \sim 264$ К, которая несколько ниже T_N одного из самых перспективных в настоящее время сегнетомагнетиков (мультиферроиков) BiFeO_3 , в котором при комнатной температуре одновременно наблюдается магнитное и электрическое упорядочение спинов и электрических диполей. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о свойствах твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в которых проводилось бы частичное замещение ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами $3d$ -металлов, хотя проведенные подобные замещения в BiFeO_3 показали их перспективность при создании новых функциональных материалов [3].

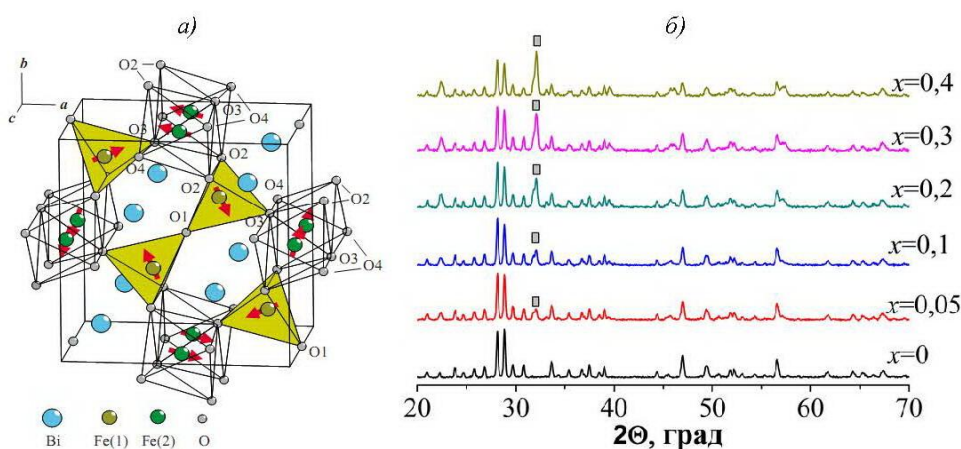


Рис. 1. Структура ячейки $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Стрелочками показано направление магнитного момента в антиферромагнитном состоянии (а) [4]. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (\square – BiFeO_3) (б)

Синтез поликристаллических образцов ферритов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) осуществлен методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 на воздухе при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел $350\text{--}900\text{ см}^{-1}$ записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Полученный в работе феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имел орторомбическую структуру (пр. гр. *Pbam*) муллита с параметрами кристаллической решетки $a = 7.9595\text{ \AA}$, $b = 8.4297\text{ \AA}$, $c = 5.9912\text{ \AA}$, $V = 401.987\text{ \AA}^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 7.9500\text{ \AA}$, $b = 8.4280\text{ \AA}$, $c = 6.0050\text{ \AA}$, $V = 402.35\text{ \AA}^3$). Структура $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состоит из октаэдров FeO_6 , расположенных параллельно оси c , связанных с двойными тетраэдрами Fe_2O_7 . В структуре $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеется два различных положения ионов железа Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+}(1)$ – занимает тетраэдрическую позицию, а $\text{Fe}^{3+}(2)$ – октаэдрическую позицию (рис.1а). В результате, содержащая различные магнитные ионы железа $\text{Fe}^{3+}(1)$ и $\text{Fe}^{3+}(2)$ кристаллическая решетка способствует возникновению новых свойств. Кроме того, свойства материала могут зависеть также от распределения ионов Bi^{3+} между двумя неэквивалентными участками в структуре типа муллита [4].

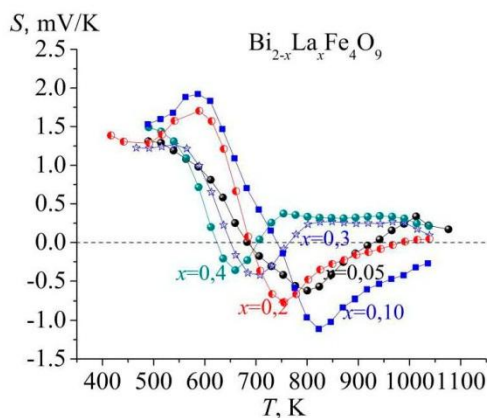


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$

Результаты исследования показали, что замещение от 5 до 40 мол.% ионов висмута Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами лантана La^{3+} приводит к образованию соответствующих твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$. Однако, по данным рентгенофазового анализа, по мере увеличения степени замещения ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} увеличивается и количество примесной фазы BiFeO_3 (рис.1б). На образование твердых растворов указывают не только результаты рентгенофазового анализа (изменение параметров a , b , c , c/a и V для кристаллической решетки орторомбически искаженного перовскита), но и данные ИК-спектроскопии. При замещении ионов Bi^{3+} в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ионами La^{3+} происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей Fe-O , особенно в октаэдрах FeO_6 , и уменьшением углов O-Fe-O . При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Результаты исследования температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС (S) показывают, что в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$ зависимость $S=f(T)$ имеет S-образный вид, и по мере увеличения температуры коэффициент термо-ЭДС меняет знак с

положительного на отрицательный, что указывает на смену типа электропроводности с полупроводникового ($S > 0$) на электронный ($S < 0$).

Анализ температурной зависимости удельной намагниченности показал, что $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является антиферромагнетиком, температура Нееля T_N которого равна 258 К, а при введении ионов La^{3+} в кристаллическую структуру $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит смещение T_N в низкотемпературную область, и для $\text{Bi}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_4\text{O}_9$ она равна 246 К, а для $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ $T_N = 243$ К. Исследованы полевые зависимости намагниченности для полученных твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при 300 К и 5 К, а также проведен расчет величины эффективного магнитного момента ионов железа. Полученные данные указывают на наличие в данных образцах отрицательного обменного взаимодействия, приводящего к антиферромагнитному расположению магнитных моментов двух подрешеток (октаэдрических и тетраэдрических), в которых расположены ионы Fe^{3+} .

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Список литературы:

1. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals/ Zhang Q., Gong W., Wang J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 25241–25246.
2. Zatsiupa A.A. Magnetization, Magnetic Susceptibility, and Effective Magnetic Moment of the Fe^{3+} Ions in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ /A.A. Zatsiupa, L.A. Bashkirov, I.O. Troyanchuk et al. // Inorganic materials. 2013. V. 49, № 6. P.616–620.
3. Catalan G., Scott J.F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / Catalan G., Scott J.F. // Adv. Mater. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
4. Phonon and magnon scattering of antiferromagnetic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ / Iliev M.N., Litvinchuk A.P., Hadjiev V.G. et al.// Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P.024302-1–024302-8.

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Зенкова Е.И.

Научный руководитель: Постнов А. Ю.

СПбГТИ (ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

E-mail: moon_werewolf@list.ru

Ключевые слова: окисление водорода, никельсодержащий катализатор

В практике разработки и производства носителей и катализаторов несомненное признание получил технологический прием диспергирования исходного сырья. В условиях механохимического воздействия, в зависимости от его условий сопровождающегося разрывом химических связей, образованием радикалов, локальными перегревами, вплоть до плазмopodobного состояния и др., можно осуществлять полиморфные превращения, а также реакции разложения и синтеза. Механохимические процессы успешно применяют для получения нанопорошков с размером частиц от 200 до 5-10 нм[13]. Поэтому, несомненный интерес представляет исследование процессов, протекающих при диспергировании основного карбоната никеля как при приготовлении алюмооксидной композиции с использованием механохимической активации, так и при его термообработке в различных режимах.

В качестве прекурсоров каталитически активного компонента использовали нитрат никеля, основной карбонат никеля и продукт термообработки основного карбоната никеля, которые вводили на стадии приготовления исходной суспензии. Термообработку основного карбоната никеля проводили в неподвижном и кипящем слое в интервале температур 300-400°C.

Для изготовления оксидных носителей использовали оксид алюминия (Al_2O_3 из псевдобемита, 8,5 часов шарового помола и $\gamma-Al_2O_3$, 18 часов шарового помола), нитраты церия и бария. Введение соединений бария и церия обусловлено их способностью к стабилизации металлического никеля в высокодисперсном состоянии и нейтрализации кислотных центров, способствующих коксообразованию на поверхности катализатора.

Оксидные композиции готовили следующим образом: в одном аппарате смешивали раствор 25% аммиака и дистиллированную воду, а в другом - церий азотнокислый, барий азотнокислый и концентрированную азотную кислоту, включали мешалки и смеси перемешивали. После этого приготовленные растворы сливали в третий аппарат, включали мешалку и через люки аппарата подавали в заданном соотношении: предварительно тонкодиспергированные моногидрооксид алюминия, γ -оксид алюминия. Смесь перемешивали в аппарате в течение 1 часа. Затем смесь подавали в шаровую мельницу для проведения механохимического синтеза с добавкой небольшого количества фосфорной кислоты, дополнительного измельчения и получения стабильной нерасслаивающейся суспензии. Время перемешивания 12 часов, при этом pH суспензии составляло 7,35. Суспензию подсушивали при температуре 70-80°C в течение 6 часов. Затем загружали полученную массу в формовочные пластины с отверстиями диаметром 3 мм и высотой 5 мм. Сушку формованных гранул проводили при температуре 70°C в течение 1 часа. Отвёрждённые гранулы прокаливали в интервале температур от 100 до 1000°C с изотермической выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. Далее гранулы пропитывали раствором нитрата никеля и термообработывали при температуре 1000°C. Количество введённого раствора нитрата никеля обеспечивало концентрацию NiO, равную 10%(масс.). При использовании основного карбоната никеля, прекурсор в необходимом количестве вводили непосредственно в суспензию на стадии механохимического синтеза. Свойства прокаленных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные показатели оксидных композитов

Образец	Состав, %(масс.)	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$P, МПа$
1	$Al_2O_3-92,5, CeO_2-7,5$	71	0,25	10
2	$(Al_2O_3-92,5+CeO_2-7,5)-97, BaO-3$	68	0,22	12,5
2Н	$((Al_2O_3-92,5+CeO_2-7,5)-97, +BaO-3)-90, NiO-10$ (из нитрата никеля)	83	0,27	11,8
2К	$((Al_2O_3-92,5+CeO_2-7,5)-97, +BaO-3)-90 NiO-10$ (из основного карбоната никеля)	98	0,49	12,6

Высокая дисперсность основного карбоната никеля предопределяет возможность получения оксида никеля (II) или различных продуктов неполного термолитического разложения основного карбоната никеля также в высокодисперсном виде, что при стабилизации частиц данной фракции в составе готового катализатора должно способствовать увеличению активности последнего. Особый интерес может представлять корреляция между перераспределением дефектов кристаллической структуры в никельсодержащем прекурсор и локализацией активных центров в готовом катализаторе. Установление данной зависимости возможно как при помощи различных типов анализа непосредственно каталитической композиции, так и по результатам тестирования катализаторов в модельном процессе конверсии. В качестве способа воздействия на никельсодержащий прекурсор нами была выбрана его предварительная термообработка в диапазоне температур, при которых происходит основная потеря массы основного карбоната никеля. Следует отметить, что неполная прокалка может также являться методом варьирования пористой структуры катализатора за счет той или иной доли остаточного газовыделения при конечной термообработке композиции.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДАПТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Ибрагимова С. А.

Научный руководитель: Гладышев П. П.

Международный университет природы, общества и человека, 141982, г. Дубна,
ул. Университетская 19/1

E-mail: sagila2@mail.ru

Ключевые слова: ковалентная иммобилизация, адаптивная оптическая система, активный камуфляж

Адаптивные оптические системы изменяют свой цвет под воздействием различных факторов и используются при создании активного камуфляжа, который обеспечивает эффективную маскировку в меняющихся условиях окружающей среды. Кроме того, адаптивные оптические системы могут использоваться для создания многоцветных рисунков (изображений), в частности, в дисплеях для рекламных щитов. Современные дисплеи чаще всего функционируют путем излучения пикселей. Такие дисплеи работают при малой освещенности от внешних источников света. При сильном внешнем освещении отраженный свет ухудшает изображение и появляются блики. Это мешает комфортному считыванию информации. Поэтому в этих условиях целесообразно использовать адаптивные оптические системы работающие на принципе отражения.

В качестве материалов, обратимо изменяющих свой цвет чаще всего используют электрохромные, термохромные материалы. В работе предлагается новый подход изменения цвета системы основанный на использовании в качестве адаптивного оптического материала иммобилизованных комплексообразователей. При этом управление цветом материала осуществляется на химическом или электрохимическом уровне. Адаптивные оптические системы с использованием иммобилизованных на матрицах комплексообразователей функционируют на принципе отражения и обеспечивают изображение, соответствующее обычному восприятию окружающего мира глазами и лишены выше изложенного недостатка многих дисплеев.

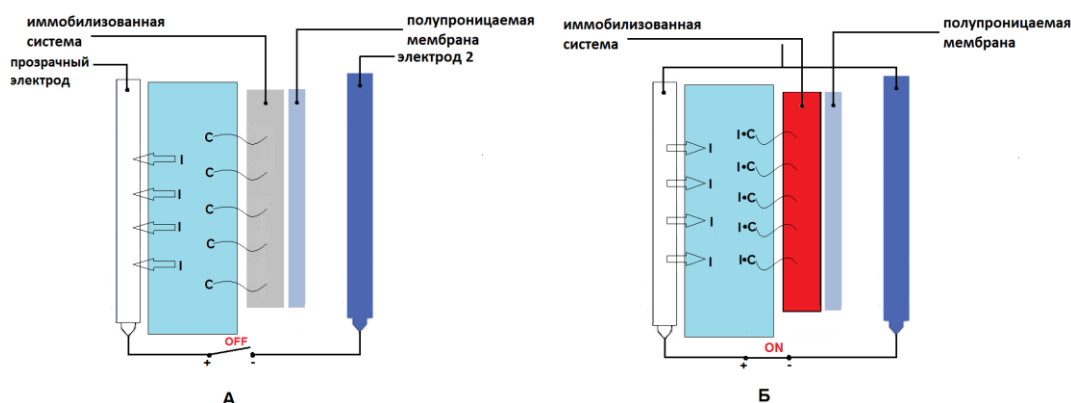


Рис.1. Управление цветом адаптивной оптической системы с использованием электрохимических процессов: А — при отсутствии разности потенциалов; Б — при определенной разности потенциалов; I — комплексообразующие ионы; С — бесцветный иммобилизованный комплексообразователь; I•С — окрашенный комплекс

С целью закрепления права на интеллектуальную собственность на новый принцип реализации адаптивных оптических систем подана заявка на полезную модель [1]. Изменение окраски системы функционирующей на принципе отражения происходит либо

под действием управляемого электрохимического потенциала электрода вблизи поверхности адаптивного оптического материала с использованием внешнего источника электрического тока (рис.1), либо путем прокачивания через проточную микрофлюидную систему раствора определенного химического состава, заранее приготовленного в отдельных устройствах (рис.2). Для уменьшения интенсивности инфракрасного излучения от поверхности камуфляжа и поддержания температуры закамуфлированного объекта или субъекта на уровне окружающей среды в дневное и/или ночное время суток через проточную капиллярную микрофлюидную систему прокачивают раствор определенной температуры.

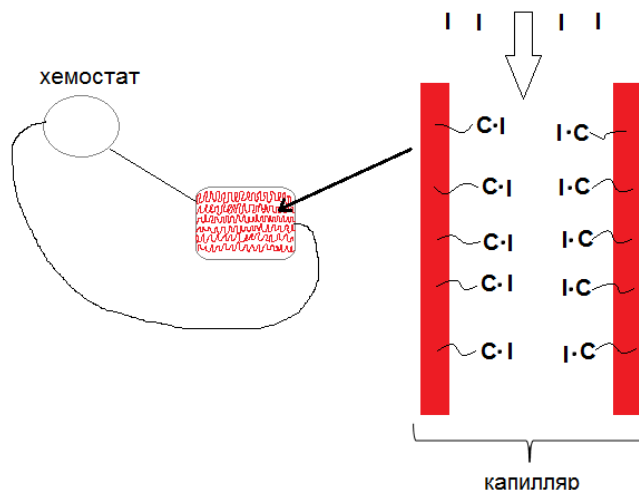


Рис. 2. Схема микрофлюидной системы с внешним хеостатом. I — комплексообразующие ионы; I·C — окрашенный комплекс.

В работе предлагается использовать в качестве адаптивных оптических систем комплексообразователей ионов, широко применяемых в цветных индикаторах pH и ионов металлов. В аналитической химии такие индикаторы ионов известны как индикаторная бумага (ИБ), реagentная индикаторная бумага (РИБ) и кислотно-основная индикаторная бумага (КОИБ).

Ключевым моментом реализации предложенной подхода является иммобилизация определяющих цвет комплексообразующих систем на матрице, что необходимо для отсутствия миграции и вымывания данных компонентов из адаптивной оптической системе. Из распространенных методов иммобилизации наиболее подходящим для данной системы является ковалентное закрепление комплексообразователей на матрицу.

Для проектирования и прогнозирования цветовых гамм адаптивной оптической системы и ускорения работы по их созданию разработана математическую модель прогнозирования цвета многокомпонентных комплексообразующих систем от управляющей переменной. Блок-схема создаваемого программного комплекса расчета цвета набора комплексообразователей от концентрации ионов представлена на рис.3.



Рис. 3. Блок-схема создаваемого программного комплекса расчета цвета набора комплексообразователей от концентрации ионов.

Разработан макет адаптивной оптической системы и осуществлена демонстрация адаптивной оптической системы на примере иммобилизованного формазанового красителя, являющегося комплексообразователем ионов меди. Данная иммобилизованная система разработана [2,3] и любезно предоставлена нам доктором химических наук, профессором В. М. Островской (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).

Список литературы:

1. Гладышев П.П., Иванов О.Н., Крайнова Е.А., Ибрагимова С.А. Заявка на полезную модель «Адаптивная оптическая система» в Федеральный институт на получение патента (регистрационный №2014115750 от 18.04.2014).
2. В.М.Островская, О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская. Вода. Индикаторные системы. Монография. Москва. 2002.
3. Островская В.М. Реагентные индикаторные бумажные тесты (РИБ-тесты) на основе хромогенных ионообменных целлюлоз и способ их получения (Патент RU 2126963). 1999.

ЗАПОЛНЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

Иванова А. Б.

Научный руководитель: Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: stasya_0801@mail.ru

Ключевые слова: гидросиликат, нанотрубки, заполнение, применение, водные растворы

В 1991 г. были открыты углеродные нанотрубки [1]. С тех пор исследователи интересуются квазиодномерными (1 D) наноструктурами различной природы, обладающими уникальными физико-химическими свойствами и представляющие большое значение для фундаментальных исследований и практического применения.

Кроме углерода способностью образовывать нанотрубки обладают многие неорганические соединения со слоистой структурой. На сегодняшний день синтезировано большое количество неорганических нанотрубок сульфидов, оксидов, гидроксидов металлов. Мы рассмотрим синтетические гидросиликатные нанотрубки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Эти нанотрубки могут быть получены из таких доступных веществ, как оксиды магния и кремния. Применяя гидротермальный метод синтеза можно получить нанотрубки с практически одинаковыми диаметрами и правильной цилиндрической формы.

Одним из важных вопросов, связанных с применением нанотрубок, является возможность заполнения их внутренних пространств различными веществами. Особый интерес представляет изучение влияния химического состава нанотрубок на физико-химические свойства жидкости внутри нанотрубок («наножидкость»), формирование в ней новых химических соединений, перераспределение компонентов между объемной жидкой фазой и наножидкостью. С этой точки зрения, интересными объектами являются синтетические гидросиликатные нанотрубки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, являющиеся аналогом природного минерала хризотила и образующиеся путем скручивания двойных слоев в наносвитки. Это происходит за счет момента сил, образованного внутренними напряжениями, возникающими из-за несоответствия размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток структуры хризотила. Концы наносвитков открыты, что дает

возможность заполнять их внутренние каналы различными веществами. Работы по заполнению хризотила водными растворами соединений различной химической природы проводились в ИХС РАН [2].

Было проведено исследование заполнения нанотрубок гидросиликата магния водными растворами щелочных металлов (Na, K, Cs), серебра, железа, водно-спиртовых растворов при различных температурно-временных условиях и изучен характер взаимодействия трубчатой матрицы с компонентами растворов.

Таким образом, было установлено, что на взаимодействие нанотрубок с растворами оказывают влияние физико-химические свойства растворов того или иного металла, также влияние оказывает изменение физико-химических свойств растворов с увеличением температуры.

К началу настоящей работы практически отсутствуют публикации, посвященные заполнению синтетических нанотрубок водными растворами соединений меди. В свете этого в рамках настоящей работы были предприняты попытки исследования процессов заполнения синтетических гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ водными растворами хлорида и нитрата меди (II).

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что имея возможность заполнения нанотрубок веществами различной природы, мы можем рассматривать несколько областей использования нанотрубок:

- 1) в качестве нанореакторов, внутри которых могут быть осуществлены химические превращения веществ на наноуровне;
- 2) в качестве емкостей для хранения различных веществ.

В работе была использована ранее предложенная методика заполнения нанотрубок водными растворами, описанная в [2]. Температуры и продолжительность обработки нанотрубок растворами также были взяты, основываясь на предыдущих исследованиях ($t=20-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность – 1-24 ч). Помимо синтетического гидросиликата магния были проведены отдельные опыты и с природным хризотилом в тех же условиях.

На данный момент охарактеризована некоторая часть обработанных образцов. Установлено, что взаимодействие трубчатой матрицы с растворами солей меди (II) не приводит к разрушению структуры нанотрубок. При увеличении температуры и продолжительности обработки нанотрубчатой матрицы в растворе растет количество компонентов солевого раствора, локализовавшихся внутри нанотрубок.

Заполнение синтетических нанотрубок идет намного быстрее, нежели чем природного хризотила, что, скорее всего, связано, с неоднородностью структуры природных трубок и большого количества примесных фаз в природном хризотиле.

Автор благодарит м.н.с. ЛИН ИХС РАН А.В. Яковлева за помощь в исследовании образцов методом ИК-спектроскопии.

Список литературы:

1. Iijima S. Helical microtubules of grafitic carbon /S. Iijima//Nature. - 1991.-V.359, P. 56.
2. Масленникова Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH_2-OH): Автореферат дисс. на соискание уч. степени к.х.н. / Т.П. Масленникова; ИХС РАН – СПб, 2012. - 22 с.

СТРУКТУРА КАЛИЕВОБОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КР

Иванова Т.Н.

Научный руководитель: Анфилогов В. Н.

Институт минералогии УрО РАН, 456317, г. Миасс, Челябинской обл.

E-mail: koroleva@mineralogy.ru

Ключевые слова: многокомпонентные стекла, спектроскопия КР

Интерес к исследованию германатных систем связан с тем, что высокое отношение ионных радиусов иона германия и кислорода позволяет рассматривать германаты как структурные модели силикатов при высоких давлениях. Кроме того, германатные расплавы и стекла являются системами, в которых катион-стеклообразователь может изменять свое координационное число. В системах, содержащих в своем составе два стеклообразующих оксида, каждый способен формировать свои собственные анионные группировки при взаимодействии с оксидами щелочных металлов. Особенности строения этих группировок определяются "конкуренцией" катионов-стеклообразователей, которые стремятся создать вокруг себя энергетически наиболее выгодное окружение из атомов кислорода.

Целью данной работы было проведение исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния стекол состава $x\text{K}_2\text{O} \times x\text{B}_2\text{O}_3 \times (100-2x)\text{GeO}_2$, где $x = 10, 20, 30$ и 40 мол. %. Синтез стекол осуществлялся из GeO_2 , K_2CO_3 и H_3BO_3 квалификации «хч». Перед смешением реактивы подвергались прокаливанию в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 4 часов и взвешивались в необходимых пропорциях. Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом и высушивали при температуре 100°C в течение 1,5 часов в сушильном шкафу. Варку стекол проводили в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 1200°C до полного провара и осветления расплава. Затем расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. Стекла с содержанием оксида бора более 30 мол.% синтезировать в наших условиях не удалось. Система быстро кристаллизовалась на воздухе. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния стекол и кристаллических фаз использовался спектрометр iNR 320 Horiba Jobin Yvon с микроскопом Olympus BX41. Полученные КР спектры тройных борогерманатных стекол представлены на рисунке 1.

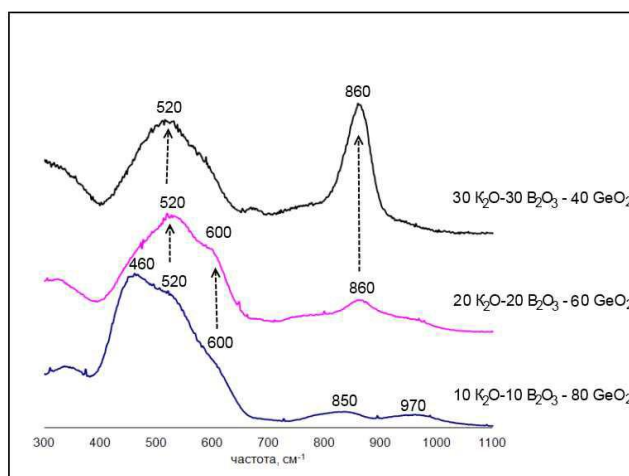


Рис. 1. Спектры КР стекол состава $x\text{K}_2\text{O} \times x\text{B}_2\text{O}_3 \times (100-2x)\text{GeO}_2$, где $x = 10, 20, 30$ и 40 мол. %.

Как видно из рисунка 1 спектр стекла состава 10мол.% $\text{K}_2\text{O} \times 10\text{мол.}\% \text{B}_2\text{O}_3 \times 80\text{мол.}\% \text{GeO}_2$ представлен двумя слабо выраженными

высокочастотными полосами с максимумами 850 и 970 см^{-1} и одной широкой среднечастотной полосой 400-650 см^{-1} . Согласно литературным данным [1] две высокочастотные полосы 860 и 970 см^{-1} являются результатом TO/LO расщепления антисимметричных валентных колебаний связей Ge-O-Ge в пределах сетки стекла. С увеличением доли оксида калия и бора в стекле на месте указанных выше высокочастотных полос появляется новая полоса 860 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается при дальнейшем добавлении K_2O и V_2O_3 . Появление полосы 860 см^{-1} и дальнейший рост ее интенсивности свидетельствуют о деполимеризации структуры непрерывной неупорядоченной сетки стекла и формировании немостиковых атомов кислорода.

Наибольший интерес представляет область средних частот, в которой лежат полосы соответствующие колебаниям как боратной так и германатной составляющих. Сопоставление положений полос КР и их относительной интенсивности в спектрах тройных калий-боро-германатных стекол в зависимости от содержания оксида германия и бора позволяет отнести слабовыраженное плечо в области 600 см^{-1} , которое наблюдается в спектре стекол содержащих 10 и 20 мол.% V_2O_3 , но отсутствует в спектре стекла состава 30мол.% K_2O ×30мол.% V_2O_3 ×40мол.% GeO_2 к колебаниям шестикоординированного атома германия. Остальные две полосы 460 и 520 см^{-1} связаны с колебаниями мостиковых связей Ge-O-Ge и В-О-В.

Проведенные исследования строения калиево-боро-германатных стекол методом спектроскопии КР показали, что при низкой концентрации оксида бора и калия происходит увеличение координационного числа атомов германия с четырех до шести, и только при дальнейшем увеличении содержания K_2O и V_2O_3 происходит деполимеризация непрерывной неупорядоченной сетки и образование немостиковых атомов кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00294-а, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-6284.2013.5).

Список литературы

1. Henderson S. and Wang Halan M. Germanium coordination and the germanate anomaly. // Eur. J. Mineral. 2002, 14, 733-744.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ НА РАЗРЕЗАХ BaVi_4O_7 - BaViVO_4 И $\text{BaVi}_8\text{O}_{13}$ - BaViVO_4 СИСТЕМЫ $\text{BaO-V}_2\text{O}_3$ - Vi_2O_3

Кабаков Н.С.¹

Научный руководитель: Волков С.Н.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
г. Санкт-Петербург

²Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

E-mail: zoom273@inbox.ru

Система $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3$ - V_2O_3 привлекает научный и практический интерес в связи с присутствием в ней нелинейно-оптических боратов, а также существованием оксидов с рекордно высокой проводимостью ионов кислорода в области низких и средних температур (суперионная проводимость) и сверхпроводящих оксидов [1]. В связи с малой изученностью соединений этой системы в области обедненной V_2O_3 , нами синтезировано по 10 образцов в разрезах BaViVO_4 - $\text{BaVi}_8\text{O}_{13}$ и BaViVO_4 - BaVi_4O_7 . Эта работа направлена на поиск новых твердых растворов, упоминаемых в работе [2], а также изучение физических свойств полученных соединений.

В каждом из указанных разрезов нами выполнен твердофазный синтез с использованием реактивов BaCO_3 , V_2O_5 (оба – ОСЧ) и H_3VO_4 (ХЧ). Предварительно реактивы были просушены в печи в течение 4 часов при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ (V_2O_5) и $800\text{ }^\circ\text{C}$ (BaCO_3), после чего шихта была растерта с использованием планетарной мельницы и вручную. Образцы были спрессованы на гидравлическом прессе под давлением ~ 10 МПа в таблетки и затем выдержаны при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в керамических тиглях в течение 56 часов ($\text{BaVVO}_4\text{--BaV}_4\text{O}_7$) и 24 часов ($\text{BaVVO}_4\text{--BaV}_8\text{O}_{13}$). Образцы системы $\text{BaVVO}_4\text{--BaV}_4\text{O}_7$ изучены методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Rigaku MiniFlex II (излучение $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ в диапазоне 2θ $5\text{--}60^\circ$ с шагом 0.02°).

Установлено, что образцы в части разреза $\text{BaVVO}_4\text{--BaV}_4\text{O}_7$, обедненной V_2O_5 , представлены фазой $\text{V}_{8.11}\text{Ba}_{0.89}\text{O}_{13.05}$ (PDF-2 #45-289). Начиная с состава $0.6\text{BaO}:0.87\text{V}_2\text{O}_5:0.14\text{V}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания V_2O_5 , основными фазами являются BaVVO_4 и $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Изменение фазового состава сопровождается изменением окраски образца. В разрезе $\text{BaVVO}_4\text{--BaV}_8\text{O}_{13}$ изменение окраски наблюдается в образцах, начиная с $0.78\text{BaO}:0.82\text{V}_2\text{O}_5:0.08\text{V}_2\text{O}_3$.

Список литературы

1. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. (2006). Журн. Неорган. Химии. 51, 1–11.
2. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д., Мыслицкий О.Е., Каргин Ю.Ф. (2006) Журн. Неорган. Химии. 51, 2078–2082.
3. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. (2007). Журн. Неорган. Химии. 2007, 52, 1426–1432.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ NdFeB В МАГНИТНЫХ ЦЕПЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН

Калязин Д.А.

Научный руководитель: С.С. Тимофеев

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: sergio121@yandex.ru

Ключевые слова: постоянный магнит, сверхпроводники, электрические машины, материалы для электротехники

Существующие магнитные цепи можно разбить на два основных типа по характеру образования и распределения магнитного потока в магнитопроводе: магнитные цепи, поток рассеяния которых мал и при определении параметров не учитывается; магнитные цепи, поток рассеяния которых необходимо учитывать.

Несимметричные магнитные цепи с переменной удельной проводимостью рассеяния наиболее характерны для синхронных машин с аксиальным потоком, которые приводят к сложному потокораспределению в магнитопроводе.

Если мы рассмотрим магнитную цепь аксиальной синхронной машины с постоянными магнитами (рис. 1), то мы может отметить, что постоянный магнит работает совместно с внешней магнитной цепью, содержащей ферромагнитный сердечник с обмоткой, отделенной от магнита воздушными зазорами. Следовательно, расчет проводимостей потоков рассеяния воздушных промежутков оказывает большое влияние на точность расчета в целом. С целью определения сходимости результатов расчета с действительными значениями индукции магнитного поля в воздушном зазоре, были проведены испытания постоянных магнитов во внешней магнитной цепи, показанные на

рисунках 2 и 3. [2, 3].

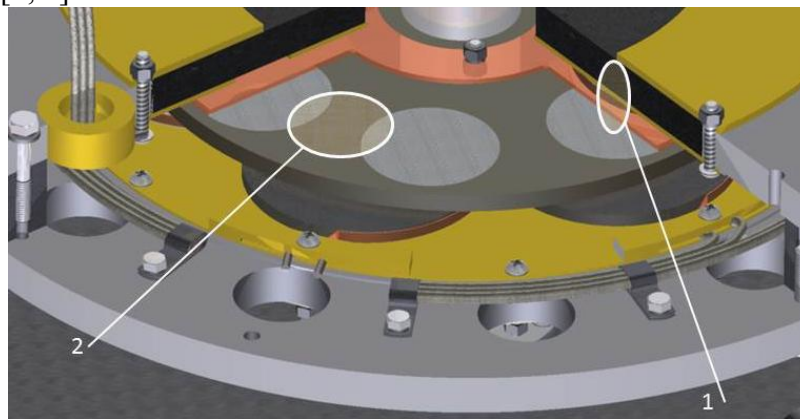


Рис. 1. Аксиальная синхронная машина с постоянными магнитами

Магнитная цепь была рассчитана таким образом, чтобы формировать в воздушном зазоре максимальное значение магнитной энергии постоянного магнита. В качестве магнитопроводов были выбраны сердечники из аморфных сплавов АМАГ 225, т.к. они обладают меньшими удельными потерями по сравнению с традиционной электротехнической сталью [3].

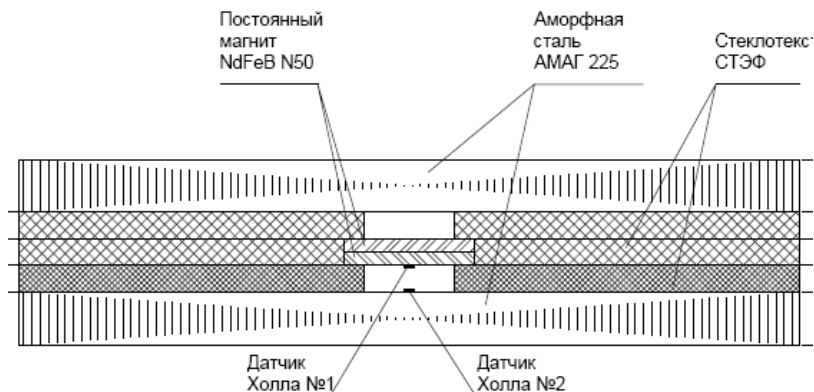


Рис. 2. Магнитная ВТСП дисковой синхронной машины.

В таблице 1 представлены данные изменения магнитной индукции по величине воздушного зазора.

Таблица 1. Индукция в воздушном зазоре.

Воздушный зазор, мм	B1, Тл В центре магнита	B2, Тл У края магнита
0	0,579	0,607
1	0,576	0,548
7	0,564	0,409
8	0,563	0,446
13	0,564	0,382
14	0,563	0,379

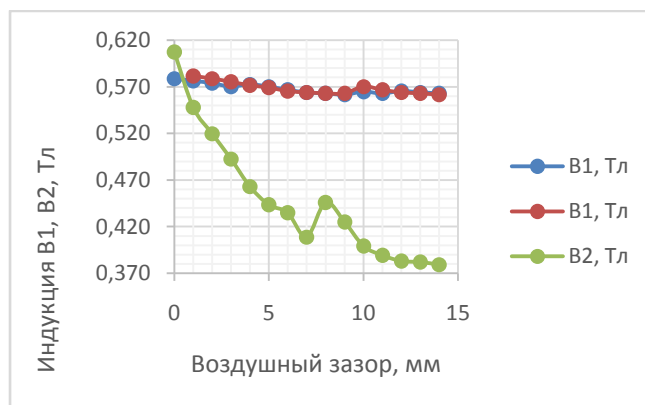


Рис. 3. График изменения магнитной индукции.

В результате можно отметить, что индукция в центре магнита на всем немагнитном зазоре практически не меняется и составляет 0,57Тл (отклонения составляют 3% в сторону снижения по мере увеличения воздушного зазора); индукция у края магнита снижается на 37%.

Энергия магнита создаваемая полезным потоком, используется на 82%, что подтверждает расчеты и является хорошим результатом для данной магнитной цепи.

Список литературы

1. Буль Б.К. Теория расчета магнитных цепей
2. Балагуров В.А., Галтеев Ф.Ф., Ларионов А.Н. Электрические машины с постоянными магнитами / М. – Л.: Энергия, 1964, 480 с.
3. Тимофеев С.С. Расчет магнитных цепей втсп электрических машин с аксиальным магнитным потоком

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ ИЗ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК

Карагодина Н. А.

Научный руководитель: Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: tpmas@bk.ru

Ключевые слова: гидросиликатные нанотрубки, матрица, хлорид цезия, наноконтейнер

Несмотря на то, что углеродные нанотрубки были открыты достаточно давно, все возрастающий интерес к ним во многом связан с возможностью достаточно легко модифицировать структуру и свойства углеродных нанотрубок, в частности, путем внедрения во внутреннее пространство трубки различных соединений [1].

Перспективными объектами в плане введения различных веществ во внутренние пространства структуры нанотрубки являются гидросиликаты магния, в частности аналог природного хризотила – гидросиликат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, имеющий трубчатое строение.

Возможность заполнения нанотрубок хризотила водными растворами соединений различной химической природы без их деструкции и деградации, продемонстрирована в результатах работы [2]. Это создает перспективы использования нанотрубок в качестве контейнеров для хранения и транспортировки различных веществ

Следует отметить особое свойство нанотрубок, оно заключается в том, что полезное вещество выделяется из данного наноконтейнера не сразу, а достаточно медленно, и, следовательно, процесс выделения можно растянуть на часы, дни и даже месяцы, т.е. процессом выделения можно управлять. Это открывает широкую перспективу применения нанотрубок. Они могут быть использованы в сельском хозяйстве, медицине, строительстве, при производстве полимеров, композитных материалов, красок и т.п. В настоящее время в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями применяются различные инсектициды, пестициды и гербициды. Их недостаток в том, что после распыления они быстро испаряются, смываются водой и пр. Если те же препараты заполнить в нанотрубки, то за счет их медленного выделения из трубки эффективность применения в разы возрастает и, кроме того, можно сократить количество используемого яда, что позитивно скажется на экологии.

В плане медицины наноконтейнеры могут заполняться лекарственными препаратами (даже белковыми макромолекулами), и здесь также достигается значительный эффект, тем более что сама нанотрубка практически безвредна для человека. Есть ряд лекарств, для которых важно, чтобы в организме человека они растворялись не сразу, а постепенно. По тому же самому принципу наноконтейнеры можно использовать и при изготовлении различных кремов – для кожи нанотрубка нечувствительна, и вещество будет действовать очень долго.

Исходя из вышесказанного, целью данного исследования являлось разработка методики извлечения веществ, предварительно помещенных вовнутрь нанотрубки и установление факта возможности многократного использования нанотрубки в качестве контейнера.

В работе в качестве объектов исследования был использован синтетический хризотил. Синтез нанотрубок был проведен в гидротермальных условиях по методике, описанной в [3]. В качестве веществ, вводимых в нанотрубки, были использованы водные растворы хлорида цезия. Процесс заполнения нанотрубок проводили по методике, описанной в [2]. В дальнейшей работе порошок из заранее заполненных нанотрубок был разделен на несколько частей. В работе предложены шесть различных способов извлечения хлорида цезия, находящегося в канале трубки, основанные на промывании водой.

Проведенные исследования показали, что при добавлении в простому промыванию водой образцов заполненных нанотрубок температурного фактора (нагревание до 50 °С и кипячение раствора), а также перемешивания осадка в растворе, существенно ускоряет выход компонентов из трубчатой матрицы. Во всех шести способах отмывки было зафиксировано почти полное извлечение хлорида цезия из нанотрубок. Помимо этого, наблюдалось некоторое уплотнение структуры наноситка, что также может являться косвенным доказательством выхода компонентов соли из внутреннего пространства нанотрубок.

Из проделанной работы можно сделать следующий вывод: гидросиликатные нанотрубки $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ могут быть применены для многократного использования в различных технологиях в качестве наноконтейнера.

Автор благодарит м.н.с. ЛИН ИХС РАН Яковлева А.В. за помощь в исследовании образцов методом ИК-спектроскопии.

Список литературы:

1. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий// Успехи физических наук. - 2004. - Т. 174. №. 11. - С. 1191-1231.
2. Масленникова, Т.П. Исследование процессов химического взаимодействия гидросиликатных нанотрубок с водными растворами гидроксидов и солей щелочных

- металлов (Na, K, Cs) и водно-спиртовыми растворами (RCH_2-OH) : Автореферат дисс. на соискание уч. степени к.х.н. / Т.П. Масленникова; ИХС РАН – СПб, 2012. - 22 с.
3. Корыткова, Э.Н. Формирование нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях / Э.Н. Корыткова, А.В. Маслов, В.В. Гусаров, Л.Н. Пивоварова, И.А. Дроздова // Физика и химия стекла - 2004.-Т. 30, №1. - С. 72-78.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИТРИТА И НИТРАТА НАТРИЯ В МАТРИЦАХ ЦЕОЛИТОВ NaA И NaX

Кастрюлина Т. Г.

Научный руководитель: Соловьёв В. Г.
ПсковГУ, 180000 г. Псков, пл. Ленина, д. 2.

E-mail: MTG88@yandex.ru

Ключевые слова: наноконпозиты, цеолиты, нитрит натрия, нитрат натрия

Большой интерес для современной физики наноструктур представляет использование цеолитов как регулярных пористых диэлектрических матриц, позволяющих получать наноконпозиционные материалы по методу В.Н. Богомолова [1] и исследовать проявляющиеся при этом размерные эффекты.

В работе приведены обобщённые результаты [2-5] экспериментальных исследований оптических и электрических свойств ансамблей наночастиц нитрита и нитрата натрия, введенных в регулярные пористые диэлектрические матрицы цеолитов типов NaA и NaX.

Полученные нами спектры оптического поглощения наноконпозитов $NaNO_3/NaA$ и $NaNO_3/NaX$ (рис. 1), демонстрируют «синий» сдвиг края поглощения по сравнению со спектром поглощения «массивного» нитрата натрия, для которого расчет дает значение ширины запрещенной зоны $E_g = 3,3$ эВ [6]. При этом «синий» сдвиг края оптического поглощения наноконпозита $NaNO_3/NaA$ заметно превосходит соответствующую величину для наноконпозита $NaNO_3/NaX$. Этот факт естественно связать с тем, что размеры доступных для анионов NO_3^- больших полостей в структуре цеолита типа X (~1,3 нм) превышают диаметры α -полостей цеолита типа A (~1,1 нм), в которых, вероятно, и располагаются наночастицы нитрата натрия.

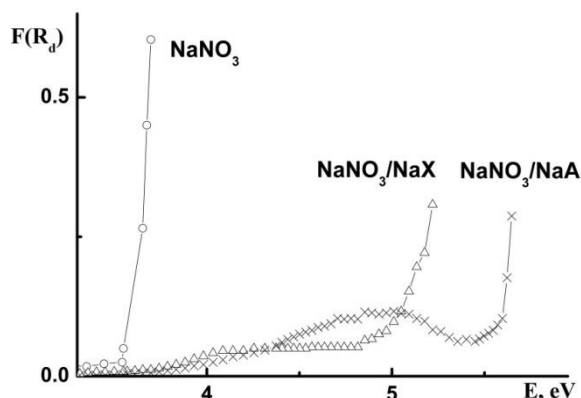


Рис. 1. Графики функции Гуревича - Кубелки - Мунка, построенные на основе спектров диффузного отражения массивного нитрата натрия и наноконпозитов, полученных в результате выдержки цеолитов NaA и NaX в водном растворе нитрата натрия с весовой концентрацией 40%.

В спектре поглощения «массивного» NaNO_2 (рис. 2) наблюдается край поглощения, соответствующий энергии $\sim 3 \text{ эВ}$, что также хорошо согласуется со значением ширины запрещенной зоны NaNO_2 [7]. Спектры поглощения нанокompозитов демонстрируют аналогичный «синий» сдвиг края оптического поглощения по сравнению со спектром поглощения «массивного» NaNO_2 . Тем не менее, как показывает эксперимент, «синий» сдвиг края поглощения нанокompозита NaNO_2/NaX превосходит соответствующую величину для нанокompозита NaNO_2/NaA . Этот результат можно, по-видимому, объяснить различным характером распределения ионов Na^+ в полостях цеолитов типов *A* и *X*.

Нитрит натрия может рассматриваться как сегнетоэлектрик смешанного типа, в котором могут наблюдаться как переходы типа «порядок – беспорядок», так и переходы типа смещения. В этом соединении фактически происходят два фазовых перехода в узком температурном интервале: при $T = T_C \approx 437 \text{ К}$ имеет место переход из сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую, а при дальнейшем нагревании ещё на $(1 - 1,5) \text{ К}$ система переходит в неупорядоченное параэлектрическое состояние. В проведённых исследованиях был обнаружен размерный эффект – низкотемпературный сдвиг точки Кюри системы наночастиц нитрита натрия в матрице цеолита типа *A* на $\Delta T_C \approx 30 \text{ К}$ по сравнению с характерным для массивного сегнетоэлектрика значением T_C .

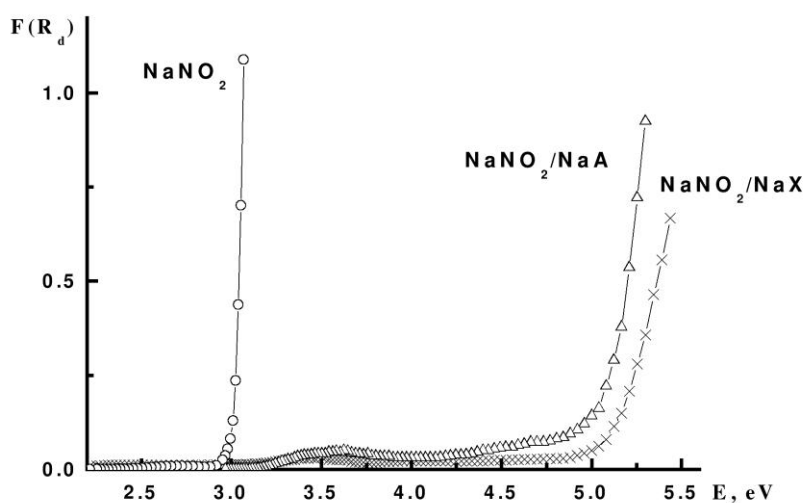


Рис. 2. Графики функции Гуревича - Кубелки - Мунка, построенные на основе спектров диффузного отражения массивного нитрита натрия и нанокompозитов, полученных в результате выдержки цеолитов NaA и NaX в водном растворе нитрита натрия с массовой концентрацией 40%.

Таким образом, диспергирование нитрита и нитрата натрия в трехмерной системе пор цеолитных матриц NaA и NaX позволяет создать новые нанокompозиты, демонстрирующие размерные зависимости оптических и электрических характеристик. Сформулированные в работе предположения о характере распределения наночастиц нитрита и нитрата натрия в полостях цеолитов *A* и *X* согласуются как с результатами электронно-микроскопических исследований [8], так и с данными оптических и электрических измерений.

Список литературы:

1. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
2. Balabinskaya A.S., Ivanova E.N., Ivanova M.S., Kumzerov Yu.A., Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Romanov S.G., Solov'ev V.G., Khanin S.D. Investigation into the electrical and optical properties of sodium nitrite and sodium nitrate nanoparticle in regular porous matrices // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. P. 330–336.
3. Гусев К.В., Иванова М.С., Матвеева Т.Г., Соловьев В.Г. Низкотемпературный сдвиг точки Кюри системы наночастиц нитрита натрия в матрице цеолита типа А // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды XII международной конференции. Ульяновск: УлГУ, 2010. С. 200–201.
4. Иванова М.С., Кастрюлина Т.Г., Соловьев В.Г. Оптические свойства нанокompозитов $NaNO_2/NaA$ и $NaNO_2/NaX$ // «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: Труды XV международной конференции. Ульяновск: УлГУ, 2012. С. 185–186.
5. Иванова М.С., Соловьев В.Г., Филиппов В.А. Оптические свойства нанокompозитов $NaNO_3/NaA$ и $NaNO_3/NaX$ // «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы»: Труды XVI международной конференции. Ульяновск: УлГУ, 2013. С. 198–199.
6. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. Природа электронных состояний и оптические функции оксианионных соединений натрия // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 1. С. 65 – 72.
7. Ravindran P., Delin A., Johansson B., Eriksson O., Wills J.M. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and anti-ferroelectric $NaNO_2$ // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. No. 3. P. 1776 – 1785.
8. Иванова М.С., Кастрюлина Т.Г., Соловьев В.Г., Филиппов В.А., Гербредер В.И., Огурцов А.С. Физические свойства наночастиц нитрита и нитрата натрия в матрицах цеолитов NaA и NaX // Вестник Псковского государственного университета. Серия «Естественные и физико-математические науки». 2014. Вып. 4. С. 153–160.

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ОЛОВА И КОБАЛЬТА

Кашпур И. А.

Научный руководитель: Афонина Л. И.

Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: i_kashpur@mail.ru

Ключевые слова: осаждение, синтез, растворы олова, кобальта, наночастицы

Нанокompозиты на основе диоксида олова с различными добавками в последнее время находят широкое применение в качестве электродных материалов для химических источников тока, суперконденсаторов, а также полупроводниковых газовых сенсоров.

Обычно их синтезируют по твердофазной технологии, включающий продолжительный многоступенчатый отжиг с промежуточным перетиранием образцов. Недостатком полученных материалов является относительно высокая температура синтеза и, в связи с этим, относительно большой размер зерен компонентов композита. Синтез «золь-гель» методом в большинстве случаев позволяет устранить указанные недостатки.

В настоящей работе проведено исследование по совместному осаждению гидроксидов олова и кобальта, а также «золь-гель» синтез нанокompозитов в системе SnO₂-CoO при атомном отношении Sn:Co = 1:1.

Для контролируемого соотношения компонентов в образующихся золях предварительно были проведены исследования по установлению зависимости степени осаждения (R, %) Sn(II), Sn(IV) и Co(II) из растворов соответствующих хлоридных солей водными растворами аммиака или гидроксида натрия от величины pH среды и природы щелочного реагента (рисунок). Показано, что с ростом величины pH степень извлечения (R, %) олова(IV) в осадок сначала увеличивается и в области pH 1.0-10.6 составляет 99.9% (остаточная концентрация Sn(IV) в растворе составляет около 0.035-0.020 г/л). Дальнейшее увеличение pH до 14 приводит к снижению R до 70-75 % (остаточная концентрация олова(IV) в растворе достигает значений 10 г/л). Это обусловлено характерным растворением в сильнощелочных средах α-оловянной кислоты, образующейся в результате взаимодействия растворов аммиака и четыреххлористого олова. Осаждение Sn(II) начинается при значении pH 1.2-1.4. С ростом величины pH среды степень извлечения Sn(II) в осадок увеличивается и наиболее полное извлечение (99.9 %) возможно в области значений pH 5.5-13. При избытке щелочного реагента степень осаждения Sn(II) снижается до 93-95 %.

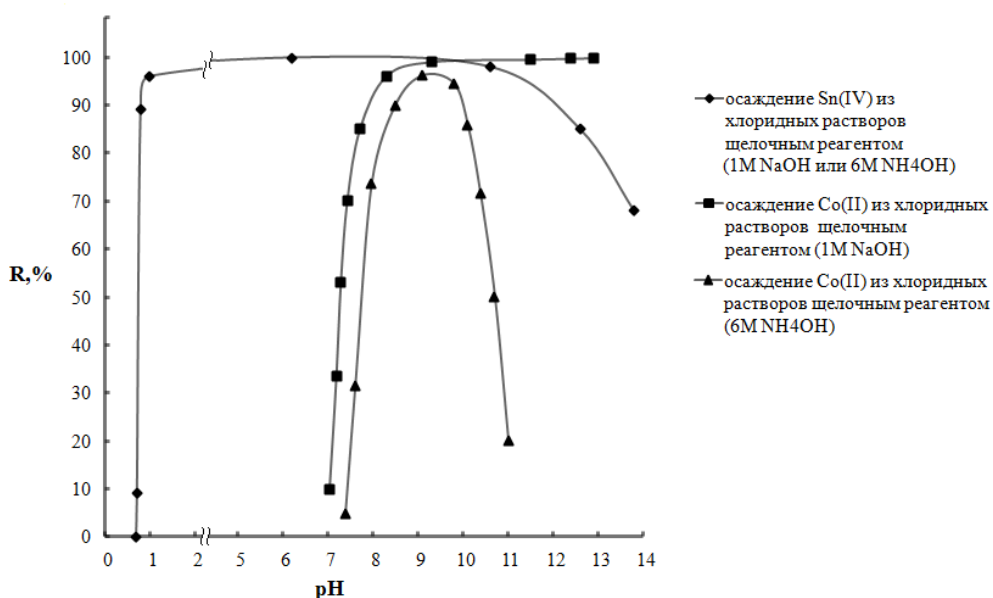


Рис. 1. Зависимость степени осаждения R(%) от значения pH

Проведенные исследования по осаждению кобальта(II) показали, что степень извлечения кобальта(II) в осадок существенно зависит от величины pH среды и природы щелочного реагента. Из хлоридных растворов осаждение Co(II) начинается в области pH 7.0-7.5 как при добавлении растворов аммиака, так и при добавлении растворов гидроксида натрия и первоначально в обоих случаях R составляет примерно 5-10 %. С ростом величины pH раствора степень осаждения увеличивается и при значении pH 8.5-9 составляет 95-98 % (остаточная концентрация Co(II) в растворе 0.25 г/л). Дальнейшее увеличение pH до 13, создаваемое водным 1M раствором гидроксида натрия, приводит к практически полному (99.9 %) осаждению кобальта (остаточная концентрация Co(II) в растворе 0.07 г/л). Добавление же избытка аммиака, напротив, приводит к резкому снижению R и в области pH 11 наблюдается полное растворение выпавшего первоначально осадка, вследствие образования комплексных солей – аммиакатов кобальта.

Таким образом, в области рН 8-10 возможно полное совместное осаждение кобальта(II) и олова(IV) из хлоридных растворов. При этом молярное отношение данных металлов в осадках можно варьировать в широких пределах и, следовательно, получать функциональные оловокобальтсодержащие оксидные материалы с задаваемым соотношением компонентов.

В работе показано, что в процессе совместного осаждения Sn(IV) и Co(II) из растворов хлороводородной кислоты при атомном отношении Sn:Co = 1:1 образуется смешанный гидроксид состава $\text{Sn}[\text{Co}(\text{OH})_6]$, который кристаллизуется в виде кристаллитов размером 1 мкм и является прекурсором для образования композита. При нагревании до 250 °С структура гидроксида остается стабильной. При дальнейшем нагревании происходит процесс дегидратации с образованием аморфного продукта и рекристаллизация аморфной фазы в нанокompозит со средним размером зерен фаз SnO_2 и Co_3O_4 менее 10 нм. Нагревание в области температур 650-800 °С приводит к росту зерен фаз SnO_2 и Co_3O_4 до величин порядка 10 нм. Нагревание до 1000 °С приводит к образованию новой фазы SnCo_2O_4 со структурой шпинели. За счет спекания в образующемся композите SnO_2 - SnCo_2O_4 размер частиц обоих компонентов не превышает 100 нм.

ПОЛИТИПИЯ В СЛОИСТЫХ ХРОМАТ-ДИХРОМАТАХ УРАНИЛА, ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Каюков Р. А.

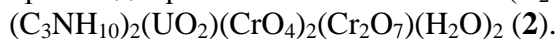
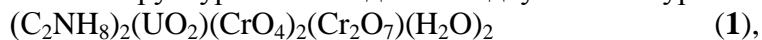
Научный руководитель: Кривовичев С. В.

СПбГУ, Университетская наб., 7-9, 199034, Санкт-Петербург

E-mail: Kayukov@yml.com

Ключевые слова: уран, хром, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, политипия.

Исследования оксосоединений шестивалентного урана и хрома важны, как в прикладном значении, так и с точки зрения фундаментальной кристаллохимии. Хорошо известно, что тетраэдрические группы CrO_4^{2-} могут полимеризоваться по общим вершинам с образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ комплексов. До недавнего времени в уранильных соединениях примеров хроматных полианионов не было отмечено [1]. В настоящем докладе описывается синтез и структурное исследование двух новых уранил хромат-дихроматов:



Кристаллы соединения **1** были получены из смеси 0.03 г. CrO_3 (Vekton 99.5%), 0.025 г. $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vekton 99.7%), 0.015 мл диметиламина (40 вес. %) и 8 мл. дистиллированной воды. В результате выпаривания в течение 7 дней на часовом стекле образовались рубиновые кристаллы соединения **1** размером около 0.1 мм и темно-красные кристаллы CrO_3 .

Кристаллы соединения **2** были получены из смеси 0.03 г. CrO_3 (Vekton 99.5%), 0.025 г. $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vekton 99.7%), 0.015 мл изопропиламина ((CH_3)₂CHNH₂) (Sigma-Aldrich 99.5%) и 8 мл дистиллированной воды. В результате выпаривания в течение 7 дней на часовом стекле образовались рубиновые кристаллы соединения **2** размером до 0.05 мм и темно красные кристаллы CrO_3 . Для новых соединений проведен анализ состава на электронном микроскопе (LINK AN-10000 EDS system). Анализ показал, что в составе обоих соединений нет атомов тяжелее натрия кроме урана и хрома. Монокристалльный эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker

АРЕХ II DUO, оснащенном микрофокусной трубкой и CCD детектором. Кристаллографические данные исследованных соединений представлены в таблице 1.

Табл. 1. Кристаллографические параметры соединений

	1	2		1	2
T [K]	120	120	$V [\text{Å}^3]$	4863.6(3)	5199.2(7)
$M_r [\text{g mol}^{-1}]$	1114.23	1144.30	$\rho_{\text{calc}} [\text{г см}^{-3}]$	2.994	2.862
сингония	monoclinic	monoclinic	$\mu [\text{мм}^{-1}]$	15.081	14.111
прост. гр.	C2/c	Cc	Общее число рефлексов	65392	21589
$a [\text{Å}]$	22.0207(7)	23.5965(19)	Независимых рефлексов (R_{int})	5878(0.0531)	10234(0.0437)
$b [\text{Å}]$	7.2088(2)	7.0484(6)	goodness-of-fit	1.372	1.014
$c [\text{Å}]$	31.9884(11)	32.482(3)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0525	0.0404
α [deg]	90	90	wR_2	0.1245	0.0769
β [deg]	106.7060(10)	105.758(2)	R_1 (все данные)	0.0567	0.0551
γ [deg]	90	90	wR_2	0.1263	0.0816

Для новых соединений проведен анализ состава на электронном микроскопе (LINK AN-10000 EDS system). Анализ показал, что в составе обоих соединений нет атомов тяжелее натрия кроме урана и хрома. Монокристалльный эксперимент проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker APEX II DUO, оснащенном микрофокусной трубкой и CCD детектором. Кристаллографические данные исследованных соединений представлены в таблице 1.

Кристаллизация **1** и **2** происходит при pH 2.4. Необходимо отметить, что соединение **1** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе C2/c, в то время как **2** в нецентросимметричной Cc. Кристаллизация в нецентросимметричной группе соединения **2** весьма необычна. Цепочки $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$, объединяясь через хроматные группы, образуют слои (Рис. 1). Протонированные молекулы диметиламина (**1**), изопропиламина (**2**) и воды располагаются в межслоевом пространстве и объединяются с уранил-хроматными комплексами через водородные связи. Анализ топологий уранил хромат-дихроматных построек в структурах **1** и **2** выявил сходства и различия в топологии слоев $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$ в этих структурах. Слои в **1** располагаются так, что образуются водородные связи между $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$ и $[(\text{C}_2\text{NH}_8)(\text{H}_2\text{O})]^+$. Пары слоев, которые мы обозначим как A, A' и B, B' имеют одинаковые графы с одинаковой системой ориентации хроматных тетраэдров (Рис. 1). A и B также, как и B' и A', инвертированы друг относительно друга. Таким образом, чередование слоев в структуре **1** может быть записано, как ...ABB'A'.... Ориентация хроматных тетраэдров в слоях $[(\text{UO}_2)(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]^{2-}$ и их взаимное расположение в структуре **2** является более сложным (Рис. 2). Структура **2** построена из сдвинутых слоев одинакового состава, но с другим расположением, чем в **1**.

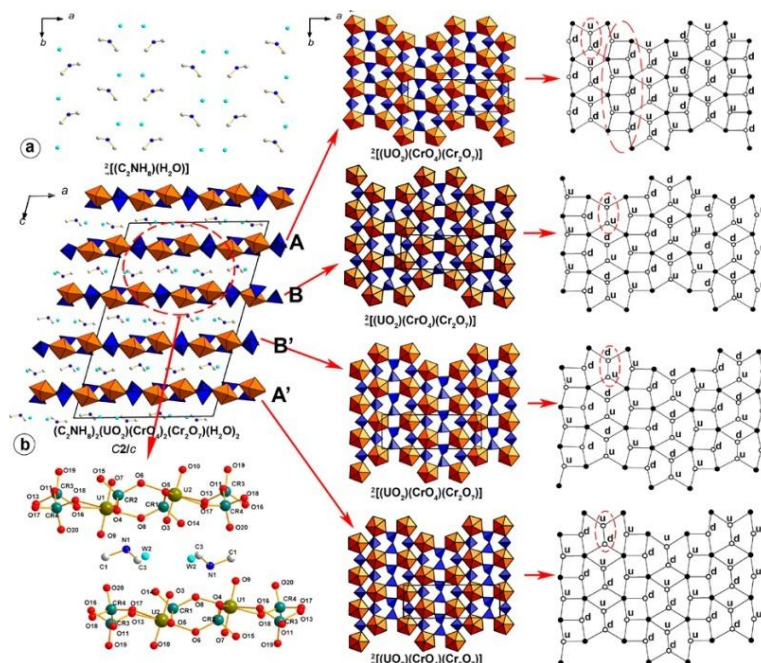


Рис. 1. Проекция центросимметричной ($C2/c$) кристаллической структуры 1 (b) и структура $[(C_2NH_8)(H_2O)]^+$ слоя (a). Полиэдрическое и нодальное представление слоя $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$ с обозначением направления свободных вершин тетраэдрических групп (u и d символы, обозначающие ориентацию 'вверх' и 'вниз', соответственно).

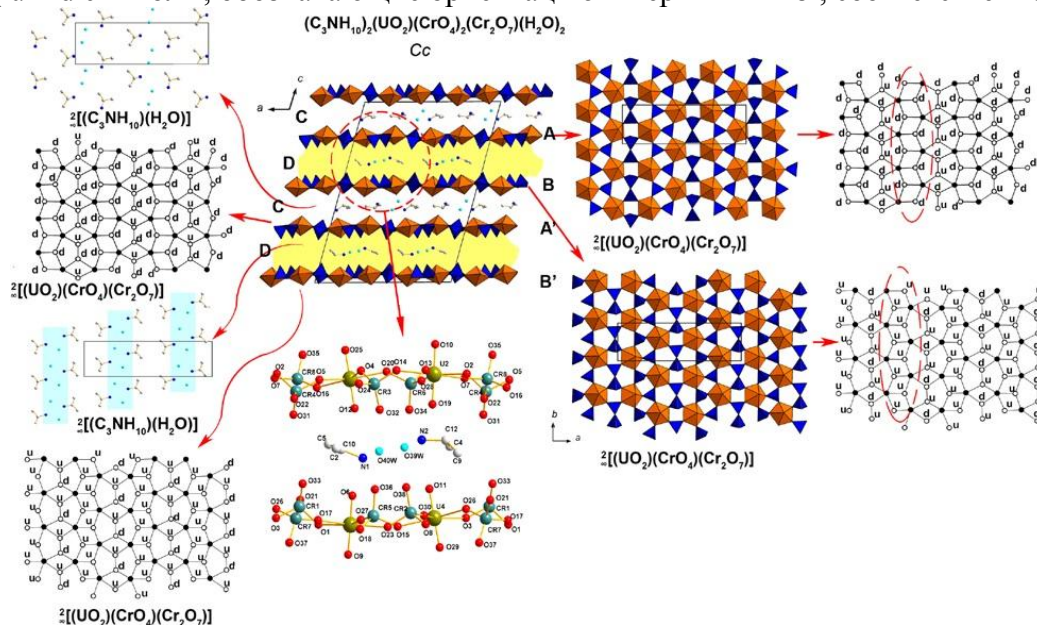


Рис.2. Проекция нецентросимметричной (Cc) сэндвичевой структуры соединения 2 и C и D $[(C_3NH_{10})(H_2O)]^+$ слоев.

Молекулы D могут быть разделены на гидрофобные и гидрофильные группы (выделено синим). Полиэдрическое и нодальное представление слоя $[(UO_2)(CrO_4)_2(Cr_2O_7)]^{2-}$ с обозначением направления свободных вершин тетраэдрических групп (u и d символы, обозначающие ориентацию 'вверх' и 'вниз', соответственно) в соединении 2. Последовательности ...dddd... и ...uuuu... изолированных CrO_4 тетраэдров в слоях A и B выделены красными овалами. Сэндвич состоит из двух уранил-хроматных слоев и одного слоя органики с молекулами воды $[(C_3NH_{10})(H_2O)]$ и обозначен желтым цветом.

Все изолированные тридентантные тетраэдры CrO_4 направлены свободными кислородными вершинами вниз в слое A (Рис. 2) и вверх в слое B, что указывает на хиральность этих слоев. Хиральные слои в уранильных соединениях уже были описаны

ранее для уранил селенатов. Ориентация Cr_2O_7 одинакова для обеих *A* и *B* слоев. Поскольку алифатические компоненты изопропиламина гидрофобны, то упаковка может быть разделена на гидрофобные и гидрофильные зоны. Формирование комплексов водородных связей в гидрофильных зонах играет важную роль в организации структуры и обуславливает хиральность слоев в структуре **2**. Неподделенные вершины тетраэдров CrO_4 ориентированы в сторону протонированных молекул изопропиламина и молекул воды в **2**. Такие комплексы могут быть описаны как «сэндвич-постройки» по примеру структур минералов слоистых силикатов. Сэндвич в структуре **2** состоит из двух уранил хроматных слоев (Рис. 2) и слоя из молекул $[(\text{C}_3\text{NH}_{10})(\text{H}_2\text{O})]$ и воды.

Результаты опубликованы: O.I. Siidra, E.V. Nazarchuk, A.N. Suknotova, R.A. Kayukov, S.V. Krivovichev. Cr(VI) Trioxide as a Starting Material for the Synthesis of Novel Zero-, One-, and Two-Dimensional Uranyl Dichromates and Chromate-Dichromates. *Inorganic Chemistry* 2013, 52, 4729–4735.

СИНТЕЗ ХЛОРСИЛИКАТНОГО ЛЮМИНОФОРА В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ

Кескинова М. В.

Научный руководитель: Сычев М. М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26

E-mail: Keskinova88@mail.ru

В настоящее время активно развивается светодиодное освещение. В связи с чем актуальной задачей является синтез люминофоров с улучшенными характеристиками. На сегодняшний день наиболее распространенным люминофором является алюмоиттриевый гранат, легированный церием. Однако значительный интерес представляют хлорсиликатные люминофоры. Они превосходят алюмоиттриевый гранат по таким качествам, как стабильность при сильном облучении порошка, термостабильность и долговечность [1].

Одним из перспективных способов получения люминофоров является синтез в микроволновой печи. По сравнению с обычными методами, микроволновый синтез имеет ряд преимуществ: сокращение времени реакции, узкое распределение частиц по размерам и высокая чистота процесса [2].

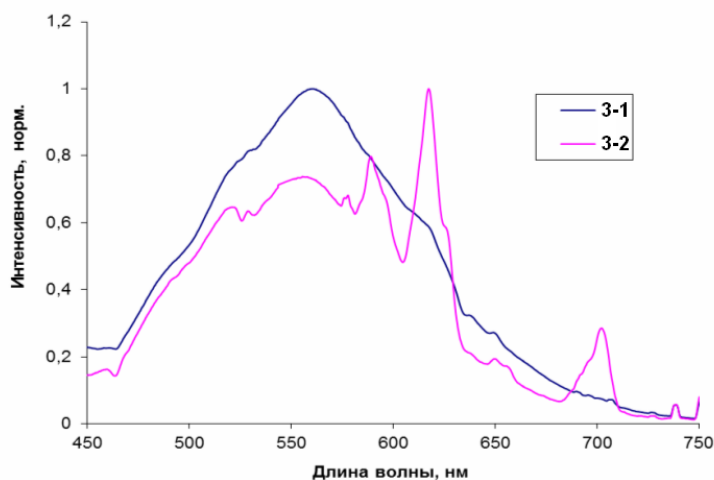


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции люминофоров, полученных в микроволновой печи (№3-1 – время синтеза 5 минут; №3-2 – время синтеза 25 минут).

В нашей работе мы синтезировали хлорсиликатный люминофор, активированный европием, одинакового состава тремя различными способами. Во-первых, был проведен синтез под слоем угля при температуре 1030 °С в течении 5 часов. Во-вторых, были синтезированы люминофоры в водородной печи при температурах 700 и 980 °С и времени выдержки 1 и 2,5 часа соответственно. Кроме того, был проведен синтез хлорсиликатных люминофоров в микроволновой печи при частоте 2,45 ГГц в течение 5 и 25 минут. Предполагаемый фазовый состав полученных люминофоров отвечает следующей формуле: $(Ca_{0.62}Sr_{0.22}Eu_{0.16})SiO_3Cl_{2/6}$

Яркость люминофоров, полученных в атмосфере водорода, на порядок превосходила яркости образцов, синтезированных под слоем угля. В свою очередь, яркость люминофоров, полученных в результате синтеза в микроволновой печи, была выше яркости образцов, синтезированных в атмосфере водорода. В таблице 1 представлены сравнительные яркости люминофоров.

Таблица 1. Яркостные характеристики хлорсиликатных люминофоров

Образец №	Яркость, отн. ед.	Яркость, %
1 (под слоем угля – 5 часов)	0.05	2.5
2-1 (в атмосфере H ₂ – 1 час)	0.6	30
2-2 (в атмосфере H ₂ – 2.5 часа)	1.8	90
3-1 (в микроволновой печи – 5 мин.)	1.8	90
3-2 (в микроволновой печи – 25 мин.)	2	100

На рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции люминофоров, синтезированных в микроволновой печи. Свечение образца 3-1 соответствует белому свету, ионы европия в данном образце находятся в степени окисления 2+. Тогда как, в образце 3-2 присутствует европий в степенях окисления 2+ и 3+ (пик 560 нм относится к двухвалентному, пики 590, 625 и 700 нм - к трехвалентному европию).

Таким образом, был проведен синтез хлорсиликатных люминофоров тремя способами: под слоем угля, в атмосфере водорода и в микроволновой печи. Наиболее перспективным методом является микроволновый синтез, так как благодаря ему были получены образцы с наибольшей яркостью, наилучшими цветовыми характеристиками и при этом этот метод позволяет затрачивать меньше времени на синтез и экологичнее остальных.

Список литературы

1. H. Nguyen, I. Yeo, S. Mho Identification of The Two Luminescence Sites of $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ and $(Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ Phosphors (ECS Transactions) p. 167-173 (2010)
2. P. Zhang, L. Li, M. Xu, L. Liu The new red luminescent $Sr_3Al_2O_6:Eu^{2+}$ phosphor powders synthesized via sol-gel route by microwave-assisted (Journal of Alloys and Compounds) p. 216–219 (2008)

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА СКАНДИЯ Sc_2O_3 МЕТОДОМ СВС ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Клюсик О. Н.

Научный руководитель: Гаврищук Е. М.

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, 603950, г.

Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: Oks.Kluysik@yandex.ru

Ключевые слова: Оксид скандия, СВС, нанопорошок, ацетилацетонат скандия, ацетат скандия

Керамика на основе оксида скандия (Sc_2O_3) является перспективным материалом для использования в качестве активной лазерной среды в виду высоких теплофизических свойств. Одним из ключевых этапов получения лазерной керамики является получение нанопорошков особой чистоты, что в дальнейшем позволяет сформировать микроструктуру керамики, отвечающую требованиям, предъявляемым к лазерным материалам.

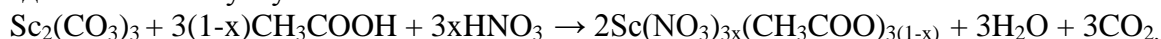
Для получения таких порошков, чаще всего, применяют метод осаждения из растворов нитратов или сульфатов гидроксидом или карбонатом аммония. Однако данный метод обладает существенными недостатками (многостадийность, большое число параметров, влияющих на свойства порошка). Перспективным методом получения слабоагломерированных нанопорошков Sc_2O_3 с однородным составом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), поскольку не требует сложного оборудования, больших энергозатрат, и обладает высокой производительностью. К достоинствам метода следует отнести отсутствие большого количества промежуточных стадий синтеза порошков, таких как промывка, осушка, фильтрование и др.

В найденной литературе мы не обнаружили систематических исследований о влиянии состава исходной смеси, используемой в СВС процессе, на свойства получаемых порошков оксида скандия Sc_2O_3 . Тем не менее, данный фактор определяет как саму возможность реализации СВС, так и морфологию и степень агломерации продукта.

В связи с этим работа посвящена синтезу исходных соединений для СВС порошков Sc_2O_3 , исследованию влияния их состава на параметры протекающих реакций, а также на морфологию и степень агломерации получаемых порошков.

В качестве окислителя во всех случаях был использован нитрат скандия. В качестве горючего были выбраны уксусная кислота и ацетилацетон, ранее успешно использованные для получения оксида иттрия (Y_2O_3) и алюмоиттриевого граната [1,2], а также глицин, как наиболее известный вид горючего при СВС оксидных нанопорошков [3].

Известно, что прямой синтез ацетата скандия растворением Sc_2O_3 в уксусной кислоте не осуществим вследствие необратимого гидролиза, поэтому была предложена методика получения ацетатонитратных солей скандия взаимодействием карбоната скандия со смесью уксусной и азотной кислот



Ацетилацетонатнитрат скандия получали растворением карбоната скандия путем последовательного добавления к нему растворов ацетилацетона в спирте и разбавленной азотной кислоты



Получение порошков с использованием в качестве горючего глицина проводили растворением аминоксусной кислоты в водном растворе нитрата скандия.

Было проведено термодинамическое исследование влияния состава исходных реакционных систем: I - $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{COO})_{3(1-x)}$, II - $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3(1-x)}$ и III - $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - (1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ на параметры процесса СВС и дисперсность продукта. Установлено, что все три исходных системы обладают достаточным запасом энергии для осуществления СВС. На основании выполненных расчётов наилучшими свойствами должны обладать порошки, полученные из прекурсоров с долей нитрата скандия x равной 0.65 для системы I, 0.9 – для системы II и 0.5 системы III.

С использованием прекурсоров указанных составов проведено получение порошков Sc_2O_3 по методике, подробно описанной в [1]. Морфологические свойства синтезированных порошков исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, степень агломерации оценена путем определения гранулометрического состава методом статического светорассеяния. Показано, что лучшими свойствами обладают порошки, полученные с использованием в качестве горючего глицина.

Разработаны методики синтеза прекурсоров СВС нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 на основе ацетатонитратов и ацетилацетонатнитратов скандия и получения слабоагломерированных порошков оксида скандия с использованием синтезированных прекурсоров. Проведено исследование морфологии и гранулометрического состава полученных порошков.

Список литературы:

1. С.С. Балабанов и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков Y_2O_3 из $\text{Y}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{COO})_{3(1-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$./ Неорганические материалы. - 2011, - Т. 47, - № 5, - С. 484 – 488.
 2. С.С. Балабанов и др. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного./ Неорганические материалы. - 2009, - Т. 45, - № 2. - С. 194-198.
- R.V. Mangalaraja, Combustion synthesis of Y_2O_3 and $\text{Yb}-\text{Y}_2\text{O}_3$ Part I. Nanopowders and their characterization./ journal of materials processing technology 208. - 2008. - P. 415–422.

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{T}-\text{ZrO}_2$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОМАТЕРИАЛОВ

Ковалько Н. Ю.

Научный руководитель: Шилова О. А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Ключевые слова: жидкофазный синтез, диоксид циркония, биокерамика

Разработка новых материалов медицинского назначения, предназначенных для контакта со средой живого организма, представляет собой задачу высокой сложности. Наиболее перспективным материалом для использования в реставрационной стоматологии и эндопротезировании является диоксид циркония благодаря своим биохимическим и механическим свойствам: стойкости к коррозии и износу, низкой теплопроводности, высокими значениями трещиностойкости и твердости, биологической совместимости, легкости конструкции.

Цель данной работы заключается в решении проблем по созданию плотной керамики и изучении ее химической и фазовой устойчивости в жидких средах.

Синтез нанодисперсных порошков в системе $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$ осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из растворов азотнокислых солей с последующей заморозкой осадка при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч) и обжигом при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Термообработка порошков при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию тетрагонального твердого раствора на основе $t\text{-ZrO}_2$. Средний размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ – 8 нм. Синтезированные порошки компактировали и спекали при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (2ч) на воздухе с последующей закалкой материала. При термообработке в интервале температур 600 – $1350\text{ }^\circ\text{C}$ однофазная тетрагональная структура сохраняется.

В результате были получены плотные керамические образцы на основе $t\text{-ZrO}_2$ (пористость – $\leq 1\%$, прочность на изгиб – 1000 – 1100 МПа, твердость по Виккерсу – 13 – 14 ГПа, трещиностойкость K_{IC} – 10 – 11 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$).

Изучено влияние pH-среды на химическую и фазовую устойчивость керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$. При обработке образцов в кислых средах при $\text{pH}=4$ – 5 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 350 ч кристаллическая структура керамики не претерпевает изменений, также не выявлено разрушений поверхностного и объемного слоев керамики. Таким образом, продукты с низкими значениями pH, употребляемые в пищу, не смогут оказать разрушающего действия на коронки и имплантаты из диоксида циркония и испортить их внешний вид.

Проведены исследования биоинертности керамических образцов на основе $t\text{-ZrO}_2$. В качестве модельной среды использовали SBF-раствор («synthetic body fluid»), который по химическому составу (концентрации ионов) и pH (7.2) идентичен межтканевой жидкости организма человека. В ходе эксперимента образцы выдерживались в SBF-растворе при $37\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 дней.

Внешний вид, масса и микроструктура образцов после обработки в SBF-растворе не изменилась, остался прежним и средний размер кристаллитов (~ 70 – 80 нм), что однозначно свидетельствуют о биоинертности керамики из $t\text{-ZrO}_2$ и отсутствии протекания процесса резорбции.

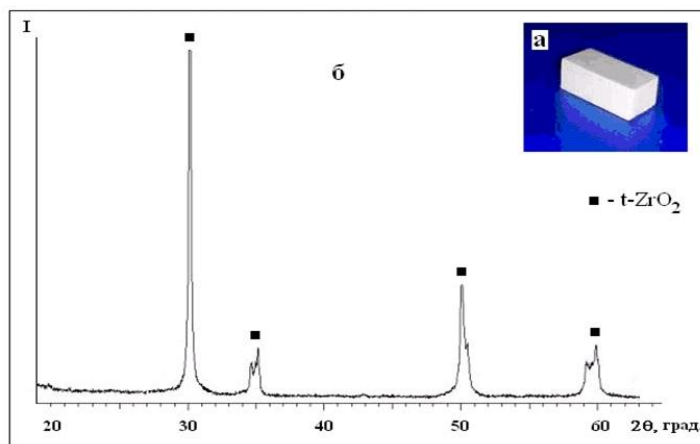


Рис. 1. Внешний вид (а) и кристаллическая структура (б) нанокерамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ после обработки в SBF-растворе при $37\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 дней.

В сотрудничестве с Институтом цитологии РАН начаты работы по изучению взаимодействия *in vitro* керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ с клетками живого организма.

Полученные предварительные результаты позволяют констатировать, что в тестируемом материале отсутствуют компоненты, негативно влияющие на жизнедеятельность культивируемых клеток трансформированной клеточной линии СНО-К1 (клетки яичника китайского хомяка).

Таким образом, полученная нами керамика на основе $t\text{-ZrO}_2$ структурно и химически устойчива во влажных средах с различными значениями pH, биоинертна в средах, имитирующих межтканевую жидкость организма человека (SBF-раствор),

биосовместима с клетками живого организма и является перспективным материалом для создания керамических имплантатов стоматологического назначения.

Автор выражает благодарность Л.В. Морозовой, М.В. Калининой, М.Ю. Арсентьеву, М.И. Блиновой, О.А. Шиловой.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАТРИЙ-ИТТРИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Ковязина И. С.

Научный руководитель: Власова С. Г.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

E-mail: Inna12.03@yandex.ru

Ключевые слова: стекло, синтез, водостойкость

В современном мире очень востребованы эффективные накопители электрической энергии. Ряд стран (Япония, США) применяет электрохимические накопители энергии – батареи натрий-серных аккумуляторов высокой мощности (50 МВт и более). Это обусловлено высокой энергоемкостью, доступностью и дешевизной электродных материалов, легкостью переработки и регенерации. В данный момент ключевой проблемой совершенствования натриевых источников тока является подбор материала для сепаратора. И особый интерес вызывают стеклообразные и стеклокерамические твердые электролиты, но возникает вопрос о гидролитической стойкости стекла. Необходимо, чтобы оно было устойчиво к воде. Поэтому водостойкость является одной из важнейших характеристик.

Основываясь на немногочисленных литературных данных, мы выбрали 2 группы составов стекла. В первой группе выбрано 3 состава натрий-иттрий-силикатных стекол (табл. 1) с постоянным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Y}_2\text{O}_3 = 6,5$ [3]; во второй – составы с изменяющимся количеством оксида иттрия, но постоянным количеством оксида натрия.

Таблица 1.

Химический состав исследованных стекол.

№	Состав, мол. %		
	Na_2O	Y_2O_3	SiO_2
1	35	5.3	59.7
2	40	6.1	53.9
3	45	6.8	48.2
4	37.9	5	57.1
5	37.9	6	56.1
6	37.9	7	55.1
7	37.9	8	54.1

Синтез стекол выбранных составов проводился в силитовой печи в алундовых тиглях при температуре 1500 °С. Температура отжига стекла 570 – 590 °С в зависимости от состава стекла.

Нами было проведено исследование того, как влияет изменение состава на водостойкость стекла. При этом использовалась методика DIN, согласно которой гидролитическую устойчивость стекол определяли при 95°C при воздействии 100 мл дистиллированной воды в течение часа. Для этого из отожженных штабиков стекла изготавливались призматические образцы размером 8*5*3 мм. После промывки в спирте образцы высушивались при 70°C до постоянной массы (точность взвешивания 10^{-4} г). Скорость растворения (D_r) определяли по убыли массы образца, отнесенного к площади поверхности и времени воздействия воды (60 мин).

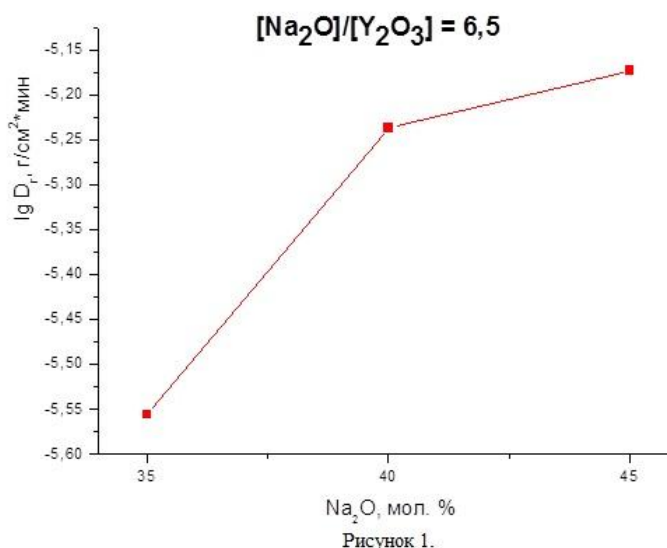


Рис. 1. Зависимость скорости растворения стекла от концентрации оксида натрия.

В двух группах исследованных стекол наблюдается различная зависимость гидролитической устойчивости стекла от его состава. При постоянном соотношении Na_2O/Y_2O_3 скорость растворения стекла увеличивается с ростом концентрации натрия в составе, несмотря на одновременное увеличение концентрации Y_2O_3 (рис. 1). С увеличением концентрации Y_2O_3 и фиксированном содержании Na_2O наблюдается уменьшение скорости растворения стекла, и, следовательно, повышение его гидролитической устойчивости (рис. 2).

Объяснение этому факту может заключаться в следующем. Механизм разрушения силикатных стекол состоит из двух этапов: гидролиза силикатных цепей, из которых построена сетка стекла, и последующего разрыва этих цепей. Можно предположить, что введение в состав натрий-силикатного стекла оксида иттрия, играющего роль модификатора, приводит к сшивке между собой отдельных силикатных цепей за счет образования прочных связей $Si - O - Y - O - Si$. Межцепные связи препятствуют разрыву

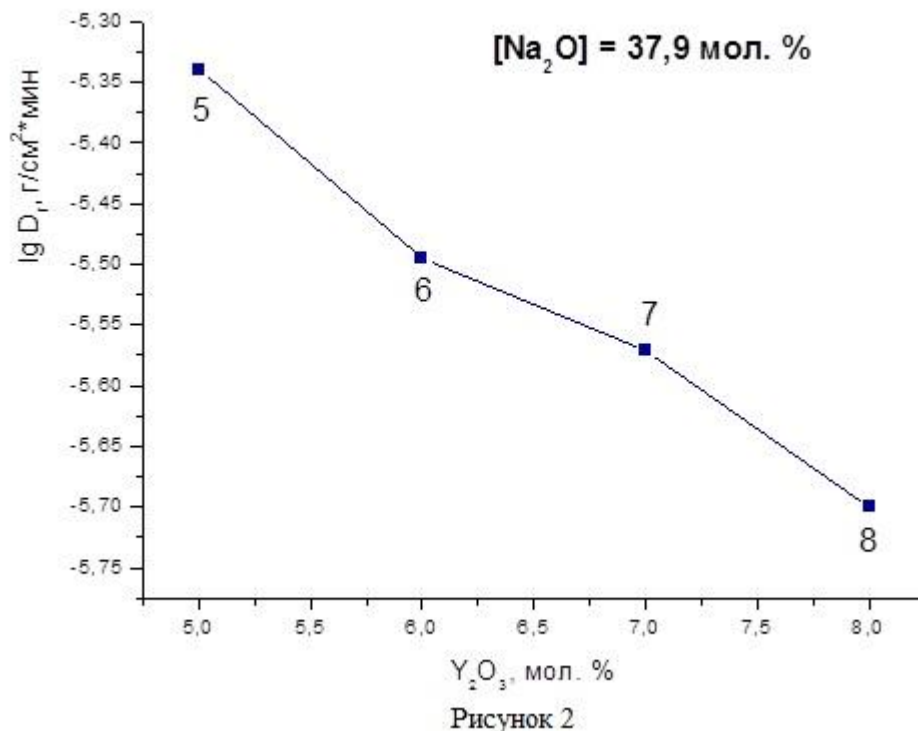


Рис.2. Зависимость скорости растворения стекла от концентрации оксида иттрия.

связей между фрагментами цепи, тем самым увеличивая стойкость сетки стекла при гидролизе.

Подводя итог, можно сказать, что стекла системы $Na_2O - Y_2O_3 - SiO_2$ обладают достаточной гидролитической устойчивостью. Но следует провести дальнейшие исследования касательно структуры этих стекол.

Список литературы:

1. Nakayama S., Asahi T., Kiyono H., Aung Y.L., Sakamoto M.; J. of Europ. Cer. Soc. 2006. Vol. 26. P.1605
2. Hunter C.C., Ingram M.D. // Solid State Ionics. 1984. Vol. 14. №1. P. 31
3. Grayson Alexander M. Effect of modifier cations on Na^+ conductivity in sodium silicate glasses / M. Grayson Alexander // Current Opinion in Solid State and Materials Science, Elsevier, 22 (1987).

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ

Козырев К. С.

Научный руководитель: Баньковская И. Б.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: rabbitor55@mail.ru

Ключевые слова: фуллерены, покрытия, графит

Ранее получены защитные покрытия на графите на основе композиции кремний – бор – диборид циркония [1, 2]. Покрытия получены в воздушной среде по шликерно-обжиговой технологии по специально разработанному режиму.

С целью выявления влияния состава подложки, толщины покрытия, а также наличия фуллеренов в покрытии на фазовый состав и морфологию поверхностного слоя были получены одно-, двух- и трёхслойные покрытия без фуллеренов и с фуллеренами на поверхности пластинок из графита и оксида алюминия.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что после термообработки на воздухе при температуре 1300 °С в течение 15 мин на поверхности покрытий, не содержащих фуллеренов, независимо от их толщины и состава подложки фиксируются кремний, диборид циркония, диоксид циркония и α -кристобалит. В покрытиях, содержащих фуллерены, в данных условиях α -кристобалит не фиксируется.

Все покрытия имеют остеклованную поверхность чёрного цвета.

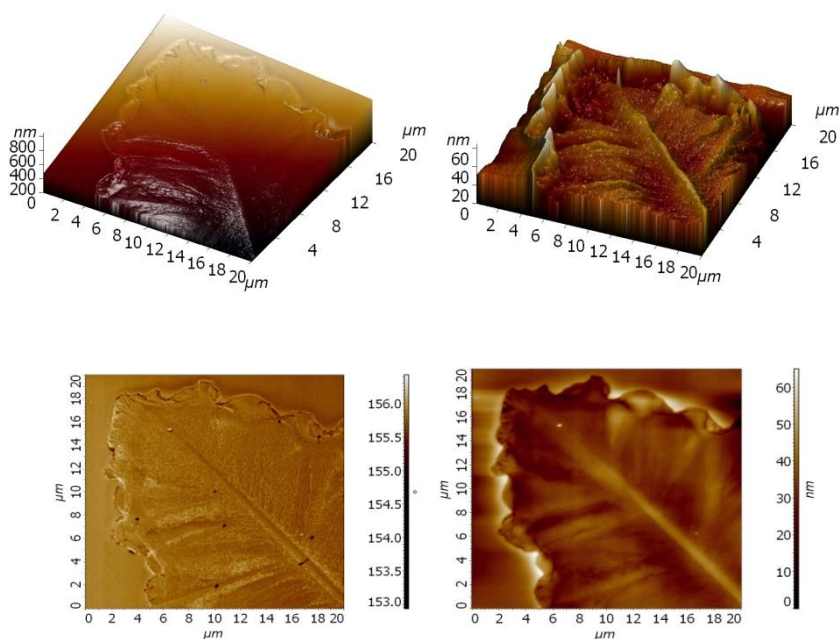


Рис. 1. АСМ - изображение образцов. Верхний ряд 3D изображение. Нижний ряд: слева – в режиме фазового контраста, справа – 2D изображение.

Учитывая возможность самопроизвольного роста монокристаллов различной формы в плёнках, содержащих фуллерены [3], было проведено изучение морфологии поверхности исследуемых покрытий на пластинках из кремния. Установлено формирование дендритных кристаллов, вероятно из диоксида циркония. Диагностика материалов проведена на атомно-силовом микроскопе NTEGRA (фирма НТ-МДТ).

Работа выполнена при поддержке Научной программы ОХНМ РАН № 02-ОХ.

Список литературы:

1. Патент на изобретение № 2471751 «Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия». Приоритет изобретения 06 июля 2011г. зарег. 10 января 2013 г. Авторы: И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, И.А.Васильева
2. И.Б.Баньковская, И.А.Васильева, Д.В.Коловертнов Процессы окисления композиций Si — В— ZrB₂ в интервале температур 1000—1300 °С. Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. №3. С. 409-416.
3. Л.В. Баран Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в плёнках олово-фуллерит. Кристаллография. 2006. Том. 51. № 4. С. 733-738.

ХЛОРИД ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ И НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Кондратенко Ю. А.

Научный руководитель: Кочина Т. А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: kondratencko.iulia@yandex.ru

Ключевые слова: биологически активные вещества, синтез

Синтез новых соединений, обладающих биологической (физиологической) активностью является актуальной задачей для исследователей на протяжении уже многих десятков лет. В 1963 году академиком М.Г. Воронковым было показано, что внутрикомплексные трициклические кремнийорганические эфиры триэтанолamina («силатраны») обладают высокой физиологической активностью, которая определяется уникальной атрановой структурой [1]. Это открытие в последующие годы подтолкнуло к синтезу огромного числа новых производных триэтанолamina (ТЭА), обладающих высокой биологической активностью, а также производных моно- и бис-(2-гидроксиэтил)аминов [2].

Однако, взаимодействие тетраместенных аминов – *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония галогенидов ($N^+(CH_2CH_2OH)_4 X^-$, где $X = F, Cl, Br$) с кремнийорганическими соединениями никогда раньше не исследовалось. С целью получения *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония хлорида нами была изучена реакция 2-хлорэтанола (ХЭ) с ТЭА. Реакцию изучали в отсутствие растворителя, а также варьируя растворители (метанол, бутанол, диоксан, ацетонитрил) и соотношение реагентов. *Тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония хлорид был получен с очень низким выходом лишь при проведении реакции в безводном метаноле при температуре $115^{\circ}C$ (автоклав) в течение 22 часов с избытком ХЭ. При этом основным продуктом реакции был хлорпротатран. Конкурентное образование хлорпротатрана объясняется высоким сродством атома азота ТЭА к протону, приводящим к его отрыву от гидроксильной группы ХЭ. (рис. 1).

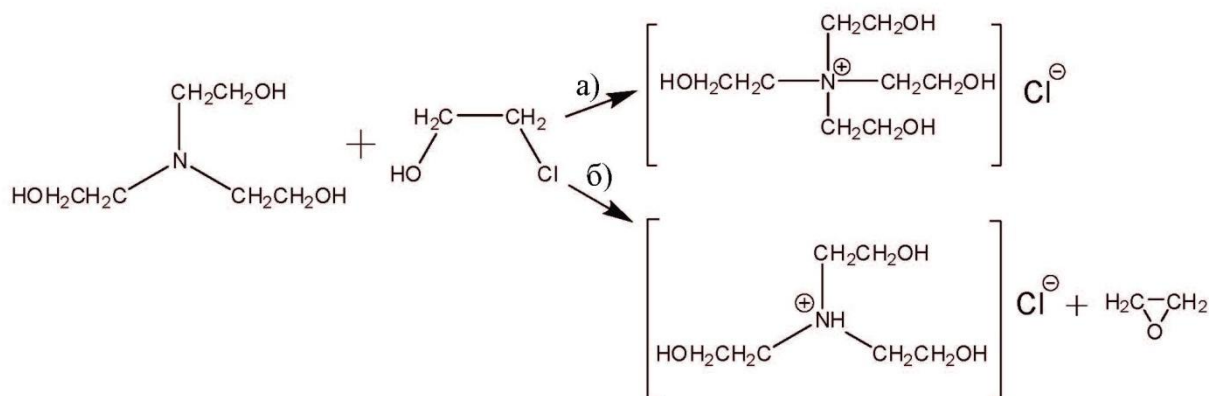


Рис. 1. Реакция получения тетракис(2-гидроксиэтил)аммония хлорида (а); образование побочного продукта - хлорпротатрана (б)

Нами были подобраны оптимальные условия для получения целевого продукта путем дополнительного введения окиси этилена в реакционную смесь, содержащую метанольный раствор триэтанолamina и 2-хлорэтанола. Исходные реагенты 2-хлорэтанола, триэтанолamin и окись этилена были взяты в мольном соотношении 1:1,05:0,35

соответственно. Реакцию проводили в автоклаве при температуре 115 °С в течение 22 часов. Выход реакции составил 75%. Структура полученного *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* хлорида была подтверждена рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопией, а его состав – элементным анализом.

Рентгеноструктурный анализ показал, что хлорид *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* существует в виде двух изомеров с различными гидроксиэтильными конформациями. В одном изомере две гидроксиэтильные ветви находятся в транс-конформации, а две другие в гош-конформации. Во втором изомере три ветви находятся в гош-конформации и одна в транс-конформации. В элементарной ячейке содержится четыре независимых молекулы - по две молекулы каждого изомера:

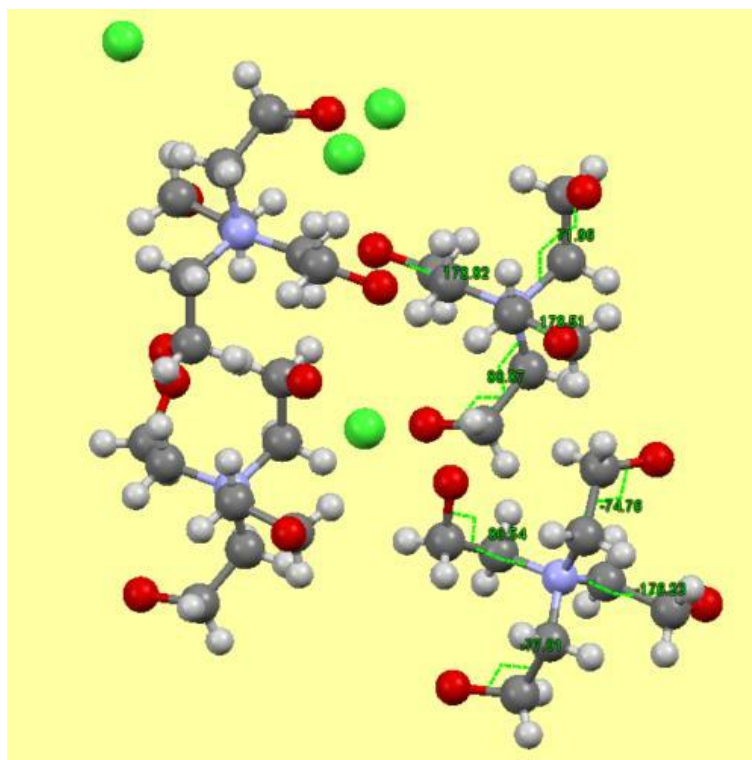


Рис. 1. Кристаллическая структура *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* хлорида

Впервые было исследовано взаимодействие *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* хлорида с тетраэтоксисиланом (ТЭС). Реакции проводили в метаноле при кипячении реакционной смеси в течение 12 часов и в автоклаве при температуре 80 °С в течение 7 часов при соотношении *тетраakis(2-гидроксиэтил)аммония* хлорида и ТЭС 1:1 и 1:2 соответственно. В результате обеих реакций образовались аморфные вещества, которые были сданы на исследования в ресурсные центры СПбГУ.

Список литературы:

1. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны // Новосибирск: «Наука». 191С.
2. Воронков М.Г., Корлюков А.А., Самохин Г.С., Вражнов Д.В., Кочина Т.А. Герматраны и их квази- и гипоаналоги с высокоэлектроотрицательным заместителем у атома Ge // Известия Академии наук. Серия химическая, 2012, №5

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ (0.3 – 10) МОЛ. % Fe₂O₃

Конон М. Ю.

Научный руководитель: Столяр С. В.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова 2

E-mail: marina-konon@mail.ru

Ключевые слова: стекло, электропроводность, фазовое разделение, структура

Исследование электрических свойств стекол, содержащих оксиды железа, представляет большую значимость, поскольку присутствие Fe₂O₃ может обуславливать электронную проводимость даже в щелочесодержащих стеклах [1].

Известно, что электропроводность двухфазных стекол сильно зависит от структуры, а именно, у стекол, в которых проводящая фаза непрерывна, электропроводность значительно выше, чем у тех, в которых эта фаза замкнута в капли [2, с. 193].

В связи с этим представляло интерес исследовать электрические свойства ликвирующих стекол системы Na₂O–Fe₂O₃–B₂O₃–SiO₂, в зависимости от их состава и структуры.

В продолжение исследований [3, 4] железосодержащих стекол натриевоборосиликатной (НБС) системы, в данной работе были изучены стекла трех серий: 1) 8Na₂O–xFe₂O₃–(22-x)B₂O₃–70SiO₂, где x = (0.3 ÷ 10) мол. %, 2) 8(Na₂O+Fe₂O₃) – 22B₂O₃ – 70SiO₂ и 3) 16(Na₂O+Fe₂O₃) – 14B₂O₃ – 70SiO₂.

Синтез стекол проводили по методике, описанной в [5]. Далее стекла были термообработаны по режимам 550°C/144ч и 700°C/2ч для инициирования процесса фазового разделения. Структура оценивалась по данным дилатометрии, с помощью критерия, сформулированного в [6] с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также рентгенофазового анализа (РФА). Измерения удельного объемного электрического сопротивления (ρ) и расчет энергии активации (E_a) проводился в соответствии с методикой [4]. (Температурный интервал нагрева от комнатной до 420 °С, скорость нагрева 5 °/мин, электроды – графитовые).

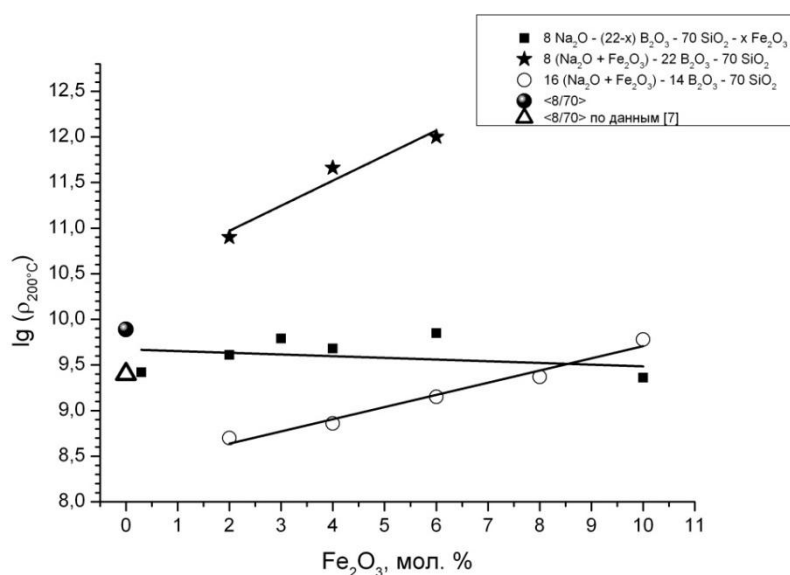


Рис. 1. Зависимости логарифма сопротивления исследованных стекол при 200 °С от мольного содержания Fe₂O₃.

Полученные результаты сравнивались с НБС стеклом состава $8\text{Na}_2\text{O}-22\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ («8/70») без добавок железа (Рис. 1) [7]. Из рисунка 1 видно, что для термообработки $550^\circ\text{C}/144\text{ч}$ сопротивление у стекол серии 1 и у стекла «8/70», отличается лишь в пределах погрешности измерений, следовательно, Fe_2O_3 не оказывает влияния на электропроводность. Очевидно, это связано с тем, что перенос тока осуществляется с помощью щелочного иона, вносимого с Na_2O , содержание которого во всех стеклах серии 1 сходно с содержанием его в стекле «8/70» ($7.08 \div 7.35$ и 7.60 мол. % по анализу [8], соответственно).

Для серии 2 характерно увеличение сопротивления, а, следовательно, и уменьшение проводимости примерно в 10 раз по мере замещения Na_2O на Fe_2O_3 . Данные ПЭМ и РФА показывают, что по мере уменьшения содержания Na_2O намечается тенденция к переходу от двухкаркасной структуры к капельной, что снижает проводимость. Также происходит образование кристаллических соединений железа (Fe_3O_4 , $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$, FeSiO_3), которые не принимают участие в электропереносе.

По мере уменьшения содержания Fe_2O_3 , и соответственно, увеличения количества Na_2O более 10 мол. % в стеклах серии 3 сопротивление уменьшается.

Следует отметить, что для стекол серий 1 и 3 энергия активации электропроводности изменяется незначительно, в пределах $1.02 - 1.17$ эВ, что близко к значению (E_a) стекла «8/70», равному 1.07 эВ. Это подтверждает неизменность ионной природы проводимости в выбранных диапазонах составов стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Для стекол серии 2 E_a несколько выше, чем у стекла «8/70» ($1.23 - 1.27$). Это может быть связано с тем, что количество Na_2O в этой серии не превышает 6 мол. %, составы стекол этой серии лежат в малощелочной области и составы легкоплавкой фазы, отвечающей в них за проводимость отличаются от аналогичных в сериях 1 и 3.

Автор выражает благодарности научному руководителю - к.х.н. Столяру С. В., Поляковой И. Г. за выполнение РФА, Дроздовой И. А. за ЭМ снимки и Костыревой Т. Г., Дикой Л. Ф. и Куриленко Л. Н. за химический анализ.

Список литературы:

1. Багдасарова Г. Д., Белюстин А. А., Шульц М. М. // Стеклообразное состояние. Т.5, № 1. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1970. С. 169-175.
2. Мазурин О. В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И. и др. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
3. Конон М. Ю., Пшенко О. А. // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (9-10 июля, 2012, Санкт-Петербург). СПб. 2012. С.62-64.
4. Столяр С.В., Пшенко О.А., Конон М.Ю., Антропова Т.В. // Физ. и хим. стекла. Письма в журнал. 2012. Т. 38. №6. С. 829 – 831.
5. Конон М. Ю., Столяр С. В., Дикая Л. Ф., Полякова И. Г., Дроздова И. А., Антропова Т. В. // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. (в печати).
6. Столяр С. В. Конон М. Ю. Дроздова И. А. Анфимова И. Н. // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 391-396
7. Пшенко О. А. // Тезисы докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И. В. Гребенщикова) Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН (9-10 июля, 2012, Санкт-Петербург). СПб. 2012. С.81-84.
8. Столяр С. В., Антропова Т. В., Петров Д. В., Анфимова И. Н. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №. 6. С. 935 – 938.

СИНТЕЗ ГИДРОКСОФOSФАТОВ OKCOTИTАНА(IV)

Корнейков Р. И.

Научный руководитель: Иваненко В. И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.

Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Мурманская обл.,

г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а

E-mail: korneikov@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: синтез, сорбенты, фосфаты титана

Сорбционные процессы находят широкое применение для решения различных технологических и экологических задач. Например, селективное извлечение из водных растворов ценных (катионы цветных металлов из промышленных стоков предприятий цветной металлургии) и токсичных (радионуклидов цезия, стронция, кобальта и т.д. из жидких радиоактивных отходов) элементов на фоне высоких концентраций солей более легких катионов металлов близких по химическим и физическим свойствам. Среди сорбентов интерес представляют неорганические иониты на основе оксогидроксофосфатов Ti(IV). Однако существующие фосфатотитановые сорбенты не в полной мере отвечают предъявляемым к ним технологическим требованиям, что делает актуальным поиск новых высокоэффективных составов оксогидроксофосфатов Ti(IV) и оптимальных условий их синтеза.

Целью данной работы заключалась в изучении условий синтеза аморфных гидратированных оксогидроксофосфатов титана(IV) с мольным отношением фосфора к титану ≤ 1 .

Выбор соотношения при синтезе сорбентов P к Ti ≤ 1 обусловлен тем, что при данных условиях образуется аморфная фаза гидроксофосфата оксотитана(IV), неупорядоченная структура и высокая степень гидратации которой должны обеспечить высокую площадь удельной поверхности и быструю сорбцию катионов, снижая диффузионные ограничения внутри твердой фазы, по сравнению с кристаллическими сорбентами с отношением P к Ti(IV) ≤ 2 .

Синтез образцов сорбентов осуществлялся выделением из раствора гидратированного оксогидроксида титана(IV) с последующим введением гидрофосфат-иона в матрицу $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$.

При осаждении из кислых растворов (сульфатных, фторидных) $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ с последующей отмывкой, согласно химическому анализу, содержание Ti(IV) в твердой фазе в пересчете на TiO_2 составляло 29-31 мас.%. Дальнейшее фосфатирование $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ в диапазоне температур 20-90°C, отмывка от маточного раствора и сушка приводят к формированию конечного продукта.

Для оптимизации условий синтеза фосфатотитановых сорбентов изучено взаимодействие $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ с H_3PO_4 при заданном соотношении реагирующих компонентов, которое можно представить уравнением:



Свежеосажденная оксогидроксидная форма титана(IV) помещалась в раствор фосфорной кислоты при заданном исходном мольном соотношении $N_{\phi(исх)} H_3PO_4$ к Ti(IV) в суспензии, выдерживалась при перемешивании в течение заданного времени τ .

На рисунке представлена зависимость изменения концентрации фосфорной кислоты $C_{H_3PO_4}$ в фильтрате от времени ее взаимодействия с оксогидроксидом титана(IV) при комнатной температуре.

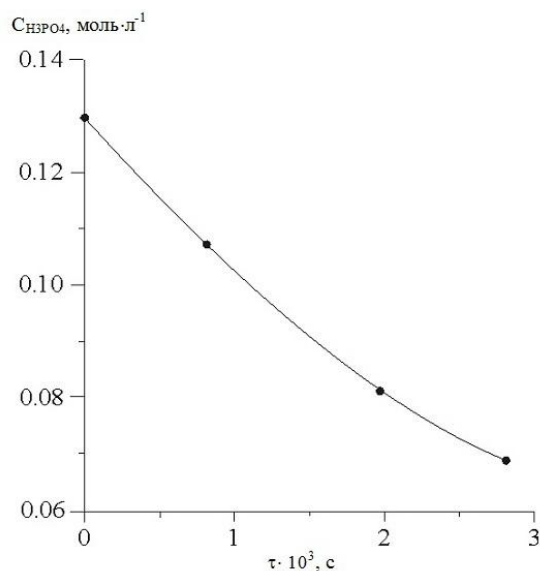


Рис. 1. Зависимость изменения CH_3PO_4 от времени выдержки суспензии при комнатной температуре, CH_3PO_4 (исх) = 0.13 моль·л⁻¹; Т:Ж=1:70.

Повышение температуры при взаимодействии H_3PO_4 с $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению содержания ацидолиганда в твердой фазе (табл. 1).

Повышение температуры приводит к частичной дегидратации как фосфат-иона, так и оксигидроксида титана(IV), что, вероятно, способствует более быстрому и полному вхождению фосфат-иона в твердую фазу. Кроме того, повышение температуры усиливает процесс диссоциации фосфорной кислоты, что также способствует фосфатированию гидратированного оксигидроксида титана(IV).

Табл.1. Соотношения фосфора к титану в исходной суспензии ($N_{\text{ф}}(\text{исх})$) и отделившейся от неё твердой фазе ($N_{\text{ф}}$) при различной температуре термообработки суспензии (Т:Ж=1:70)

Мольные отношения P:Ti $N_{\text{ф}}(\text{исх})$ и $N_{\text{ф}}$ при температуре обработки суспензии, °C					
20		65		95	
$N_{\text{ф}}(\text{исх})$	$N_{\text{ф}}$	$N_{\text{ф}}(\text{исх})$	$N_{\text{ф}}$	$N_{\text{ф}}(\text{исх})$	$N_{\text{ф}}$
0.39	0.25	0.43	0.31	0.30	0.29
0.68	0.40	0.73	0.52	0.65	0.62
0.80	0.50	0.97	0.72	0.82	0.81
1.04	0.54	1.26	0.86	0.98	0.90

В зависимости от условий синтеза полученные сорбенты имеют состав $\text{TiO}_{(1+x)}(\text{OH})_{2(1-x-y)}(\text{HPO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Введение в состав сорбентов на стадии формирования оксигидроксоформ легирующих добавок в виде катионов металлов Fe(III), Zr(IV), Nb(V), отличающихся по кислотно-основным свойствам от Ti(IV), и последующее фосфатирование двойной оксигидроксидной формы приводит к усилению подвижности протона ионообменных групп, что позволяет эффективно использовать модифицированные составы в более кислых средах. В табл. 2 представлены сорбционные характеристики в зависимости от составов сорбентов по некоторым катионам металлов.

Табл. 2. Значение Статической обменной емкости (СОЕ) и констант катионного замещения ($\lg K_{\text{обм}}(T)$) на сорбентах различного состава при 20°C: 1 - $\text{TiOHPO}_4 \cdot 6.30\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$; 3 - $\text{TiO}_{1.38}(\text{OH})_{0.14}(\text{HPO}_4)_{0.55} \cdot 1.39\text{H}_2\text{O}$; 4 - $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$; 5 - $\text{TiOHPO}_4 \cdot 1.94\text{H}_2\text{O}$; 6 - $\text{Fe}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.3}(\text{HPO}_4) \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$; 7 - $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$; 8 - $\text{Nb}_{0.1}(\text{TiO}_{1.2})(\text{OH})_{0.1}(\text{HPO}_4) \cdot 2.30\text{H}_2\text{O}$

№ образца	СОЕ, мг-экв-г ⁻¹					$-\lg K_{\text{обм}}^{(T)}$				
	Na ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Sr ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	
1	3.59	3.68	3.62	2.94	1.80	2.39	—	—	—	
2	2.16	2.33	2.36	2.29	1.76	1.98	—	—	—	
3	2.68	3.02	1.78	2.28	1.65	1.92	—	—	—	
4	4.62	4.64	4.57	3.14	1.60	2.60	2.74	2.85	—	
5	3.20	3.69	2.57	2.20	1.38	1.70	2.31	2.42	—	
6	4.34	4.46	4.22	2.32	1.52	1.94	—	—	—	
7	4.63	4.82	4.48	2.36	1.34	1.72	1.80	1.93	1.55	
8	—	—	—	2.20	1.02	—	—	—	—	

Синтезированные иониты на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) обладают высокими значениями сорбционной емкости и констант гетерогенного катионного замещения. В зависимости от решаемой задачи иониты способны эффективно извлекать необходимые компоненты из раствора, которые впоследствии могут быть десорбированы, либо надежно иммобилизованы в течение длительного времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-08-00944-а), Программы фундаментальных исследований №8 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологическая безопасность», и гранта Президента России Ведущие научные школы (НШ-487.2014.3).

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Королева О. Н.

Научный руководитель: Анфилов В. Н.

Институт минералогии УрО РАН, 456317, г. Миасс, Челябинской обл.

E-mail: koroleva@mineralogy.ru

Ключевые слова: силикатные стекла, спектроскопия КР

Литиево-силикатная система в области с низкими содержаниями лития широко изучалась методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа, калориметрии и термического анализа, в отличие от составов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ при $x \geq 50$, которые являются предметом исследований. Синтез силикатов проводился по стандартной методике [1]. Для регистрации спектров комбинационного рассеяния стекол и кристаллических фаз использовался спектрометр iNR 320 HoribaJobinYvon с микроскопом Olympus BX41.

В таблице 1 приведены положения основных ИК и КР полос в спектрах кристаллических фаз, образованных из расплавов силикатов лития [2].

Нужно отметить, что при сопоставлении спектров КР мета-, орто- и пиросиликата натрия [1] со спектром Li60, можно предположить, что последний может являться суперпозицией спектров мета-, орто- и пиросиликата лития (рис. 1).

Очевидно, что для литиевосиликатной системы, в отличие от натриевосиликатной, характерна большая деполимеризация системы при меньших содержаниях катиона модификатора, что объясняется меньшими размерами атомов лития.

Таблица 1. Отнесение полос, наблюдавшихся в спектрах КР силикатов лития

Положение полосы, см ⁻¹		Интерпретация
ИК	КР	
	360	Колебания решетки, связи Li-O и деформационные колебания связи Si-O-Si
410	410	
450	465	
525	525	Симметрично валентные и частично деформационные колебания мостиков Si-O-Si
	560	
610	610	Деформационные колебания мостиков Si-O-Si
740		
	790	
	825	Q ⁰
850	850	Q ¹¹
	940	Q ²¹
980	985	Q ²²
	1035	Q ³²
1080		Валентные колебания Si-O-Si
	1110	Q ³

По мере роста содержания оксида лития в исходном силикатном расплаве наблюдается кристаллизация твердых фаз, согласно фазовой диаграмме [3]. Отмечено выпадения небольшого количества пиросиликата лития при составе около 60 мол. % Li₂O.

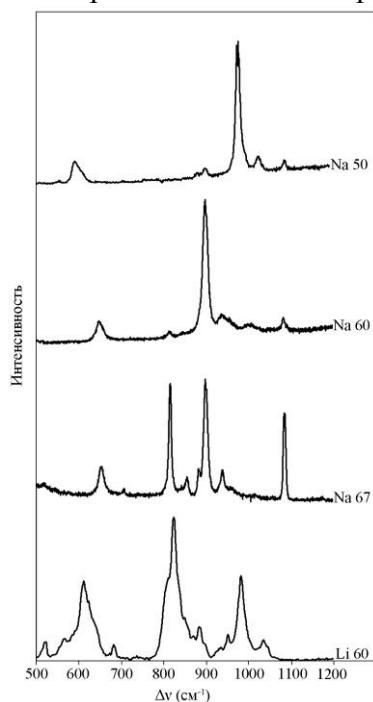


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кристаллических силикатов Na50, Na60, Na67 и Li60.

Полученные данные согласуются с результатами фазовых равновесий [4, 5] и могут быть использованы для уточнения диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00294-а, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-6284.2013.5).

Список литературы:

1. Koroleva O.N., Anfilogov V.N., Shatskii A., Litasov K.D. Structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melts as a function of composition: in situ Raman spectroscopic study // *Non-Cryst. Solids*. 2013. V. 375. P. 62.
2. Королева О. Н., Штенберг М. В., Хворов П. В. Структура кристаллических фаз системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по данным колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа // *ЖНХ*, т. 59, № 3, с. 402–405 (2014)
3. Romero-Serrano A., Gomez-Yanez C., Hallen-Lopez M., Araujo-Osorlo J. Thermodynamic Modeling of Alkali Metal Oxide-Silica Binary Melts // *Amer. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 1. P. 141.
4. Meshalkin A., Kaplun A. The complex investigation of the phase equilibria and melt
5. characteristics in borate and silicate systems // *Cryst. Growth*. 2005. V. 275. № 1-2. P. 115.
6. Claus S., Kleykamp H., Smykatz-Kloss W. // *Nucl. Mater.* 1996. V. 230. P. 8.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЕГО СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Краев А. С.

Научный руководитель: Агафонов А. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

E-mail: a.s.kraev@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, золь-гель синтез, диоксид титана

В последнее время золь-гель технология получения ультрадисперсных порошков находит широкое применение благодаря возможности получения высокочистых продуктов с заданным распределением частиц, с различным сочетанием компонентов. Золь-гель технология основана на превращениях, происходящих в последовательности: гидролиз → полимеризация → нуклеация → рост частиц → формирование золя → гель.

Гидролиз является наиболее важной стадией золь-гель процесса. На качество материала влияет катализатор гидролиза, pH, количество воды, тип алкильной группы алкоксида, вид растворителя, температура. Экспериментально установлено, что гомогенная поликонденсация, фазообразование, и рост частиц, происходящие на различных стадиях гидролиза, приводят к формированию золя и геля. При этом рост температуры и pH являются факторами, увеличивающими скорость различных стадий гидролиза и роста частиц, управляющими их размерами и степенью кристалличности материалов. Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния pH среды на структурные и физико-химические особенности наночастиц диоксида титана получаемого золь-гель методом в водной среде с использованием двух различных способов. Первый способ заключался в гидролизе в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопропилату титана $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})=673$ и определенными значениями pH от 2 до 11 спиртового раствора прекурсора. Вторым способом заключался в смешении изопропилата титана с уксусной кислотой или аммиаком в

изопропиловом спирте и последующим гидролизом полученной смеси путем разбавления ее в воде до получения отношения $H_2O/Ti(C_3H_7O)= 673$. Проведен анализ влияния условий синтеза на физико-химические свойства и структуру формируемых в процессе гидролиза материалов.

Физико-химические свойства полученных материалов исследовались методами рентгено-фазового анализа, ИК – спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

По данным рентгенофазового анализа образцы, полученные при различных pH существенно различаются по кристалличности. По данным термогравиметрического анализа выход оксидной фазы диоксида титана различен в зависимости от условий синтеза: 87,6% (pH 2), 94,65% (pH 4), 83,38% (pH 7), 70,21% (pH 11). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации полученных материалов, установлено, что диэлектрическая релаксация материалов зависит от особенностей их строения. При этом скорость процесса Максвелл-Вагнеровской поляризации в суспензиях порошков синтезированных материалов в силиконовом масле зависит от степени кристалличности диоксида титана.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $MgO-Al_2O_3$

Кретов Ю. Л.

Научный руководитель: Буякова С.П.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

E-mail: kretov2005@yandex.ru

Основные направления научных исследований в области керамики предусматривают расширение и углубление исследований новых, в первую очередь высокоплотных, мелкокристаллических и прочных керамических материалов, а также материалов со специфическими свойствами. Большой интерес для современной высокотемпературной керамики представляют материалы на основе синтезированных смесей высокоогнеупорных оксидов в двойных и тройных системах, кривые ликвидуса которых лежат в области весьма высоких температур [1].

В работе представлены оригинальные данные, полученные при разработке технической керамики на основе Al_2O_3 с добавлением MgO . Были изготовлены образцы в форме цилиндров: $h=20$ мм, $d=13$ мм. Образцы были получены после механической активации оксида алюминия. Полученные прессовки спекались в широком интервале температур: 1450, 1500, 1550, 1600 и 1650°C, давление при прессовании составляло 13кН. После спекания измерялись масса и размеры каждого образца, на основании полученных измерений рассчитывали пористость и усадку каждого из полученных образцов.

В ходе работы было установлено, что с увеличением содержания оксида магния в экспериментальных образцах, наблюдалось увеличение усадки, так на образцах, полученных из чистого MgO , усадка составила примерно 30%. Также была исследована зависимость пористости образцов от содержания оксида магния, при его содержании в 20% и при $T_{сп}=1550$ °C, была обнаружена максимальная пористость, которая составила 50%. При достаточно большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 10%. Исходя из полученных данных, можно утверждать о том, что при малой концентрации оксида магния в композиционной системе (Al_2O_3-Mg), наблюдается увеличение пористости полученных образцов.

Для изучения термических свойств керамики на основе Al_2O_3-MgO проводилась закалка с 200°C до 1000°C с интервалом в 100°C. Образцы были нагреты до заданных

температур и быстро охлаждены погружением в воду. После детального изучения структуры поверхностного слоя образцов, было установлено, что после температуры закалки 800°C, на образцах с содержанием MgO равным 30% и менее, появились трещины, а на образцах с содержанием MgO от 100 до 50% включительно, образования трещин так и не произошло. После трехкратной закалки при температуре 1000°C разрушились 9 из 10 образцов, целым остался только один образец, содержащий 50% - Al₂O₃ и 50% - MgO. Это получился самый устойчивый состав к агрессивному термоудару.

Данную устойчивость образцов можно объяснить тем, что они имеют определенную пористость, в результате чего происходит диссипация напряжений, образовавшихся во время термического удара.

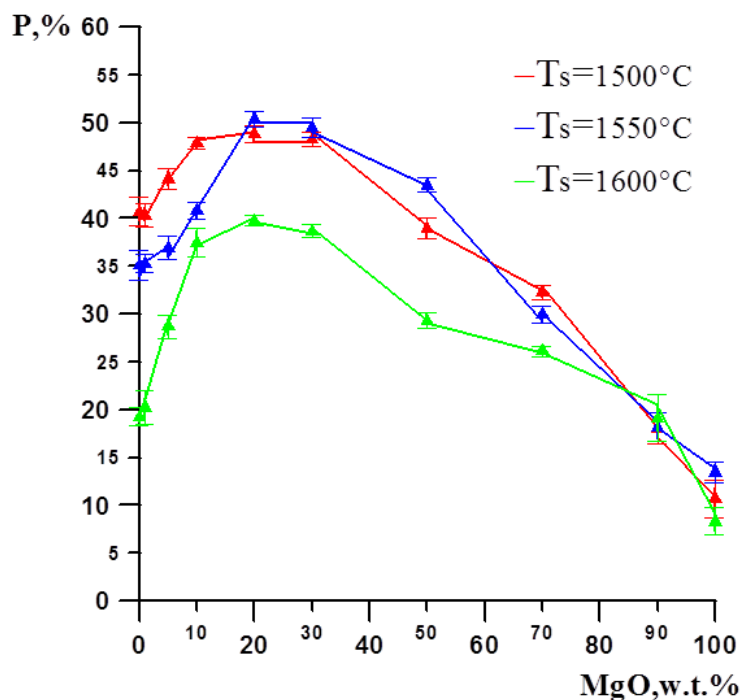


Рис. 1. Графики пористости системы в зависимости от концентрации оксида магния.

На рисунке 1 приведены графики пористости полученной системы, из которых видно, что при содержании оксида магния от нуля до 20%, происходит резкое увеличение пористости образцов, ее максимальное значение достигает 40% при содержании данного оксида 20%. При увеличении концентрации MgO до 90%, происходит равномерное уменьшение пористости полученных образцов. На приведенном графике видно, что при большом содержании оксида магния, пористость образцов близка к 8%, то есть полученные образцы получаются очень плотными.

Создание нового вида технической термостойкой керамики, которая в ближайшем будущем может быть использована для изготовления деталей конструкций, работающих при высоких циклических термонагрузениях в агрессивных средах в настоящее время достаточно перспективно. Керамика, полученная из данных оксидов, является весьма малоизученной.

Список литературы

1. Buyakova, S.P., Promakhov, V.V., and Kulkov, S.N., Thermal tests and their effect on micro- and macrostructure of nanocrystalline ZrO₂, Powder Metall. Met. Ceram., 2012, vol. 51, no. 5-6, pp. 267-272.

СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ БОРАТОВ $\text{CaYVO}_4, \text{CaLaVO}_4, \text{SrLaVO}_4, \text{SrLuVO}_4$

Крук М.Н.

Научный руководитель: Волков С. В.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: kruk.kristal1996@yandex.ru

Ключевые слова: бораты, синтез, рентгенофазовый анализ

Известно множество боратов с нелинейно–оптическими свойствами (НЛО), перспективны в этой области бинарные бораты редких земель. Структура CaYVO_4 была уточнена по порошковым данным [1], соединения CaLaVO_4 и SrLaVO_4 получены в [2], однако их структуры определены не были. Хотя упоминаний о соединении SrLuVO_4 не было найдено, учитывая близость ионных радиусов атомов Sr и Lu, а также Ca и Y соответственно, можно предполагать, что указанное соединение и CaYVO_4 будут изоструктурны. В связи с недостаточностью данных об указанных соединениях, мы решили выполнить синтез этих веществ и, в дальнейшем, определить их кристаллическую структуру.

Для синтеза использовались реактивы CaCO_3 , SrCO_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 (все - ОСЧ) и HVO_3 (ХЧ). Предварительно карбонаты были просушены при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4 часов, а оксиды редких земель при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 ч. Нами выполнен твердофазный синтез указанных соединений. Исходные реактивы тщательно перетирались в агатовой ступке до полной гомогенизации и прессовались в таблетки диаметром 1 см при давлении $\sim 10^7$ Па. Затем таблетки выдерживались при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 26 ч. Полученные образцы изучены методом порошкового рентгенофазового анализа. Дифракционные данные получены на дифрактометре RigakuMiniFlexII. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$, съемка производилась в диапазоне углов 2θ $3\text{--}60^\circ$ с шагом 0.02° . Ниже приводятся предварительные результаты синтеза. Проба стехиометрии $2\text{CaO} : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_3$ содержала значительное количество ожидаемой фазы CaYVO_4 . Фаза SrLaVO_4 была определена в составе пробы стехиометрии $\text{SrO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_3$, в то время как в пробе $\text{CaO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_3$ фазы CaLaVO_4 обнаружено не было, проба содержала исходный оксид лантана, а также некоторые бораты кальция. Попытка проиндексировать рентгенограмму пробы стехиометрии $\text{SrO} : \text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_3$ аналогично фазе CaYVO_4 не привела к успеху несмотря на малое число рефлексов указанной фазы. Возможно, дальнейшая термообработка позволит получить указанную фазу.

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования.

Список литературы:

1. Y. Zhang, X.L. Chen, J.K. Liang, T. Xu, Y.P. Xu, J. Alloy Compd., 327 (2001) 132–135
2. W. H. van de Spijker and W. L. Konijnendijk. Inorg. Nucl. Chem. Letters., 14 (1978) 389–392

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА (ИАГ) В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Кудряшова Ю. С.

Научный руководитель: Здравков А. В.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: kudryashova.jul@iscras.ru

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, сольвотермический синтез, нанодисперсные частицы

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) является широко применяемым в технике материалом. Как правило, он используется в виде монокристаллов, технология получения которых является сложной и дорогостоящей. Поликристаллическая керамика на основе ИАГ обладает стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной устойчивостью, высокой теплопроводностью, стойкостью к деформации и окислению, низкой электропроводностью и повышенной механической (по сравнению с монокристаллами) прочностью. Высокопрозрачная керамика из ИАГ, во многих случаях успешно заменяет монокристаллы, является более дешевой, из нее могут быть получены изделия больших размеров и высокого качества. Благодаря этому, такие материалы могут использоваться в качестве активных сред в твердотельных лазерах, оптоволоконных телекоммуникационных системах, катодных трубках, томографах, люминесцентных дозиметрах, детекторах и дисплеях

Свойства любого вещества в наноразмерном состоянии, в том числе иттрий-алюминиевого граната, являющегося предметом нашего исследования, очень чувствительны к форме частиц, их размеру, морфологии поверхности, анизотропии, взаимодействию частиц друг с другом и т. д. В свою очередь эти характеристики частиц в значительной степени определяется способом их получения.

Для синтеза наноразмерного порошка ИАГ разработан целый ряд методов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Например, твердофазный синтез ИАГ из оксидов иттрия и алюминия требует высоких температур ($>1600^{\circ}\text{C}$), поэтому чистоту и гомогенность порошков ИАГ, синтезируемых в этих условиях трудно контролировать. Ряд способов получения ИАГ из растворов, таких как соосаждение, золь-гель метод, гидротермальный синтез также имеют определенные недостатки. В связи с этим разработка новых методов синтеза гранатов, позволяющих снизить температуру обработки и контролировать размеры частиц, имеет принципиальное значение.

Существует большое количество органических растворителей, кипящих при довольно высоких температурах, открывающих возможность термического синтеза оксидных систем при атмосферном давлении. При этом можно предположить, что строение растворителя (его полярность, отсутствие или наличие подвижного протона) будет оказывать существенное влияние на проведение такого процесса. Такой новый способ синтеза позволяет не только снизить температуру образования монофазного продукта, но и контролировать размер и морфологию полученных наночастиц. Такая технология также дает возможность вводить в структуру дополнительные элементы, ответственные за новые функциональные свойства.

В качестве объекта исследования использовалась смесь хлорида иттрия (3 экв.), хлорида алюминия (1 экв.) и изопропилата алюминия (4 экв.). Термическую обработку указанной смеси проводили при интенсивном перемешивании в дифенилоксиде (ДФО), олеиновой кислоте (ОК), стеариновой кислоте и олеиламине (ОА) при $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Продолжительность эксперимента варьировали от 8 до 24 ч. Образовавшийся осадок фильтровали на воронке Бюхнера и тщательно промывали

бензолом. Уравнение протекающей при этом реакции можно представить следующим образом:



Синтезированные соединения исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и комплексного термического анализом, электронной микрофотографии.

Предложенный метод дает возможность получить монофазный продукт иттрий-алюминиевого граната при температуре 850°C (на 50-100°C ниже по сравнению с другими растворными способами синтеза ИАГ). Также установлено, что сольвотермическая обработка является необходимым условием образования ИАГ из прекурсоров.

СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Кузнецова В.В.

Научный руководитель: Крутский Ю.Л.

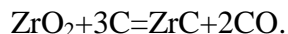
Новосибирский государственный технический университет

E-mail: kuznecova_vv@inbox.ru

Развитие современной науки и техники требует создания новых материалов, а также повышения качества уже существующих, которые обладают высокими прочностными характеристиками, способны эксплуатироваться при повышенных температурах и устойчивы к воздействию агрессивных сред. К числу таких материалов относится тугоплавкое соединение карбид циркония.

Карбид циркония характеризуется такими свойствами как: высокая температура плавления, высокая теплопроводность, высокая твердость, стойкость к абразивному износу, стойкость в агрессивных средах, малая скорость испарения и высокая плотность эмиссии. Эти свойства позволяют применять карбид циркония в таких областях промышленности как термокатоды электронных устройств, работающих в разборных установках в условиях неглубокого вакуума, компонент катодов термоэлектронных преобразователей, полирующие материалы, а также в составе эвтектических жаропрочных сплавов и керамики.

Из всех существующих методов получения ZrC наиболее эффективным и экономичным является карботермическое восстановление оксида циркония углеродом. Этот метод протекает по реакции:



Традиционным восстановителем и карбидообразующим элементом в промышленных процессах служит сажа, чаще всего ламповая. Величина ее удельной поверхности сравнительно невелика и находится на уровне 20 м²/г.

Данная работа посвящена исследованию процесса синтеза карбида циркония карботермическим методом при использовании в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента нановолокнистого углерода (НВУ). НВУ является перспективным углеродным материалом для синтеза тугоплавких карбидов. Использование более дисперсного углеродного реагента (НВУ) позволит снизить параметры (температуру и время) этого процесса.

Шихта для синтеза карбида циркония готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для приведенной выше реакции.

В качестве углеродного материала применялся нановолокнистый углерод. Величина его удельной поверхности находится в пределах 140-160 м²/г, т.е. значительно выше, чем у ламповой сажи.

Для определения параметров синтеза выполнен расчет температуры начала восстановления вышеуказанной реакции, с использованием справочных данных. Температура начала восстановления составляет примерно 1940 К (1670 °С). С учетом возможного образования низшего оксида ZrO реальная температура процесса должна быть значительно выше.

В экспериментах температура составила 2000, 2100 и 2200 °С, время выдержки при этой температуре во всех экспериментах было 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33,9, 34,5 и 34,4 %) практически совпадает с расчетной (35,2 %), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Продукты синтеза исследовались рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы – карбида циркония.

Анализ образцов на содержание циркония выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе VRA-30 с Cr - анодом рентгеновской трубки, а на содержание углерода – на анализаторе C-144 фирмы «LECO» по углекислому газу. Полученные результаты (например, для образца, синтезированного при 2100 °С, содержание циркония равно 87,8 % масс., а углерода 11,8 % масс.) близки к расчетным (88,35 % масс. и 11,35 % масс. соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах.

Пикнометрическая плотность образцов определена на гелиевом автоматическом пикнометре «Ultraspnometer 1200e». Она близка к приведенной в справочной литературе (6,73г/см³).

На снимках РЭМ видно, что материал состоит из частиц размером 2-3 мкм, форма которых близка к сферической; частицы состоят из агрегатов.

Удельная поверхность и пористость образцов определены методом БЭТ. Для образца, синтезированного при 2000 °С, она составила 2,8 м²/г. Для образцов, полученных при более высоких температурах, она ниже (составляет 1,5 м²/г и 1,3 м²/г соответственно).

Использование при синтезе карбида циркония НВУ позволило снизить температуру и время процесса по сравнению с промышленным. Полученный материал имеет незначительное содержание примесей и состоит из частиц размером на уровне 2-3 мкм.

Работа выполнена в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания по теме "Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой".

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ НА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Куимов В. М.

Научный руководитель: Дунюшкина Л. А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, Екатеринбург

Академическая, д. 20

E-mail: kvazighaboid@yandex.ru

Ключевые слова: CaZrO_3 , плёнки, электропроводность

В настоящее время популярность альтернативных источников энергии постоянно растёт. Особое внимание уделяется разработкам твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Благодаря использованию в ТОТЭ принципа прямого электрохимического преобразования энергии достигается высокая экономичность данных устройств. Однако существенным недостатком ТОТЭ является высокая рабочая температура. В настоящее время значительные усилия исследователей направлены на поиск способов эффективного снижения рабочих температур ТОТЭ. Одним из решений представляется разработка ТОТЭ на основе пленочного протонного электролита. Использование пленочного электролита тонких плёнок позволит значительно повысить эффективность элементов за счет уменьшения омических потерь, а также минимизировать размеры устройств.

В данном исследовании в качестве материала для пленочного электролита рассмотрен $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Известно, что величина протонной проводимости в цирконатах кальция и стронция уступает проводимости оксидов на основе цератов бария и стронция, однако, в отличие от цератов, цирконаты обладают высокой химической и термической стабильностью [1], что особенно важно при использовании пленочных материалов.

В качестве подложки для осаждения пленки протонного электролита и изучения ее свойств был выбран $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, который можно рассматривать как несущий электрод ТОТЭ, поскольку он имеет смешанную электронную и кислородноионную проводимость, и обладает высокой химической и термической стабильностью [2].

Для применения в ТОТЭ пленка электролита должна быть газонепроницаемой для предотвращения неэлектрохимического натекания газообразных топлива и окислителя, а несущий электрод пористым для обеспечения доступа газообразных топлива и окислителя к электролиту. Получение тонких газоплотных плёнок на пористом несущем электроде является непростой задачей. Поэтому одной из целей данной работы являлась разработка методики получения газоплотных пленок протонного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых подложках $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. В задачи исследования входило также изучение микроструктуры и электрических свойств пленок.

Подложки $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с пористостью 10% получали методом твердофазного синтеза из SrCO_3 , TiO_2 и Fe_2O_3 при 1430°C . Подложки подвергали механической полировке на шлифовальной бумаге. Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине.

Пленку $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ наносили центрифугированием из спиртовых растворов солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ZrOCl_2 и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Для увеличения вязкости в раствор вводили загуститель - диэтаноламид кокосового масла. Нанесённое покрытие высушивали и синтезировали на воздухе при 1000°C с выдержкой в печи 2 часа. Для получения газоплотной плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ цикл нанесение-сушка-синтез повторяли 15 раз. По данным рентгенофазового анализа полученные плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ однофазны и обладают структурой перовскита.

Морфологию плёнок изучали методом СЭМ. Микрофотография поверхности пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ представлена на рис. 1. Согласно данным СЭМ плёнки мелкозернистые, размер зерна составляет около 50 нм. Толщина пленки 2 мкм.

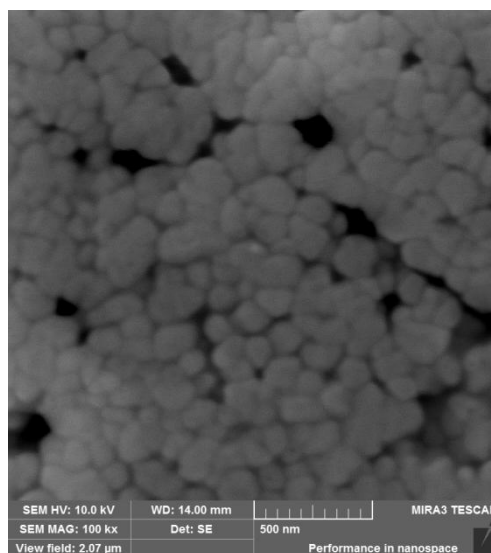


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Электрические свойства плёнок изучали методом импеданса в интервале частот от 0.1 Гц до 1 МГц. Для измерения электропроводности плёнок готовили ячейки $\text{Pt}|\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}|\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}|\text{Pt}$. Измерения проводили при температурах 24 – 700⁰С в атмосфере сухого воздуха.

Спектр импеданса ячейки с плёнкой можно разделить на два процесса: высокочастотный процесс, с ёмкостью $9.84 \cdot 10^{-10}$ Ф/см, соответствующий сопротивлению пленки, и низкочастотный, с ёмкостью $3.97 \cdot 10^{-5}$ Ф/см, соответствующий сопротивлению электрода (рис.2). Температурные зависимости электропроводности плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и подложки $\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ представлены на рис.3. Энергия активации электропроводности пленки – 50,3 кДж/моль. Проводимость плёнки при 700⁰С составляет $6.3 \cdot 10^{-6}$ См/см. Полученные значения проводимости плёнки и подложки хорошо согласуются с литературными данными [2, 3].

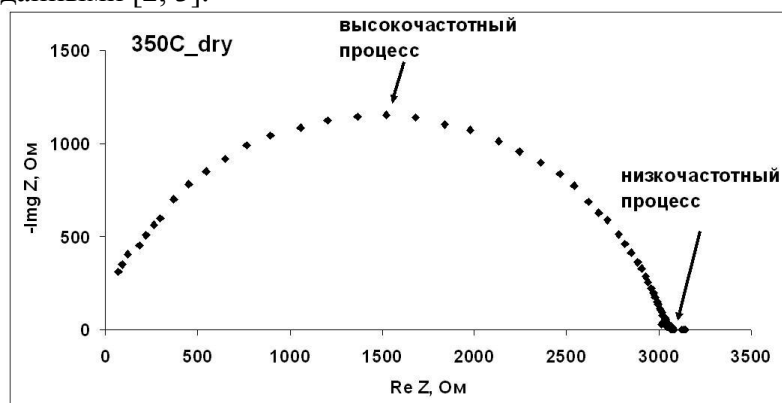


Рис. 2. Импеданс-спектр ячейки $\text{Pt}|\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}|\text{SrFe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}|\text{Pt}$ при 350⁰С.

Данное исследование показало, что газоплотная пленка твердого протонного электролита может быть осаждена на пористую подложку технологически простым и экономичным методом из химического раствора. Электропроводность пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ согласуется с данными для массивных образцов.

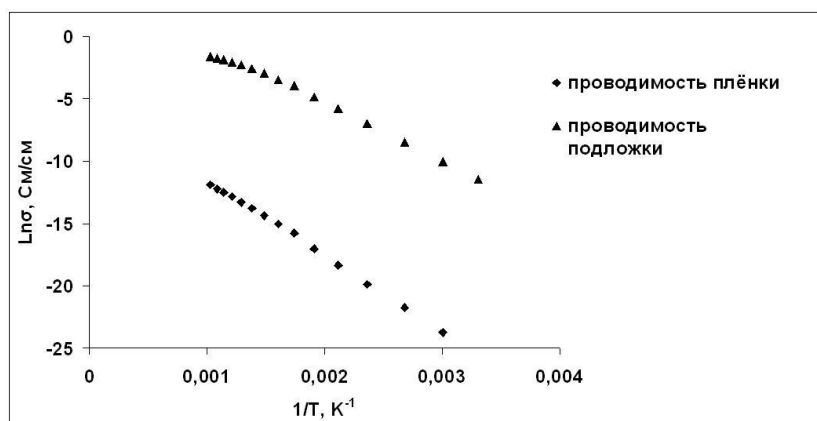


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости пленки $\text{CaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и подложки $\text{SrFe}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 14-29-04013, инновационного молодежного проекта УрО РАН № 14-3-ИП-40 и центра коллективного пользования (ЦКП) ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы:

1. Janke D. Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts // Metallurgical Transactions - 1982. - V. № 13. - P. 227-235.
2. Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Tsipis E. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Jurado J. R., Frade J. R. Mixed conductivity and stability of A-site-deficient $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites // J. Solid State Electrochem., -2002. -V. 7. - P. 30-36.
3. Bao J., Okuyama Y., Shi Z., Fukatsu N., Kurita N. Properties of Electrical Conductivity in Y-Doped CaZrO_3 // Material Transactions. - 2012. - V. 53. - P. 973-979.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБРАЗЦЫ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ РЭЭ В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кусенкова Н. Е.

Научный руководитель: Мезенцева Л. П.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: kyzechka13@mail.ru

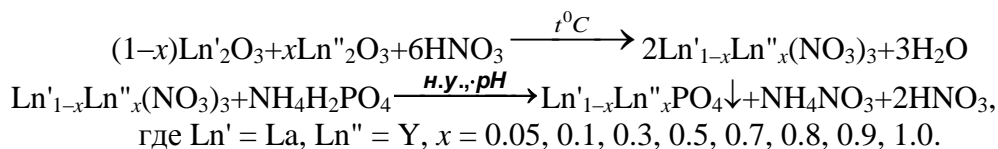
Ключевые слова: РЭЭ, ортофосфаты, нанопорошки, керамические образцы, выщелачивание, РФА

Для разработки безопасных хранилищ радиоактивных отходов (РАО) в настоящее время осуществляется поиск материалов, которые будут обеспечивать эффективную изоляцию РАО на стадии их переработки и длительного хранения в устойчивых отвержденных формах. Целью работы является получение матриц с усиленным барьером безопасности для иммобилизации отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции, входящих в состав высокоактивных отходов (ВАО). Для этого требуется изучить физико-химические свойства и скорости выщелачивания минералоподобных керамических матриц. Например, моноклинная форма ортофосфатов изоструктурна минералу монациту (LaPO_4), а ортофосфаты с тетрагональной структурой – минералу ксенотиму (YPO_4).

Из литературы известно, что ортофосфаты лантаноидов являются термически и химически стабильными соединениями, устойчивыми к окислению, с низкой теплопроводностью.

В данной работе были золь-гель методом синтезированы наноразмерные порошки состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.8; 0.9; 0.95; 1.0$. При этом был использован прием обратного осаждения для получения продуктов заданной дисперсности и устранения агломерации наночастиц. Это необходимо, как мы считаем, для улучшения спекаемости керамики и улучшения физико-химических и физико-механических свойств.

Синтез ортофосфатов РЗЭ и их твердых растворов проводят по следующей реакционной схеме:



По этой реакции в случае прямого осаждения к водному раствору нитрата РЗЭ (или смеси нитратов РЗЭ) приливают осадитель ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) для образования коллоидного раствора – взвешенных частиц дисперсной фазы $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые затем коагулируют при добавлении в систему раствора аммиака до рН около 7.

В случае обратного осаждения к раствору осадителя медленно приливают раствор нитрата РЗЭ (или смеси нитратов РЗЭ). Исходные растворы нитрата и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ предварительно фильтруют, чтобы избежать «структурирования». Полученный гелеобразный осадок выдерживают в маточном растворе в течение суток для вызревания (образования более крупных наночастиц по сравнению с выпавшими при осаждении). Далее проводится фильтрация вызревшего осадка. Отфильтрованный осадок высушивают на воздухе при температурах 100–120°C в течение суток и затем измельчают в планетарной мельнице для разбиения агломератов.

В работе исследован фазовый состав синтезированных образцов методом РФА.

Из нанопорошков при 1000 и 1200°C (1, 24 ч) получены лабораторные керамические образцы. Изучены их физико-механические свойства и устойчивость керамических матриц к выщелачиванию иттрия в слабокислой водной среде.

ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ПРОТОТИПОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА.

Кутузова Ю. А.

Научный руководитель: Голованова О. А.

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,

644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А

E-mail: pushistik_9393@mail.ru

Процессы кристаллизации малорастворимых соединений всегда привлекали внимание исследователей. Интерес вызван тем, что они входят в состав патогенных минералов и являются болезнями организма человека. Так же интерес к ним вызван их применением в синтезе перспективных биоматериалов.

Цель работы – изучение параметров фазообразования из растворов, моделирующих состав плазмы крови человека.

Для изучения кристаллизации раствора, моделирующего состав плазмы крови, были приготовлены несколько растворов с различным исходным пересыщением 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 при варьировании времени старения осадка (1 неделя – 2 месяца). После отделения осадка проводили анализ надосадочной жидкости следующими методами: потенциметрическое определение ионов кальция и рН, концентрация фосфат-ионов по молибденовой сини.

Анализ полученных результатов показал (рис. 1), что рН раствора от пересыщения уменьшается. По нашему мнению это может быть связано с увеличением концентрации ионов кальция и фосфат-ионов в исходном растворе, за счет образования осадка.

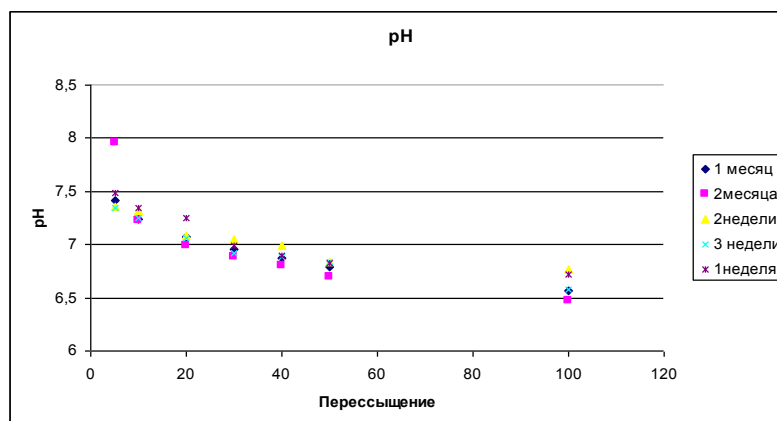


Рис. 1. Зависимость рН от пересыщения модельного раствора.

Анализ изменения концентрации ионов кальция от пересыщения (рис.2), показал, что в зависимости от времени старения осадка содержание ионов кальция в конечном растворе растет, но в области пересыщения равном 40 и 50 отмечается незначительное снижение концентрации ионов кальция.

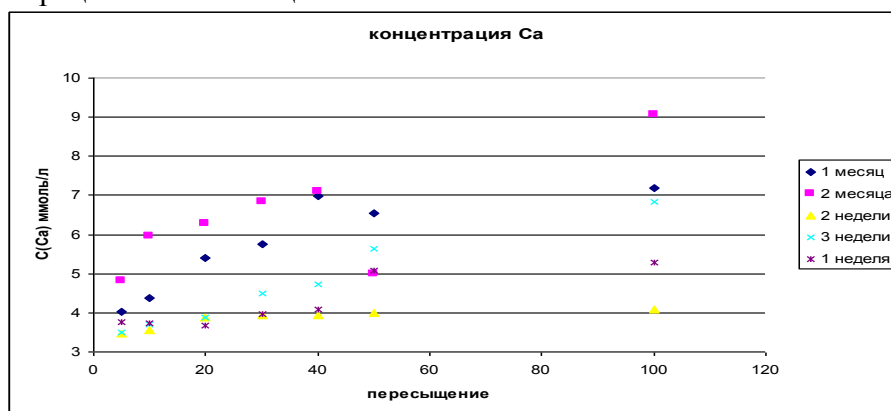


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов кальция от пересыщения.

При этом концентрация фосфат-ионов от пересыщения (рис. 3) в зависимости от времени старения осадка, однозначно, увеличивается с ростом пересыщения.

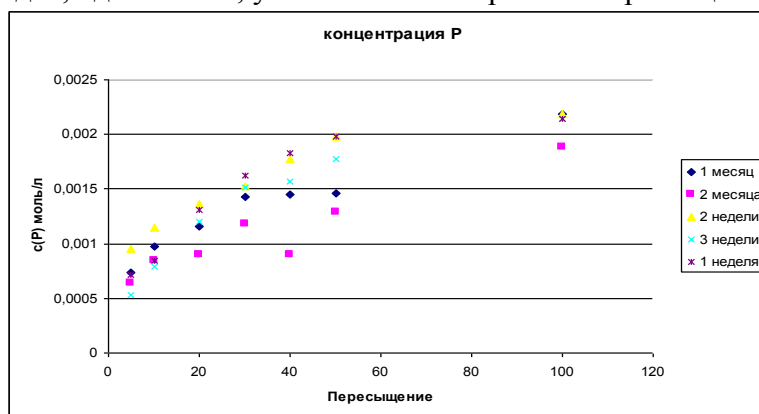


Рис. 3. Зависимость концентрации фосфат-ионов от пересыщения.

Установлено, что с увеличением пересыщения исходного раствора массы осадков растут.

Таким образом, в ходе проведенного исследования изучено влияние времени фазообразование на кристаллизацию твердой фазы. Показано, что при увеличении времени старения от одной недели до двух месяцев масса осадка увеличивается. Кроме того, в составе надосадочной жидкости увеличивается концентрация ионов кальция и фосфатов-ионов, а pH снижается.

КРАСКА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ ФАСАДНЫХ РАБОТ

Лебедева Е.Ю.

Научный руководитель: Казьмина О.В.

Национальный Исследовательский «Томский Политехнический Университет»,
634000, Россия, г. Томск, Ленина пр., 43а;

E-mail: kriolanta@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, диоксид кремния, золь-гель синтез

В настоящее время всё чаще декоративное лакокрасочное покрытие превращается в оригинальный способ защиты поверхности зданий и конструкций различного назначения. Это отличный способ упрочнения материала, предохранения от пагубного воздействия плесневых грибов, и даже и даже защита от пожара. Однако, для столь обширных целей совершенно неподходящим становится использование наиболее распространенных акриловых красок, так как они имеют низкую адгезию к некоторым поверхностям, являются питательной средой для микроорганизмов и при воздействии огня выделяют отравляющие вещества[1]. В сравнении с ними, наилучшим вариантом становятся неорганические силикатные покрытия на основе жидкого стекла, не обладающими ни одним из вышеперечисленных недостатков.

Единственным неудобством в использовании данного вида красок является двухупаковочность, требующая дополнительных подготовительных работ [2].

Цель данного исследования - разработка составов одноупаковочной силикатной краски с улучшенными физико-химическими свойствами, такими как степень меления, вязкость, укрывистость, время высыхания, водопоглощение, паропроницаемость.

Традиционно, состав силикатной краски включает: жидкое стекло, выполняющее функцию пленкообразователя [3], щелоче- и светостойкие пигменты и наполнители. Для придания силикатной краске необходимой для нанесения консистенции, в качестве наполнителя используют мел, тальк, слюду и прочее [4]. В Государственном стандарте на силикатные покрытия не прописано четкого компонентного состава красок, однако имеется соотношение жидкой и сухой частей 1:1, а также требования к вязкости конечного продукта. Следовательно, состав пигментной части может варьироваться в зависимости от желаемых эксплуатационных характеристик.

В данной работе опробованы варианты двадцати пяти составов, полученных на основе промышленного жидкого стекла с модулем 3,2 и плотностью 1,3 г/см³. Составы с добавлением акриловой дисперсии (табл. 1) отличились улучшенными характеристиками, по сравнению с остальными образцами, имели высокий показатель укрывистости и низкую степень меления, поэтому для дальнейших исследований были выбраны образцы СК-16 и СК-17 (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав силикатных красок.

Обозначение краски	Содержание оксидов, мас. %					
	NaSiO ₃	ZnO	CaCO ₃	Тальк	Акриловая дисперсия	Добавки
СК-16	50,2	4	15,7	8,4	5	5 (SiO ₂)
СК-17	50,2	4	20,2	20,2	5	5 (SiO ₂)

Таблица 2. Физико-химические свойства силикатных красок

Обознач. краски	Значение свойства						
	Укрывистость, г/м ²	Степень меления	pH _{ЛКМ}	R _{сж} ¹ , МПа	Sd ²	R _{сц} ³ , мПа	W ⁴ , кг/м ³ *Г ^{1/2}
СК-16	223,23	1	9,402	5,83	0,008	0,64	0,00172
СК-17	227,65	1	9,349	5,63	0,042	0,46	0,0092

1 – прочность окрашенного образца при сжатии; 2- коэффициент паропроницаемости; 3-прочность сцепления покрытия с основанием; 4-коэффициент водопоглощения.

Результаты полученных значений основных характеристик красок показали, что составы имеют высокий показатель укрывистости при относительно низком расходе материала на один квадратный метр, низкую степень отделения пигмента от пленкообразователя. Прочность окрашенного образца по сравнению с неокрашенным увеличивается на 1 МПа. Коэффициенты водопоглощения и паропроницаемости соответствуют интервалу значений ГОСТа. Кроме того, образцы прошли проверку на грибостойкость и огнестойкость, показав хорошие результаты.

Таким образом, из опробованных пяти составов красок на основе жидкого стекла в качестве одноупаковочной можно применять дисперсионно- силикатную краску с добавлением акриловой дисперсии (СК-16 и СК-17). Данные составы имеют оптимальные значения степени укрывистости и меления, отсутствие расслоения, низкое водопоглощение и высокую паропроницаемость. Разработанные составы рекомендуются применять для фасадных работ в большом интервале температур от +25 до -15⁰С, что указывает на экологичность данного покрытия.

Список литературы.

1. Информационный портал, посвященный лакокрасочным материалам и защите от коррозии [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.corrosio.ru/> ;
2. Персональный сайт торговой компании ООО «Астрэй» [Электронный ресурс] – Режим доступа : [http://www.tkastrey.ru](http://www.tkastrey.ru;);
3. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло Спб: Стройиздат,1996 - 216 с.
4. Дринберг А.Я., Снедзе А.А., Тихомиров А.В. Технология лакокрасочных покрытий— 2-е изд., перераб. и доп. — Л. Госхимиздат, 1955. — 652 с.: ил. — Библиогр.: с. 623-635.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С АЛЬБУМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕГАЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРА БЕЛКА

Лебедева М. С.

Научный руководитель: Парфенюк Е. В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
E-mail: ms.mary.1992@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, диоксид кремния, золь-гель синтез

Инкапсулирование функционально активных белков в пористые матрицы диоксида кремния является предметом обширных исследований во всем мире в связи с разработкой новых биокатализаторов, биосенсоров, систем доставки лекарственных средств белкового происхождения, в том числе вакцин. В настоящее время одним из многообещающих направлений в этой области является создание так называемых «безигольных» вакцин или вакцин для преорального введения. Такие вакцины могут значительно упростить режим иммунизации и обеспечить повышенный комфорт для пациентов, особенно для детей. Однако при преоральном введении агрессивная среда и протеолитические энзимы желудочно-кишечного тракта могут дезактивировать вакцину. Как показывают исследования в этой области, матрица диоксида кремния способна защитить инкапсулированный антиген от химической деградации и деградации под действием энзимов, а также от нежелательных взаимодействий с межклеточными компонентами (J.F. Correia-Pintoa, N.Csaba, M.J. Alonso. *Int.J. Pharm.* 440 (2013) 27-38). Кроме того, экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что пористые частицы диоксида кремния могут обеспечить контролируемое высвобождение иммобилизованных в них лекарственных веществ (S. Wang. *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 1–9). Таким образом, инкапсулируя антиген в пористые матрицы диоксида кремния, можно получить его замедленное высвобождение и тем самым расширить время иммунной стимуляции. На этом основана стратегия создания вакцин для однократной иммунизации.

Поэтому пористый диоксид кремния является очень перспективным материалом для создания преоральных вакцин.

Цель данной работы состоит в разработке методики синтеза композитов модельного антигена (бычьего сывороточного альбумина) с материалами диоксида кремния, в которых белок сохраняет свою фармакологическую активность.

Инкапсулирование белка в пористую матрицу диоксида кремния осуществлялось золь-гель синтезом, при котором процесс формирования матрицы диоксида кремния протекает в присутствии белка.

Литературные источники свидетельствуют о том, что дисахариды, особенно трегалоза, являются эффективными стабилизаторами белка. Трегалоза способна защитить белковые молекулы от денатурации в стрессовых условиях (например, при замораживании или сушке), а также от агрегации в воде (N. K. Jain, I. Roy. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 69 (2008) 824–834; E.C. López-Díez, S. Bone. *Biochimica et Biophysica Acta* 1673 (2004) 139–148). Мы использовали трегалозу в качестве стабилизирующего агента при синтезе композитов были синтезированы композиты в присутствии дисахарида и без него.

Информация, касающаяся стабильности и структурных изменений инкапсулированного в композитах белка была получена путем сравнения спектров флуоресценции белка, находившегося в нативной конформации в растворе, со спектрами белка в композитах (при одинаковом содержании белка). Выявлена роль трегалозы в стабилизации структуры инкапсулированного белка.

ИОННЫЙ ОБМЕН В НИЗКОМОДУЛЬНОМ ЦЕОЛИТЕ LSX КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОР

Леонова А. А.

Научный руководитель: Мельгунов М. С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

E-mail: aaleonova@catalysis.ru

Ключевые слова: цеолит, LSX, мезопоры

Введение

В работе исследованы текстурные и структурные свойства цеолита K,Na—LSX, подвергнутого ионному обмену и термовакuumной обработке.

Результаты и обсуждение

Для демонстрации текстурных изменений цеолита LSX мы приводим анализ 3-х типичных образцов, различающихся между собой последовательностью обработок. На рис.1 приведены изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах LSX—ini (исходный промышленный цеолит K,Na—LSX), LSX—NH₄ (после ионного обмена в NH₄Cl) и LSX—NH₄—Na (после последовательного обмена в NH₄Cl и NaCl). Образцы после обмена на NH₄ подвергали термовакuumной тренировке при 200 °С. Изотерма для образца LSX—ini имеет I тип по классификации ИЮПАК и тип петли гистерезиса H4, что соответствует микропористым материалам. Изотермы для LSX—NH₄, LSX—NH₄—Na относятся к типу IV, что характеризует их как мезопористые, а форма петли гистерезиса (H1) свидетельствует об узком распределении пор по размеру. Также наличие резкого подъема на изотермах мезопористых образцов в области давлений $p/p_0 > 0,95$ указывает на наличие крупных пор размером свыше 50 нм.

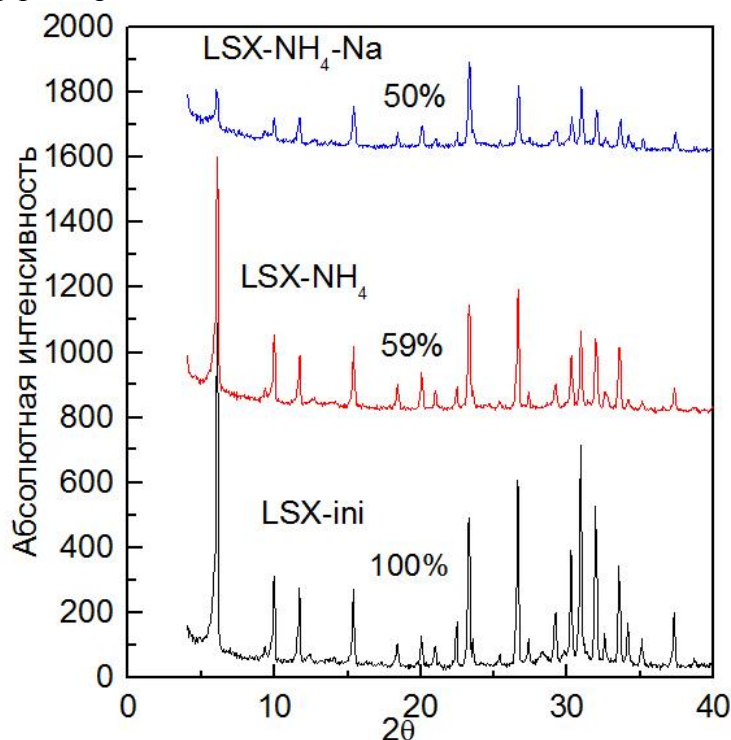


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77К и диоксида углерода при 273К на образцах LSX-ini, LSX-NH₄, LSX-NH₄-Na.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов.

образец	БЭГ, м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	A _{внеш} , м ² /г	АВЖН, м ² /г	V _{мезо} , см ³ /г	D _{пор} , нм	VDR, см ³ /г
LSX—ini	67	0,355	84	51	0,069	3,7	0,245
LSX—NH ₄	30	0,04	122	126	0,236	5	0,171
LSX—Na—200	20	0,029	167	179	0,357	5	0,141

Удельная поверхность и объема микропор (Таблица 1) при проведении ионного обмена снижаются, а объем мезопор, напротив, увеличивается. Средний размер порувеличивается с 3 нм для исходного образца до 5-6 нм для мезопористых образцов. Объем микропор для микропористого и мезопористых образцов отличаются более, чем в 10 раз. Если предположить, что наблюдаемое уменьшение объема микропор связано с их разрушением, то такое снижение могло бы свидетельствовать о практически полном (более 90%) разрушении цеолита.

Однако, порошковые диффрактограммы (рис.2) показывают, что все образцы являются рентгено-фазово чистыми и не имеют примесей других кристаллических фаз. Для мезопористых образцов характерно уменьшение интенсивности рефлексов и ее перераспределение между рефлексами, а также увеличение площади аморфного гало и, соответственно, доли аморфной фазы. Но, если принять степень кристалличности исходного образца за 100 %, то степень кристалличности образцов LSX—NH₄ и LSX—NH₄—Na составляет в 60 % и 50 %, соответственно. Эти данные указывают на частичную перестройку образцов, а не на их разрушение.

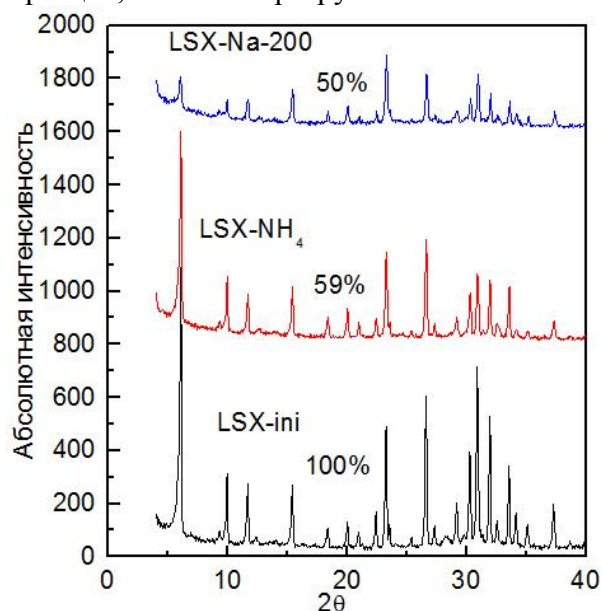


Рис. 2. Порошковые диффрактограммы РФА образцов LSX—ini, LSX—NH₄, LSX—NH₄—Na (смещены на 800 единиц абсолютной интенсивности).

Разрешить сложившееся противоречие можно, анализируя изотермы адсорбции CO₂ при 273 К (рис.1). Повышенная температура адсорбции снимает диффузионные ограничения в порах цеолита (а это увеличит доступность микропор мезопористых образцов) и даёт более надёжные значения объема микропор. Анализ изотерм методом Дубинина-Радушкевича показывает, что снижение объема микропор не столь велико, как

в случае азота при 77 К, и составляет около половины исходного объема, что согласуется с данными РФА и свидетельствует о перестройке материала с частичным разрушением.

Из полученных результатов, мы предполагаем, что мезопоры на цеолите LSX образуются в ходе гидролиза мостиковых связей Si—O(H)—Al при 200 °С в присутствии адсорбированных молекул воды и аммониевых катионов. Это приводит к локальному (в пределах нескольких полостей-мезопор) разрушению каркаса цеолита и образованию на их месте мезопор. Продукты разрушения перемещаются на поверхность оставшегося нетрансформированным каркаса и частично блокируют входы в оставшиеся мезопоры. В результате эффективный размер входов в мезопоры сужается, причём таким образом, что диффузия через них молекул азота при 77К существенно затрудняется, но они остаются доступными для молекул CO₂ при 273К.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Лившиц В. М.

Научный руководитель: Тюрнина З.Г.

Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: livshiteviktorii@rambler.ru

Ключевые слова: ионнообменные равновесия, коэффициент диффузии, силикатное стекло

Ионообменные свойства стекол, т.е. их способность замещать подвижные щелочные катионы в своей структуре на другие катионы из жидкой или газообразной фазы, давно получили широкое признание и стали одной из важных физико-химических характеристик стекла. Более того практическое использование диффузионных процессов позволяет получать материалы, в частности стекла, с заданными или улучшенными свойствами, так называемый «ионообменный синтез стекол» [1]. Это объясняет актуальность проводимых в этой области исследований. Изучение данного аспекта позволяет решить ряд практических задач: ионообменное упрочнение и окрашивание стекол; формирование стеклокерамических покрытий для защиты металлов от воздействия агрессивных сред; так же проводятся исследования связанные с созданием биоактивных композиционных материалов на основе пористых стекол в качестве базовых матриц.

Изучение диффузионных процессов в стеклах так же способно повлиять на решение вопроса утилизации радиоактивных отходов, путем их остекловывания, что является одной из важнейших задач ядерной энергетики и важной экологической проблемой. Имобилизация радиоактивных отходов осуществляется с использованием стекольной технологии двумя способами: путем добавления радиоактивных отходов в исходную шихту, ее плавлением, выработкой стекла с его последующим захоронением; жидкой флюсовкой радиоактивных отходов. Стекла для захоронения радиоактивных отходов должны обладать двумя важными свойствами: они не должны разрушаться под действием облучения и воздействию агрессивных внешних сред при хранении в течение 100-300 лет; радиоактивные компоненты не должны из них выщелачиваться. Поэтому современные исследования по обсуждаемой проблеме сосредоточены на изучении двух этих свойств – химической и радиационной устойчивости стекол.[2]

При описании диффузии катионов в однощелочных стеклах, по аналогии с ионными кристаллами и металлами, используются такие термины как коэффициент самодиффузии, который характеризует процесс диффузии ионов, входящих в состав стекла, и коэффициент гетеродиффузии, относящийся к диффузии примесных ионов [3]. Стоит отметить, что оба эти процесса протекают без изменения состава диффузионной среды и в

изотермических условиях характеризуются постоянным коэффициентом диффузии. Процесс химической диффузии, приводящий к образованию диффузионной зоны переменного состава, характеризует коэффициент взаимодиффузии [4].

Для определения коэффициента взаимодиффузии используют метод свободного ионного обмена. Коэффициенты само- и гетеродиффузии определяют с использованием методов радиоактивных индикаторов. Суть метода заключается в том, что распределение концентрации диффундирующих частиц определяется по измеренной радиоактивности последовательно снятых с образца тонких слоев вещества. [5]

Стойкость стекол в сочетании со способностью удерживать почти все радионуклиды, простотой технологии и высоким коэффициентом сокращения объема открывает широкие перспективы применению остекловывания для иммобилизации радиоактивных отходов. Неслучайно этот метод рассматривается в США, Южной Корее, Швейцарии, России, Украине как альтернатива цементированию даже низкоактивных РАО, что может решить проблему отходов, накопленных в результате предыдущей деятельности. По этой причине проводимые исследования в области изучения кинетики и термодинамики ионного обмена в стеклах являются актуальными и необходимыми. [6]

Список литературы:

1. Лобода В.В. Влияние ионного обмена на фазовые равновесия в стеклах / Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Санкт-Петербург: 2000. – 122 с
2. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов / Москва: Энергоатомиздат, 1999. - 238 с
3. Свиридов С.И. Диффузия и кинетика межфазных взаимодействий в оксидных стеклах / Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Санкт-Петербург: 2000. - 327 с
4. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / Москва: Гос.изд. физико-математической литературы, 1960. – 564 с
5. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле / Ленинград: издательство литературы по строительству, 1970. – 167 с
6. Ожован М.И., Полуэктов П.П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов / Безопасность ядерных технологий и окружающей среды №1, 2010. С.112-115.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ МОЛИБДЕН-ОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ К НИКЕЛЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Логвинович А. С.

Научный руководитель: Свиридов Д. В.

Белорусский государственный университет, химический факультет

220006, г. Минск, ул. Ленинградская, 14

E-mail: logvinovich2357@gmail.com

Ключевые слова: металл-оксидные кластеры, олигомеры, молибденовая кислота, сонохимический синтез, электрохимические никелевые покрытия

Молибденовая кислота, являясь типичным представителем класса неорганических полимеров, выгодно отличается от других соединений подобного рода (таких, например, как ванадиевая или вольфрамовая кислоты) тем, что поликонденсационные процессы в ее объеме завершаются на ранних стадиях и не приводят к формированию наночастиц или гелей. Продуктами спонтанной полимеризации молибденовой кислоты в водном растворе оказываются молибден-оксидные олигомеры, включающие небольшое количество

(несколько десятков) атомов молибдена. Как результат, водные растворы молибденовой кислоты характеризуются низкими значениями pH, а, значит, демонстрируют реакционную способность по отношению к металлам различной природы, что открывает широкие перспективы для их химической иммобилизации к металлической поверхности. Дополнительные возможности по химической пришивке продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к поверхности металла открывает сонохимическое (ультразвуковое) облучение, которое, будучи мощным и универсальным по масштабу воздействия фактором, способно стимулировать различные химические и физические процессы (в том числе травление металла, окислительно-восстановительные процессы, поликонденсацию неорганического полимера и т.д.).

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности сонохимической иммобилизации молибден-оксидных олигомеров к поверхности электрохимически осажденного никеля и изучение свойств, получаемых при этом металл-оксидных пленочных композитов.

Объектами исследования были выбраны никелевые покрытия толщиной 20 мкм, осажденные из стандартного сульфатного электролита матового никелирования. Сонохимическое облучение никеля проводили при помощи генератора BandelinSonopuls мощностью 2200 Вт (22 кГц, 10 мин.) в водном растворе молибденовой кислоты (0,5 М), полученной из раствора молибдата натрия по ионообменной методике.

На первом этапе исследования было показано, что формируемая на никелевой поверхности молибден-оксидная пленка тонкая, беспористая и малодефектная, что подтверждается данными, полученными с помощью электронной микроскопии (рис 1). Морфология поверхности молибденсодержащей пленки полностью повторяет микрорельеф исходного гальванического никеля. При этом на поверхности модифицированного металла отчетливо различимы дискретные частицы, которые с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии идентифицированы как частицы индивидуального триоксида молибдена.

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 1) показал, что поверхностная концентрация атомов молибдена для сонохимически модифицированного никеля не превышает 11 ат. %. Увеличить данный показатель не удастся путем многократной сонохимической обработки никеля в растворе молибденовой кислоты, что косвенно свидетельствует в пользу факта химической иммобилизации продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к поверхности никеля.

Установлено, что молибденсодержащая пленка может в процессе формирования быть допирована антикоррозионным агентом (в частности, бензотриазолом) по окклюзионному механизму.

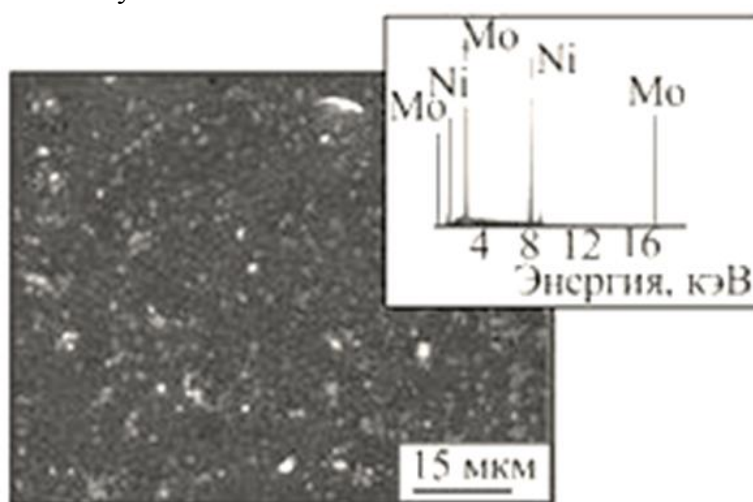


Рис. 1 Электронно-микроскопическое изображение гальванического никеля, сонохимически обработанного в молибденовой кислоте.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе серной кислоты (табл. 2) показывают, что сонохимически модифицированный молибденсодержащими пленками никель характеризуется большей (в 2 – 3 раза) коррозионной устойчивостью по сравнению с индивидуальным металлом. Средняя скорость коррозии модифицированных образцов снижается до 2,39 мг/см²·ч, в то время как данный показатель для индивидуального никеля составляет 5,93 мг/см²·ч. Инкапсулирование антикоррозионного агента в молибден-оксидную пленку позволяет дополнительно увеличить коррозионную устойчивость (в 5 – 6 раз) по сравнению с никелевым покрытием (скорость коррозии для таких образцов составляет 1,13 мг/см²·ч).

Результаты трибологических испытаний показывают, что принципиально большей (в 5 – 6 раз) износостойкостью характеризуется никель, покрытый молибденсодержащей пленкой: в то время как потеря массы для индивидуального никеля составила 10,0 мг/см² за 180 минут испытаний, а для модифицированного молибденсодержащей пленкой образца – 2,39 мг/см² за 180 минут.

Таблица 1 -- Результаты ускоренных гравиметрических коррозионных испытаний

Образец	Убыль массы образца, мг/см ²				Скорость коррозии, мг/см ² ·ч				Средняя скорость коррозии, мг/см ² ·ч
	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	
Ni	1,5	3,3	5,2	-	6,0	6,6	5,2	-	5,93
Ni – молиб. к-та	0,7	1,5	2,2	3,1	2,9	3,0	2,2	1,55	2,39
Ni – молибд. к-та (дважды)	0,5	1,3	1,8	2,6	2,0	2,6	1,8	1,3	1,93
Ni – молибд. к-та – бензотриазол	0,3	0,7	1,1	1,6	1,2	1,4	1,1	0,8	1,13

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ SnO₂- NiO

Логинов А.В.

Научный руководитель: Апарнев А.И.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия,
630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: apaliv@mail.ru

Ключевые слова: нанокompозиты, золь-гель синтез, оксиды олова

В настоящее время большое внимание уделяется увеличению удельной ёмкости и количества циклов зарядки-разрядки твердофазных электрохимических систем [1]. В качестве перспективных электродных материалов для литиевых источников тока можно использовать различные композиционные материалы, в том числе нанокompозитные системы SnO₂-NiO / C. Кроме того, система SnO₂-NiO представляет интерес в качестве материалов для высокочувствительных сенсоров некоторых газов [2, 3].

В данной работе изучен синтез нанокompозитов SnO₂-NiO с использованием «золь-гель» метода, заключающегося в совместном осаждении гидроксидов из солянокислых растворов никеля и олова(IV) 0,5 М раствором гидроксида натрия NaOH при pH~5-6 с последующим прокаливанием осадка. В работе исследовались продукты осаждения, полученные при мольном соотношении Sn : Ni = 5 : 1.

Полученные осадки промывались дистиллированной водой, центрифугировались и прокаливались в корундовых тиглях при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С в

течение часа. Анализ продуктов отжига производился методами ДТА и РФА.

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) полное разложение осажденных гидроксидов завершается при 400 °С и сопровождается эндотермическими эффектами при 130 °С и 245 °С, соответствующими выделению физически и химически связанной воды из гидроксидов.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) свежесозаженные образцы являются аморфными. При прокаливании на дифрактограммах сначала появляются сильно уширенные пики фазы касситерита, соответствующие слабо окристаллизованной фазе SnO₂, а при температурах выше 600 °С – хорошо выраженные рефлексы фазы касситерита и относительно узкие пики, соответствующие фазе бунзенита NiO (рисунок 1).

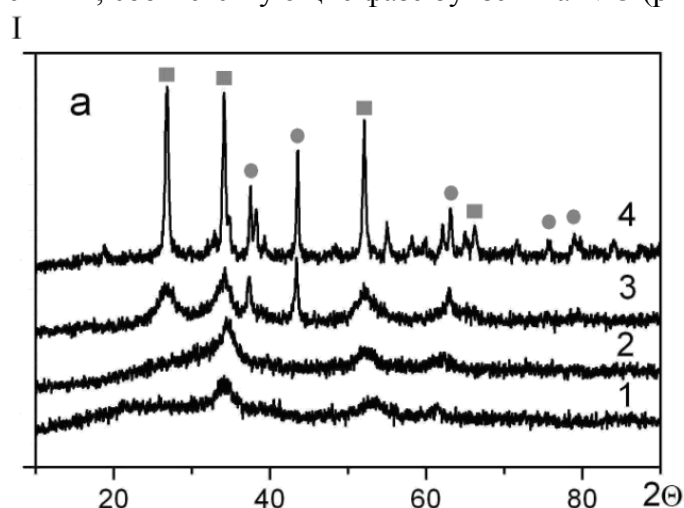


Рис. 1 – Дифрактограммы образцов SnO₂-NiO в зависимости от температуры прокаливания: исходного (1), 400, 600, 900 °С, кривые (2), (3) и (4), соответственно; квадратными и округлыми символами отмечены рефлексы, относящиеся к фазам SnO₂ и NiO, соответственно.

Средние размеры наночастиц образцов, полученные при различных температурах прокаливания, были определены по формуле Шеррера. Прокаливание образцов при температуре ниже 600 °С не сопровождается ростом размера частиц фазы касситерита, значение *d* сохраняется в пределах 5-6 нм. При нагревании выше 600 °С наблюдается увеличение размера частиц SnO₂. Сравнение рентгенограмм нанокompозитов SnO₂ – NiO и оксида никеля NiO, полученного в тех же условиях, показывает, что в образцах, прокаленных ниже температуры 600 °С, размеры частиц оксида никеля в чистом соединении и нанокompозитах приблизительно одинаковы. Однако, при увеличении температуры прокаливания выше 800 °С рост частиц NiO в нанокompозитах SnO₂ – NiO происходит медленнее, чем в чистом оксиде никеля, что проявляется в более резком сужении дифракционных пиков в образце NiO (таблица 1).

Таблица 1. Размер кристаллитов SnO₂ и NiO (*d*)

Температура прокаливания, °С	Композит SnO ₂ -NiO		NiO
	SnO ₂	NiO	
	<i>d</i> , нм		
200	5.6	–	–
400	5.2	–	–
600	10.4	42.6	50
800	24.2	65.0	170

Таким образом, в работе показано, что синтезированные «золь-гель» методом с последующим прокаливанием нанокompозиты SnO₂ – NiO характеризуются малым

размером частиц. Данные композиты могут быть использованы в качестве анодных материалов для литиевых аккумуляторов или и создания новых оксидно-углеродных электродных материалов для суперконденсаторов [4].

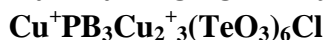
Результаты анализов получены на приборах научно-образовательного центра НГТУ «Химические технологии функциональных материалов».

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИР (№ 10.1151.2014/К).

Список литературы:

1. Mohd F.H., M. M. Rahman, Zaiping G., Zhixin C. Huakun L. SnO₂-NiO-C nanocomposite as a high capacity anode material for lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 20, pp. 9707–9712.
2. Alessandro Martucci, Dario Buso, Matthias De Monte, Massimo Guglielmi, Carlo Cantalinib, Cinzia Sadac. Nanostructured sol-gel silica thin films doped with NiO and SnO₂ for gas sensing applications // Journal of Materials Chemistry. 2004. V. 14, pp. 2889 – 2895.
3. A.I. Aparnev, A.A. Golubchuk, I.S. Chukanov, N.F. Uvarov. Synthesis of Nanocomposite Materials in the SnO₂-NiO System // Glass Physics and Chemistry. 2012. V. 38. № 1. pp. 131–136.
4. S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova, A.D. Zolotareno, Y.M. Shulga, O.N. Efimov, A.L. Gusev. Composites based on reduced grafene oxide and nickel hydroxide as a promising material for hybrid supercapacitors // International Scientific Journal for Alternative and Ecology. 2014. № 2. pp.146 - 156.

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА ЧОЛОАЛИТА



Лукина Е.А.

Научный руководитель: Кривовичев С.В.

Институт Наук о Земле СПбГУ

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9.

E-mail: eugenialukina@mail.ru

Ключевые слова: синтез, теллуриды

Чолоалит был впервые описан Уильямсом [1] в 1981 году из отвалов месторождения Мина Ла Ориентал, Мексика. Позднее было синтезировано соединение $\text{CuPb}(\text{TeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое было описано, как синтетический аналог чолоалита [2]. Кристаллическая структура природного чолоалита установлена в 1999 году [3]. Формула, полученная по результатам рентгеноструктурного анализа, - $(\text{Cu}_{2.79}\text{Sb}_{0.21})(\text{Pb}_{2.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Te}_6\text{O}_{18}\text{Cl}_{0.92}$. До настоящего времени кристаллических синтетических материалов на основе хлорид-теллуридов свинца и меди не было известно. Химический синтез в системах с Te^{4+} и Pb^{2+} является перспективными с точки зрения получения новых нецентросимметричных материалов, так как свинец и теллур имеют неподеленную пару электронов. Добавление в систему меди может привести к получению необычных материалов с интересными магнитными и электронными свойствами.

Синтез нового соединения $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}_2^+(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$ был выполнен методом газового транспорта в запаянной под вакуумом кварцевой ампуле со смесью из PbCl_2 , Cu^+Cl и TeO_2 в соотношении 1:1:1. Ампула со смесью была нагрета до 450°C и выдержана при этой температуре 24 часа. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в течение 99 часов. В результате, в горячей зоне трубки образовались темно-зеленые хорошо-

ограниченные кристаллы $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$. Кристаллографические параметры описываемого соединения и сравнение с чолоалитом приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические параметры чолоалита и $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$.

	$\text{Pb}_3\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$	Чолоалит*
$a, \text{Å}$	12.6356(15)	12,520(4)
$V, \text{Å}^3$	2017.4(4)	1963(2)
Пр. группа	$P4_132$	$P4_132$
R_1	0.035	0.053

Параметры элементарной ячейки обоих соединений весьма близки. Чолоалит и $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$ кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе $P4_132$. Катионы Te^{4+} демонстрируют типичную тригонально-пирамидальную координацию в структуре $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$. Атомы свинца формируют сильно-искаженные неправильные полиэдры. Координация атома $\text{Cu}(1)$ является весьма типичной для катионов Cu^{2+} с образованием тетрагональной пирамиды $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4\text{Cl}$ с атомом хлора в вершине. Позиции атомов $\text{Cu}(2)$ заселены на $1/3$ и координируются двумя атомами кислорода с образованием димеров Cu^+O_2 . Такая координация является типичной для одновалентной меди. Кристаллическая структура $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$ весьма схожа со структурой чолоалита (Рис. 1). В основе структуры обоих соединений лежит свинец-оксидный каркас с каналами, в которых располагаются катионы меди и теллура, а также анионы хлора. Заметим, что в структуре чолоалита отсутствуют катионы Cu^+ , однако присутствуют Ca^{2+} и Sb^{3+} . Катионы Ca^{2+} и Sb^{3+} изоморфно замещают катионы свинца в структуре чолоалита. Слабозаселенная позиция $\text{Cu}(2)$, соответствующая Cu^+ , в кристаллической структуре чолоалита отсутствует (Рис. 2).

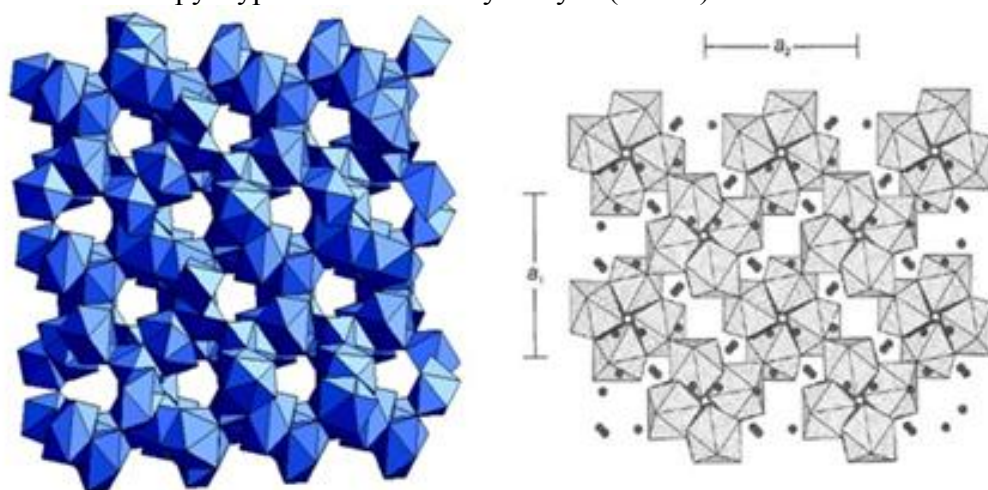


Рис. 1 – Свинец-оксидный каркас в структуре синтетического $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$ (слева) и чолоалита (по Lam et al., 1999) (справа).

В дальнейшем планируется исследование оптических и магнитных свойств $\text{Cu}^+\text{Pb}_3\text{Cu}^{2+}_3(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}$.

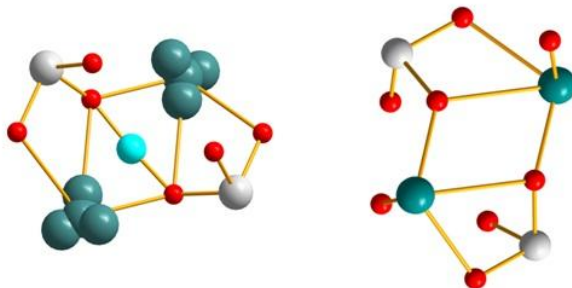


Рис. 2 – Фрагмент кристаллической структуры ${}^+Pb_3Cu^{2+}_3(TeO_3)_6Cl$ (слева) и чолоалита (справа). Светло-серыми сферами обозначены атомы Те, красными – О, серо-зелёными – Pb, голубыми – Cu.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта СПбГУ «Мероприятие 2» 3.38.136.2014, а также гранта РФФИ 13-05-00684. Рентгеновские исследования выполнены в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы:

1. Williams, S.A. Choloalite, $CuPb(TeO_3)_2 \cdot H_2O$, a new mineral. *Mineralogical Magazine*, 1981, 44, 55-57.
2. Powell, D.W., Thomas, R.G., Williams, P.A., Birch, W.D., Plimer, I.R. Choloalite: synthesis and revised chemical formula. *Mineralogical Magazine*, 1994, 58, 505-508.
3. Lam, A.E., Groat, L.E., Grice, J.D., Scott Ercit, T. The crystal structure of choloalite. *Canadian Mineralogist*, 1999, 37, 721-729.

СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА НОМВИСАТ, НАНОСТЕРЖНЕВОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ И СЕРЕБРОМ

Лучинина М.А.

Научный руководитель: Агафонов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7

E-mail: lychinina.m@gmail.ru

Ключевые слова: наностержни, диоксид титана

В настоящее время фотокаталитические свойства диоксида титана являются предметом многочисленных исследований с целью создания высокоэффективных систем утилизации солнечной энергии и фотокатализаторов. Для увеличения эффективности диоксида титана как фотокатализатора широко применяются его разнообразные одномерные структуры, такие как нанопроволоки, нанотрубки и наностержни. Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа фотокаталитической активности диоксида титана фирмы НОМВИСАТ с образцами порошкового диоксида титана, частицы которого имеют форму наностержней, а также с наностержневыми образцами, модифицированными связанными с поверхностью наночастицами золота и серебра. Стержнеобразные наночастицы диоксида титана были получены из гликолятов титана, и на их основе были получены композиты с адсорбированными наночастицами золота и серебра (рис. 1).

Комбинация процессов самоорганизации гликолятов титана в стержнеобразные структуры и полиольного восстановления ионов золота и серебра использовались при получении нанокompозитов. В качестве реакционной среды был использован раствор поливинилпирролидона в этиленгликоле, что позволило управлять размерами наностержней.

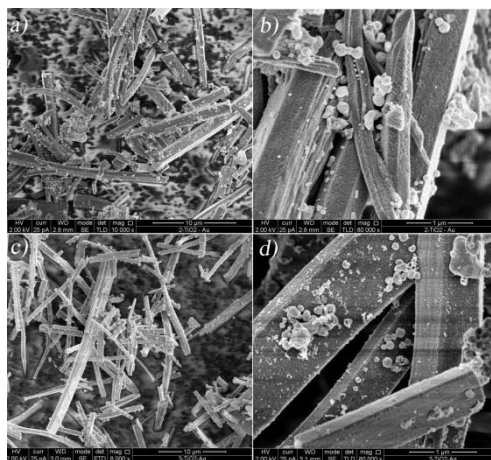


Рис. 1. а)-b) SEM наностержней TiO_2+Au (введение до Ti) Обжиг $500^\circ C$ с)-d) SEM наностержней TiO_2+Ag (введение после Ti) Обжиг $500^\circ C$.

Для получения нанокompозитов в систему с формирующимися гликолятами титана добавляли растворы $HAuCl_4$ или $AgNO_3$. Итогом синтеза были стержневидные наночастицы с размещенными на их поверхности наночастицами золота или серебра. Материалы были охарактеризованы методами РФА, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. По данным электронной микроскопии: длина наностержней 20-15 мкм, толщина 0,5-1 мкм, размер наночастиц золота и серебра 80-100 нм.

Приведены результаты влияния наночастиц золота и серебра на поверхности наностержней из диоксида титана, на фотокаталитическую активность в реакции разложения метилового оранжевого в водном растворе (Рис.2).

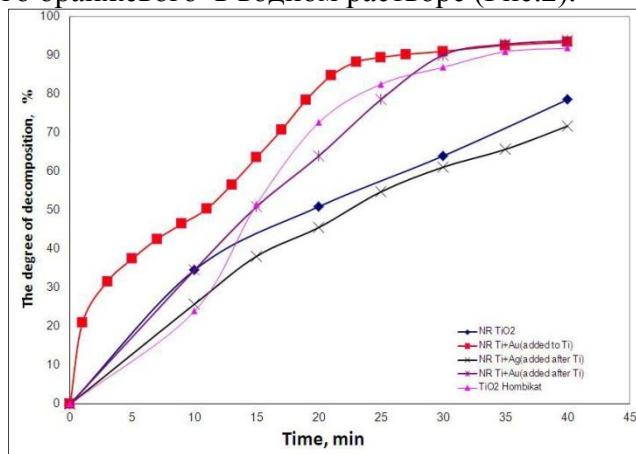


Рис. 2 – Сравнительный график кинетических кривых фотокаталитического разложения метилового оранжевого под УФ-облучения с помощью фотокатализатора: наностержней диоксида титана, модифицированных наночастиц золота и серебра.

Наиболее высокие показатели фотокаталитической активности продемонстрировали титановые наностержни с золотыми наночастицами на поверхности.

СИНТЕЗ ММТ/Fe₃O₄ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО СООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Ляшевич М.А.

Научный руководитель: Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: azok211@gmail.com

Ключевые слова: наночастицы, синтез

Одними из самых перспективных разновидностей магнитных материалов для различных отраслей промышленности, включая также медико-фармацевтическую отрасль, являются наноконпозиционные материалы на основе оксидов железа.

Наибольший интерес может представлять применение магнитных наноматериалов в медицине, в том числе для адресной доставки лекарственных веществ.

Актуальной является проблема поиска оптимальных способов синтеза магнитных наноматериалов, обладающих заданным составом, который в свою очередь определяет их особенности химико-физического и биологического характера.

Цель данной работы — разработка композиционных магнитных наноматериалов на основе наночастиц магнетита в пористых алюмосиликатных матрицах, изучение влияния условий синтеза на концентрацию и размер наночастиц магнетита в матрицах.

Основные требования, предъявляемые к магнитным наноконпозициям для медицинского применения:

Размер наночастиц не должен превышать 10 нм.

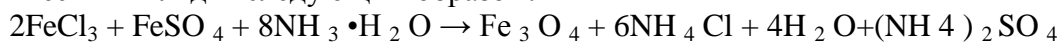
Невысокая концентрация наночастиц в матрице, но позволяющая сохранять магнитные свойства материала. Их количество не должно быть слишком большим для того, чтобы лекарственное вещество успешно закрепилось внутри пор матрицы.

Сосредоточенность наночастиц преимущественно на поверхности матрицы, что, возможно, обеспечит более быструю и точную доставку лекарства, находящегося в порах матрицы, к тканям пораженного органа.

В качестве матриц использовались природный монтмориллонит K10 и наноразмерные слоистые силикаты со структурой монтмориллонита систематически меняющегося состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x варьировали от 0 до 1, синтезированные нашей лабораторией в гидротермальных условиях (с температурой 350°C и под давлением 700 атм.).

Способ химического соосаждения солей двух- и трехвалентного железа — один из наиболее простых и быстрых методов синтеза магнетита, также очень удобного в использовании.

Уравнение реакции образования магнетита способом химического соосаждения схематически выглядит следующим образом:



Эксперимент был осуществлен с помощью двух разных методик, различие между которыми заключалось в том, что одна из них включала в себя предварительное старение раствора соли железа и сорбента, а другая подразумевала немедленное соосаждение приготовленного раствора.

Была проведена работа по подбору оптимальных концентраций солей железа и сорбента, необходимых для получения материалов, в структуре которых лежат матрицы с находящимися внутри наночастицами магнетита. В экспериментах использовали фиксированное соотношение между солями железа ((III)/(II))=2 : 1), в то время как концентрации данных солей и раствора аммиака значительно различаются.

В результате исследований было установлено, что вторая методика больше подходит для получения частиц в матрице, так как отстаивание раствора хлорида железа и сорбента может способствовать взаимопроникновению частиц растворенной соли между частицами сорбента, что в дальнейшем может привести к более эффективному внедрению наночастиц синтезированного магнетита в матрицу сорбента, а первая методика позволяет получить магнитный наноккомпозит с наночастицами на поверхности матрицы.

В настоящий момент получено серия образцов порошка магнетита, полученных с помощью различных методик, варьируя при этом концентрации солей железа и количество сорбента.

Данные образцы были исследованы с помощью РФА ($\text{CuK } \alpha$ и CoK) для определения фазового состава синтезированных образцов и с помощью ПЭМ для подтверждения наличия наночастиц магнетита в матрице монтмориллонита.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Майзик М.А.

Научный руководитель: Кораблева Е.А.

ОАО «ОНПП «Технология», 249031, г.Обнинск, Киевское шоссе, 15

E-mail: mar-majzik@yandex.ru

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, твердый электролит, шаровый помол, бисерный помол, гранулометрический состав, морфология частиц

В настоящее время большой интерес вызывают альтернативные источники энергии. Одними из наиболее перспективных источников с высокими КПД (до 70%), являются энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), основанных на прямом преобразовании химической энергии топлива в электрическую. ТОТЭ характеризуются высокой экологичностью, бесшумностью и длительностью непрерывной работы (до десятков лет). Основным узлом таких элементов является твердый электролит на основе диоксида циркония, который при высокой температуре имеет ионную проводимость по кислороду. Твердый электролит должен обладать высокой ионной проводимостью, а также иметь нулевую открытую пористость и быть газоплотным.

В данной работе рассматриваются твердые электролиты в виде пленок толщиной 170-200 мкм. Литье пленки представляет собой процесс подачи шликера через щель, заданную металлическим ракелем, на подложку, движущуюся с контролируемой скоростью. Основными компонентами шликера являются керамический порошок и органическая временная технологическая связка (ВТС).

Толщина и качество пленки зависят от многих факторов: свойств исходного порошка и состава шликера, скорости подачи движущейся подложки, скорости подачи воздуха, а также от температуры сушки.

Цель данного исследования - определить оптимальные свойства исходного порошка диоксида циркония, необходимые для получения твердого электролита с заданной толщиной и высокой плотностью.

В качестве исходного порошка выбрали состав $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ мол}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, полученный методом химического осаждения из растворов солей. Известно, что спеченная керамика этого состава имеет в основном кубическую кристаллическую фазу. Главной характеристикой этой фазы является высокая ионная проводимость, но при этом керамика в кубической фазе плохо спекается до плотного состояния. Для улучшения спекаемости

исходный порошок измельчали с целью разрушения агломератов, образующихся на этапе осаждения.

Исходный порошок подвергали помолу в шаровой и бисерной мельницах.

Помол в бисерной мельнице осуществляли мелющими телами (бисером) из диоксида циркония с диаметром 1,5 мм с добавлением дистиллированной воды в соотношении 2:1, при скорости вращения 5000 об/мин с различным временем помола. Послепомола из порошка удаляли влагу в распылительной сушилке.

Помол в шаровой мельнице проводили мелющими телами диаметром 10 мм. Помол проводился при скорости вращения барабана 47 об/мин при соотношении мелющие тела: материал -3:1.

В таблице 1 представлены результаты проведенных экспериментов.

По полученным данным (таблица 1) можно сделать выводы о степени агломерации порошков. Безусловно, наиболее агломерированным является порошок, который не подвергался помолу (40-45 мкм). Наименьшие размеры агломератов имеет порошок после эксперимента №4 (0,2-2,1 мкм)

Из каждой партии полученного порошка были приготовлены партии шликера для литья пленки. Состав шликера: соотношение твердой фазы и ВТС - подбирали так, чтобы вязкость и литейная способность были одинаковы для каждой партии.

Из полученных керамических пленок изготовлены образцы: диски диаметром 60 мм, толщиной 200 мкм, спеченные затем при температуре 1600 °С (1 ч). Методом гидростатического взвешивания на образцах определены кажущаяся плотность и открытая пористость.

Таблица 1. Свойства исследуемых порошков и спеченной керамики

№ эксперимента	Тип мельницы	Время помола, ч	Свойства порошков				Свойства керамики	
			Пикнометрическая плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	ОКР Предельный размер кристаллитов, нм	Размер агломератов, мкм	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
1	Без помола	-	5,89	3-3,7	38	40-45	5,38	6,8
2	Шаровая	12	5,99	4-5	34	0,2-23,4	5,5	4,6
3	Шаровая	30	6,02	5-6	28	0,2-15,7	5,70	0,7
4	Бисерная	0,5	6,01	7-8	22	0,2-2,1	5,89	0,0
5	Бисерная	1	6,0	7-8	23	0,1-5,6	5,75	0,0
6	Бисерная	2	6,01	8-10	17	0,1-12,3	5,78	0,0

Уменьшение размеров агломератов при помолу порошков в бисерной мельнице (до 2 мкм) дает возможность получать при спекании плотную наноструктуру (до 50 нм), по сравнению с образцами из порошков измельченных в шаровой мельнице. Выявлено, что помол в шаровой мельнице не может окончательно разрушить агломераты частиц, образующиеся при осаждении. Изменения в морфологии и гранулометрическом составе частиц ZrO₂, происходящие при помолу, оказывают влияние на свойства спеченной керамики. При спекании происходит наследование структуры порошка.

Определены оптимальные свойства исходных порошков для получения плотных пленок твердого электролита методом литья на движущуюся подложку. Порошок должен иметь:

- пикнометрическую плотность - более 5,98 г/см³;
- удельную поверхность - в пределах 7-10 м²/г;
- кристаллитное строение и размер кристаллитов - не более 30 нм;
- содержание агломератов размером до 2 мкм – не менее 90%.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Малыгин В.В.

Научный руководитель: Сычев М.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет); Московский пр. д 26

E-mail:mar-majzik@yandex.ru

Ключевые слова: наночастицы, синтез, люминофоры

В настоящее время источники ультрафиолетового излучения нашли применение в лазерной технике, медицине, экологии, нефтехимии и других областях. Однако широко используемые источники ультрафиолета (эксимерные, ртутные лампы) имеют ряд существенных недостатков, таких как: громоздкость конструкции, маленькая площадь излучательной поверхности, низкая эффективность, значительная стоимость, наличие экологически вредного вещества – ртути. Поэтому необходимой является разработка новых методов получения ультрафиолета на основе последних достижений в области оптоэлектроники, с целью создания источника, обладающего высокой световой эффективностью, большим сроком службы, а также являющегося максимально экологическим как в производстве и эксплуатации, так и при утилизации.

Один из современных методов получения ультрафиолета заключается в использовании ультрафиолетового люминофора – вещества, способного преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение (люминесцировать) [1]. Целью данной работы было провести сравнение различных люминофоров, которые могут быть использованы в качестве источников ультрафиолетового излучения.

Нами были синтезированы два вида люминофоров разными способами. Первый люминофор $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ был синтезирован методом золь-гель технологии. В основе данной технологии лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Гелеобразование может быть организовано различными способами и может приводить либо к мицеллярным, либо к полимерным гелям. Вторым люминофором ZnAl_2O_4 получен методом горения. Суть метода заключается в том, что растворы нитратов металлов, взятые в стехиометрических количествах, необходимых для синтеза сложного оксида или твердого раствора на его основе, смешивают с глицином. Смесь упаривают. После испарения избытка воды реакционная смесь переходит в гомогенную сиропообразную жидкость. При дальнейшем нагревании смесь самовоспламеняется, в процессе горения происходит формирование частиц оксида [2].

Было синтезировано несколько образцов каждого люминофора с варьированием условий синтеза. В случае с люминофором $\text{LaPO}_4:\text{Pr}^{3+}$, синтезированным методом золь-гель технологии, менялись исходные компоненты. Образец, при синтезе которого в качестве осадителя использовался Na_3PO_4 , имел темно-оранжевую окраску. Его средний размер частиц составлял 5,17 мкм. В случае использования в качестве осадителя $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, был получен порошок светло-зеленого цвета со средним размером частиц 4,01

мкм. При синтезе люминофоров $ZnAl_2O_4$ методом горения менялось количество глицина. Все синтезированные образцы были значительно более высокодисперсные, чем люминофоры $LaPO_4:Pr^{3+}$. Средний размер их частиц был менее 1 мкм.

Рентгенофазовый анализ синтезированных люминофоров показал, что в составе образца $ZnAl_2O_4$, при синтезе которого использовалось 10 г глицина на 1 г готового продукта, наряду с целевым веществом – алюминатом цинка, присутствуют примеси, оксида цинка, а также оксида алюминия, который присутствует в аморфной фазе. Это может объясняться тем, что для образования оксида алюминия в кристаллической форме требуется более высокие температуры синтеза. При уменьшении количества глицина до 1,736 г на 1 г готового продукта, согласно данным рентгенофазового анализа получается чистый $ZnAl_2O_4$. Фазовый состав всех синтезированных люминофоров $LaPO_4:Pr^{3+}$ соответствует фосфату лантана. Посторонних примесных фаз обнаружено не было.

Таким образом, в результате проведенных исследований, были установлены условия синтеза, позволяющие получать люминофоры требуемого фазового состава, не содержащие примесных фаз, а также определен размер частиц синтезированных образцов.

Список литературы

1. Ехменина И.В., Шешин Е.П., Н. Н. Чадаев Н. Н. Автоэмиссионный источник. Ультрафиолетового излучения с автокатодом из наноструктурированного углеродного материала: статья/ И.В Ехменина, - Санкт-Петербург: СПбГУ, 2010 – 6 с
2. Волков, В.Л. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций/ В.Л. Волков, - Екатеринбург: УФУ им. Горького, 2007- 79 с

СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И СТЕКОМАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Мальцева О. Е.

Научный руководитель: Тюрнина З.Г.

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

E-mail: oksiiiiik@mail.ru

Ключевые слова: пористые стекла, ионный обмен, композиционные материалы

Пористые стекла и стекломатериалы представляют собой большой класс материалов широко применяющихся в различных отраслях промышленности, в биотехнологиях, при производстве мембран, в медицине и фармацевтике, для изготовления газовых и химических сенсоров и датчиков, для длительного хранения жидких радиоактивных отходов [1, 2, 3].

По официальной классификации пористых систем по размерам пор, которая была принята международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC), выделяют микро- (до 2 нм), мезо- (2-200 нм) и макропоры (от 200 нм) [4, 5].

Анализ отечественных и зарубежные публикации показал, что существует несколько методов получения пористых стекол и стекломатериалов.

Основной метод получения пористого (высокремнеземистого) стекла – метод сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла с взаимопроникающими фазами, состав и структура которых обусловлены процессами жидкостного фазового разделения (ликвации) в оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных системах. Одна из фаз обогащена оксидом кремния, а другая - оксидами щелочных металлов и бора. Щелочноборатная фаза может быть удалена из стекла при продолжительном воздействии кислот, тогда как кремнеземная фаза остается

практически неизменной. В результате образуется пористый каркас, обогащенный оксидом кремния, известный как выщелоченное стекло (Стекла Vycor). Диаметр пор, образующих длинные каналы, составляет 2-150 нм, пористость около 28 %. Площадь внутренней поверхности может достигать 300 м²/г [6, 7].

Пористые стекла также получают золь-гель методом. Золь-гель синтез включает в себя образование золя с последующим переходом его в гель. В ходе реакции кислотного гидролиза различных эфиров силикатов получают золь кремнезема, представляющий собой суспензию твердых частиц в диапазоне размеров от 1 нм до 1 мкм, после чего золь нейтрализуют раствором аммиака и подвергают гелеобразованию. Гель формируется в результате конденсации частиц золя. В результате получают золь-гелевое стекло, обладающее более узким распределением пор по размерам и содержит примерно 100% SiO₂ [8, 9]. Золь-гель метод позволяет получать оксидные пористые стекла различного химического состава [10].

Одним из способов получения материалов с порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Темплатным синтезом называют процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, которая задается с помощью своеобразного шаблона (матрицы) – темплата, путем введения его при синтезе материала или вещества. Темплат – это центральный элемент, который окружен частицами материала, формирующими каркас, в качестве которого могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах. Удаление темплата приводит к образованию полости с морфологическими и/или стереохимическими функциями сходными с ним (органическая мицелла) [9]. Примером использования темплатов является синтез мезопористых упорядоченных материалов, например аморфного мезопористого кремнезема, обладающего ячеистой структурой, с объемом пор 1 см³/г и удельной поверхностью на уровне 600-1000 м²/г. Обычно диаметр пор варьируется в диапазоне 2-20 нм [1, 9].

В работе был предложен новый способ получения пористых стекол, в основе которого лежит метод ионообменной обработки стекла в расплавах солей. В основе это метода лежит процесс обмена щелочными ионами между стеклом и расплавом соли при температурах ниже интервала стеклования стекла. При этом происходит ионообменное замещение щелочных ионов большого радиуса, исходно присутствовавших в стекле (например, ионов калия), на ионы меньшего радиуса из солевого расплава (например, ионы натрия, лития). Так например, замена K⁺ на Na⁺ при неподвижной анионной матрице стекла связана с возникновением растягивающих напряжений, что приводит к образованию микротрещин, или так называемых пор [11].

Список литературы:

1. А.А. Набереднов Физические явления в диэлектрических и проводящих функциональных наноструктурах на основе пористых матриц [Диссертация] / Санкт-Петербург, 2014 – 213с.
2. Chengtie Wu Multifunctional magnetic mesoporous bioactive glass scaffolds with a hierarchical pore structure [Text] / Wei Fan, Yufang Zhu, Michael Gelinsky, Jiang Chang, Gianauelio Cuniberti, Victoria Albrecht, Thor Friis, Yin Xiao // Acta Biomaterialia. — 2011. — Vol. 7 — pp. 3563–3572.
3. Francesca Tallia Zirconia-containing radiopaque mesoporous bioactive glasses [Text] / Marta Gallo, Lucia Pontiroli, Francesco Baino, Sonia Fiorilli, Barbara Onida, Giovanni C. Anselmetti, Antonio Manca, Chiara Vitale-Brovarene // Materials Letters. — 2014. — Vol. 130 — pp. 281–284.
4. В.Н. Пак, Ю.Ю. Гвронская, Т.М. Буркат Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / Санкт-Петербург: издательство РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. - 129с.

5. IUPAC Manuel of Symbols and terminology, Pure&Appl. Chem. – 1985. – Vol.57. – pp. 603-619.
6. Т.А. Цыганова Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах [Диссертация] /Санкт-Петербург,2010 – 20с.
7. Дж.Шелби Структура, свойства и технологии стекла/ Москва: Мир, 2006. – 288с.
8. О.В. Филистеев, Б.С. Воронцов Получение и свойства пористых стекол / Вестник КГУ, №2, 2011. – с. 94-103
9. О.В. Горбунова Формирование микро- и мезопористых кремнеземных материалов в условиях золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля [Диссертация] / Омск, 2014 – 129с.
10. Nouha Letaïef Investigation of the surfactant type effect on characteristics and bioactivity of new mesoporous bioactive glass in the ternary system SiO₂–CaO–P₂O₅: Structural, textural and reactivity studies [Text] / Anita Lucas-Girot, Hassane Oudadesse, Rachida Dorbez-Sridi, Philippe Boullay // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 195. – pp.102-111.
11. С. И. Свиридов Диффузия и кинетика межфазных взаимодействий в оксидных стеклах [Диссертация] / Санкт-Петербург, 2000 – 327 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР ПОСРЕДСТВОМ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В НИОБОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, ВЫЗВАННОЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Марков В.А.

Научный руководитель: Соколов И.А.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29

E-mail: Vitek4321@gmail.ru

Ключевые слова: ниобофосфатные стекла, объемные оптические структуры, кристаллизация

В настоящее время актуальной научно-технической задачей является разработка функциональных фазовых оптических элементов, таких как фотонные кристаллы, волоконные лазеры и усилители, волноводы и т.д. Активно развивающимся методом для получения новых функциональных оптических элементов является локальное изменение химической структуры в результате обработки оптического материала фемтосекундным лазером. Этот метод позволяет изменять оптические свойства материала на микро- и наноуровне, а также позволяет создавать объёмные структуры путём перемещения фокуса лазерного пучка в объёме оптического материала. Функциональные свойства таких оптических элементов определяются величиной индуцированного изменения показателя преломления. Для получения большего контраста часто используется лазерно-индуцированная термическая диффузия ионов (или атомов) щелочных металлов.

В качестве объектов исследования использованы ниобофосфатные стекла, содержащие ионы щелочных металлов. Оксид ниобия вводится в исходную фосфатную матрицу для увеличения показателя преломления и повышения химической устойчивости; введение же достаточно большого количества (до 25 мол.%) ионов щелочных металлов (Li⁺, Na⁺ и K⁺) обеспечивает относительно высокие миграционные характеристики полученных стекол.

Анализ ИК спектров показал, что введение 10 мол.% Nb₂O₅ приводит к исчезновению полосы поглощения, относящейся к колебаниям P=O, а также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих за группировки P-O-P и P-O

для литиевых и PO_4 для калиевых стекол, что свидетельствует об органичном встраивании Nb_2O_5 в фосфатную сетку [1].

Образцы были частично закристаллизованы путем отжига. На рентгенограмме литиевого образца удалось определить следующие соединения: метаниобат и пирофосфат лития (LiNbO_3 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, соответственно), а также полифосфаты ниобия $\text{Nb}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$ и NbOPO_4 . Присутствие NbOPO_4 свидетельствует в пользу встраивания ниобия в фосфатную матрицу и образования связей Nb-O-P [2,3].

В натриевом стекле также обнаружены $\text{Nb}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$ и NbOPO_4 , а также небольшие количества тримета- и гексаметафосфатов натрия ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) и следовые количества метафосфата натрия NaPO_3 и NbO_2 .

В калиевых стеклах выявлена кристаллизация KPO_3 , $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, Кристаллических включений метаниобата в этой системе не обнаружено.

Литиевые стекла были подвергнуты обработке фемтосекундным лазером. На рис. 1 представлены микрофотография (рис.1а), концентрационное распределение элементов (рис.1б) и изменение интенсивности полосы КРС в области 760 см^{-1} для поперечного сечения одной из полученных линейных структур

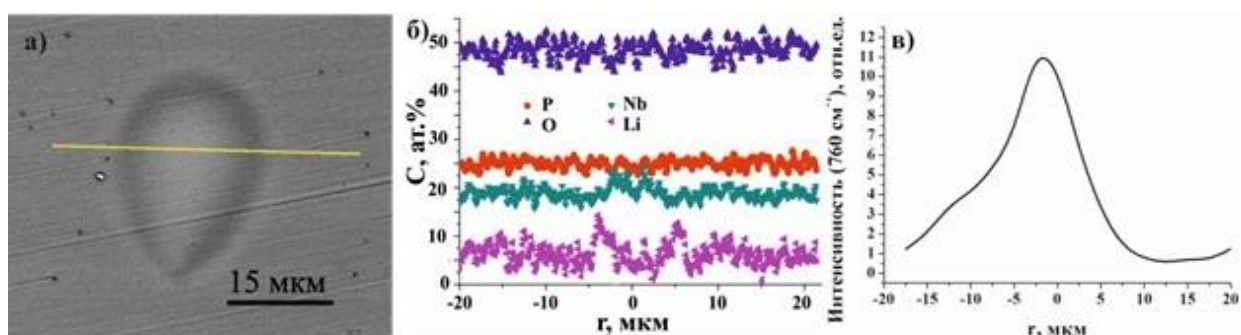


Рис.1 – Область воздействия фемтосекундного лазерного излучения в объеме стекла состава $0.5\text{Li}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5-0.1\text{Nb}_2\text{O}_5$. а) микрофотография поперечного сечения полученной линейной структуры, б) концентрационное распределение элементов вдоль указанной линии, в) изменение вдоль этой же линии интегральной интенсивности полосы КРС в области 760 см^{-1} .

Как видно из рис.1б, в области, обработанной лазерным излучением, наблюдается заметное изменение концентрации лития и ниобия при постоянной концентрации фосфора и кислорода. Вследствие термической диффузии центральная часть структуры обедняется высокоподвижными ионами лития, в то время как ниобий, наоборот, втягивается в центр, компенсируя тем самым возможный остаточный отрицательный заряд в освободившихся вакансиях лития. Полный разрыв связей ниобий-кислород в этом случае маловероятен, вероятнее всего происходит флуктуация электронной плотности ниобий-кислородных фрагментов структуры. На такое поведение ниобия указывают результаты энергодисперсионного анализа (рис.1б), что также подтверждается данными спектроскопии КРС (рис.1в): видно значительное увеличение интенсивности полосы КРС в области 760 см^{-1} , соответствующей колебаниям Nb-O в центре фокального объема, которая спадает к его границам.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения № 14.576.21.0003.

Список литературы:

1. de Almeida E. F., de Paiva J. A. C., Sombra A. S. B. Infrared and complex dielectric function studies of LiNbO_3 in niobate glass-ceramics // J. of Mat. Sci. 2000. № 35. P. 1555-1559.
2. Valente M. A., Bih L., Bih H., Graça M. P. F. Crystallization and physical properties of alkali

phosphomolybdate glasses containing niobium oxide // Phys. Status Solidi C. 2011. V. 8. P. 3091-3094.

3. Mazali I. O., Barbosa L. C., Alves O. L. Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ system // Journal of Materials Science. 2004. № 39. P. 1987-1995.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК

Матасов А.В.

Научный руководитель: Кустов Е.Ф.

Национальный исследовательский университет «МЭИ»

111250, Москва Красноказарменная ул. 14

E-mail: matasov_av93@mail.ru

Ключевые слова: зонная структура, нанотрубки

Нанотрубки могут являться проводниками, полуметаллами и полупроводниками. Они показывают целый ряд удивительных электрических, магнитных, оптических свойств. Также нанотрубки могут использоваться в качестве острия сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Большой спектр возможных применений нанотрубок связан с заполнением их внутренних полостей различными веществами. Наконец, применение нанотрубок возможно в качестве прочных микроскопических стержней и нитей.

В данной работе были рассмотрены многослойные трубки типа $(n,0)$. Используя соотношения между индексами хиральности и диаметрами нанотрубок, была найдена закономерность, показывающая индексы хиральности внешних трубок: индекс n должен меняться с циклом пять. Построены массивы многослойных нанотрубок. Также были определены расстояния между атомами для любой внутренней и внешней нанотрубки. Диаметры нанотрубок типа $(n,0)$ определялись по формуле (1)

$$D = \frac{\sqrt{3} \cdot d_0 \cdot n}{\pi}, \text{ где (1)}$$

d_0 – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости;
 n – индекс хиральности.

$$E(k) = \pm \sum_{m_1=0}^{n_1-1} \sum_{m_2=0}^{n_2-1} \sum_{m_3=0}^{n_3-1} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\pi k}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m_1}{n_1}\right) + 4 \cos\left(\frac{\pi m_1}{n_1}\right)^2} + \\ \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\pi k}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m_2}{n_2}\right) + 4 \cos\left(\frac{\pi m_2}{n_2}\right)^2} + \\ \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{\pi k}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m_3}{n_3}\right) + 4 \cos\left(\frac{\pi m_3}{n_3}\right)^2} \end{array} \right\} \quad (2)$$

, где k – квазиимпульс, изменяемый в интервале от 0 до π , m – параметр, изменяемый от 0 до $n-1$. Используя формулу(2), была рассчитана и построена зонная структура трехслойных трубок $(3,0)$, $(8,0)$, $(13,0)$ (рис.1).

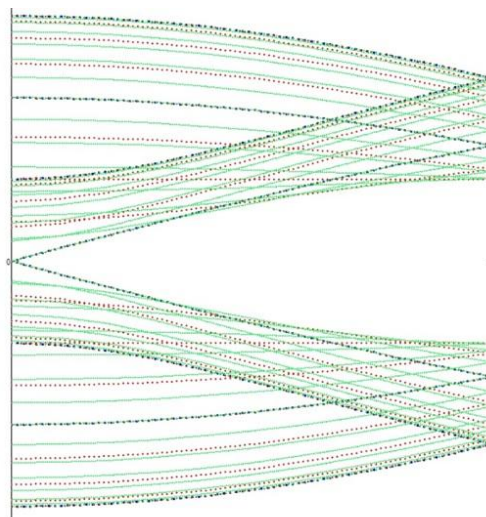


Рис. 1 – Зонная структура трехслойных трубок (3,0), (8,0), (13,0).

Поскольку нанотрубки $(n,0)$, индексы хиральности которых кратны трем, проявляют металлический характер, то если в любой многослойной трубке есть трубка, которая обладает металлическими свойствами, она будет шунтировать все остальные трубки другого типа.

Исходя из неприводимых представлений групп симметрии, в расчете были идентифицированы энергетические уровни зонной структуры многослойной трубки.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ

Махмутова Д.В.

Научный руководитель: Мальцева Н.В.

СПбГТИ(ТУ)

190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: Dilyamax7@gmail.com

В ряде случаев сорбенты или катализаторы перспективно использовать в виде тонкослойного покрытия на поверхности первичного носителя - керамического или металлического блока сотовой структуры (или пластины, сетки, конструктивного элемента), характеризующегося высокими геометрической поверхностью и долей свободного сечения, что благоприятно для снижения как газодинамического сопротивления адсорбера или реактора, так и диффузионных торможений целевого сорбционного, каталитического процессов или доступности освещенности при фотокатализе. Важными показателями качества покрытия наряду с его химическим составом и пористой структурой являются равномерность, прочность адгезионного сцепления с поверхностью носителя и прочность собственно покрытия (когезионная) во взаимосвязи с его толщиной. Успех формирования качественного покрытия определяется свойствами исходных оксидных материалов или их предшественников, материалом носителя и его подготовкой, способом нанесения, а в случае нанесения т.н. «покрывной суспензии» – условиями ее приготовления и такими характеристиками как плотность (\mathbf{d} , г/см³), рН, эффективная вязкость ($\eta_{\text{эф}}$, мПа•с) и скорость течения (\mathbf{D} , с⁻¹) при предельно разрушающей нагрузке ($\mathbf{P}_{\text{пред}}$, Па).

Таблица – Характеристики образцов суспензий и оксидных покрытий на фольге

Исходный материал	Покрывная суспензия			Оксидное покрытие (за 3 наплаив-я)	
	d , г/см ³	ρH	$P_{пред}$, Па	h^* , мкм	$P_{истир}^{**}$, %масс
NaX(<40 мкм)+Пб	1,25	3,2	5	2	12
TiO ₂ (<40 мкм) +Пб	1,36	2,9	9	51	52
TiO(OH) ₂ (<10мкм) +Пб+НА	1,26	2,7	16	10	83

Примечание: * - h – толщина покрытия, рассчитанная, исходя из массы, кажущейся плотности покрытия и геометрической поверхности носителя; ** - $P_{истир}$ – прочность покрытия на истирание.

Работа посвящена исследованию свойств покрывных суспензий и формируемых из них пористых тонкослойных покрытий на металлическом носителе (фольга из Х23Ю5 толщиной 50 мкм) при использовании в качестве исходных материалов кристаллических порошков цеолита NaX и TiO₂ (анатаза), соответственно, для осушителя и фотокатализатора. Формирование оксидного покрытия на металлическом носителе включало стадии: •изготовление носителя из фольги – блоков (или в качестве пробных образцов – пластин); •обезжиривание металлической поверхности щелочным раствором с последующей отмывкой горячей и холодной водой; •оксидирование 12 ч при 920°С в воздушной атмосфере; •приготовление суспензии шаровым помолом (5 ч) порошка исходного материала в смеси с пептизированным HNO₃ псевдобемитом (Пб) и/или Al(NO₃)₃ (НА) - в качестве Al₂O₃-связующего и водой (при Ж:Т=(3-4):1)); •нанесение покрытия последовательным выполнением операций «окувание-центрифугирование-сушка по 0,5 ч 100 и 300°С»; •завершающее прокаливание 1 ч при 450°С.

Получены и исследованы: суспензии на основе цеолита (С-NaX), на основе анатаза (С1-TiO₂) и метатитановой кислоты TiO(OH)₂ (С2-TiO₂) и образцы оксидных покрытий на фольге - П-NaX и П1-TiO₂, П2-TiO₂.

По показателям прочности, толщины покрытия и визуальной (микроскоп) оценке равномерности нанесенного слоя выбран образец П2-TiO₂, сформированный из суспензии С2-TiO₂, приготовленной из метатитановой кислоты, Пб и НА и имеющей $\rho=1,26$ г/см³, $\rho H= 2,7$. Наряду с преобладающим размером частиц исходного материала (<10мкм) это обеспечило $P_{пред}=16$ Па и получение качественного покрытия, перспективного для формирования TiO₂-фотокатализаторов на металлических сетчатых носителях.

Формирование покрытия из цеолита в рамках исследованных условий не привело к положительному результату и требует нахождения путей для его решения.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АЗОГРУППОЙ В АМИНОМ ФРАГМЕНТЕ

Мащенко С.А.

Научный руководитель: Бурлов А.С.

НИИфизической и органической химии, Южного федерального университета, 344090, г.

Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

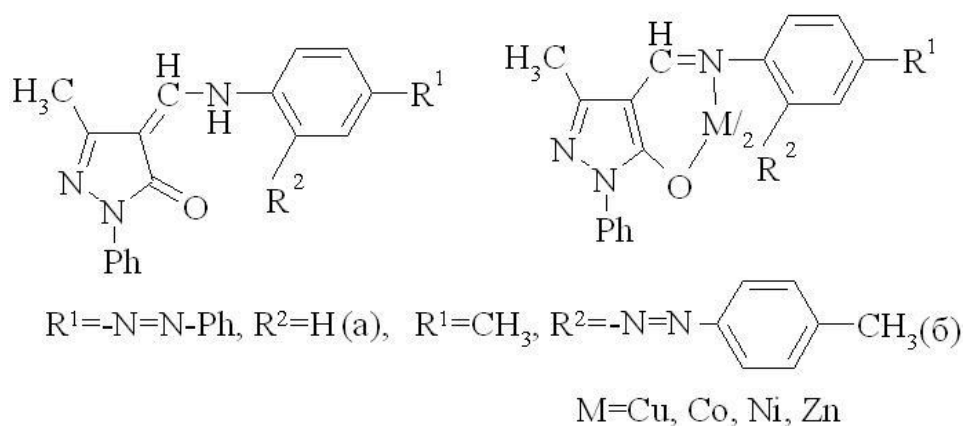
E-mail: sergej.maschenko@yandex.ru

Ключевые слова: синтез, металлокомплексы, EXAFS, PCA

В исследованиях молекулярных магнитных материалов и систем, проявляющих термо – и фотоиндуцируемый кроссовер-эффект важное место занимает изучение координационных соединений азометинов, содержащих не участвующий в координации азобензольный фрагмент. Его способность к индуцируемой светом E/Z-изомеризации имеет большое значение для создания координационных соединений со свойствами молекулярных переключателей.

С целью расширения круга соединений, обладающих потенциальным фотоиндуцируемым изменением магнитных свойств за счет изомеризации периферийных азогрупп в комбинированных азо-азометиновых комплексных соединениях нами получены азометины Ia,б и методами химического и электрохимического синтезов комплексы металлов IIa,б на их основе (схема).

Состав и строение указанных соединений изучены методами ^1H ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные спектральные характеристики указывают на реализацию в Ia,б amino-метиленовой таутомерной формы, что подтверждается данными PCA, выполненного для азометина Ib (рис. 1).



Схема

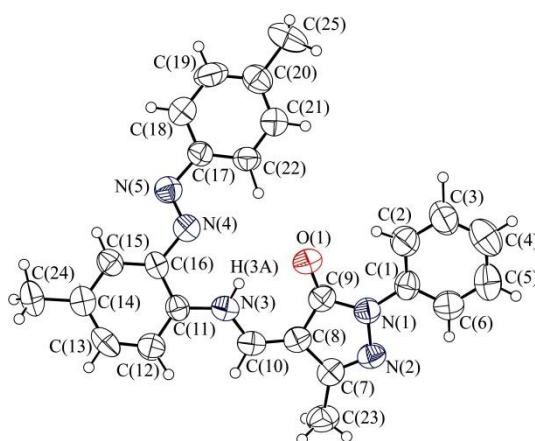


Рис. 1. Молекулярная структура Ib.

Комплексы меди, кобальта и никеля парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф.}} = 2.09$ (Ia) 1.89 (IIa) для медных, 4.01 (Iб) 4.12 (IIб) для кобальтовых, 3.09 (Iв, IIв) МБ для никелевых комплексов при комнатной температуре и не меняются с ее понижением, что свидетельствует о их моноядерном строении.

Локальное атомное окружение ионов металлов в хелатах IIа,б изучено методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Согласно полученным данным, в ВКС IIб (M=Co, Ni), имеющих азогруппу в *орто*-положении аминного фрагмента, осуществляется октаэдрическая координация за счет связей азота азогруппы с ионом металла. Для ВКС IIа (M=Co, Ni), в которых азогруппа находится в *пара*-положении, такое взаимодействие стерически затруднено и координация близка к тетраэдрической. В комплексах IIа,б (M=Cu) реализуется тетраэдрическое окружение иона меди, вне зависимости от вида лиганда.

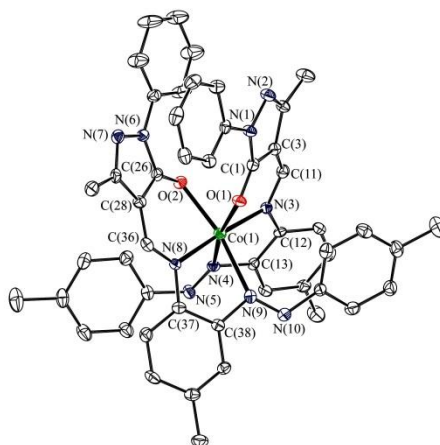


Рис. 2 Молекулярная структура IIб (M=Co²⁺).

Результаты о локальном строении ВКС IIб (M=Co²⁺), полученные методом рентгеновской спектроскопии поглощения, подтверждаются данными РСА этого комплекса (рис. 2). Соединение представляет собой моноядерный комплекс, в котором две молекулы лиганда координированы к центральному атому металла тридентатно-хелатно и выступают в качестве O,N,N-донорных лигандов. Атом кобальта(II) находится в искажённом октаэдрическом окружении четырёх атомов азота и двух атомов кислорода. В структуре реализуются два пяти- и два шестичленных металлоцикла, имеющие неплоское строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания по проекту № 1895.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Мейснер С.Н.

Научный руководитель: Лотков А.И.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4

E-mail: msn@ispms.tsc.ru

Ключевые слова: кремний, никелид титана, модификация поверхности, магнетронное осаждение

Методы ионно-плазменного магнетронного осаждения покрытий на поверхность металлических материалов в настоящее время получили широкое распространение в связи с их высокой эффективностью и интенсивным развитием многокомпонентных композиционных материалов. Вместе с тем создание покрытий с высокими параметрами пластичности и прочности, коррозионностойких, имеющих высокие адгезионные свойства связано с проведением экспериментальных исследований градиентных структурных состояний, формирующихся в результате ионно-плазменных обработок в приповерхностных слоях материалов.

Цель настоящих исследований – изучение закономерностей формирования нано- и субмикроструктурных слоев, возникающих в результате ионно-плазменного магнетронного формирования покрытия из кремния на поверхность никелида титана и их ионной модификации.

Приведены результаты исследований структуры приповерхностных слоев никелида титана с покрытиями из кремния, полученных в режимах постоянного и импульсного магнетронного осаждения, а также подвергнутых далее модификации потоками ионов кремния для сохранения заданного химического состава на поверхности образцов. Методом Оже-электронной спектроскопии изучено распределение концентрации атомов Si, Ti, Ni и атомов примесей (C, O) в покрытии и приповерхностных слоях материала-основы из никелида титана. Установлено, что толщина покрытий зависит от режимов магнетронного осаждения и может контролируемо изменяться от 70 нм до 350 нм. Рентгеноструктурный анализ методом скользящего пучка показал, что после магнетронного осаждения в прилежащих к покрытиям слоях никелида титана наблюдаются большие значения микродеформации кристаллической решетки В2-фазы. При этом вдоль нормали к поверхности $\varepsilon > 0$ ($\varepsilon = +0.9\%$, деформация растяжения), а в направлении, параллельном плоскости поверхности, $\varepsilon < 0$ (деформация сжатия).

Изучены условия формирования сверхтонких, нанометровых (70-100 нм) однокомпонентных покрытий из кремния на поверхности никелида титана. Показано, что эти покрытия обладают высокими параметрами адгезионной прочности и пластичности. Вместе с тем, их наличие приводит к упрочнению поверхностного слоя и подавлению в области воздействия мартенситного превращения. Методом дифракции обратнорассеянных электронов, выявлены особенности микроструктуры слоя, прилежащего к модифицированному слою или покрытию. Обнаружено, что при любом способе поверхностного воздействия данный слой имеет структуру отличающуюся от структуры исходного материала. В общем случае он характеризуется субмикроструктурной структурой, составленной из смеси зерен, находящихся в деформированном, фрагментированном и рекристаллизованном состояниях.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК YFeO_3 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Миляева И.А.

Научный руководитель: Миттова И.Я.
Воронежский государственный университет
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1
E-mail: solodukhin@chem.vsu.ru

Ключевые слова: нанопленки, феррит, золь-гель

В настоящее время активно развиваются отрасли науки и технологий, основанные на уникальных свойствах наноразмерного состояния вещества, что позволяет создавать материалы с заданными функциональными характеристиками.

Немалое значение имеет разработка новых материалов с магнитомягкими свойствами для использования их в устройствах хранения данных со сверхвысокой плотностью записи. Одним из подходов к созданию таких материалов является золь-гель метод, обладающий рядом несомненных достоинств, таких как высокая технологичность, простота и экологичность. Он широко применяется для создания нанопорошков и наноструктурированных пленок самых различных материалов. Как было определено ранее [1], ортоферрит иттрия в наноразмерном состоянии представляет собой магнитомягкий материал; допирование его различными двузарядными ионами в ходе золь-гель процесса позволяет варьировать его магнитные свойства в широком диапазоне [2].

В настоящей работе использовали золь-гель процесс для формирования тонких пленок ортоферрита иттрия на поверхности кремния. На первом этапе проводили синтез золя, содержащего прекурсоры железа и иттрия. Синтезированный золь наносили на кремниевую подложку методом центрифугирования. В ходе процесса варьировались скорость и время центрифугирования с целью установления влияния на морфологию и структуру поверхности сформированной пленки. В дальнейшем образцы термически отжигали при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа с целью кристаллизации и удаления воды из сформированных пленок.

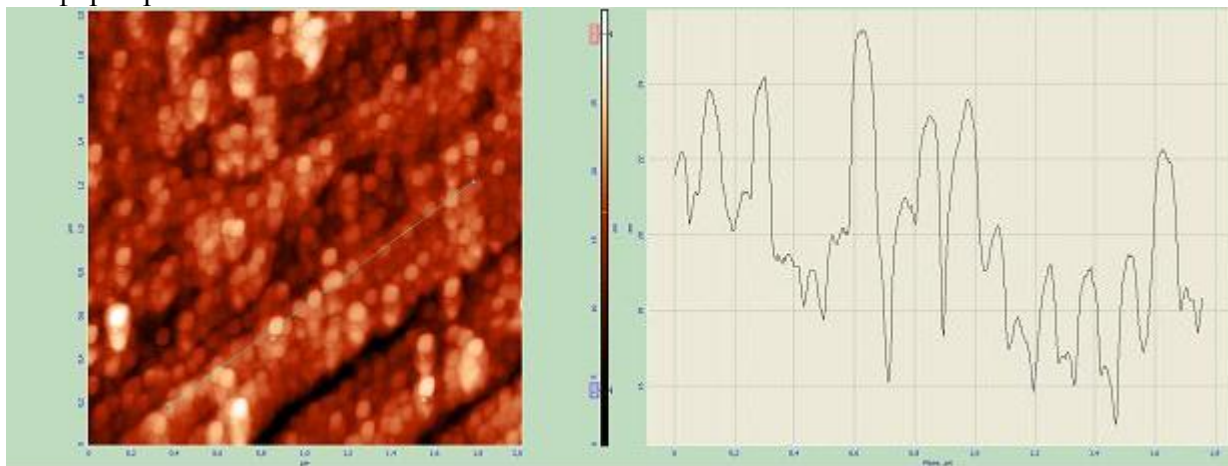


Рис. 1. АСМ изображение образца YFeO_3/Si ($\tau=5$ мин, $\nu=4000$ об.)

Толщину синтезированных пленок определяли методами лазерной и спектральной эллипсометрии (ЛЭФ-754, «Эллипс-1981»). Морфологию их поверхности изучали методом атомно-силовой микроскопии (SolverP47 Pro). Эллипсометрическими методами установлено, что толщина пленок составляет 15-20 нм.

Согласно данным АСМ, поверхность синтезированных образцов имеет развитую

структуру с ярко выраженным волнистым характером. При сравнении изображений прослеживается уменьшение зернистости поверхности одновременно с увеличением размера отдельных нанокристаллитов. Наблюдаемый результат свидетельствует о значительном влиянии параметров центрифугирования на характер и структуру образующихся пленок. Увеличение скорости и времени вращения способствует сглаживанию поверхности пленок.

Таким образом, варьируя параметры процесса, можно добиться формирования пленок с заданной структурой и морфологией, необходимых для реализации тех или иных поставленных целей.

Список литературы:

1. Синтез и магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ / Нгуен Ань Тьен и др. // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1392 – 1397.

2. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического $Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) / Динь Ван Так и др. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 10. – С. 1251- 1256.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Миронова Е.В.

Научный руководитель: Суздальцев Е.И.

ОАО ОНПП Технология, 249031, Калужская область, г. Обнинск, Киевское шоссе, 15

E-mail: miroнова_kv@mail.ru

Ключевые слова: кварцевая керамика, спекание, усадки

Кварцевая керамика обладает уникальным сочетанием физико-технических и технологических свойств. К достоинствам кварцевой керамики относятся: высокая термостойкость, низкая теплопроводность, низкий тангенс угла диэлектрических потерь, стабильность диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур. Благодаря своим свойствам кварцевую керамику широко используют в изделиях радиотехнического назначения. Для получения заготовок из кварцевой керамики на ОНПП «Технология» используется керамическая технология, включающая трудоемкие и энергоемкие операции: приготовление водного шликера кварцевого стекла, формование заготовок методом шликерного литья в гипсовые формы, сушку заготовок и их обжиг при температурах 1200-1300 °С [1]. Затем заготовки проходят операцию механической обработки, где получают окончательную форму, поскольку из-за значительных усадок литье осуществляется в формы с дополнительными припусками. Данная технология позволяет получать керамические изделия из кварцевой керамики заданной формы со стабильными в широком диапазоне температур радиотехническими свойствами, с открытой пористостью до 8-11%. Несмотря на ряд преимуществ, отработанная технология имеет и ряд недостатков. В их числе - низкая технологичность производства крупногабаритных сложнопрофильных керамических изделий, из-за необходимости длительных высокотемпературных обработок при обжиге заготовок, а также необходимости трудоемкой механической обработки в связи с высокими уровнями усадок и необходимости их отливки с большим припуском. Это влечет увеличение общего объема технологического оборудования, а также трудо- и энергозатрат. Кроме того, при проведении высокотемпературного обжига, возрастает вероятность возникновения кристобалита, который негативно влияет на прочностные характеристики изделий из кварцевой керамики.

Исследование в области совершенствования технологии изготовления изделий из кварцевой керамики в направлении снижения температуры спекания и значений линейных усадок является актуальной задачей, которую предлагается решить с помощью введения перед обжигом в объем сырца заготовки различных модифицирующих добавок.

Таблица 1. Свойства керамических образцов после обжига при 1100 °С (выдержка при максимальной температуре 2 ч) исходных и объемномодифицированных сырцов кварцевой керамики.

Свойства	Исх.	Модифицирующие пропитывающие составы на основе					
		МФСС-8	ТЭОС	ЭТС-40	Zr(NO ₃) ₄	суспензия ZrO ₂	кремнезоля (с(SiO ₂)=25%)
Доля введенного модификатора, %	0	2,5	0,2	0,2	2,6	0,01	0,25
Плотность, кг/см ²	1,93	1,98	1,96	1,94	1,97	1,94	1,96
Пористость, %	12,65	10,58	12,2	12,5	11,8	12,5	11,04
Водопоглощение, %	6,56	5,35	6,57	6,65	5,99	6,4	5,64

В ходе исследования были использованы сырцы кварцевой керамики и различные пропитывающие модифицирующие составы: растворы метилфенилспиросилоксана (МФСС-8), тетраэтоксисилана (ТЭОС), кремнезоля, раствор азотнокислого цирконила, а также суспензия оксида циркония. Для оценки процесса спекания использовали сравнение кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения исходных и термообработанных образцов.

Основные результаты эксперимента приведены в табл.1, из которых можно сделать вывод о том, что наилучшим модификатором из использованных оказался продукт МФСС-8. Расчетным путем было установлено, что теоретическая толщина образующейся пленки полимера, обволакивающей частицы кварцевой керамики в сырце, составляет около 3 нм, поэтому при обжиге образуется ультрадисперсный диоксид кремния в количестве 45% от массы имевшегося полимера, который принимает активное участие в процессе спекания.

С помощью пропитки сырца продуктом МФСС-8 уже при температуре 1100 °С возможно достичь пористости 10 %, при этом линейные усадки составляют всего 1,6 %, кристобалита в таких образцах не обнаружено. При обжиге же штатной кварцевой керамики (Т=1250 °С, τ=2 ч) усадки составляют 1,2-1,6 %, а пористость спеченного материала может достигать 11 %. Аналогичные результаты дает спекание модифицированного сырца при температуре 1000 °С в течение 4 часов. Подготовленную таким образом керамику можно пропитать продуктом МФСС-8, при этом диэлектрические характеристики и прочностные свойства материала, будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к изделиям из пропитанной кварцевой керамики радиотехнического назначения [2].

Список литературы:

1. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И.//Кварцевая керамика и огнеупоры. Т.2 Материалы, их свойства и области применения: Справочное издание. Под ред. Пивинского Ю.Е. – М.: «Теплоэнергетик», 2008. – 464 с.
2. Патент на изобретение № 2515737 «Способ изготовления изделий из кварцевой керамики» от 18.04.14.

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ $\text{BaYb}_8\text{S}_{13}$

Митриковская Л.В.

Научный руководитель: Бурханова Т.М.

ФГБОУ ВПО Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10

E-mail: burhanova-t@mail.ru

Ключевые слова: синтез, сульфид

Впервые синтезировано спрогнозированное соединение $\text{BaYb}_8\text{S}_{13}$. Прогноз основан на образовании соединения подобного состава $\text{BaLu}_8\text{S}_{13}$ в системе $\text{BaS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ [1].

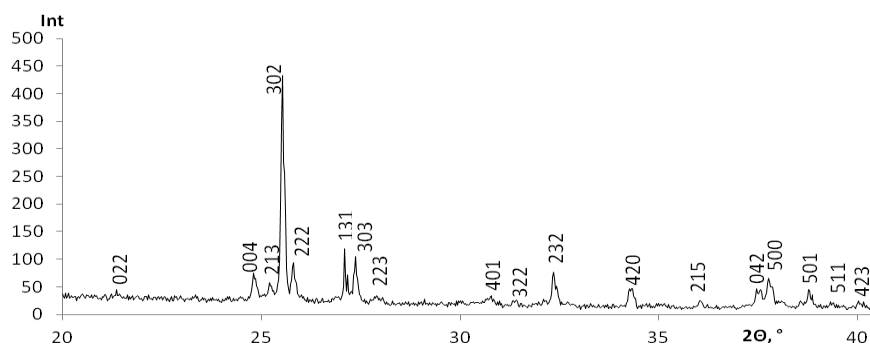


Рис. 1 – Дифрактограмма пробы образца $\text{BaYb}_8\text{S}_{13}$. Условия съемки: CuK_α ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$), Ni-фильтр.

Образцы соединения синтезированы из исходных сульфидов. BaS получен восстановлением BaSO_4 в потоке водорода. Yb_2S_3 синтезирован из оксида иттербия в потоке сульфидирующих газов. Шихта (20 мол. % $\text{BaS} - 80$ мол. % Yb_2S_3) сплавлялась в графитовом тигле, помещенном в кварцевый реактор, воздействием токов высокой частоты. Для предотвращения окисления плавление проводилось в потоке аргона. Определены дифрактометрические данные $\text{BaYb}_8\text{S}_{13}$, которое изоструктурно $\text{BaLu}_8\text{S}_{13}$ ромбической сингонии, пр.гр. $\text{Pnn}2$, рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a = 1.195 \text{ нм}$, $b = 1.036 \text{ нм}$, $c = 1.396 \text{ нм}$. Образцы соединения, полученные кристаллизацией из расплава, гомогенные, что указывает на конгруэнтный характер плавления соединения. Согласно прогнозу соединение $\text{BaYb}_8\text{S}_{13}$ является эндотермическим и может распадаться при понижении температуры, что подтверждено отжигом образцов при различных температурах.

Список литературы:

1. Андреев О.В. Фазовые диаграммы состояния систем $\text{BaS} - \text{Er}_2\text{S}_3$ и $\text{BaS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$ / О.В. Андреев, Н.Н. Паршуков, А.В. Кертман, Г.М. Кузьмичева // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т.43. – № 4. – С. 679-683.

СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III), ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Михайлов В.И.

Научный руководитель: Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

167000, Сыктывкар, Первомайская ул., 48

E-mail: system14@rambler.ru

Ключевые слова: гидротермальный синтез, оксид алюминия, оксид железа

Оксиды алюминия и железа (III), как и их гидратированные формы, являются широко распространенными соединениями в природе и образуют как собственные минералы (гематит, гетит, акаганеит, корунд, бемит и т.д.), так и входят в состав других минералов. В последнее время возрастает интерес к синтезу и исследованию оксидных частиц различной морфологии, что связано не только с широкой областью применения данных материалов, но и с наличием тесной связи между размером, формой частиц и свойствами продукта. Для синтеза частиц с развитой морфологией наиболее широко используется гидротермальный метод, так как с его помощью можно легко контролировать морфологию и дисперсность продукта. Исследование влияния различных факторов на фазовый состав, структуру и морфологию продуктов гидротермального синтеза позволит объяснить многие аспекты, связанные с образованием в природе минералов, содержащих алюминий и железо.

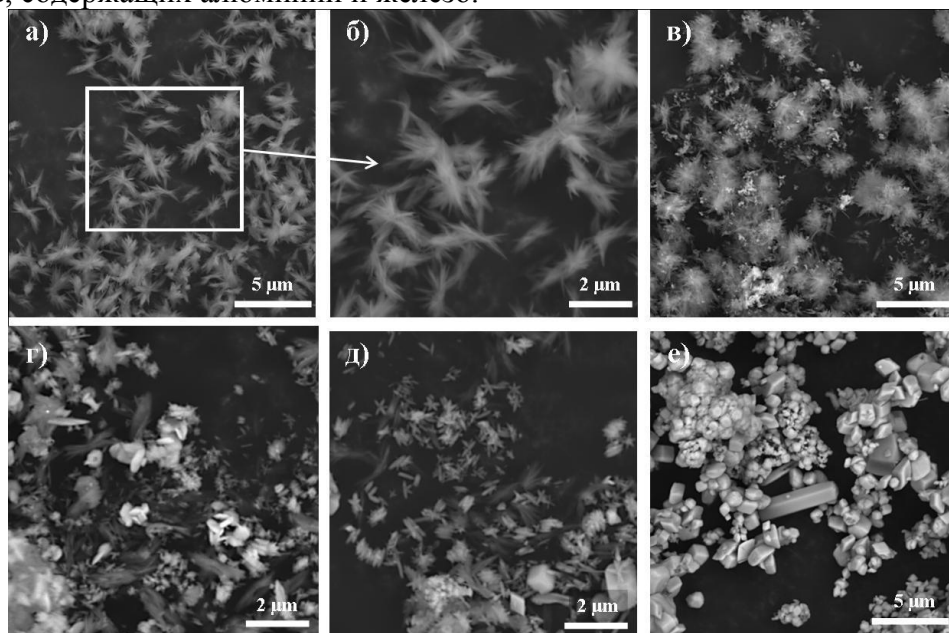


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных гидротермальной обработкой растворов хлоридов алюминия и железа в присутствии карбамида

В данной работе исследовано влияние соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе и добавки поверхностно-активного вещества (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ) на фазовый состав, морфологию и текстурные характеристики продуктов, полученных гидротермальным методом. Для синтеза были использованы хлориды алюминия и железа (III), а также карбамид и ЦТАБ.

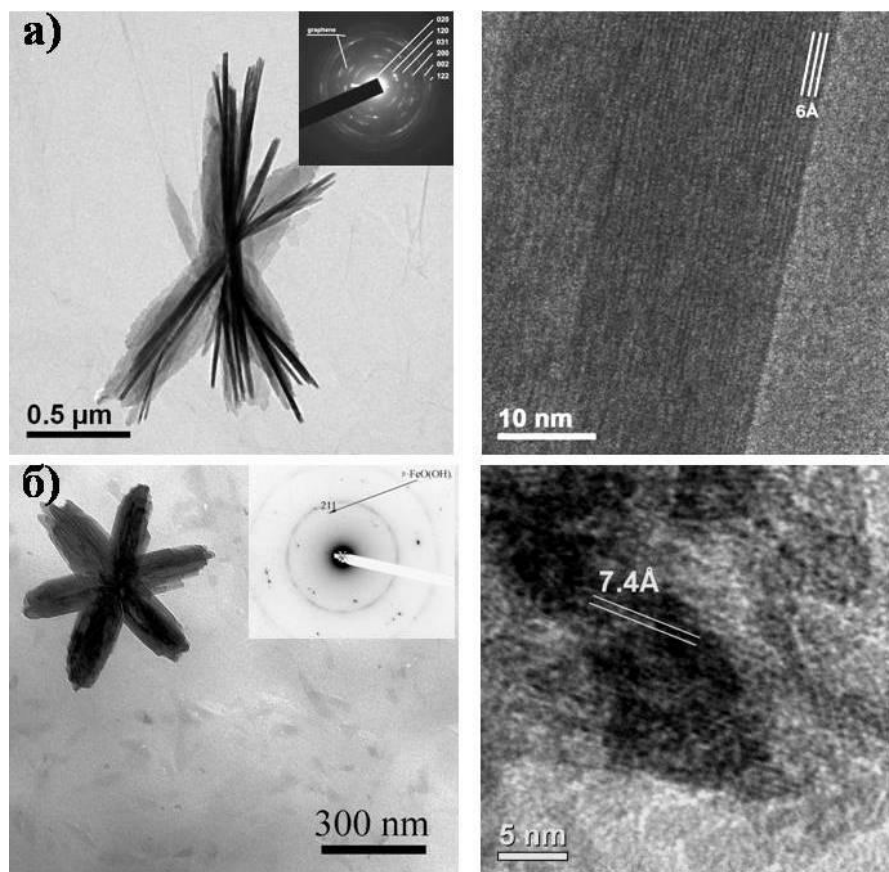


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ частиц в форме агрегатов пластин (а) и звезд (б).

Гидротермальная обработка раствора AlCl_3 в присутствии карбамида приводит к образованию частиц бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ в форме пучков (рис. 1а, б), причем частицы данной морфологии имеются и в образцах, полученных с использованием смешанных растворов солей (рис. 1в-д). По результатам ПЭМ (рис. 2а), данный материал представляет собой агломераты пластин толщиной до 50 нм. При добавке хлорида железа в исходный раствор в соотношении $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ образуется порошок, состоящий из оксигидроксида железа в фазе акаганеита $\beta\text{-FeOOH}$, равномерно распределенного в пучках $\gamma\text{-AlOOH}$ (рис. 1в), при этом происходит увеличение удельной поверхности, вероятно, за счет появления мелкодисперсных частиц. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к снижению удельной поверхности (вследствие различной плотности оксигидроксида и оксидов алюминия и железа) и образованию помимо $\beta\text{-FeOOH}$ фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которая является единственным продуктом гидротермальной обработки раствора FeCl_3 в присутствии карбамида. По результатам СЭМ, образец, полученный из раствора с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:6$ (рис. 1, е), состоит (помимо пучков бемита) из частиц оксида железа в форме ромбоэдров ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), стержней и звездочек ($\alpha, \beta\text{-FeOOH}$) (рис. 2б).

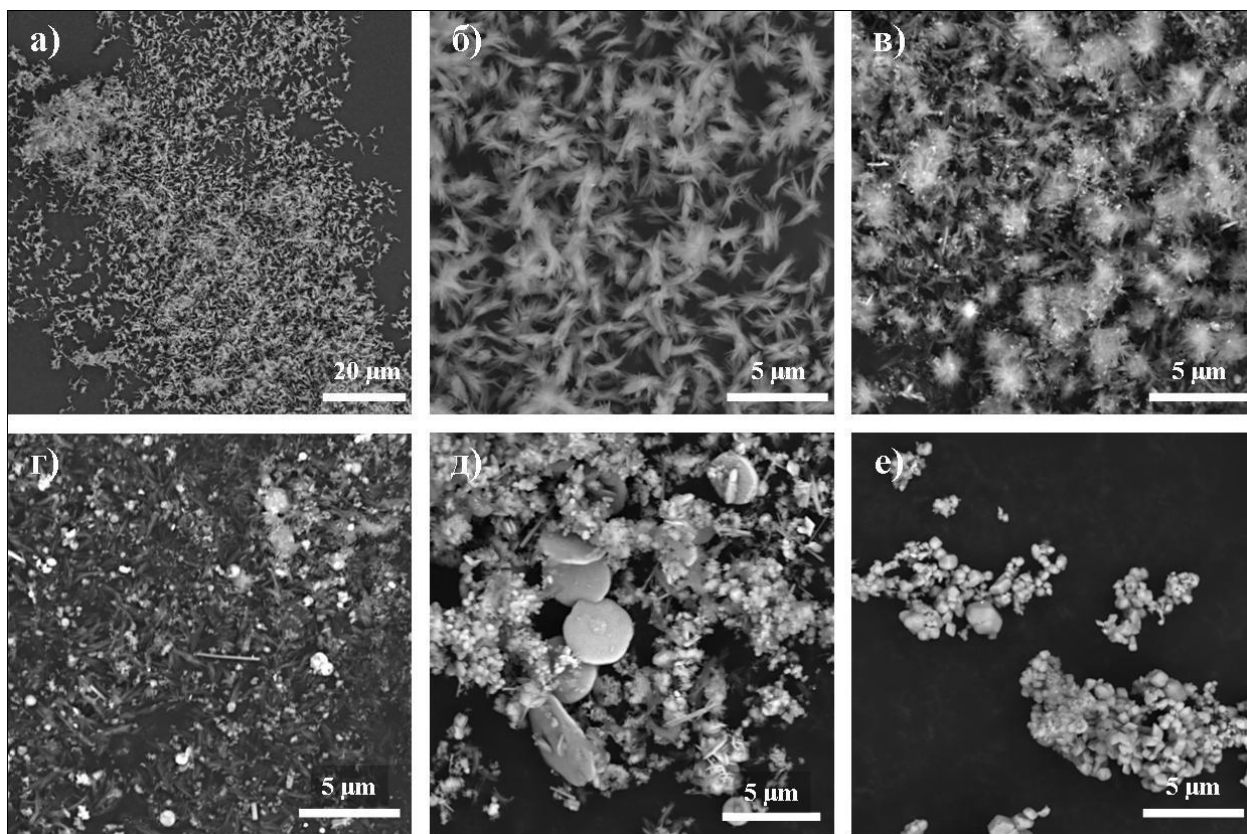


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных гидротермальной обработкой растворов хлоридов алюминия и железа в присутствии карбамида и ЦТАБ.

Добавка ПАВ в исходные растворы не влияет на фазовый состав продуктов синтеза и практически не влияет на морфологию образцов с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] > 1$ (рис. 3а-в). Образец, полученный с использованием раствора с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:1$ (рис. 3г), является мелкодисперсным, но по сравнению с предыдущей серией появляются игольчатые частицы, которые присутствуют и в образце с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:6$. Кроме этого, появляются и крупные пластины (диски). Гидротермальная обработка раствора $FeCl_3$ приводит к формированию частиц гематита в форме ромбических призм, только меньшего размера.

Таким образом, наличие ионов Al^{3+} в исходном растворе приводит к подавлению кристаллизации $\alpha-Fe_2O_3$, в результате чего образуются промежуточные оксигидроксиды железа. Отмечено также, что ПАВ, сорбируясь на поверхности растущего кристалла, приводит к замедлению роста частиц $\alpha-Fe_2O_3$, а в присутствии ионов Al^{3+} , благодаря образованию промежуточных продуктов и селективной сорбции на определенных гранях, приводит к образованию пластинчатых или игольчатых частиц в зависимости от фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-33-50702 мол_нр)

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ БОРОСИЛИКАТОВ В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - Sr_2SiO_4

Морозов Н.А.

Научный руководитель: Белоусова О.Л.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: alex692004@mail.ru

Ключевые слова: Синтез, фазовые отношения, боросиликаты

Многие боросиликатные материалы обладают высокой термической и радиационной стойкостью, в связи с чем нашли применение в качестве конструкционных материалов (в частности, в ядерных реакторах), диэлектрических материалов (в микроэлектронике и волоконной оптике) и др. [1, 2]. Боросиликатные пористые стекла в порошкообразном или гранулированном состоянии могут быть использованы в качестве носителей катализаторов [3].

С целью поиска и создания новых боросиликатных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами нами был выбран для исследования концентрационный треугольник $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - Sr_2SiO_4 в системе SrO - B_2O_3 - SiO_2 .

В качестве исходных реагентов были использованы SrCO_3 (осч 7-4), H_3BO_3 (хч) и SiO_2 (осч 14-4). Синтез осуществляли твердофазным методом и закаливанием из расплава. Смеси, содержащие оксиды в заданных соотношениях, гомогенизировали измельчением в мельнице в яшмовом барабане. После предварительного обжига при 800 °С и повторного измельчения из полученных порошков были спрессованы образцы в виде таблеток, которые далее подвергались многоступенчатому обжигу с промежуточными перетираниями. Интервал температур синтеза составил 1000-1350°С, время обжига варьировали от 40 до 96ч. Термообработку проводили в печах КО-14 с карбид-кремниевыми нагревателями и в камерной электропечи ТК.5,6.1800.ДМ, на воздухе в Pt тиглях.

Были синтезированы 5 составов, лежащие в разрезе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - Sr_2SiO_4 , 3 состава в разрезе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - Sr_2SiO_4 и один дополнительный состав внутри треугольника $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - Sr_2SiO_4 . Фазовый состав образцов контролировали на каждой ступени синтеза с помощью рентгенофазового анализа. Качественный анализ дифрактограмм проводили с использованием программного комплекса PDWIN.

Список литературы

1. *El-Batal H., Ashour Ahmed H.* Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of Ternary Borate Glasses// Mater. Chem. Phys.2003. N 3. P. 677–686.
2. *Deriano S., Truyol A., Sangleboeuf J., Rouxel T.* Physical and Mechanical Properties of NewBorosilicate Glass// Ann. Chem. Sci. Mater.2003. N 2. P. 55–62
3. *Jin S.Yoo, Chin Choi-Feng, Donobue J.A.* Gas-phase Oxygen Oxidations of Alkyl Aromatics Over Chemical Vapor Deposited Fe/Mo/borosilicate. IV. Effect of Supporting Matrix on *p*-xylene Oxidation.// Appl.Catal. A. 1994. V. 118. N 1. P. 87–90.

QUANTUM CONFINEMENT OF EXCITONS IN CUCL NANOCRYSTALS FORMED IN FLUOROPHOSPHATE GLASS

M. Abdelghany

Supervisor: M. M. Sychov

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

Department of Theory of Materials Science

E-mail: ph_abdelghany@yahoo.com

Molecular clusters and noble metal (Ag, Au, and Pt) and copper nanocrystals optical properties are of interest for solar power engineering, biosensorics, and light conversion in white LEDs. Intrinsic luminescence of these particles can enhance luminescence of other atoms, ions, molecules, and nano-objects [1]. The current interest in the study of copper halides is primarily associated with their wide field of applications, including the use in fabrication of integrated circuits and new efficient solar cells [2].

We have studied the ability of formation CuCl nanocrystals in new fluorophosphate glass by addition of HCl at certain ratio of sodium (Na) and barium (Ba) metaphosphate and AlF₃ contents, which the CuCl nanocrystals were formed at high ratio of Na⁺/Ba²⁺, and also studied the effect of heat treatment (H.T.) at temperature smaller than glass transition temperature (T_g) on the amount and radius of the formed CuCl nanocrystals.

Figure 1 shows the room temperature absorption spectra of synthesized fluorophosphate glass containing CuCl subjected to heat treatment (H.T.) at different times at constant temperature 400 °C. The glass without and with heat treatment reveal both high and low energy CuCl excitonic bands called the Z_{1,2} and Z₃ excitons, where the Z_{1,2} and Z₃ excitons originate from the coupling of the lowest conduction-band state Γ_6 to both the uppermost valence band holes Γ_8 (Z_{1,2}) and Γ_7 (Z₃), respectively [3].

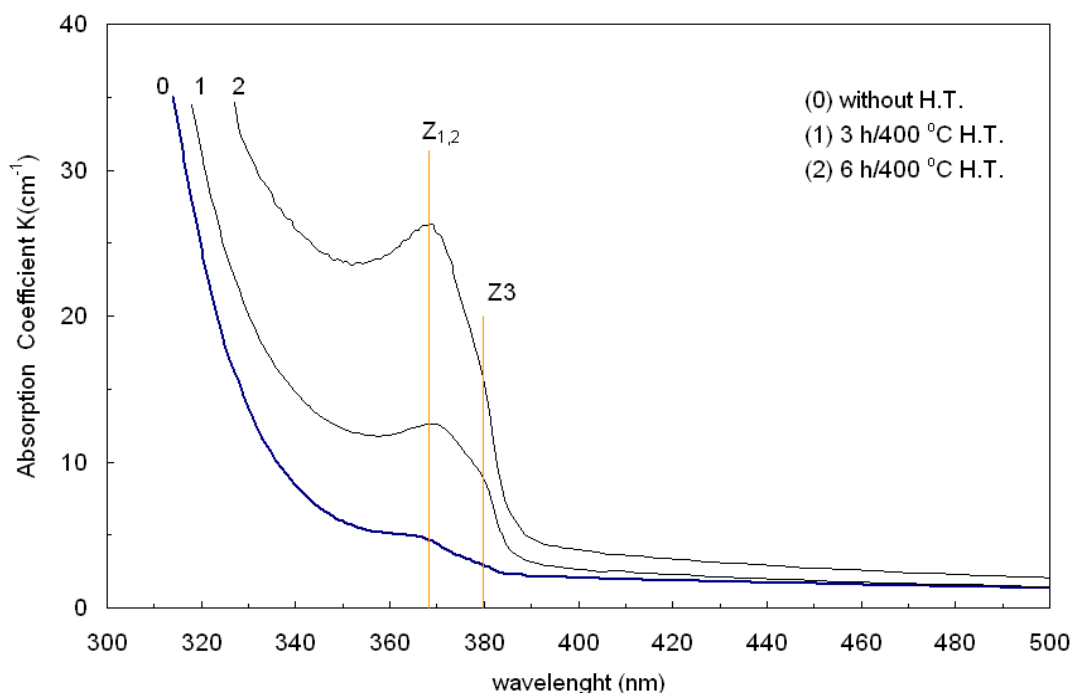


Figure (1) UV-Vis absorption spectra in range 300-500 nm of fluorophosphate glass at room temperature.

These results are due to formation of nanocrystals CuCl in fluorophosphate glass and growth with increasing heat treatment time. The energy position of the maximum of the Z_{1,2} exciton absorption band offered the possibility of deriving the average radius of a CuCl nanocrystals. as in figure (2) the absorption at the maximum of the absorption band may be

considered, in a first approximation, to be proportional to the total amount of the CuCl nanocrystals precipitated in the studied glass, where the absorbance in the region of the $Z_{1,2}$ and Z_3 exciton band maximum increased with the time of heat treatment. As the time of heat treatment increases, the CuCl crystalline phase increases, and the spectra exhibit an energy shift of the $Z_{1,2}$ exciton band maximum to longer wavelengths, this shift is a signature of the quantum confinement effect in exciton energy states [4]. In the case of quantum confinement of CuCl nanocrystal, it is possible to determine the average radius of CuCl nanocrystals using the following equation:

$$E_{\text{ex}} = E_{\infty} + 0.67 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2},$$

where E_{ex} and E_{∞} are the energy of the $Z_{1,2}$ exciton level from the spectrum of studied glass and at radius $a = \infty$, respectively. m is the exciton effective mass. From previous studies [4], we find that $E_{\infty} = 3.353$ eV (the energy of E_{ex} exciton in a bulk sample at 300 K) and the effective mass $m = 1.07 m_0$ (m_0 is the electron mass). The values of E_{ex} from figure (1) and quantum confinement parameters were used to determine the average radius of CuCl nanocrystal at different heat treatment times.

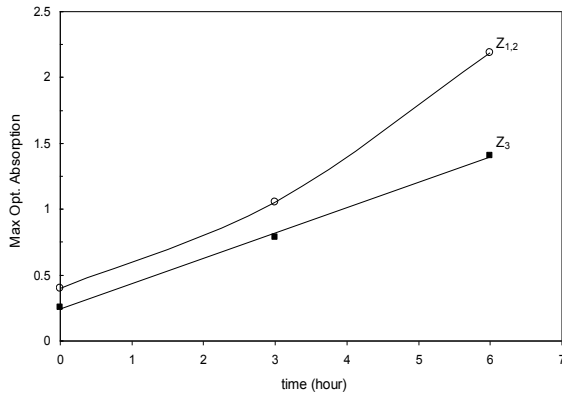


Figure (2) Max. Optical Absorption as a function of time heat treatment of $Z_{1,2}$ and Z_3 bands.

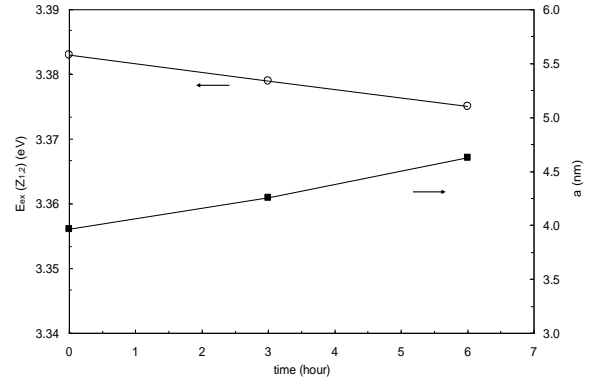


Figure (3) Energy of the $Z_{1,2}$ exciton and average radius at different time of heat treatment.

The extracted value of E_{ex} ($Z_{1,2}$) and the average radius of CuCl nanocrystals are presented in figure (3). It should be noted that, the average calculated radius was changed by 16.7 % and also the amount of CuCl nanocrystals was increased as clearly observed in the spectra of studied glass at different times of heat treatment. We can conclude that, in fluorophosphate glass, CuCl nanocrystals are formed, by using quantum confinement parameters their radius determined, hence the size of CuCl nanocrystals and optical properties of fluorophosphate glass containing such nanocrystals may be tuned heat treatment conditions. Such glasses with CuCl nanocrystals may be used for an optical switch, a harmonic generator, a laser.

References:

1. E.V. Kolobkova, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov. Optics and Spectroscopy, 2013, Vol. 114, No. 2, pp. 236–239.
2. A. R. Zainun, M. H. Mamat, U. M. Noor, and M. Rusop, Inst. Phys. Conf. Ser. 17, 2011, 012009.
3. M. Abdelghany, E. V. Kolobkova, Smart Nanocomposites, 2013, vol. 4 No. 1, pp. 39-41.
4. P. M. Valov and V. I. Leiman, Physics of the Solid State, 2005, Vol. 47, No. 11, pp. 2148–2153.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2-Y_2O_3$

Найденко Е.С.

Научный руководитель: Афонина Л.И.

Новосибирский государственный технический университет

630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: vivienne@ngs.ru

Ключевые слова: нанокompозиты, синтез, оксид циркония, оксид иттрия

Твердые растворы на основе ZrO_2 широко используются на практике для получения керамических материалов со специальными свойствами. Одной из важнейших характеристик таких материалов является высокая механическая прочность, поэтому системы на основе ZrO_2 могут служить в качестве упрочняющих гетерогенных добавок в различные керамики. Высокая прочность таких керамических материалов объясняется тем, что при увеличении механической нагрузки в матрице ZrO_2 происходит фазовый переход из низкотемпературной моноклинной фазы в высокотемпературную тетрагональную модификацию. Этот переход сопровождается уменьшением объема, что содействует уменьшению величины механических напряжений в напряженной зоне и уменьшает вероятность образования трещин. Температуру фазового перехода можно понизить с помощью введения в диоксид циркония добавок оксидов двух- и трехзарядных катионов, в частности Y_2O_3 . При этом происходит образование твердых растворов с моноклинной, тетрагональной или кубической структурой в зависимости от типа и концентрации допанта. Например, тетрагональная фаза стабилизируется при введении в диоксид циркония более 3 моль.% Y_2O_3 . Поэтому для получения прочной керамики целесообразно использовать меньшие значения Y_2O_3 . Известно, что уменьшение размера частиц до значений порядка 10-100 нм также приводит к снижению температуры фазового перехода вследствие размерного эффекта. С другой стороны, уменьшение размера зерен приводит к ускорению процесса спекания керамики. Также известно, что условия синтеза существенно влияют на микроструктуру полученных осадков [1-3].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры и морфологии нанокристаллических твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ с содержанием оксида иттрия 2 мол.%. Для «зол-гель» синтеза твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Образцы были получены совместным осаждением путем прибавления 6М раствора аммиака к азотнокислому раствору циркония-иттрия до pH= 6.

По данным ДТА при нагревании исходного соосажденного образца в области температур 100-250 °С происходит интенсивное выделение воды, сопровождающееся ярко выраженным эндотермическим эффектом. При 260 °С наблюдается слабый экзотермический эффект, возможно, связанный со структурной перестройкой аморфного гидроксида. При температурах 430-470 °С выделение воды практически завершается и наблюдается сильный экзотермический эффект, связанный, по-видимому, с кристаллизацией моноклинной фазы диоксида циркония $m-ZrO_2$. В области температур 640-680 °С фиксируется эндотермический тепловой эффект, обусловленный, по-видимому, фазовым переходом из моноклинной фазы в тетрагональную фазу диоксида циркония $t-ZrO_2$. Температура фазового перехода хорошо согласуется с экспериментальными и расчетными данными для твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$, представленными ранее в работе [4].

По данным химического энергодисперсионного анализа, проведенного в камере электронного микроскопа, содержание иттрия в образцах составляет 2.4 ± 0.4 ат.%. Сравнение с равновесной фазовой диаграммой бинарной системы $ZrO_2-Y_2O_3$ показывает, что при таком содержании иттрия образцы должны находиться в моноклинной

модификации. Результаты исследований образцов методом рентгеновской дифракции показали, что полученные материалы имеют различное содержание кристаллических фаз. Дополнительный прогрев образцов приводит к увеличению концентрации тетрагональной фазы, которая со временем переходит в смесь моноклинной и тетрагональной фаз.

На рентгенограммах образцов, отожженных при 600-800 °С, присутствуют рефлексы, относящиеся к тетрагональной и моноклинной модификациям. Рефлексы на рентгенограммах сильно уширены, что указывает на малые размеры кристаллитов. Средний размер кристаллитов (точнее, областей когерентного рассеяния) составляет 14 ± 0.5 нм, что согласуется с результатами работ [1-3]. Наличие тетрагональной фазы в образцах может быть обусловлено двумя факторами: во-первых, во многих работах отмечается частичная стабилизация тетрагональной фазы в связи с замедленным фазовым переходом из высокотемпературной тетрагональной фазы в моноклинную [4]; во-вторых, возможной причиной является размерный эффект, описанный ранее в работах [5, 6], когда тетрагональная фаза является стабильной при уменьшении размера частиц менее некоторого критического размера порядка 10 нм, причем критический размер зависит от условий синтеза.

Список литературы:

1. И.А. Стенина, Е.Ю. Воропаева, А.Г. Вересов, Г.И. Капустин, А.Б. Ярославцев. Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония. ЖНХ. – 2008. Т. 53, № 3, С. 397-403.
2. К.В. Кравчик, Ю.П. Гомза, О.В. Пашкова, А.Г. Белоус, С.Д. Несин. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$. Неорганические материалы. – 2007. Т. 43. № 3. С. 307-312.
3. В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, Е.С. Гнедина. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания. Порошковая металлургия и функциональные материалы. – 2011. № 2. С.3-9.
4. M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler. Thermodynamic modeling of the $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. Solid State Ionics. – 2004. V. 170. №. 2. P. 255–274.
5. J. Ch. Valmalette, M. Isa. Size Effects on the Stabilization of Ultrafine Zirconia Nanoparticles Chem. Mater. – 2002, 14 (12), pp. 5098–5102.
6. E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau. Crystallite Size Effect on the Tetragonal-Monoclinic Transition of Undoped Nanocrystalline Zirconia Studied by XRD and Raman Spectrometry. Journal of Solid State Chemistry. – 2000. V.149, №. 2, pp. 399–407.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОДЦ ГХК В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Никандрова М.В.

Научный руководитель: Алой А.С.

ОАО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина

194021, г. Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 28

E-mail: nikandrova@khlopin.ru

Ключевые слова: высокоактивные отходы, боросиликатное стекло, выщелачивании

Для организации безопасного и экономически обоснованного обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) на централизованных объектах инфраструктуры ФГУП «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК») и ФГУП «ПО «Маяк» в 2011 г. была принята «Программа создания инфраструктуры и обращения с отработавшим ядерным топливом на 2011 – 2020 годы и на период до 2030 года» []. Согласно этой Программе, промышленные технологии полного цикла обращения с ОЯТ планируется освоить в ходе эксплуатации Опытного-демонстрационного центра (ОДЦ) по переработке ОЯТ на ФГУП «ГХК». Базовая технология обращения с ОЯТ, заложенная в проект ОДЦ, предусматривает иммобилизацию высокоактивных отходов (ВАО) в боросиликатную стекломатрицу с последующим захоронением в глубокие геологические формации []. Одним из важнейших аспектов подготовки к широкомасштабной реализации базовой технологии является разностороннее исследование физико-химических особенностей поведения остеклованных ВАО в том или ином геохимическом окружении. Распространенным способом проведения таких исследований является длительное выщелачивание образцов стекла, содержащих модельные ВАО, в дистиллированной воде и водных растворах различного состава []. Известно, что в процессе выщелачивания стекол, содержащих отходы, под действием гидратации поверхности в начальный момент времени и дальнейшего ионного обмена « Men^+ / nH_3O^+ » образуется измененный поверхностный слой (ИПС). Морфология и состав этого слоя отличны от морфологии и состава исходного стекла и зависят как от состава стекломатрицы, так и от состава растворителя.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния различных условий на механизм образования ИПС в ходе выщелачивания остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК базового состава. Эксперименты проводились в соответствии с методикой ГОСТ Р 52126 – 2003. Содержание модельных ВАО в исследуемых стеклах составляло 10, 15 и 20 масс. %, температура выщелачивания – 20 и 90°C. Выщелачивание проводилось в деионизированной воде, растворах перекиси водорода различной концентрации, моделирующие продукты радиолиза воды, и минерализованной воде, имитирующей состав подземных вод предполагаемого места захоронения. Состав выщелатов определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, состав выщелоченных образцов – методом рентгеноспектрального анализа.

В результате выщелачивания все исследуемые образцы стекла оказались покрытыми ИПС различной толщины (рисунок 1).

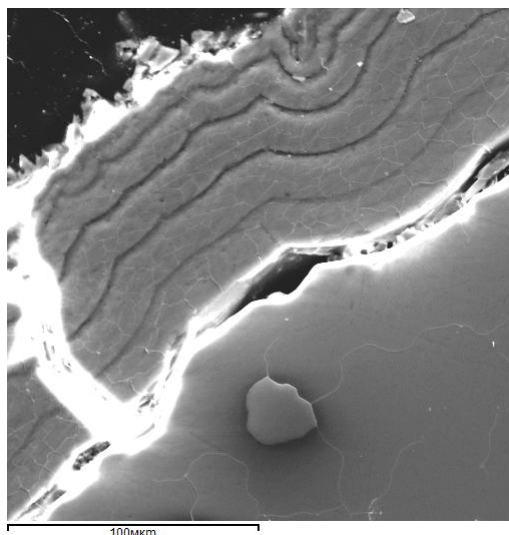


Рис. 1 SEM микрофотография поверхностных слоев выщелоченного образца боросиликатного стекла. Изображение во вторичных электронах.

Установлено, что толщина ИПС находится в прямой зависимости от температуры проведения эксперимента и водородного показателя контактного раствора, причем в случае минерализованной воды наблюдается вторичное фазообразование.

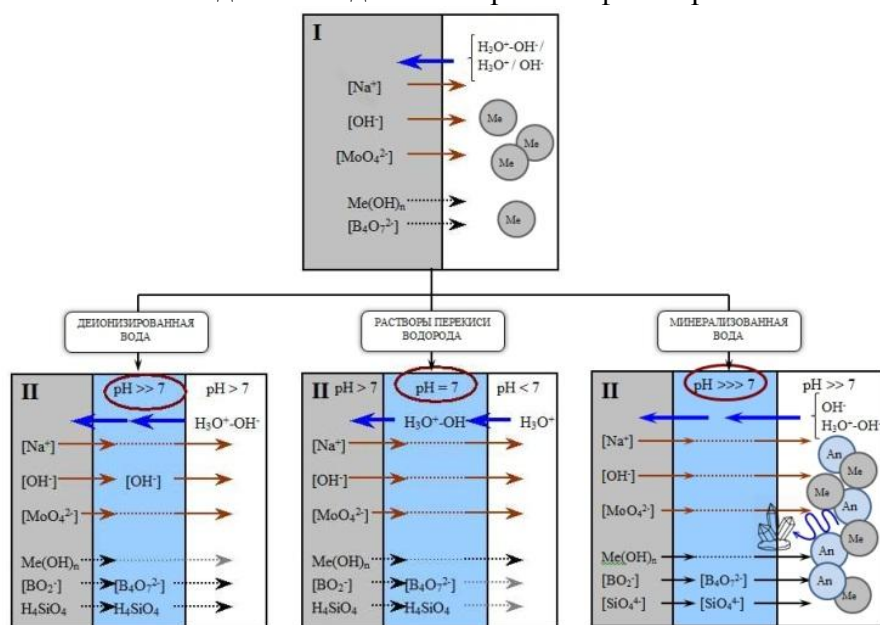


Схема выщелачивания боросиликатного стекла в различных средах: I - в начальный момент выщелачивания, II - механизм образования ИПС в зависимости от состава контактного раствора. An - анионы, компоненты контактного раствора, Me - катионы, компоненты модельных ВАО, перешедшие в раствор.

Показано, что ИПС обладает барьерными свойствами по отношению к большинству компонентов модельных ВАО (таблица 1), которые проявляются тем сильнее, чем больше содержание модельных отходов в исходных стеклах. На основании полученных данных построены схемы, иллюстрирующие механизм образования ИПС в рассмотренных условиях (рисунок 2).

Состав поверхностного слоя образца боросиликатного стекла, содержащего модельные ВАО в количестве 20 масс. % (температура выщелачивания - 90 °С, контактный раствор - деионизированная вода) по данным рентгеноспектрального анализа, масс. %. Точки анализа: 0 - исходное стекло, 6 - внешний подслой ИПС.

Точка анализа	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	FeO	NiO	ZrO ₂	Cs ₂ O	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	UO ₃	Всего
0	17,07	49,75	3,73	0,94	0,24	2,16	1,8	1,4	8,44	0,54	0,36	90,20
1	1,29	52,64	5,73	1,68	0,44	5,40	1,50	3,00	17,17	0,99	1,34	91,19
2	1,15	52,97	5,67	1,67	0,34	5,42	1,48	2,54	17,33	1,00	1,60	91,17
3	1,04	52,88	5,10	1,65	0,36	5,73	1,40	2,56	17,81	1,19	1,45	91,18
4	1,26	51,50	4,77	1,86	0,32	6,09	1,29	2,69	18,57	1,28	1,55	91,17
5	1,35	50,87	4,55	1,83	0,35	6,78	1,13	2,65	18,96	1,20	1,50	91,18
6	1,40	49,03	4,17	2,04	1,49	6,65	1,13	2,95	19,52	1,23	1,57	91,17

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ MgAl₂O₄ ГИДРОЛИЗОМ ДВОЙНОГО АЛКОКСИДА АЛЮМИНИЯ-МАГНИЯ

Новикова А.В.

Научный руководитель: Пермин Д.А.

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

E-mail: anastasia93novikova@yandex.ru

Ключевые слова: шпинель, алкоксид, гидролиз

Интерес к синтезу алюмомагниевого шпинели MgAl₂O₄ обусловлен ее уникальными физико-химическими свойствами, а именно высокими твердостью, температурой плавления, теплопроводностью и химической стойкостью. Благодаря этому она находит применение в металлургии, ядерной технике, в фотонике и пр. Особый интерес представляет использование керамики на основе алюмомагниевого шпинели в качестве оптических материалов ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей спектра (дуговые лампы высокого давления, оптические теплообменники, прозрачная броня, обтекатели ракет и др.).

Свойства получаемой керамики (прозрачность, механическая прочность) в значительной степени определяются характеристиками исходного порошка, в первую очередь дисперсностью и морфологией частиц. Один из наиболее перспективных способов получения порошков шпинели с требуемыми свойствами основан на использовании двойного изопрропилата магния-алюминия (MgAl₂(OPrⁱ)₈) в качестве прекурсора. Использование данного подхода позволяет проводить доочистку прекурсора вакуумной дистилляцией и получать порошки высокой чистоты. Содержание ионов металлов в двойном изопрропилате алюминия-магния соответствует стехиометрии алюмомагниевого шпинели, что гарантирует отсутствие отклонения и связанных с этим оптических потерь в получаемом материале.

Известно, что способ и условия проведения гидролиза оказывают решающее влияние на свойства конечного продукта. В литературе известны методики получения порошков АМШ с использованием алкоксидов алюминия и магния, однако подробное описание условий их гидролиза и свойства получаемых порошков шпинели не приводятся.

В связи с этим целью работы явилось исследование влияния условий гидролиза MgAl₂(OPrⁱ)₈ и последующей термообработки гидроксидов магния - алюминия на свойства синтезируемых порошков АМШ.

Получение двойного изопрропилата алюминия-магния проводили по ранее разработанной методике взаимодействием активированного сплава магния-алюминия с изопрропиловым спиртом [1]. Гидролиз 50%-го об. раствора MgAl₂(OPrⁱ)₈ в изопрропиловом

спирте осуществляли азеотропной смесью изопропиловый спирт-вода (соотношение 88:12 об.%), варьируя соотношение $MgAl_2(OPr^i)_8:H_2O$ от 1:4 (недостаток воды) до 1:12 (избыток воды). Также был проведён гидролиз в присутствии уксусной кислоты и аммиака для изменения рН среды. Полученные суспензии сушили и кальцинировали на воздухе при температуре $900^\circ C$ в течение 2 часов.

Для исследования формирования фазового состава был проведён рентгенофазовый анализ. Было показано, что независимо от способа гидролиза и схемы прокаливания порошков образование фазы шпинели ($MgAl_2O_4$) происходит при довольно низкой температуре $360^\circ C$, что указывает на однородное распределение гидроксидов магния и алюминия в продукте гидролиза. Во всех порошках присутствует лишь одна фаза - $MgAl_2O_4$, и её образование заканчивается при $900^\circ C$.

Исследование морфологии и дисперсного состава порошков проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что способ гидролиза определяет как размер частиц полученного порошка, так и степень их агломерации: порошки шпинели, полученные гидролизом двойного алкоксида эквимолярным количеством гидролизующего агента, а также в условиях избытка воды, состоят из слабоагломерированных частиц округлой формы, в то время как проведение гидролиза недостатком воды приводит к образованию жёстких агломератов размером до 100 мкм. Согласно данным анализа БЭТ, порошки с наибольшей удельной площадью поверхности ($166 \text{ м}^2/\text{г}$) получаются при гидролизе эквимолярным количеством воды или избытком воды.

Также показано, что изменение рН проведения гидролиза приводит к уменьшению дисперсности получаемых порошков со 166 до $12.7 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае использования уксусной кислоты и $48.8 \text{ м}^2/\text{г}$ при гидролизе гидроксидом аммония; проведение гидролиза в нейтральной и щелочной среде приводит к получению слабоагломерированных порошков. Значительная агломерация частиц при кальцинировании порошков, гидролизованных в присутствии уксуса, указывает на высокотемпературный гидролиз ацетатных групп и “сшивание” частиц в результате протекающей реакции поликонденсации. По-видимому, тот же механизм определяет свойства порошков, полученных в условиях недостатка воды [2].

Полученные порошки были использованы для спекания керамики $MgAl_2O_4$ методом горячего прессования при температуре $1600^\circ C$. Для достижения прозрачности использовали спекающую добавку фторида лития, которую вводили на стадии гидролиза $MgAl_2(OPr^i)_8$. В результате была получены визуально прозрачные образцы со светопропусканием в видимой области более 60%.

Таким образом исследовано влияние условий гидролиза двойного изопропилата магния - алюминия на дисперсность и морфологию порошков алюмомагниевого шпинели. Установлено, что проведение гидролиза в нейтральной и щелочной среде способствует получению слабоагломерированных порошков. На основе синтезированных порошков получена оптическая керамика $MgAl_2O_4$.

Список литературы:

1. Пат. 2471763 РФ. Способ получения двойного изопропилата магния-алюминия / Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко. – заявлено 27.12.2011; опубл. 10.01.2013.
2. Abrahams, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. Motevalli and R.A. Sinclair, “New polynuclearaluminiumoxoalkoxides. Crystal structures of $[Al_5(\mu_5-O)(\mu-OBu)_8(OBu)_5]$ and $[Al_8(\mu_4-O)_2(\mu-OH)_2(\mu-OBu)_10(OBu)_8]$ ”, J. Chem. Soc. DaltonTrans. (2002) 259-266.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО SnO₂ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ – СПОСОБОМ

Новикова Ю.В.

Научный руководитель: Зима Т.М.

Новосибирский государственный технический университет; Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630073, Новосибирск, пр-т К.Маркса, д. 20; 630128,

Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18.

E-mail: zima@solid.nsc.ru

Ключевые слова: наночастицы, золь-гель технология, диоксид олова

В настоящее время разработано и успешно реализуется большое количество различных способов получения оксидов. Однако, как показывает анализ литературных данных, для целенаправленного поиска и создания новых функциональных материалов с заданными характеристиками и регулируемыми свойствами необходима разработка более эффективных способов организации наночастиц на стадии их образования. Как известно, одним из наиболее привлекательных способов получения таких оксидов является золь-гель синтез. Этот метод позволяет получать одно- и многокомпонентные монодисперсные частицы с контролируемым размером в узком нанометровом диапазоне и регулировать характер взаимодействий между частицами на ранних стадиях формирования, что особенно важно при получении многофункциональных материалов.

В настоящей работе рассматриваются особенности образования наноразмерного SnO₂ при получении электрохимическим золь-гель способом из водных растворов хлорида олова (IV). Показано, что электросинтез устойчивых гидрозолей SnO₂ может быть осуществлен в бездиафрагменном электролизере. По мере удаления в процессе электросинтеза соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза водного раствора SnCl₄, и смещения, в результате этого, химического равновесия реакции в сторону образования анионодефицитных гидратированных продуктов, наблюдается изменение свойств (рН, удельной электропроводности, вязкости, и др.) электролита. Установлено, что поликонденсация гидроксокомплексов олова начинается при атомном отношении Cl/Sn < 0.9. Продукты электросинтеза представлены полимерными оловокислородными комплексами, построенными на основе октаэдров SnO₆. При концентрировании свежеприготовленных гидрозолей свыше 75 мас.%, в процессе золь-гель перехода, происходит существенное изменение реологических характеристик дисперсной системы.

Свойства высушенных продуктов электросинтеза (ксерогелей) исследованы различными физико-химическими методами (РФА, СЭМ, Раман, ИК-спектроскопия и др.) в области от 250 до 1000 0С. Влияние температуры на кристаллизацию, формирование текстуры, фазового и химического составов синтезируемых продуктов обсуждается. Отмечено, что по сравнению с другими химическими подходами, в данном способе имеется возможность направленного регулирования процессов образования и роста гидратированных частиц диоксида олова, их структурирования и контролирования генезиса структуры во времени при различных условиях воздействия.

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРИ СУЛЬФАТИРОВАНИИ ОКСИДОВ Al И Zr

Омаров Ш.О.

Научный руководитель: Власов Е.А.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: sham-omarov@mail.ru

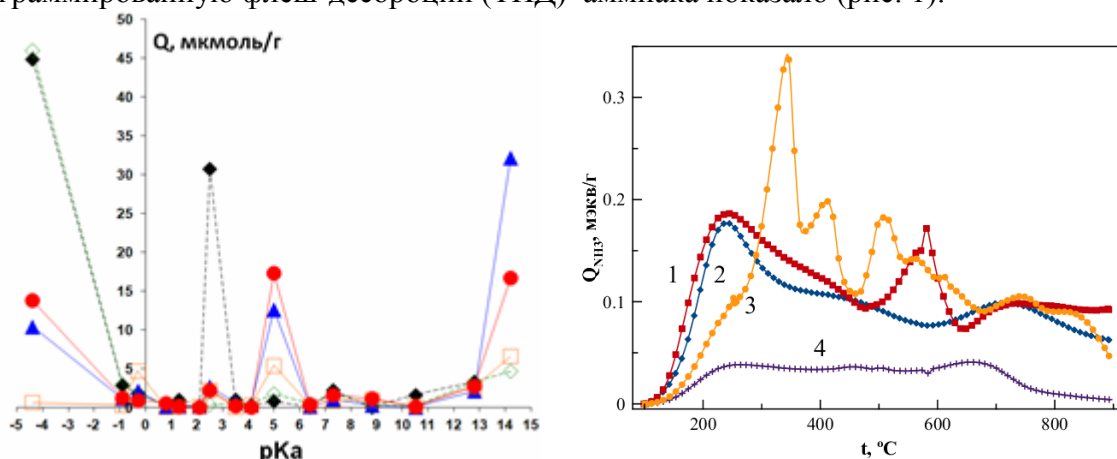
Ключевые слова: оксиды алюминия и циркония, кислотно-основные свойства поверхности

Перспективным направлением развития процесса алкилирования изобутана (ИБ) изобутиленом (ИЗБ) является переход от жидкофазного, в котором в качестве катализаторов применяют кислоты: HF и H₂SO₄, к гетерогенному катализу, что позволит сразу решить проблемы с химической коррозией оборудования, токсичностью и утилизацией отработанных кислот. Высокой активностью в алкилировании, среди катализаторов на основе сульфатированных оксидов, обладают циркониевые композиции (SZ).

Сульфатированный оксид алюминия (AlS) готовили путем пропитки гранул размером 2,0-3,0 мм γ -Al₂O₃ марки А-64 (Al) раствором H₂SO₄ из расчета 10 масс.% SO₄²⁻, сушкой при 110°C и прокаливанием в токе воздуха при 400°C в течение 3 ч, а серию образцов AlS-Zr - путем пропитки раствором Zr(NO₃)₂ из расчета 10 масс.% ZrO₂ гранул AlS с последующей сушкой при 110°C и прокаливанием в токе воздуха при 300 (3), 400 (4), 500 (5) и 600°C (6) в течение 3 ч.

Пористую структуру синтезированных образцов изучали методами пикнометрии (истинную плотность – d – по бензолу, кажущуюся – δ – по ртути) и адсорбции (удельную площадь поверхности – S_{уд} – хроматографическим методом). Суммарный объем пор рассчитывали по уравнению: V_Σ = 1/δ-1/d; объем мезопор – V_{мезо} – эксикаторным методом по парам бензола при 18°C и p/p_s=0,98; объем макропор V_{ма} = V_Σ-V_{мезо}. Прочность гранул на раздавливание по торцу (P_□) определяли на приборе МП-2С, а интегральную функцию Гаммета (H₀₁) - из рН-метрических кривых.

Исследование распределения кислотных центров Бренстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ) по поверхности оксидов алюминия и циркония методом Температурно-программированную флеш-десорбции (ТПД) аммиака показало (рис. 1):



а) на поверхности γ -Al₂O₃ (Al) преобладают слабые ЛКЦ_{сл} (температура в максимуме пика десорбции T_m=245°C) и содержащиеся в меньшем количестве сильные БКЦ_с (T_m=707°C). Сульфатирование γ -Al₂O₃ (AlS) приводит к значительному росту кислотных центров средней силы (T_m=580°C), которые соответствуют БКЦ протонодонорных сульфокислотных групп.

б) по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание кислотных центров на поверхности ZrO_2 очень мало (рис. 1), что может быть обусловлено преимущественным заполнением ее атомами кислорода основного характера. Сульфатирование (ZrS) привело к появлению большого количества относительно слабых ЛКЦ_{сл} с $T_m=252$ и 346°C , а также меньшего количества центров средней силы (412 и 507°C) и сильных кислотных БКЦ_с (564 и 738°C). Разнообразие кислотных центров на поверхности сульфатированного ZrO_2 может быть вызвано как образованием сульфокислотных групп (БКЦ), так и выходом на поверхность атомов Zr в различной координации (ЛКЦ разной силы).

Таблица 1: Текстульные характеристики синтезированных катализаторов

Образец	V_Σ	$V_{\text{мезо}}$	$V_{\text{ма}}$	$S_{\text{уд}}$	$H_{\text{оI}}$	$P_{\text{о}}$
	см ³ /г					
Al	0,70	0,48	0,22	195	8,0	1,6
AlS	0,69	0,47	0,22	154	5,0	2,1
AlS-Zr-3	0,68	0,39	0,29	---	4,7	3,0
AlS-Zr-4	0,68	0,43	0,25	154	4,8	3,8
AlS-Zr-5	0,70	0,45	0,25	163	4,7	3,1
AlS-Zr-6	0,70	0,43	0,27	153	4,6	4,2

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов позволило сделать следующие выводы:

а) сульфатирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AlS) приводит к практически полному исчезновению преобладающих на его поверхности слабокислых БКЦ с pK_a 5.0 и росту содержания центров с pK_a 2.5 (БКЦ с повышенной кислотностью, по-видимому соответствующие ОН-группам в гидросульфатах) и -4.4 , отвечающие льюисовским основным центрам (ЛОЦ), образованным атомами кислорода в SO_4^{2-} . Последнее согласуется со значительным усилением пика средних кислотных центров по данным термодесорбции аммиака (рис. 1).

б) при нанесении ZrO_2 на сульфатированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (серия AlS-Zr) температура последующей обработки оказывает определяющее влияние на распределение поверхностных центров (рис. 2). Резкое снижение концентрации БКЦ с pK_a 2.5, преобладающих на поверхности образцов AlS, свидетельствует о том, что закрепление ZrO_2 на их поверхности протекает по донорно-акцепторному механизму с участием O в ZrO_2 и H^+ в кислотных ОН-группах.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 14.Z50.31.0013 от 19 марта 2014 года

СТРУКТУРА СТЕКОЛ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ТЯЖЕЛЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Онущенко П.А.

Научный руководитель: Голубков В.В.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: petr.onushchenko@gmail.com

Ключевые слова: структура стекла, средний порядок, рентгеновское рассеяние

Методом рентгеновского рассеяния под большими углами (РБУ) была проведена серия исследований для ряда трехкомпонентных систем с тяжелыми элементами: $\text{V}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CdO-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а также, ранее были исследованы боросиликатные стекла, содержащие SrO и BaO . Целью работы является исследование ближнего и среднего порядка в стеклах, прежде всего межатомных расстояний, структурных группировок и их взаимного распределения. Наличие выраженных дифракционных максимумов на угловой зависимости интенсивности РБУ дает основание связать появление этих максимумов с существованием повторяющихся межатомных расстояний. Расчет межатомных расстояний выполнялся по приближенной формуле:

$$d = \frac{1.23\lambda}{2 \sin \theta},$$

где $\lambda=1,54\text{\AA}$ – длина волны CuK_α - излучения. Для всех стекол этих систем, кроме висмутатных, общим является смещение положения максимумов на угловых зависимостях к большим углам, т.е. уменьшение межатомных расстояний при уменьшении ионного радиуса иона модификатора. Кроме того, было отмечено появление максимума при углах рассеяния, равных $16\text{-}17^\circ$, на кривых РБУ боратными стеклами и отсутствие такого максимума на кривых РБУ силикатными стеклами. Наличие такого максимума говорит о наличии в стеклах упорядоченности за пределами первых координационных сфер. Висмутатные стекла отличаются тем, что положение максимумов практически не зависит от состава стекол, однако при повышении содержания оксида висмута, наблюдалось значительное сужение главного максимума, что говорит о появлении воспроизводимого среднего межатомного расстояния. Это можно объяснить существованием крупных структурных группировок.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 13-03-00718 а.

АДСОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ НА БРУШИТЕ

Осенняя А.А.

Научный руководитель: Голованова О.А.

Омский Государственный Университет им. Достоевского

644077, Омск, проспект Мира 55

E-mail: atoniks_04@mail.ru

Ключевые слова: адсорбция, брусит, аминокислоты

Считается, что в основе процессов минерализации в организме человека лежит адсорбционное взаимодействие связанных в белковые молекулы и свободных аминокислот с неорганическими компонентами биожидкостей и формирующимися фазами [1, 2]. Исходя из этого, считаются актуальными исследования, направленные на выяснение закономерностей адсорбции аминокислот на неорганической составляющей большинства физиогенных и патогенных новообразований.

В ходе эксперимента были синтезированы образцы порошкообразного брусита с концентрацией исходных реагентов 100 ммоль/л и $pH=5,5\pm 0,05$. Полученные твердые фазы анализировались методами: РФА (Дрон-3, «метод порошка»), ИК-спектроскопией МНПВО (ФТ-02). Были подобраны условия проведения адсорбционного эксперимента аминокислот на брусите. С целью определения содержания аминокислот в жидкой фазе использовали анализ, основанный на переводе аминокислот в растворимые медные соли и их последующем фотометрическом определении [3].

Результаты РФА и ИК-спектроскопии показали, что в составе твердой фазы присутствуют сигналы характерные для фазы брусита. Изучение влияния времени установления адсорбционного равновесия показало, что оно составляет 48 часов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают факт адсорбции аминокислот на брусите (рис. 1).

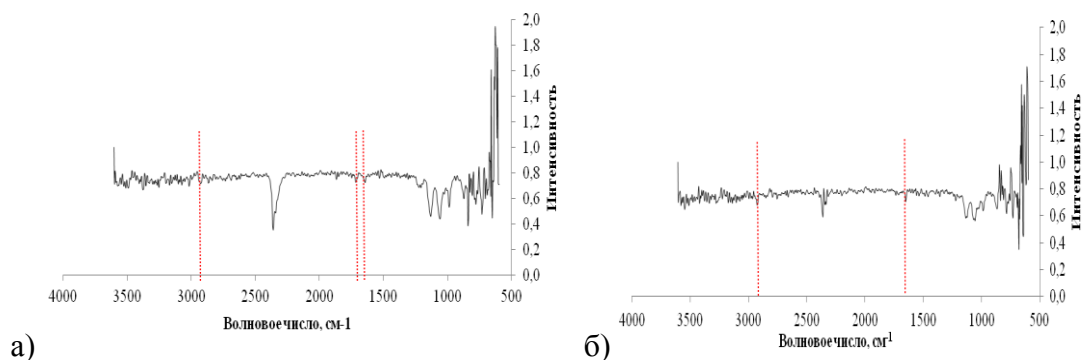


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов брусита после адсорбции 72 ч, $pH=6,50\pm 0,05$: а- Ser, б - Gly

Для установление моделей, описывающих процессы адсорбции изучаемых аминокислот на брусите, проведена обработка экспериментальных данных с позиции теории Лэнгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные графически уравнения и коэффициент корреляции зависимостей в линейных координатах изучаемых моделей представлены в табл. 1.

Таблица 1 Закономерности адсорбции аминокислот на бруштите

Аминокислота	Уравнение Лэнгмюра	Уравнение Фрейндлиха
Серин	$\Gamma = 0.20 \cdot \frac{169 \cdot C}{1+169 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 0.53 \cdot C^{0.46}, r^2 = 0.98$
Глутаминовая кислота	$\Gamma = 0.37 \cdot \frac{128 \cdot C}{1+128 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 2.69 \cdot C^{0.60}, r^2 = 0.97$
Глицин	$\Gamma = 0.68 \cdot \frac{120 \cdot C}{1+120 \cdot C}, r^2 = 0.97$	$\Gamma = 5.26 \cdot C^{0.62}, r^2 = 0.98$
Аспарагиновая кислота	$\Gamma = 0.29 \cdot \frac{96 \cdot C}{1+96 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 2.14 \cdot C^{0.61}, r^2 = 0.96$
Аланин	$\Gamma = 0.23 \cdot \frac{340 \cdot C}{1+340 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 0.83 \cdot C^{0.35}, r^2 = 0.95$
Аргинин	$\Gamma = 0.34 \cdot \frac{181 \cdot C}{1+181 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 2.27 \cdot C^{0.52}, r^2 = 0.95$
Тирозин	$\Gamma = 0.47 \cdot \frac{162 \cdot C}{1+162 \cdot C}, r^2 = 0.99$	$\Gamma = 3,32 \cdot C^{0.54}, r^2 = 0.98$

Анализ табличных данных показал, что адсорбция аминокислот на бруштите имеют хорошую корреляцию в линейных координатах обеих моделей, но большее значение r^2 характерно для изотермы адсорбции по модели Лэнгмюра, за исключением глицина. Для оценки адекватностей моделей использовали критерий Фишера [4]. Дисперсии в случае модели Фрейндлиха являются неоднородными, следовательно, она не является адекватной для всех рассматриваемых аминокислот. Поэтому можно утверждать, что адсорбция аминокислот на бруштите подчиняется модели Ленгмюра.

Таким образом, в ходе проделанной работы, осуществлен синтез брушита, подобраны условия проведения адсорбционного эксперимента, а также установлен механизм адсорбции ряда аминокислот (Ser, Glu, Gly, Asp, Ala, Arg, Tyr) на бруштите. который описывается в рамках мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра ($r^2=0,97-0,99$). Получен ряд по уменьшению поверхностно-активных свойств аминокислот: Gly>Tyr>Glu>Arg>Asp>Ala>Ser.

Список литературы:

1. Dorozhkin S.V. // Journal of Material Science. 2007. Vol. 42. P. 1061 - 1095.
2. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
3. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка Филиппович Ю.Б. Практикум по биохимии. М., 1982. 509 с.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВДОКЛАДА

Павлова С.В.

Научный руководитель: Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова2

E-mail: spav_isc@mail.ru

Ключевые слова: монтмориллонит, тиамин гидрохлорид, витамин B1, адсорбция, контролируемое высвобождение

Целью данной работы являлось изучение возможности использования синтетических монтмориллонитов (ММТ) в качестве носителей лекарственных средств на примере тиамин гидрохлорида (витамина B₁). На первом этапе было проведено изучение

влияние состава ММТ ($\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0 < x \leq 1$) и pH среды на адсорбцию витамина, на втором этапе был проведен его *in vitro* выход в растворах, имитирующих желудочную (pH = 1,2) и кишечную (pH = 7,4) среды.

Исследование адсорбционных свойств показало, что количество поглощенного витамина зависит главным образом от состава ММТ (рис. 1), нежели от pH среды, и интеркаляция происходит по катионно-обменному механизму. Максимальное количество адсорбированного тиамин составил 20-24 % в диапазоне изменения pH от 3 до 8 для состава ММТ $x = 0,5$. Сам процесс адсорбции среди самых известных и простых описывающих его моделей Фрейндлиха и Ленгмюра наиболее адекватно описывается последней моделью, свидетельствуя об образовании мономолекулярного слоя тиамин на частицах ММТ.

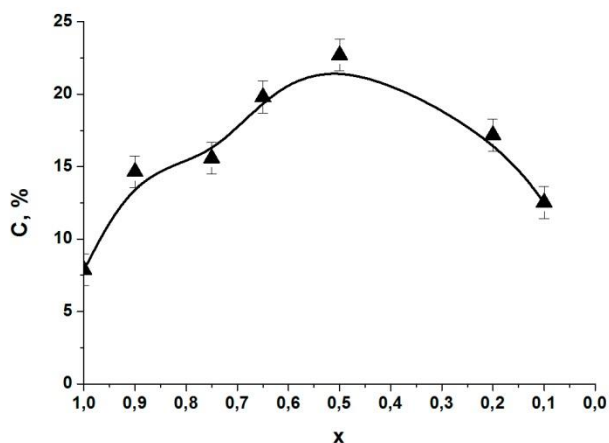


Рис. 1. Влияние состава ММТ $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на количество адсорбированного тиамин.

Эксперименты по *in vitro* выходу показали, что использование диализных мешков позволяет осуществить контролируемое извлечение тиамин, и его максимальное количество составило 54 % для состава $x = 0,5$ при высвобождении в «желудочной» среде и 19 % для составов $x = 0,2$ и $x = 0,75$ при высвобождении в «кишечной» среде (рис. 2).

Также были проведены эксперименты по адсорбции тиамин и его выходу в сравнении с коммерческими образцами, которые показали худшие результаты относительно большинства синтетических ММТ.

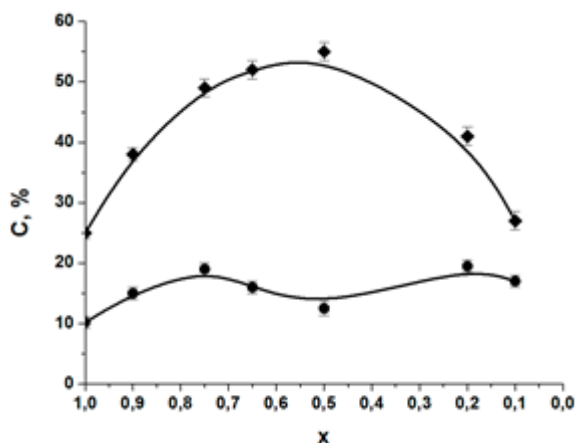


Рис. 2. Влияние состава ММТ $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на количество вышедшего тиамин в симулированных желудочной (♦) и кишечной (●) средах.

По результатам работы были выбраны оптимальные составы ММТ для дальнейшего развития систем доставки лекарственных средств: $x = 0,65$ и $0,5$ для контролируемого высвобождения в желудочной среде и $x = 0,1$ и $0,2$ для высвобождения в

кишечной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (Проект № 1403-00626А).

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ УСИЛИЙ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА РОТОР СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Пальцева В.В.

Научный руководитель: Кручинина И.Ю.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: valya_vp@bk.ru

Ключевые слова: электромагнитные усилия, эксцентриситет, зазор,

В современной производительной деятельности быстроходные синхронные машины находят все более широкое применение. Это относится, как к автономной энергетике (генераторы), так и в такой важной для нашей страны отрасли, как нефтегазодобычи, а также в военной, транспортной отраслях и космической техники.

Ограничения по предельным мощностям и частотам вращения связаны в основном с проблемой повышенных требований к физическим характеристикам применяемых конструкционных материалов и требует значительных уточнений и пересмотра существующих методов проектирования электрических машин.

Настоящая работа посвящена уточнению метода расчета нескомпенсированных электромагнитных сил, действующих на ротор при наличии эксцентриситета.

Переход на высокие частоты вращения предполагает применение нетрадиционных для электромашиностроения воздушных или магнитных подшипников.

Проектирование таких подшипников невозможно без точного определения усилий.

В данной работе рассмотрен статический эксцентриситет, и принято, что минимальная величина воздушного зазора расположена вдоль вертикальной оси машины.

Вышеуказанные усилия определялись численными методами (методом конечных элементов (МКЭ)) в двумерной постановке, как принято в расчетной практике для сведения реальной задачи к плоской. Такой подход является вполне адекватным, поскольку в средней части конструкции электромеханических преобразователей энергии электромагнитное поле плоско-параллельно, а торцевые эффекты занимают менее 0,1 от осевой длины машины.

В работе использовался комплекс ELCUT [1], разработанный для решения задач электродинамики. Построение и решение задачи для среднего сечения высокооборотного синхронного генератора с постоянными магнитами с точной геометрией всех конструктивных элементов позволило получить реальное распределение индукции напряженности магнитного поля. Используя эти величины, определялось распределение электромагнитных усилий и главного вектора сил, действующих на ротор.

В результате анализа расчетных исследований получены практические рекомендации по уточнению использования методов, принятых на практике, например [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-00817_a).

Список литературы

1. ELCUT. Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Версия 6.0. Руководство пользователя, 2013. ООО "Тор", Санкт-Петербург. 295 с.
2. Шуйский В.П. Расчет электрических машин. Пер. с нем. – Л.: Энергия. 1968. – 730 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТОВ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ

Перовский И.А.

Научный руководитель: Асхабов А.М.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул.Первомайская, 54

E-mail: igor-perovskij@yandex.ru

Ключевые слова: титаносиликаты, ситинакит, натисит

Исследования последних 20-30 лет показали, что способностью к ионному обмену, без разрушения кристаллической структуры обладают не только традиционные цеолиты (алюмосиликаты, алюмофосфаты, силикоалюмофосфаты), чей каркас образован только атомами в тетраэдрической координации (Si, Al, Be, B, Zn), но и другие силикаты с цеолитоподобным строением и соответствующими свойствами. Наиболее точное название этих соединений – цеолитоподобные амфотеросиликаты со смешанным каркасом [1]. Среди минералов с гетерокаркасными структурами наиболее распространены и разнообразны цирконосиликаты и титаносиликаты, изучению которых посвящено большое число работ. Основные эффективно синтезируемые зарубежной (главным образом американской) промышленностью микро- и нанопористые титаносиликаты (ETS-4, IONSIV IE-911, ETS-10 и др.) являются синтетическими аналогами природных минералов – зорита и ситинакита, открытых в Хибинском и Ловозерском щелочных комплексах [2].

Целью работы была оценка возможности получения титаносиликатов с гетерокаркасной структурой из продуктов переработки лейкоксеновых руд. В качестве основного метода синтеза титаносиликатов был выбран гидротермальный автоклавный синтез с применением в качестве темплата кремнисто-титанового концентрата, полученного по оригинальному фтораммонийному способу переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения, описанному нами в работе [3]. Было также установлено, что применение механоактивации лейкоксена на начальном этапе фтораммонийного обогащения позволяет получить кремнисто-титановые концентраты с вариацией мольного отношения основных оксидов $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ [4].

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ в кремнисто-титановом концентрате и щелочная среда играют ключевую роль в формировании кристаллической структуры синтезируемых титаносиликатов. По данным порошковой рентгеновской дифракции были выделены две кристаллические структуры, соответствующие природным минералам – ситинакиту и натиситу. Основные пики полученных образцов хорошо согласуются с кристаллографическими данными. По данным СЭМ морфология натисита представлена в виде хорошо сформированных кристаллических двойников типа «крест», средний размер кристаллов 10-15 мкм (рис.1).

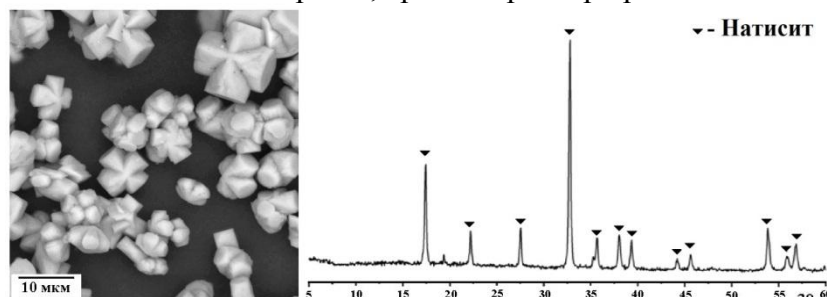


Рис. 1. Микрофотография и рентгенограмма натисита.

Ситинакит сформировался в виде в виде кубических кристаллов, размер которых варьируется от 4 до 7 мкм (рис.2).

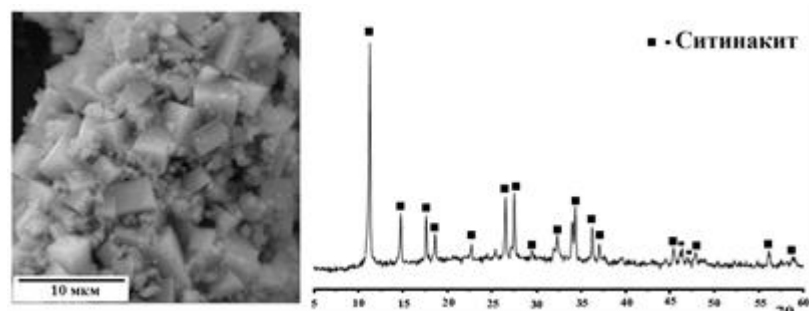


Рис. 2. Микрофотография и рентгенограмма ситниакита.

Проведенные исследования доказывают возможность и эффективность получения из продуктов переработки лейкоксеновых руд синтетических титаносиликатов гидротермальным способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 12-5-027-КНЦ, гранта молодых ученых УрО РАН №14-5-НП-152, гранта НШ-4795.2014.5

Список литературы:

1. Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В., Чуканов Н. В. Цеолиты щелочных массивов. М.: Экост, 2004. 168 с.
2. А.И. Николаев, Г.Ю. Иванюк, С.В. Кривовичев и др. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010, № 3. С. 51–62.
3. Перовский И.А., Игнатъев Г.В. Фтораммонийный способ обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии: Сборник статей по материалам докладов VII Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2013. С. 110–116.
4. Перовский И. А. Эффективность применения механоактивации лейкоксенового концентрата при его обескремнивании фтораммонийным способом // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 20-ой научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С.176–183.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Першина С.В.

Научный руководитель: Баталов Н.Н.

Институт высокотемпературной электрохимии РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

E-mail: Svpershina_86@mail.ru

Ключевые слова: стеклообразное состояние, координационный эффект, ИК-спектроскопия

Исследованиям структуры литий фосфатных стекол посвящено большое количество научных публикаций [1-3], но до сих пор остаётся много неясностей в описании, объяснении и соотнесении молекулярного строения стекол с их физико-химическими свойствами. По своей структуре фосфатные стекла представляют разупорядоченную сетку, состоящую из тетраэдров фосфора. Данные тетраэдры связаны

между собой через ковалентные мостиковые кислороды и образуют разные фосфатные анионы [3]. В зависимости от того, какое число связанных кислородов (n) приходится на фосфатный тетраэдр, выделяют анионные группировки Qn [1].

Для оценки влияния Al_2O_3 на структурные аспекты в исследуемых стеклах, т.е. в алюмофосфатных стеклах с постоянным содержанием носителей тока – ионов Li^+ , провели анализ с помощью ИК-спектроскопии в диапазоне средних волновых чисел 400-4000 cm^{-1} . В данных стеклах присутствуют различные по функциональности оксиды: стеклообразователь (P_2O_5), модификатор (Li_2O) и интермедиатор (Al_2O_3). Ранее были исследованы структурные изменения аморфных материалов в системе $50Li_2O - (50-x)P_2O_5 - xAl_2O_3$ до 5 мол% Al_2O_3 [1]. Однако стекла с большим содержанием Al_2O_3 авторам цитируемой работы получить не удалось из-за спонтанной кристаллизации расплава во время охлаждения. В настоящей работе исследуются полученные нами алюмофосфатные стекла с содержанием оксида алюминия до 10 мол% [2].

На рис.1 представлены спектры отражения чистого метафосфатного стекла и алюмофосфатных стекол с различным содержанием Al_2O_3 . Спектры показывают характерные вибрационные связи различных фосфатных и алюминатных структурных единиц. Частоты полос в ИК-спектрах фосфатных стекол приведены на рис.1, где также представлено соотнесение с литературными данными [1,3]. На рис.1 видно, что добавка Al_2O_3 приводит к трём характерным изменениям в ИК-спектрах стекол.

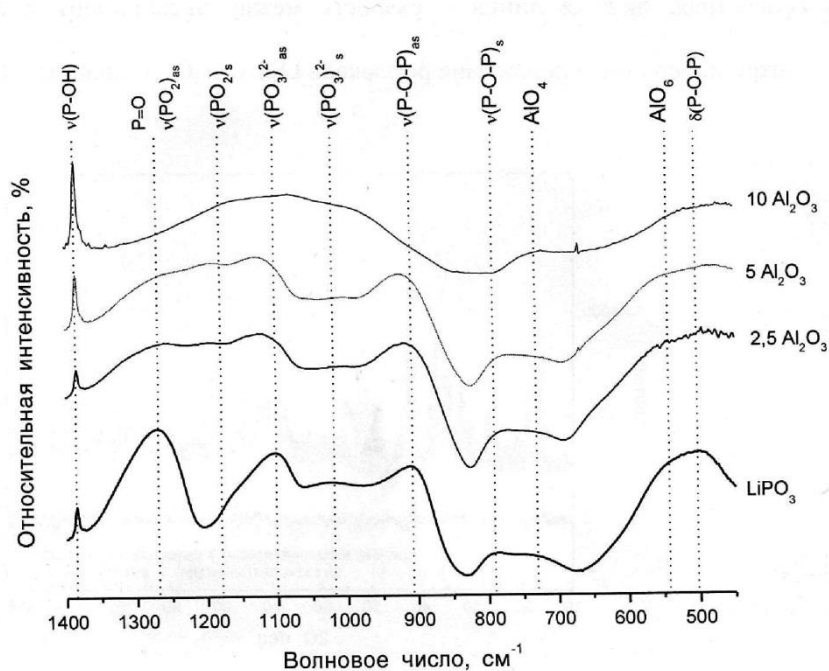


Рис. 1. Частоты полос в ИК-спектрах фосфатных стеклах.

Во-первых, наиболее сильное отличие в спектре наблюдаются в области симметричных и антисимметричных валентных колебаний связи P-O-P, 790 и 910 cm^{-1} , соответственно, при этом последняя связь незначительно смещается в область меньших длин волн. Смещение полосы отражения, характеризующей связи P-O-P, можно объяснить тем, что при введении Al_2O_3 происходит обрыв мостиковых кислородных связей, и, следовательно, длина пирофосфатных цепей понижается. Помимо того, полоса поглощения, которая характеризует симметричную связь PO-P в цепочке P-O-P, не смещается, но интенсивность её уменьшается и при введении 10 мол% Al_2O_3 полоса угасает, что также свидетельствует об укорачивании фосфатных цепей. Во-вторых, полоса, отвечающая за колебание связи P=O, становится слабее, а при введении 10 мол% Al_2O_3 исчезает, что связано с образованием связей P-O-Al.

Кроме того, с увеличением содержания оксида алюминия вплоть до 5 мол% наблюдается смещение полосы колебания вблизи 1170 см⁻¹. Данная структурная полоса отвечает за симметричные валентные колебания (PO₂)_s атомов кислорода в Q₂ фосфатных тетраэдрах. Можно предположить, что с дальнейшим увеличением содержания Al₂O₃ наблюдается тенденция к обрыву мостиковых атомов кислорода и образованию Q₁ фосфатных единиц. Подтверждением этого служит отсутствие полосы колебания при 1270 см⁻¹, описывающей антисимметричное валентное колебание в (PO₂)_a у стекла с 10 мол% Al₂O₃,

Интенсивность полос поглощения концевых валентных связей (PO₃)₂⁻ (или Q₁ фосфатных групп) с частотами 1020 и 1100 см⁻¹ увеличивается с ростом оксида алюминия, что также подтверждает разрыв фосфатных цепочек. Таким образом, можно заключить, что добавка Al₂O₃ приводит к деполимеризации фосфатной сетки. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ЯМР [1].

В исследуемых стеклах прослеживается закономерность увеличения интенсивности валентных колебаний Р-ОН (1380, 2853 и 2950 см⁻¹) с ростом содержания Al₂O₃, что, видимо, связано с присутствием структурно-связанной воды. Поскольку оксид алюминия деполимеризует фосфатную сетку, т.е. увеличивает анионные мотивы PO₂ и (PO₃)₂⁻, то и количество водородных связей будет расти. Наличие остаточной воды в структуре стекла описано в работе Соколова [3], где также подчёркивается, что протонные группировки будут практически всегда присутствовать в структуре стекол, полученных способом закаливания расплава.

В зависимости от количества добавки Al₂O₃ интенсивность структурных полос вблизи частот 500 и 730 см⁻¹ увеличивается. Указанные частоты характеризуют шестерную AlO₆ и четверную координацию алюминия AlO₄ [1]. Поскольку алюминий в исследуемых стеклах может находиться как в четверной, так и шестерной координации по отношению к кислороду, то превалирование одной из этих группировок и будет определять физико-химические свойства данных стекол.

Список литературы

1. F. Moreau // Journal of the European Ceramic Society. 2009. № 29. С. 1895–1902.
2. Першина С.В. и др. // Сб. тез. XIII Конф. «Фунд. проблемы преобразования энергии в литиевых системах». 2014. г. Алматы, Казахстан С. 161-164.
3. Соколов И.А. и др. // ЖПХ. 2005. Т.78. №5. С.741-746.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА ДЛЯ МРТ-КОНТРАСТИРОВАНИЯ

Петрова Е.Г.

Научный руководитель: Паньков В.В.

Белорусский государственный университет
220030, Беларусь, Минск ул. Ленинградская, д. 14

E-mail: pelena89@yandex.ru

Ключевые слова: наночастицы, ферриты, синтез, пиролиз

Магнитные материалы на основе ферритов находят широкое применение различных областях электроники и медицины. В последней области все большую популярность приобретают магнитные наночастицы на основе ферритов со шпинельной структурой, использующиеся, например, в качестве контрастов в магниторезонансной томографии (МРТ), магнитной гипертермии опухолей, в адресной доставке лекарственных препаратов и при сепарации биомолекул (в частности, молекул ДНК).

Свойства таких наночастиц определяются размером частиц, их составом и расположением примесных катионов, которыми легко управлять, варьируя методы и условия проведения синтеза. Среди используемых в медицине ферритов важную роль играют смешанные ферриты цинка, отличающиеся повышенными по сравнению с магнетитом магнитными характеристиками и невысокой токсичностью.

В данной работе получали наночастицы системы $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ с использованием методов соосаждения, нитрат-цитратного метода и аэрозольного пиролиза в средах воздуха и азота. Целью работы являлось установление метода синтеза, оптимального для получения наночастиц, подходящих для использования в качестве МРТ-контрастирующих агентов. Необходимыми для данного использования требованиями являются высокие значения магнитных характеристик и небольшие (~10 нм) размеры частиц. В качестве исходных веществ при проведении синтеза во всех случаях использовались нитраты солей $Mg^{2+}/Zn^{2+}/Fe^{3+}$, взятые в стехиометрических количествах. При проведении синтеза нитрат-цитратным методом и методом аэрозольного пиролиза в содержащий прекурсоры раствор дополнительно вносили инертный компонент (NaCl) с целью воспрепятствовать агрегации образующихся в ходе синтеза частиц.

Кристаллическая структура и микроструктура полученных материалов исследовались методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Измерения магнитных характеристик проводились при комнатной температуре (300 К), поскольку она соответствует условиям потенциального применения магнитных наночастиц.

Было установлено, что метод соосаждения не является пригодным для получения наночастиц $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, поскольку не позволяет достичь формирования шпинельной структуры. При использовании данного метода образуются аморфные материалы, практически не проявляющие магнитных свойств, что делает их непригодными для заявленного применения. Использование метода аэрозольного пиролиза и нитрат-цитратного метода в присутствии инертного компонента, напротив, позволяет добиться получения наночастиц с высокой степенью кристалличности и отсутствием примесных фаз. На рисунке 1 показана микрофотография наночастиц состава $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, полученных методом аэрозольного пиролиза в азоте.

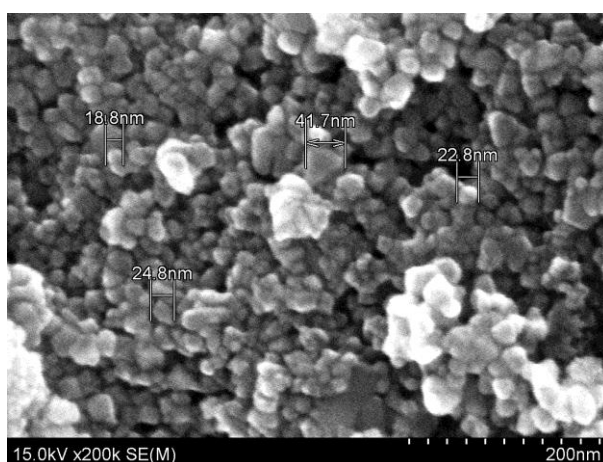


Рис. 1. Микрофотография наночастиц $Mg_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, полученных методом аэрозольного пиролиза в азоте.

Как видно, данный метод позволяет получить наночастицы с размерами порядка 8-10 нм и узким распределением по размерам, что полностью соответствует заявленным требованиям. В то же время для наночастиц, полученных нитрат-цитратным методом (см. рис. 2), характерны сравнительно большие размеры (20-40 нм).

Это можно объяснить тем, что при использовании методов пиролиза образующиеся

наночастицы лишь незначительное время подвергаются воздействию высоких температур. Однако при использовании нитрат-цитратного метода синтеза это воздействие гораздо более продолжительно, что способствует агрегации и росту образующихся частиц.

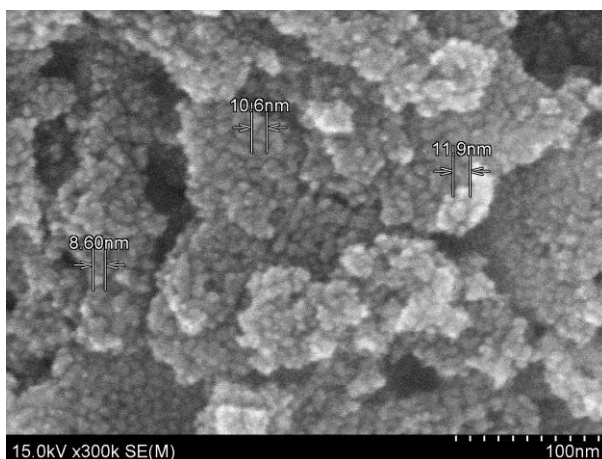


Рис. 2. Микрофотография наночастиц состава $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, полученных нитрат-цитратным методом.

Сравнение магнитных свойств материалов состава $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, полученных различными методами, приведено на рисунке 3.

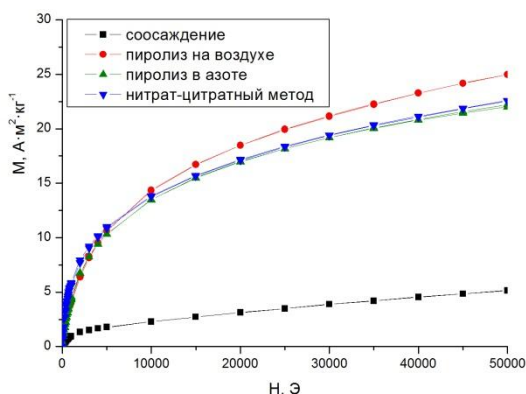


Рис. 3. Кривые намагничивания наночастиц $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, полученных различными методами, при комнатной температуре.

Отсутствие гистерезиса на кривых намагничивания при 300 К свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии полученных наночастиц. Видно, что наибольшее значение максимальной намагниченности ($25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) демонстрируют наночастицы, полученные методом аэрозольного пиролиза на воздухе. Использование в качестве газа-носителя при проведении пиролиза азота выражается в незначительном снижении максимальной намагниченности синтезируемых наночастиц ($22 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Аналогичные значения намагниченности наблюдаются и в случае нитрат-цитратного метода синтеза, однако с учетом размеров образующихся частиц этот метод синтеза следует признать менее предпочтительным для получения МРТ-контрастирующих агентов, нежели метод аэрозольного пиролиза.

Таким образом, установлено, что использование метода аэрозольного пиролиза на воздухе растворов неорганических солей в присутствии инертного компонента позволяет получить наночастицы однофазного магний-цинкового феррита $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ структурой типа шпинели, характеризующиеся размером частиц 8-10 нм и значением максимальной намагниченности $25 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ при комнатной температуре. Это позволяет

утверждать о применимости данного метода для синтеза наночастиц ферритов для МРТ-контрастирования. Для получения более крупных наночастиц с аналогичными магнитными свойствами более предпочтительным является нитрат-цитратный метод.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК УМЕНЬШЕННОЙ ТОЛЩИНЫ

Позняк А.И.

Научный руководитель: Левицкий И.А.

Белорусский государственный технологический университет

220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

E-mail: poznyak_a@inbox.ru

Ключевые слова: керамические плитки, базальт, спекание, клинопироксен

Усредненный состав жидкой фазы, образующейся при обжиге сырьевых композиций с различным содержанием базальта

Содержание базальта, мас. %	Содержание оксидов в образующемся расплаве, %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
–	52,5	1,2	22,5	5,0	10,6	6,7	0,8	0,7
5	51,6	1,6	21,4	6,9	9,8	6,2	1,3	1,2
10	50,5	1,3	21,9	6,5	10,6	6,3	1,7	1,2
15	49,4	1,6	19,5	9,6	10,4	5,7	2,5	1,3
20	47,5	1,9	18,9	11,8	10,3	5,2	2,9	1,5

Уменьшение толщины керамических плиток является первоочередной ресурсосберегающей задачей современной промышленности строительных материалов, решение которой позволит сократить расход сырьевых материалов при производстве продукции и облегчить проведение облицовочных работ за счет сниженной массы изделий. Однако это требует комплексного подхода к изучению возможности повышения механической прочности плиток, поскольку возникает опасность их разрушения при изготовлении в условиях скоростных режимов однократного обжига, где необходимо достичь требуемого уровня спекания за непродолжительный (45–55 мин) промежуток времени.

Основными факторами повышения механической прочности плиток для внутренней облицовки стен является направленное фазообразование при синтезе материала и создание плотной структуры черепка изделий. Для изучения возможности увеличения прочностных характеристик плиток в качестве дополнительного компонента, вводимого в состав сырьевой композиции, выбран базальт Ровенского месторождения (Украина). Это эффузивная магматическая горная порода, состоящая преимущественно из плагиоклаза, клинопироксена, рудных минералов и вулканического стекла, химический состав которой представлен, %¹: SiO₂ 47,9–50,4; TiO₂ 2,3–3,0; Al₂O₃ 14,5–15,5; Fe₂O₃+FeO 11,8–12,2; CaO 8,8–9,5; MgO 3,3–4,1; K₂O 0,8–1,2; Na₂O 2,5–2,6; P₂O₅ 0,2–0,3, что позволило отнести базальты по их флюсующему действию в составах керамических масс

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

к плавням II рода.

Выбор данного компонента обусловлен не только его химическим и минеральным составом, который предопределяет возможность интенсификации процессов спекания, но и поведением породы при нагревании, термореологическими свойствами образующегося при термообработке расплава и физико-химическими характеристиками образцов из чистых пород в температурном интервале обжига изделий, что позволило объективно оценить эффективность действия данного компонента. На основании вышеприведенных данных разработаны составы сырьевых композиций с различным содержанием базальта от 2,5 до 25 %, который вводился взамен гранитоидных отсеков, при этом суммарное количество обеих пород оставалось постоянным и составляло 29 %.

Анализ физико-химических свойств образцов плиток позволил определить оптимальное количество базальта, при котором обеспечивается более активное спекание керамических масс, составляющее 15 %. Это подтверждается уменьшением открытой пористости плиток до 16,4–19,0% и значениями водопоглощения, составляющими 11,5–12,2%, при этом отмечается рост прочности до 30–33 МПа. При увеличении содержания базальта наблюдается резкий рост усадки образцов и их деформация, что вызвано действием сил поверхностного натяжения жидкой фазы.

Механизм спекания исследуемых керамических масс преимущественно жидкофазный. Жидкая фаза, образовавшаяся за счет взаимодействия тонкодисперсных глинистых компонентов, легкоплавких примесей, присутствующих в гранитоидных отсеках, и доломита, растворяет вулканическое стекло, присутствующее в базальтах, обогащаясь при этом подвижными катионами щелочных металлов и оксидами железа, что способствует ускорению диффузии расплава и его свободному перемещению по поверхности твердых частиц.

Результаты рентгенофазового анализа позволили судить об увеличении содержания аморфной составляющей, что подтверждается повышением профиля дифрактометрической кривой над уровнем фона при увеличении содержания базальта в составах сырьевых композиций. Увеличение содержания аморфной составляющей при обжиге композиций также подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии. Так, широкая полоса поглощения на спектрах в области частот $950\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с минимумом при 1080 см^{-1} имеет размытый характер, что и свидетельствует об увеличении содержания стекловидной составляющей, причем ее количество повышается с ростом содержания базальта в составе сырьевых композиций.

Изменение состава жидкой фазы при последовательном введении базальта фиксировалось методом электронно-зондового анализа, результаты которого приведены в таблице. Установлено, что по мере увеличения базальта в составе массы наблюдается резкое уменьшение количества оксидов кремния и алюминия и рост содержания оксидов железа и оксидов щелочных металлов в образующейся жидкой фазе, которые в наибольшей степени способствуют понижению вязкости, что приводит к уменьшению значений водопоглощения и уплотнению материала.

Рентгенофазовым анализом установлено присутствие в образцах плиток из базальтсодержащих масс кварца, плагиоклаза, клинопироксена и небольшого количества гематита. Клинопироксен вводится с базальтом и, вероятно, сохраняется в виде реликтовых образований после обжига, причем интенсивность его дифракционных максимумов при увеличении содержания базальта растет. Клинопироксен представлен в основном авгитом, который принадлежит к силикатам цепочечного типа, что наряду с повышением количества расплава является причиной увеличения механической прочности плиток при изгибе в обожженном состоянии.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАТИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ

Пономарев И.А.

Научный руководитель: Киприанов А.А.

Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: ponom.ilia@gmail.com

Ключевые слова: электропроводность, стекло, галогены

В последние десятилетия возрастает интерес к силикатным стёклам с галогенидными добавками – оксигалогенидным силикатным стёклам. Это связано с новыми свойствами, проявляющимися при введении галогена в силикатный расплав. Одним из таких свойств является понижение вязкости стеклообразующего расплава при введении в него галогена – эффект, позволяющий переходить к стёклам с меньшим содержанием щёлочного компонента, что может быть полезно в разработке катион-селективных стеклянных электродов.

Однако для оценки перспективности введения галогенов в стёкла с целью улучшения потенциометрических свойств необходимо выяснить, как введение галогена влияет на прочие свойства стёкол, важные для их применения в качестве потенциометрических датчиков, в частности на электропроводность: существуют ограничения, связанные с тем, что сопротивление электрода не должно быть слишком высоким. Наше исследование направлено на выявление влияния галогенов на электрические характеристики стёкол.

Были синтезированы серии щелочно-силикатных стёкол, содержащих второй сеткообразователь (галлий и цирконий), в которых оксид щелочного компонента заменялся на галогенид. Содержание галогена варьировалось от 0 мас.% до предельно возможного для стекла данного состава в данном способе введения галогена. Проводился полный химический анализ стёкол, исследовалась электропроводность при температурах от комнатной до 400°C.

Исследования показали, что непосредственно введение фтора не оказывают негативного влияния на электрические характеристики стёкол. Изменения в электрических характеристиках связаны в первую очередь с потерями компонентов в ходе синтеза оксигалогенидных стёкол. Единственное исключение – стёкла с равным содержанием (в мол.%) щелочного компонента и второго сеткообразователя, введение фтора в такие стёкла вызывает значительное увеличение удельного сопротивления стёкол и энергии активации электропроводности.

Введение хлора в исследованные стёкла не оказывает негативного влияния на электрические характеристики, а в ряде случаев оказывает некоторое положительное влияние: снижает энергию активации электропроводности и удельное сопротивление. Однако введение хлора связано с существенными потерями в ходе синтеза, прежде всего – с потерями щелочного компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского университета, бюджетная тема № 12.37.130.2011.

Благодарим ресурсный центр СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов" за проведение измерений электропроводности стёкол.

СИНТЕЗ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Попов М.В.

Научный руководитель: Кувшинов Г.Г.

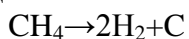
Новосибирский государственный технический университет

630073, Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

Ключевые слова: синтез, НВУ, нановолокна, пиролиз, давление

Существует огромное количество типов углеродных материалов и методов их получения [1]. Один из перспективных углеродных материалов – это нановолокнистый углерод (НВУ) [2]. Этот материал можно использовать в качестве наполнителя в композиционных материалах [3], а также в качестве реагента для синтеза тугоплавких материалов (карбид бора, хрома, циркония, ванадия, титана) [4, 5]. Получение НВУ осуществляется в ходе реакции разложения легких углеводородов на катализаторе



В качестве катализатора в работе использовались системы на основе Ni и NiCu добавлением Cu. Носителем катализатора являлся Al_2O_3 . Катализаторы готовили методами соосаждения и горением растворов. Температура синтеза НВУ составляла 675°C при различных давлениях: 1, 3 и 5 атм. Эксперименты проводили до полного дезактивации катализатора.

Текстурные характеристики полученных образцов нановолокнистого углерода изучали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 на установке адсорбции Quantachrome NOVA 2200E. Удельную поверхность ($A_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали по методу БЭТ.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов НВУ

Показано, что с увеличением давления увеличивается удельная поверхность ($A_{\text{БЭТ}}$) и удельная поверхность микропор (A_{T}). Таким образом, возможность контролировать площадь поверхности и площадь поверхности микропор в зависимости от давления в каталитическом разложении метана.

Образец НВУ	$A_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{T}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{T}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$
При 1 атм	130	117	0.005	0.25
При 3 атм	145	123	0.010	0.24
При 5 атм	166	137	0.014	0.29

Удельную поверхность пор, оставшихся после заполнения адсорбатом микропор (A_{T}) и объем микропор (V_{T}) рассчитывали сравнительным t-методом де-Бура и Липпенса. Углеродные образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL) с разрешением на решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований наносились на стандартные медные сетки. Текстурные характеристики образцов нановолокнистого углерода, полученного на Ni-Cu катализаторе, приготовленным методом соосаждения, представлены в таблице 1.

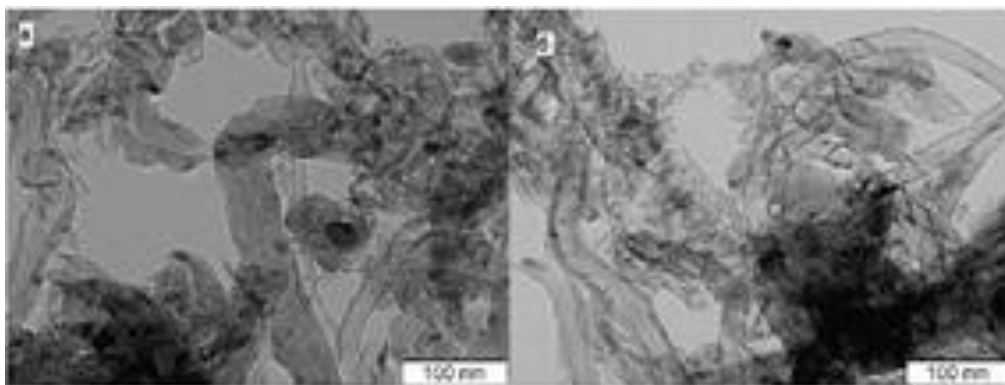


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов НВУ при а – 1 атм, б – 5 атм.

Увеличение общей удельной поверхности связано с изменением диаметра углеродных нановолокон. Как показано на рис. 1, диаметр углеродных нановолокон, полученных на никель-медном катализаторе при атмосферном давлении, составляет 50-60 нм. Средний диаметр углеродных нановолокон образца, полученного при 5 атм на 30% меньше, чем диаметр углеродных волокон, полученных при 1 атм, что хорошо согласуется данными текстурного анализа (Табл. 1), т.к. удельная поверхность волокон обратно пропорциональна их диаметру.

Работа проведена по проекту № 10.1151.2014/К, выполняемый в рамках проектной части гос. задания.

Список литературы

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены// Москва, Университетская книга, 2006. - 235 с. Учебное пособие.
2. Патент РФ RU2064889 Способ получения водорода и углеродного материала// Авдеева Л.Б., Гончарова О.В., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н.
3. Баннов А. Г., Уваров Н. Ф., Шиловская С. М., Кувшинов Г. Г. Влияние методов приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на их электрофизические свойства// Российские нанотехнологии - 2012. - Т. 7, № 3-4. - С. 91-96
4. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Г.Г. Кувшинов. Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода// Перспективные материалы. - 2014. - № 2. - С. 60-65
5. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V, Maximovskii E.A., Ukhina A.V., Soloviov E.A., Mul D.O., Nagavkin S.Y. Synthesis of titanium and chromium carbides fine powders using carbon nanofibers// The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) : proc., Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Ulaanbaatar, 2013. – Vol. 1. – P. P.212-217.

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЕ ОРГАНОСИЛИКАТОФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ С ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ ДО 700 °С УСТОЙЧИВОЕ К РЕЗКИМ ПЕРЕПАДАМ ТЕМПЕРАТУР

Проскурина О.И.

Научный руководитель: Кочина Т.А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: mailbox_pro@mail.ru

Ключевые слова: покрытия, теплостойкость, кремнийорганика

Одним из приоритетных направлений деятельности лаборатории кремнийорганических соединений и материалов является разработка различных типов органосиликатных материалов (ОСМ) на основе кремнийорганических полимеров в сочетании с различными слоистыми гидросиликатами и оксидами. Результатом работы стало создание ОСМ различного назначения, производство которых было освоено на заводе им. Морозова. Органосиликатные материалы обладают широким спектром различных свойств, таких как электроизоляционные, антикоррозионные, антиобледенительные, противообрастающие, биозащитные, теплостойкие и др., что позволяет им широко использоваться в народном хозяйстве. ОСМ могут использоваться не только в качестве покрытий, но и в качестве герметиков, теплостойких клеев, например, для приклеивания тензодатчиков. ОСМ достаточно гибкая система позволяющая внедрять в неё различные наполнители, тем самым, придавая им необходимые свойства. Композицию проста в изготовлении и легко наносится на различные поверхности.

В данной работе для получения теплостойкого покрытия, устойчивого к температурным перепадам был использован тальк. Тальк является наиболее термоустойчивым гидросиликатом, помимо талька в композицию был добавлен электрокорунд и двухзамещенный алюмофосфат для увеличения активации процесса взаимодействия полимера и силиката с целью образования при высоких температурах алюмосиликофосфатной связки. Алюмофосфаты известны тем, что они обладают уникальными свойствами своих водных растворов и применяются в качестве алюмофосфатной связки и бетонах и различных клеях. Поскольку использование водных растворов в ОСМ недопустимо, то соль фосфата добавлялась в качестве сухого компонента. Их добавка дает устойчивый эффект теплостойкости и устойчивости к температурным перепадам. В настоящее время, в качестве аналога используются различные неорганические эмали, температура формирования которых на 200-300 °С превышает максимальную температуру эксплуатации. Другим недостатком неорганических эмалей является чувствительность к резким перепадам температуры. При применении предложенных нами покрытий устраняются оба этих недостатка: температура отверждения покрытия составляет 270-300 °С в течении 3 часов то есть на 400 °С ниже, чем температура эксплуатации. Благодаря высокой эластичности ОСК для получаемых покрытий не имеет значение КТР подложки, в отличие от существующих аналогов – неорганических эмалей. Композиция наносится всеми лакокрасочными методами, что позволяет использовать данную композицию на защищаемых участках различной формы. Покрытие с добавкой двухзамещенного алюмофосфата и талька, выдержало испытание при 700 °С в течении 5 часов без образования трещин, а так же термоудар от 24 °С до 700 °С и обратно, трехкратно, без образования дефектов. Кроме того до 300 °С данное покрытие можно использовать как коррозионностойкое.

Свойства образцов покрытия приведены в таблице.

Таблица. Свойства образца органосиликатофосфатного покрытия

Наименование показателей	Норма
1. Твердость покрытий по маятниковому прибору типа ТМЛ с маятником Персозе (ГОСТ 5233-89), усл. ед., не менее	0,4
2. Адгезия покрытий по методу решетчатых надрезов (ГОСТ 15140-78) , баллы, не более	2
3. Теплостойкость покрытий при температуре 700 °С в течении 5 часов	Отсутствие трещин, пузырей, отслоений
4. Стойкость покрытий к резкому перепаду температуры от 20 до 700 °С и обратно (тремякратно)	Отсутствие трещин, пузырей, отслоений
5. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытия (ГОСТ 6433.2-71), Ом*см, не менее, - при температуре плюс 20 °С и влажности воздуха 80% - при температуре плюс 200 °С	10 ¹² 10 ¹⁰
6. Электрическая прочность покрытия при температуре 20 °С (ГОСТ 6433.3-71), кВт/мм, не менее	10

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Пшенко О.А.

Научный руководитель: Антропова Т.В.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова2

E-mail: Zubanova_OA@gmail.ru

Ключевые слова: пористые стекла, химическая кинетика, магнитные материалы, травление в щелочи

Работа направлена на получение новых магнитных пористых матриц, пригодных для создания нанокомпозитов с одновременным ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением. Такие композиты являются перспективными материалами для нано- и микроэлектроники [1]. Для создания базовых матриц с успехом может быть использовано явление метастабильного фазового разделения в оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных (ЩБС) системах [2].

В результате сквозного последовательного химического травления двухфазных ЩБС стекол в водных растворах кислот и щелочей получают пористые стекла (ПС), структура порового пространства которых определяется размером и плотностью упаковки глобул вторичного кремнезема (ПС МИП) либо размером ликвационных каналов, занимаемых в двухфазном стекле химически нестойкой фазой (ПС МАП) [3,4]. Присутствие кристаллической фазы магнетита Fe₃O₄ придает железосодержащим ПС магнитные свойства [5,6,7] . Введение сегнетоэлектрика в магнитную ПС-матрицу типа МАП [6,8] позволяет получить материал с мультиферроидными свойствами [9].

Для оптимизации режимов получения указанных матриц в настоящей работе исследована кинетика щелочного травления ПС МИП ($D_{\text{БЭТ}}=5$ нм) [10] в 0.5 М растворе КОН при 20 °С (рис. 1) и параметры структуры получаемых ПС МАП (табл. 1).

Время травления t, час	Параметры пористой структуры				
	W		$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	D, нм
	см ³ /г	см ³ /см ³			
1	0.2613	0.3628	1.534	29.1	26.5
2	0.4735	0.5041	1.145	45.4	36.5
4	0.5627	0.5500	0.945	62.4	38.5
6	0.8518	0.6474	0.792	86.1	42.4
Соотношение образцов к объему раствора S_0/V (см ⁻¹): 1 час – 0.03; 2,4,6 часов – 0.007					

Значения пористости W и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ определяли весовым методом, величины удельной поверхности пор $S_{\text{уд}}$ – методом БЭТ (по тепловой десорбции азота при 77 К), средний диаметр пор D рассчитан в соответствии с процедурой [11].

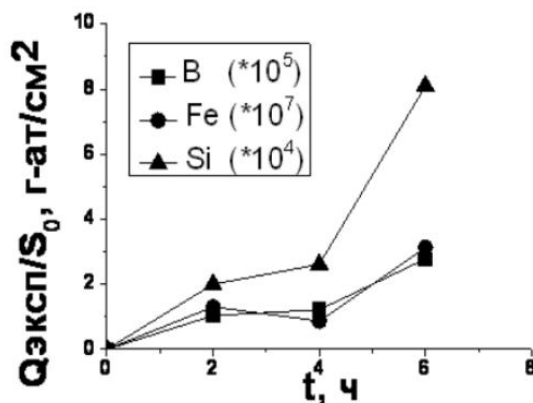


Рис. 1. Зависимости количества компонентов стекла $Q_{\text{эксп.}}$, извлеченных с единицы поверхности S_0 образца в раствор КОН, от времени травления t.

Установлено, что в процессе щелочного травления пластин ПС МИП в течение 1–6 часов происходит извлечение оксидов бора, железа, кремния в раствор КОН. В основном извлекается вторичный кремнезем, за счет чего увеличивается средний диаметр пор ПС. При этом увеличиваются значения W и уменьшаются величины $\rho_{\text{каж}}$. Следует отметить, что значения $S_{\text{уд}}$ при этом также увеличиваются (в отличие от щелочного травления ПС МИП без железа [12]), что может быть обусловлено образованием дополнительных пустот при растворении и извлечении из стекла агломератов оксида железа. По данным РФА во всех синтезированных ПС МАП присутствует магнетит (рис. 2).

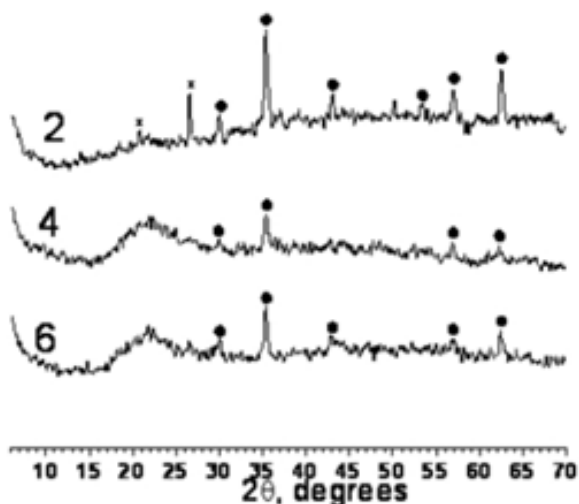


Рис. 2. Дифрактограммы ПС МАП. Цифры у кривых соответствуют времени щелочного травления (час.)

Таким образом, разработана химическая технология и получены новые магнитные нанопористые стекла, обладающие пористостью от ~ 35 до ~ 65 %, удельной поверхностью пор от ~ 30 до ~ 90 м²/г и средним диаметром пор от ~ 25 до ~ 45 нм.

Автор благодарит сотрудников ИХС РАН Костыреву Т.Г, Дикую Л.Ф и Куриленко Л.Н. за химический анализ растворов, а также Полякову И.Г за рентгенофазовый анализ образцов.

Список литературы:

1. А.Р. Акбашев, А.Р. Кауль. Успехи химии. **80**, 1211 (2011).
2. О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Наука. Л. (1991). 276 с.
3. Т.В. Антропова. Физ. и хим. стекла. Письма в журнал. **38**, 806 (2012).
4. В.А. Крейсберг, В.П. Ракчеев, Т.В. Антропова. Коллоидный журнал. **76**, 179 (2014).
5. Antropova N., Anfimova I., Drozdova I., Poljakova I., Pshenko O., Stolyar S., Kostyreva T. Abstr. Tenth Seminar «Porous Glasses - Special Glasses» (PGL'2011). Wroclaw, Poland (2011). P.10
6. О.А. Пшенко, И.А. Дроздова, И.Г. Полякова, К. Rogacki, A. Cizman, R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, Т.В. Антропова. Физ. и хим. стекла. **40**, 235 (2014).
7. Н.И. Поречная, А.А. Набережнов, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова, О.А. Пшенко. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. **4**, 22 (2012)
8. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В. Заявка RU 2013154214; заявл. 05.12.2013; решение о выдаче патента 22.10.2014
9. A. Cizman, W. Bednarski, Т.В. Antropova, O. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski. Composites: Part B. **64**, 16 (2014)
9. О.А. Пшенко, И.Н. Анфимова, Т.Г. Костырева, Л.Ф. Дикая, Т.В. Антропова. Физ. и хим. стекла. Письма в журнал. **38**, 858 (2012)
10. Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина. Физ. и хим. стекла. **35**, 755 (2009)
11. Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. ФТТ. **51**, 2386 (2009)

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Редозубов А.А.

Научный руководитель: Агафонов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия.

153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1

E-mail: onegun_1@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, золь-гель синтез, диоксид титана, электрореология

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

Наноразмерные порошки диоксида титана, являются перспективными наполнителями электрореологических жидкостей. Вместе с тем, величина электрореологического эффекта в значительной мере зависит от метода получения диоксида титана. Целью данного исследования являлось выявление условий синтеза на физико-химические характеристики наноразмерного диоксида титана и зависимость от этих характеристик величины электрореологического эффекта. Для получения диоксида титана использовали золь-гель синтез в водном растворе со значительным избытком воды по отношению к изопрропилату титана $H_2O/Ti(C_3H_7O)=673$ и определенными значениями pH, равными 2, 4, 7 и 11. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для измерения нагрузки при растяжении-сжатии в условиях наложения на межэлектродный зазор постоянного электрического поля. В качестве характеристики электрофизических свойств электрореологической жидкости использовали диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 105 Гц, которые измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

Нанопорошки синтезированного диоксида титана охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа, определения предела текучести и диэлектрических измерений.

Физико-химические свойства полученных материалов приведены в таблице 1.

рН	Предел текучести при U=5кВ, (кПа)	Размер кристаллитов, нм		DLS		Термический анализ				S _{уд.пов.} , м ² /Г	
		He прок.	500 ⁰ С	Размер частиц, нм	z, мВ	Общая убыль массы, %	Убыль массы физически связанной H ₂ O		Убыль массы химически связанной H ₂ O		
							%	T, °С	%		T, °С
2	0,050	6,05	13,01	259,8	+40,9	18,02	10	80,5	2,4	177	125,1
4	12,23	5	13,09	227,8	-2,21	5,35	1,8	102,7	4,6	167	151,9
7	12,94	6,55	12,52	241,9	-14,1	16,62	6,1	84,1	10,5	125	315,4
11	40,60	10,04	13,91	100	-22,8	29,79	-	-	29,8	101,3	100,4

Проведен сопоставительный анализ влияния физико-химических характеристик диоксида титана на величину электрореологического эффекта.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМА АЗОЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НОВЫХ СПИРОИНДОЛИН-НАФТОПИРАНОВ НА СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ростовцева И.А.

Научный руководитель: Чернышев А.В.

НИИФОХ ЮФУ

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

E-mail: ni8003@yandex.ru

Ключевые слова: спиропираны, комплексообразование, устойчивость, строение, фотодиссоциация

Спироиндолин-пираны, как наиболее изученный класс фотохромных соединений, представляют большой интерес в связи с их возможным использованием для создания светофильтров, фотопереклюателей, элементов оптической памяти и др. [1]. Это связано с их способностью к обратимым изменениям структуры между двумя изомерными формами, имеющих отличные друг от друга спектры поглощения, под действием УФ-излучения, которая сохраняется как в растворах, так и в полимерной матрице.

Фотоиндуцированная мероцианиновая форма, имеющая фенолятный атом кислорода, способна образовывать интенсивно окрашенные комплексы с ионами переходных металлов. Модификация структуры спиропиранов позволяет варьировать их комплексообразующие свойства [2]. Еще одной особенностью комплексов является способность термически обратимо диссоциировать при облучении видимым светом. Это дает возможность использовать спиропираны для создания фотоуправляемых хемосенсоров многоразового использования.

Нами были синтезированы и исследованы новые полифункциональные бензазолзамещенные спироиндолин-нафтопираны, отличающиеся природой гетероатома в азольном фрагменте.

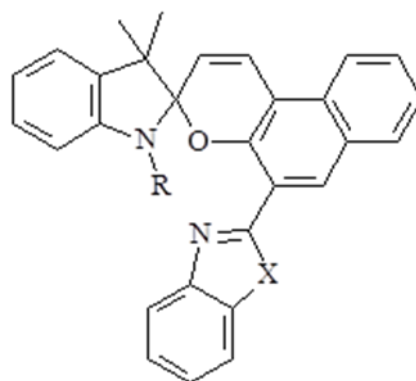


Рис. 1. Спиронафтопираны в ацетоне находятся в равновесии между закрытой и открытой формами.

Исследуемые спиронафтопираны в ацетоне находятся в равновесии между закрытой и открытой формами, причем бензоксазолзамещенный спиронафтопиран практически полностью находится в циклической форме, в отличие от бензотиазольного аналога. Несмотря на это, последний образует менее устойчивые и менее интенсивно окрашенные комплексы с ионами Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Mn. Бензотиазолзамещенный спиронафтопиран образует только *моно*-комплексы с ионами марганца, кадмия и цинка, тогда как в случае бензоксазолзамещенного спиронафтопирана характерно образование также и *бис*-комплексов с данными ионами.

Исследование кристаллов комплексов спиropиранов с $ZnCl_2$ с помощью РСА показало, что природа гетероатома в азольном фрагменте влияет не только на количественные параметры комплексов, но и на их строение, выраженное в степени изгиба плоскости мероцианина и величине перегиба хелатной части относительно линии фенолятный атом кислорода - атом азота бензазола.

При облучении видимым светом растворов, содержащих комплексные соединения спиронафтопиранов с цинком, кадмием и магнием, наблюдается термически обратимое обесцвечивание в результате фотодиссоциации. Соответствующие значения квантовых выходов были определены численным и фотостационарным методом. Величина Φ (кроме случая с цинком) для бензоксазолзамещенного спиронафтопирана на порядок превышает эти же значения для для второго спиropирана. Также для каждого металла с определенным спиронафтопираном квантовый выход практически не зависит от длины волны облучения. Значения квантовых выходов, рассчитанных двумя разными методами, практически не отличаются.

Список литературы:

1. P. Bamfield, M. G. Hutchings. Chromicphenomena. Technological applications of colour chemistry, second edition. RSC publishing. – 2010. – 562 P.
2. S.V. Paramonov, V. Lokshin, O.A. Fedorova. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., - 2011. – 12. – p. 209 - 236.
3. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках ГЗ по проекту № 1895.

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК В СИСТЕМЕ MgO-SiO₂-TiO₂-H₂O

Самарин В.А.

Научный руководитель: Т.П. Масленникова
Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова
199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
E-mail: darkdk93@gmail.com

Ключевые слова: оксиды, нанотрубки, хризотил, титан

В 1930 году Лайнус Крл Полинг, проводя рентгенографическое исследование, впервые обнаружил трубчатое строение хризотил-асбестов Mg₃Si₂O₅(OH)₄. [1]. Им же было установлено, что образование нанотрубок возможно путем самопроизвольного скручивания слоев под действием внутренних напряжений, вызванных несогласностью сеток в структуре хризотила. Эта концепция была подтверждена дальнейшими исследованиями. Наибольшие усилия исследователей, начиная с 30-х гг. XX в, были направлены на получение хризотил-асбеста. Хризотил-асбест – минерал, обладающий комплексом ценных физико-химических и механических свойств.

Варьируя химический состав катионов можно получать нанотрубки с заданными свойствами, морфологией и размерами. Возможно целенаправленно изменять механизм и кинетику их образования и тем самым решать вопросы, связанные с причинами образования и стабилизации наноструктур.

Хризотил обладает исключительно важными для практического применения свойствами. Он имеет высокую температуру плавления (1521 °С), около 700 °С теряет кристаллизационную воду и становится хрупким.

Волокнистый хризотил, который встречается в природе, имеет ряд недостатков с точки зрения практического использования:

- 1) Обнаружены канцерогенные свойства хризотил-асбеста
- 2) Природный хризотил содержит большое количество примесей, что оказывает негативное влияние на его эксплуатационные свойства (снижение температурной устойчивости).

Метод гидротермального синтеза химических соединений появился во второй половине XIX века. В связи с перспективами использования неорганических наночастиц в различных областях современного материаловедения интерес к данному методу усилился. Главной особенностью гидротермальных процессов является присутствие значительных количеств воды в реакционных смесях. В закрытых системах повышение температуры при наличии большого количества воды ведет к повышению давления [2, 3].

Неоспоримым преимуществом гидротермального метода является возможность при относительно мягких условиях получать соединения, обычно образующиеся при высоких температурах. Это связано с минерализующим и катализирующим действием воды и водных растворов щелочей и кислот в условиях повышенных температур и давлений.

В зависимости от исходных веществ формирования нанотрубок идет по различному механизму и с различной скоростью [4].

Целью данной работы является включение в структуру синтетического хризотила титана для получения фотокаталитических свойств нанотрубок.

В качестве источника титана в исходные смеси оксидов магния и кремния добавляли оксид титана. В качестве гидротермальной среды были опробованы растворы гидроксида и фторида натрия в концентрациях от 0.5 до 1 мас. %. Параметры гидротермальной обработки: температура синтеза составляла 300, 350, 400 °С, давление в автоклаве – 70 МПа, продолжительность обработки – 24 ч.

После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в термостате при температуре 110-120 °С.

Образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

На основе полученных данных можно сделать выводы, что:

- 1) Удалось синтезировать нанотрубки в гидротермальных условиях.
- 2) Нанотрубки образуются во всех случаях. Однако, при добавлении TiO_2 , помимо фазы трубок, есть фаза хорошо закристаллизованного вещества (остатки непрореагировавшего оксида титана). Кроме этого, можно заметить из данных РФА, что при снижении температуры синтеза, образование нанотрубок идет менее интенсивно.

Несомненно, были проведены лишь первые синтезы для получения титансодержащих нанотрубок хризотила. Данная работа будет продолжена.

Список литературы:

1. Pauling, L. The structure of the chlorites / L. Pauling // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. - 1930. - V. 16. - P. 578-582.
2. Вураппа, К. Hydrothermal technology for nanotechnology/ Вураппа К., Адшири Т. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007. № 53. P. 117–166.
3. Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - №. 1. - С. 24-40.
4. Корыткова, Э.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов $(\text{Mg,Fe,Co,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ / Э.Н. Корыткова, Л.Н. Пивоварова // Физика и химия стекла. - 2010. - Т. 36, № 1. - С. 69-78.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

Семилетов А.М.

Научный руководитель: Кузнецов Ю.И.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

E-mail: semal1990@mail.ru

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы коррозии, триалкоксисиланы

Эффективным способом защиты металлических изделий от атмосферной коррозии является нанесение на их поверхность ингибиторов коррозии, способных перевести металл в устойчивое пассивное состояние. Пассивация может быть обусловлена формированием на поверхности защищаемого металла пленки оксидов или других труднорастворимых соединений, а также адсорбции ингибиторов. В большинстве случаев ингибиторы не препятствуют, или даже способствуют росту и стабилизации оксидной пленки, залечивая дефекты и создавая дополнительное покрытие поверхности.

В последние годы повышенное внимание исследователей вызывают известные в качестве промотора адгезии ЛКП триалкоксисиланы (ТАС) общей формулы $\text{R}'(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$, где R' – органофункциональная группа, а OR – гидролизуемая алкоксигруппа – метокси ($-\text{OCH}_3$), этокси ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). В присутствии воды гидролизуемая алкоксигруппа стремится к образованию активной силанольной группы (SiOH), которая взаимодействует с гидроксильной группой на поверхности металла, образуя силоксановые (Si-O-Si) и металл-силоксановые (Me-O-Si) ковалентные связи.

Интерес к ТАС связан и с их способностью формировать (из паровой фазы или из водных растворов) самоорганизующиеся слои на поверхности металлов, что в некоторых случаях позволяет существенно повысить коррозионную устойчивость металлов во влажной атмосфере с помощью очень тонких (наноразмерных) органических покрытий.

В настоящей работе исследованы особенности анодного поведения стали Ст3 в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере в присутствии некоторых ТАС: винилтриметоксисилана (ВТС), 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТС) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (АЭАПТС). Проведена оценка защитной способности пленок формируемых на стали ТАС. Исследовано ингибирующее действие ВТС и его композиции с диоктилфосфатом и азолами по отношению к коррозии магния во влажной атмосфере.

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ОЛОВА ЛЕГИРОВАННЫЕ ФТОРОМ

Серенко С.А.

Научный руководитель: Уваров Н.Ф.

Новосибирский государственный технический университет

630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

E-mail: semen.serenko@yandex.ru

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид олова, осаждение

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) являются полупроводниками с широкой запрещённой зоной ($E_g \geq 3.1 \text{ эВ}$) [1, 2]. Среди множества ППО оксид олова легированный фтором ($\text{SnO}_2:\text{F}$) можно выделить ввиду того, что он обладает относительно хорошо сочетает в себе прозрачность и проводимость при высокой химической стойкости (и соответственно не токсичности). Проводимость в $\text{SnO}_2:\text{F}$ обусловлена свободными электронами, которые присутствуют в материале вследствие кислородных вакансий и атомов фторах в узлах кислорода [3,4]. Относительно высокая прозрачность SnO_2 для видимого и близкого инфракрасного диапазона электромагнитного излучения связана с широкой запрещённой зоной этого материала. Прозрачные проводящие плёнки оксидных материалов применяются в качестве электродов в разнообразных оптоэлектронных устройствах и в солнечных элементах.

Плёночные $\text{SnO}_2:\text{F}$ изготавливались методом термического разложения аэрозолей [5,6].

В работе для получения прозрачных проводящих плёночных покрытий $\text{SnO}_2:\text{F}$ использовались следующие вещества: спирт этиловый, спирт изопропиловый, SnCl_4 , NH_4F .

Процесс осаждения прозрачных плёночных покрытий $\text{SnO}_2:\text{F}$ на стеклянные подложки из боросиликатного стекла осуществлялся в проточной трубчатой печи при атмосферном давлении на воздухе.

Процесс осаждения оксида олова, легированного фтором, осуществлялся в температурном диапазоне 380–490 °С, т.к. при меньших температурах прочной плёнки оксида олова на поверхности стеклянной подложки не образуется. При увеличении температуры осаждения от 380 °С до 500 °С удельное сопротивление получаемых плёнок падает, что подтверждается данными, представленными на рис. 1.

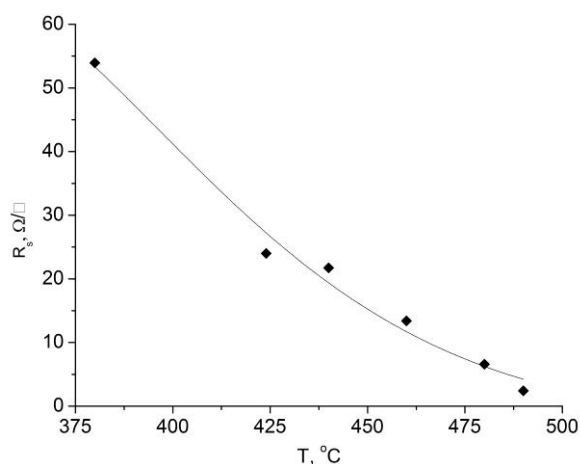


Рис. 1 Зависимость величины удельного от сопротивления плёнок SnO₂-xFx от температуры подложки.

Реакции, описывающие процесс формирования плёночного покрытия на основе оксида олова можно найти в работах [7, 8].

Согласно литературным данным подобная зависимость величины удельного поверхностного сопротивления от температуры подложки имеет квадратичный характер с минимумом в точке 475 °C [9]. Это связано с изменением кристаллической структуры плёночных покрытий SnO₂:F, что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис.2). Рентгенофазовый анализ осуществлялся с использованием синхротронного излучения с длиной волны равной длине волны CuKα. Стоит отметить, что вместе с ростом температуры изменяется пространственная ориентация наноразмерных кристаллов [9].

Толщина получаемых покрытий оценивалась при помощи метода эллипсометрии, результаты которого демонстрируются на рис.3.

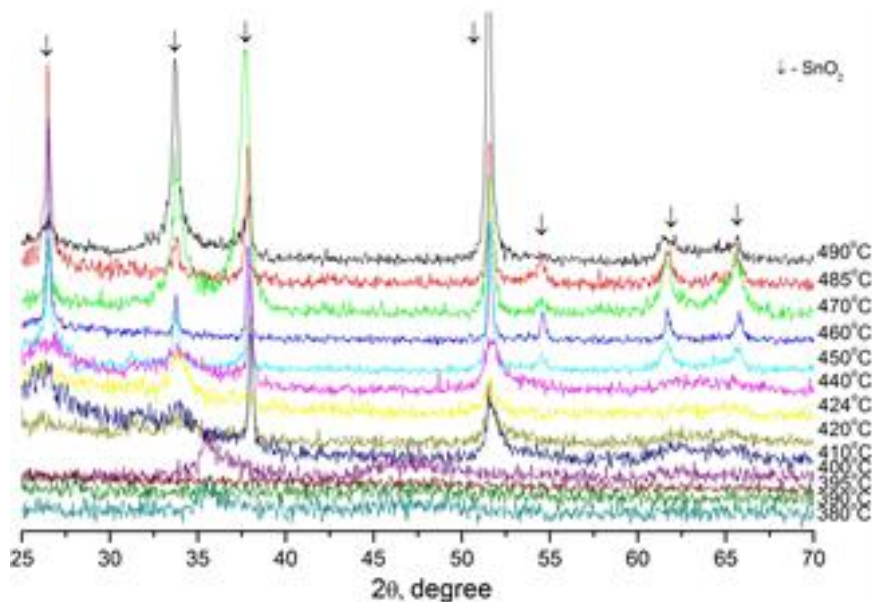


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ структуры, плёночных покрытий SnO₂:F, полученных при разной температуре подложки.

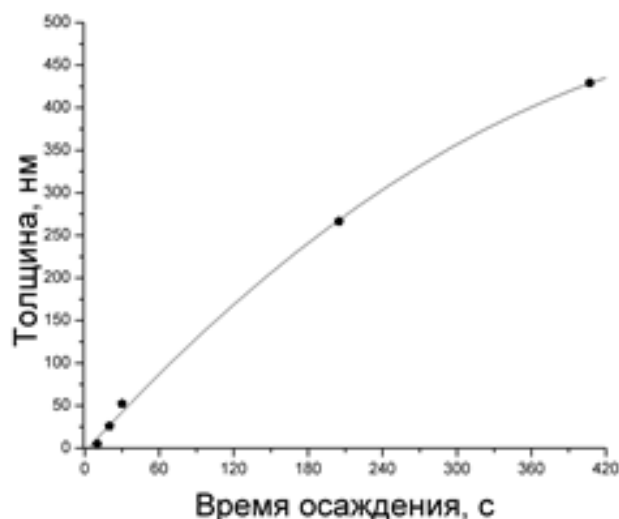


Рис. 3. Зависимость толщины плёнки от времени осаждения. Температура осаждения 450 °С.

На основании этих данных можно определить скорость роста плёночного покрытия, и она составляет приблизительно 1.3 нм/с (78 нм/мин).

Список литературы

1. Robertson J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂ // J. Phys C: Solid State Phys. – 1979. 12. 4767.
2. Odaka H., Iwata S., Taga N., Ohnishi S., Kaneta Y., Shigesato Y. Study on Electronic Structure and Optoelectronic Properties of Indium Oxide by First-Principles Calculations // Japan J App Phys. –1997. 36. 5551.
3. Stjerna B., Olsson E., and Granqvist C. G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo // J. Appl. Phys. – 1994. 76. 3797.
4. Kamp B., Merkle R., Lauck R., and Maier J. Chemical diffusion of oxygen in tin oxide: effects of dopants and oxygen partial pressure// J. Solid State Chem. – 2005. 178. 3027–3039.
5. Shanti E., Dutta V., Banerjee A., and Chopra K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films// J. Appl. Phys. – 1980. 51. 6243.
6. Shanti S., Subramanian C., and Ramasamy P. Preparation and properties of sprayed undoped and fluorine doped tin oxide// Materials Science and Engineering: B. – 1999. 57. 127-134.
7. Cavicchi R. E., Semancik S., Antonik M. D., and Lad R. J. Layer-by-layer growth of epitaxial SnO₂ on sapphire by reactive sputter deposition// Appl. Phys. Lett. – 1992. 61. 1921.
8. Ghoshtagore R. N Mechanism of CVD Thin Film SnO, Formation // J. Electrochemical Society – 1978. 125. 110-117.
9. Yadav A.A., Masumdar E.U., Moholkar A.V., Neumann-Spallart M., Rajpure K.Y., Bhosale C.H. Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature// Journal of Alloys and Compounds. – 2009. 488. 350–355.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ТРАНСДИОЛОВ

Синицына П.В.

Научный руководитель: Мальцева Н.В.

СПбГТИ(ТУ)

190013, Санкт-Петербург пр. Московскийц, д. 26

E-mail: polinkasinicina@mail.ru

Ключевые слова: мезопористые цеолиты, трансдиолы

Вербенон – одно из природных органических соединений, которое может быть найдено в различных растениях (в основном хвойных деревьях) или синтезировано при помощи аллильного окисления альфа-пинена. Интересным продуктом, который может быть синтезирован из вербенона является (1R, 2R, 6S)-3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)-циклогекс-3-ен-1,2-диол (далее – транс-диол). Обнаружено, что этот диол, полученный изомеризацией оксида вербенола, обладает мощной активностью против болезни Паркинсона [1]. Наиболее эффективный путь получения оксида вербенола из вербенона включает три стадии:

- Эпоксидирование (т.е. введение кислорода в структуру вещества) вербенона в оксид вербенона в присутствии пероксида водорода в щелочной сред.
- Восстановление оксида вербенона в присутствии LiAlH_4 в оксид вербенола.
- Изомеризация полученного оксида вербенола.

Работа выполнена в AboAcademi (Турку). Изомеризация оксида вербенола проводилась с использованием цеолитных катализаторов типа MCM (молекулярные сита мезопористые): MCM-48, Al-MCM-41-F(16), H-Si-MCM-41, отличающихся отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (48 и 41) в цеолитной матрице, замещением катионов во входных окнах (на Al- или Si-), частичным декатионированием (H-) и фторированием (-F). Все указанные отличия влияют на кислотно-основные свойства цеолита; в результате их суммарного воздействия большую кислотность поверхностных групп имеет мезопористый цеолит Al-MCM-41-F(16).

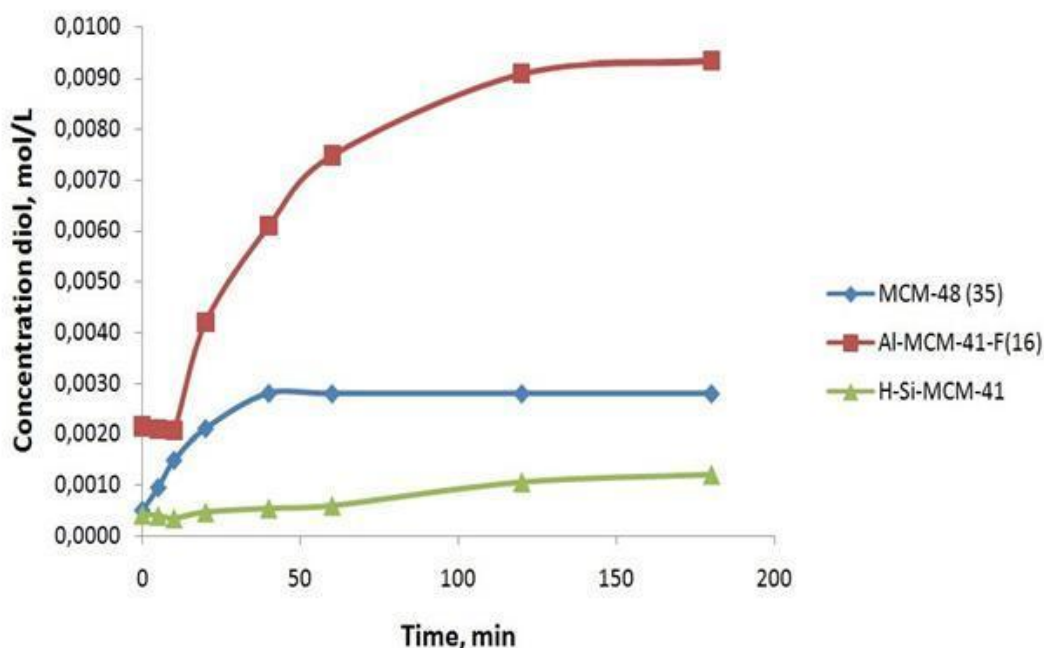


Рис. 1. Зависимость концентрации продукта изомеризации оксида вербенола от времени при использовании различных катализаторов на основе цеолитов MCM.

Анализ реакционной смеси проводили газохроматографически. Концентрации оксида вербенола и целевого продукта изомеризации - транс-диола рассчитывали по значениям площадей пиков хроматограмм.

Результаты представлены в виде графических зависимостей концентрации транс-диола от продолжительности изомеризации при использовании различных катализаторов

Полученные результаты показали значительное преимущество использования для изомеризации оксида вербенола катализатора Al-MCM-41-F(16), обеспечившего селективность 60% и конверсию ~ 100% при продолжительности эксперимента 3 ч. Этот катализатор характеризуется повышенной кислотностью по сравнению с MCM-48 и H-Si-MCM-41.

Полученные результаты показали значительное преимущество использования для изомеризации оксида вербенола катализатора Al-MCM-41-F(16), обеспечившего селективность 60% и конверсию ~ 100% при продолжительности эксперимента 3 ч. Этот катализатор характеризуется повышенной кислотностью по сравнению с MCM-48 и H-Si-MCM-41.

Список литературы:

1. Ardashov O.V., Pavlova A.V., Il'ina I.V., Morozova E.A., Korchagina D.V., Karpova E.V., Volcho K.B., Tolstikova T.G., Salakhutdinov N.F. (2011): Highly potent activity of (1R,2R,6S)-3-methyl-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-3-ene-1,2-diol in animal models of Parkinson's disease. JMedChem 54:3866-3874

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГОЛЛАНДИТОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $K_2O - Me_2O_3 - TiO_2$ (Me=Ga, Fe, Cr)

Смирнова А.М.

Научный руководитель: Синельщикова О.Ю.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: nastyas08@bk.ru

Ключевые слова: голландиты, титанаты, золь-гель синтез, выщелачивание

Литий-ионная технология в настоящее время является передовой технологией производства аккумуляторов для портативных устройств, гибридных и электрических транспортных средств. При этом их долговечность и ёмкость сильно зависят от скорости заряда/разряда и микроструктуры электродных материалов. Интерес к калиевым голландитам, как электродным материалам, связан с возможностью получения из них материалов с голландитовой структурой не содержащих щелочного компонента. Это достигается посредством реакций ионного обмена, без разрушения их кристаллической структуры [1, 2]. Как показали проведенные ранее исследования при выщелачивании голландита состава $K_xTi_8O_{16}$ удается практически полностью извлечь калий из занимаемых туннельных позиций, что сопровождается увеличением его удельной энергоемкости с 35 Ач/кг до 260 Ач/кг [2].

Задачей настоящего исследования являлось исследование процесса выщелачивания голландитов в смеси серной кислоты и перекиси водорода. В качестве объектов были выбраны голландитовые фазы, кристаллизующиеся в системах $K_2O - Me_2O_3 - TiO_2$ (Me=Ga, Fe, Cr), и синтезированные с использованием цитратно-нитратного золь-гель метода.

Для приготовления образцов с использованием метода органо-солевых композиций и их химической обработки, использовались хлорид титана, нитраты галлия, железа,

хрома и калия, водный раствор аммиака, перекись водорода (30 масс%), а также кислоты: лимонная, азотная (72 масс%) и серная (100 масс%). Синтез образцов был произведен по методике изложенной в работе [3].

Выщелачивание образцов производилось смесью концентрированной серной кислоты и перекиси водорода (30/70 об.%). При этом наблюдалось частичное растворение образцов. Порошки выдерживались в растворе четверо суток при комнатной температуре или сутки при температуре 50°C. После окончания химической обработки они тщательно промывались дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и просушивались в термостате при 80°C.

Образцы на различных стадиях термической и химической обработки изучались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3, CuK α -излучение). Параметры элементарной ячейки синтезированных фаз рассчитывались с использованием внутреннего эталона (Ge). Термические свойства синтезированных образцов изучались методами отжига и закалки, дифференциально-термического анализа ДТА, ТГ на термоанализаторе STA 429 (NETZSCH) в диапазоне температур 25–900 °C.

После сжигания гелей и термообработки в течении 3ч. при температуре 650°C по результатам РФА голландит кристаллизовался только в системах K₂O – Me₂O₃ – TiO₂ (Me=Ga, Fe). В системе K₂O-Cr₂O₃-TiO₃ основными фазами после термообработки являлся TiO₂ в двух структурных модификациях (анатаз и рутил), образование голландита происходило не полностью, для получения однофазного голландита необходима была еще одна термообработка при температуре 900°C. Выщелачивание при температуре 50°C ведет к частичному разложению голландитовой структуры и выделению анатаза. После химической обработки при комнатной температуре согласно результатам РФА структура голландита сохраняется, при этом происходит смещение рефлексов на дифрактограммах. Проведены расчеты параметров элементарной ячейки. Как видно из расчетов в результате химической обработки во всех образцах наблюдается увеличение размеров ячейки, что косвенно подтверждает изменение их химического состава.

Нагрев подвергнутых выщелачиванию голландитов до температуры 1000°C приводит к их разложению. На дифрактограммах наряду с рефлексами голландитовой фазы появляются рефлексы оксида титана (рутила) и сложных оксидов Fe₂TiO₅, K[Ga₈Ga₉Ti₁₅O₅₆] и Cr₂O₃ в соответствующих системах. Разложение по результатам термического анализа происходит при температуре около 400°C.

Список литературы:

1. Mitsumasa Sakao, Noihito Kijima, Junji Akimoto, Takeshi Okutani, Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type K_{0.008}TiO₂ // Solid State Ionics. 2012, V.225, P.502-505
2. F. Garcia-Alvarado, M.E. Arroyo y de Dompablo, E. Moran, M.T. Gutierrez, A. Kuhn, A. Varez, New electrode materials for lithium rechargeable batteries // Journal of Power Sources 1999, V.81-82, P.85-89
3. Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Журавлев Б.Н., Власов Е.А. Золь-гель синтез сложных оксидов группы голландита-рамсделлита // Физика и химия стекла. Письма в журнал, 2012, Т.38, №6, С. 894-898

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАЛИЕВОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Соболев Д.И.

Научный руководитель: Ширшнев П.С.

Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

E-mail: ezkimos@gmail.com

Ключевые слова: наночастицы, кластеры, КАБ стекло, медьсодержащее, синтез

В данном сообщении рассмотрены основные особенности нового материала - калиевоалюмооборотного стекла с высоким содержанием нанокристаллов CuCl , а также исследованы его спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства.

Высокая концентрация кристаллической фазы CuCl в стекле обеспечивает высокие нелинейно-оптические характеристики и спектрально-люминесцентные свойства.

Целью настоящей работы было подробное изучение этих свойств нового материала. В качестве основы исходного стекла была выбрана калиевоалюмооборотная матрица, отличающаяся низкой температурой плавления, по сравнению с силикатными матрицами, а также обладающая повышенной склонностью к выделению кристаллических фаз.

В исходном стекле присутствуют ионы меди Cu^+ . При термообработке при $T=300^\circ\text{C}$ эти ионы могут вступать в реакции с ионами хлора Cl^- и кислорода O^- . В результате этого в стекле будут происходить реакции по соединению ионов Cu^+ в молекулярные кластеры $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$. Для проверки этого предположения были измерены спектры люминесценции силикатного стекла, содержащего медь, но не содержащего хлор. Ионы меди вводились в стекло методом ионного обмена при $T=500^\circ\text{C}$. После ионного обмена стекло не приобретало зеленую окраску. Это указывает на то, что после ионного обмена медь находится в стекле в одновалентном состоянии.

На рисунке 1 показаны спектры возбуждения и люминесценции силикатного стекла, содержащего ионы одновалентной меди. Из рисунка видно, что в данном случае наблюдается одна полоса возбуждения люминесценции с максимумом на $\lambda = 385$ нм и одна полоса люминесценции с максимумом на $\lambda = 570$ нм. Подобными характеристиками люминесценции в стекле обладает Cu_2O . Сравнение рисунков 1 и рисунков 2 позволяет сопоставить длинноволновую ($\lambda = 385$ нм) полосу возбуждения люминесценции в КАБ стекле с полосой возбуждения люминесценции Cu_2O в силикатном стекле. В этом случае полоса люминесценции в спектральном интервале 550–650 нм в КАБ стекле может быть связана только с молекулярными кластерами $(\text{Cu}_2\text{O})_n$.

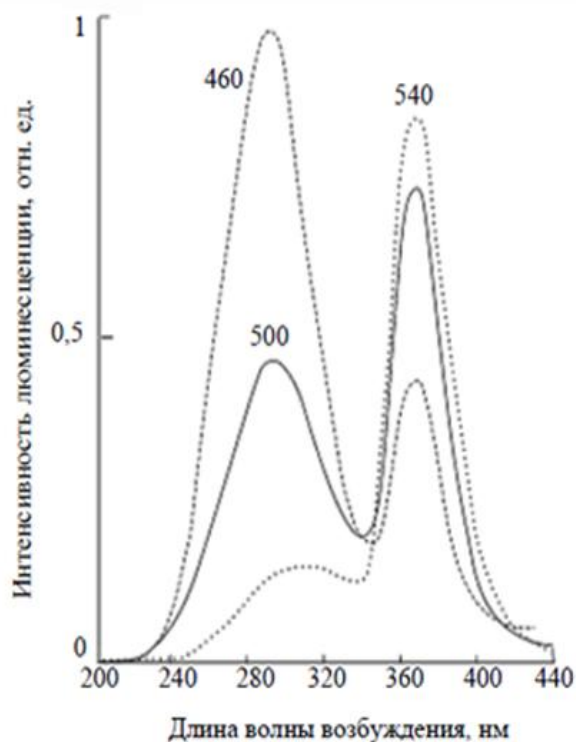


Рис.1. Спектры возбуждения люминесценции КАБ стекла после термообработки при $T = 380^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч. Цифры у кривых – длина волны люминесценции в нанометрах.

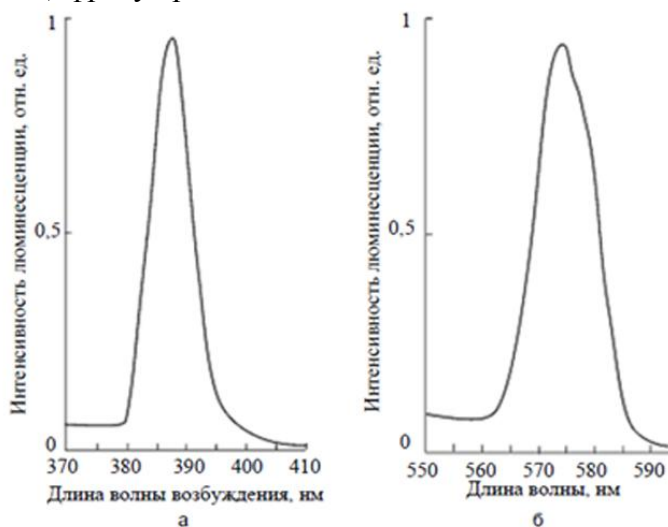


Рис.2. Спектр возбуждения силикатного стекла содержащего ионы одновалентной меди, при длине волны возбуждения люминесценции 570 нм (а); спектр люминесценции при длине волны возбуждения 385 нм (б).

Небольшое отличие в спектральном положении максимумов возбуждения и люминесценции для стекол двух типов может быть вызвано как различием в размерах молекулярных кластеров $(\text{Cu}_2\text{O})_n$, так и различием в их окружении. В этом случае за коротковолновую ($\lambda = 385 \text{ нм}$) полосу возбуждения люминесценции и полосу люминесценции в спектральном интервале 450–500 нм в КАБ стекле могут отвечать аморфизированные образования фазы $(\text{CuCl})_n$.

При термообработке стекла при $T = 380^{\circ}\text{C}$ термическая диффузия ионов меди и хлора приводит к увеличению размера молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$. При достижении ими критического размера, когда начинают проявляться кристаллические свойства, их люминесценция в видимой области спектра исчезает. Однако при этом в стекле

происходит параллельный процесс – формирование новых молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$, которые после термообработки обеспечивают люминесценцию стекла в спектральном интервале 400–500 нм.

На рисунке 3 представлен экспериментальный результат ограничения лазерного излучения на длине волны 532 нм при прохождении через образец КАБ-стекла, термообработанный при температуре 410°C в течение 10 часов.

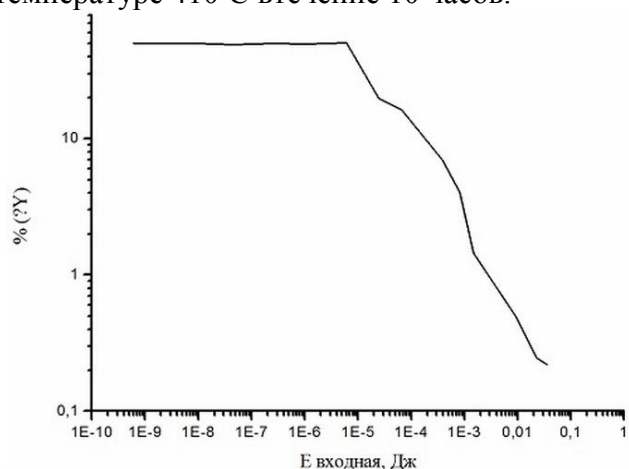


Рис. 3. Результат нелинейного ограничения лазерного излучения в КАБ стекле.

Как видно из рисунка, при энергии $5 \cdot 10^{-6}$ Дж возникает нелинейно-оптическое ограничение. При этом динамический диапазон энергий воздействия данного ограничения составляет интервал с $5 \cdot 10^{-6}$ Дж до $5 \cdot 10^{-2}$ Дж, что составляет четыре порядка. При этом пропускание уменьшается для интенсивного луча лазера с 70% пропускания до 0,2% пропускания, то есть в 350 или на два порядка.

При этом формируется нелинейно-оптическое ограничение из-за ряда одновременно протекающих физических процессов. Каждый из механизмов дает свой вклад ограничения.

1. Примесное поглощение.
2. Примесные энергетические уровни внутри запрещенной зоны полупроводника позволяют делать каскадные переходы.
3. Одним из видов межзонного поглощения в данном случае выступает двухфотонное поглощение света.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_1 I - \beta I^2 \quad (1) \quad \alpha_1 \text{ и } \beta - \text{коэффициенты линейного и двухфотонного поглощения.}$$

$$\beta (\text{CuCl}) = 2,5 \text{ см/ГВт}$$

- Представленные результаты показывают, что КАБ стекла, содержащие медь, обладают яркой люминесценцией в видимой области спектра. В исходном стекле, не прошедшем термообработку, люминесценция в спектральном интервале 440–480 нм вызвана присутствием в стекле ионов меди Cu^+ . Термообработка при $T \geq 300^\circ\text{C}$ приводит к реакциям этих ионов с ионами хлора и кислорода и вхождению их в кластеры вида $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$, обеспечивающих люминесценцию в спектральных интервалах 450–500 нм и 550–600 нм.

- В результате одновременного протекания физических процессов во время лазерного импульса в образце возникает ряд оптических эффектов, вызывающих нелинейно-оптическое ограничение.

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ФТОРОПЛАСТА С ПОМОЩЬЮ ИНТЕНСИВНОГО УЛЬТРАЗВУКА

Сорокин К.С.

Научный руководитель: Гончаров В.Д.

УНЛ Импульсные Электротехнологии,

197376, Россия, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, дом 5, корпус 1

E-mail: el.imp.tech@gmail.com

Ключевые слова: ультразвуковая кавитация, микрорельеф, импланты

Производство имплантатов (или имплантов) набирает всё большие обороты. При изготовлении имплантов важнейшим свойством материала является его биосовместимость с организмом, т.е. отсутствие химических реакций, наносящих вред живым тканям организма. Вторым, не менее важным параметром является скорость с которой ткани организма окружают имплант («вживляемость»). Этот параметр в первую очередь определяется разветвленностью профиля рельефа поверхности имплнта. Считается, что высота и расстояние между неровностями должно составлять величину порядка 1-5 мкм. Тогда клетки живого организма смогут «прорасти» и заполнить пустые области рельефа, поскольку размеры и тех, и других будут сопоставимы друг с другом. Одним из наиболее популярных биосовместимых материалов является фторопласт-4, который представляет собой пористую структуру, состоящую из гранул фторопласта. Оптический метод исследования показывает, что микрорельеф поверхности изделий из фторопласта-4 в большинстве случаев существенно превышает требуемые значения. При этом объемная пористость структуры ухудшает его механические характеристики и усложняет возможности стерилизации. А процесс изготовления изделий из него не технологичен.

Все это требует разработки более простых методов производства изделий из фторопласта с нужной морфологией поверхности.

Проведённые в лаборатории «Импульсных электротехнологий» эксперименты показали возможность формирования необходимых параметров микрорельефа поверхности изделий из обычного фторопласта и фторопласта-4. Для этого мы использовали кавитационные процессы в жидкости при интенсивном ультразвуковом воздействии. В рабочую ванну в область интенсивной кавитации помещалось обрабатываемое изделие под определённым углом к волноводу излучателю.

Предварительные исследования распределения ультразвукового давления в камере большого объёма позволили выявить границу области интенсивной кавитации. Как видно из рисунка 1, в этой области, в силу повышенной диссипации УЗ энергии, происходит сильное изменение давления по мере удаления датчика от волновода.

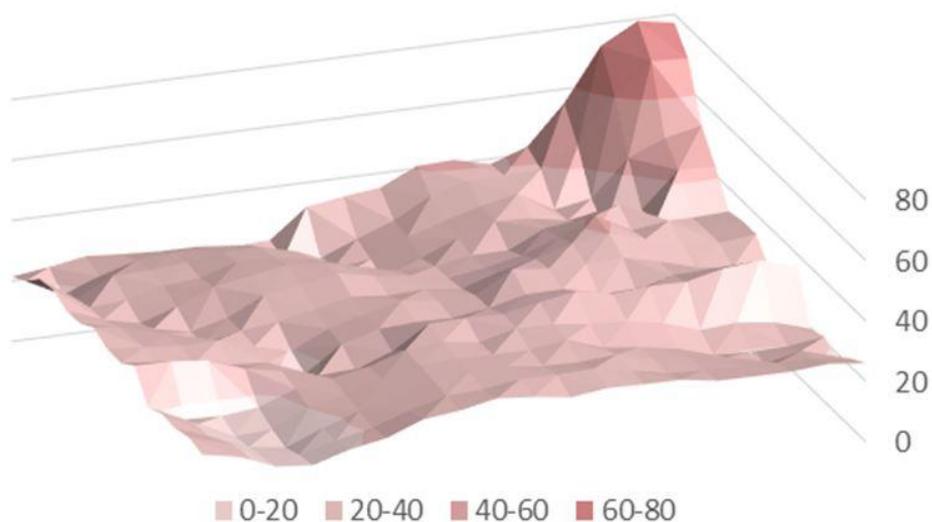


Рис. 1. Распределение звукового давления в рабочей камере, кПа.

После прохождения границы окончания области, давление можно начинать считать практически установившимся. Данные эксперименты позволили определить размеры рабочей камеры, в которой, в дальнейшем, проводились эксперименты по исследованию кавитационных воздействий на поверхность изделий из фторопласта. При этом изменялись: интенсивность воздействия, его время и угол, между поверхностью изделия и торцом волновода.

Далее, с помощью АСМ (атомно-силового микроскопа), были проведены исследования поверхности обработанных образцов из фторопласта-4. Результаты позволили найти технологические условия обработки поверхности, позволяющие получить требуемый её рельеф. Пример результатов АСМ-исследований приведен на рисунке 2.

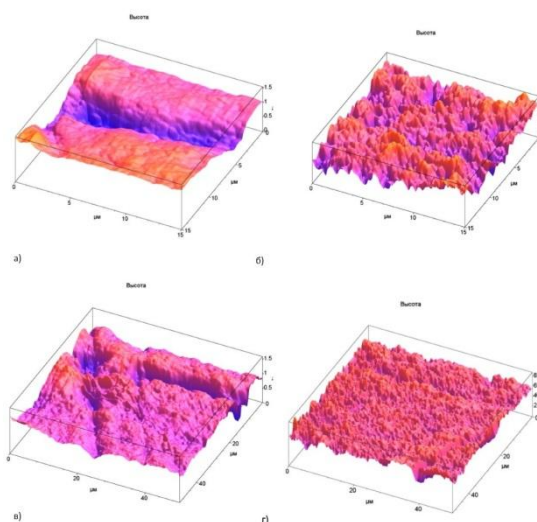


Рис. 2. Поверхность образцов необработанного (а, в) и обработанного (б, г) фторопласта, разрешением 15x15 и 50x50 мкм соответственно.

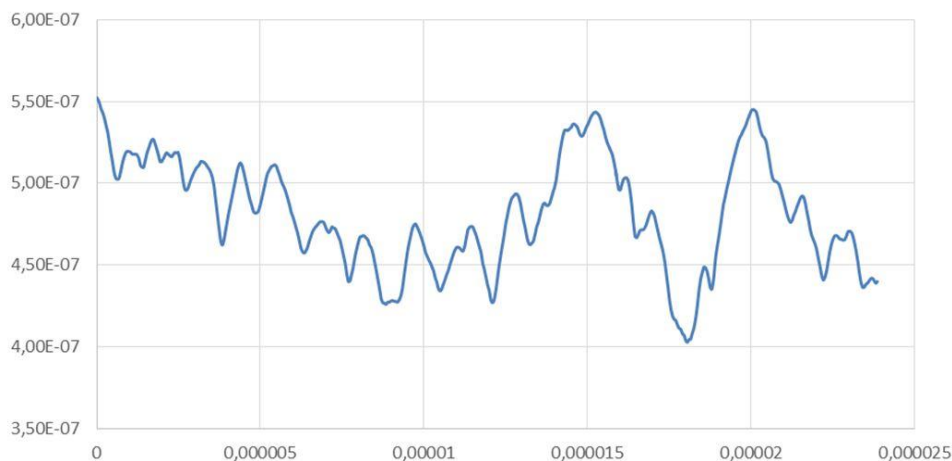


Рис. 3. Профиль поверхности обработанного образца фторопласта.

Проведённые нами исследования показали, что кавитационные процессы позволяют получить требуемые параметры микрорельефа поверхности на изделиях из обычного фторопласта.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Тагандурдыева Н.А.

Научный руководитель: Постнов А.Ю.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург пр. Московский, д. 26

E-mail: jahana_18101993@mail.ru

Ключевые слова: моторные топлива, синтез Фишера-Тропша, синтез-газ

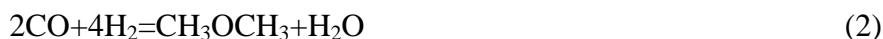
Влияние состава исходной смеси на соотношение H_2/CO в равновесной смеси

Современные технологии добычи природного газа не предполагают полного извлечения топлива, в первую очередь по причине снижения внутрискважинного давления по мере выработки скважины. Поэтому разработка экономически эффективных GTL технологий переработки низконапорного газа (ННГ) в синтетическое моторное топливо является актуальной задачей. В настоящее время представляют интерес следующие технологии, основанные на конверсии синтез-газа, предварительно полученного из ННГ:

-синтез Фишера-Тропша с последующим кондиционированием смеси углеводородов;



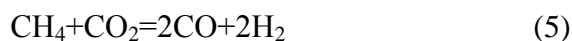
-синтез диметилового эфира (ДМЭ) с последующей конверсией в синтетический бензин;



-получение метанола или высших спиртов и их конверсия в моторное топливо.



Как видно из результатов расчёта, с увеличением температуры до $1200^\circ C$ практически нивелируется влияние давления на равновесное мольное соотношение H_2/CO в продукционной смеси, что объясняется как смещением равновесия реакции углекислотной конверсии в сторону образования продуктов:



Следовательно, применение углекислотной конверсии может быть термодинамически обосновано для процесса получения синтез-газа с последующим получением ДМЭ по реакции (3), что несомненно важно, так можно достаточно легко организовать рециклинг углекислого газа в процесс производства синтез-газа и увеличить выход ДМЭ в пересчёте на природный газ.

Таблица 1- Влияние температуры (Т) и давления (Р) на соотношение H_2/CO в равновесной смеси. Состав исходной смеси (мол. доли): CH_4 -0,45, N_2 -0,05, CO_2 -0,5

Т, °С	Соотношение H_2/CO при давлении (моль/моль)			
	5 атм	10 атм	15 атм	20 атм
900	0,93	0,95	0,96	0,97
950	0,91	0,90	0,91	0,91
1000	0,92	0,89	0,88	0,88
1100	0,92	0,91	0,90	0,89
1200	0,92	0,92	0,92	0,91
1300	0,92	0,92	0,92	0,92

Изменение соотношения H_2/CO может быть изменено введением в исходную смесь водяных паров. Расчёты равновесного состава показали, что при температуре выше 1200°С введение водяных паров приводит к следующим изменениям соотношения H_2/CO в равновесной смеси.

Таблица 2- Влияние состава исходной смеси на соотношение H_2/CO в равновесной смеси. Температура 1200°С, давление 10 атм.

Состав исходной смеси (мол. доли)				Соотношение H_2/CO (моль/моль)
CH_4	N_2	CO_2	H_2O	
0,45	0,05	0,25	0,25	1,61
0,45	0,05	0,2	0,3	1,81
0,45	0,05	0,15	0,45	2,14
0,45	0,05	0,1	0,4	2,33

Таким образом, организация процессов получения моторных топлив по реакциям (1), (2) и (4) возможна при получении синтез-газа пароуглекислотной конверсией природного при соотношении природный газ-окислитель 1:1 и как минимум трёхкратном избытке водяного пара над углекислым газом.

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ В КАЧЕСТВЕ СЕРДЕЧНИКОВ ВТСП ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Тимофеев С.С.

Научный руководитель: Чубраева Л.И.

Институт химии силикатов РАН

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: Sergio121@yandex.ru

Ключевые слова: аморфные сплавы в качестве сердечников высокотемпературных сверхпроводниковых электромеханических устройств. Магнитные характеристики аморфных сплавов различных типов при комнатной и криогенной температуре.

В зависимости от химического состава аморфные магнитомягкие сплавы (АММС) можно разделить на три основные группы:

- сплавы на основе железа (аморфные стали);
- железоникелевые сплавы;
- железокобальтовые сплавы.

Магнитные свойства отражают лишь некоторые усредненные параметры и могут отличаться в зависимости от режимов термообработки и пластических деформаций.

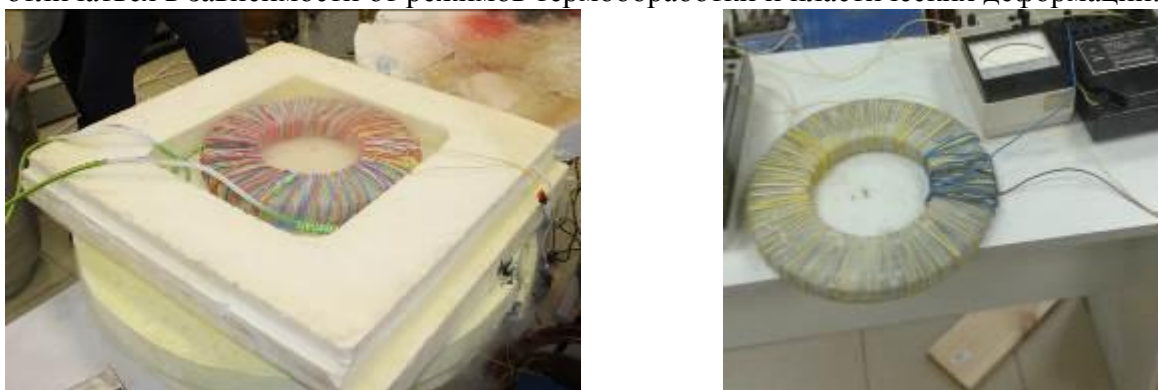


Рис. 1. Испытания сердечника и не отожжённый сердечники АМАГ 225

Проводя сравнения между различными типами аморфных и электротехнических сталей коллектив авторов пришел к выводу, что использование аморфных сплавов в качестве сердечников электромеханических и электромагнитных ВТСП устройств даст значительный рост эффективности работы и уменьшит магнитные потери.



Рис. 2. Отожженный и не отожженный сердечник.

Коллектив авторов имеет огромный опыт по созданию электромеханических ВТСП устройств с использованием сердечников на основе аморфных сплавов, включая: ВТСП генератор мощностью 50кВт, ВТСП двигатель с аксиальным магнитным потоком, ВТСП ветрогенератор, ВТСП трансформатор, сверхпроводниковый индуктивный накопитель.

Проведенные исследования показали, что значение магнитной индукции насыщения для аксиальных беспазовых ВТСП машин с постоянными магнитами лежит в пределах 1.5 Тл (рис. 3), что обусловлено предельной магнитной энергией постоянного магнита и наличием немагнитного зазора в активной зоне.

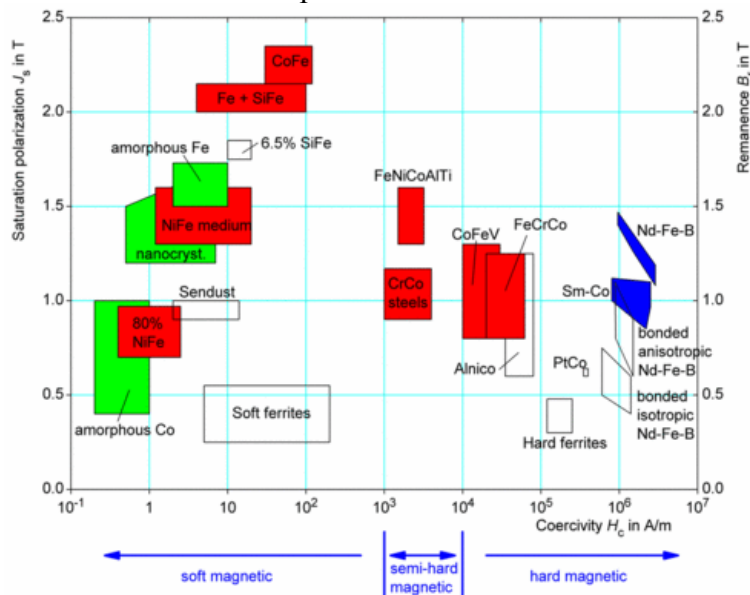


Рис. 3. Насыщение различных типов сталей (данные Vakuumschmelzer).

Как видно на рис. 4 насыщения сердечников для аксиальных магнитных беспазовых систем лежит в пределах от 1,3 Тл до 1.6 Тл, причем следует отметить, что при заходоживании предельные значения индукции увеличиваются примерно на 20%.

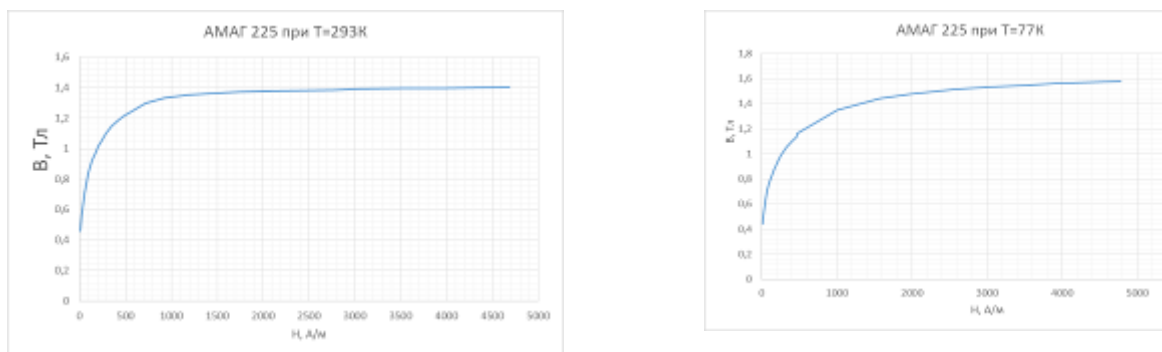


Рис. 4. Графики насыщения аморфного сплава АМАГ – 225.

Следует отметить, что в сравнении с электротехническими сталями значение удельных потерь для аморфных сталей заметно снижаются, можно отметить, что это связано увеличенной плотностью дислокации магнитных доменов в традиционных электротехнических сталях в отличие от аморфных сплавов.

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН NAFION ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Топильский Д.С.^{1,2}

Научный руководитель: Загребельный О.А.¹

¹Институт химии силикатов РАН,

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ),

E-mail: dmitriy_topilskiy@mail.ru

Ключевые слова: мембрана Нафион, ионная проводимость, угольные электроды, мембранно-электродный блок, низкотемпературные водородно-воздушные топливные элементы, испытательный стенд.

Среди различных типов топливных элементов одними из наиболее перспективных для широкого применения являются твёрдополимерные топливные элементы (ТПТЭ), обладающие высокой плотностью мощности и достигшие наивысшей технологической готовности [1]. Мембранно-электродный блок (МЭБ) ТПТЭ состоит из протонообменного материала – твёрдополимерный электролит, представляющий собой перфторированную мембрану, более известную как Nafion, и угольных электродов. Платиновые катализаторы, нанесенные на электроды МЭБ, имеют достаточно высокие характеристики при довольно низком расходе платины. Основное препятствие на пути широкомасштабного использования ТПТЭ – высокая стоимость по сравнению с традиционными устройствами, вырабатывающими энергию.

Целью научной работы является обзор научной литературы по результатам исследований структуры, морфологии поверхности, электрофизических свойств мембраны Nafion, анализ достоинств и недостатков мембран при использовании их в водородно-воздушном ТПТЭ, а также приложение полученной информации для совершенствования оригинального испытательного стенда, разработанного в ИХС РАН.

Для понимания функции протонпроводящей мембраны необходимо описать работу водородно-воздушного ТПТЭ. Так, работа ТПТЭ с мембраной Nafion начинается с окисления водорода под действием катализатора с образованием протонов и передачей электронов на анод. В свою очередь, протонпроводящая мембрана в силу своего химического состава пропускает через себя только протоны, а электроны задерживает. Таким образом, скопившиеся на аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода, прошедшие через мембрану, образуют положительный заряд на катоде, к которому при подключении электрической нагрузки и переходят электроны анода, создавая ток, восстанавливающий кислород воздуха до анионов кислорода, с последующим соединением с протонами и образованием воды [2].

В исследовательской работе будут проведены сравнения физико-химических свойств различных марок Nafion. В докладе будет демонстрироваться разработанный сотрудником ИХС РАН испытательный стенд низкотемпературного водородно-воздушного ТПТЭ с целью исследования МЭБ на основе мембран Nafion и анализа влияния различных способов химической обработки мембран Nafion для улучшения электротехнических характеристик ТПТЭ. Испытание МЭБ с Nafion необходимо для понимания способов улучшения структурных, электрофизических характеристик синтезируемых силикатных протонпроводящих мембран и каталитических слоев электродов для ТПТЭ[3-5].

Список литературы

1. <http://fuelcell.ucoz.ru/blog/2009-04-10-1>
2. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. — М.: Физический факультет МГУ, 2014. — 72 с.
3. Шилова О.А., Шилов В.В., Кошель Н.Д., Козлова Е.В. Формирование каталитических слоев из золей на основе тетраэтоксисилана для использования в полимерных топливных элементах // Физика и химия стекла. - 2004. — Т. 30. - № 1. - С. 132-135.
4. Пат 2505481 РФ. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) /Шилова О.А., Цветкова И.Н./ заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3.
5. Разработка технологии получения и хранения водорода с использованием наноструктурированных материалов для автономной интегрированной ветроэнергосистемы производства электроэнергии / Я.Б. Данилевич, И.Ю.Кручинина и др. // Физика и химия стекла. - 2009. - Т.35. - №5. - С.650-666.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОЛИФЕНОЛАМИ

Трофимова Е.Г.

Научный руководитель: Ломовский О.И.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.

E-mail: shapolova@solid.nsc.ru

Ключевые слова: механохимия, диоксид кремния

В последнее время большую популярность приобретают гибридные материалы, сочетающие в себе одновременно неорганическую матрицу-носитель и биологически активное органическое вещество. Эти материалы могут быть широко использованы в различных областях фармации, в том числе и для разработки средств адресной доставки.

В данной работе в качестве неорганического вещества-носителя выбран аморфный диоксид кремния, который представляется перспективным соединением для формирования композитных структур механохимическим методом. Это связано с тем, что в ходе механической обработки в нем образуется ряд активных центров различной природы, способных к химическому взаимодействию. В качестве модельного органического соединения выбран пирокатехин, который является фрагментом многих биологически активных соединений, в том числе дигидрокверцетина, кверцетина, соединений катехинового ряда.

Для осуществления твердофазного взаимодействия пирокатехина с диоксидом кремния (силикагель) проводили механическую обработку в планетарной мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) с водяным охлаждением барабанов. Условия механической обработки: время обработки – 2 минуты, ускорение мелющих тел – 200 м/с². Энергонапряженность для режима 200 м/с² составляет 5 Вт/г.

С целью исследования полученных поверхностных комплексов проведен ряд физико-химических исследований. По данным твердофазного ²⁹Si ЯМР анализа установлено, что в ходе механической активации диоксида кремния с водой происходит увеличение числа силанольных групп (увеличение пика на 96 м.д.), образуется новые пики: на 115 м.д., который по литературным данным соответствует группам ≡SiO⁻, на 90 м.д., соответствующий группам =Si(OH)₂. При последующей механохимической обработке такого гидроксильированного диоксида кремния с пирокатехином наблюдаются

сдвиг пика, соответствующего силанольным группам с 96 на 98 м.д., уменьшение его интенсивности ниже исходного значения, что свидетельствует об уменьшении числа свободных силанольных групп и возможном взаимодействии с пирокатехином. Происходит полное исчезновение пиков, соответствующих основным центрам, и уменьшение интенсивности пиков силандиольных групп. Таким образом, показано, что при совместной механической обработке диоксида кремния пирокатехин взаимодействует в первую очередь с образующимися основными активными центрами и силанольными группами.

Для детализации взаимодействия проведен ^{13}C ЯМР анализ прививаемого соединения. Рассчитаны теоретические ЯМР спектры пирокатехина при взаимодействии с диоксидом кремния несколькими способами. Экспериментально полученный ^{13}C ЯМР спектр механокомпозиата соответствует случаю образования Si-O-C связи между одной гидроксильной группой пирокатехина и силанольной группой диоксида кремния.

Данные ИК спектроскопии подтверждают вышеперечисленные эффекты. При проведении механохимического взаимодействия в ИК спектре продукта наблюдаются уменьшение пика силанольных групп диоксида кремния ($3600\text{-}3750\text{ см}^{-1}$), появление нового пика на 1275 см^{-1} , соответствующего образованию ароматической эфирной связи. Кроме того, наблюдается сдвиг сигналов валентных колебаний гидроксильных групп физически связанной воды в низкочастотную область с 3450 см^{-1} до 3370 см^{-1} , что указывает на участие молекул воды в дополнительном водородном связывании.

Для исключения влияния адсорбированной воды и выявления участия силанольных групп проводили прокаливание силикагеля до $600\text{ }^\circ\text{C}$. При механохимическом взаимодействии дегидратированного диоксида кремния с пирокатехином происходит исчезновение сигналов изолированных силанольных групп, что подтверждает предположение о непосредственном взаимодействии силанольных групп с пирокатехином. Следовательно, механохимическое взаимодействие между диоксидом кремния и пирокатехином, вероятно, затрагивает активные реакционные центры силанольных групп и систему водородных связей. В результате происходит образование поверхностных комплексов с ковалентными связями и водородными связями с участием воды или без такого участия.

В результате механохимической обработки пирокатехина с силикагелем получены системы, при контакте которых с водой наблюдается увеличение растворимости диоксида кремния в 5-7 раза по сравнению с силикагелем, подвергнутым механической обработке без добавок.

КОМПЛЕКС ТРИЭТАНОЛАМИНА С БЕНЗОАТОМ ЦИНКА

Тучина Т.А.

Научный руководитель: Кочина Т.А.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: tanchik.first@mail.ru

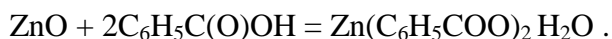
Ключевые слова: синтез, комплекс

Известно, что многие карбоновые кислоты RC(O)OH являются биологически активными соединениями. В частности, салициловая кислота и её производные широко применяются в медицинской практике в качестве противовоспалительных, жаропонижающих, анальгезирующих, противомикробных, антисептических средств, а никотиновая кислота является провитамином PP, амид которой — важнейший участник процессов биологического окисления. Превращение биологически активных кислот взаимодействием с триэтанолламином в их триэтанолламмониевые соли — протатраны,

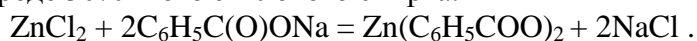
существенно повышает биологическую активность кислоты и триэтаноламина и часто расширяет ее спектр. Так, *трис*(2-гидроксиэтил)аммониевая соль 2-метилфеноксиуксусной кислоты $[2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COO}]^-\text{[NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+$ - иммуномодулирующий препарат с выраженными адаптогенными свойствами - «трекрезан», уже применяется в медицине [1]. Введение в состав этих соединений микроэлементов Zn, Mn, Cu, Fe, Ni и др., так называемых «металлов жизни» [2], позволяет повысить потенциал их биологических свойств. Среди биогенных металлов важнейшее значение для всех организмов имеет элемент цинк. Он входит в состав почти 300 ферментов и гормонов, активно влияет на структурирование более 200 белков. Наличие микроэлемента цинка в организме человека способствует нормальному протеканию процессов развития костной ткани, стимулирует рост и деление клеток, регенерацию тканей, репродуктивную функцию. При недостаточности цинка у детей задерживается рост, возможны развитие кожных заболеваний, нарушение репродуктивной функции, снижение иммунитета.

С целью получения новых биологически активных соединений нами была изучена реакция цинковой соли бензойной кислоты - бензоата цинка $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ с триэтаноламином. О биологической роли элемента цинка упоминалось выше, поэтому отметим свойства кислоты. В медицинской практике применяется множество препаратов на основе бензойной кислоты, поскольку она обладает высокой бактерицидной активностью. Раньше её использовали как консервант в пищевой промышленности, сейчас заменили на калиевые и натриевые соли, которые используют почти во всех странах. Кислота и бензоаты угнетают в микробных клетках активность ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции, а также ферментов, расщепляющих жиры и крахмал. Бензойную кислоту и ее соли издавна использовали в медицине как антисептические и отхаркивающие средства.

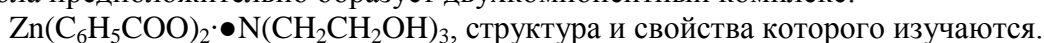
Первоначально бензоат цинка синтезировали реакцией окиси цинка с бензойной кислотой.



Вещества при нагревании в среде бензола (также в качестве растворителя использовали толуол) в соотношении 1:2 образуют необходимую соль, но в продукте наблюдали большое количество непрореагировавшего оксида цинка и кислоты. Получение бензоата цинка далее осуществляли обменной реакцией бензоата натрия с хлоридом цинка в среде 30%- ного этилового спирта.



В свою очередь бензойнокислый цинк с триэтаноламином при нагревании в среде метанола предположительно образует двухкомпонентный комплекс:



Список литературы

1. Воронков М. Г., Колесникова О. П., Расулов М. М., Мирскова А. Н., //ХФЖ.2007. Т.41. №5. С.13.
2. Уильямс Д. Металлы жизни // М. : Мир, 1975. – 240 с.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КАТАЛИЗА И МЕДИЦИНЫ

Ульянова Н.Ю.

Научный руководитель: Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов РАН

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

E-mail: ternovayanatali@gmail.com

Ключевые слова: стабилизация наночастиц, кластеры серебра, цеолиты

В литературе последних лет широко представлены способы синтеза наночастиц металлов, в структуре природных (монтмориллонит, каолинит, смектит) и синтетических алюмосиликатов [1-3]. По данным многочисленных публикаций, наиболее востребованными являются серебросодержащие препараты на основе алюмосиликатов, обеспечивающие дозированный и пролонгированный антимикробный эффект и специальные антибактериальные порошковые покрытия на основе наносеребра. Нужно отметить, что, несмотря на большое число работ по получению наночастиц Ag^0 , исследования влияния кластеров серебра на биоцидные свойства матрицы не проводилось. Известно, что атомы металлов соединяются, формируя кластеры всевозможной геометрии, морфологии (сферы, кубы, стержни, цепи, циклы и каркасы различной степени сложности). Особенно существенно то, что кластер очень мал и при этом имеет высокую реакционную способность и огромную поверхность взаимодействия. Число атомов серебра, образующих кластер, может включать от двух до нескольких сотен атомов. Поскольку большие концентрации серебра могут быть токсичными для человеческого организма, в данной работе будет изучена стабилизация малых кластеров серебра, с числом атомов от 2 до 8. Преимущество кластеров состоит в том, что они прочно удерживаются на поверхности алюмосиликатов в отличие от Ag^+ , содержание которых ограничивается десорбцией ионов и соответственно снижением биоцидной активности материала.

Главная задача, на решение которой направлена работа, заключается в разработке новых наноматериалов на основе металлических наночастиц и кластеров, стабилизированных в синтетических алюмосиликатах с целью изучения и выявления их специфических свойств. Особое внимание будет уделено изучению условий синтеза, кластеров серебра заданного типа, размера, в пористом пространстве алюмосиликатов и исследованию их биоцидных и каталитических свойств.

На сегодняшний день хорошо изучены процессы формирования металлических кластеров в полимерах, так, матрицами чаще всего служат карбоцепные полимеры, например полиэтилен, полипропилен полифениленоксид и графит. Выше перечисленные методы не позволяют контролировать рост кластеров в такой степени, чтобы получать ультрадисперсные частицы строго определенного и одинакового размера. Предлагается применять цеолиты со структурными типами Rho, Paulingite, Beta, которые обладают микро-, нано- и мезо- пористой системой соответственно и отличаются величиной удельной поверхности, геометрией, размером полостей и каналов. В связи с этим целью работы является разработка способа стабилизации и изучение состояния серебра в зависимости от условий синтеза и типа алюмосиликатной матрицы.

Для выполнения работ по проекту в гидротермальных условиях были получены образцы синтетических цеолитов заданного структурного типа Rho, Pau, Beta. Для всех полученных алюмосиликатов изучены условия стабилизации наночастиц и кластеров серебра (Ag_3^+ , Ag_4^+ , Ag_4^{2+}). С использованием метода химического восстановления, были получены образцы цеолитов, содержащие наночастицы серебра, а также детально изучены способы их стабилизации. Синтезированные образцы исследовались с помощью:

рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термический анализ ДТА(ДСК), УФ-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Разработаны воспроизводимые методики синтеза стабильных во времени кластеров и наночастиц серебра. Получен ряд образцов содержащих различные типы кластеров, а также серебряные частицы нанометрового размера, обладающих антибактериальной активностью. Анализ антибактериальной активности образцов произведён методом серийных разведений в жидкой питательной среде, содержащей микроорганизмы. Показано, что все исследуемые цеолиты обладают антимикробной активностью, которая зависит не только от типа кластеров, но и от типа матрицы.

Кроме того, в ходе работы была изучена каталитическая активность модифицированных цеолитов, в качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления СО до СО₂. Показано, что образцы цеолита структурного типа Rho, содержащие кластеры Ag₄⁺, активнее аналогичных, полученных в цеолитных матрицах Pau, Beta. Для цеолита Rho, содержащего кластеры Ag₈⁺, Ag₄⁺, наибольшую каталитическую активность проявил образец с кластерами Ag₈⁺, степень превращения 100% достигается уже при 218 °С.

Авторы выражают благодарность Жарковой Марии, аспирантке отдела общей патологии и патофизиологии "Научно-исследовательского института экспериментальной медицины». Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00235 А.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА.

Устинова Ю.С.

Научный руководитель: Суздальцев Е.И.

ОАО «ОНПП «Технология»

249031, г.Обнинск, Киевское шоссе, 15

E-mail: Ustinova.19@mail.ru

Ключевые слова: Магнийалюмосиликатная система, кордиерит, стеклокерамика

Анализ свойств различных композиций на основе высокотемпературных оксидов показал, что магнийалюмосиликатная система является перспективной основой для создания материала, используемого для изделий ракетной техники. Образующийся в этой системе кордиерит характеризуется низким коэффициентом термического расширения, высокой температурой плавления, удовлетворительными термомеханическими характеристиками [1].

Целью данной работы является получение высокопрочного радиопрозрачного стеклокерамического материала кордиеритового состава, обладающего стабильными диэлектрическими характеристиками в интервале температур до 1200 °С.

Известны различные способы получения кордиеритовой керамики – кристаллизация из стекол, выращивание монокристаллов из флюсов, золь-гель технология, посредством твердо - фазных реакций [2, 3, 4]. Все эти способы имеют свои преимущества и недостатки.

На предприятии ОНПП «Технология» (г.Обнинск) разработана технология изготовления стеклокерамических обтекателей для высокоскоростных ракет из кварцевой и сподуменовый стеклокерамики. Эта технология, включающая измельчение стекла мокрым способом до получения водного шликера, формование заготовок в пористые гипсовые формы и их термообработку в высокотемпературной печи, была положена в основу разработки кордиеритового материала.

В качестве исходного сырья использовали кристаллизующееся магнийалюмосиликатное стекло ОТМ-554 следующего состава: MgO – 10,8 %; Al₂O₃ – 29,7 %; SiO₂ – 47,5 %; TiO₂ – 12,0 %. Мокрый помол стекла проводили в шаровой мельнице с корундовой футеровкой (рис. 1) при соотношении массы мелющих тел (корундовых шаров) к массе измельчаемого стекла 4:1 до получения суспензии с плотностью $\rho=1,98-2,04$ г/см³, pH=2,0-4,0 и T₆₃=10-15 % (тонина с остатком на сите 0,063 мм). Полученную суспензию стабилизировали механическим перемешиванием в течение 40-50 часов с использованием в качестве стабилизирующей добавки соляной кислоты. Зерновой состав и распределение частиц твердой фазы суспензии определяли на лазерном анализаторе частиц LA-950 («Horiba», Япония).

Формование проводили наливным способом в гипсовых формах. Пористость полученных сырых заготовок (рис. 2) не превышала 30 %. Термообработку материала осуществляли по двухстадийному режиму.

Температура первой стадии T₁ (стадия зародышеобразования) была определена с помощью данных дифференциально-термического анализа и составила 850 °С. Оптимальное время выдержки при этой температуре 3 часа. Температуру второй стадии T₂ (стадия кристаллизации и спекания) варьировали в интервале 1280-1360 °С с целью подробного изучения свойств материала при каждой температуре.

Таблица 1. Свойства стеклокерамики при различных режимах термообработки

Таблица. Свойства стеклокерамики при различных режимах термообработки				Свойства обожженного материала (сырец: $\rho=1,80$ г/см ³ , П=29,71 %)		
Режим термообработки						
850 °С-3 часа; T ₂ - τ_2	ρ , г/см ³	П, %	W, %	сизг, МПа	ϵ	tg δ x104
1280 °С-3 ч	1,895	27,269	14,370	56,90	4,46	28
1300 °С-1 ч	1,905	26,853	14,061	57,88	4,87	27
1300 °С-3 ч	1,957	24,865	12,667	61,31	4,71	13
1320 °С-3 ч	2,050	21,390	10,406	73,60	5,06	13
1340 °С-1 ч	2,132	18,964	8,872	87,80	5,38	11
1340 °С-3 ч	2,221	10,583	4,002	85,64	6,12	13
1350 °С-1 ч	2,475	0,296	0,098	105,16	5,42	74
1350 °С-3 ч	2,387	0,231	0,077	97,41	6,29	8
1360 °С-1 ч	2,522	0,285	0,095	153,52	6,36	6
1360 °С-3 ч	2,603	0,225	0,086	124,78	6,77	4
1375 °С-1 ч	2,492	1,077	0,431	106,93	6,92	5

Основные кристаллические фазы, определенные методом рентгенофазового анализа – кордиерит (в виде гексагональной полиморфной модификации – индиалита), рутил и кристобалит.

Микроструктуру материала изучали на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 XVP. Кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение обожженных образцов, определенные методом гидростатического взвешивания, а также прочностные и диэлектрические характеристики материала представлены в таблице 1.

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что наиболее благоприятными условиями термообработки, с точки зрения получения высокопрочного беспористого материала, являются - температура первой стадии 850 °С с выдержкой в течение 3 часов и температура второй стадии 1350-1360 °С с выдержкой в течение 1-3 часов.

Учитывая то, что разработанный материал предназначен для изготовления радиопрозрачных оболочек антенных обтекателей, важным фактором является стабильность диэлектрической проницаемости (ϵ) и невысокое значение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в интервале температур от комнатной до температуры эксплуатации. Поэтому в работе была подробно изучена зависимость диэлектрических свойств материала в интервале температур от 20 до 1200 °С. Изменение диэлектрической проницаемости в этом интервале не превысило 1 %. Тангенс угла диэлектрических потерь в интервале 20-1200 °С не превысил 0,01.

В результате исследований показана возможность получения беспористого стеклокерамического материала в магнийалюмосиликатной системе путем спекания и кристаллизации заготовок, полученных формованием зернистых структур из водных шликеров.



Рис. 1. Шаровые мельницы



Рис. 2. Отформованные образцы

Список литературы

1. Балкевич В.Л.. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1968 г, 256 с.
2. Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Матрунчик Ю.В., Дятлова Е.М., Паэмурд Е.С. Термостойкая композиционная керамика на основе кордиерита // Стекло и керамика. 2006. №12. С.15-18.
3. Андрианов Н.Т., Абдель-Гавад С.Р., Зенкова Н.В. Синтез и спекание кордиеритовых золь-гель порошков на основе различных солей магния // Стекло и керамика. 2006. №12. С.19-22.
4. Зобина Л.Д. Семченко Г.Д., Тарнопольская Р.А. и др. синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al_2O_3 – содержащих компонентов // Огнеупоры. 1997. №2. С. 24-27.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Федотова И.Г.

Научный руководитель: Сибиркин А.А.

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

E-mail: irina.goreva89@mail.ru

Ключевые слова: стекло, синтез, оптические свойства

Традиционным методом синтеза теллуридных стекол является сплавление

заданных количеств бинарных оксидов. Введение в систему тугоплавкого оксида лантана требует увеличения температуры и продолжительности гомогенизирующего плавления. Это приводит к снижению оптической прозрачности получающихся стекол из-за частичного восстановления атомов молибдена(VI) в более низкое состояние окисления. Целью работы является поиск альтернативного способа получения лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол, отличающегося от традиционного более низкой температурой гомогенизирующего плавления.

Одним из способов получения лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол является превращение в расплав соединений этих элементов, полученных при совместном осаждении из водного раствора. В этой работе использованы осадки, полученные действием аммиака на смесь водных растворов ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, гексагидрата нитрата лантана. В результате термического разложения этих осадков получают твердые вещества, расплав которых аналогичен по составу расплаву смеси бинарных оксидов. Следовательно, шихта, приготовленная осаждением, может быть использована для получения стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$.

Для получения шихты навески ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония и гексагидрата нитрата лантана растворяли в дистиллированной воде, смешивали их и в эту систему добавляли избыток раствора аммиака для достижения полноты превращения макрокомпонентов. Полученный таким образом осадок высушивали без отделения от исходного раствора и прокачивали при температуре 500 °С. Методом рентгенофазового анализа установлено, что шихта после прокачивания представляет собой смесь, содержащую бинарные (TeO_2 , MoO_3 , La_2O_3) и сложные (Te_2MoO_7 , $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, La_2TeO_6) оксиды.

Таблица 1. Граница пропускания и термические характеристики стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из шихты различной природы

Исходные соединения	Состав стекла, мол. доли %			λ_k , нм	T_g , °С	T_c , °С
	TeO_2	MoO_3	$\text{LaO}_{1.5}$			
TeO_2 MoO_3 La_2O_3	54	27	19	1425	404	572
	50	25	25	1333	-	-
	38	38	24	667	421	506
	42	42	16	1396	381	513
Шихта, осажденная из водного раствора.	76	19	5	538	345	500
	72	18	10	534	365	545
	68	17	15	520	387	574
	62	31	7	553	350	-
	58	29	13	-	377	569
	54	27	19	520	-	-
	46	46	8	632	347	602
	42	42	16	530	384	536
	31	62	7	1409	334	423
	29	58	13	-	360	534
27	54	19	636	387	526	

Температурный интервал от 600 до 800 °С оказался достаточным для гомогенизирующего плавления шихты, содержащей от 5 до 19 % мол. $\text{LaO}_{1.5}$. Он находится примерно на 200 °С ниже такового для шихты равного состава, приготовленной из бинарных оксидов.

Исследование оптических свойства полученных образцов стекол проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu. Найденные из спектров поглощения стекол

коротковолновые границы пропускания λ_k (таблица 1) смещаются в сторону больших длин волн по мере увеличения содержания триоксида молибдена в стекле.

Обработкой кривых ДСК, зарегистрированных синхронным термическим анализатором NETZSCH STA 409 PC LUXX при скорости нагрева 10 К/мин, найдены температуры стеклования T_g и кристаллизации T_c . Найдено, что температура стеклования образцов возрастает в среднем на 4.5 °С с увеличением молярной доли $\text{LaO}_{1.5}$ в стекле на 1 % (таблица 1).

$\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных из шихты различной природы

Таким образом, применение шихты, осажденной из водного раствора, позволяет снизить температуру гомогенизирующего плавления и получить лантансодержащие теллуритно-молибдатные стекла с более высокой прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра по сравнению со стеклами из бинарных оксидов.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ГЛИН ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Филоненко В.Г.

Научный руководитель: Алой А.С.
ОАО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина
194021, Санкт-Петербург, 2-ой Муринский пр., 28
E-mail: filon9@rambler.ru

Ключевые слова: керамика, радиоактивность, пульпы, глины

Гетерогенные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) в виде шламов, илов, суспензий и т.д. накопленные на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ), содержат кроме значительных количеств долгоживущих α -радионуклидов механические включения в виде просыпей, осадков и огарков.

Использование общепризнанных методов цементирования или остекловывания для данной категории отходов весьма проблематично, а иногда и невозможно из-за физико-химической несовместимости отходов и матрицы.

В Радиевом институте была разработана и успешно опробована технология включения гетерогенных отходов, таких как золы сжигания [1], гидрошламовые [2] и перлитовые пульпы [3], в керамику на основе природных глин.

Учитывая положительный опыт и перспективность данной технологии, работа по отработке процесса керамизации радиоактивных отходов (РАО) была включена в программу ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года».

ФГУГП «Гидроспецгеология» предоставила пробы глин отобранных с потенциальной площадки размещения пункта хранения РАО (ПХРО Хабаровского отделения «Дальневосточный территориальный округ» ФГУП «РосРАО»), а также глиняных карьеров вблизи самой площадки для изучения возможности их использования в качестве матрицы при отверждении гетерогенных РАО. В таблице 1 приведены место и глубина отбора глин.

Таблица 1 Место и глубина отбора глин

№ пробы	Место отбора	Интервал отбора, м	Наименование породы
1	Карьер в селе Виноградное	–	Глина
2	Карьер в селе Ракитное	–	Глина
3	Потенциальная площадка размещения ПХРО. Связка №1	Керн (1,5 – 1,8)	Глина
4	Потенциальная площадка размещения ПХРО. Связка №2	Керн (3,2 – 3,5)	Глина
5	Потенциальная площадка размещения ПХРО. Связка №3	Керн (5,5 – 5,8)	Глина
6	Потенциальная площадка размещения ПХРО. Связка №4	Керн (7,5 – 7,8)	Глина

Цель работы состояла в изучении физико-химических и минералогических характеристик образцов глин и выбор наиболее приемлемых для их использования в технологии керамизации на основании полученных данных.

Экспериментальная часть

Основными критериями отбора глин для их использования в технологии керамизации были их минералогический и химический состав, которые были изучены

методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, а также открытая пористость, кажущаяся плотность и химическая устойчивость образцов керамики.

Технология изготовления керамических образцов с модельными РАО включает следующие стадии: предварительное измельчение глин, дозирование отходов, изготовление формовочного теста, формование методом «холодного» полусухого прессования ($P=400 \text{ кг/см}^2$), сушка (100°C) и обжиг со скоростью нагрева 5°C/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 1ч ($\Delta T=1000 - 1150^\circ\text{C}$). На рисунке 1 представлена общая схема синтеза керамики с РАО.

В качестве модельных РАО для включения в керамическую матрицу использовали перлитовую пульпу, которая моделировала фильтроперлит используемый на атомных станциях и предприятиях ЯТЦ, для очистки вод первого контура АЭУ и гидрошламовую пульпу (ГШП), коагулянта, эффективно сорбирующего на своей поверхности вещества группы редких земель и α -активные элементы. Количество вводимых отходов варьировалось от 30 до 50 масс. %.

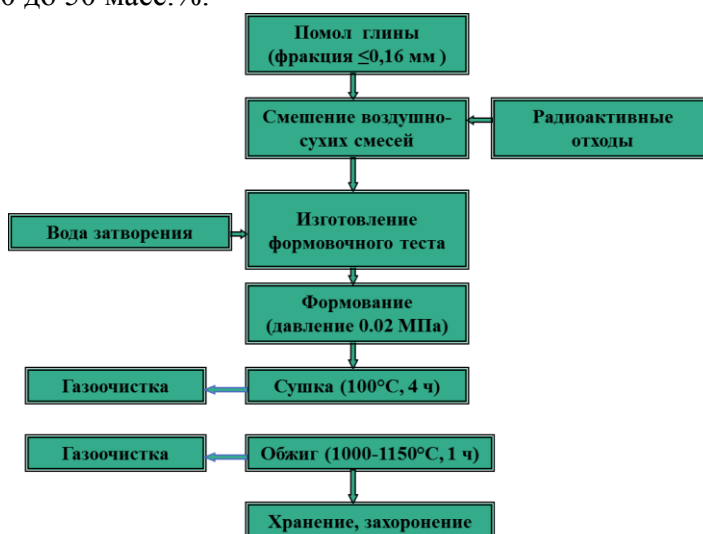


Рис. 1 Общая схема синтеза керамики с РАО.

Результаты

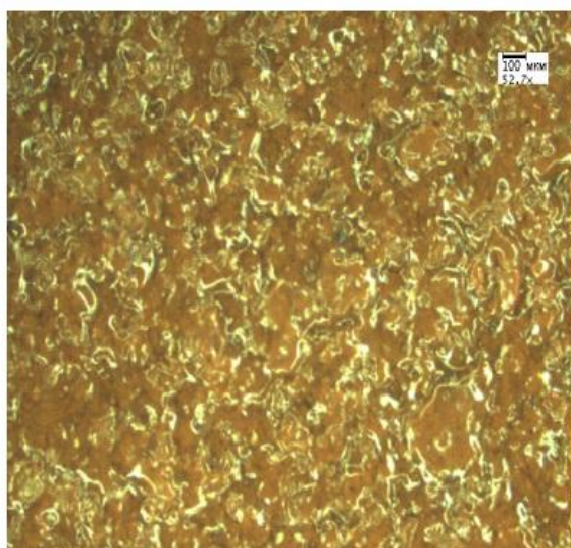
Анализ данных физико-химических свойств образцов керамики включающей модельные РАО показал, что для использования в технологии отверждения РАО в керамические матрицы наиболее перспективными являются глины №1, 2 и 5. Керамика обожжённая при температуре обжига 1150°C показала отличные характеристики. Открытая пористость образцов керамики с перлитом лежит в пределах $0,57 - 0,74\%$, кажущаяся плотность не менее $2,3 \text{ г/см}^3$ ($40 - 50$ масс. % перлита).

При керамизации ГШП открытая пористость керамики на основе глины №1 составила $3,1\%$, на основе глины №2 – $4,9\%$, на основе глины №5 – 15% . Кажущаяся плотность для образцов №1 и №2 составляет $3,1 \text{ г/см}^3$, а для №5 – $2,1 \text{ г/см}^3$.

Нормализованные скорости выщелачивания по натрию в образцах с перлитом составила $\approx 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$, а по урану и неодиму в образцах с ГШП $\approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$.

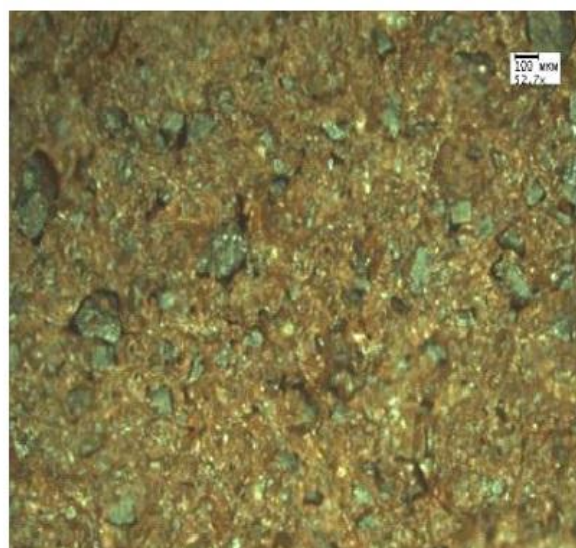
При отверждении отходов в керамику их компоненты или капсулируются, или взаимодействуют с матрицей, образуя химически устойчивые алюмосиликаты. На рисунке 2 приведены микрофотографии керамики на основе глины №2 с перлитом и ГШП.

Проведенные исследования по использованию керамики на основе глин в качестве матриц для гетерогенных РАО показали её перспективность для иммобилизации такого типа отходов.



Файл: 10M.bmp Дата: 10.03.2013 08:49:24 Оператор:
 Видеонасадка: XTO015 Объект:
 Комментарий:
 Яркость: 409,5 Контрастность: -3 Резкость: 0 Объектив: 2,5 Масштаб: x2
 Насыщенность: 0 Фон: 0 Инверсия: 1,00 Фильтр * RGB * Оттенок: 0

Керамика с перлитом (50 масс.%)



Файл: 10M.bmp Дата: 15.03.2013 13:19:29 Оператор:
 Видеонасадка: XTO015 Объект:
 Комментарий:
 Яркость: 409,5 Контрастность: -3 Резкость: 0 Объектив: 2,5 Масштаб: x2
 Насыщенность: 0 Фон: 0 Инверсия: 1,00 Фильтр * RGB * Оттенок: 0

Керамика с ГШП (50 масс.%)

Рис. 2 Микрофотографии керамики на основе глины №2 с перлитом и ГШП.

Список литературы

1. Вишневский А.С., Данилов А.А., Кожемяко Л.Н., Колычева Т.И. и др «Включение зольных остатков от сжигания РАО в керамические матрицы на основе глин». Журнал «Радиохимия», изд. «Наука», Лен. отд.; т. XXX, вып. 6, стр. 811 – 816.
2. Алой А.С., Вишневский А.С., Б. С. Кузнецов, Медведев Г.М., Скрипак И.Я., Ремизов М.Б. «Фиксация гидрошламовых пульп в керамике на основе глин» Журнал «Вопросы радиационной безопасности», ПО «Маяк», МинАЭ РФ, №2(14), 1999, стр.10-18
3. А. С. Алой, Б. С. Кузнецов, Ю. В. Кузнецов, Н. А. Раков. «Кондиционирование радиоактивных отходов путём включения в керамические матрицы на основе глин», «Атомная энергия» (том 78, вып. 5, май – 1995), стр. 305-311

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Харрасов Р.У.

Научный руководитель: Галипова Р.Р.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, РБ, г.Уфа, пр. Октября, 141

E-mail: xarrasov2010@yandex.ru

Ключевые слова: окисление, пероксид водорода, титаносиликаты, 4-трет-бутилфенол, 4-трет-бутилпирокатехин

Селективное окисление алкилфенолов водными растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов является перспективным способом получения практически важных продуктов - пирокатехины, гидрохиноны, хиноны.

Так, окислением 4-трет-бутилфенола (4-ТБФ) возможно получать 4-трет-бутилпирокатехин (4-ТБПК), который находит широкое применение в качестве ингибитора полимеризации диеновых углеводородов, стабилизаторов полимерных

материалов, антиоксидантов животных жиров, масел и восков. Традиционные способы получения диоксиалкилбензолов многостадийны, и, как следствие, энергоемкие, с низкой селективностью образования целевого продукта и с применением агрессивных реагентов. Поэтому поиск альтернативных способов синтеза диоксиалкилбензолов является актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты изучения каталитических превращений 4-третбутилфенола водными растворами H_2O_2 в присутствии титаносиликатных катализаторов. Катализаторы синтезированы по методике [1], основанной на использовании доступных смесей олигоэтоксисилоксанов и спиртовых растворов солей титана и представляют собой микро-мезопористые смешанные оксиды TiO_2-SiO_2 с удельной поверхностью от 350 до 800 m^2/g и суммарным объемом микро- и мезопор от 0,20 до 0,62 cm^3/g .

Исследование окислительных превращений 4-ТБФ под действием водных растворов пероксида водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов проводили в широком интервале параметров реакции: концентрации катализатора (2,5–30% от р.м.), субстрата (0,06–1,2 моль/л), окислителя (0,06–2,4 моль/л), температурах 35–75°C.

Основным продуктом окисления 4-ТБФ является 4-ТБПК; кроме того протекают побочные реакции окислительной конденсации с образованием олигомерных продуктов и замещения трет-бутильной группы с образованием гидрохинона и хинона.

Список литературы

1. Веклов В.А., Кутепов Б.И., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Дроздов В.А. Пат. 2422361 РФ. 2009.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА РТ/С В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ АМИНИРОВАНИИ ДОДЕКАНОЛА

Холкина Е.А.

Научный руководитель: Мальцева Н.В.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, пр. Московский, д. 26

E-mail: Kessy15@mail.ru

Ключевые слова: додеканол, аминирование, катализаторы

Амины – важный класс веществ, используются как промежуточные соединения в различных областях. В зависимости от числа органических групп (R), связанных с атомом азота, различают: первичные амины – RNH_2 ; вторичные амины – R_2NH или $R'R''NH$ (R могут быть различными); третичные – R_3N или $R'R''R'''N$. Вторичные амины широко применяют как интермедиаты для растворителей, сельскохозяйственные и водообрабатывающие химикаты, ПАВ. Первичные амины используются как промышленные растворители и ПАВ, третичные – в подкормках животных, катионных крахмалах, ионообменных смолах [1].

При восстановительном аминировании R-группа из спирта образует с аммиаком амин через промежуточное соединение имин (рисунок 1).

Работа выполнена в AboAcademi (Турку) на лабораторной установке с реактором-автоклавом.



Рисунок 1 – Схема восстановительного аминирования на примере лаурилового спирта [1]

Проводилось восстановительное аминирование додеканола (при $n(\text{NH}_3)/n(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O})=40$) с деканом в качестве растворителя при 4 бар аммиака, использовании восстановленного водородом катализатора Pt/C, варьировании температуры (150, 200 и 250°C) и продолжительности (до 5 часов) процесса.

На рисунке 2 приведены результаты аминирования додеканола при 250°C.

• В эксперименте «А» при длительности 5 ч и давлении H_2 1 бар установлен переходный момент – 120 минут, после которого концентрация целевого компонента (вторичного амина) снижается (рисунок 2 а).

• В эксперименте «Б» на сто двадцатой минуте была изменена реакционная среда: реактор освобожден от аммиака (основной реагент в реакции аминирования) и заполнен водородом (10 бар) с целью смещения процесса в сторону образования амина (рисунок 2 б).

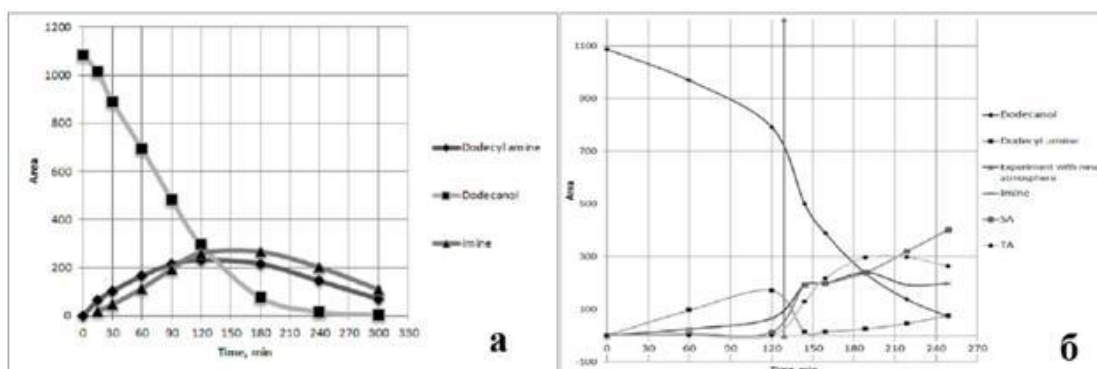


Рисунок 2 – Зависимость площади пиков на хроматограмме от времени проведения процесса в «А»- (а) и «Б»- (б) экспериментах

Полученные результаты показали, что путем смены состава реакционной среды можно повысить конверсию додеканола с 28 % (рисунок 2, 120 минут) до 94 % (рисунок 3, 250 минут) и увеличить выход целевых продуктов – вторичного (SA) и третичного (ТА) аминов, площадь пиков которых на хроматограмме значительна. Однако количество имина при этом также велико и в дальнейших исследованиях необходимо установить условия его снижения.

Список литературы

1. Hayes K. S.: Industrial processes for manufacturing amines. – Air Product and Chemicals Inc., 7201 Hamilton Blvd., Allentown, PA 18195 USA.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ОКТАКАЛЬЦИЯ ФОСФАТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Цыганова А.А.

Научный руководитель: Голованова О.А.

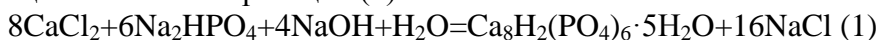
ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»

E-mail: anuta.tzyganova@mail.ru

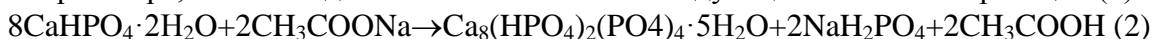
Ключевые слова: октакальций фосфат, синтез, растворение, термическая обработка

В настоящее время актуальными являются вопросы исследования биоминерализации для создания биосовместимых материалов. Особый интерес как за рубежом [1], так и в нашей стране вызывают предшественники (прекурсоры) биологических апатитов фосфатов кальция. Прекурсоры участвуют в ранней стадии минерализации, т.е. являются центрами кристаллизации в кости и зубной эмали с последующим формированием осажденного гидроксилapatита (ГА) и далее в ГА с высокой степенью кристалличности. Одним из наиболее перспективных остеопластических материалов для заполнения костных дефектов является октакальций фосфат (ОКФ) [2]. На основании анализа литературы [3,4] было выбрано два способа синтеза ОКФ:

1. Путем осаждения из водного раствора при температуре 313 К. Осадок получали путем сливания растворов хлорида кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и двузамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), с предварительно корректируемыми значениями pH (6,0-7,0). Сливание растворов проводилось при охлаждении ($T=0-5^\circ\text{C}$), для обеспечения наиболее выгодных термодинамических условий. В основе данного способа лежит следующая химическая реакция (1):



2. Путем гидролиза двухводного гидрофосфата кальция (брушита) в ацетатном буферном растворе, в основе данного способа лежит следующая химическая реакция (2):



Для установления состава и соотношения компонентов в синтезированном соединении были использованы методики: определения ионов кальция с помощью ионоселективного электрода, определения фосфат-ионов по молибденовой сини [ГОСТ 18309–72.]. Для изучения биоактивности ОКФ проведено его растворение в средах: соляная кислота pH=1; ацетатный буферный раствор pH=5,5; раствор хлорида натрия 0,9% pH=7,5. Изучена термическая устойчивость ОКФ в диапазоне температур ($T=200-800^\circ\text{C}$).

Методом оптической микроскопии установлено, что в обоих случаях, полученные частицы порошка ОКФ имеют характерную для данного фосфата морфологию «розеток», состоящих из пластинчатых кристаллов (рис. 1, 2). Наиболее близкие значения показателя Ca/P имеют образцы полученные при pH=6,5, свойства этих образцов были изучены более подробно.

При изучении зависимости концентрации ионов кальция от времени растворения в соляной кислоте было замечено быстрое увеличение концентрации ионов кальция, при этом твердая фаза ОКФ полностью переходила в раствор. А при растворении в растворе NaCl 0,9 % было отмечено, что концентрация ионов кальция увеличивается незначительно, при этом осадок практически не растворяется.

При прокаливании образцов было установлено, что наибольшее уменьшение массы образцов соответствует диапазону температур 25-400°C, что связано с удалением адсорбционной и кристаллизационной воды и легколетучих примесей. В интервале температур 600-800°C происходит дальнейшее удаление карбонат-ионов из структуры ОКФ, а так же изменение самой структуры исследуемого образца.

Таким образом, в ходе работы, был синтезирован ОКФ двумя методами.

Определены наиболее оптимальные условия синтеза. Исследована термическая устойчивость и биоактивность ОКФ в слабощелочных, кислых, и слабокислых средах. Показано, что большая биоактивность ОКФ проявляется в кислых средах.

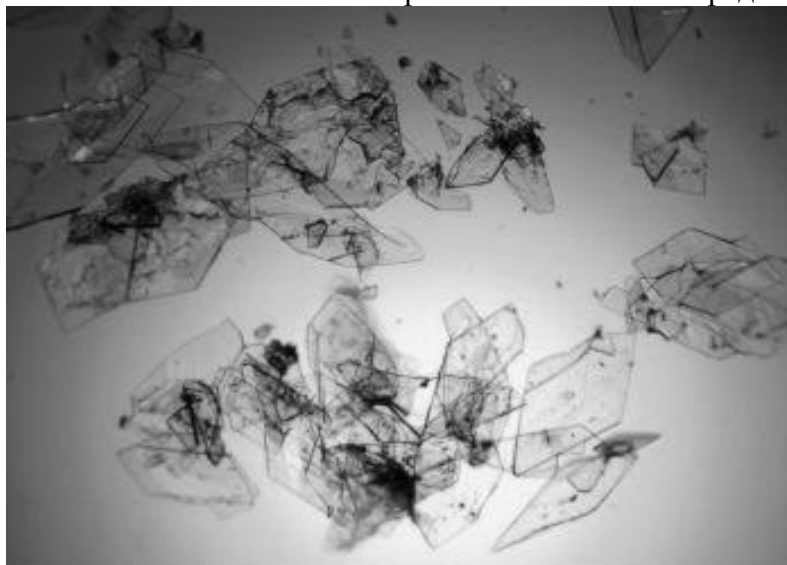


Рис. 1. Вид частиц ОКФ, синтезированных осаждением из растворов синтезированных гидролизом рН=6,5 $\tau=72$ ч, ув. $\times 120$ брушита рН= 6,5 $\tau=72$ ч.ув. $\times 120$.

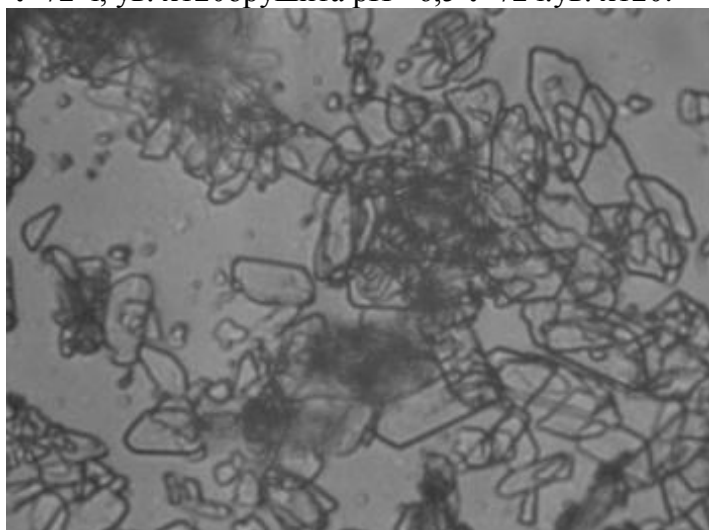


Рис. 2. Вид частиц ОКФ, осаждением из растворов синтезированных гидролизом рН=6,5 $\tau=72$ ч, ув. $\times 120$ брушита рН= 6,5 $\tau=72$ ч.ув. $\times 120$.

Список литературы:

1. Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T. et al. Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite. *Biomaterials* 2006; 17: 2671—2678.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Остеоиндуктивные керамические материалы для восстановления костных тканей: октакальциевый фосфат (обзор). *Материаловедение* 2009; 10: 34—41
3. Tung M.S., Tomazic B., Brown W.E. The effects of magnesium and fluoride on the hydrolysis of octacalcium phosphate // *Arch. Oral Biol.* — 1992. — Vol.37. — P.585–591
4. Monma H. Preparation of octacalcium phosphate by the hydrolysis of -tricalcium phosphate // *J.Mater. Sci.* — 1980. — Vol.15. — №10. — P.2428-2434

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ФУЛЛЕРОИДНОГО ТИПА

Чебакина В.К.

Научный руководитель: Артамонова О.В.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

E-mail: chebakina.victoria@yandex.ru

Ключевые слова: микроструктура, цементный камень

Как показывают многочисленные исследования, введенные в бетонную смесь в микродозах нанотрубки на основе углеродных частиц, осуществляют армирование цементного камня, превращая его в композиционный материал за счет направленного регулирования кристаллизационного процесса. Нанотрубки (НТ) ведут себя в цементном растворе как «зародыши» кристаллов, но поскольку они имеют не точечную, а протяженную форму, кристаллы образуются вытянутые. Разрастаясь, кристаллы переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень [1].

Целью данной работы было исследование микроструктуры, кинетики гидратации и набора прочности цементного камня модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) фуллероидного типа.

Модифицированную цементную систему получали из портландцемента ПЩ 500 Д0 и добавки УНТ (MWCNT диаметром 5 – 35 нм и длиной 10 – 15 нм, Nanosyl – 7000), которую добавляли в воду затворения, путем тщательного перемешивания и обработкой УЗ; водоцементное соотношение составляло 0,33. Расчет массовых долей компонентов системы проводили на 1,5 кг цемента.

Для исследования качественного и количественного состава, а также структуры полученных композиций в работе использовались: рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ARLX'TRA, CuK_α -излучение $\lambda_{\text{Cu}} = 1,541788 \text{ \AA}$); сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (сканирующий зондовый микроскоп Solver 47-PRO), физико-механические испытания на прочность (Пресс ПСУ-125 ЗИМ (Армавир) проводили через 1, 3, 7, 14, 28 сут. твердения, размер формованных образцов составлял $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$).

Согласно данным рентгенофазового анализа для модифицированной цементной системы характерна ускоренная гидратация (рис. 1а). При этом максимальная степень гидратации достигается уже через 7 суток. Повышение содержания гидросиликатных фаз происходит на всем протяжении процесса схватывания. В возрасте 7 сут. наблюдается максимальное количество фаз $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и минимальное количество фаз $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, при этом доминирующей фазой является низкоосновный гидросиликат кальция $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1б).

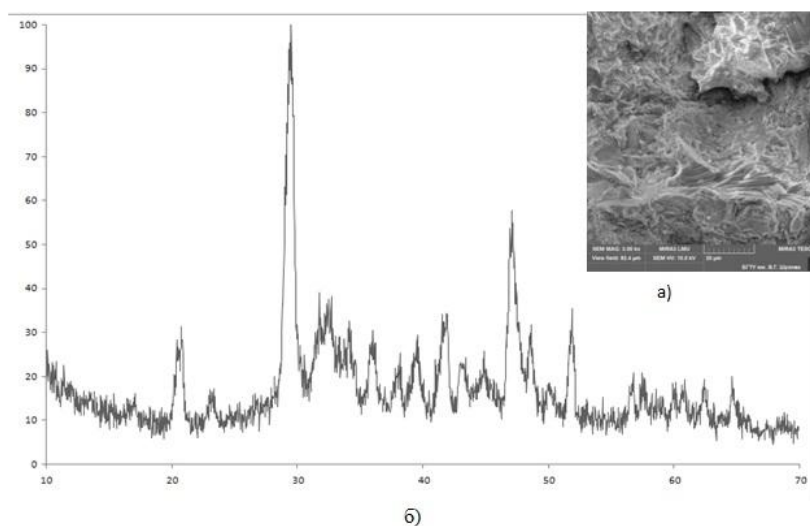


Рис. 1. Данные исследования цементной системы, модифицированной углеродными нанотрубками фуллероидного типа (время твердения 28 суток) а) микрофотография цементного камня (SEM); б) рентгенограмма цементного камня.

Микроструктура минеральной вяжущей матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками, включает гидросиликаты кальция разной основности, которые создают на поверхности твердой фазы структурированную цементную матрицу повышенной плотности. Морфология кристаллогидратов отличается формой кристаллов, от немодифицированной системы, а также наблюдается увеличенная площадью контактов между кристаллами, отсутствие пор в структуре матрицы. При этом гидросиликаты кальция повышенной плотности формируют пространственный каркас, обеспечивающий создание цементного композита с улучшенными физико-механическими свойствами.

Анализ прочности цементного бетона, модифицированного УНТ, подтвердил возможность существенного увеличения механической прочности цементного камня. Таблица Результаты кинетики набора прочности цементного камня без добавок и модифицированного УНТ (В/Ц = 0,33)

Тип системы	Предел прочности при сжатии, МПа				
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
Цемент – вода	22,53	42,4	43,05	65,07	77,3
Цемент – добавка УНТ	10,79	47,3	48,88	66	80

В данной работе установлено, что наноразмерные трубки фуллероидного типа структурируют сетку жидкой фазы – воду и OH^- группы. Создаются условия пересыщения ионами H^+ , которые протонируют зерна вяжущего, ускоряя его растворение. Процессы гидратации при этом ускоряются. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию цементной матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки из гидросиликатов кальция по поверхности твердых фаз, включая частицы цемента и заполнителя, обеспечивающей лучшее сцепление с их поверхностью. При этом отмечается самозалечивание трещин за счет стимуляции роста новообразований в дефектах цементной матрицы. Увеличение контактных взаимодействий структурированных граничных слоев приводит к формированию пространственных каркасных ячеек в структуре модифицированной цементной матрицы, что вызывает резкое упрочнение ее структуры за счет образования пространственной упаковки.

Таким образом, введение дисперсий углеродных нанотрубок в цементные системы позволяет улучшать микроструктуру цементной матрицы за счет уплотнения гидросиликатов кальция, при этом повышается прочность модифицированных цементных систем.

Выражаем благодарность научному руководителю – к.х.н., доценту кафедры химии Воронежского ГАСУ О.В. Артамоновой за помощь в выполнении представленных исследований.

Список литературы

1. Пухаренко, Ю.В. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем / Ю.В. Пухаренко, И.У. Аубакирова, В.А. Никитин В.Д., В.Д. Староверов // Международный конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. – Воронеж, 2008. – Т.1. Кн. 2. – С. 424–429.

СИНТЕЗ СУКЦИНАТА ЦИНКА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

Атепалихина Е. О.

Научный руководитель: Тюрнина Н.Г.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: katerinka-knopka@mail.ru

Ключевые слова: сукцинат цинка, триэтаноламин, биологически активные комплексы

Двух- и трехкомпонентные комплексы триэтанолamina (ТЭА) с солями органических кислот, например, органилгетероуксусной кислоты [1], обладают адаптогенными и противоопухолевыми свойствами, защищающие организм при кардиогенном шоке, токсическом стрессе, отравлении алкоголем, тяжелыми металлами, воздействии облучения.

Большие возможности для повышения потенциала биологических свойств этих комплексов открывает введение в их состав микроэлементов Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni и других, так называемых «металлов жизни». Среди последних важнейшее значение для всех живых организмов имеет элемент цинк. Он входит в состав почти 300 ферментов и гормонов, активно влияет на структурирование более 200 белков. При дефиците цинка в организме человека и животных происходит задержка роста и развития, снижение иммунитета, нарушение репродуктивной функции, костеобразования, развиваются кожные заболевания.

Использование в качестве органической кислоты – янтарной, также увеличивает биологические свойства комплексов. Янтарная кислота стимулирует процесс поступления кислорода в клетки, облегчает стресс, восстанавливает энергообмен, нормализует процесс производства новых клеток, обладает общеукрепляющими и восстанавливающими свойствами.

Имеются сообщения о широком спектре лечебно-профилактического действия солей янтарной кислоты d-металлов, тем не менее, их биологическая активность недостаточно изучена [2]. Сочетание в одной молекуле d-металла – необходимого микроэлемента, и кислотного остатка биологически активной янтарной кислоты является важной предпосылкой, позволяющей использовать такие соли для восполнения рациона, связанного с недостатком минеральных веществ и витаминов. В последние годы соли янтарной кислоты щелочных и щелочно-земельных металлов начали интенсивно применяться в медицине в качестве лекарственных средств: антидиабетических, активирующих процессы обмена веществ и работоспособность человека (актопротекторов), противоопухолевых, противовирусных, антиаллергических и т.д. Известно применение их и в ветеринарии в качестве кормовых добавок в птицеводстве, свиноводстве и т.д. Этот факт объясняется в первую очередь доступностью получения

данных соединений, однако, по методам синтеза солей янтарной кислоты d-металлов (сукцинатов d-металлов) в литературе имеются лишь отрывочные сведения, не имеющие общего. Отсутствуют данные по синтезу сукцинатов d-металлов высокой степени чистоты. Недостаточно изучены физико-химические свойства, растворимость сукцинатов d-металлов и их фармакотоксикологические свойства.

Целью данной работы является получение биологически активных комплексов янтарной кислоты с триэтаноламином биогенным металлам (Zn), которые могут быть использованы для получения биоактивных композиционных материалов. Данные композиты могут быть использованы при создании косметических средств, лекарственных препаратов, средств личной гигиены, очищающих агентов, биоцидных агентов, функциональной пищи и пищевых добавок.

Сукцинат цинка был синтезирован согласно методике, описанной в работе [3]. В качестве исходных реагентов использовали нитрат цинка ($Zn(NO_3)_2$) и янтарную кислоту ($HOOC-CH_2-CH_2-COOH$) В 300 мл дистиллированной воды растворяли 49,005 г нитрата цинка и 19,47 г янтарной кислоты (в соотношении 1:1) до полного растворения при pH равном 3.5 (величину pH регулировали на протяжении всей реакции) и температуре 55 °C при тщательном перемешивании на электромагнитной плитке. Через 30 мин выпадал осадок белого цвета. Горячую реакцию смесь отфильтровали. Осадок высушивали. Полученный продукт анализировали с помощью РФА и ИК-спектроскопии.

Для получения нового биологически активного комплекса янтарной кислоты с триэтаноламином биогенным металлам (Zn) проводили реакцию триэтанолamina с сукцинатом цинка в спиртовом растворе (метанол):



В 30 мл метанола нагревали до кипения с обратным холодильником 4 часа 1,94 г сукцината цинка и 0,62 г ТЭА. Горячий раствор отфильтровали, растворитель отгоняли в вакууме. Полученный осадок многократно промывали сухим эфиром и высушивали. Полученный продукт анализировали с помощью РФА и ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. С. Н. Адамович, Г. А. Кузнецова, А. Н. Мирскова, Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков. Синтез комплексов триэтанолamina с солями цинка органилгетероуксусных кислот – перспективных биологически активных соединений. Журнал общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 11
2. Гильметдинов Б.М. Соли янтарной кислоты - биологически активные добавки. 2000, с. 95-96
3. J. Pan, G. Zhang, Y. Zheng, J. Lin, W. Xu. Journal of Crystal Growth 308. 2007, p.89-92

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ИНГИБИТОРОВ

Чиркунов А.А.

Научный руководитель: Филиппов И.А.

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31,

E-mail: chirkunov@inbox.ru

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы, пассивация

При обработке металлов в водных растворах органических соединений на их поверхности могут формироваться тончайшие адсорбционные (или хемосорбционные) пленки, способные защищать металл от коррозионного воздействия окружающей среды. Поверхность металла, в этом случае, находится в устойчивом пассивном состоянии.

Пассивация может быть обусловлена формированием на поверхности металла пленки оксидов или других труднорастворимых соединений (гидроксидов, солей, комплексов), а также адсорбцией ингибиторов коррозии. В большинстве случаев ингибиторы не препятствуют, или даже способствуют (ингибиторы окислительного типа) росту и стабилизации оксидной пленки, залечивая ее дефекты и создавая дополнительное покрытие поверхности. Адсорбционная пассивация может не сопровождаться образованием поверхностного оксида, вследствие чего ее иногда называют безоксидной пассивацией.

Это направление интенсивно развивается, поскольку позволяет повысить эффективность применения ингибиторов коррозии, а также снизить воздействие на окружающую среду за счет применения нетоксичных соединений и снижения их концентраций в защитных составах.

Основная трудность при реализации такого способа защиты связана с тем, что покрытия должны обладать высокой защитной способностью при малой толщине. Одним из способов повышения эффективности защиты является разработка ингибиторных смесей, в которых компоненты усиливают действие друг друга. Для этой цели могут быть использованы ингибиторы различных классов: адсорбционные, в первую очередь карбоксилаты и некоторые эфиры фосфорной кислоты, способные не только прочно адсорбироваться на поверхности металлов, но и гидрофобизировать ее; ингибиторы комплексообразующего типа, например, гетероциклические соединения и фосфонаты, формирующие защитные слои, состоящие из труднорастворимых комплексов.

Существенную роль при этом играют условия формирования пассивирующих пленок (потенциал металла, температура, концентрация раствора, последовательность обработки поверхности различными соединениями). Варьируя состав раствора ингибитора и условия нанесения можно изменять структуру защитного покрытия, добиться увеличения адсорбции компонентов и, как следствие, повышения защиты.

Нами исследованы защитные свойства пленок, получаемых в растворах ингибиторов на основе различных классов органических соединений (фосфорсодержащие, гетероциклические, карбоксилатные ингибиторы) при совместной или послойной адсорбции компонентов. Проведено сравнение результатов ускоренных испытаний защитной способности получаемых пассивирующих покрытий электрохимическими и коррозионными методами. В электрохимических испытаниях для оценки эффективности защиты стали использовали величины разницы потенциалов питтингообразования, определяемых из поляризационных кривых в боратном буферном растворе, содержащем NaCl. Коррозионные испытания проводили в камере влажности, методом капельной пробы (критерием эффективности защиты служило время до появления первых признаков коррозии на образцах), а также в натуральных условиях. Полученные результаты продемонстрировали высокую противокоррозионную эффективность тонких пленок ингибиторов, формируемых из водных растворов. Такой метод пассивации имеет преимущества с экологической и экономической точек зрения, поскольку позволяет использовать водные растворы с невысокой концентрацией нетоксичных и вполне доступных экономически ингибиторов коррозии.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Sr_{3-x}Ba_xBi_2B_4O_{12}$: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Шаблинский А.П.

Научный руководитель: Бубнова Р.С.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Ключевые слова: бораты, кристаллическая структура, изоморфные замещения

Обнаружен новый ряд твердых растворов $Sr_{3-x}Ba_xBi_2B_4O_{12}$ при замещении Sr–Ba, относящийся к известному люминесцентному семейству $A_3Re_2(BO_3)_4$, где $A = Ca, Sr, Ba$ и $Re = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$ [1] и недавно Bi [2]. Образцы получены методом твердофазного синтеза при температуре 600 °С в течение 33 ч. Закономерно возрастают параметры кристаллической решетки при замещении Sr на Ba в первом приближении линейно. Монокристалл состава $x = 0.5$ получен медленным охлаждением расплава.

В ряду этих новых твердых растворов расшифрована кристаллическая структура $x = 0.5$ ($Pnma$, $a = 7.765(1)$, $b = 16.836(2)$, $c = 8.832(1)$, $Z = 4$) до $R = 6\%$. Рентгеноструктурный анализ монокристалла выполнен на дифрактометре Bruker Apex Smart II. Уточнение выполнено в программе Jana 2006.

Структура состоит из изолированных треугольников BO_3 , связанных между собой через катионные полиэдры трех позиций $M1$, $M2$ и $M3$. Позиции $M1$ и $M3$ расщеплены на Bi и Sr подпозиции. Позиция $M3$ полностью заселена Ba. Полиэдры позиций $M1$ и $M3$ представлены ассиметричными семивершинниками, что свидетельствует о наличии у Bi^{3+} неподеленной электронной пары. Для позиции $M2$ выделен более характерный для Ba изометричный восьмивершинный полиэдр.

Необходимо отметить больший объем структуры, чем тот который следовало ожидать, если бы вместо атома Bi у нас был редкоземельный элемент. Мы связываем это с неподеленной электронной парой Bi^{3+} которая увеличивает объем структуры. В структуре есть три независимых атома кислорода формирующих изолированные борокислородные треугольники BO_3 . Так как треугольники окружены позициями тяжелых атомов, которые разупорядочены, то они тоже, должны быть разориентированы статистически. Но так как позиции кислорода не были расщеплены, то положение треугольников осталось закрепленным элементами симметрии.

Сопоставляя структуру твердого раствора $Sr_{1.5}Ba_{1.5}Bi_2B_4O_{12}$ с конечным членом ряда $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ следует сказать о том, что структура твердого раствора является более упорядоченной. В структуре $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ все катионные позиции были расщеплены на Bi и Ba подпозиции. Структуры кристаллизуются в одном структурном типе, что позволяет предполагать, что область несмесимости твердых растворов должна располагаться ближе к стронцевому конечному члену ряда.

Список литературы

1. Volkov S. N., Bubnova R. S., Filatov S. K. and Krivovichev S. V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ // Z. Kristallogr. 2013. Vol. 228. P. 436-443.

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ, НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

Шаповалова Т.С.

Научный руководитель: Колобкова Е.В.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 26

E-mail: taniasha@list.ru

Ключевые слова: наноструктура, волоконно-оптический элемент, размер единичного элемента, длина волны, разрешающая способность

Основным элементом классической волоконной оптики (или волоконной оптики первого поколения) является одножильный световод – световедущая жила с высоким показателем преломления, окруженная светоизолирующей оболочкой с низким показателем преломления, причем диаметр световедущей жилы в несколько раз превышает длину волны проходящего света. Его используют при изготовлении гибких и жестких одномодовых и многомодовых световодов и преобразователей, спеченных волоконно-оптических пластин (ВОП), волоконно-оптических инверторов (поворотников), фоконов.

До последнего времени изготовление жестких волоконных структур основывалась на регулярных структурах: путем вытяжки световодов по технологии штабик-трубка. Несмотря на огромное количество разработок по технологии изготовления волоконно-оптических элементов (ВОЭ), постоянно ведутся работы по упрощению процесса производства.[1-4]

Последнее десятилетие разрабатывается новый подход к созданию оптических элементов, который основан на методе многократных перетяжек неупорядоченных структур до размеров единичного элемента структуры существенно меньше длины волны (100 – 200 нм). По новой технологии получены наноструктурированные градиентные микролинзы и линзы большого диаметра, представлены основные характеристики микролинз.[5-9]

Однако в этих работах не приводится данных по оптическим свойствам материалов в отдельных слоях градиентного композита.

В работе исследовались особенности формирования и оптических свойств волоконно-оптических элементов на основе неупорядоченных наноструктурированных стеклообразных композиционных материалов. На основании анализа структуры с привлечением данных электронной микроскопии обнаружено, что размеры структурного светонесущего составляют 100-200 нм. Разработана новая технология изготовления волоконно-оптических элементов на основе неупорядоченных наноструктурированных стеклообразных композиционных материалов, с размером единичного структурного элемента меньше длины волны (100-200 нм).

Полученный по данной технологии композит передает изображение подобно волоконно-оптической пластине или жесткому волоконно-оптическому жгуту.

Образцы не дают искажения изображения прямой линии и Разрешающая способность образцов в виде пластин толщиной 5 мм, измеренная с помощью штриховой миры, составляет более 50 линий/мм. [10]

Список литературы:

1. Вейнберг В. Б., Саттаров Д. К., Оптика световодов., изд-во «Машиностроение», Ленинград, 1969.
2. Саттаров Д. К., Волоконная оптика., изд-во «Машиностроение», Ленинград, 1973.
3. Полухин В.Н., Ефремов С.К., Иванов В.Н., Способ изготовления волоконно-оптических элементов и микрочанальных структур – Патент RU 2235072, 2001.

4. S. Heyvaert, H. Ottevaere, I. Kujawa, R. Buczynski, and H. Thienpont/ Stack-and-draw technique creates ultrasmall-diameter endoscopes/Optical fiber manufacturing, 29-33 (2013).
5. Y. Huang and S.-T. Ho, "Superhigh numerical aperture ($NA > 1.5$) micro gradient-index lens based on a dualmaterial approach," Opt. Lett. **30**(11), 1291–1293 (2005).
6. F. Hudelist, R. Buczynski, A. J. Waddie, and M. R. Taghizadeh, "Design and fabrication of nano-structured gradient index microlenses," Opt. Express **17**(5), 3255–3263 (2009).
7. F. Hudelist, J. M. Nowosielski, R. Buczynski, A. J. Waddie, and M. R. Taghizadeh, "Nanostructured elliptical gradient-index microlenses," Opt. Lett. **35**(2), 130–132 (2010).
8. J. M. Nowosielski, R. Buczynski, F. Hudelist, A. J. Waddie, and M. R. Taghizadeh, "Nanostructured GRINmicrolenses for Gaussian beam focusing," Opt. Commun. **283**(9), 1938–1944 (2010).
9. J. Nowosielski, R. Buczynski, A. J. Waddie, A. Filipkowski, D. Pysz, A. McCarthy, R. Stepień, and M. R. Taghizadeh, "Large diameter nanostructured gradient index lens." Opt. Express **20**(11), 11767–11777 (2012).
10. ГОСТ 15114-78 – Системы телескопические для оптических приборов. Визуальный метод определения предела разрешения

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ

Шведова М.А.

Научный руководитель: Артамонова О.В.

Воронежский ГАСУ, Россия, 394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

E-mail: marishwedowa@mail.ru

Ключевые слова: нанодисперсная добавка, модификатор, микроструктура, цементный камень

Комплексные добавки на основе наноразмерного кремнезема и суперпластификатора (СП) являются наиболее эффективными и перспективными модификаторами свойств цементных композитов. Цель данного исследования состояла в изучении влияния комплексной нанодобавки на микроструктуру и прочностные свойства цементного камня.

На первом этапе синтезировали комплексные нанодобавки с содержанием SiO_2 0,01 % из различных прекурсоров. Добавку получали методом обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной или уксусной кислотой. При постоянном перемешивании коллоидные агрегаты SiO_2 стабилизировали раствором СП Sika[®] ViscoCrete[®] 20HE, содержание которого составляло 0,2 % массы цемента. Затем полученный золь оставляли созревать в течение 7 сут в термостате при 25 °С (более подробно методика изложена в работе [1]). Исследования показали, что растворы комплексных добавок всех составов устойчивы в течение 7 сут. Все добавки являются рентгеноаморфными и состоят из коллоидных агрегатов сферической формы, их размер составляет 10 – 20 нм.

На втором этапе изучали микроструктуру, кинетику гидратации и прочность модифицированного цементного камня в сравнении с эталонной цементной системой без добавок. Модифицированную цементную систему получали из портландцемента ПЦ 500 Д0 и комплексной добавки, которая содержала воду затворения, путем тщательного перемешивания; водоцементное соотношение составляло 0,33.

Кинетику гидратации и фазовый состав модифицированного цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом (дифрактометр ARL X'TRA, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,541788 \text{ \AA}$). Степень гидратации модифицированных систем

рассчитывали по содержанию $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммами образца из цементного клинкера:

$$\text{СГ}(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right)100\%$$

Для оценки морфологии структуры цементного камня использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver 47-PRO. Предел прочности при сжатии цементного камня определяли через 1, 3, 7, 14, 28 сут. твердения (Пресс ПСУ-125 ЗИМ (Армавир), размер образцов $4\times4\times16$ см).

Таблица Результаты кинетики набора прочности цементного камня без добавок и модифицированного комплексной добавкой НРЧ – СП – В (В/Ц = 0,33)

№	Прекурсоры системы, суперпластификатор	Предел прочности при сжатии, МПа				
		1 сутки	3 сутки	7 сутки	14 сутки	28 сутки
1	H_2O	14,2	27,6	50,0	46,2	62,0
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl Sika® ViscoCrete® 20HE	62,28	77,61	68,39	83	91,0
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH Sika® ViscoCrete® 20HE	51,7	54,84	59,76	83,13	87,7

Согласно данным рентгенофазового анализа, для всех модифицированных цементных систем характерна ускоренная гидратация. Максимальная степень гидратации достигается уже через 3 сут, т.е. по сравнению с немодифицированной системой процесс гидратации ускоряется в 7 раз. Повышение содержания гидросиликатных фаз происходит на всем протяжении процесса схватывания (рис. 1б). В возрасте 3 сут. наблюдается максимальное количество фаз $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и минимальное количество фаз $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

При гидратации в микроструктуре цементного камня без добавок образуются твердые фазы портландита, гидросиликатов и этtringита. В целом такая структура разнородна. При гидратации цементного камня с комплексной наноразмерной добавкой образуется кристаллическая структура, с гексагональными пластинчатыми кристаллами примерно равного размера (рис. 1 а). Так же в структуре встречаются крупные армирующие кристаллы этtringита, которые могут способствовать повышению прочности и трещиностойкости.

При изучении кинетики набора прочности (таблица) выявлены следующие закономерности: в системе без добавок наблюдается индукционный период, затем небольшое нарастание прочности; в системе с комплексной добавкой набор прочности идет более интенсивно. Для системы 2 в возрасте 28 суток прочность выше на 30 % по сравнению с эталонной системой. Через 7 суток в обеих системах наблюдается небольшой сброс прочности, что может быть связано с вторичной гидратацией C_3A и C_4AF с гипсом, с образованием кристаллов этtringита.

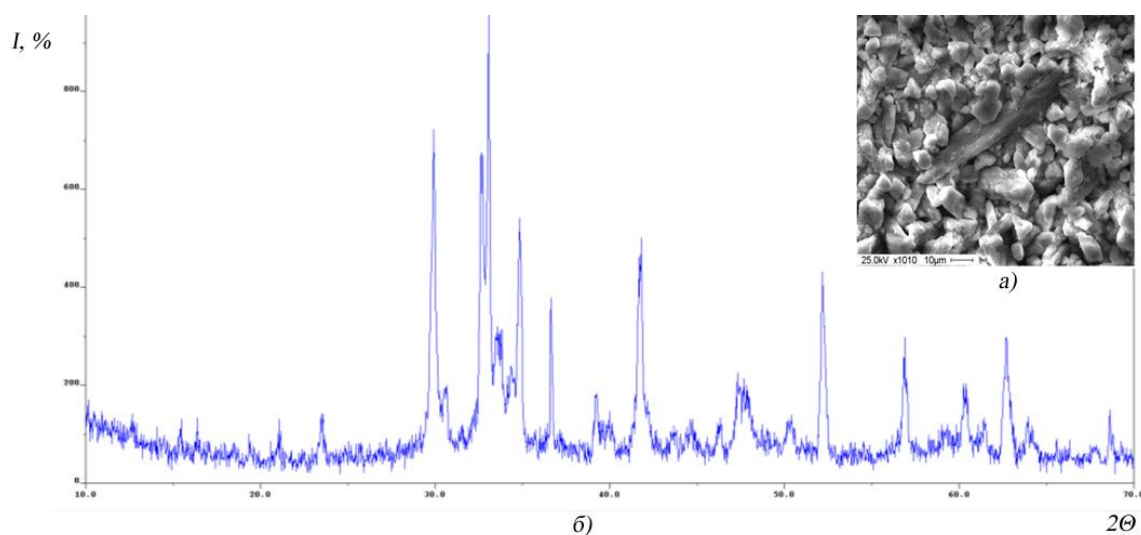


Рис. 1. Данные исследования цементной системы, модифицированной комплексной добавкой SiO_2 – СП Sika[®] ViscCreate[®] 20 HE (ω НРЧ=0,01%, время твердения 28 суток) а) микрофотография цементного камня (SEM); б) рентгенограмма цементного камня.

Таким образом, введение в цементную систему комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 с очень высокой удельной поверхностной энергией обеспечивает иную кинетику процесса гидратации и набора прочности цементного камня. Это может объясняться следующими механизмами структурообразования: заполнением ультрадисперсными зёрнами пространства микропор, тем самым повышается плотность и прочность системы; появлением дополнительных активных центров кристаллизации; непосредственным участием в химических реакциях наночастиц SiO_2 с образованием новой фазы, обеспечивающей формирование кристаллических сростков низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением $C/S \leq 1,0$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция.

Выражаю благодарность научному руководителю – к.х.н., доценту кафедры химии Воронежского ГАСУ О.В. Артамоновой за помощь в выполнении данных исследований.

Список литературы:

1. О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, И.В. Останкова, М.А. Шведова. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. №2. С. 152 – 162.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИН

Шибяев А.А.

Научный руководитель: Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет

630073, Новосибирск, пр-т К. Маркса д. 20

E-mail: shibaev_aleksandr@inbox.ru

Ключевые слова: наночастицы, графитовые нанопластины, терморасширенный графит, синтез

Начиная с момента получения Нобелевской премии по физике К.С. Новоселовым и А.К. Геймом все больше работ посвящено графеноподобным материалам. В силу отсутствия метода промышленного получения графена [1] он пока не находит применения в нашей повседневной жизни. Наиболее близким к графену материалом могут выступать графитовые нанопластины (ГНП), получаемые действием ультразвуковых колебаний на терморасширенный графит (ТРГ) в органических растворителях.

Графитовые нанопластины могут быть применены в качестве материала электродов в суперконденсаторах, а так же в новых полимерных нанокompозитах [2].

Данная работа была посвящена получению графитовых нанопластин путем воздействия ультразвуковых колебаний на терморасширенный графит в различных органических растворителях и исследованию их характеристик.

Полученный материал исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской дифракции (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Измерение удельной площади поверхности производили методом БЭТ. Была проанализирована насыпная плотность полученных материалов. Также тестировали удельную электрическую емкость на возможность использования графитовых нанопластин в суперконденсаторах.

Графитовые нанопластины были получены следующим образом. Терморасширенный графит помещали в органический растворитель. В качестве растворителей были взяты диметилсульфоксид, пропанол-2, хлороформ. Затем полученную суспензию подвергали воздействию ультразвуком с частотой 22.7 – 23 кГц в течение 30 минут. Масса образцов для диспергирования составляла 0,25 г. Объем растворителя – 50 мл. Удельная мощность ультразвукового излучения составила 10 Вт/см³. Температура процесса варьировалась для различных растворителей в пределах 25 – 44 °С. Диспергирование производили на установке ИТ СО РАН. После ультразвукового диспергирования растворитель выпаривали. Полученный образец тщательно просушивался и подвергался различным методам анализа.

Насыпная плотность образцов терморасширенного графита варьируется в диапазоне от 0,013 до 0,120 г/см³. После ультразвуковой обработки насыпная плотность становится в ~1,5 раза выше в сравнении с исходным терморасширенным графитом, что может свидетельствовать об измельчении исходных образцов.

На рисунке 1 изображена микрофотография SEM, на которой ясно видны плотно агрегированные образцы графитовых нанопластин.

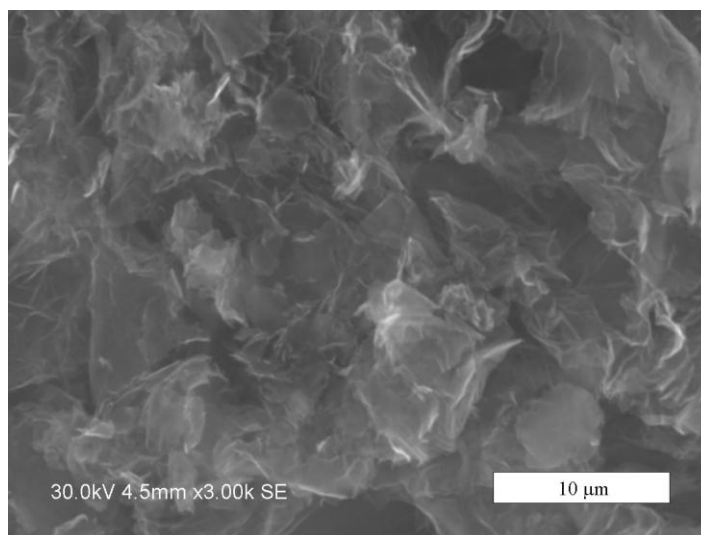


Рис. 1. микрофотография SEM графитовых нанопластин полученных в диметилсульфоксиде.

На микрофотографии образца полученного в диметилсульфоксиде можно проследить то, что пачки слоев графита значительно разбиваются под воздействие ультразвуковых колебаний. Можно видеть отдельные пластинки графита размерами порядка нескольких микрон, которые расположены беспорядочно. Значительно хуже происходит диспергирование образцов в пропанол-2 и хлороформе. Частицы разбиваются, но отслоение пластинок графита можно наблюдать только на поверхности.

По данным EDX было установлено, что количество кислорода после ультразвукового диспергирования возрастает по сравнению с исходным образцом терморасширенного графита, что может быть связано с влиянием роли растворителя на образец.

Исходя из полученных данных РФА, степень графитации материала существенно снижается в результате диспергирования. Можно также наблюдать повышение числа графеновых слоев в кристаллите образца терморасширенного графита вследствие термического расширения. У диспергированных образцов L_c становится ниже по сравнению с исходным образцом. Степень графитации диспергированных материалов варьируется в диапазоне 62 – 67 %.

Данная работа была выполнена в рамках проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания по теме "Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой".

Список литературы:

1. Компан М.Е., Москалев Е.В., Теруков Е.И., Крылов Д.С., Саксеев Д.А., Гладких П.В., Рупышев В.Г., Четаев Ю.В. Механохимическое диспергирование терморасширенного графита // Письма в ЖТФ. - 2010. - Т. 36, вып. 13. - С. 81-88.
2. Юхаева Г. Р. Нанокпозиционные материалы на основе полиэтилена и нанопластин графита: синтез, структура, свойства: диссертация кандидата химических наук: 02.00.06 / Юхаева Гузель Равилевна; [Место защиты: Ин-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН]. - Москва, 2012. - 112 с.: ил.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА(IV). СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Щукина Е.С.

Научный руководитель: Герасимова Л.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Апатиты Мурманской обл.

E-mail: shuki_es@chemistry.kolasc.net.ru

Ключевые слова: титинит, нефелин, титановая и титано-алюминиевая соль, дубитель

Комплексные соединения титана(IV) широко используются в кожевенном производстве в качестве эффективных дубителей кожи и меха взамен или совместно с токсичными традиционными дубителями на основе соединений хрома. Особенно хорошие дубящие свойства проявляют комплексные соли, содержащие помимо титана(IV) другие компоненты, например алюминий. Преимущество многокомпонентных дубителей по сравнению с однокомпонентными состоит в их способности к взаимодействию одновременно с несколькими активными группами белка кожи – коллагена, что обеспечивает максимальное проникновение дубящего катиона в кожу. Соединения титана(IV) обеспечивают наполняемость кожи и смягчают её, а соединения алюминия придают коже прочность [1]. Однако сульфатные соединения титана(IV) склонны к гидролизу. Присутствие в дубителе алюминия(III) препятствует гидролизу титана(IV) и, тем самым, обеспечивает полноту и высокую скорость его проникновения в кожу.

Широко распространенным методом выделения солей из растворов является кристаллизация. Обязательным условием кристаллизации является «пересыщение» среды, которое вызывает массовое формирование твердой фазы. «Пересыщение» в системе достигается добавкой высаливающего компонента.

Объектами исследования были сернокислые титансодержащие растворы, полученные при сернокислотном растворении минерального концентрата, состоящего из титанита (CaTiSiO_5) и нефелина, в состав которого входит алюминий [2]. Содержание в них свободной серной кислоты - $350\text{-}450\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а диоксида титана - $70\text{-}80\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Высаливающими компонентами являлся сульфат аммония. Было установлено, что при введении в такой раствор сульфата аммония происходит формирование кристаллических соединений по реакциям: $\text{TiOSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис 1 и 2).

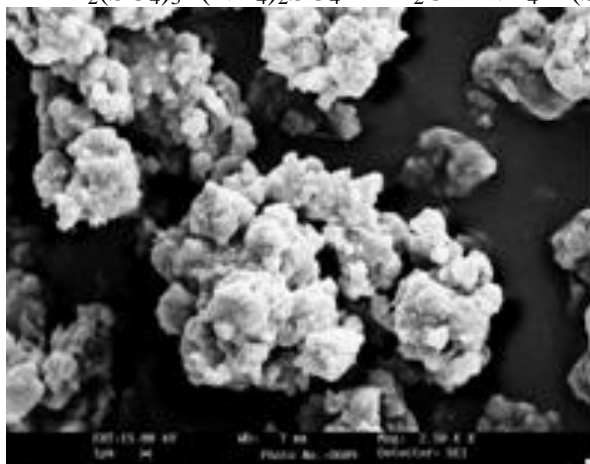


Рис. 1. SEM-изображение частиц титановой соли

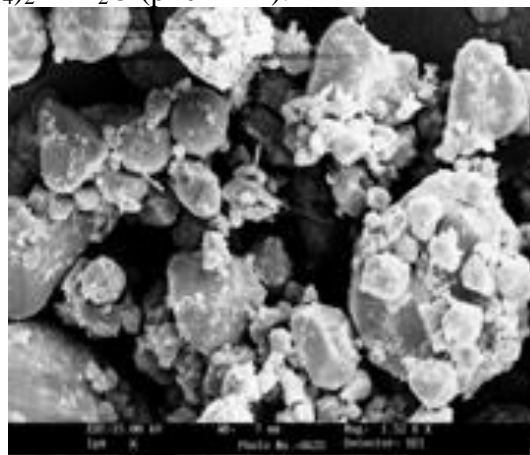


Рис. 2. SEM-изображение частиц титано-алюминиевой соли

Для обоснование оптимальных технологических параметров процесса кристаллизации проведены исследования по влиянию концентрации алюминия и сульфата

аммония на технические свойства получаемого продукта [3].

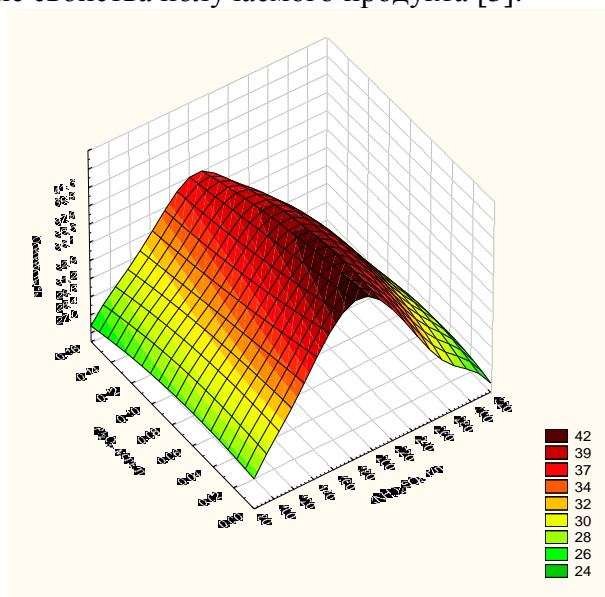


Рис. 3. Основность титано-алюминиевой твердой фазы, выделенной по разрезу системы $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} - 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Для обоснования концентрационной области формирования двойной соли, удовлетворяющей требованиям дубильщиком была построена диаграмма «состав-свойство» которая представляет собой поверхность основностей титано-алюминиевых твердых фаз, выделенной по разрезу системы $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб.}} - 400 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{TiO}_2 - 70 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Было установлено что лишь небольшая область в системе по концентрации свободного сульфата аммония 220-270 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ обеспечивает показатель основности твердых фаз 39-42% (рис. 3).

Таким образом, полученная комплексная соль титана(IV) является хорошим дубителем и может использоваться на кожевенных предприятиях как альтернативный хромовому дутитель. Проведены опытно-промышленные исследования комплексного титано-алюминиевого дубителя, получены положительные акты испытаний на кожевенных заводах России. Разработаны исходные данные на проектирование промышленного производства титано-алюминиевого дубителя кож мощностью 3000т/год.

Список литературы:

1. Метелкин А.И., Русакова Н.Т. Титановое дубление.- М.: изд-во «Легкая промышленность», 1980.- 130с.
2. Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. // Химические технологии. 2008. № 4.-С. 25-29
3. Пат. 2356837 РФ, МПК С 01 G 23/00, С 09 С 1/36 (2006/01). Способ получения титаносодержащего продукта из сфенового концентрата/ Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – №2007139744/15; заявл. 26.10.2007.; опубли. 27.05.2009, Бюл. №15.

РАЗРАБОТКА АНТИМИКРОБНЫХ НАНОБИОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА/ЛИЗОЦИМ/МОНТМОРИЛЛОНИТ K10

Яковлев А.В.

Научный руководитель: Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: yakovlev.av@iscras.ru

Ключевые слова: наночастицы, биоконъюгаты, монтмориллонит

В современной медицине существует необходимость разработки новых антибиотических препаратов. Это связано с появлением новых устойчивых к существующим антибиотикам штаммов бактерий и вирусов. Кроме того, существует потребность в разработке препаратов направленного действия и препаратов с высокой активностью без ярко выраженной токсичности. Именно по этому разработка новых антибиотических препаратов или модификаций известных является перспективным направлением.

Известно, наночастицы серебра позволяют получать уникальные антибактериальные препараты. При этом золь наночастиц должен обладать рядом характеристик для соответствия биомедицинским нормам: стабильность, узкое распределение частиц по размерам, отсутствие токсичных стабилизаторов и реагентов и т.д.

Многими авторами предпринимались попытки получения новых материалов — биоконъюгатов, органо-неорганических гибридов имеющих вид ядра - наночастицы и оболочки из биологической молекулы. Основываясь на работе авторов [1], можно заключить, что такие материалы имеют большой интерес, т. к. проявляют конвергентные свойства и позволяют создавать новые материалы с уникальными свойствами из уже известных. Например, снизить токсичность антибиотических пептидов и повысить их эффективность. Наиболее распространенный метод получения таких материалов — химическое восстановление в водных растворах. Однако, получаемые таким образом материалы имеют ряд недостатков, таких как слабая стабильность в средах близких средам организма человека и низкая концентрация наночастиц в получаемых золях. Именно по этой причине направление стабилизации таких материалов является важным шагом на пути их непосредственного применения.

Для стабилизации наночастиц и биологически активных молекул применяется широкий спектр матриц, как органических так и неорганических. Однако, наиболее перспективными являются алюмосиликатные матрицы — монтмориллониты (ММТ), нашедшие широкое применение в медицине и промышленности, связанное с их уникальными свойствами. Рядом авторов [2] была предложена методика получения биоконъюгатов на основе природных алюмосиликатов. В основе метода лежит сорбция органической молекулы на поверхности ММТ и дальнейшее внедрение прекурсора в полученную структуру и его восстановление до наночастиц.

Для улучшения физико-химических свойств, авторами предлагается принципиально новый подход — пропитка ММТ золями биоконъюгатов. Данный подход позволяет получать биоконъюгаты с заданным распределением частиц по размерам и их концентрацией. Кроме того, данный метод позволяет получать порошки, содержащие высокую концентрацию биоконъюгатов, так как при взаимодействии с поверхностью происходит их закрепление, предотвращающее агрегацию при высушивании.

Авторами были получены золи биоконъюгатов серебра $d = (21 \pm 2.5)$ нм. Полученные золи использовались для пропитки коммерческого ММТ марки K10. В результате синтеза были получены порошки с характерным для золь наночастиц серебра желтым цветом.

Полученные золи и биоконпозиты исследовались методами УФ-спектроскопии, динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей микроскопии, рентгеновской дифракции. Были получены распределения частиц по размерам (рис 1) как в полученном золе, так и на поверхности монтмориллонита. Было установлено, что после пропитки наночастицы не изменяют своего размера и не происходит агрегации биоконъюгатов на поверхности ММТ-К10 (рис. 2).

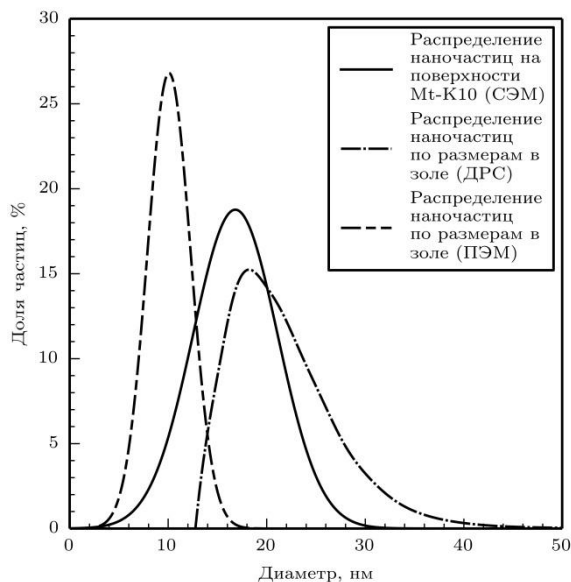


Рис. 1. Сравнение распределений частиц по размерам, полученных различными методами.

Было отмечено, что происходит изменение положения максимума на УФ-спектре полученных биоконпозитов, относительно полученных зольей биоконъюгатов. Авторами установлено, что данное смещение связано с интеркаляцией лизоцима в структуру монтмориллонита и возможно создание мостика из молекулы лизоцима к поверхности наночастицы. Таким образом, в отличие от результатов, полученных рядом авторов интеркаляция наночастиц в межслоевое пространство не происходит. Данные результаты были получены впервые и являются несомненной научной новизной. Впервые были получены микрофотографии наночастиц на поверхности ММТ при помощи сканирующей микроскопии, что позволило с уверенностью утверждать, что наночастицы находятся на поверхности и не происходит их физической блокировки, которая может привести к инактивации в межслоевом пространстве.

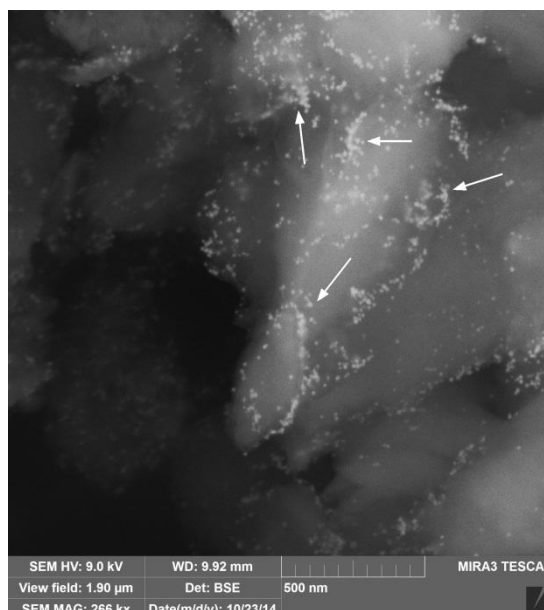


Рис. 2. Микрофотография наночастиц на поверхности монтмориллонита, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Дополнительным подтверждением данного факта является смещение положения максимума на УФ-спектре (рис. 3) биоконъюгатов, свидетельствующее о искажении оболочки наночастиц.

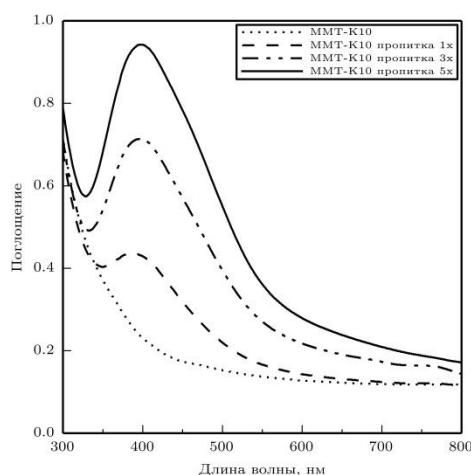


Рис. 3. УФ-вид спектры поглощения биоконъюгатов с различной концентрацией биоконъюгатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-03-00626 и с использованием оборудования ресурсного центра «Развитие молекулярных и клеточных технологий» СПбГУ.

Список литературы

1. Голубева О.Ю., Шамова О.В. и др. Синтез и исследование антимикробной активности биоконъюгатов наночастиц серебра и эндогенных антибиотиков // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 37. № 11. С. 108-116
2. M. Lavorgna, I. Attianese, G.G. Buonocore, A. Conte, M.A. Del Nobile, F. Tescione, E. Amendola, MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // Carbohydrate Polymers, Volume 102, 15 February 2014, Pages 385-392

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА МЕТОДАМИ КОМБИНАЦИОННОГО И ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Яничев А.А.

Научный руководитель: Сидоров Н.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.

И.В.Тананаева, 184209, Апатиты мкр. Академгородок, д. 26а

E-mail: yanichev@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: ниобат лития, комбинационное рассеяние света, фоторефракция

Монокристаллы ниобата лития, легированные многозарядными катионами переходных металлов, в частности, медью ($\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$), перспективны в качестве материалов для голографической записи информации. Однако фоторефрактивные свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ и тонкие особенности дефектной структуры, определяющие эти свойства, в литературе практически не изучены. В данной работе впервые выполнены сравнительные исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и картин фоторефрактивного рассеяния света (ФРПС) кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}]=0.015$ вес.%), выращенных из расплава конгруэнтного состава, номинально чистых кристаллов стехиометрического состава, выращенных из расплава с 58,6 мол.% Li_2O ($\text{LiNbO}_3\text{стех}$), а также номинально чистых кристаллов конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_3\text{конгр}$) при возбуждении в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях. Кроме того, приводятся результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Номинально чистые и легированные кристаллы конгруэнтного состава выращивались из расплава конгруэнтного состава. Легирующая примесь вводилась в виде оксида CuO квалификации ОсЧ. Выращивание кристаллов стехиометрического состава осуществлялось из расплава с 58,6 мол.% Li_2O .

Спектры КРС в УФ-, видимой и ближней ИК-областях возбуждались лазерами с $\lambda_{\text{в}}=325, 532, 1064$ нм, соответственно. В УФ- и видимой области спектры регистрировались спектрографом Т64000 производства фирмы HoribaJobinYvon. Мощность возбуждающего лазерного излучения под микроскопом составляла 3 и 0,7 мВт, соответственно. Спектры КРС в ближней инфракрасной области регистрировались Фурье-Раман спектрометром RFS-100/S фирмы Bruker с Notch-фильтром. Мощность лазерной линии 1064 нм на образце составляла 5 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением $1,0 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Полученные данные спектроскопии КРС, ФРПС свидетельствуют о том, что фоторефрактивные номинально чистые кристаллы ниобата лития стехиометрического состава, выращенные из расплава с 58,6 мол.% Li_2O , номинально чистые кристаллы конгруэнтного состава, а также кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}]=0.015$ вес.%), выращенные из расплава конгруэнтного состава, отличаются состоянием дефектности структуры и упорядочением структурных единиц катионной подрешетки.

Наиболее существенные изменения в спектрах, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, в зависимости от состава кристалла и длины волны возбуждающего излучения обнаружены в области колебаний кислородных октаэдров NbO_6 ($550\div 900 \text{ см}^{-1}$) в поляризационных геометриях рассеяния $\text{Y}(\text{ZX})\text{Y}$ и $\text{Y}(\text{ZY})\text{X}$, $\text{X}(\text{ZX})\text{Y}$, рис. 1.

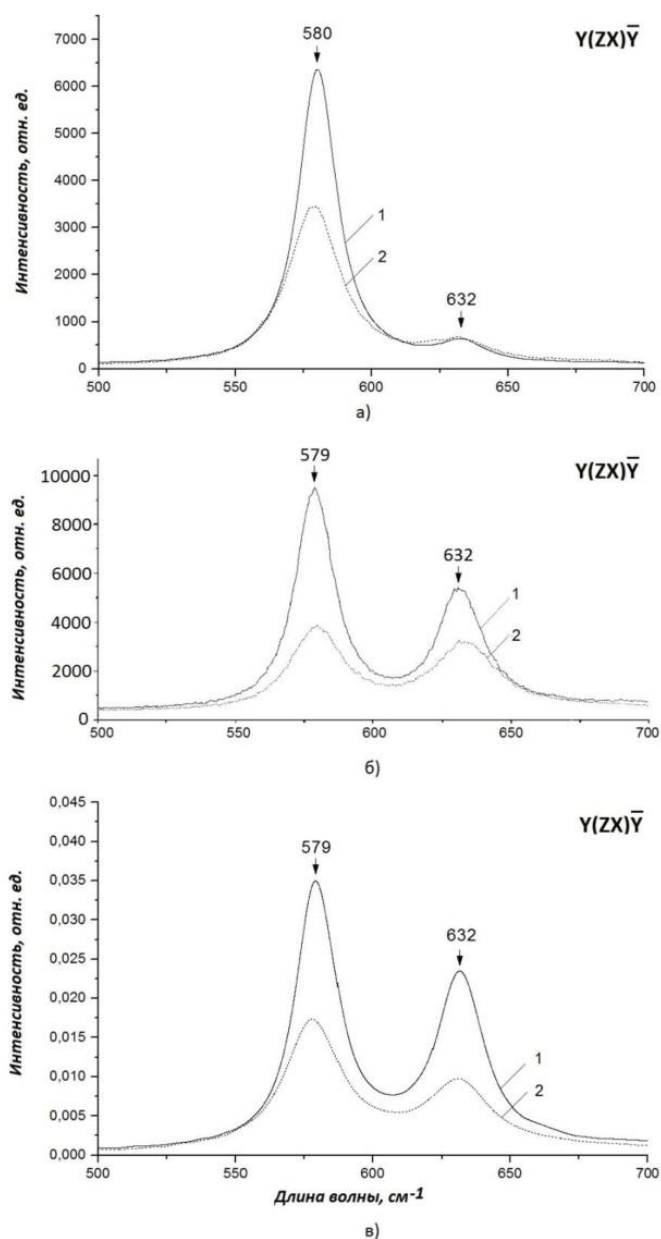


Рис. 1. Фрагменты спектров КРС монокристаллов LiNbO₃стех (1) и LiNbO₃:Cu ([Cu] = 0.015 мас.%) (2) в области колебаний кислородных октаэдров NbO₆ при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{в}} = 325$ (а), 532 (б) и 1064 нм (в), геометрия возбуждения Y(ZX)Ȳ.

Видно, что интенсивность линии с частотой 630 см⁻¹, являющейся аналитической при оценке фоторефрактивных свойств кристалла ниобата лития (нормированная на интенсивность линии с частотой 580 см⁻¹), сильно зависит как от состава кристалла, так и от длины волны возбуждающего излучения. При этом величина $I_{\text{отн}} = I_{630}/I_{580} \cdot 100\%$ для кристалла LiNbO₃:Cu ([Cu] = 0.015 вес.%) составляет 20% при возбуждении спектров в УФ области, 82% - в видимой и 53% - в ближней ИК-области. Таким образом, максимальное значение $I_{\text{отн}}$ достигается при возбуждении спектра в видимой области.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют также утверждать, что катионы меди в кристалле ниобата лития являются “фоторефрактивными” и под действием света способны изменять свой заряд ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$). О том, что медь в кристалле LiNbO₃:Cu ([Cu] = 0.015 вес.%) находится в двухвалентном состоянии, свидетельствуют также данные электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рис. 2.

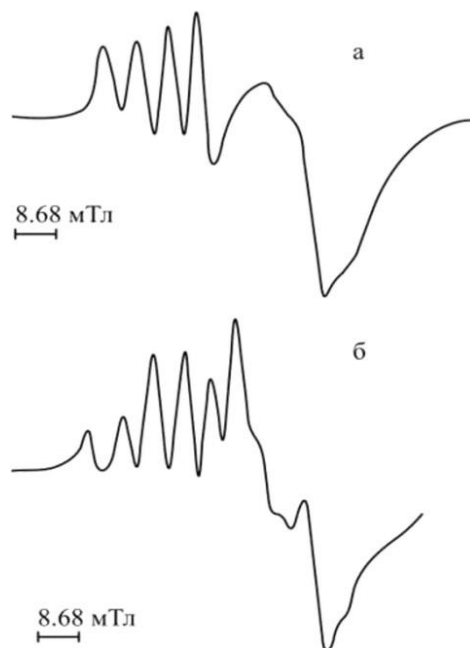


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}] = 0.015$ вес.%) при 77К, H Z: а) H X б) H Y.

Сигнал ЭПР может наблюдаться только тогда, когда в примесном катионе меди имеются неспаренные электроны. Для $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ это возможно только при наличии в структуре кристалла катионов Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$). Из рис. 2 видно, что для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}] = 0.015$ вес.%) уверенно наблюдается сигнал ЭПР. Это свидетельствует о том, что медь в структуре кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}] = 0.015$ мас.%) находится в двухвалентном состоянии. Поэтому под действием света возможна перезарядка катионов $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. Таким образом, кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ ($[\text{Cu}] = 0.015$ вес.%) проявляет фоторефрактивные свойства не только вследствие наличия собственных заряженных дефектов с локализованными на них электронами, как это наблюдается для кристаллов LiNbO_3 стех и LiNbO_3 конгр, но и вследствие перезарядки под действием света катионов меди.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЖАРСТОЙКОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА КРЕМНИЙ-БОР-БОРИД ЦИРКОНИЯ ВВЕДЕНИЕМ ИЗОМЕТРИЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ярошенко М.С.

Научный руководитель: Баньковская И.Б.

Институт химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

E-mail: archenemywolf@mail.ru

Ключевые слова: жаростойкие покрытия, графит

По-прежнему актуальным является вопрос защиты графита от окисления при высоких температурах. Нами проведено исследование защитных покрытий на графит на основе композиции кремний-бор-борид циркония с добавками диоксида циркония. В качестве связующих веществ в работе были использованы водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ацетоновый раствор кремневой кислоты (АРК).

Покрyтия наносили шликерно-обжиговым методом, при этом общая толщина покрyтий составляла не менее 70 мг/см². Последовательно наносили 5-7 слоев, причем каждый слой высушивался (рис.1)



Рис. 1. Графит с покрyтиями после 1200-1300 °С 50 мин. Покрyтие с КМЦ и с разным содержанием диоксида циркония.

В покрyтие сверх 100 масс. % добавляли 5,10,15,50 массовых частей диоксида циркония в виде изометричных кристаллов величиной не более 50 микрон и волокнистых кристаллов диоксида циркония, стабилизированных 3 масс. % оксида иттрия.

Образцы из графита с покрyтиями формировали по следующему режиму: их помещали в электрическую печь сопротивления с нагревателями из карбида кремния при температурах от 500 до 1200 °С с шагом в 100 °С. При каждой температуре образцы выдерживали 40 минут, затем их вынимали из печи, охлаждали и взвешивали. Затем поднимали температуру от 1200 до 1300 °С в течение 50 минут, далее образцы извлекали из печи и охлаждали на воздухе при комнатной температуре.

Описание внешнего вида образцов.

Было протестировано по 3 образца каждого состава. Образцы, содержащие 5,10,15% диоксида циркония, имели прочное сцепление с графитом, были темно-серого цвета, имели гладкую поверхность со слабым блеском, были беспористыми. Образцы, содержащие 50% диоксида циркония, были светло-серого цвета, пористые и без блеска.

Поскольку были использованы составы и без диоксида циркония, то можно сравнить их с составами с диоксидом циркония по жаростойкости и блеску.

Использование покрyтия для других подложек.

Показано, что данные покрyтия могут быть использованы и на других подложках, например, на высокоглиноземной керамике.

Вывод.

Сравнение жаростойкости, термостойкости, пористости и внешнего вида образцов показывает, что введение диоксида циркония в количестве от 5 до 15 % заметно не отражается на свойствах покрытия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

АДСОРБЦИЯ И ПАССИВАЦИЯ МЕДИ ЗАМЕЩЕННЫМИ ТРИАЗОЛАМИ И МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
Агафонкина М. О.	6
СВЕТОПРОПУСКАНИЕ СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЕСЦВЕЧИВАТЕЛЕЙ	
Альбаева И. И.	7
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНИТА МЕДИ $(\text{Pb}_2\text{Cu}_9\text{O}_4)(\text{SeO}_3)_4(\text{CuCl}_2)\text{Cl}_5$	
Аль-Шурай А. А.	10
СИНТЕЗ ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА	
Антонова Е. В.	11
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ	
Антонова Е. С.	13
ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАТА ВИСМУТА (III) ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДОГО ОКСОНИТРАТА ВИСМУТА С РАСТВОРОМ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ	
Артамонова А.А.	16
ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)	
Афанасьев Д.А.	18
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОРИД МЕДИ (I), РАСПРЕДЕЛЕННОЙ В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	
Бабкина А. Н.	19
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ Ag-СИНТЕПОНА НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОСЛОЕВ AgCl	22
Багавиева С.К.	
ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	
Базанова Н.С.	24
КОМПОЗИТНЫЕ ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМАХ $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}'_2\text{O}_3$ (ГДЕ Me = Ba, Sr, Ca; Me' = Fe, Cr, Co)	
Беспрозванных Н.В.	26
МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСОБОРАТА $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$: ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРНАЯ ПОЗИЦИЯ ЖЕЛЕЗА	
Бирюков Я.П.	28
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ BiFeO_3 И PrCoO_3	
Болвако А. К.	31
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК	
Бортник А. Н.	32
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА	
Бразовская Е.Ю.	34
ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ AlP-O-ЦЕОЛИТОВ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ	
Бузимов А.Ю.	35

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЕВРОПИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Tb/Eu	
Ваганов В.А.	37
ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЕЙ НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ LaFeO_3	
Вирютина Е.Л.	40
РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СХЕМЫ ОБМОТКИ ЯКОРЯ ОБРАЩЕННОЙ МАШИНЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	
Волков Д.А.	41
НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$	
Волков С. Н.	43
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВАРФАРИНА В КОМПОЗИТАХ С МАТРИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	
Воробьева Е. В.	44
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ КОРДИЕРИТОВЫХ СИТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	
Воропаева М. В.	45
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА ТЕРБИЯ Tb_4O_7	
Вшивкова А. И.	47
ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	
Габаин А. А.	49
ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ Фуллеренов C_{60} , C_{70} И ЦИКЛОАДДУКТОВ Фуллерена C_{60} ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА	
Газеева Д. Р.	51
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (Li, Rb) С ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Mg –ХРИЗОТИЛА	
Гатина Э.Н.	53
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ СКАНИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ	
Герасимов М. А.	54
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Fe(III) В МАТРИЦЕ TiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
Герасимова Т.В.	56
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
Гирсова М. А.	57
МОСVD НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА	
Гнидан К. А.	59
СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ И БЕЗВОДНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Sr, Ba)	60
Горелова Л. А.	60
СИНТЕЗ РАДИОПРОЗРАЧНОЙ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКОЙ БЕСПОРИСТОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ	
Горелова Е. В.	62
НАНО-МЕХАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УПТФЭ С ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ ОКСИДАМИ	

Горина Е.Н.	64
НОВЫЕ КИСЛОРОД-ПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Горовец А. А.	67
НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В CaO -ОБОГАЩЕННОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	
Григорьева В. А.	68
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА	
Дёмичев И. А.	69
ПОЛИМОРФИЗМ И ИЗОМОРФИЗМ KBSi_2O_6	
Деркачева Е. С.	71
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Долгашов А. О.	73
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МАТРИЦ МЕРКАТОПРОПИЛМОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА И ИХ КОМПОЗИТОВ С МОЛСИДОМИНОМ НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА <i>INVITRO</i> .	
Долинина Е.С.	75
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ТПД АММИАКА	
Дорофеева Е. А.	76
СИНТЕЗ БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ- ИЗЛУЧЕНИЯ	
Дударева А. А.	77
СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА	
Дюкова К. Д.	79
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ZrO_2 И CeO_2 ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	
Егорова Т. Л.	81
СИНТЕЗ, СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ $\text{LnCl}_2 \cdot (\text{TГФ})\text{X}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$)	
Елисеева С. М.	84
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛИБДАТОВ ОЛОВА	
Емельянова К. А.	87
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА стекол и расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	
Емельянова К. А.	89
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{2,37}\text{B}_2\text{Si}_{0,37}\text{O}_{6,11}$, ЛЕГИРОВАННЫХ Eu	
Ершов Д.С.	91
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ	
Жидкова Т. В.	92
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ НОВОГО 8-(4,5- ДИФЕНИЛОКСАЗОЛ)-ЗАМЕЩЕННОГО СПИРОБЕНЗОПИРАНА	
Жуков О. А.	93
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО УРАНИЛ-ХРОМАТА ЛИТИЯ	
Задоя А. И.	94

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА В НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ	
Заикина Л.С.	95
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЛУРИТНО-МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ	
Замятин О.А.	97
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	
Затюпо А. А.	99
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА	
Зенкова Е.И.	101
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДАПТИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ	
Ибрагимова С. А.	103
ЗАПОЛНЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕДИ (II)	
Иванова А. Б.	105
СТРУКТУРА КАЛИЕВОБОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КР	
Иванова Т.Н.	107
СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ НА РАЗРЕЗАХ BaVi_4O_7 - BaViVO_4 И $\text{BaVi}_8\text{O}_{13}$ - BaViVO_4 СИСТЕМЫ $\text{BaO-V}_2\text{O}_3$ - Vi_2O_3	
Кабачков Н.С.	108
ПРИМЕНЕНИЕ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ NdFeV В МАГНИТНЫХ ЦЕПЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН	
Калязин Д.А.	109
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ ИЗ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК	
Карагодина Н. А.	111
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НИТРИТА И НИТРАТА НАТРИЯ В МАТРИЦАХ ЦЕОЛИТОВ NaA И NaX	
Кастрюлина Т. Г.	113
СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ОЛОВА И КОБАЛЬТА	
Кашпур И. А.	115
ПОЛИТИПИЯ В СЛОИСТЫХ ХРОМАТ-ДИХРОМАТАХ УРАНИЛА, ТЕМПЛАТИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ	
Каюков Р. А.	117
СИНТЕЗ ХЛОРСИЛИКАТНОГО ЛЮМИНОФОРА В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ	
Кескинова М. В.	120
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА СКАНДИЯ Sc_2O_3 МЕТОДОМ СВС ИЗ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ	
Клюсик О. Н.	122
ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ T-ZrO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОМАТЕРИАЛОВ	
Ковалько Н. Ю.	123
ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАТРИЙ-ИТТРИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
Ковязина И. С.	125
ВЛИЯНИЕ Фуллеренов НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ	
Козырев К. С.	127

ХЛОРИД ТЕТРАКИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ И НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ	
Кондратенко Ю. А.	129
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ (0.3 – 10) МОЛ. % Fe ₂ O ₃	
Конон М. Ю.	131
СИНТЕЗ ГИДРОКСОФОСФАТОВ ОКСОТИТАНА(IV)	
Корнейков Р. И.	133
СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ Li ₂ O-SiO ₂ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	
Королева О. Н.	135
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЕГО СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Краев А. С.	137
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MgO-Al ₂ O ₃	
Кретов Ю. Л.	138
СИНТЕЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ БОРАТОВ CaYBO ₄ , CaLaBO ₄ , SrLaBO ₄ , SrLuBO ₄	
Крук М. Н.	140
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА (ИАГ) В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	
Кудряшова Ю. С.	141
СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА	
Кузнецова В.В.	142
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК CaZr _{0.9} Y _{0.1} O ₃ НА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ SrTi _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	
Куимов В. М.	144
КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБРАЗЦЫ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ РЗЭ В СИСТЕМЕ LaPO ₄ -YPO ₄ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ	
Кусенкова Н. Е.	146
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ПРОТОТИПОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА.	
Кутузова Ю. А.	147
КРАСКА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ ФАСАДНЫХ РАБОТ	
Лебедева Е.Ю.	149
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С АЛЬБУМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕГАЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРА БЕЛКА	
Лебедева М. С.	151
ИОННЫЙ ОБМЕН В НИЗКОМОДУЛЬНОМ ЦЕОЛИТЕ LSX КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОР	
Леонова А. А.	152
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ	
Лившиц В. М.	154
УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ МОЛИБДЕН-ОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ К НИКЕЛЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
Логвинович А. С.	155
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ SnO ₂ - NiO	
Логинов А.В.	157
СИНТЕЗ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО АНАЛОГА ЧОЛОАЛИТА Cu ⁺ Pb ₃ Cu ₂ ⁺ ₃ (TeO ₃) ₆ Cl	

Лукина Е.А.	159
СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА НОМВИСАТ, НАНОСТЕРЖНЕВОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ И СЕРЕБРОМ	
Лучинина М. А.	161
СИНТЕЗ ММТ/Fe ₃ O ₄ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО СОСОЗДАНИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
Ляшевич М.А.	163
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
Майзик М.А.	164
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
Малыгин В.В.	166
СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Мальцева О. Е.	167
ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР ПОСРЕДСТВОМ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В НИОБОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, ВЫЗВАННОЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	
Марков В.А.	169
ЗОННАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК	
Матасов А.В.	171
ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ	
Махмутова Д.В.	172
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АЗОГРУППОЙ В АМИНОМ ФРАГМЕНТЕ	
Машенко С.А.	174
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ КРЕМНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
Мейснер С.Н.	176
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК YFeO ₃ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
Миляева И.А.	177
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Миронова Е.В.	178
СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ BaYb ₈ S ₁	
Митриковская Л.В.	180
СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III), ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ	
Михайлов В.И.	181
СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ БОРОСИЛИКАТОВ В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ Sr ₃ B ₂ O ₆ - Sr ₂ B ₂ O ₅ - Sr ₂ SiO ₄	
Морозов Н.А.	184
QUANTUM CONFINEMENT OF EXCITONS IN CuCl NANOCRYSTALS FORMED IN FLUOROPHOSPHATE GLASS	

М. Abdelghany	185
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2-Y_2O_3$	
Найденко Е.С.	187
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ОДЦ ГХК В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ	
Никандрова М.В.	189
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ $MgAl_2O_4$ ГИДРОЛИЗОМ ДВОЙНОГО АЛКОКСИДА АЛЮМИНИЯ-МАГНИЯ	
Новикова А.В.	191
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО SnO_2 ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ – СПОСОБОМ	
Новикова Ю. В.	193
ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРИ СУЛЬФАТИРОВАНИИ ОКСИДОВ Al И Zr	
Омаров Ш. О.	194
СТРУКТУРА СТЕКОЛ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ СТЯЖЕЛЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	
Онущенко П.А.	196
АДСОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ НА БРУШИТЕ	
Осенняя А. А.	197
РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВДОКЛАДА	
Павлова С.В.	198
ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ УСИЛИЙ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА РОТОР СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ	
Пальцева В. В.	200
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТОВ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ	
Перовский И.А.	201
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ	
Першина С. В.	202
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА ДЛЯ МРТ-КОНТРАСТИРОВАНИЯ	
Петрова Е.Г.	204
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК УМЕНЬШЕННОЙ ТОЛЩИНЫ	
Позняк А.И.	207
ЭЛЕКТРОПОВОДНОСТЬ КАТИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
Пономарев И. А.	209
СИНТЕЗ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ	
Попов М.В.	210
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЕ ОРГАНОСИЛИКАТОФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ С ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ ДО 700 °С УСТОЙЧИВОЕ К РЕЗКИМ ПЕРЕПАДАМ ТЕМПЕРАТУР	
Проскурина О.И.	212
РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ	
Пшенко О. А.	213

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА	
Редозубов А.А.	216
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМА АЗОЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НОВЫХ СПИРОИНДОЛИН-НАФТОПИРАНОВ НА СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ОБРАЗУЕМЫХ ИМИ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Ростовцева И.А.	217
СИНТЕЗ НАНОТРУБОК В СИСТЕМЕ MgO-SiO ₂ -TiO ₂ -H ₂ O	
Самарин В.А.	219
ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ И ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ С ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ	
Семилетов А.М.	220
ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЁНКИ ОКСИДА ОЛОВА ЛЕГИРОВАННЫЕ ФТОРОМ	
Серенко С.А.	221
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ТРАНСДИОЛОВ	
Синицына П.В.	224
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГОЛЛАНДИТОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ K ₂ O – Me ₂ O ₃ – TiO ₂ (Me = Ga, Fe, Cr)	
Смирнова А.М.	225
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАЛИЕВОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ	
Соболев Д.И.	227
ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ФТОРОПЛАСТА С ПОМОЩЬЮ ИНТЕНСИВНОГО УЛЬТРАЗВУКА	
Сорокин К.С.	230
ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	
Тагандурдыева Н. А.	232
АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ В КАЧЕСТВЕ СЕРДЕЧНИКОВ ВТСП ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ	
Тимофеев С.С.	234
СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН NAFION ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Топильский Д.С.	236
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОЛИФЕНОЛАМИ	
Трофимова Е.Г.	237
КОМПЛЕКС ТРИЭТАНОЛАМИНА С БЕНЗОАТОМ ЦИНКА	
Тучина Т.А.	238
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КАТАЛИЗА И МЕДИЦИНЫ	
Ульянова Н.Ю.	240
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА	
Устинова Ю.С.	241
ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ TeO ₂ -MoO ₃ -La ₂ O ₃ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	

Федотова И. Г.	243
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ГЛИН ДЛЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ	
Филоненко В. Г.	246
СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
Харрасов Р.У.	248
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Pt/C В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ АМИНИРОВАНИИ ДОДЕКАНОЛА	
Холкина Е. А.	249
РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ОКТАКАЛЬЦИЯ ФОСФАТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ	
Цыганова А.А.	251
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ФУЛЛЕРОИДНОГО ТИПА	
Чебакина В. К.	253
СИНТЕЗ СУКЦИНАТА ЦИНКА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ	
Атепалихина Е. О.	255
ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ТОНКИМИ ПЛЕНКАМИ ИНГИБИТОРОВ	
Чиркунов А. А.	256
НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Sr_{3-x}Ba_xVi_2V_4O_{12}$: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА	
Шаблинский А. П.	258
ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ, НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР	
Шаповалова Т.С.	259
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ	
Шведова М.А.	260
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИН	
Шибяев А. А.	263
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА(IV). СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	
Щукина Е.С.	265
РАЗРАБОТКА АНТИМИКРОБНЫХ НАНОБИОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА/ЛИЗОЦИМ/МОНТМОРИЛЛОНИТ К10	
Яковлев А.В.	267
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА МЕТОДАМИ КОМБИНАЦИОННОГО И ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	
Яничев А.А.	270
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА КРЕМНИЙ-БОР-БОРИД ЦИРКОНИЯ ВВЕДЕНИЕМ ИЗОМЕТРИЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
Ярошенко М. С.	272

Научное издание

**«XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы
– «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»**

Сборник тезисов

Оригинал – макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Материалы публикуются в авторской редакции
Компьютерная верстка: Тимофеев С.С., Здравков А.В.